

DETERMINAÇÃO DO ENRIQUECIMENTO EM U-235 DO
COMBUSTÍVEL NUCLEAR POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

MARIA CANDIDA MOREIRA DE ALMEIDA

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO
DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECES-
SÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS (M.Sc.)

APROVADA POR:

J. L. de S. Carvalho

JOSE LUIZ DE SANTANA CARVALHO

(PRESIDENTE)

Marina B. A. Vasconcellos

MARINA BEATRIZ A. VASCONCELLOS

J. M. Godoy

JOSE MARCOS DE O. GODOY

J. Gerson B. Souza

GERARDO GERSON B. SOUZA

96 pages

RIO DE JANEIRO, R.J. - BRASIL

SETEMBRO 1988

ALMEIDA, MARIA CANDIDA MOREIRA DE

Determinação do enriquecimento em U-235 do combustível nuclear por ativação neutrônica (Rio de Janeiro, UFRJ , I.Q., 1988).

xii, 84p. 29,7 cm.

Tese: Mestre em Ciências (Físico-química)

1. Química Nuclear 2. Análise por Ativação 3. Bootstrap 4. Teses

I. Universidade Federal do Rio de Janeiro - I.Q.

II. Título

Aos Meus Pais
e irmã

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Luiz Santana Carvalho pela orientação deste trabalho.

Ao Dr. Marco A.S. Marzo, Diretor da Divisão de Salvaguardas, DEX-III, CNEN, pela constante preocupação e cooperação.

À Professora Carmen Lucia O. Mendes, Departamento de Físico-Química, UFRJ, pelo apoio e compreensão.

Ao Pesquisador José Ubiratan Delgado pelo acompanhamento e apoio durante todo o experimento, como também ao Dr. Luiz Tauhata e Antonio Eduardo pelas consultas técnicas, e a todos os colegas da Divisão de Radionuclídeos, I.R.D. .

Ao Professor Santiago Ramirez Carvajal, chefe do Departamento de Estatística, UFRJ, pelo apoio e sugestões.

Ao Professor Gerardo G.B. Souza, Coordenador de Pós-Graduação de Físico-Química, UFRJ.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear, em especial à Diretoria Executiva III, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Silvío G. de Almeida, chefe do Laboratório de Salvaguardas e a todos os colegas do Laboratório.

À Nuclebrás, pelo fornecimento das pastilhas de UO_2 e, em especial ao Físico José Roberto Paiva.

Aos colegas Paulo P. Pessoa, Milton e Maria Cristina R. Silva pelo apoio computacional.

À Silena Elían, Vânia L. Diz, Maria Emília Cavalcanti e Rosa (Sede) pela pesquisa bibliográfica.

Ao Nel Paiva pela elaboração dos desenhos e à Márcia M. Duarte pela datilografia.

Ao Mário Henrique G. Moreira por tudo.

Aos Professores, funcionários e colegas do Departamento de Físico-Química, pela convivência.

A todo o pessoal científico, técnico e administrativo que de uma forma ou de outra colaboraram neste trabalho.

RESUMO

O método da análise por ativação neutrônica instrumental (A.A.N.I.) é aplicado à determinação de uma grande variedade de elementos em diferentes matrizes, como minério, material biológico e, também, materiais nucleares pertencentes ao ciclo do combustível nuclear. Neste trabalho, através deste método, determinou-se o enriquecimento em ^{235}U em amostras de pastilhas sinterizadas de UO_2 . Utilizando a espectrometria gama de alta resolução (E.G.A.R.), obteve-se o enriquecimento através das razões entre os picos relativos aos produtos de fissão do ^{235}U com os picos de diferentes energias pertencentes ao ^{239}Np , oriundo do ^{238}U . Os resultados apresentaram uma precisão e exatidão da ordem de 4%.

Uma técnica estatística foi introduzida na análise dos resultados obtidos, chamada de "Bootstrap", que se baseia na modelagem dos dados de uma distribuição desconhecida em uma Gaussiana através de B repetições, procedendo-se assim às estatísticas de interesse, neste caso: média e erro padrão. Estes resultados foram comparados aos obtidos através da técnica de coincidência de neutrons, obtendo-se um erro relativo de -2,7%, e aos valores declarados pelo operador, obtendo-se um erro relativo de -2,4%.

ABSTRACT

The instrumental neutron activation analysis method (I.N.A.A.) is applied to a great variety of elements in different matrices, like mineral, biological material, and nuclear fuel cycle material. In this work, the enrichment of ^{235}U was determined in UO_2 pellets samples. The enrichment was achieved by high resolution gamma-ray spectrometry (H. R.G.S.), from analysis of isotopic ratios between fission products peaks from ^{235}U and ^{239}Np different energies peaks from ^{238}U . The results showed 4% for precision and accuracy.

The "Bootstrap" statistics technique was introduced for the analytical results, which is based in shaping results of an unknown distribution to the Gaussian distribution by B replications in interested statistics such as: the mean and its standard error. These results were compared with fuel assemblies results by neutron coincidence technique, obtained -2,7% of relative error, and -2,4% from operator's declared values.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
II.1 - O Ciclo do Combustível Nuclear	3
II.2 - Revisão Bibliográfica	7
II.2.1 - Histórico	7
II.2.2 - Levantamento Bibliográfico da Análise das Razões Isotópicas	9
II.3 - Reações Nucleares do Urânio com Neutrons	10
II.4 - A Fissão Nuclear	13
II.5 - O Reator de Pesquisa do Tipo M.T.R.	15
II.6 - A Equação de Ativação	15
II.7 - Metodologia	17
II.7.1 - As Razões Isotópicas	20
CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
III.1 - Introdução	24
III.2 - Padrões	24
III.3 - Caracterização e Análise do Enriquecimento das Pastilhas de UO_2 pelo Fabricante	25
III.4 - Preparação das Amostras e dos Padrões	26
III.4.1 - As Amostras	26
III.4.2 - O Padrão	27
III.4.3 - Testes de Homogeneidade	27
III.5 - Os Invólucros	28
III.6 - A Irradiação	28

III.6.1 - Local da Irradiação	28
III.6.2 - Escolha da Massa a ser Irradiada e do tempo de Irradiação	30
III.7 - Aparato Experimental	31
III.8 - Tempo de Contagem e Distância Fonte-Detector	33
III.9 - Calibração em Energia e Análise Espectral	34
III.10 - Determinação da Razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas Amostras	39
III.11 - Erros na A.A.N.I.	40
III.11.1- Erros Sistemáticos	40
III.11.2- Erros Randômicos	41
III.12 - Propagação de Erros	42
III.13 - Média, Desvio Padrão, Erro Padrão	44
III.14 - A Estatística da Redistribuição - "Bootstrap"	45
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
IV 1 - Resultados	51
IV.2 - Discussão	63
IV.2.1 - O Enriquecimento das Pastilhas de UO_2	63
IV.2.2 - Obtenção do Enriquecimento pelo "Bootstrap"	67
IV.2.3 - Os Elementos Combustíveis	68
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	69
APÊNDICE A - O MÉTODO DO COLAR DE COINCIDÊNCIA DE NEUTRONS	71
BIBLIOGRAFIA	78

LISTA DE FIGURAS

Figura II.1	- O Ciclo do Combustível Nuclear	4
Figura II.2	- Espectro de um Reator Térmico	12
Figura II.3	- Curva dos Produtos de Fissão do ^{235}U	14
Figura III.1	- Mapa do Núcleo do Reator IEA-R1	29
Figura III.2	- Diagrama de Blocos do Sistema de Contagem	32
Figura III.3	- Espectro dos Raios Gama do Urânio	37
Figura III.4	- Espectro dos Raios Gama obtidos pelo SAMPO	38
Figura III.5	- Resultados da Estatística "Bootstrap"	48
Figura III.6	- Distribuições de Frequência de uma Amostra	49

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1	- Características Físicas do Combustível Nuclear	5
Tabela II.2	- Características Nucleares dos Radio <u>n</u> uclídeos	22
Tabela III.1	- Valores de Percentagem Atômica dos Isótopos do Urânio	25
Tabela III.2	- Especificação das Pastilhas de UO_2	26
Tabela III.3	- Parâmetros de Calibração obtidos através do código SAMPO	35
Tabela IV.1	- Resultados de Enriquecimento relativos ao Lote 1	52
Tabela IV.2	- Resultados de Enriquecimento relativos ao Lote 3	53
Tabela IV.3	- Resultados de Enriquecimento relativos ao Lote 4	54
Tabela IV.4	- Resultados de Enriquecimento relativos ao Lote 5	55
Tabela IV.5	- Resultados de Enriquecimento relativos ao Lote 7	56
Tabela IV.6	- Tratamento Estatístico dos Resultados Experimentais	57
Tabela IV.7	- Resultados do Teste de Homogeneidade	58
Tabela IV.8	- Comparação entre os Resultados Obtidos e os do Fabricante	59
Tabela IV.9	- Comparação entre os Resultados dos Métodos N.C.C., Bootstrap e Fabricante	60

Tabela IV.10 - Composição dos Elementos Combustíveis 62

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O conhecimento da composição do combustível nuclear durante todas as etapas do ciclo do combustível é de grande importância para as salvaguardas nucleares e, também, para a segurança da operação de instalações nucleares, principalmente dos reatores afins. Atualmente, o ciclo mais utilizado em todo o mundo é o do urânio de baixo enriquecimento. Este elemento é utilizado nos reatores de potência a água leve, cuja finalidade é a geração de energia elétrica. Portanto, o enriquecimento do urânio deve ser determinado através de técnicas confiáveis e qualificadas. (1)

Um dos objetivos deste trabalho foi determinar o enriquecimento do urânio pelo método da análise por ativação neutrônica não destrutiva, ou seja, a amostra não necessita ser submetida a separações químicas durante o experimento. Matrizes de pastilhas de UO_2 , fabricadas pela Reator Brennelement Union (R.B.U.), Alemanha, as quais foram utilizadas na carga do reator Angra - I, foram analisadas.

Este método foi escolhido fundamentalmente por ser multielementar: diferentes elementos são analisados simultaneamente através de picos com distintas energias no espectro gama. A partir da quantificação dos picos são determinadas as razões isotópicas do urânio.

Os lotes de pastilhas de UO_2 , dos quais foram tomadas as amostras continham em média 400.000 pastilhas cada.

Devido às dificuldades na obtenção das amostras, principalmente dado o alto custo e disponibilidade, foram analisadas somente 10 pastilhas.

O outro objetivo deste trabalho foi a aplicação de uma técnica de análise estatística chamada "Bootstrap". (5) Para as difíceis condições mencionadas acima, tornou-se necessário utilizar métodos estatísticos avançados para a obtenção de médias representativas dos lotes com seus respectivos erros padrão.

Após este tratamento, os resultados da análise por ativação neutrônica foram comparados aos obtidos pela técnica de coincidência de neutrons, N.C.C. (6,7), e pela técnica de espectrometria gama passiva (8), empregada pelo fabricante de pastilhas.

No capítulo II, referente aos Fundamentos Teóricos são abordadas informações sobre o ciclo do combustível nuclear (2), a técnica da análise por ativação neutrônica (9), seu histórico (10), fissão nuclear (11), a equação de ativação (12) e as razões isotópicas (4).

O capítulo III corresponde aos procedimentos experimentais onde foram abordados suas particularidades e erros, a análise espectral através do código SAMPO (13) e o tratamento estatístico "Bootstrap" (14). Finalmente, nos capítulos IV e V encontram-se os resultados e discussão e conclusões, respectivamente.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Descreve-se neste capítulo, sucintamente, o ciclo do combustível do urânio, ou seja, o caminho do urânio, da extração nas minas até a produção do combustível que será utilizado em reatores nucleares do tipo água leve (LWR) ⁽³⁾ e que será objeto das análises neste trabalho.

Apresenta-se em seguida, uma revisão bibliográfica, indicativa dos trabalhos anteriores mais importantes na área de análise por ativação.

Introduz-se a técnica de análise por ativação neutrônica ⁽⁹⁾, precedida pela descrição dos principais parâmetros físicos necessários conhecer, para o entendimento do método aqui usado.

Descreve-se, finalmente, como são obtidas as razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ^(4,15), base para a determinação do enriquecimento, através da técnica de análise por ativação neutrônica.

II.1 - O CICLO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR:

A figura II.1 apresenta de forma esquemática o ciclo do combustível nuclear e a Tabela II.1 mostra as características físicas do mesmo.

As rochas sedimentares contendo urânio em percentuais que variam de 0,05 a 1,00% são exploradas ⁽³⁾ para fins comerciais. Esses minerais são submetidos ao processo de moagem, dissolução ácida, extração e troca iônica para a separação do urânio de outros metais, e precipitação obtendo-se um produto amarelo denominado torta amarela, "yellow cake".

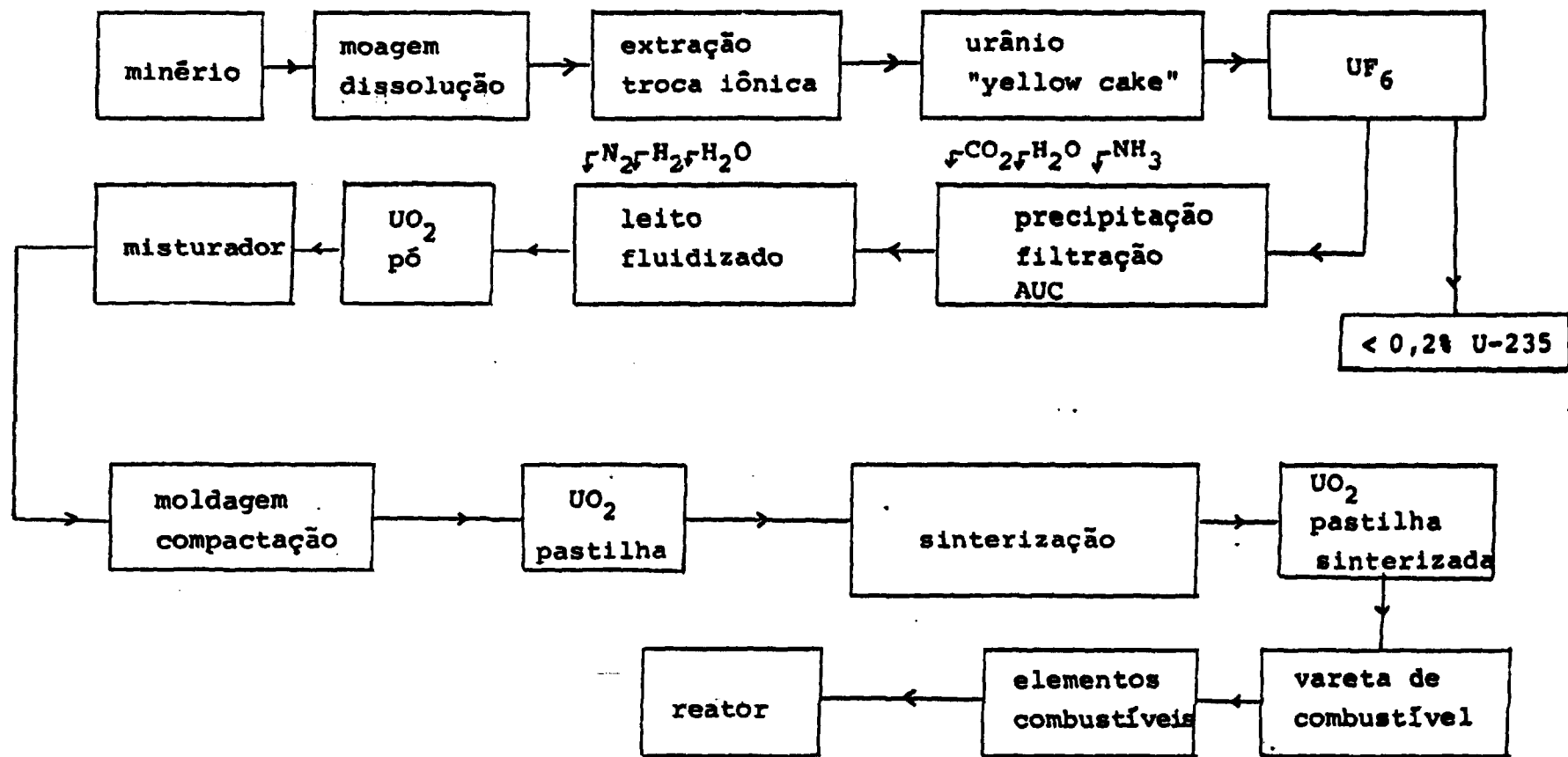


Figura II.1 - O ciclo do combustível nuclear a ser utilizado em um reator a água leve (3)

Tabela II.1 - Características físicas do combustível nuclear utilizado no reator a água leve pressurizada (P.W.R.) na central nuclear de Angra - 1.

Material nuclear	UO ₂ peso aproximado (g)	Diâmetro ϕ (cm)	Altura h (cm)	comprimento ativo (cm)
pastilha	\approx 5.3	0,805	1	-
vareta de combustível elemento	\approx 1980	1,076	440	365,8 \pm 0,6
combustível	\approx 446.000	-	440	365,8 \pm 0,6

* Dados fornecidos pela Fábrica de Elementos Combustíveis, F. E. C., Resende.

Antes de proceder ao enriquecimento, a torta amarela é convertida a hexafluoreto de urânio, UF_6 ⁽¹⁷⁾, que é sólido à temperatura ambiente e sob pressão atmosférica é vaporizado por aquecimento convertendo-se a gás UF_6 . O UF_6 gasoso tem sido usado em uma grande variedade de processos de enriquecimento que utilizam a diferença de massa entre os isótopos U-238 e U-235.

O processo de enriquecimento mais utilizado no mundo inteiro é o da difusão gasosa ⁽¹⁷⁾, fundamentado nas diferentes velocidades de difusão das moléculas dos dois isótopos de urânio em que são retiradas e separadas por um tubo poroso, como consequência da diferença entre as massas. O tubo poroso permite a passagem das moléculas de menor massa, U-235, constituindo-se a fração enriquecida, enquanto que a outra fração é denominada de empobrecida.

A fração enriquecida é o material de alimentação, "feed", das etapas de conversão e fabricação do combustível nuclear, onde o UF_6 enriquecido é convertido a dióxido de urânio, UO_2 , através de processos químicos que envolvem os seguintes produtos intermediários: diuranato de amônio (D.U.A.) ou o precipitado cristalino urânio carbonato de amônio (A.U.C.). Este precipitado é submetido a processos de filtração, lavagem e secagem parcial e finalmente transportado para uma câmara de reação de leito fluidizado na qual o A.U.C. é exposto a jato quente de hidrogênio, nitrogênio e vapor, produzindo pó de UO_2 , sendo algumas vezes sinterizado.

Finalmente, o pó de UO_2 é moldado e prensado, (peletização), adquirindo a forma de pastilhas, onde são acrescentados aditivos, seguindo-se a sinterização em uma atmosfera

reduzida de hidrogênio a 1780°C . Durante este processo as pastilhas chegam à densidade da ordem de $10,3\text{g/ml}$. A presença de excesso de oxigênio, com formação de óxido hiperestequiométrico UO_{2+x} , afeta as propriedades físicas e químicas do produto final, muito importantes para o funcionamento do reator nuclear.

Durante a fabricação das varetas de combustível, realiza-se secagem das pastilhas de UO_2 em um forno antes de proceder ao seu enchimento. Posteriormente, as varetas são fechadas, verificando-se a possível existência de pequenos defeitos através de exames radiográficos. As varetas são agrupadas através de grades espaçadoras, em conjuntos de 235 unidades formando os elementos combustíveis, os quais são cuidadosamente verificados e certificados antes de entrarem no reator. O processo de enriquecimento e "peletização" descritos acima foram utilizados para a fabricação das pastilhas aqui analisadas.

II.2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.2.1. - Histórico:

Após a descoberta dos nêutrons⁽¹⁸⁾, seguiu-se as primeiras aplicações, na química, da análise por ativação neutrônica em 1936 por Hevesy e Levi⁽¹⁹⁾. Esta técnica se baseia no bombardeio de um núcleo-alvo por um fluxo de nêutrons com faixa de energia bem definida, neste caso, térmica, formando um núcleo composto excitado, o qual, durante o seu processo de decaimento emite radiações, que são mensuráveis, fornecendo a quantidade do elemento de interesse.

Esta técnica se desenvolveu cronologicamente da seguinte forma (10,16):

Com a construção do primeiro reator nuclear em 1942, e o emprego dos ciclotrons para a aceleração das partículas carregadas, houve uma contribuição para o crescimento desta técnica. Muitos trabalhos de pesquisa foram realizados com detectores de cintilação e analisadores mono-canaís. A análise por ativação não destrutiva foi utilizada pela primeira vez por Morrison e Cosgrove (20) em 1955, para a determinação de vários elementos em matrizes de alumínio e silício.

No período 1960 - 1970 (10), a análise por ativação tornou-se uma das técnicas mais importantes para a determinação dos elementos, devido à facilidade da análise espectral, podendo se identificar diferentes elementos através dos multicanais. Gordon (21) desenvolveu o detector Ge-Li em 1966 e apresentou uma detalhada investigação do uso deste detector para espectros de raios gama, e também identificou os produtos de fissão.

A partir de 1971, o número de trabalhos realizados pelo método da análise por ativação não destrutiva aumentou devido ao advento dos detectores semi-condutores, Ge-Li. Esses detectores tornaram-se viáveis comercialmente por apresentar melhor resolução e, concomitantemente a este desenvolvimento, os computadores começaram a ser utilizados no tratamento de dados para a determinação da resolução, da eficiência, cálculo das áreas etc. Por estes detectores possuem boa resolução, a técnica é comumente denominada de

espectrometria gama de alta resolução, E.G.A.R. .

II.2.2 - Levantamento Bibliográfico da Análise das Razões Isotópicas:

Mantel⁽²³⁾, em 1969, fez a determinação das razões através da análise por ativação não destrutiva, usando o detector Ge-Li, irradiando as amostras com um fluxo de neutrons de $4 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ durante 5 minutos. As razões isotópicas foram calculadas através de 3 picos de ^{239}Np (106, 210 e 278 KeV) e de 7 picos dos produtos de fissão (140, 293, 530, 556, 658, 743, 773 keV) após 24h de resfriamento, obtendo uma precisão de até 0,6% .

Em 1980, Ramasawani⁽²⁴⁾ repetiu o trabalho de Mantel numa tentativa de otimizar o método, irradiando matrizes de urânio natural depositados em folhas de alumínio , durante 1-2 minutos e obtendo contagens a cada 3 minutos , repetidamente, conseguindo uma exatidão da ordem de 1-3 por cento.

Em 1981, Vasconcellos⁽⁴⁾ determinou a abundância isotópica do ^{235}U em amostras de rochas na região Nordeste do País, utilizando a espectrometria gama com o detector de Ge-Li, melhorando a precisão da técnica da ordem de 2% usando um número maior de picos para o cálculo das razões; 5 picos do ^{239}Np (106, 118, 210, 228 e 278 keV) e 6 picos oriundos dos produtos de fissão (140, 668, 773, 293, 530 e 743 keV). As amostras foram submetidas a uma prévia separação química e irradiadas por um período de 8 horas sob um fluxo de

neutrons térmicos de $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e um tempo de resfriamento de 2 - 5 dias.

Em 1982, John ⁽²⁵⁾ fez um estudo comparativo entre a metodologia empregada pelos grupos Mantel ⁽²³⁾, De Wet ⁽²⁶⁾ e Frána ⁽²⁷⁾, onde determinou o tempo ideal de irradiação: 10 minutos, sob um fluxo de neutrons de $1,2 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Para tempos distintos de resfriamento, foram analisados os picos mais intensos procedendo-se à determinação do enriquecimento, através de curvas de calibração: razões dos picos versus enriquecimento, construídas com os padrões. A precisão e exatidão foram em torno de 1,7% e 0,4%, respectivamente, para um tempo de resfriamento de 3,7 dias e 1,0% e 0,1%, respectivamente, para 1 dia de resfriamento.

Em 1987, Vasconcellos ⁽²²⁾ fez um estudo comparativo entre diferentes métodos nucleares para a determinação das razões $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. No método da análise por ativação neutrônica instrumental (A.A.N.I.) obteve um desvio padrão relativo de 0,7% e um erro relativo de 2,7% para padrões enriquecidos a 2,7% em ^{235}U .

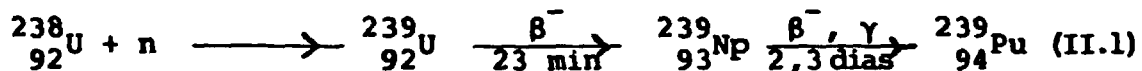
Tanto John ⁽²⁵⁾ quanto Vasconcellos ⁽²²⁾ utilizaram um artifício estatístico, baseado nos coeficientes de correlação obtidos dos ajustes de curvas relativos aos padrões, com o objetivo de melhorar a precisão do método.

II.3 - REAÇÕES NUCLEARES DO URÂNIO COM NEUTRONS:

A mais importante reação induzida por neutrons térmicos para a técnica de análise por ativação, objeto de estudo deste trabalho, é a captura de neutrons, em que o decaimento

do núcleo ocorre tanto através de emissão da radiação eletromagnética - reação do tipo (n, γ) , como também da fissão, descrita posteriormente.

As reações de captura e da fissão, após o bombardeio com neutrons térmicos para os isótopos de urânio analisados são, respectivamente:



Numa reação induzida, deve-se considerar as várias energias dos neutrons, pois os produtos obtidos delas dependem. As energias dos neutrons incidentes classificam-se segundo (28):

- a) neutrons térmicos ou lentos: $< 0,1 \text{ eV}$
- b) neutrons epitérmicos: $(0,1 < E < 100) \text{ eV}$
- c) neutrons intermediários: $(100 < E < 10^5) \text{ eV}$
- d) neutrons rápidos: $> 10^5 \text{ eV}$

Na região térmica, a velocidade do neutron é pequena, aumentando a probabilidade de permanência na região do núcleo. Consequentemente, a seção de choque para a captura, σ_c , é inversamente proporcional à velocidade $(1/v)$ e, consequentemente à raiz quadrada da energia, seja (29):

$$\sigma_c \propto \frac{1}{v} \approx \frac{1}{\sqrt{E}}$$

Esta relação obedece, aproximadamente, à distribuição de velocidades de Maxwell (28) e expressa o equilíbrio alcançado pelos neutrons após um número suficiente de colisões com o mate

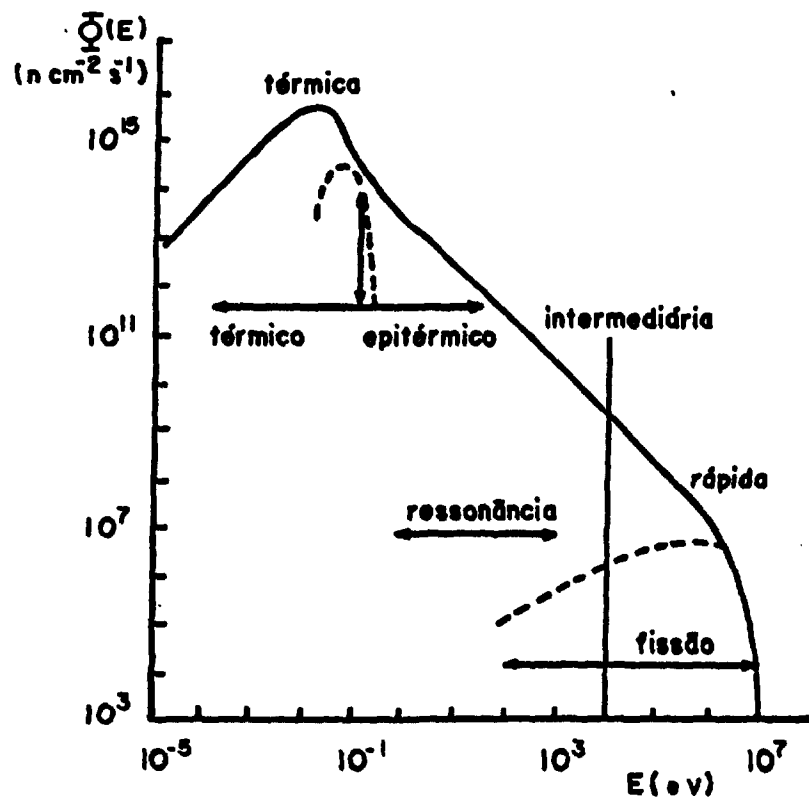


Figura II.2 - Espectro Diferencial Típico de um reator térmico.

rial moderador, antes de serem absorvidos. Este fenômeno é denominado equilíbrio térmico, caracterizando os neutrons de baixa energia como térmicos.

A figura II.2 apresenta a distribuição espectral característica de um reator térmico, com suas respectivas regiões de energia.

II.4 - A FISSÃO NUCLEAR:

A fissão ocorre quando núcleos pesados são bombardeados por neutrons e decaem através da ruptura em dois. Esta divisão ocorre devido a baixa energia de ligação por nucleon ($\sim 7,6$ MeV) em que o excesso de energia é proveniente da captura do neutron dando origem a dois outros núcleos com energia média por nucleon maior ($\sim 8,5$ MeV), levando-o à estabilidade. Esta fissão é denominada induzida⁽³¹⁾.

Os produtos de fissão, por apresentar excesso de neutrons, decaem por sucessivas emissões β^- para dar radio-nuclídeos estáveis. A energia liberada por fissão é de aproximadamente 200 MeV, obtendo-se cerca de 200 tipos de radio-nuclídeos com números atômicos entre 30 (Zn) e 65 (Tb) e , com números de massa entre 72 e 162, respectivamente.

Na figura II.3, tem-se a curva representativa dos produtos de fissão do ^{235}U , observando-se dois máximos, cujos intervalos correspondem aos números de massa entre 90-100 e 135-145.

Alguns produtos de fissão emitem os chamados neutrons retardados, distinguindo-os daqueles emitidos espontaneamente no processo de fissão , pois o tempo de atraso destes neutrons corresponde às meias vidas características

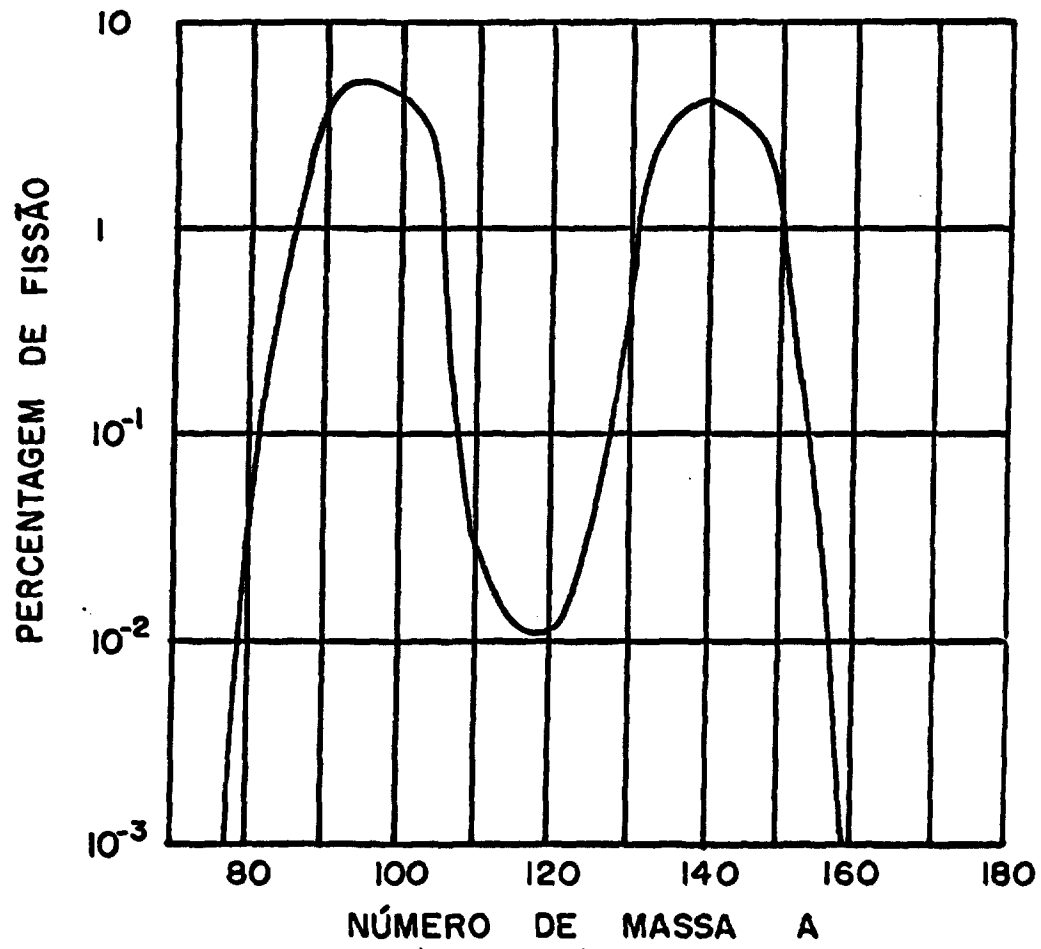


Figura II.3 - Curva característica dos produtos de fissão relativa ao radioisótopo ^{235}U .

dos produtos de fissão ⁽¹¹⁾.

II.5 - O REATOR DE PESQUISA DO TIPO M.T.R. ⁽³⁰⁾:

Como neste trabalho utilizou-se como fonte de neutrons um reator tipo M.T.R., descreve-se a seguir, sucintamente as suas principais características.

Desde 1957 o reator de tipo M.T.R. ⁽³⁰⁾ (Material Testing Reactor) tem sido utilizado no campo da pesquisa por apresentar segurança, economia e possuir um largo espectro de energia de neutrons.

O reator IEA-R₁ pertencente ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, I.P.E.N., S.P., opera com uma potência de 2000 KW, utilizando como combustível placas revestidas de alumínio contendo uma mistura de U-Al enriquecido a 93% (²³⁵U).

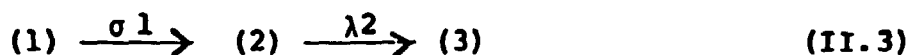
Os neutrons de fissão são moderados por água leve. Utiliza-se em torno do núcleo um refletor de grafita para diminuir a fuga de neutrons ⁽¹⁶⁾.

O espectro de energia dos neutrons no núcleo do reator é semelhante ao da figura II.2.

II.6 - A EQUAÇÃO DA ATIVAÇÃO:

Para determinar a equação fundamental à análise por ativação, utiliza-se por um lado, uma analogia com a cinética química ^(32,33), onde se estuda o tempo gasto de uma reação para atingir o equilíbrio, isto é, sua velocidade e seus mecanismos. Por outro lado, pode-se obter esta equação através do cálculo da probabilidade de ocorrência do decaimento radioativo, determinada pelas propriedades do

núcleo atômico, que é independente dos estados físicos e químicos dos radionuclídeos. Considere-se a reação abaixo.



Durante a irradiação, o aumento do radionuclídeo (2) é proporcional à seção de choque σ_1 (cm^{-2}), ao fluxo de neutrons ϕ ($\text{n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) e ao número de átomos N_1 . Por outro lado, o núcleo radioativo (2) decai durante o processo de irradiação a uma taxa de $\lambda_2 N_2$. Assim, a equação pode ser escrita como:

$$\frac{dN_2}{dt} = \phi \sigma_1 N_1^0 - \lambda_2 N_2 \quad (\text{II.4})$$

Onde: Durante a irradiação N_1 permanece constante, então

$$N_1 \approx N_1^0 .$$

t = tempo de irradiação (s)

λ_2 = constante de desintegração do radionuclídeo (2) (s^{-1})

Resolvendo-se a equação acima (9), tem-se que a taxa do radionuclídeo (2) como uma função do tempo de irradiação é:

$$D = \phi \sigma_1 N_1^0 [1 - e^{-\lambda_2 t}] \quad (\text{II.5})$$

Onde:

N_1^0 = número de átomos irradiados = $\frac{m \cdot H \cdot N_0}{M}$

m = massa do elemento a ser irradiado (g)

H = abundância isotópica do radionuclídeo alvo (%)

N_0 = número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ átomos)

M = massa atômica (g/mol)

Considere-se: $\lambda_2 = \lambda$

$\sigma_1 = \sigma$, tem-se

$$D = \frac{n H N_0 \phi \sigma (1 - e^{-\lambda t})}{M} \quad (\text{II.6})$$

Onde:

D = taxa de desintegração do radionuclídeo (desintegrações por segundo)

$$C = \frac{D}{E_f} \quad (\text{II.7})$$

Onde:

C = Contagens por unidade de tempo, medidas diretamente no sistema de detecção.

E_f = eficiência do sistema de detecção

II.7 - METODOLOGIA:

A equação (II.6) é de grande importância na aplicação da análise por ativação. Verifica-se que a atividade produzida, é diretamente proporcional à seção de choque de ativação e ao fluxo de neutrons térmicos. Conhecendo-se a atividade induzida em função do tempo de irradiação consegue-se:

- determinar previamente o tempo de irradiação necessário para alcançar a saturação, que corresponde à atividade produzida para tempos de irradiação da ordem de 4 a 5 meias-vidas⁽¹²⁾;

- determinar o tempo adequado depois da irradiação para a manipulação segura das amostras, procedendo-se assim, às medidas espectrométricas.

Na prática, deve-se, então levar em conta que:

- entre o término da irradiação e o início das medidas de atividade, é transcorrido um tempo t' ;
- durante as medidas das atividades, é transcorrido um tempo t'' entre o início e o final das contagens.

Assim, procede-se à correção destes parâmetros nas contagens dos picos, e a equação de ativação (II.6) fica ⁽³⁴⁾:

$$A = \frac{D \lambda e^{\lambda t'}}{(1 - e^{-\lambda t})(1 - e^{-\lambda t''})} \quad (\text{II.8})$$

Onde:

A = atividade ou contagens corrigidas para o tempo inicial t_0 , ou seja, quando o radionuclídeo de interesse foi formado.

D = atividade induzida, ou seja, contagens corrigidas, as quais foram obtidas pelo sistema espectrométrico.

$$\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$$

$t_{1/2}$ = tempo de meia-vida

A eficiência de detecção é uma medida da limitação do sistema de contagem, que depende do ângulo sólido do detector, da geometria de contagem e da energia do radionuclí-

deo de interesse.

No experimento aqui realizado, a eficiência de contagem é a mesma tanto para o padrão quanto para a amostra, assim como os parâmetros N_0 , σ e ϕ são constantes, pois o método empregado é o comparativo (15). Este método se baseia na irradiação simultânea, sob as mesmas condições, da amostra e do padrão e, as atividades medidas são comparadas à concentração do padrão. A geometria, ou seja, o recipiente de irradiação deve ser o mesmo para que o fluxo (ϕ) seja constante e, as amostras e o padrão devem ficar bem próximos.

Calcula-se, assim, a massa do elemento em questão, contido na amostra (Q_x) pela simples relação (15):

$$\frac{A_x}{A_p} = \frac{Q_x}{Q_p} \quad (\text{II.9})$$

A_p, A_x = contagens corrigidas relativas ao padrão e à amostra, respectivamente.

Q_p, Q_x = pesos do elemento de interesse, relativos ao padrão e à amostra, respectivamente.

II.7.1 - As Razões Isotópicas

Através da ativação das pastilhas de UO_2 , determinou-se a razão isotópica $^{235}U/^{238}U$, (4), por intermédio de seus produtos de acordo com as reações (II.1) e (II.2). Esta razão é proporcional à razão atômica $^{235}U/^{238}U$ da amostra analisada.

Aplicando-se na equação (II.9) as razões isotópicas tem-se:

$A_x = (A_5/A_8)_x$ = razões entre as áreas dos picos do ^{235}U e ^{238}U na amostra.

$A_p = (A_5/A_8)_p$ = razões entre as áreas dos picos do ^{235}U e ^{238}U no padrão.

$Q_x = (f_5/f_8)_x$ = razão isotópica na amostra.

$Q_p = (f_5/f_8)_p$ = razão isotópica no padrão = $3,441 \times 10^{-2}$.

Este valor foi determinado pelos valores referentes ao padrão, fornecidos pelo I.P.E.N, descritos na Tabela III.1 do capítulo III.

Então:

$$\frac{(f_5/f_8)_x}{(f_5/f_8)_p} = \frac{(A_5/A_8)_x}{(A_5/A_8)_p} \quad (II.10)$$

Considerando-se para a amostra que há basicamente ^{235}U e ^{238}U , pode-se escrever que:

$$f_{5x} + f_{8x} = 100 \quad (II.11)$$

Os cálculos para as razões isotópicas, são feitos através da combinação entre as equações (II.10) e (II.11)

$$f_{5x} = \frac{3,441 A_{5x} \cdot A_{8p}}{3,441 \times 10^{-2} A_{5x} \cdot A_{8p} + A_{5p} \cdot A_{8x}} \quad (II.12)$$

A determinação isotópica do ^{235}U através das razões só é válida para amostras cujos enriquecimentos são menores que 10% (23). Isto se deve ao aumento dos picos dos produtos de fissão, que se sobrepõem aos do ^{238}U .

A unidade utilizada aqui para as frações f_x é a % atômica, necessitando-se transformá-la em % peso, para fins de contabilidade do material nuclear. Através da seguinte relação, muito utilizada na química, pode-se fazer esta conversão.

$$\sum ((\%_p) ^{235}\text{U} + (\%_p) ^{238}\text{U}) = 100 \quad (\text{II.13})$$

$$x_1 (\%_p) = 235,04394 (\%A) ^{235}\text{U} \quad (\text{II.14})$$

$$(\%_p) \text{U-235} = \frac{x_1 (\%p)}{\sum_{i=1}^n x_i (\%p)} \cdot 100 \quad (\text{II.15})$$

Da mesma maneira, procede-se para o ^{238}U . Na tabela II.2 certifica-se as características nucleares dos radionuclídeos utilizados para esta análise, onde estão assinalados (*) os picos de interesse.

Tabela II.2 - Características Nucleares dos Radionuclídeos analisados . (35)

Radionuclídeo	Peso Atômico (g/mol)	Reação de Formação	Meia-Vida (t _{1/2})	Energias (KeV) Intensidades (%)	σ ativação (barns)
Np-239	239,13	U-238 (n,γ) U-239 (β ⁻)	2,35d	*106 (23%) *118 *209 (4%) *228 (12%) *277,5 (14%) *316 *334	40 25
U-235	235,12	fonte natural	7,13x10 ⁸ a	143 (11%) 185 (54%)	98
Mo-99	98,9079	U-235 (n, f)	66,02h	181 (7%) 740 (2%) *140,6 (90%)	-
Tc-99m	-	Mo-99 (β ⁻)	6,04h	*140,6 (100%)	-

continuação da tabela II.2.

Radionuclídeo	Peso Atômico (g/mol)	Reação de Formação	Meia-Vida (t _{1/2})	Energias (KeV) Intensidades (%)	Captação (barns)
Ce-143	42,91	U-235(n, f)	33h	*293 (60%) 664 (13%) 772 (13%)	6 -
I-132	131,91	¹³² Te(β ⁻ e)	2,33h	*668 (144%) complexo *773 (89%)	-
Zr-97	96,91	²³⁵ U(n, f)	17h	*743 (100%) (c/ ^{97m} Nb)	-
Nb-97	96,91	⁹⁷ Zr(β ⁻ e)	72m	658 (100%)	-
I-133	132,91	²³⁵ U(n, f)	20,8h	*530 (90%)	-

(*) Picos analisados.

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 - INTRODUÇÃO:

O método adotado neste trabalho foi o da análise por ativação neutrônica instrumental, A.A.N.I., não destrutiva, devido, por um lado, à rapidez das análises e, por outro, não ser necessário o uso de reagentes e processos químicos de separação que aumentam o custo da análise⁽⁹⁾. Devido à facilidade da análise espectral, adotou-se o código SAMPO, descrito mais adiante.

Foram utilizados padrão e amostras de pastilhas de UO_2 , analisando-se 5 lotes e, para cada lote, 10 pastilhas. Otimizou-se os tempos de irradiação e contagem e, finalmente, fez-se o teste de homogeneidade das pastilhas antes de se proceder ao experimento.

III.2 - PADRÕES:

A obtenção de um padrão adequado, possuindo características físicas e químicas que satisfaçam à amostragem ainda se constitui num problema em muitos experimentos na técnica de análise por ativação. Soma-se, ainda, a grande dificuldade para a obtenção de padrões de pastilhas enriquecidas de UO_2 pelo Laboratório de Salvaguardas. Desta forma, decidiu-se utilizar um padrão de referência, cujos teores de ^{238}U e ^{235}U foram determinados por espectrometria de massa termiônica nos laboratórios da Agencia Internacional de Energia Atômica, A.I.E.A., e do I.P.E.N.. Os valores adotados para este trabalho, foram os do I.P.E.N, não se considerando os teores de ^{231}U e ^{236}U , por serem desprezíveis, Tabela III.1.

O padrão está na forma de óxido não apresentando problema na análise dos espectros, pois o oxigênio possui baixa seção de choque para neutrons térmicos ⁽⁹⁾ não sendo portanto ativado na irradiação. As características químicas e físicas dos padrões e amostras devem ser similares para que se possa comparar e analisar os espectros obtidos.

Tabela III.1 - Valores de percentagem atômica em ²³⁵U, obtidos pelo método da Espectrometria de Massa Termoiônica. O padrão foi analisado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN.

Isótopo	% Atômica
²³⁵ U	3,327
²³⁸ U	96,673

III.3 - CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DO ENRIQUECIMENTO DAS PASTILHAS DE UO₂ PELO FABRICANTE :

As propriedades físicas e químicas das pastilhas de UO₂ são importantes para o desempenho do reator nuclear, pois o conhecimento e controle destes parâmetros afetam diretamente sua eficiência e segurança.

Nos laboratórios do fornecedor as pastilhas analisadas neste trabalho sofrem um controle rigoroso, passando por vários ensaios para a sua caracterização.

A tabela III.2 ⁽⁸⁾ mostra os valores obtidos nos ensaios de caracterização das pastilhas de UO₂ com os respectivos valores.

O enriquecimento é determinado pelo fornecedor por espectrometria gama passiva, ou seja, as amostras não são irradiadas, analisando-se o U_3O_8 , oriundo do D.U.A., o qual é obtido através de processos químicos, por ser mais estável quimicamente. As contagens obtidas são relativas às áreas sob os picos cujas energias gama são 144 e 186 KeV, utilizando -se um detector de NaI(Tl).

Tabela III.2 - Valores obtidos nos ensaios das Pastilhas de UO_2 na Reaktor Brennelement Union, R.B.U. (8).

Ensaio	Valor máximo permissível	Valor R.B.U.
Fluor	60 - 80 ppm	< 10 ppm
Cloro	15 ppm	< 4 ppm
Hidrogênio	20 mm ³ H ₂ /gUO ₂	2-5 mm ³ H ₂ /gUO ₂
Carbono	100 ppm	< 4 ppm
O/U	2,015	2,00 ± 0,01
Fe	13 ppm	< 13 ppm
Densidade	-	(10,45±0,15) g/cm ³
Diâmetro	-	(9,11± 0,01) mm
Comprimento	-	(11,0± 0,5) mm

III.4 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E DOS PADRÕES:

III.4.1 - As amostras:

As amostras de pastilhas de UO_2 foram primeiramente cortadas em um dispositivo apropriado, em aço inoxidável, onde se extraiu um fragmento de cada pastilha que posteriormente foi pulverizado manual e cuidadosamente em um almofariz com pistilo, em ágata, reduzindo-o a pó até alcançar a granu-

lometria desejada de 150 mesh. As amostras pulverizadas foram acondicionadas em frascos de polietileno.

O dispositivo utilizado no corte das pastilhas, bem como as pinças e o almofariz foram descontaminados com ácido nítrico e, posteriormente, lavados com água bidestilada. Procedeu-se à avaliação das doses e da contaminação durante a realização desta etapa.

Após a pulverização, o padrão e as amostras foram pesados em balança analítica eletromecânica, marca Sartorius, modelo 2434, com capacidade de 160g e sensibilidade de 0,01mg. Tomou-se massas de 5mg para o padrão e amostras. Para realizar-se a pesagem, as amostras foram colocadas em invólucros que posteriormente seriam irradiados e analisados diretamente.

III.4.2 - O Padrão:

O padrão utilizado foi preparado de maneira análoga às amostras de pastilhas, ou seja, pulverizado e acondicionado em frasco de polietileno. Pesou-se cerca de 5mg deste padrão a cada irradiação realizada. O seu enriquecimento era da mesma ordem de grandeza do valor esperado das amostras analisadas.

III.4.3 - Teste de Homogeneidade:

Para constatar possíveis heterogeneidades na concentração de urânio das pastilhas analisadas, que poderiam causar influência nos resultados, procedeu-se ao teste de homogeneidade, descrito abaixo.

Utilizou-se duas pastilhas do mesmo lote, número 3. As pastilhas foram fragmentadas, de onde se extraiu 6 pedaços distintos de cada. Estes foram pulverizados e posterior-

mente guardados em frascos de polietileno. Foram pesados aproximadamente 5mg de cada amostra e padrão nos respectivos invólucros de polietileno, procedendo-se assim ao experimento. Os resultados são resumidos na Tabela IV.6 e discutidos no Capítulo IV.

III.5 - OS INVÓLUCROS:

Para a irradiação das amostras, utilizou-se invólucros de polietileno, por ser esse material adequado ao experimento pelas seguintes razões:

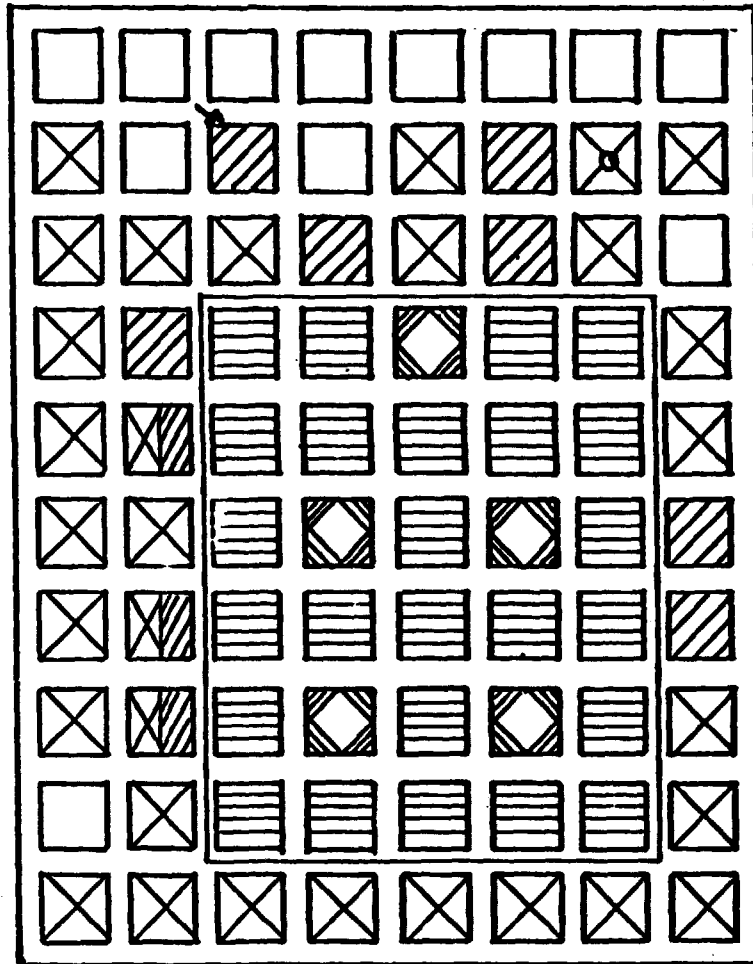
- a) Pelo fato do tempo de irradiação ser curto e o posicionamento das amostras para a irradiação dentro do reator ser no fluxo termalizado. Assim, o material do invólucro não recebeu grande aquecimento, não sendo danificado;
- b) Ser um material de fácil manipulação, fechando-se hermeticamente com uma seladora de plástico;
- c) O número de elementos que podem ser ativados, são de baixa concentração, não produzindo altas doses de radiação ao término da irradiação.
- d) Não contém elementos de alta seção de choque térmica, favorecendo à obtenção de um fluxo neutrônico uniforme através das amostras.

III.6 - A IRRADIAÇÃO:



















III.6.1 - Local da Irradiação:

As irradiações foram realizadas no reator IEA-R1, IPEN, S.P., cujo fluxo de neutrons térmicos foi de $7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. A figura III.1 mostra o mapeamento do núcleo do reator. A posição utilizada para a irradiação foi a de número 24 e a prateleira do tubo de irradiação a de número 7. As amos-

PLACA MATRIZ



LEGENDA

<table border="0"> <tr> <td style="text-align: center;"></td> <td>ELEMENTO COMBUSTÍVEL PADRÃO</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"></td> <td>ELEMENTO COMBUSTÍVEL DE CONTROLE</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"></td> <td>ELEMENTO REFLETOR</td> </tr> </table>		ELEMENTO COMBUSTÍVEL PADRÃO		ELEMENTO COMBUSTÍVEL DE CONTROLE		ELEMENTO REFLETOR	<table border="0"> <tr> <td style="text-align: center;"></td> <td>FONTE DE NEUTRONS</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"></td> <td>TAMPÃO</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"></td> <td>ELEMENTO DE IRRADIAÇÃO</td> </tr> </table>		FONTE DE NEUTRONS		TAMPÃO		ELEMENTO DE IRRADIAÇÃO
	ELEMENTO COMBUSTÍVEL PADRÃO												
	ELEMENTO COMBUSTÍVEL DE CONTROLE												
	ELEMENTO REFLETOR												
	FONTE DE NEUTRONS												
	TAMPÃO												
	ELEMENTO DE IRRADIAÇÃO												

→. Local onde foi realizado a irradiação (tubo de irradiação)

Figura III.1 - Mapa do núcleo do Reator Nuclear IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

tras e padrão foram colocados bem próximos dentro do mesmo recipiente de irradiação, em alumínio, fornecido pelo operador do reator.

III.6.2 - Escolha da Massa a ser Irradiada e do Tempo de Irradiação:

Para a determinação da massa a ser irradiada levou-se em consideração que a amostra apresenta constituintes de alta concentração, o ^{235}U e o ^{238}U . Para assegurar que após a irradiação a atividade da amostra estivesse a níveis de radiação adequadas à sua manipulação e transporte, estabeleceu-se a massa a ser irradiada de 5mg. Por outro lado, é importante também considerar que este tipo de amostra, com alto teor de ^{235}U , não deve ser irradiada por um longo período de tempo, devido ao aumento da atividade. Conclui-se que a maneira mais satisfatória seria irradiar as amostras e o padrão por um período de tempo curto, compatível com a concentração do elemento na amostra e com a precisão e sensibilidade desejadas. Procedeu-se, então, a testes de irradiação de 30s, 60s e 300s. Foi constatado ser o tempo de 60s suficiente para a obtenção da atividade adequada dos radionuclídeos de interesse.

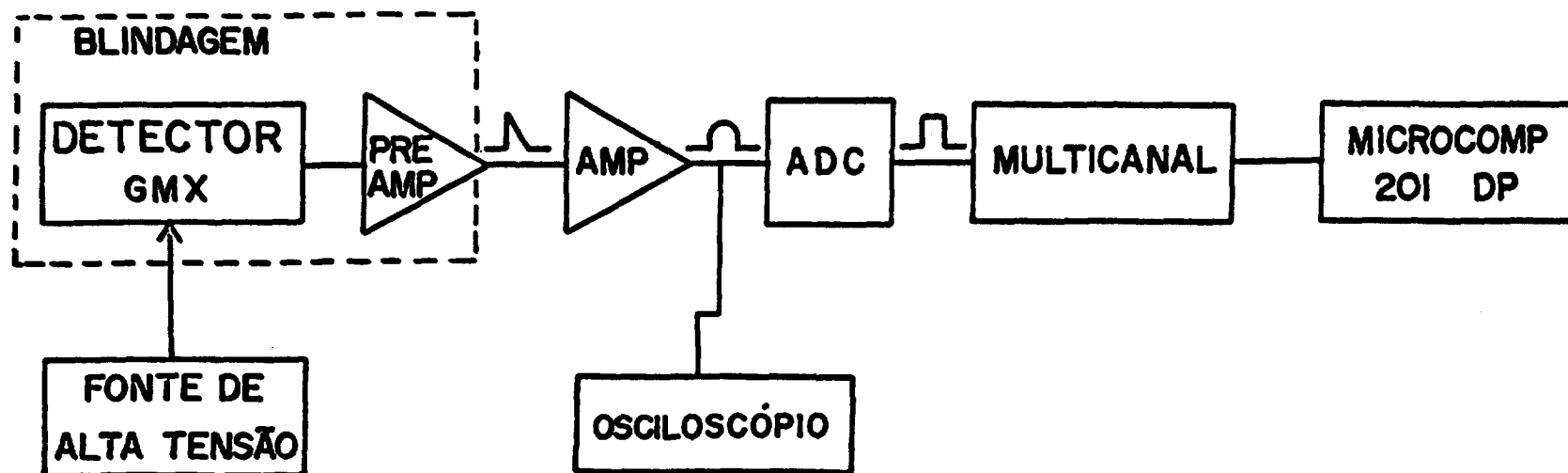
Após a irradiação, as amostras e o padrão foram "esfriados" por um período de 3 dias, antes de proceder às contagens. A determinação deste tempo de resfriamento deveu-se ao tempo de transporte entre o Reator(S.P.) e o Laboratório (R.J.), não sendo possível assim, determinar os produtos de fissão com meia vida curta. A seleção dos produtos de fissão foi, principalmente, baseada no tempo de

resfriamento considerado.

III.7 - ARRANJO EXPERIMENTAL:

Utilizou-se o sistema de espectrometria gama, E.G.A.R., pertencente ao Laboratório de Radionuclídeos do Instituto de Radioproteção e Dosimetria, IRD. A figura III.2 mostra o diagrama de blocos do sistema. O sistema espectrométrico possui os seguintes equipamentos:

- 1 - Fonte de alta tensão: HV459 ORTEC (0-5 kV)
- 2 - Detector: GMX ORTEC 10180 Vertical
 - Cristal: área ativa = 60 cm^2
 - absorvedor de Be = 0,5 mm
 - Resolução: ^{60}Co ($E_\gamma = 1,33 \text{ MeV}$) = 1,8 KeV;
 - constante de tempo = 6 μs
 - Eficiência relativa: ^{60}Co ($E_\gamma = 1,33 \text{ MeV}$) = 10%; constante de tempo = 6 μs
- 3 - NIM-BIM: NUCLEAR DATA INC. 88-0608
- 4 - Amplificador: AMP572 ORTEC
- 5 - Multicanal: Nuclear DATA INC ND 65, 4096 canais
- 6 - Interface: (Multicanal - Microcomputador) ⁽³⁶⁾
- 7 - Microcomputador: POLYMAX 201 DP (gravação dos espectros)
- 8 - Impressora Monica EL 6010, ELEBRA INFORMÁTICA
- 9 - Registrador gráfico HP 7040A, HEWLETT PACKARD
- 10 - Osciloscópio 2213A TEKTRONIX, Frequência - 60MHZ
- 11 - Blindagem: Volume interno: 450 dm^3
 - . Espessuras do material utilizado:
Pb = 10cm; Al = 0,5; Cu = 0,5 cm
 - . Distância fonte-detector: 10cm






- .  - Pulso elétrico
- .  - Pulso conformado
- .  - Pulso digital

Figura III.2 - Diagrama de Blocos do sistema de espectrometria gama de alta resolução, E.G.A.R., utilizado neste trabalho.

III.8 - TEMPO DE CONTAGEM E DISTÂNCIA FONTE-DETECTOR:

A E.G.A.R. ⁽³⁴⁾, utilizando-se detectores de Ge puro, necessita para resultar uma boa estatística de longos períodos de contagem, tendo em vista que a eficiência destes detectores é pequena, 10% da eficiência dos detectores de NaI(Tl). Neste trabalho adotou-se para as análises espectrais, o tempo médio de 30 minutos.

A distância fonte-detector é uma determinação imprescindível para a análise espectral devido ao tempo morto do sistema de contagem que é definido como o intervalo de tempo necessário para que dois eventos distintos e consecutivos possam ser separados e registrados. Desta maneira, se a fonte for muito intensa, parte da radiação emitida não será detectada pelo sistema devido à ocorrência de vários eventos radioativos simultâneos. Como a intensidade da fonte diminui com o quadrado da distância, considerando-se uma fonte pontual, ou seja, $1/r^2$ ⁽³⁷⁾, verificou-se que na distância de 10cm o valor do tempo morto não ultrapassava 10%.

No sistema de detecção utilizado, a correção do tempo morto foi realizada pelo próprio sistema. Este, inclui um dispositivo automático que compensa as perdas de contagem chamada de "live-timing" ⁽³⁸⁾. O tempo só é registrado quando os pulsos chegam ao conversor analógico-digital (A.D.C.). Durante o tempo de processamento dos pulsos o relógio desliga, voltando novamente a funcionar quando um novo pulso for registrado e assim sucessivamente.

III.9 - CALIBRAÇÃO EM ENERGIA E ANÁLISE ESPECTRAL:

O sistema de espectrometria gama utilizado, foi calibrado com uma fonte de ^{152}Eu , atividade 8 μCi em 08/05/86, cujo espectro apresenta vários picos intensos de energias distintas ⁽³⁵⁾, varrendo o intervalo de energia entre 121,8 KeV a 1407,9 KeV. Oito energias (121,8; 244,7; 344,3; 443,9; 778,9; 963,4; 1112; 1407,9 KeV) foram utilizadas para a calibração do sistema de medidas, por regressão linear.

A calibração, além de possibilitar a localização dos picos nos espectros obtidos diretamente no sistema espectrométrico, é utilizada no código SAMPO ⁽³⁹⁾ para estimar os parâmetros de formatação, "shape", imprescindível à análise espectral. Esta formatação é definida por três parâmetros: largura (CW), intervalo inferior (CL) e intervalo superior (CH) ao pico.

O SAMPO é um programa de análise de espectros complexos, obtidos em detectores semicondutores como o Ge utilizado. Contém um formalismo para a representação dos picos e do fundo contínuo em sua vizinhança. A radiação de fundo é ajustada a uma função linear de segunda ordem e o formalismo matemático aplicado é um algoritmo de gradiente iterativo com variável métrica.

Após a formatação dos picos de forma gaussiana, como descrito acima, selecionou-se os que apresentavam melhor ajuste e procedeu-se às etapas de busca dos picos de interesse e dos ajustes finais realizados no próprio espectro fornecido por este código. Finalmente, foram determinados os cálculos das áreas com seus respectivos erros.

Os resultados da formatação, encontram-se na Tabela

Tabela III.3 - Parâmetros de calibração obtidos através do código SAMPO, utilizados para as análises espectrais das amostras, resultantes da formação dos picos relativos às energias especificadas da fonte de ^{152}Eu , de atividade igual a $8\mu\text{Ci}$ na data de 08.05.86.

Energia (keV)	Canal (C_p)	Intervalo Inferior (C_L)	Intervalo Superior (C_H)	Largura (C_W)
244,7	511,5	1,896	2,269	1,199
443,9	936,8	2,029	2,210	1,332
778,9	1652,0	4,462	3,322	1,522
963,4	2047,0	3,598	4,299	1,634
1112,0	2363,0	2,475	1,413	1,723

III.3.

O exemplo do espectro analisado através do código SAMPO está na figura III.3, observando-se o alto Compton contínuo. Este é o espectro típico das pastilhas de UO_2 , no caso, o padrão. Devido à sua complexidade, o código SAMPO é utilizado para a sua análise.

Na figura III.4 observa-se o resultado do código SAMPO, para o produto de fissão ^{99}Mo (140,6 KeV).

Os critérios para a escolha dos picos utilizados nos cálculos das razões foram:

- após a modelagem com o código SAMPO, as áreas calculadas teriam uma boa estatística de contagem e, conseqüentemente, seus respectivos erros seriam pequenos;
- a razão entre os picos e o ruído de fundo fossem grandes;
- as intensidades relativas de cada pico fossem significativas. Seguindo-se estes critérios, avaliou-se cuidadosamente todos os picos escolhidos, para então proceder aos cálculos das razões.

Em algumas amostras, o pico cuja energia gama é de 743KeV, ^{97}Zr , não foi utilizado devido à sua estatística de contagem ter sido baixa. Avaliou-se também, o uso dos picos de 316,2 e 334,4 KeV do ^{239}Np , visto que estes são pouco intensos, mas seus picos foram bem resolvidos pelo código SAMPO. Fez-se os cálculos das razões incluindo-os e excluindo-os, verificando-se que poderiam ser utilizados para esta finalidade, sem causar diferenças no resultado final.

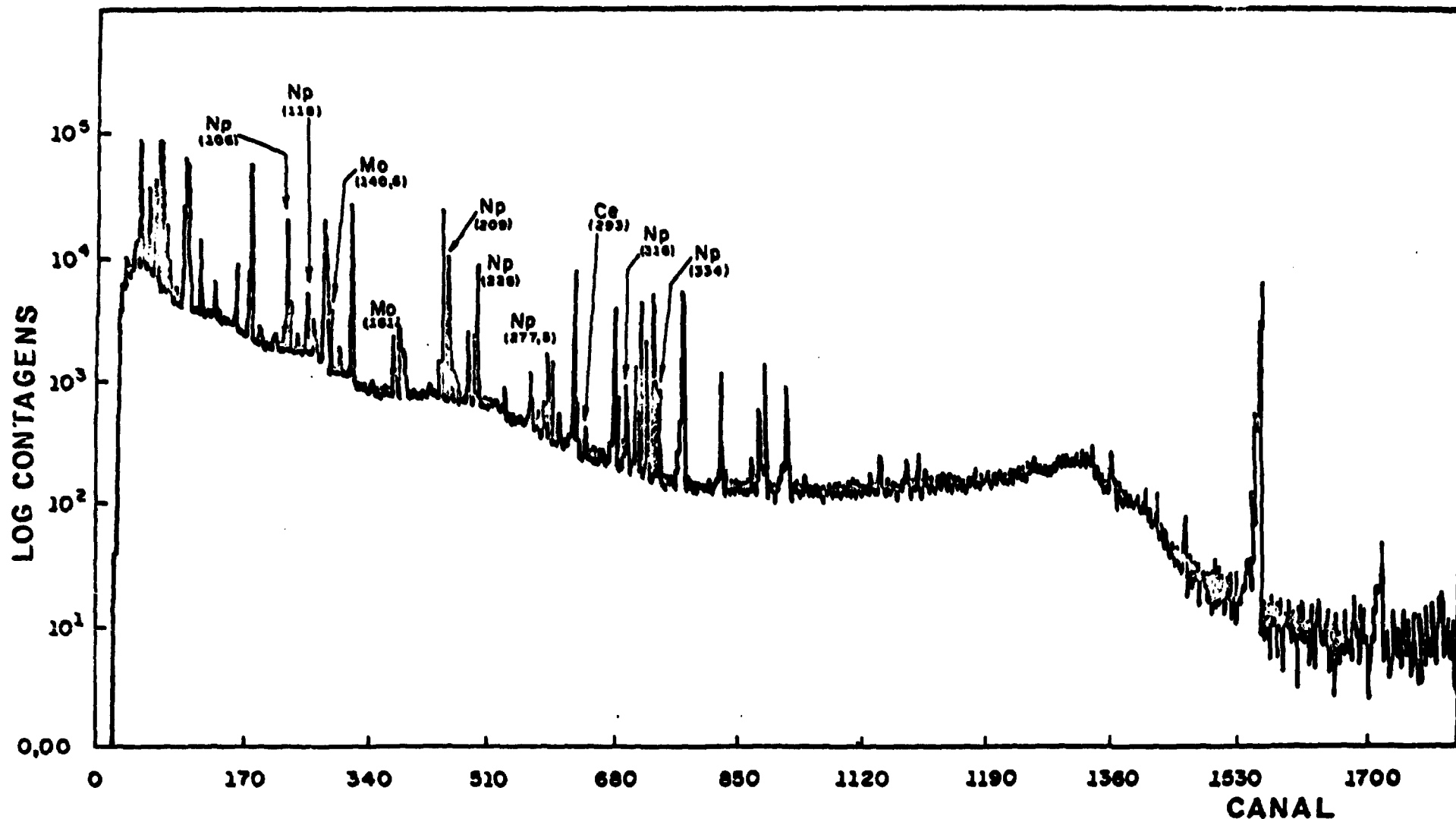


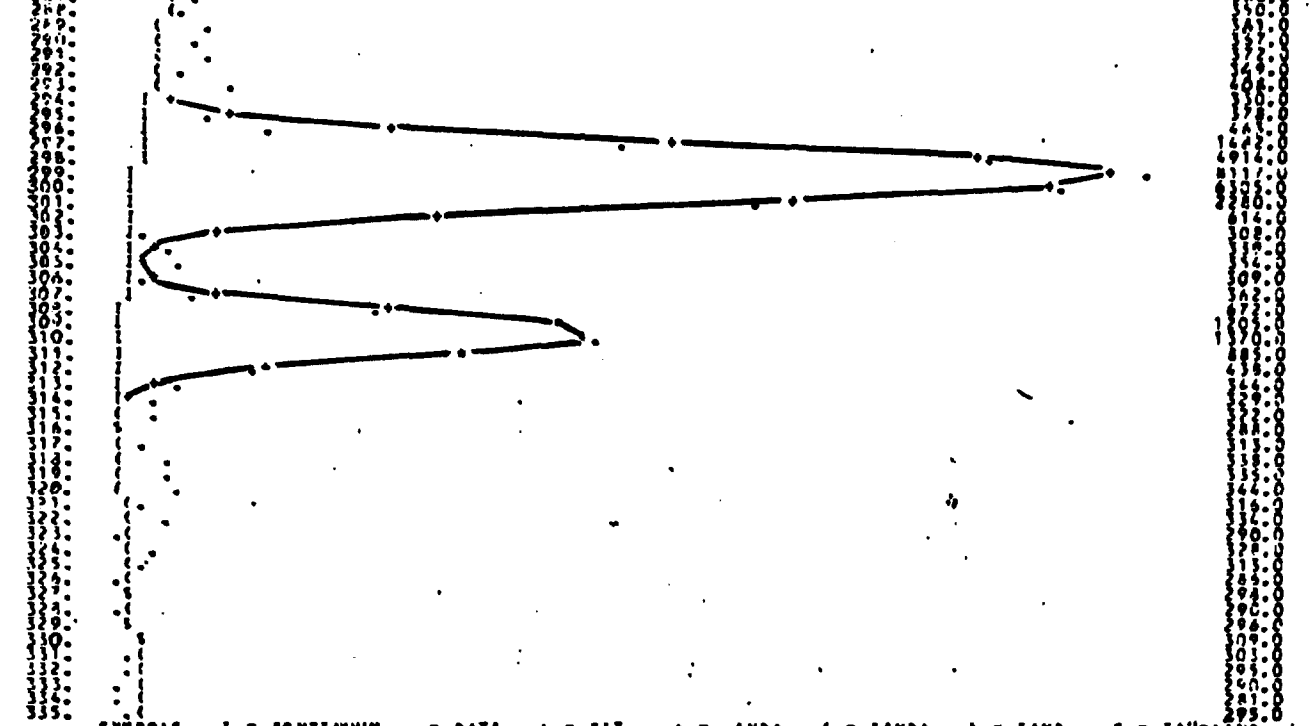
Figura III.3 - Espectro de energias (keV) dos raios gama relativo ao padrão de urânio enriquecido a 3,3%, utilizado nos cálculos das razões isotópicas. Tempo de resfriamento: 10 dias; Tempo de contagem: 30 minutos.

Figura III.4 - Espectro de energias dos raios gama obtido pelo código SAMPO, relativo ao produto de fissão ⁹⁹Mo, E_γ = 140KeV, Amostra 2, Lote 3.

FITTING INTERVAL = 299.7146 309.7146
 LINEAR LSS PARAM. = CONT. SLOPE CONT. PARAB. PEAK CHANNELS = 299 309 322
 CONT. SLOPE CONT. PARAB. PEAK HEIGHTS = 0.4230+05 5.340+05 -0.7760+01 -0.7310+01 0.3310+01 0.2990+03 0.8020+03 -0.6340+01

DEEP CHANNEL 322 = SINCE PEAK CURS NEGATIVE = -0.6340+01
 FITTING PARAMETERS = CONT. SLOPE CONT. SLOPE CONT. PARAB. PEAK HEIGHT PEAK CENTR. PEAK HEIGHT PEAK CENTR.
 INITIAL GUESSES = 0.3400+03 -0.7760+00 -0.7310+01 0.3310+01 0.2990+03 0.8020+03 0.3090+03
 INITIAL F OR CHISQR = 0.1230+05 0.1340+01 0.1500+02 -0.1530-13 -0.1070+05 0.6190-07 -0.1080+04
 INITIAL GRADIENT = 0.1220+00 0.1340+01 0.1500+02 -0.1530-13 -0.1070+05 0.6190-07 -0.1080+04
 FIRST (CHECK) = 0.4400+03
 XBEST (CHECK) = 0.2990+03 -0.3970+00 0.6110+01 0.7250+04 0.2990+03 0.1080+04 0.3100+03
 FINAL GRADIENT = 0.3420-04 0.1430-05 -0.7890-05 -0.1930-09 0.1510-05 0.3580-08 0.2030-06

CHAN YMIN = 0.2010+03 SEMILOGARITHMIC SCALE YMAX = 0.8120+04



SYMBOLS I = CONTINUUM + = DATA * = AND+ (= IAND+) = IAND. S = IAND+AND.
 SUNDATA = 0.265100+05 SUMCALC = 0.255560+05

RESULTS FROM THE ABOVE FIT. BE CRITICAL WITH THE ERROR ESTIMATES
 REJECT IF CHISQUARE = 0.4590+03 OR SIGMA = 3.309 IS UNACCEPTABLE. CHECK PLOT FOR MISSING PEAKS

CHANNEL	FIT-ERR-CH	ENERGY-KEV	CAL-ERR-KEV	EN-ERR-REV	AREA-COUNTS	FIT-ERR-PC	INTENS-COUNT	CAL-ERR-PC	INT-ERR-
299.1474	0.0196	140.4822	0.1000	0.1004	0.22250+05	1.6789	0.22250+05	0.0000	1.6789
309.7146	0.0689	145.4517	0.1000	0.1051	0.33090+04	5.1742	0.33090+04	0.0000	5.1742

III.10 - DETERMINAÇÃO DA RAZÃO $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ NAS AMOSTRAS:

Descreve-se aqui o procedimento utilizado para a obtenção das razões $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, que serão introduzidas na eq. II.15 para a determinação do enriquecimento em ^{235}U .

Antecedendo-se a esta determinação, foi realizado um ensaio prévio de toda a metodologia, desde a escolha do tempo de irradiação, massa a ser pesada, etc., como descrito anteriormente, até a escolha dos picos, que seriam considerados nesta análise. Os picos escolhidos foram os que possuíam melhor estatística de contagem. Este ensaio foi realizado no I.P.E.N. .

Através do espectro obtido pelo código SAMPO, selecionou-se os picos de interesse: aqueles que estivessem bem resolvidos e "limpos", além do critério mencionado acima. Desta maneira, os erros relativos às determinações das áreas eram menores.

Os picos analisados são oriundos das reações de captura do ^{238}U , originando o ^{239}Np , e da reação de fissão do ^{235}U originando diversos produtos de fissão de energias distintas, mostrados na Tabela II.2 no Capítulo II. Os picos selecionados foram os que possuíam as seguintes energias : (4, 25, 26, 27, 35)

^{239}Np ————— (106; 118; 209; 228; 277,9; 316; 334) KeV

P.F. ————— (140,6; 293; 530; 668; 743; 773) KeV

As áreas dos picos são corrigidas ao tempo zero, ou seja, no momento em que foi encerrada a irradiação segundo a equação II.8. Através destas áreas corrigidas, procedeu-se aos cálculos das razões isotópicas, através da eq.

II.12 e de seus respectivos erros, eq. III.3.

Combinando-se as áreas de todos os picos do ^{239}Np com as dos picos dos produtos de fissão, foram obtidas de 35 a 42 razões isotópicas com seus respectivos erros para cada amostra. Para se determinar o valor da razão isotópica relativo a uma amostra, calculou-se a média das razões e obteve-se seu respectivo erro.

O procedimento de utilizar padrões com diferentes enriquecimentos para ajuste das curvas de calibração⁽²⁶⁾, com o objetivo de corrigir e estimar, com maior precisão, os valores das razões isotópicas das amostras, é bastante utilizado para a determinação do enriquecimento. Neste trabalho, não foi possível fazer este ajuste das curvas, devido à falta de padrões. Utilizou-se somente um padrão enriquecido, cujo valor era da mesma ordem de grandeza do valor esperado das amostras, o que tornou possível a comparação direta entre as razões do padrão e das amostras. Resalva-se que o enriquecimento do padrão fora determinado por espectrometria de massa, Tabela III.1, com precisão da ordem de 0,5%⁽⁴⁰⁾, e que este valor foi incluído no cálculo da propagação de erros, tendo-se assim considerado uma incerteza de 0,5% no cálculo das amostras.

Os resultados encontram-se nas tabelas do Capítulo IV.

III.11 - ERROS NA A.A.N.I⁽⁹⁾;

III.11.1 - Erros Sistemáticos:

Na análise por ativação temos como fontes de erros sistemáticos: as diferenças das abundâncias isotópicas e

do fluxo neutrônico entre amostras e padrões, reações interferentes, diferença da eficiência de contagem, tempo morto e, erros no procedimento analítico.

Como o método aqui utilizado é o comparativo, as abundâncias isotópicas dos padrões devem ser próximas às das amostras analisadas para que os erros sejam minimizados, caso contrário, não se dispõe de uma relação linear que satisfaça à comparação.

Além disso, as amostras e padrões devem ser irradiadas simultaneamente, e o mais próximo possível para que o fluxo neutrônico seja o mesmo como citado anteriormente, devido ao fato do método de análise ser comparativo em que qualquer diferença no fluxo acarreta numa análise errônea.

Diferenças no fluxo constituem a maior causa de erros sistemáticos⁽⁹⁾.

Na medida da atividade, amostras e padrão devem ser contados nas mesmas condições geométricas, para que a eficiência de contagem seja a mesma.

Cutra fonte de erro sistemático é o tempo morto; as taxas de contagem devem ser corrigidas usando este parâmetro como já foi citado anteriormente. Assim, deve-se conhecer o tempo morto do sistema espectrométrico que depende do tempo morto do detector, da constante de tempo do amplificador, dos circuitos de formação dos pulsos, e do contador de pulsos. O multicanal aqui utilizado faz automaticamente esta correção, como citado anteriormente.

III.11.2 - Erros Randômicos:

Os erros randômicos resultam das incertezas instru-

mentais⁽⁴¹⁾, e podem ser minimizados utilizando-se instrumentos de medidas mais precisos. Também se originam das flutuações estatísticas de um número de contagens finitas, que podem ser reduzidos aumentando-se o número de contagens.

Erros randômicos ocorrem ainda quando as amostras e padrões são contados sob os mesmos parâmetros geométricos, obtendo-se uma taxa de contagem bem próxima, caso em que, uma variação no ganho pode introduzir erros⁽⁹⁾.

III.12 - PROPAGAÇÃO DE ERROS:

Quando se deseja determinar as incertezas (erros) associadas a um parâmetro que é função de duas ou mais variáveis como, por exemplo, a razão isotópica, em que cada membro tem uma incerteza associada, utiliza-se a equação de propagação de erros (34,37).

Na análise por ativação deve-se considerar⁽⁹⁾ a seguinte equação:

$$\sigma^2 (\%)_T = \sigma (\%)^2 (\text{amostra}) + \sigma (\%)^2 (\text{irrad.}) + \sigma (\%)^2 (\text{t.q.}) + \sigma (\%) (\text{cont.}) \quad (\text{III.1})$$

Para o procedimento desenvolvido, considera-se que:

$\sigma^2 (\%)_T$ = erros associados ao método da análise por ativação.

$\sigma^2 (\%) (\text{t.q.})$ = erros no tratamento químico ≈ 0 , pois o método utilizado é não destrutivo.

$\sigma^2 (\%) (\text{amostra})$ = erros relativos à quantidade de amostra utilizada. Neste caso, considera-se desprezível, devido à massa ser de 5mg, pesada numa balança cuja reprodutibilidade

É de 0,01 mg .

σ^2 (%) (irrad.) = erros devido à irradiação. Este é muito pequeno, pelo fato de ter-se irradiado padrão e amostra ao mesmo tempo, e no mesmo fluxo neutrônico.

σ^2 (%) (cont.) = erros nas contagens estatísticas.

Então :

$$\sigma^2$$
 (%) (T) = σ^2 (%) (cont.) (III.2)

Os erros associados à análise por ativação estão diretamente associados às contagens estatísticas, uma vez mantidas as seguintes condições operacionais:

- geometria de contagem constante durante todo o procedimento;
- temperatura e umidade da sala de instrumentação nuclear são controladas, evitando-se flutuações na eletrônica e no ganho e, tempo morto utilizado menor que 10%.

O σ^2 (%) (cont.), calculado diretamente pelo código SAMPO é estabelecido como o erro experimental da técnica de análise por ativação neutrônica.

No caso do cálculo das razões isotópicas, fez-se a propagação de erros ^(34,37) através da equação II.12, obtendo-se:

$$\sigma_{5a} = E_c \left\{ (I^2 + J^2 + K^2) + X^2 (I^2 + J^2 + C^2) + Y^2 (L^2 + M^2) \frac{1}{(X+Y)^2} \right\}^{1/2} \quad (III.3)$$

E_c = enriquecimento calculado no experimento (equação II.12)

$$X = \frac{C_2 A_2}{2.5x^{8p}}$$

$$Y = A_{5x} A_{8p}$$

$$I = (\sigma_{A_{5x}}/A_{5x})$$

$$J = (\sigma_{A_{8p}}/A_{8p})$$

$$K = (\sigma_{c1}/c1) = 0,005^{(40)}$$

$$C = (\sigma_{c2}/c2) = 0,005^{(40)}$$

$$L = (\sigma_{A_{8x}}/A_{8x})$$

$$M = (\sigma_{A_{5p}}/A_{5p})$$

A = contagens relativas às áreas dos picos medidos e fornecidos pelo código SAMPO.

σ_A = erros relativos dos picos medidos. Calculado pelo código SAMPO.

Índices: 5 e 8 = relativos aos produtos de fissão e ao ^{239}Np , respectivamente.

p e x = relativos ao padrão e amostra, respectivamente.

Assim, obteve-se para cada razão, o seu erro associado.

III.13 - MÉDIA, DESVIO PADRÃO, ERRO PADRÃO^(41,42):

Após terem sido obtidas de 35 a 42 razões isotópicas relativas a cada amostra, necessitou-se calcular:

- o valor mais representativo, no caso a média (\bar{x});
- o desvio padrão, definido como uma medida da dispersão absoluta dos valores em torno da média (σ_x);
- o desvio padrão da média ou erro padrão que é uma estimativa da incerteza na determinação da média ($\sigma_{\bar{x}}$). Esses parâmetros são definidos pelas seguintes equações:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (\text{III.4})$$

$$\sigma_x = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1} \right\}^{1/2} \quad (\text{III.5})$$

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{N}} \quad (\text{III.6})$$

Onde:

\bar{x} = média da amostra

σ_x = desvio padrão da amostra

$\sigma_{\bar{x}}$ = desvio padrão da média ou erro padrão da média.

x_i = valor de cada ítem da amostra

N = número de ítems

III.14 - A ESTATÍSTICA DA REDISTRIBUIÇÃO- "BOOTSTRAP"^(5,14,43)

Numa amostragem em que a distribuição da população original é desconhecida, não se sabe que tipo de tratamento deve ser aplicado para obter todas as informações desejadas. Por não ser possível definir a distribuição em função de parâmetros tais como média, desvio padrão, etc., ela é dita como sendo uma distribuição não paramétrica.

Quando a amostragem é muito pequena em relação à sua população, as estimativas dos parâmetros não são suficientemente precisas devido à falta de um maior número de dados. O "Bootstrap"⁽¹⁴⁾ é uma técnica de amostragem "não experimental" que capacita o pesquisador a solucionar estes problemas.

O processo de amostragem é feito com ajuda de um computador através do algoritmo abaixo apresentado. É uma

forma de, pelo aumento de dados, obter uma distribuição e por conseguinte torná-la paramétrica.

I - Com um gerador de números randômicos ou aleatórios extrai-se amostras aleatoriamente, n vezes, onde n é o tamanho da amostra original.

$$X_{(1)}, X_{(2)} \dots X_{(n)} \longrightarrow X^*_{(1)}, X^*_{(2)} \dots X^*_{(n)}$$

II - Após a escolha, faz-se a estatística de interesse, neste caso, a média.

III - Repetindo-se por B vezes as etapas I e II, calcula-se a média das médias (grande média) obtidas nas etapas I e II com seu respectivo erro padrão, ou seja, o erro padrão "Bootstrap".

$$\sigma_B = \sqrt{\frac{\sum_{b=1}^B (X^*(b) - \bar{X}^*(.))^2}{B - 1}} \quad (III.7)$$

$$\bar{X}^*(.) = \frac{\sum_{b=1}^B X^*(b)}{B} \quad (III.8)$$

Onde:

σ_B = estimativa "Bootstrap" do erro padrão

$X^*(b)$ = valor de cada item da amostra "Bootstrap"

$\bar{X}^*(.)$ = média da amostra "Bootstrap"

B = número de repetições "Bootstrap".

Observa-se que nas etapas I e II ocorre a redistribuição

buição dos dados de origem, modelando-os numa distribuição gaussiana conhecida, paramétrica, podendo neste caso aplicar a estatística de interesse.

Também, por esta técnica, avalia-se a precisão do estimador desejado. Neste caso, o estimador é a média, e a precisão é dada através do erro padrão "Bootstrap", eq. III.7.

Quando $B \rightarrow \infty$ o erro padrão "Bootstrap" tende a um intervalo de valores constantes, no caso, ao erro padrão estimado, eq. III.6. O erro padrão mede a precisão estatística e é utilizado para fornecer o intervalo de confiança dos parâmetros estatísticos desejados.

A técnica "Bootstrap" é utilizada em várias aplicações, como por exemplo em coeficientes de correlação e em estimadores mais complicados.

Aplicou-se esta técnica com o intuito de se encontrar um valor de enriquecimento médio representativo dos lotes, através das 10 amostras analisadas, escolhidas aleatoriamente, tanto no processo de amostragem quanto na escolha randômica. O número de repetições não precisa ser muito alto. Neste caso, o limite considerado para B, foi em torno de 500, em que tanto as médias quanto os erros padrão começaram a ficar constantes.

O comportamento dos dados após as B repetições é praticamente igual tanto para a média quanto para o erro padrão "Bootstrap". A figura III.5 mostra esse comportamento para a média, verificando-se que está convergindo rapidamente para um valor constante.

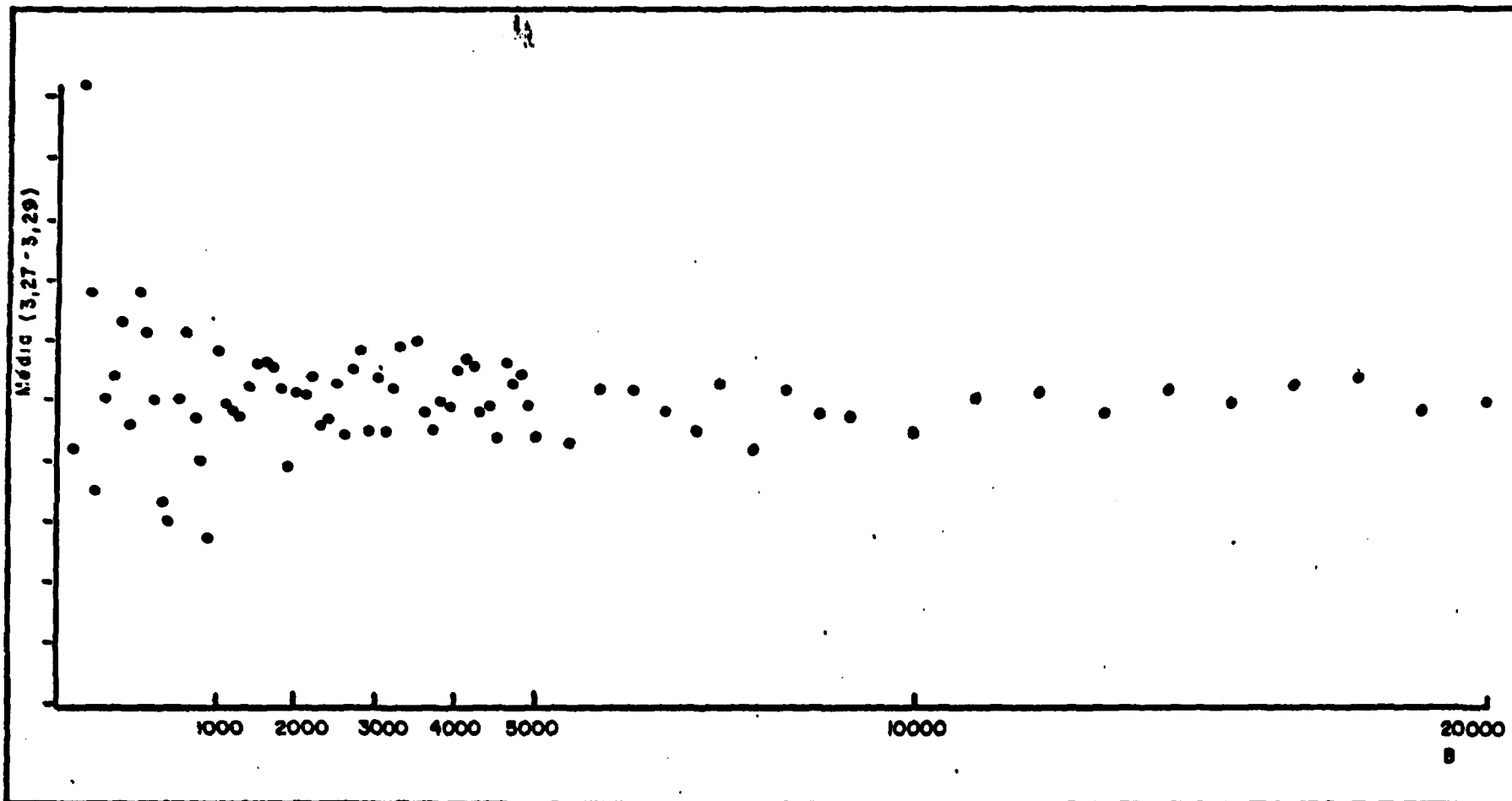


Figura III.5 - Resultados do tratamento estatístico "Bootstrap" relativas às médias, onde o B é o número de repetições. Lote nº 7.

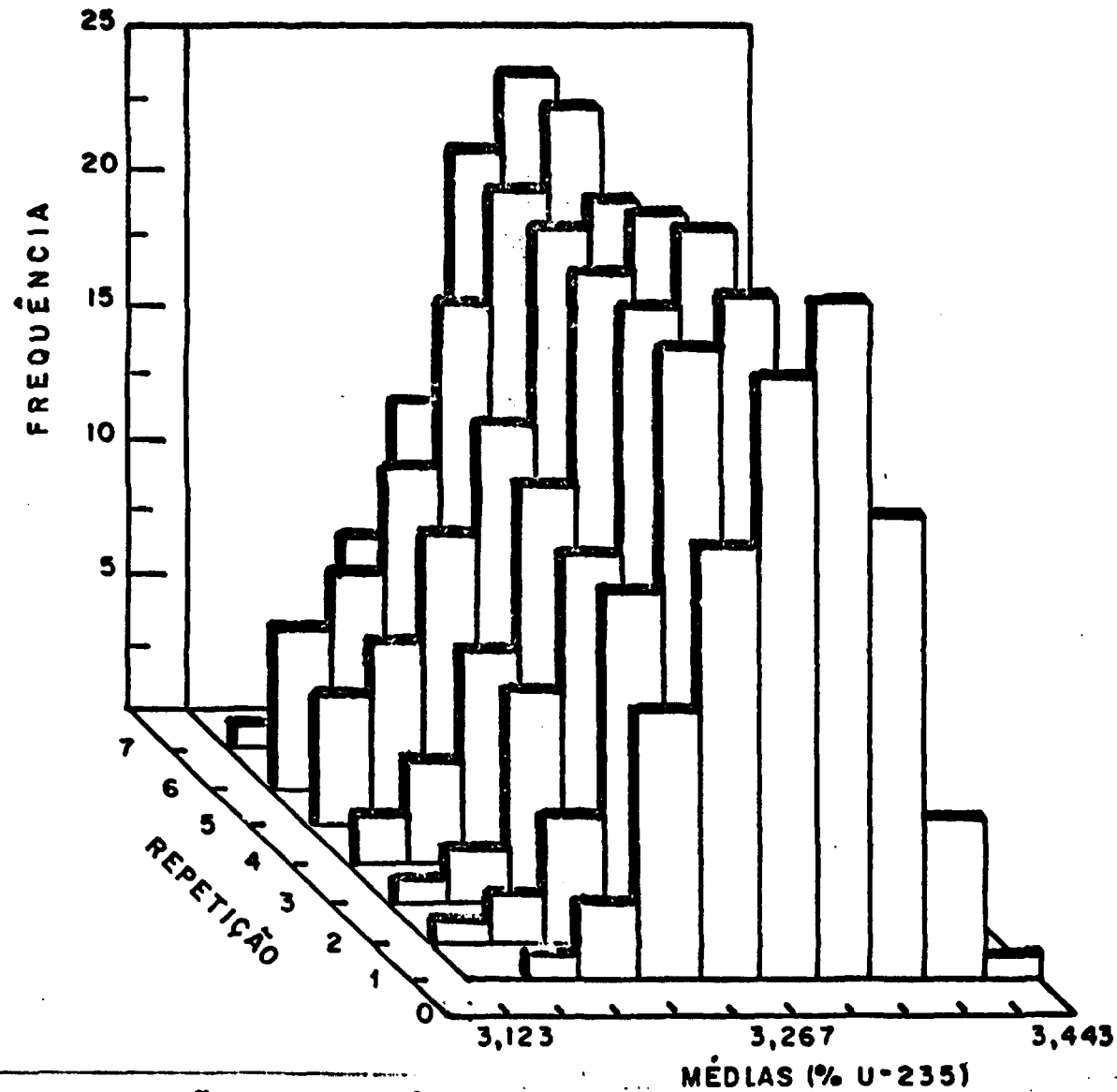


Figura III.6 - Distribuições de frequência obtidas de uma mesma amostra, através dos números aleatórios, utilizando o mesmo número de repetições B. Este tratamento dos dados é denominado de "total".

A figura III.6 mostra, a título de exemplo, distribuições obtidas de uma mesma amostra utilizando-se números aleatórios, as quais foram determinadas repetindo-se por 7 vezes o mesmo Bootstrap. Estas repetições são denominadas de "trial" e através destas fez-se um estudo do valor de B aceitável, cujo critério foi a constância das variações das médias e de seus erros padrão.

Após o tratamento estatístico "Bootstrap", que possibilita a simulação de uma amostragem grande de valores, analisou-se teoricamente os elementos combustíveis através dos resultados dos valores do enriquecimento obtidos dos lotes de pastilhas de UO_2 . Estes resultados estão resumidos na Tabela IV.9.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os seguintes resultados:

- enriquecimento em ^{235}U determinado para cada amostra e lote pelo método A.A.N.I.
- as médias dos valores de enriquecimento para cada lote determinadas com a aplicação da técnica estatística "Bootstrap" (5).
- comparação das médias obtidas em cada lote com resultados experimentais determinados pelo método N.C.C. (6) e pelo fabricante (8).

IV.1 - RESULTADOS:

As tabelas a seguir apresentam os resultados relativos ao trabalho realizado. Todos os valores estão em % peso de ^{235}U .

Tabela IV.1 - Resultados da determinação da abundância isotópica do ^{235}U , ϵ em peso, a partir das razões isotópicas, nas pastilhas de UO_2 pertencentes ao lote 1, pelo método da A.A.N.I.

Amostras	Enriquecimento E_1	Erro Padrão σ_{E_1}
1	3,44	0,02
2	3,32	0,02
3	3,25	0,04
4	3,31	0,02
5	3,33	0,02
6	3,26	0,03
7	3,50	0,02
8	3,28	0,03
9	3,27	0,02
10	3,30	0,03

Tabela IV.2 - Resultados da determinação da abundância isotópica do ^{235}U % em peso, a partir das razões isotópicas nas pastilhas de UO_2 pertencentes do lote 3 , pelo método da A.A.N.I. .

Amostra	Enriquecimento E_i	Erro Padrão ΔE_i
1	3,30	0,02
2	3,27	0,02
3	3,18	0,02
4	3,22	0,03
5	3,75	0,04
6	3,36	0,03
7	2,62	0,06
8	3,20	0,02
9	3,44	0,05
10	3,22	0,04

Tabela IV.3 - Resultados da determinação da abundância isotópica do ^{235}U , em % peso, a partir das razões isotópicas, nas pastilhas de UO_2 pertencentes ao lote 4, pelo método da A.A.N.I.

Amostra	Enriquecimento E_i	Erro Padrão σ_{E_i}
1	3,15	0,01
2	3,16	0,01
3	2,87	0,02
4	3,06	0,01
5	2,89	0,02
6	2,84	0,03
7	2,97	0,01
8	3,11	0,02
9	3,07	0,01
10	2,95	0,02

Tabela IV.4 - Resultados da determinação da abundância isotópica do ^{235}U , % em peso, a partir das razões isotópicas nas pastilhas de UO_2 pertencentes ao lote 5 , pelo método da A.A.N.I. .

Amostras	Enriquecimento E_i	Erro Padrão σ_{E_i}
1	3,21	0,03
2	2,75	0,04
3	2,76	0,04
4	3,15	0,03
5	3,16	0,04
6	3,51	0,05
7	3,15	0,04
8	2,90	0,03
9	2,94	0,04
10	3,10	0,04

Tabela IV.5 - Resultados da determinação da abundância isotópica do ^{235}U , % em peso, a partir das razões isotópicas, nas pastilhas de UO_2 , pertencentes ao lote 7, pelo método da A.A.N.I..

Amostras	Enriquecimento E_i	Erro Padrão ΔE_i
1	3,19	0,01
2	3,30	0,02
3	3,05	0,02
4	3,36	0,02
5	3,38	0,02
6	3,35	0,02
7	3,02	0,02
8	3,27	0,03
9	3,54	0,02
10	3,32	0,02

Tabela IV.6 - Tratamento estatístico dos resultados experimentais relativos às Tabelas IV. 1 a IV.5 .

Lote	Enriquecimento		Erro padrão (\sqrt{E})	C.V. (%)
	Declarado	Medido		
1	3,30	3,33	0,03	2,04
3	3,30	3,26	0,09	6,24
4	3,29	3,01	0,04	3,00
5	3,28	3,06	0,07	5,17
7	3,28	3,28	0,05	3,45

*C.V. = Coeficiente de variação (nível de confiança = 95%)

$t_9 = 2,26$ (42)

Tabela IV.7 - Resultados do teste de homogeneidade ... relativos às pastilhas de UO_2 enriquecidas, pertencentes ao lote 3.

PASTILHA Nº 1		PASTILHA Nº 2	
nº	Enriquecimento \pm Erro Padrão $E \pm \sqrt{E}$	nº	Enriquecimento \pm Erro Padrão $E \pm \sqrt{E}$
1	3,08 \pm 0,02	1	3,30 \pm 0,01
2	3,19 \pm 0,01	2	3,58 \pm 0,03
3	3,24 \pm 0,02	3	4,31 \pm 0,07
4	3,39 \pm 0,02	4	3,58 \pm 0,02
5	3,37 \pm 0,02	5	3,14 \pm 0,01
6	3,27 \pm 0,02	6	3,74 \pm 0,03
$E \pm \sqrt{E}$	3,26 \pm 0,05	$\bar{E} \pm \sqrt{E}$	3,61 \pm 0,17
C.V. (%)	3,94	C.V. (%)	12,10

* C.V. = Coeficiente de Variação (nível de confiança = 95%)

$$T_5 = 2,57 \quad (42)$$

Tabela IV.8 - Comparação entre os resultados experimentais após o tratamento "Bootstrap" e os valores declarados pela R.B.U.

Lote	Valores declarados		Valores experimentais com "Bootstrap"		Erro relativo entre Bootstrap e os valores declarados
	E	C.V.	$E \pm \sqrt{E}$	C.V. (%)	
1	3,30	0,02	3,33 \pm 0,02	1,18	+ 0,91
3	3,30	0,02	3,26 \pm 0,08	4,81	- 1,21
4	3,29	0,02	3,01 \pm 0,04	2,60	- 8,51
5	3,28	0,02	3,06 \pm 0,07	4,48	- 6,71
7	3,29	0,02	3,28 \pm 0,05	2,99	- 0,30

* C.V. = Coeficiente de Variação (nível de confiança = 95%)

E = Enriquecimento

\sqrt{E} = Erro Padrão

$t_{\alpha} = 1,96^{(42)}$

Tabela IV.9 - Valores do enriquecimento declarados pelo fabricante, medidos pela técnica de coincidência dos neutrons (N.C.C.) ⁽⁶⁾ e calculados a partir dos resultados do Bootstrap, relativos aos elementos combustíveis contendo as pastilhas dos lotes analisados.

Elemento Combustível (referência)	Enriquecimento (% peso)		
	Fabricante	N.C.C.	Bootstrap
KWU-1	3,30	3,30	3,25
KWU-2	3,30	3,30	3,26
KWU-3	3,30	3,25	3,26
KWU-4	3,30	3,34	3,28
KWU-5	3,30	3,30	3,32
KWU-6	3,30	3,31	3,33
KWU-16	3,29	3,25	3,01
KWU-20	3,28	3,30	3,06
KWU-21	3,28	3,35	3,06
KWU-28	3,29	3,33	3,28

07

Continuação da Tabela IV.9

Elemento Combustível (referência)	Enriquecimento (% peso)		
	Fabricante	N.C.C.	Bootstrap
Média	3,29	3,30	3,21 ± 0,04
C.V. (%)	0,02	1,49	2,66
erro relativo médio (%)	-	0,30	-2,43

Tabela IV.10 - Composição em número de varetas de cada elemento combustível

Elemento Combustível (referência)	Varetas de Combustível (lote)
KWU - 1	235 (3)
KWU - 2	235 (3)
KWU - 3	235 (3)
KWU - 4	117 (3), 58 (1)
KWU - 5	27 (3), 208 (1)
KWU - 6	8 (3), 227 (1)
KWU - 16	235 (4)
KWU - 20	22 (4), 213 (5)
KWU - 21	8 (4), 227 (5)
KWU - 28	235 (7)

IV. 2 - DISCUSSÃO:

IV.2.1 - O Enriquecimento das Pastilhas de UO₂:

Na análise de espectros através do código SAMPO⁽³⁹⁾, durante a escolha dos melhores picos para os cálculos das razões, verificou-se primeiramente, que o pico de energia 106 keV é acompanhado do pico de energia 103,2 keV, ambos oriundos do ²³⁹Np. Estes picos foram separados e resolvidos pela modelagem SAMPO, com uma precisão da ordem de 2%, sendo assim possível a inclusão do pico de 106 keV nas determinações das razões.

Os picos menos intensos, cujas energias são de 118,316 e 334 keV também foram utilizados nesta determinação, devido à suficiente detecção bem como uma boa modelagem através do código SAMPO.

Embora o pico relativo ao produto de fissão ⁹⁹Mo (140 keV) oriundo do ²³⁵U, apresentar-se com interferência do ⁵⁹Fe (142,4 keV), esta não é significativa já que este pico é intenso e a quantidade de impureza pequena, tabela III.2, comparado à quantidade de ²³⁵U.

Na tabela IV.1, referente ao lote 1, verifica-se que os resultados de enriquecimento para as amostras de pastilhas de UO₂, estão consistentes, ou seja, os dados estão dentro de um intervalo de variação pequeno, no caso, $\Delta = 0,25$ (%). Os erros associados a cada determinação também são pequenos, obtendo-se uma incerteza de 2% a cada medida, dentro de um intervalo de confiança de 95%.

Na tabela IV.2, referente ao lote 3, observa-se que os resultados estão dispersos, devido ao intervalo entre

os valores ser relativamente grande, no caso, $\Delta = 1,13$ (%). Este fato se deve à possível heterogeneidade da amostra do lote nº 3 que será explicado posteriormente. Procedeu-se, também, à verificação de todas as etapas antecedentes aos cálculos, como a modelagem através do código SAMPO, etc. e verificou-se que o problema era da amostragem. Neste caso, os erros associados a cada determinação foram relativamente pequenos, mas em algumas amostras a incerteza chegou em torno de 4%.

Com relação à tabela IV.3, referente ao lote 4, verificou-se que os resultados estão consistentes, mas um pouco abaixo do valor esperado, cujo valor é 3,29 (%). O intervalo de variação entre os valores não é grande, sendo $\Delta = 0,32$ (%). As incertezas associadas a cada resultado são da ordem de 2%.

Na tabela IV.4, referente ao lote 5, observa-se que o valor do enriquecimento correspondente à amostra 6, encontra-se acima dos demais, aumentando assim o intervalo de variação entre os valores aqui obtidos, sendo $\Delta = 0,76$ (%). Este intervalo está um pouco acima do esperado. Quanto às incertezas associadas a cada determinação, verifica-se que são da ordem de 2,5%, dentro de um intervalo de confiança de 95%.

Na tabela IV.5, referente ao lote 7, verifica-se que os resultados estão consistentes entre si, e o intervalo de variação entre os valores são de $\Delta = 0,52$ (%). Neste caso, verifica-se também, que a incerteza associada a cada resultado é pequena, da ordem de 1,5%.

Neste trabalho, como foi explicado anteriormente, considerou-se um nível de confiança de 95% (2σ), na análise dos resultados. Sintetizando a discussão acima com respeito aos resultados dos lotes de pastilhas de UO_2 , verificou-se que os que possuem maior variação nos resultados são os lotes 3 e 5.

Na tabela IV.6, encontram-se os resultados das médias com seus respectivos erros, e os coeficientes de variação para os dados experimentais dos lotes analisados, verificando-se que para os lotes 3 e 5 este coeficiente é maior, ou seja, a precisão é menor devido à maior variação dos resultados experimentais das amostras, como observado anteriormente.

Nesta análise, não foi realizado nenhum teste do tipo "outlier", pois se fez, primeiramente, um teste de homogeneidade, tabela IV.7, utilizando-se o lote 3. Os resultados deste mostram que os valores de enriquecimento ao longo da pastilha podem variar dentro de um intervalo de aproximadamente $\Delta = 1,17$ (%), relativo à pastilha de nº 2, em que as incertezas associadas a cada resultado chegam até 3%. De qualquer forma, foi aplicado nestes resultados o teste "outlier"⁽⁴⁵⁾, e verificou-se que nenhum valor foi desprezado, em ambas as pastilhas (1 e 2).

Não se pode confirmar a heterogeneidade das pastilhas por não se ter o desvio crítico do enriquecimento especificado pelo fabricante. Sabe-se que, anteriormente ao processo da fabricação das pastilhas, o pó de UO_2 enriquecido é oriundo de misturas de vários lotes cujos enriquecimentos são aproximados. A determinação do enriquecimento tanto

do pó de UO_2 quanto das pastilhas é realizado através da espectrometria gama passiva, pela R.B.U. (8), onde grande quantidade de material é analisado simultaneamente, sem a preocupação da análise minuciosa, onde pequenas quantidades de amostra, da ordem de miligramas, poderiam ser analisadas e comparadas. Desta maneira, se a amostra é grande, a radiação que chega ao detector determina o enriquecimento médio pertencente àquele volume de amostra.

Não se deve esquecer que a heterogeneidade da amostra é um parâmetro relevante como fonte de erros randômicos, afetando diretamente a precisão das medidas (44).

Neste trabalho, não foi possível o uso de padrões com diferentes enriquecimentos para a construção das curvas de calibração (4,22,23,25), impossibilitando, assim, a correção das razões. Também, não foi utilizado o teste "outlier". Estes pontos devem ser levados em conta ao se fazer a comparação dos resultados aqui obtidos com os de outros autores. A exatidão e precisão encontrados neste trabalho foram de 3% e 4%, respectivamente, sendo da mesma ordem de grandeza dos autores (4, 22, 24,26) já citados, por exemplo, Franá (27), que encontrou uma precisão e exatidão da ordem de 5% e 5 - 10%, respectivamente.

A precisão e exatidão alcançadas neste trabalho podem ser melhoradas nas seguintes condições:

- Usar um tempo de resfriamento menor, no caso, 24 horas;
- O arranjo experimental deve situar-se próximo ao reator onde são realizadas as irradiações.

IV.2.2 - Obtenção do Enriquecimento pelo "Bootstrap":

Os resultados dos lotes de pastilhas de UO_2 referentes às tabelas IV.1 a IV.5 foram avaliados através da estatística "Bootstrap", que estão resumidos na Tabela IV.8. Este método, como já foi citado anteriormente, faz a redistribuição dos dados amostrais, através de B repetições.

Ao se trabalhar com números aleatórios em geral, não é possível reproduzir os mesmos resultados, mesmo assim, repetindo-se várias vezes esta técnica, obteve-se as mesmas curvas e intervalos de variação tanto das médias, quanto dos erros padrão.

Comparando-se as tabelas IV.8 e IV.6, verifica-se que os erros padrão obtidos são praticamente iguais, variando somente na última casa decimal nos lotes 1 e 3. Para os valores das médias, encontrou-se os mesmos resultados. Como este método também é aplicado para estimar o erro padrão de uma amostragem, os resultados obtidos estão plenamente consistentes com os da experiência.

Pelo fato do número de repetições ter sido grande, o valor de "t" de Student, nos cálculos dos coeficientes de variação foi menor e, obteve-se, assim, maior precisão média nos resultados finais, passando de 4% (tabela IV.6) para 3,2% (tabela IV.8).

Verifica-se na tabela IV.8, que os valores dos coeficientes de variação declarados pelo fabricante, são pequenos (0,02%). Visto que a técnica de espectrometria gama passiva, utilizando-se detectores de $NaI(Tl)$ empregado pelo fabricante à determinação de enriquecimento ⁽⁴⁶⁾, possui

uma menor precisão ($\approx 1-3\%$), conclui-se que o pequeno coeficiente de variação declarado tem origem no grande número de amostras consideradas.

IV.2.3 - Os Elementos Combustíveis:

Após o tratamento "Bootstrap", obteve-se uma análise teórica para os elementos combustíveis, tabela IV.9, através dos valores de enriquecimento obtidos dos lotes de pastilhas de UO_2 , tabela IV.8.

Alguns elementos combustíveis, possuíam mais de um lote em seu interior, como especificado na tabela IV.10, necessitando-se fazer a combinação entre eles.

Na tabela IV.9, resumem-se, também, os valores de enriquecimento declarados pelo operador, no caso, o fabricante, e pelo método N.C.C.. Verifica-se que os resultados obtidos neste trabalho, para alguns elementos, estão abaixo dos valores fornecidos pelo fabricante e pelo método N.C.C..

O erro relativo médio obtido foi da ordem de $-2,4\%$, relativo aos valores do fabricante. Comparando-se os resultados dos elementos individuais, os erros relativos variam entre $0,2$ a $8,5\%$. Nos elementos constituídos pelos lotes cujos resultados de enriquecimento foram mais baixos, KWU-16,20 e -21, verificam-se os maiores erros relativos.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

- Os valores encontrados para os lotes de pastilhas analisados, através da A.A.N.I. estão abaixo dos declarados pelo fabricante, exceto para o lote 1. Os enriquecimentos encontrados para os lotes 4 e 5 foram os que apresentaram resultados menores. Assim, a exatidão média obtida neste experimento foi da ordem de 3% em relação ao valor do fabricante e, a precisão média foi da ordem de 4%.

- Através da análise dos elementos combustíveis, tem-se que:

- a) A exatidão das medidas da A.A.N.I. em relação aos valores do fabricante são da ordem de -2,4%;
- b) A exatidão destas em relação aos valores do N.C.C. são da ordem de -2,7%.

- Na determinação do enriquecimento pelo método A.A.N.I., obteve-se para a exatidão e precisão a mesma ordem de grandeza das encontradas em trabalhos anteriores similares.

- Tanto a exatidão quanto a precisão aqui obtidas são menores comparados aos métodos disponíveis (gama passiva e N.C.C.). Desta maneira, o método A.A.N.I. não se mostrou o mais adequado à determinação de enriquecimento para fins de salvaguardas devido, principalmente, às condições experimentais aqui utilizadas.

- A análise estatística aqui proposta, "Bootstrap", forneceu informações baseadas na teoria Normal de amostragem. Quanto aos resultados das médias e dos erros padrão, pode-se afirmar que:

- a) As médias tendem para um intervalo pequeno de variação e que estas convergem para os valores obtidos experimentalmente;
- b) Os valores dos erros padrão, após as B repetições, são praticamente os mesmos que os valores experimentais, obtendo-se assim resultados que condizem com a realidade do experimento.

- O "Bootstrap" é de fácil aplicação e rapidez podendo ser utilizado em um microcomputador. Pela primeira vez esta técnica estatística foi empregada em análise química. Outras aplicações e trabalhos de pesquisa podem ser realizados através da utilização deste simples algoritmo.

APÊNDICE A

O MÉTODO DO COLAR DE COINCIDÊNCIA DE NEUTRONS ^(1,2,6,7)

Considerações Gerais:

O processo da fissão do ^{235}U pode ocorrer espontaneamente, com pequena probabilidade, ou por indução através de uma fonte radioativa emissora de neutrons. Esta pode ser portátil ou ser o próprio reator, como na técnica da análise por ativação. Durante o processo da fissão do ^{235}U , são emitidos, em média, 2 a 3 neutrons. Na técnica de coincidência de neutrons, utiliza-se uma fonte de neutrons Am-Li, termalizados por uma camada de polietileno, para posterior interação com o ^{235}U , componente dos elementos combustíveis, provocando a fissão. Os neutrons da fissão, também são termalizados na camada de polietileno, antes de serem contados, pois os detectores aqui utilizados são para neutrons térmicos.

Os dois a três neutrons emitidos, oriundos da fissão, são detectados e, principalmente contados simultaneamente pela eletrônica através do processo de coincidência dos neutrons. Este, distingue os neutrons da fissão daqueles oriundos das radiações ambientes ou de outras reações, tais como a reação (α, n) , chamadas de randômicas. O circuito eletrônico capaz de fazer esta discriminação, procede à separação através dos diferentes intervalos de tempo para cada detecção, ou seja, os neutrons oriundos de eventos distintos possuem, também, diferentes tempos de detecção. A probabilidade de detecção de mais de um neutron oriundo da mesma fissão, diminui exponencialmente no tempo e, para um neutron randômico, esta probabi

lidade é constante no tempo possibilitando sua detecção simultânea aos da fissão.

Assim, tornou-se necessário o uso de duas entradas de mesma largura no circuito, uma para os neutrons oriundos da fissão mais os neutrons randômicos e, a outra somente para os neutrons randômicos. Estas entradas são separadas por um tempo de retardo longo, 1000 μ s. As taxas de coincidência são obtidas através da diferença entre as contagens das duas entradas e, são diretamente proporcionais à quantidade de ^{235}U presente na amostra. Nesse procedimento deve-se tomar os seguintes cuidados:

- a) A eficiência de contagem é dependente da geometria em que se está trabalhando. Portanto deve-se assegurar que a geometria seja sempre a mesma;
- b) Esta eficiência é dependente, também, da distribuição de energia que atravessa o material moderador, o qual deve, em consequência, ter composição homogênea e dimensões bem definidas;

Além das considerações acima, deve-se assinalar que:

- c) A largura de entrada dos pulsos coincidentes deve ser proporcional ao tempo médio que o neutron pode ser detectado. Quanto menor as taxas de contagem, maior a largura. Com base nisso, seleccionou-se, neste trabalho, a largura de 64 μ s;
- d) A determinação da eficiência absoluta do detector dentro

das condições experimentais desejadas, é importante visto que a eficiência de contagem da coincidência é proporcional ao quadrado da eficiência absoluta do detector.

Equipamento:

1- Arranjo experimental - "colar"

A estrutura que envolve os elementos combustíveis para esta análise é de polietileno, denominada de "colar", figura A.1, de forma quadrada, onde se tem um suporte para a fonte de neutrons e também os detectores de ^3He , num total de 18. A porta de entrada e saída dos elementos combustíveis fica situada à frente da fonte.

Características:

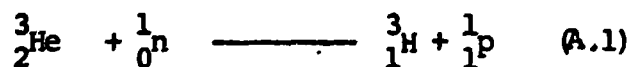
Modelo: Los Alamos - 2

Número total de detectores: 18

Espessura das paredes de polietileno: 9,3 cm

2- Os detectores ^3He

Largamente utilizados para a detecção de neutrons térmicos. A reação característica quando um neutron interage é:



liberando alta energia (cinética), Q, responsável pela eliminação dos efeitos da radiação gama.

Características:

Marca: Reuter - Stokes

Modelo: RS - p4 - 0810

Diâmetro: 2,54 cm

Comprimento ativo: 33 cm

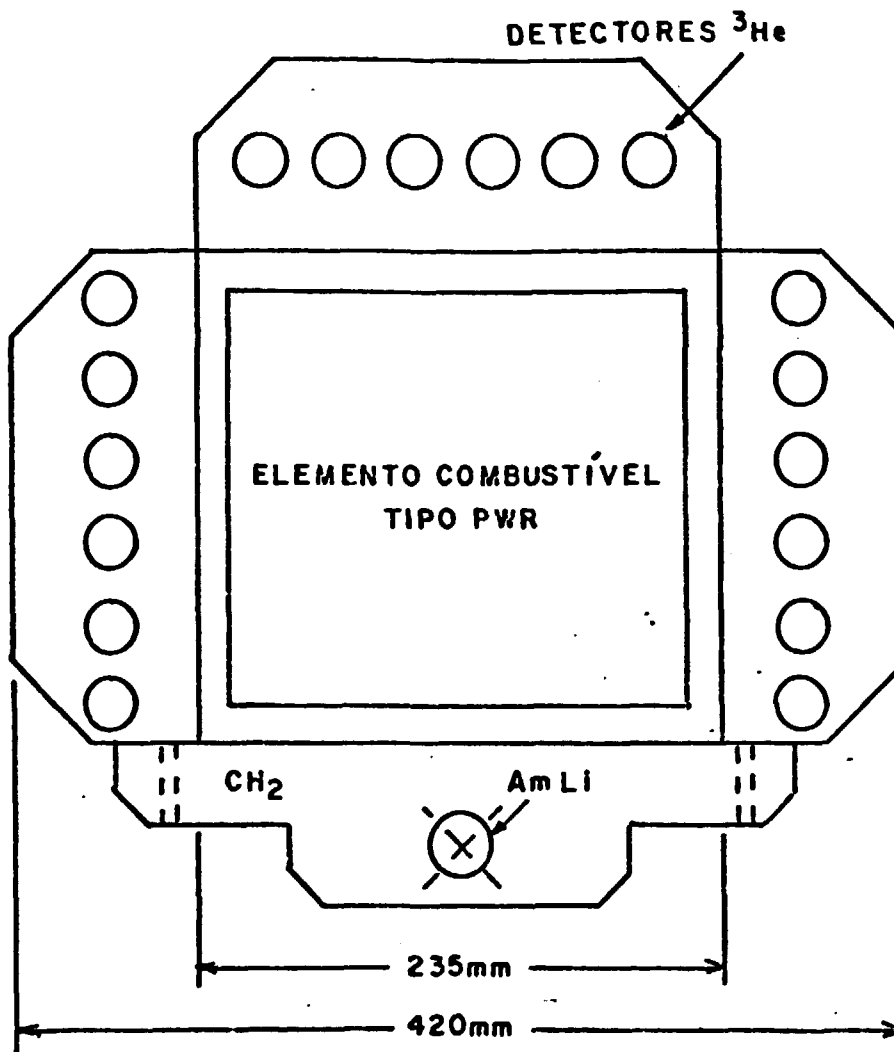


Figura A.1 - Estrutura em polietileno contendo os detectores proporcionais de ³He, utilizada na determinação do enriquecimento dos elementos combustíveis tipo LWR denominada de "colar".

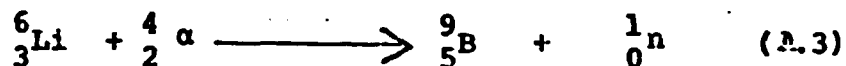
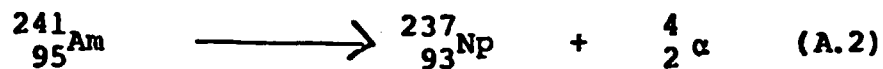
Voltagem de operação: 1500 V

Resolução: 9%

Pressão: 4 atm

3- Fonte Am-Li

Reações



Características:

Marca: Monsanto Research Corporation

Modelo: 2724 - BT

Tipo: MRC - 118

Fluxo: $5,10 \times 10^4$ n/s

Composição Química: AmO_2

Isótopo: Am - 241

T 1/2: 432 anos

4- Elementos combustíveis

Características:

Arranjo geométrico: 16 x 16 (varetas)

Comprimento ativo: 3658 mm

Número de varetas : 235

Revestimento: Zircaloy - 2

Diâmetro das pastilhas: 8,05 mm

Enriquecimento declarado: $\approx 3,3\%$

Experimento:

Esta técnica foi testada nos elementos combustíveis pertencentes ao Reator Angra - I com o objetivo de avaliar

o seu desempenho e de determinar a densidade linear do ^{235}U (g/cm), ou ainda, o enriquecimento. Várias calibrações foram realizadas em outros elementos combustíveis, pertencentes também a reatores tipo PWR, cujos valores foram normalizados.

A equação abaixo, foi obtida de uma função de calibração característica do colar de coincidência de neutrons:

$$M = aR^b \quad (\text{A.4})$$

Onde:

$$M = \text{g } ^{235}\text{U/cm}$$

R = contagens de coincidência

$$a = 1,344 \times 10^{-3} = \text{constante}$$

$$b = 2,135 = \text{constante}$$

Supondo que a forma da função não se modifica para os diferentes colares de coincidência de neutrons, uma simples normalização satisfaz à correção dos desvios causados por diversos fatores, assim:

$$M = K_2 a (K_1 R)^b \quad (\text{A.5})$$

$$K_1 = \frac{1}{R} \left(\frac{M}{a} \right)^{1/b}, \quad K_2 = 1 \quad (\text{A.6})$$

$$K_2 = \frac{M}{a} \frac{1}{(R)^b}, \quad K_1 = 1 \quad (\text{A.7})$$

$$K_3 = \frac{E_{\text{nominal}} (\%) }{M (\text{g/cm})} \quad (\text{A.8})$$

Onde:

$K_1, K_2, K_3 = \text{constantes de correção}$

K_1 = correção entre as diferentes intensidades das fontes e consequentemente das contagens de coincidência obtidas.

K_2 = correção relativa às diferenças nos materiais do revestimento dos elementos combustíveis (Zircaloy-2) e, ao tamanho do elemento combustível.

K_3 = relação entre o enriquecimento e a densidade linear (g/cm).

BIBLIOGRAFIA

- (1) INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Safeguards Techniques and Equipment. Vienna, 1984. [IAEA/SG/ING/5].
- (2) _____ . Instructions For The Use of The AIEA High Level Neutron Coincidence Counter. Vienna, I, April 1981. [IME29].
- (3) _____ . Fuel Fabrication Plant Characteristics. Vienna, 1985 . [IAEA/SG/TM/5] .
- (4) VASCONCELLOS, M.B.A. , et alii. Determination of the Isotopic Abundance of ^{235}U in Rocks in Search for an Oklo Phenomenon in Brazil by Activation Analysis. São Paulo, Sep. 1981. [IPEN-PUB-33] .
- (5) EFRON, B. The Jackknife, the Bootstrap and other Resampling Plans. Society for Industrial and Applied Mathematics . Pennsylvania, 1982.
- (6) MENLOVE, H.O., et alii. In Plant Test and Evaluation of the Neutron Collar for Verification of PWR Fuel Assemblies at Resende, Brazil. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, 1985. [LA-10562-MS] .
- (7) MENLOVE, H.O. Description And Performance Characteristics For The Neutron Coincidence Collar For The Verification of Reactor Fuel Assemblies. Los Alamos, Los Alamos

National Laboratory, USA-IAEA, 1981. [LA-8939-MS].

- (8) POLLIS, R. Garantia e Controle de Qualidade na Fabricação de Elementos Combustíveis. Rio de Janeiro, Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1982. Relatório técnico de visita à Reaktor Brennelement Union (R.B.U.)
- (9) DE SOETE, O., et alii. Neutron Activation Analysis. New York, Wiley Interscience, 1972.
- (10) GIRARDI, F. Radioactivation Analysis Past Achievements, Present Trends and Perspective for the future. J. Radioanalytical Chemistry, 69, (1-2) : 15-25, 1982
- (11) EISBERG, R.; RESNICK, R. Física Quântica. Rio de Janeiro, Ed. Campus, 1979.
- (12) KELLER, C. Rádioquímica. Recife, Ed. Universitária da U.F.P., 1981.
- (13) ROUTTI, J.T. & PRUSSIN, S. G. Photopeak Method For The Computer Analysis of Gamma-Ray Spectra From Semiconductor Detectors. N. Instruments and Methods, 72: 125-142, 1969.
- (14) EFRON, B. & TIBSHIRANI, R. The Bootstrap Method For Assessing Statistical Accuracy. Behaviormetrika 17.1-35, 1985.

- (15) TRAVESI, A. Análisis por Activación Neutrónica. Teoría, Práctica Y Aplicaciones. Madrid, Publicaciones Científicas de la J. E. N., 1975.
- (16) ALMEIDA, E. & TAUHATA, L. Física Nuclear. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1981.
- (17) BRASIL. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Enriquecimento Isotópico do Urânio. Rio de Janeiro, 1986. [CIN /AI-006]
- (18) CHADWICK, J. The Existence of a Neutron. Proc. Roy. Soc. A , 136:692, 1932.
- (19) HEVESY, G. & LEVI, H., Kgl. Danske Vidensk. Selsk. (Math) 14 , (5), 1936.
- (20) MORRISON, G. P. & COSGROVE, F.J. Activation Analysis of Trace Impurities In Silicon Using Scintillation Spectrometry. Analy. Chemistry: Easton, Pa., 27:810-3 , 1955.
- (21) GORDON, E. E., et alii. Measuring Fission Spectra With Semiconductor. Nucleonics, 24 (12):62, 1966.
- (22) VASCONCELLOS, M.B.A., et alii. A Comparative study of some Nuclear Methods for $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic Ratios Determination. J. Radioanal. Nuc. Chemistry, 113, (2):357-370, 1967.

- (23) MANTEL, M., et alii. Isotopic Analysis of Uranium By Neutron Activation and High Resolution Gamma Ray Spectrometry. J. Radioanalytical Chemistry, 2:395-407 , 1969.
- (24) RAMASWAMI, A. , et alii. Active Gamma Ray Technique For the Determination of $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ Isotopic Ratio. In: Proceedings Nuc. Chem. Radiochem. Symposium. Waltair , Andhra University, Feb 25-28, 1980.
- (25) JOHN, J. , et alii. The Comparative Study of Possibilities of Isotopic Analysis of Uranium By Neutron Activation. Radiochem. Radioanal. Letters 53 (5-6): 263-276, 1982.
- (26) DE WET, W. J. & TURKSTRA, J. The Determination of ^{235}U , ^{238}U Ratios By Activation Analysis Utilizing High Resolution Gamma-Spectrometry. J. Radioanal. Chemistry, 1: 379-387 , 1968.
- (27) FRANA, J. et alii. Non-Destructive Determination of The Isotopic Ratio $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ By Activation Analysis . Radiochem. Radioanal. Letters. 1 , (1): 41-49, 1969.
- (28) ISBIN, H. S. Introduction of Nuclear Reactor Theory. New York, Reinold Publis. Corp., 1963.
- (29) FRIEDLANDER, G., ett alii. Nuclear And Radiochemistry.

New York. John Wiley & Sons, 1964.

- (30) FULFARO, R., et alii. Experience and Research With The IEA-R1 Brazilian Reactor. São Paulo, Jun. 1982, [IPEN-PUB - 43] .
- (31) KNIEF, R. A. Nuclear Energy Technology. New York, Mc Graw-Hill, 1981.
- (32) DANIELS, F. & ALBERTY, R. A. Physical Chemistry. New York, John Wiley & Sons, 1966.
- (33) SWINBOURNE, E. S. Analysis of Kinetic Data. London, University College, 1971.
- (34) KNOLL, G. F. Radiation Detection and Measurement. New York, John Wiley & Sons, 1979.
- (35) LEDERER, C. M. & SHIRLEY, V. S. Table of Isotopes. New York, 7^a Ed. , John Wiley & Sons, 1978.
- (36) LOUREIRO, J. S: Sistema de Aquisição de Dados Multicanal - Micro (SMM). Rio de Janeiro, I.R.D. ,1983.
- (37) TSOULFANIDIS, N. Measurement and Detection of Radiation. New York, McGraw-Hill, 1983.
- (38) NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION AND

MEASUREMENTS. A Handbook of Radioactivity Measurements
Procedures. Washington, 2^a Ed. , Feb. 1985. [NCRP Report
No. 58] .

- (39) ROUTTI, J. T. Sampo, A Fortran IV Program for Computer
Analysis of Gamma Spectra from Ge (Li) Detector , and
for other Spectra with Peaks. California, Lawrence
Radiation Laboratory, 1969.
- (40) DE BIÈVRE, P. 1983 Target Values for Uncertainty
Components in Fissile Element and Isotope Assay. European
Safeguards Research and Development Association (ESARDA),
April 1984.
- (41) BEVINGTON, P. R. Data Reduction and Error Analysis
for the Physical Sciences. New York , McGraw-Hill, 1969.
- (42) NALIMOV, V.V. The Application of Mathematical Statistics
to Chemical Analysis. Massachusetts, Addison-Wesley ,
1963.
- (43) SIEGEL, S. Estatística Não-Paramétrica. São Paulo,
McGraw-Hill, 1975.
- (44) ECKSCHLAGER, K. Errors, Measurement and Results in
Chemical Analysis. London, Van Nostrand Reinhold, 1972.
- (45) BAUER, E. L. A Statistical Manual for Chemists. New
York, Academic Press, 1971.

(46) ALMEIDA, M. C. M. de . Medidas de Enriquecimento em Pastilhas de UO_2 e em Varetas de Combustível Tipo PWR. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR, Rio de Janeiro. Anais I Congresso Geral de Energia Nuclear , Março 1986. Rio de Janeiro, 1986, v.1, 311-313.