

EMPRESAS NUCLEARES BRASILEIRAS S.A. - NUCLEBRÁS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
DEPARTAMENTO DE APOIO TÉCNICO

UTILIZAÇÃO DE NEUTRONS EPITÉRMICOS NA
DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO EM PRESENÇA
DE URÂNIO

Maria Ângela Menezes de Oliveira Melo

NUCLEBRÁS/CDTN 472

Belo Horizonte
1984

Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre
no Curso de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares.

UTILIZAÇÃO DE NÊUTRONS EPITÉRMICOS
NA DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO EM
PRESENÇA DE URÂNIO

Maria Ângela Menezes de Oliveira Melo.

Maio/1984

Este trabalho constitui uma ta
refa do programa de atividades
do Departamento de Apoio Técnico
do Centro de Desenvolvimento da
Tecnologia Nuclear da NUCLEBRÁS.

Aos meus pais, Adalberto e Neide,
e aos meus irmãos, Adalberto Jū-
nior e Ivo, pelo exemplo, pelo in-
centivo para iniciar a caminhada.

Ao Pedro Paulo, pela compreensão,
pelo estímulo para continuar.

A G R A D E C I M E N T O S

Para a realização deste trabalho muitos contribuíram com incentivo, auxílio. Agradeço a todos os que de alguma forma participaram da realização desta tarefa e transformação de um so nho em realidade.

Expresso meu agradecimento especial à M. Sc. Cláudia de Vilhena Schayer Sabino pela orientação com amizade, dedicação e segurança.

À Dra. Moema Gonçalves de Alvarenga pela sugestão do te ma e ao Professor Harry Gomes pela cooperação nas discussões e revisão.

À NUCLEBRÁS/CDTN/DEAT.PD, na pessoa do Químico Max Passos Ferreira, Chefe da Divisão de Química, por ter permitido que este trabalho fosse realizado dentro do programa de tarefas da Divisão, durante a jornada de trabalho.

Apresento meu reconhecimento à Técnica Angela Maria Amaral pelo auxílio na confecção das cápsulas de cádmio e, em espe cial, ao Técnico Roberto Vicente Americano pela execução da ma triz das cápsulas.

Agradeço aos Químicos Helena Eugênia Leonhardt Palmieri e Milton Batista Franco e aos Técnicos Angela Maria Amaral, Neder Mansur e Sebastião Soares pela execução das análises pe los métodos potenciométrico, fluorimétrico, por nêutrons retar dados e por absorção atômica.

Também aos Operadores de Reator José Geraldo Coura e Valter Alves de Amorim.

Ao Técnico Pedro Eustáquio Gonçalves pela monitoração durante as etapas de separações radioquímicas e manipulação das cápsulas.

À Elenir de Assis Pereira pela descontaminação química da vidraria.

Apresento meus agradecimentos às Bibliotecárias Lenira Lúcia Santos Passos Ferreira, Laura Martins da Costa e Maria Mabel de Menezes Scotti, Seção de Documentação Técnica.

Ao Desenhista Fernando Luiz Pugliese pelo detalhamento da matriz da cápsula de cádmio e, em especial, ao Desenhista Alexandre Vilhena Costa pelos desenhos dos espectros gama.

À Secretária Marta Luisa Silva Ribeiro pelo paciente serviço de datilografia.

Finalmente agradeço à Seção de Comunicação e Reprografia, em especial Dúlio Alves Ribeiro pelas cópias xerográficas.

R E S U M O

Propõe-se a utilização da análise por ativação por nêutrons epitérmicos na determinação de molibdênio em presença de urânio.

Esta técnica de análise minimiza interferências provenientes da ativação térmica, ao favorecer a ativação de elementos com elevada integral de ressonância em relação a secção de choque de ativação térmica. A principal interferência a ser minimizada é a formação de Mo-99 entre os produtos de fissão do U-235.

A eficiência de cápsulas filtrantes de nêutrons, de cádmio, foi investigada através de testes experimentais de irradiação de amostras com e sem cápsulas.

A técnica de extração por solvente orgânico do urânio anterior à irradiação é proposta como etapa inicial, de modo a minimizar elevada radiação de fundo.

Visa-se analisar molibdênio em amostras de lixívias em apoio aos processos do Programa de Prospeção Mineral de Figueira e Poços de Caldas do Departamento de Tecnologia Mineral do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, NUCLEBRÁS.

Visa-se, também, introduzir a ativação por nêutrons epitérmicos nas análises químicas de rotina. Este método representa mais uma oportunidade de explorar os recursos oferecidos pelo reator nuclear TRIGA MARK I IPR-R1.

A B S T R A C T

Activation analysis by means of selective activation with epithermal neutrons is proposed for the determination of molybdenum in samples when uranium is present.

Instrumental activation-analysis with epithermal neutrons is advantageous for the determination of elements with large resonance integral, as compared to its thermal neutron-activation cross section.

The main reason for using this method is the serious interference caused by the Mo-99 produced by fission of U-235. This effect is strongly reduced by using the epicadmium irradiation technique.

The filter efficiency has been investigated by irradiation experiments with bare and cadmium-covered samples.

A solvent extraction process of uranium before irradiation is proposed to reduce the sample background.

The determination of molybdenum in leach samples is proposed in order to support the analytical needs of Figueira and Poços de Caldas Mineral Prospection Program of Departamento de Tecnologia Mineral do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, NUCLEBRÁS.

The introduction of activation-analysis with epithermal neutrons as an analytical routine tool in CDTN is also an objective. This method represents one more opportunity for exploring the analytical facilities available in the TRIGA MARK I IPR-R1 nuclear reactor.

S U M Á R I O

	página
LISTA DE TABELAS	6
LISTA DE FIGURAS	7
1. INTRODUÇÃO	13
2. ANÁLISE BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. <u>Introdução</u>	15
2.2. <u>Conceitos fundamentais</u>	15
2.2.1. Espectro de energia dos nêutrons do reator	15
2.2.2. Interação de nêutrons com o núcleo..	16
2.2.3. Secção de choque nuclear	19
2.2.4. Variação da secção de choque de ativação em função da energia do nêutron incidente	21
2.2.5. Filtros de nêutrons térmicos.....	22
2.2.6. Energia efetiva de corte de cádmio..	24
2.2.7. Integral de ressonância	25
2.2.8. Razão de cádmio	27
2.2.9. Fator de vantagem	30
3. ATIVAÇÃO POR NÊUTRONS EPITÉRMICOS	31
3.1. <u>Aspectos teóricos e experimentais da análise por ativação por nêutrons epitérmicos</u>	31
3.2. <u>Vantagens</u>	32
3.3. <u>Limitações</u>	33

	página
4. ATIVAÇÃO DO URÂNIO E DO MOLIBDÊNIO POR NÊUTRONS EPITÉRMICOS	35
4.1. <u>Introdução</u>	35
4.2. <u>Interferência do Mo-99 como produto de fissão</u>	35
5. PARTE EXPERIMENTAL	41
5.1. <u>Introdução</u>	41
5.2. <u>Equipamentos</u>	42
5.2.1. Irradiação e contagem	42
5.2.2. Radioproteção	43
5.2.3. Filtro de cádmio	43
5.3. <u>Testes</u>	45
5.3.1. <u>Introdução</u>	45
5.3.2. <u>Ativação</u>	46
5.3.2.1. Teste 1	46
5.3.2.2. Teste 2	47
5.3.2.3. Teste 3	47
5.3.2.4. Teste 4	48
5.3.2.5. Teste 5	50
5.3.2.6. Teste 6	51
5.3.2.7. Teste 7	52
5.3.3. <u>Extração com solvente</u>	54
5.3.3.1. Teste 8	54
5.3.3.2. Teste 9	56
5.3.3.3. Teste 10	57
5.3.3.4. Teste 11	58
5.3.3.5. Teste 12	58
5.3.3.6. Teste 13	59
5.3.3.7. Teste 14	59
5.3.3.8. Teste 15	60
6. CONCLUSÕES	62

	página
TABELAS	65
FIGURAS	74
Apêndice 1 - Soluções	114
Apêndice 2 - Separação radioquímica do cádmio e do Índio	116
Apêndice 3 - Extração do molibdênio com acetato de amila	119
Apêndice 4 - Extração de molibdênio com fosfato de tributila (TBP)	122
Apêndice 5 - Extração de urânio com fosfato de tri butila (TBP)	125
Nomenclatura	128
Referências bibliográficas	134

L I S T A D E T A B E L A S

	página
Tabela 1 - Características nucleares dos nuclídeos em estudo	66
Tabela 2 - Equivalência de unidades	67
Tabela 3 - Dimensões das CÁPSULAS 2	68
Tabela 4 - Razão de cádmio para o ouro e energia de corte - CÁPSULAS 2	69
Tabela 5 - Urânio total determinado por nêutrons retardados nas amostras utilizando TBP em meio clorídrico	70
Tabela 6 - Urânio total determinado por nêutrons retardados nas amostras utilizando TBP em meio nítrico	71
Tabela 7 - Concentração de molibdênio total nas amostras determinada pelo método de absorção atômica	72
Tabela 8 - Razão de cádmio, fator de vantagem e razão (I/σ_t) dos nuclídeos em estudo, ...	73

L I S T A D E F I G U R A S

	página
Figura 1 - Variação da secção de choque total por núcleo, em função da energia do nêutron (23).....	75
Figura 2 - Variação da secção de choque total do cádmio em função da energia do nêutron, apresentando pico de ressonância em 0,176 eV e correspondente a $2 \times 10^{-24} \text{m}^2$ por núcleo (23).....	76
Figura 3 - Cápsulas de cádmio filtrantes	77
Figura 4 - Tubos de irradiação	78
Figura 5.1 - Matriz da CÁPULA 2 de cádmio	79
Figura 5.2 - Fixador, posição 1	80
Figura 5.3 - Recipiente, posição 2	81
Figura 5.4 - Pino, posição 3	82
Figura 5.5 - Pino de aperto, posição 4	83
Figura 5.6 - Recipiente, posição 5	84
Figura 5.7 - Base, posição 6	85
Figura 5.8 - Haste, posição 7	86
Figura 5.9 - Limitador, posição 8	87

- Figura 6.1 - Espectro gama obtido da amostra con-
tendo 2,94 mg de urânio irradiada sem
câpsula ($t_i = 15\text{min}$, $t_e = 4\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$) 88
- Figura 6.2 - Espectro gama obtido da amostra con-
tendo 2,94 mg de urânio irradiada com
CÂPSULA 1 ($t_i = 15\text{min}$, $t_e = 4\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$) 89
- Figura 6.3 - Espectro gama obtido entre 120 e 160
keV ($t_i = 15\text{min}$, $t_e = 4\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$)
(a) irradiação sem câpsula
(b) irradiação com câpsula 90
- Figura 7 - Espectro gama obtido da amostra con-
tendo 100 μg de molibdênio irradiada
na CÂPSULA 1 ($t_i = 1\text{h}$, $t_e = 5\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$) 91
- Figura 8.1 - Espectro gama obtido entre 100 e 180
keV relativo aos sobrenadantes da se-
paração radioquímica das amostras ir-
radiadas nas CÂPSULAS 1 ($t_i = 3,5\text{h}$,
 $t_e = 2\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$)
(a) 10 μg de molibdênio
(b) 5 μg de molibdênio 92
- Figura 8.2 - Espectro gama relativo ao precipita-
do da separação radioquímica da amos-
tra com 10 μg de molibdênio ($t_i = 3,5\text{h}$,
 $t_e = 2\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$) 93
- Figura 8.3 - Espectro gama relativo ao precipita-
do da separação radioquímica da amos-
tra com 5 μg de molibdênio ($t_i = 3,5\text{h}$,
 $t_e = 2\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$) 94

- Figura 9.1 - Espectro gama obtido da amostra contendo 2,94mg de urânio irradiada sem cápsula ($t_i = 15\text{min}$, $t_e = 5\text{d}$, $t_c = 5\text{min}$).. 95
- Figura 9.2 - Espectro gama obtido da amostra contendo 2,94mg de urânio irradiada na CÁPULA 2 ($t_i = 15\text{min}$, $t_e = 5\text{d}$, $t_c = 5\text{min}$).. 96
- Figura 9.3 - Espectro gama obtido entre 120 e 160 keV ($t_i = 3,5\text{h}$, $t_e = 5\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$)
 (a) irradiação sem cápsula
 (b) irradiação com CÁPULA 2 97
- Figura 10 - Espectro gama da amostra de ouro ($t_i = 15\text{min}$, $t_e = 3\text{d}$, $t_c = 5\text{min}$).
 (a) irradiação sem cápsula
 (b) irradiação com CÁPULA 2-1 98
- Figura 11.1 - Espectro gama obtido das amostras de urânio após a irradiação sem cápsula ($t_i = 4\text{h}$, $t_e = 2\text{d}$, $t_c = 5\text{min}$)
 (a) 1,6 μg de urânio
 (b) 3,1 μg de urânio 99
- Figura 11.2 - Espectro gama obtido entre 120 e 180 keV, irradiação sem cápsula ($t_i = 4\text{h}$, $t_e = 2\text{d}$, $t_c = 5\text{min}$)
 (a) 1,6 μg de urânio
 (b) 3,1 μg de urânio
 (c) 2 μg de molibdênio
 (d) 10 μg de molibdênio 100

- Figura 12 - Espectro gama do traçador, obtido entre 100 e 180 keV, relativo à extração de molibdênio com acetato de amila da amostra com 2,94mg de urânio e 1000 μ g de molibdênio ($t_c = 5$ min)
- (a) fase orgânica
- (b) fase aquosa 101
- Figura 13.1 - Espectro gama do traçador, obtido entre 100 e 180 keV, relativo a extração de molibdênio com TBP em meio clorídrico da amostra com 2,94mg de urânio e 100 μ g de molibdênio ($t_c = 20$ min)
- (a) fase orgânica
- (b) fase aquosa 102
- Figura 13.2 - Espectro gama do traçador, obtido entre 100 e 180 keV, relativo à primeira reextração do molibdênio da fase orgânica (Figura 13.1(a)) ($t_c = 10$ min)
- (a) fase orgânica
- (b) fase aquosa 103
- Figura 14 - Espectro gama do traçador, obtido entre 120 e 160 keV, relativo à extração de urânio com TBP em meio nítrico da amostra com 2,94mg de urânio e 500 μ g de molibdênio ($t_c = 5$ min)
- (a) fase aquosa
- (b) fase orgânica TBP
- (c) fase orgânica TBP + CCl₄ 104

- Figura 15 - Espectro gama obtido entre 50 e 90 keV ($t_i = 30s$, $t_e = 4,5min$, $t_c = 5min$)
 (a) $3,1\mu g$ de urânio
 (b) alíquota da fase aquosa após extração do urânio com TBP da amostra com $2,94mg$ de urânio e $500\mu g$ de molibdênio 105
- Figura 16 - Espectro gama obtido entre 1270 e 1600 keV relativo à fase aquosa após extração de urânio com TBP da amostra com $2,94mg$ de urânio, $500\mu g$ de molibdênio e $3mg$ de sódio ($t_i = 4h$, $t_e = 2d$, $t_c = 10min$)
 (a) irradiação sem cápsula
 (b) irradiação com cápsula 106
- Figura 17.1 - Espectro gama obtido entre 90 e 180 keV relativo à amostra com $2\mu g$ de molibdênio ($t_i = 4h$, $t_e = 2d$, $t_c = 10min$)
 (a) irradiação sem cápsula
 (b) irradiação com cápsula 107
- Figura 17.2 - Espectro gama obtido entre 90 e 180 keV relativo à amostra com $10\mu g$ de molibdênio ($t_i = 4h$, $t_e = 2d$, $t_c = 10min$)
 (a) irradiação sem cápsula
 (b) irradiação com cápsula 108
- Figura 17.3 - Espectro gama obtido entre 90 e 180 keV relativo à amostra com $1,6\mu g$ de urânio ($t_i = 4h$, $t_e = 2d$, $t_c = 10min$)
 (a) irradiação sem cápsula
 (b) irradiação com cápsula 109

- Figura 17.4 - Espectro gama obtido entre 90 e 180 keV relativo à amostra com 3,1 μ g de urânio ($t_i = 4h$, $t_e = 2d$, $t_c = 10min$)
 (a) irradiação sem cápsula
 (b) irradiação com cápsula 110
- Figura 17.5 - Espectro gama obtido entre 120 e 180 keV relativo à amostra com 1,6 μ g de urânio ($t_i = 4h$, $t_e = 2d$, $t_c = 10min$)
 (a) irradiação sem cápsula
 (b) irradiação com cápsula 111
- Figura 17.6 - Espectro gama obtido entre 120 e 180 keV relativo à amostra com 3,1 μ g de urânio ($t_i = 4h$, $t_e = 2d$, $t_c = 10min$)
 (a) irradiação sem cápsula
 (b) irradiação com cápsula 112
- Figura 17.7 - Espectro gama obtido entre 90 e 180 keV relativo à fase aquosa da extração de urânio com TBP em meio nítrico da amostra com 2,94mg de urânio e 500 μ g de molibdênio ($t_i = 4h$, $t_e = 2d$, $t_c = 10min$)
 (a) irradiação sem cápsula
 (b) irradiação com cápsula 113

1. INTRODUÇÃO

O interesse mundial na determinação de elementos-traços na biologia, pesquisa de ambiente, geologia e tecnologia tem levado a uma crescente necessidade de desenvolver métodos de análise de multielementos em um grande número de amostras. Entre as diversas técnicas analíticas desenvolvidas, a análise por nêutron-ativação ocupa uma das mais importantes posições (44) devido a sua relativa simplicidade ao lado de sua inerente seletividade e sensibilidade.

Há casos, entretanto, em que a ocorrência de interferências significativas compromete a análise. Para se obter, então, a atividade de um determinado nuclídeo de maneira confiável, diferentes formas de otimização são efetuadas, tais como a utilização de irradiação seletiva, separações químicas, técnica de contagem seletiva e, com frequência, a combinação desses métodos.

Na determinação de molibdênio em presença de urânio na análise por ativação, a formação de Mo-99 entre os produtos de fissão representa séria interferência, principalmente quando o teor de urânio for maior do que o teor do elemento de interesse. Nesse caso, a maior fração da atividade do Mo-99 será devida ao urânio (45). Uma técnica utilizada para minimizar as interferências é a ativação por nêutrons epitérmicos.

A análise por ativação epitérmica alcança a mesma segurança da análise convencional por ativação por nêutrons térmicos e eleva o número de elementos que podem ser medidos instrumentalmente em materiais biológicos (25), rochas e minerais (3, 9, 10) e carvão (41, 49).

Essa técnica baseia-se na ativação de nuclídeos com elevada integral de ressonância. Filtros de nêutrons térmicos de

cádmio, boro ou compostos de cádmio e boro (40) são utilizados para reduzir a atividade dos núclídeos, nos quais a relação da integral de ressonância para secção de choque de ativação térmica é pequena (3, 37, 41).

As técnicas de separações químicas ou radioquímicas aliadas a ativação por nêutrons epitérmicos mostram-se importantes ferramentas em química analítica.

Propõe-se um método para determinar molibdênio em amostras de urânio através da ativação por nêutrons epitérmicos precedida de separação química. Assim, introduz-se a utilização de nêutrons epitérmicos nas rotinas analíticas do CDTN, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/NUCLEBRÁS.

2. ANÁLISE BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução

Os principais conceitos referentes à análise por ativação por nêutrons epitérmicos são apresentados a seguir.

2.2. Conceitos fundamentais

2.2.1. Espectro de energia dos nêutrons do reator

No TRIGA MARK-I IPR-R1, reator de pesquisa do tipo térmico, os nêutrons produzidos por fissão nuclear podem ser utilizados numa extensa faixa de energia em torno de 0 a 2 MeV. Próximo à fonte de nêutrons, a energia destes é alta, porém, após choques sucessivos com os núcleos dos átomos do meio moderador, há perda de energia até que seja atingido o equilíbrio térmico com o meio (23, 42).

Os nêutrons gerados por fissão apresentam uma distribuição energética particular, denominada espectro de fissão (4, 23).

Para caracterizar o espectro de fissão, é conveniente distinguirem-se três regiões:

- região de nêutrons rápidos,
- região de nêutrons epitérmicos e
- região de nêutrons térmicos.

A região de nêutrons rápidos corresponde a energias superiores a 0,5 MeV.

A região de nêutrons epitérmicos, intermediários ou de ressonância, corresponde a energias de 1 eV a 0,5 MeV, caracterizada pelos nêutrons em processo de termalização com o moderador. Já a região de nêutrons térmicos corresponde a energias inferiores a 1 eV. Neste texto, a unidade de energia elétron-volt, eV, será utilizada devido o seu uso ainda geral na Física Nuclear.

Os nêutrons em moderação são, em geral, caracterizados por um espectro em função da energia, $\phi(E)$, que varia segundo a lei $1/\sqrt{E}$.

O equilíbrio térmico com o meio corresponde a uma energia média de 0,025 eV a 25°C (28).

O espectro de nêutrons térmicos é bem descrito pela equação teórica para a distribuição de energia ou velocidade entre moléculas de gás, denominada distribuição Maxwelliana (23, 27, 57).

2.2.2. Interação de nêutrons com o núcleo

O nêutron, sendo eletricamente neutro, não é sujeito a repulsões eletrostáticas quando se aproxima do núcleo atômico. Não há, assim, barreira de energia que impeça o seu acesso ao núcleo (23, 34).

Os mecanismos de interação do nêutron com o núcleo, segundo os seus produtos (4, 18, 23, 29) são:

- espalhamento elástico ou difusão,
- espalhamento inelástico,
- captura radioativa.

Esta última pode ocorrer com:

- emissão de partícula carregada,
- emissão de nêutrons ou
- fissão nuclear.

No espalhamento elástico ou difusão, reação do tipo (n, n) , há colisão elástica entre o nêutron e o núcleo. O resultado é simplesmente transferência de energia cinética de um para o outro. O nêutron se desvia com energia menor do que antes. Esta interação pode ser tratada pelas leis da mecânica clássica, baseada nos princípios da conservação de energia e momento linear (23).

No espalhamento inelástico, reação do tipo (n, n') o processo é análogo ao espalhamento elástico, diferenciando-se quanto ao estado final do núcleo que, após a colisão, fica em estado excitado. Esta interação só ocorre se o nêutron tiver energia suficiente para levar o núcleo ao seu primeiro estado de excitação (29).

A captura radioativa ou absorção, reação do tipo (n, γ) , é um processo no qual o nêutron é capturado pelo núcleo, e um ou mais gamas são emitidos (29).

Por sua vez, na emissão da partícula carregada, reações do tipo (n, α) , (n, p) , o nêutron é capturado pelo núcleo ocorrendo, em seguida, liberação de partícula carregada (29).

A emissão de nêutrons é reação do tipo $(n, 2n)$, $(n, 3n)$ em que o nêutron é capturado pelo núcleo, seguindo-se emissão de nêutrons. Estas reações são altamente endotérmicas (29).

Já a fissão, reação do tipo (n, f) , é um proces

so em que há "quebra" de determinados núcleos pesados ao interagirem com o nêutron, resultando em fragmentos de fissão (29).

A maioria das interações do nêutron com o núcleo se processa em duas etapas: inicialmente o nêutron incidente é absorvido formando-se o núcleo composto e, em seguida, este núcleo emite partícula na direção não relacionada à da partícula incidente ou mesmo radiação gama, decaindo em núcleo final (28).

A formação do núcleo composto decorre da interação entre um núcleo e um nêutron incidente. A energia de excitação do núcleo composto é igual a energia cinética do núcleo alvo menos a energia de ligação do nêutron, mais a energia cinética do nêutron incidente antes da absorção. As energias de excitação nucleares ocorrem em níveis quânticos discretos, como os dos átomos (18).

Caracteriza-se por emitir partícula em uma direção que não guarda qualquer relação com a da partícula incidente.

Na maioria dos casos, o núcleo-alvo tem energia cinética relativamente pequena ou mesmo nula, sendo aplicável a equação (18):

$$E^* = E \frac{M_r}{m_i + M_r} - L \quad |2.1|$$

onde E^* é a energia de excitação do núcleo composto, E é a energia cinética da partícula incidente, M_r é a massa do núcleo-alvo originalmente em repouso, m_i é a massa da partícula incidente e L é a energia de ligação (18).

Como o núcleo-alvo tem usualmente massa muito maior do que a do nêutron, a relação $M_r/(m_i + M_r)$ é aproximadamente igual à unidade.

so em que há "quebra" de determinados núcleos pesados ao interagirem com o nêutron, resultando em fragmentos de fissão (29).

A maioria das interações do nêutron com o núcleo se processa em duas etapas: inicialmente o nêutron incidente é absorvido formando-se o núcleo composto e, em seguida, este núcleo emite partícula na direção não relacionada à da partícula incidente ou mesmo radiação gama, decaindo em núcleo final (28).

A formação do núcleo composto decorre da interação entre um núcleo e um nêutron incidente. A energia de excitação do núcleo composto é igual a energia cinética do núcleo alvo menos a energia de ligação do nêutron, mais a energia cinética do nêutron incidente antes da absorção. As energias de excitação nucleares ocorrem em níveis quânticos discretos, como os dos átomos (18).

Caracteriza-se por emitir partícula em uma direção que não guarda qualquer relação com a da partícula incidente.

Na maioria dos casos, o núcleo-alvo tem energia cinética relativamente pequena ou mesmo nula, sendo aplicável a equação (18):

$$E^* = E \frac{M_r}{m_i + M_r} - L \quad |2.1|$$

onde E^* é a energia de excitação do núcleo composto, E é a energia cinética da partícula incidente, M_r é a massa do núcleo-alvo originalmente em repouso, m_i é a massa da partícula incidente e L é a energia de ligação (18).

Como o núcleo-alvo tem usualmente massa muito maior do que a do nêutron, a relação $M_r/(m_i + M_r)$ é aproximadamente igual à unidade.

Na equação 2.1, a energia de excitação é praticamente igual a energia do nêutron mais a energia de ligação, já que esta é negativa.

Tal qual o átomo excitado, um núcleo excitado ocorre somente se sua energia corresponde a um dos seus discretos níveis quânticos (18). Assim, a probabilidade de ocorrer absorção do nêutron incidente será maior, quando a energia de excitação corresponder a um desses níveis de energia e quando o nêutron possuir energia favorável a formação do núcleo composto (18, 29).

Essa probabilidade de absorção, ou secção de choque de absorção, atinge valores máximos em presença de nêutron com energias determinadas para haver a formação do núcleo composto e existe antes da interação núcleo-nêutron se processar.

Essa secção de choque é denominada secção de choque de ressonância e a energia do nêutron correspondente, energia de ressonância.

O núcleo composto pode decair por emissão de nêutron por reação elástica ou inelástica, radiação gama ou dois nêutrons (18).

2.2.3. Secção de choque nuclear

Secção de choque nuclear é a probabilidade ou eficiência de interação entre um dado núcleo e uma partícula incidente. Sua dimensão é dada em unidade de área ($m^2/núcleo$) e é função da energia da partícula incidente e da natureza do núcleo alvo (4, 23, 29).

Em geral é importante especificar a energia exa

ta do nêutron incidente para a qual a secção de choque é considerada, pois, uma pequena diferença de energia pode implicar em uma variação significativa da secção de choque.

Outro fator, que também deve ser levado em consideração, é que um dado núcleo, em geral, tem distintas secções de choque para cada tipo de reação com nêutron.

Secção de choque microscópica (σ) é uma medida de probabilidade de ocorrência da reação correspondente (29, 34). Indica a área de alvo que o núcleo parece oferecer à interação com o nêutron para que esta ocorra.

Denominam-se:

- σ_a a secção de choque para a difusão elástica,
- σ_b a secção de choque para a difusão inelástica,
- σ_c a secção de choque para a captura ou absorção radioativa e
- σ_f a secção de choque para a fissão.

Secção de choque macroscópica é a secção de choque total oferecida pelos núcleos contidos por uma unidade de volume. É também a densidade de probabilidade por unidade de percurso para que o nêutron reaja com o meio (29):

$$\Sigma = \omega\sigma \quad |2.2|$$

em que ω é a densidade atômica do alvo.

Secção de choque total é a soma das secções de choque correspondentes a todas possíveis interações do núcleo com um nêutron (29).

É conveniente que se diferencie da secção de choque de absorção genérica σ_e , a secção de choque de ativação, σ_{at} , e a secção de choque de absorção, σ_{ab} . São diferenciadas principalmente por seus métodos de medida, ao invés da diferença das secções de choque entre si. A σ_{at} é medida por meio da radioatividade do nuclídeo produzido e a σ_{ab} por meio do desaparecimento ou "absorção" do nêutron incidente, por exemplo, através do seu efeito na reatividade do reator (27).

Para a ativação dos nuclídeos, será usada a secção de choque de ativação, que se denominará secção de choque térmica, σ_t , epitérmica, σ_e , rápida, σ_r , conforme seja o fluxo de nêutrons térmico, epitérmico ou rápido, respectivamente.

2.2.4. Variação da secção de choque de ativação em função da energia do nêutron incidente

Todas as secções de choque em reações que envolvem nêutrons são função da energia do nêutron incidente e da natureza do núcleo alvo (29).

Locando-se em um gráfico os valores da secção de choque versus a energia ou velocidade do nêutron, em especial nas interações do tipo (n, γ) , obtêm-se um gráfico (Figura 1) no qual se distinguem três regiões em relação a σ (23, 29):

- região de baixos valores,
- região de ressonância e
- região de altos valores.

A região de baixos valores da secção de choque, menores que 10 barns, corresponde à região de nêutrons de al

ta energia, faixa de MeV.

Na região intermediária, região de ressonância, a secção de choque assume bruscamente valores altos denominando-se secção de choque de ressonância. O espectro delineaia picos, chamados de picos de ressonância.

A complexidade do espectro decorre de interações núcleo alvo-nêutron que se processam por meio da formação do núcleo composto.

Na região de baixa energia de nêutrons, incluindo a faixa térmica, a secção de choque cresce regularmente com o decréscimo de energia do nêutron. Esta faixa do espectro é denominada "região $1/v$ ", onde a secção de choque alcança valores altos.

2.2.5. Filtros de nêutrons térmicos

Quando se pretende selecionar as energias dos nêutrons, utilizam-se filtros.

O material com o qual é confeccionado deve possuir propriedade nuclear apropriada: alta secção de choque de absorção de nêutrons térmicos, ou seja, alta absorção de nêutrons na região de baixa energia do espectro de energia (27). O cádmio (17, 40, 51), boro (17, 40, 51), gadolínio (40, 51), samário (40, 51), ródio (15) são elementos que apresentam essa propriedade.

Há vantagens na utilização de filtros compostos na análise por ativação (38, 40) como, por exemplo, de B + Cd, que tornam possível uma seleção mais efetiva da região de energia intermediária de nêutrons.

Convém observar, que o termo secção de choque de absorção será usado para a secção de choque de ativação do elemento formador do filtro. Na realidade, a secção de choque de ativação é fisicamente de supressão de atividade. Para efeitos didáticos e melhor compreensão do texto, será usado o termo secção de choque de absorção.

Neste trabalho, o filtro usado é de cádmio. Sua escolha decorreu da facilidade de manuseio e propriedades adequadas. Este elemento é considerado ideal (27), apresentando um único pico de ressonância em 0,176 eV e secção de choque alcançando um máximo de $7,8 \times 10^{-25} \text{m}^2/\text{núcleo}$.

A Figura 2 mostra a variação de sua secção de choque com a energia do nêutron (23). Para 0,1 eV e 0,25 eV, as secções de choque totais do cádmio são $3,5 \times 10^{-25} \text{m}^2$ e $2,5 \times 10^{-25} \text{m}^2$, valores das inflexões. É evidente que uma leve mudança no espectro de energia do nêutron influenciará consideravelmente nos resultados obtidos nessa região.

A secção de choque do cádmio excepcionalmente alta é, principalmente, devida ao isótopo Cd-113, abundância isotópica de 12,3%, cujo valor para este nuclídeo, é estimado em $2 \times 10^{-24} \text{m}^2$ (17). Esta secção de choque característica, aliada a energia de corte em 0,4 eV, torna esse filtro virtualmente transparente aos nêutrons epitérmicos e impenetrável a nêutrons térmicos.

Geralmente, a região de ressonância no espectro de energia de nêutrons é considerada a partir das energias de corte do cádmio. É difícil encontrar filtros que selecionem trechos na região de ressonância acima da E_c , porque os elementos, em geral, apresentam mais de um pico de ressonância. Como resultado, várias bandas de energia no espectro de ressonância seriam afetadas simultaneamente (27).

Hã, também, desvantagens quanto ao manuseio do filtro de cãdmio nas análises por ativação por nêutrons epitérmicos que são esporadicamente mencionadas na literatura (17). Por exemplo, a alta atividade induzida no filtro durante a irradiação pode acarretar problemas de segurança radiológica no manuseio imediatamente após a irradiação ou mesmo em subseqüentes utilizações. Geralmente, é requerido um tempo de espera conveniente para a reutilização.

O cãdmio também apresenta dificuldades na utilização, recomendando-se precauções na confecção dos filtros (12), pois, é altamente tóxico, especialmente quando inalado sob forma de poeiras ou fumos. O nível de tolerância é de 0,2 mg/m³ de ar para poeiras e compostos solúveis e de 0,1 mg/m³ de ar para fumos (12).

2.2.6. Energia efetiva de corte do cãdmio

Energia efetiva de corte, E_c , é definida (14) como a energia de corte de um filtro perfeito e infinito que permite uma amostra ter o mesmo número de absorções que em um outro filtro de cãdmio.

Considera-se na prática a E_c do cãdmio, como limite superior de energia dos nêutrons absorvidos ou o limite inferior de energia do fluxo epitérmico (2, 14, 46).

Por muitos anos, o cãdmio tem sido utilizado como filtro para nêutrons térmicos. Sua alta secção de choque ($2,5 \times 10^{-25} \text{m}^2$) combinada com uma ressonância em 0,178 eV lhe confere características de excelente filtro (14). Estudos posteriores sobre as energias efetivas de corte para o gadolínio (26, 51), samário (26, 51) e boro (51) mostraram que, sob as mesmas condições, as E_c do samário são significativamente mais

baixas do que as do cádmio, enquanto que, as do gadolínio, especialmente para espessuras de 0,8 a 1 milímetro, são similares às do cádmio.

De posse dos dados referentes ao cádmio, boro, samário e gadolínio, os estudos (26, 51) revelam que o cádmio, com espessura de 0,8 a 1 milímetro, é o mais útil dos filtros, seguindo-se o gadolínio. O cádmio, com espessura conveniente, é o que mais se assemelha ao filtro perfeito, qualidade evidenciada pela pequena fração de reações que ocorre abaixo da sua E_c e por interferências relativamente menores a ressonâncias mais altas.

A literatura específica atribui valores a E_c do cádmio que variam de 0,2 eV a 0,6 eV, dependendo da espessura do filtro (14, 15). Para espessura de 1 milímetro, a E_c é cerca de 0,50 a 0,55 eV (14, 50).

Ao se determinar a E_c , foram considerados (14, 26, 50, 51) fluxo isotrópico e monodirecional, superposição dos fluxos Maxwelliano e $1/E$, geometria e espessura do filtro.

2.2.7. Integral de ressonância

Por definição, integral de ressonância, I , é a soma de todas as secções de choque na região de ressonância de um elemento submetido ao espectro $1/E$. Tal qual a secção de choque, sua unidade é $m^2/núcleo$.

Pode ser escrita sob a forma (27) :

$$I = \int_{E_c}^{\infty} \sigma(E) (dE/E) \quad |2.3|$$

onde $\sigma(E)$ é a secção de choque de ativação em função da ener

gia E dos nêutrons, excluindo a contribuição $1/v$.

O limite superior da integral é qualquer energia alta próxima das energias do nêutron de fissão, enquanto que o limite inferior geralmente é a energia de corte do cádmio (19, 31).

"A integral de ressonância para nuclídeos que seguem a lei $1/v$ com boa aproximação é praticamente zero. Assim, a contribuição dos nêutrons da região epitérmica para a ativação é muito pequena. Por outro lado, para os nuclídeos que têm secção de choque de absorção térmica relativamente baixa e integral de ressonância alta, os nêutrons epitérmicos são responsáveis por grande parte da ativação" (2).

A medida da integral de ressonância não fornece informações sobre a secção de choque correspondente a uma determinada energia, nem tão pouco a localização dos picos de ressonância (27).

Define-se, também, a integral efetiva de ressonância, que é a integral de ressonância corrigida, ou seja, quando na integral das secções de choque, equação (2.4), são consideradas as distorções no espectro $1/E$. Estas são causadas pela quantidade finita de amostra sob irradiação. A geometria influi significativamente (27).

É possível a determinação experimental da integral de ressonância para nuclídeos. Baseia-se nas medidas de razão de cádmio e valores conhecidos da secção de choque de ativação térmica.

Da expressão a seguir obtém-se o valor da integral de ressonância para um nuclídeo em função dos valores relativos ao ouro (47):

$$I = \sigma_t \frac{I_{Au} (R_{Cd,Au} - 1)}{\sigma_{t,Au} (R_{Cd} - 1)} \quad |2.4|$$

2.2.8. Razão de cádmio

A razão de cádmio, R_{Cd} , é definida como a relação entre a atividade do elemento χ obtida sem o filtro de cádmio e a atividade do mesmo elemento quando com o filtro de cádmio (24, 27) :

$$R_{Cd} = \frac{A}{A_{Cd}} \quad |2.5|$$

R_{Cd} é função do elemento χ e do filtro de cádmio.

A atividade total induzida sem o filtro, A , é resultante das atividades por nêutrons térmicos e epitérmicos:

$$A = A_t + A_e \quad |2.6|$$

Por sua vez, para a atividade total induzida com o filtro, A_{Cd} , tem-se :

$$A_{Cd} = A_{t,Cd} + A_{e,Cd} \quad |2.7|$$

Para cálculos mais exatos considera-se a fração de nêutrons térmicos transmitidos pelo cádmio, x , que é dada por (33) :

$$x = \frac{A_{t,Cd}}{A_t} \quad |2.8|$$

e a fração de nêutrons epitérmicos absorvidos pelo cádmio, $\frac{1}{y}$,

que é dada por (33) :

$$\frac{1}{y} = \frac{A_{e,Cd}}{A_e} \quad |2.9|$$

Tem-se então (24) :

$$A_{Cd} = x A_t + \frac{1}{y} A_e \quad |2.10|$$

ambos x e y dependem da espessura do filtro.

A razão de cádmio pode ser então definida por :

$$R_{Cd} = \frac{A_t + A_e}{xA_t + \frac{1}{y} A_e} \quad |2.11|$$

Se a razão de cádmio de um nuclídeo padrão, por exemplo Au-197, ou seja, $R_{Cd,Au}$, já tiver sido determinada, a razão de cádmio correspondente ao nuclídeo χ , em condições i dênticas de irradiação do padrão, pode ser calculada (10).

Aplicando em |2.5| as equações |2.6| e: |2.7|, considerando em |2.7| o termo $A_{e,Cd}$ como sendo o único responsável pela atividade total induzida no elemento χ com o filtro de cádmio, tem-se :

$$R_{Cd} = \frac{A_t + A_e}{A_e} \quad |2.12|$$

Para o padrão Au :

$$R_{Cd,Au} = \frac{A_{t,Au} + A_{e,Au}}{A_{e,Au}} \quad |2.13|$$

Expressando a taxa de ativação total através dos fluxos de nêutrons térmicos, ϕ_t , nêutron epitérmicos, ϕ_e , e a integral de ressonância, I (2) para a nuclídeo χ , a equação |2.6| torna-se :

$$A = [\phi_t \sigma_t + \phi_e (I + k\sigma_t)] n \quad |2.14|$$

sendo :

$$A_t = \phi_t \sigma_t n \quad |2.15|$$

e

$$A_e = \phi_e (I + k\sigma_t) n \quad |2.16|$$

onde k é 0,44, valor usual para o absorvedor cádmio, o que significa 0,44 vezes a secção de choque térmica (31).

De |2.12| e |2.13|, obtém-se :

$$A_t = (R_{Cd} - 1) A_e \quad |2.17|$$

e

$$A_{t,Au} = (R_{Cd,Au} - 1) A_{e,Au} \quad |2.18|$$

Substituindo |2.15| e |2.16| em |2.17| e |2.18| e dividindo uma pela outra, encontra-se :

$$I + 0,44 \sigma_t = (I_{Au} + 0,44 \sigma_{t,Au}) \frac{R_{Cd,Au} - 1}{R_{Cd} - 1} \frac{\sigma_t}{\sigma_{t,Au}} \quad |2.19|$$

Rearranjando (10, 46) :

$$R_{Cd} = 1 + \frac{\sigma_t}{\sigma_{t,Au}} \frac{(0,44 \sigma_{t,Au} + I_{Au})}{(0,44 \sigma_t + I)} (R_{Cd,Au} - 1) \quad |2.20|$$

2.2.9. Fator de vantagem

O fator de vantagem, F , expressa quantitativamente a relação entre a atividade induzida por nêutrons epitérmicos e a atividade induzida sob o espectro total de energia de nêutrons (7, 9).

É fator importante, pois, fornece dados para julgar a conveniência de aplicar a ativação por nêutrons epitérmicos na análise em questão.

É definido através da relação entre a razão de cádmio do nuclídeo interferente e a razão de cádmio do nuclídeo de interesse χ :

$$F = \frac{R_{Cd,i}}{R_{Cd}} \quad |2.21|$$

Também é definido em função dos fluxos de nêutrons térmicos e epitérmicos (5, 48), pois com o aumento da relação fluxo térmico/fluxo epitérmico, F aproxima-se da seguinte razão, expressa através das integrais de ressonância e seções de choque de absorção térmica do nuclídeo de interesse χ e do nuclídeo interferente i :

$$F = \frac{I/\sigma_t}{I_i/\sigma_{t,i}} \quad |2.22|$$

Valor de $F > 1$ significa que a ativação por nêutrons epitérmicos será mais favorável.

3. ATIVAÇÃO POR NÊUTRONS EPITÉRMICOS

3.1. Aspectos teóricos e experimentais da análise por ativação por nêutrons epitérmicos

A análise por ativação por nêutrons epitérmicos é uma alternativa interessante para a análise convencional que utiliza o espectro total de energia dos nêutrons do reator nuclear.

Baseia-se na ativação de elementos com alta razão I/σ_t comparada a mesma razão de elementos que possam interferir (3). Isso significa que o nuclídeo com maior razão I/σ_t terá maior atividade induzida por nêutrons epitérmicos.

Esse tipo de ativação não requer equipamento sofisticado: é suficiente que se disponha de filtro de nêutrons adequado às amostras. Usualmente é utilizado filtro de cádmio com espessura conveniente e tamanho apropriado à amostra, cuja finalidade é blindar os nêutrons térmicos, sendo virtualmente transparente aos nêutrons epitérmicos.

A aplicabilidade dessa técnica a um determinado elemento é usualmente expressa em termos do fator de vantagem, F , isto é, razão entre sua atividade induzida por nêutrons epitérmicos no elemento de interesse e sua atividade induzida sob o fluxo total de nêutrons, dividido pela mesma razão para as atividades indesejáveis do elemento interferente (8, 25).

Para que a técnica de análise por ativação por nêutrons epitérmicos seja aplicável, devem ser consideradas também as características do fluxo de nêutrons nas posições de irradiação e a extensão do calor de "build up" pela absorção de nêutrons no cádmio durante a irradiação (49).

No caso do CDTN, em análise de rotina a análise por ativação por nêutrons epitérmicos não substituirá a análise convencional, que é a por nêutrons térmicos. Isto devido aos requisitos especiais para o manuseio de amostras (por exemplo, filtro de cádmio) e ao fato de que vários elementos são determinados tão bem ou melhor por nêutrons térmicos. Entretanto, a análise por nêutrons epitérmicos completa a outra por melhorar a sensibilidade e exatidão na determinação de alguns elementos. Além disso, torna viável a análise de outros elementos cuja determinação por ativação por nêutrons térmicos é difícil ou impossível, como por exemplo Ni, Rb, Sr, Zr, Mo e outros (3).

No caso particular do Mo em presença de urânio em amostras de silicatos naturais, essa análise favorece a determinação daquele elemento pois não há fissão do U-235 e conseqüente formação do Mo-99 como produto de fissão. O molibdênio é então determinado livre de interferências (45).

3.2. Vantagens

A análise por ativação por nêutrons epitérmicos realça as características da análise por ativação por nêutrons térmicos tornando os resultados mais precisos e exatos (49).

Aumenta a sensibilidade para a análise de vários elementos, muitas vezes por conseqüência de redução da atividade da matriz. Esta redução de atividade favorece inclusive as separações radioquímicas executadas assim, com mais segurança. Mesmo que a concentração do elemento de interesse esteja abaixo do limite de detecção por análise instrumental, é conveniente o uso dessa ativação seletiva, se o valor de F for favorável, envolvendo ou não separações radioquímicas.

É aplicável em análise em que os núclídeos apresentem integrais de ressonância maiores do que suas secções de choque térmico, otimizando, assim, a determinação de alguns elementos ou mesmo tornando possível a análise de outros.

É técnica aplicável em materiais biológicos (25), em aços (8), em carvão e cinzas (41, 49), em rochas (3, 9, 10, 39, 48) etc.

3.3. Limitações

O cádmio está relacionado às limitações da análise, in fluindo não só na operação do reator, como também na sua utilização.

Para a irradiação, deve ser observado o seguinte:

- Quantidade relativamente grande de cádmio no centro do reator ou nas suas proximidades influi no fluxo de nêutrons. Como conseqüência, limita o volume da amostra, diminuindo a sensibilidade de detecção e impossibilita a irradiação em região de fluxo epitérmico mais intenso. A irradiação deverá ocorrer em região em que não haja influências no perfil do fluxo de nêutrons, nem em região em que a baixa intensidade do fluxo e pitérmico desfavoreça a sensibilidade da análise (46).

- Em irradiações longas, a atividade induzida pela formação do cádmio-115 é considerável (17), acarretando problemas de radioproteção. Precauções devem ser tomadas não só na retirada das amostras do reator, como também no subsequente manuseio. Para esses casos, usualmente é requerido um tempo de espera para o seu manuseio e reutilização.

- Mesmo a longo prazo, deve ser considerada a possibi

lidade de consumo do cádmio-113 pela reação: $Cd-113 (n, \gamma) Cd-114$. Assim, gradativamente haverá diminuição na absorção de nêutrons térmicos, pois a seção de choque de absorção térmica para o Cd-113 é $1,98 \times 10^{-24} m^2/núcleo$, enquanto que a do Cd-114 é $1,25 \times 10^{-28} m^2/núcleo$ (43).

Como em toda análise por ativação instrumental, podem ocorrer interferências de fotopicos próximos, observadas na espectrometria gama, etapa posterior à irradiação (48).

Entretanto, alguns erros podem ser acentuados em se tratando de ativação com nêutrons epitérmicos :

- Efeitos de auto-blindagem de nêutrons ocorrem se algum elemento em maior proporção na amostra possuir integral de ressonância significativa, de modo a se sobrepor às outras do elemento de interesse (48).

- Termalização de nêutrons em amostras que contenham percentagem alta de elementos leves ou mesmo absorção de nêutrons epitérmicos serão efeitos que acarretarão alterações. Utilizar a técnica de adição de padrão nas amostras constitui uma medida segura de contornar os erros (2, 40).

- Auto-absorção de nêutrons levando a erros causados pela presença de elementos com picos de ressonância coincidentes com os do elemento a ser determinado, e erros decorrentes do efeito de blindagem provocados pela ressonância do próprio elemento a ser dosado. Este último efeito pode ser desprezível, se a concentração do elemento de interesse for menor que 100 ppm (2).

- Reações secundárias do tipo (n, α) , (n, p) , $(n, 2n)$.

4. ATIVAÇÃO DO URÂNIO E DO MOLIBDÊNIO POR NÊUTRONS EPITÉRMICOS

4.1. Introdução

O molibdênio, ao ser determinado pela análise por ativação por nêutrons térmicos em presença de urânio, está sujeito a interferências significativas devido a fissão do U-235 pois ocorrerá a formação do Mo-99 (41, 45). Isso significa que não se poderá afirmar se a atividade induzida de Mo-99 é decorrente do produto de fissão ou da atividade induzida no Mo-98 da amostra por (n, γ).

Entretanto, é possível se determinar o molibdênio em presença de urânio através da ativação por nêutrons epitérmicos. Esta análise seletiva favorece aqueles elementos com alta razão (I/σ_t). No caso de Mo-98, esta razão é de aproximadamente 47,7 enquanto que para o U-235, considerando a reação (n, f), é de 0,47 (Tabela 8).

4.2. Interferência do Mo-99 como produto de fissão

Um elemento χ ao ser submetido à irradiação por tempo t_i , exibe taxa geral de desintegração expressa por (30) :

$$A = n \sigma \phi (1 - e^{-\lambda t_i}) \quad |4.1|$$

onde n é dado por :

$$n = \frac{m \theta A_0}{M} \quad |4.2|$$

Considerando a atividade induzida sob o espectro total de energia de nêutrons para uma reação, |4.1| torna-se:

$$A = \frac{m}{M} \theta A_0 (1 - e^{-\lambda t_i})(\phi_t \sigma_t + \phi_e I + \phi_r \sigma_r) \quad |4.3|$$

Para o molibdênio, que é determinado através do Mo-99, meia vida de 67h e formado segundo a reação Mo-98 (n, γ) Mo-99, a equação |4.3| passa a ser:

$$A_{Mo} = \frac{m(Mo)}{M(Mo)} \theta_{98} A_0 (1 - e^{-\lambda t_i})(\phi_t \sigma_{t,98} + \phi_e I_{98}) \quad |4.4|$$

A secção de choque de absorção rápida de molibdênio é desprezível (22).

Irradiando o urânio também sob o espectro total de energia de nêutrons, a atividade correspondente de Mo-99 produzida pela fissão sob nêutrons térmicos do U-235 e sob nêutrons rápidos do U-238 pode ser calculada. Considerando-se que o tempo de irradiação seja longo comparado às meias vidas dos precursores do Mo-99 na cadeia dos produtos de fissão de número de massa igual a 99, tem-se, então, a atividade do Mo-99:

$$A_U = \frac{m(U)}{M(U)} A_0 Y_{U,99} (1 - e^{-\lambda t_i}) [\theta_{235} (\phi_t \sigma_{t,235} + \phi_e I_{f,235}) + \theta_{238} \phi_r \sigma_{f,238}] \quad |4.5|$$

Tanto a secção de choque de fissão do U-235 por nêutrons rápidos quanto as secções de choque de fissão do U-238 por nêutrons térmicos e epitêrmicos são desprezíveis (22).

Na equação |4.5| a contribuição do U-238 é desprezível, em torno de 1 - 2% da atividade total. Similarmente, o termo responsável pela contribuição do U-235 sob fluxo de nêutrons epitêrmicos é desprezível (45).

O fluxo epitêrmico na equação |4.4| pode ser convenient

temente expresso por meio da razão de cãdmio do ouro, $R_{Cd,Au}$ (45) :

$$\phi_e = \frac{\phi_t \sigma_{t,Au}}{I_{Au} (R_{Cd,Au} - 1)} \quad |4.6|$$

Combinando as equações |4.4|, |4.5| e |4.6| obtêm-se:

$$\frac{A_{Mo}}{A_U} = \frac{m(Mo) M(U) \theta_{98}}{m(U) M(Mo) Y_{U,99}} \frac{\left[\sigma_{t,98} + \frac{\sigma_{t,Au} I_{98}}{I_{Au} (R_{Cd,Au} - 1)} \right]}{(\theta_{235} \sigma_{f,235})} \quad |4.7|$$

Substituindo os valores apropriados (Tabela 1), encontra-se que :

$$\frac{A_{Mo}}{A_U} \sim \frac{m(Mo)}{m(U)} \left[0,3 + \frac{0,9}{(R_{Cd,Au} - 1)} \right] \quad |4.8|$$

Observa-se que a contribuição relativa da fissão do U-235 para a atividade do Mo-99 é muito dependente da razão ϕ_t / ϕ_e . Então, para a equação |4.7|, supondo um fluxo de nêutrons tãrmicos virtualmente puro, esta equação seria :

$$\frac{A_{Mo}}{A_U} = \frac{m(Mo) M(U) \theta_{98} \sigma_{t,98}}{m(U) M(Mo) Y_{U,99} (\theta_{235} \sigma_{f,235})} \quad |4.9|$$

Para massas iguais de Mo e U, entãõ :

$$\frac{A_{Mo}}{A_U} \sim 0,3 \quad |4.10|$$

Considerando o fluxo de nêutrons epitãrmicos , com

$R_{Cd,Au} = 3,0$, valor típico para as posições de irradiação usadas para trabalhos de ativação em reatores de pesquisa, o valor em |4.8|, seria :

$$\frac{A_{Mo}}{A_U} \sim 0,8 \quad |4.11|$$

Será considerado agora, que as amostras sejam irradiadas sob as mesmas condições, porém com filtro de cádmio.

Combinando as equações |4.4|, |4.5| e |4.6|, os termos $(\phi_t \sigma_{f,235})$ e $(\phi_t \sigma_{t,98})$ das equações |4.4| e |4.5| são desprezados, pois não há atividade induzida por nêutrons térmicos devido à presença do cádmio. Já o termo relativo à fissão do U-238 sob nêutrons rápidos é considerado.

Obtêm-se, então :

$$\frac{A_{Mo}}{A_U} = \frac{m(Mo) M(U) \theta_{98} \sigma_{t,Au} I_{98}}{m(U) M(Mo) Y_{U,99} I_{Au}} \times \frac{1}{\frac{\theta_{235} \sigma_{t,Au} I_{t,235}}{I_{Au}} + \theta_{238} \sigma_{f,238} \alpha (R_{Cd,Au} - 1)} \quad |4.12|$$

$$\text{onde } \alpha = \phi_r / \phi_t \quad |4.13|$$

Substituindo os valores na equação |4.12| tem-se :

$$\frac{A_{Mo}}{A_U} = \frac{m(Mo)}{m(U)} \frac{15}{0,5 + \alpha (R_{Cd,Au} - 1)} \quad |4.14|$$

Se massas iguais e sob as condições experimentais do

trabalho de STEINNES (45), $R_{Cd,Au} = 3,0$ e $\alpha \sim 0,05$ obtêm-se:

$$\frac{A_{Mo}}{A_U} = 25 \quad |4.15|$$

Comparando |4.15| com |4.11|, verifica-se que as condições de irradiação com filtro de cádmio são 31 vezes mais favorável do que o caso de irradiação na mesma posição sem o cádmio.

É importante observar que a interferência do U-238 referente à atividade do Mo-99 é relativamente independente da distribuição de nêutrons, visto que a razão α , isto é, ϕ_r/ϕ_t , não é significativa (45).

No reator TRIGA MARK-I IPR-R1, os fluxos de nêutrons na mesa giratória (42) são:

- fluxo térmico: $6,6 \times 10^{11}$ nêutrons . $cm^{-2}.s^{-1}$

- fluxo rápido : $4,7 \times 10^{10}$ nêutrons . $cm^{-2}.s^{-1}$

$$\text{Assim, } \alpha = 0,07 \quad |4.16|$$

A $R_{Cd,Au}$ calculada é 2,6 (Tabela 4) e aplicando em |4.8| obtêm-se,

$$\frac{A_{Mo}}{A_U} \sim 0,9 \quad |4.17|$$

Considerando-se equação |4.14|, irradiação com filtro de cádmio, e substituindo o valor de |4.16| obtêm-se:

$$\frac{A_{Mo}}{A_U} \sim 24 \quad |4.18|$$

Comparando [4.18] com [4.17], verifica-se que a irradiação no reator TRIGA MARK-I IPR-R1, com filtro de cádmio é 27 vezes mais favorável do que o caso da irradiação na mesma posição sem o cádmio.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Introdução

O método de análise por ativação por nêutrons epitérmicos foi aplicado em amostras de molibdênio e urânio com o objetivo de estudar a viabilidade.

Foram utilizadas amostras com 2,94mg de urânio e 10 µg de molibdênio (Apêndice 1), correspondentes às lixíviás em estudo.

A utilização de filtros visou a ativação induzida por nêutrons epitérmicos, evitando a interferência do Mo-99 como produto de fissão do U-235 sob ativação por nêutrons térmicos.

A irradiação das amostras foi efetuada no reator de pesquisa TRIGA MARK-I IPR-R1.

O tempo de irradiação variou entre 15 minutos e 4 horas, tendo sido irradiadas simultaneamente e sob condições idênticas, duplicatas das amostras com e sem filtro de cádmio.

Após decorrido um tempo de espera suficiente para decair a radiação de fundo foi efetuada a espectrometria gama das amostras, utilizando-se detector de Ge-Li acoplado a multicanal por eletrônica apropriada.

Diversas cápsulas cilíndricas de cádmio foram utilizadas nas irradiações preliminares de urânio e molibdênio. Depois foi determinada a razão de cádmio para o ouro das cápsulas que se mostraram mais adequadas para a análise e efetuadas as demais irradiações.

Técnicas de extração por solvente do urânio ou molibdê

nio foram testadas, visando diminuir a radiação de fundo proveniente da ativação do U-238 por nêutrons epitérmicos, segundo a reação $U-238 (n, \gamma) U-239 \rightarrow Np-239$. Após várias experiências, optou-se pela aplicação do método de extração do urânio com fosfato de tributíla (TBP).

As amostras de urânio (Apêndice 1) com concentrações inferiores a $4 \mu\text{g/ml}$ foram padronizadas pelo método fluorimétrico (1), com concentrações superiores a $80 \mu\text{g/ml}$, pelo método de análise por nêutrons retardados (53) e com 3mg/ml , pelo método potenciométrico (36).

A concentração de molibdênio, nas amostras de molibdênio (Tabela 7) foi determinada por absorção atômica (20).

5.2. Equipamentos

5.2.1. Irradiação e contagem

As amostras foram irradiadas no reator de pesquisa TRIGA MARK-I IPR-R1, na mesa giratória e no terminal pneumático 2 (32).

Na mesa giratória os fluxos de nêutrons são (42):

- fluxo térmico ($0 < E_n < 1 \text{eV}$): $6,6 \times 10^{11}$ nêutrons. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- fluxo rápido ($E_n > 0,5 \text{MeV}$): $4,7 \times 10^{10}$ nêutrons. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

No terminal pneumático o fluxo de nêutrons térmicos é $1,7 \times 10^{12}$ nêutrons. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (42).

A perturbação na potência devida à presença das duas CÂPSULAS 1, massa total de $21,30 \text{g}$, foi insignificante. Quanto à presença das seis CÂPSULAS 2, massa total de 135g , a perturbação foi corrigida automaticamente.

Para serem irradiadas, as amostras foram acondicionadas nos tubos de polietileno: PORTA-AMOSTRA (Figura 4C) e tubos de segurança (Figura 4B), a seguir estes foram colocados no "COELHO" (Figura 4A), tubos de poliestireno. Na irradiação com filtro, este com o PORTA-AMOSTRA foi inserido no "COELHO" [32].

Os tubos de polietileno foram selados a fogo. Os espaços vazios entre um tubo e outro foram preenchidos com algodão para evitar deslocamentos bruscos dos mesmos.

Para as contagens, foi utilizado um detector de Ge-Li, CANBERRA, modelo 7229, FWHM = 1,51 keV na energia 661,6 keV do Cs-137.

5.2.2. Radioproteção

Devido à atividade induzida no cádmio durante a irradiação, foi necessário o uso de monitores além do material usual de radioproteção, durante o manuseio dos filtros.

Os monitores utilizados foram:

- câmara de ionização β e γ , Victoreen-modelo 400,
- Geiger-Müller β e γ , Nuclear Chicago-modelo 2650,
- filme dosimétrico e
- dosímetros de TLD (LiF e CaF_2).

5.2.3. Filtro de cádmio

As experiências preliminares foram realizadas em cápsulas cilíndricas de cádmio denominadas CÁPULA 1 (Figu-

ra 3A), já existentes no laboratório da Divisão de Química, destinadas a pesquisas com minério.

Estas CÂPSULAS 1 têm a capacidade de acondicionar 1 ml de amostra, que entra em contacto direto com as paredes do filtro.

Posteriormente, as experiências foram realizadas em cápsulas maiores, CÂPSULA 2 (Figura 3B), com o volume suficiente para acondicionar o PORTA-AMOSTRA de polietileno (Figura 4C). Para evitar o contacto direto deste tubo com as paredes do filtro e possível contaminação pelo Cd-115, Cd-115m e In-115m, envolveu-se o mesmo com papel celofane.

As experiências finais foram realizadas nas CÂPSULAS 2, pois estas se mostraram mais adequadas à análise.

As CÂPSULAS 2 foram confeccionadas no laboratório da Divisão de Química, onde estavam disponíveis: placa de cádmio, forno de laboratório regulado à temperatura de 700°C entre as temperaturas de fusão e ebulição do cádmio (11), exaustão vigorosa sobre o forno e capela, e matriz de aço inoxidável 304 (figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9).

A placa de cádmio foi cortada em pequenas tiras, cerca de (0,5 x 1) cm², e com auxílio de pinça foi preenchido o molde (Figura 5.1) com essas tiras.

Levou-se o molde ao forno e aguardou-se a fusão. Retirado do forno, e ainda quente, homogeneizou-se o líquido com haste de aço inoxidável, eliminando-se, com o movimento, alguma bolha que porventura estivesse retida mais no fundo do molde, que pudesse causar defeitos externos e defeitos de porosidade na peça quando esta se resfriasse.

Durante toda a fusão foi observada a exaustão local.

Posteriormente, os tarugos foram usinados sob forma cilíndrica. De um dos tarugos foram cortadas as tampas.

Para verificar se os filtros, que foram confeccionados um a um, eram idênticos, foi determinada a razão de cádmio individual (Tabela 4). Foi utilizada uma solução padrão de ouro de 100 $\mu\text{g}/\text{m}\ell$.

5.3. Testes

5.3.1. Introdução

A análise do molibdênio natural é feita por espectrometria gama através da medida da intensidade do pico gama de 140,6 (100%) keV do nuclídeo Tc-99m(13). Este é formado segundo a reação Mo-98 (n, γ) Mo-99, meia vida de 66,02h (43) que, por decaimento β^- , dá origem ao Tc-99m. Foi sempre esperado o estabelecimento do equilíbrio.

As características nucleares do Mo-98 estão apresentadas na Tabela 1.

Conforme mencionado, o urânio, através do U-235 e do U-238, produz o Mo-99 entre os produtos de fissão por irradiação térmica e rápida, respectivamente.

As características nucleares do U-235 e U-238 estão na Tabela 1.

Na ativação por nêutrons térmicos, o U-238 produz o U-239 segundo a reação U-238 (n, γ) U-239, meia vida de 23,5min (43) que, por decaimento β^- , dá origem ao Np-239, meia vida de 2,35d, energia do raio gama igual a 106,1 (100%) keV (13).

O cádmio ao ser ativado produz o Cd-115 segundo a reação Cd-114 (n, γ), meia vida de 53,4h (43), que por decaimento β^- , origina o In-115m, meia vida de 4,49h, e origina o Cd-115m, segundo a reação Cd-114 (n, γ), meia vida de 44,8d.

As características nucleares do Cd-114, Cd-115, Cd-115m e In-115m, estão na Tabela 1.

Baseando-se nessas informações, foram feitos testes com amostras de urânio e molibdênio com e sem o filtro de cádmio com o objetivo de se obterem as melhores condições de análise.

5.3.2. Ativação

Foram realizados testes de irradiação nas CÁPSU LAS 1, cujos espectros gama obtidos estão relacionados nos testes a seguir.

Após a irradiação, cada amostra foi transferida para outro TUBO DE SEGURANÇA e contada. Para cada teste manteve-se rigorosamente a mesma geometria.

5.3.2.1. Teste 1

O objetivo deste teste foi observar o comportamento da CÁPSULA 1 como filtro de nêutrons. Para isso, irradiaram-se 2,94 mg de urânio com e sem o filtro por 15 min. Após tempo de espera de 4 dias, foi feita a contagem por 10 min, obtendo-se os espectros gama característicos das amostras irradiadas sem filtro (Figura 6.1) assim como o das amostras irradiadas na CÁPSULA 1 (Figura 6.2).

A Figura 6.3 mostra, em detalhe, a região cor

respondente ao Mo-99, sendo o espectro (a) referente à amostra irradiada sem cápsula e o espectro (b) referente à irradiada com cápsula.

Verificou-se, assim, a resposta do filtro em blindar os nêutrons térmicos não havendo, então, fissão do U-235 e conseqüente formação do Mo-99 como produto de fissão (Figura 6.2).

Concluiu-se que a CÁPULA 1 correspondeu à expectativa de ser um bom filtro nas condições do Teste 1.

5.3.2.2. Teste 2

O objetivo a seguir foi verificar qualitativamente a eficiência da detecção do sistema correspondente à atividade calculada de 130 Bq (Tabela 2), referente à irradiação de 100 µg de molibdênio por 1h na CÁPULA 1.

A atividade induzida foi suficiente para se obter uma boa estatística de contagem e o espectro gama obtido é mostrado na Figura 7. Observa-se, no espectro, a presença dos picos gama do Cd-115 e In-115m, elementos contaminantes provenientes do contacto entre a amostra e as paredes da cápsula. É conveniente observar que a faixa de energia do espectro não incluiu o pico do Cd-115m. A presença destes elementos não interferiu na contagem do Mo-99-Tc-99m.

5.3.2.3. Teste 3

Este teste visou verificar qualitativamente a eficiência da detecção do sistema correspondente à atividade calculada de 44 Bq (Tabela 2) referente à irradiação de 10 µg de molibdênio por 3,5 h na CÁPULA 1.

Entretanto, não foi obtido o espectro gama devido à elevada radiação de fundo proveniente da atividade dos contaminantes Cd-115 e In-115, embora a atividade do molibdênio correspondente àquele teor e tempo de irradiação, estimada em 44 Bq, estivesse dentro da faixa de linearidade do detector.

A princípio acertou-se o pH da amostra para o valor neutro, para evitar o ataque e reação entre a solução e as paredes da cápsula. Entretanto, não se obtiveram os resultados esperados.

Resolveu-se, então, eliminar os elementos contaminantes através da separação radioquímica.

5.2.3.4. Teste 4

Irradiaram-se duas amostras nas CÁPSULAS 1, por 3,5h, uma com 10 µg de molibdênio e outra com 5 µg de molibdênio e tempo de espera de 2 dias.

O processo de separação (Apêndice 2) (6) consistiu em precipitar o Cd-115, Cd-115m na forma $Cd(OH)_2$ adicionando-se solução de NaOH, 8N e carreador de cádmio, e o In-115m, como $In(OH)_3$, adicionando-se NH_4OH concentrado e carreador de Índio. Também foi adicionado à amostra carreador de molibdênio.

Após a precipitação, a amostra foi filtrada tendo como solução de lavagem solução de NaOH e NH_4OH (Apêndice 2).

Previamente, testes de precipitação do Cd e In individual e simultânea foram efetuados, com e sem carreador de molibdênio.

O precipitado, com o Cd-115, Cd-115m e In-115m,

e o sobrenadante, com Mo-99, foram então submetidos à espectrometria gama.

A Figura 8.1 mostra os espectros gama correspondentes aos sobrenadantes da separação radioquímica das amostras de 10 μg de molibdênio (a) e de 5 μg de molibdênio (b).

As Figuras 8.2 e 8.3 mostram os espectros correspondentes aos precipitados com Cd-115 e In-115m obtidos na separação radioquímica das amostras de 10 μg e 5 μg de molibdênio, respectivamente. Nestes espectros observa-se que não foi detectado o pico gama do Mo-99-Tc-99m.

Entretanto, apesar do método de separação radioquímica ter sido eficiente nesses testes preliminares, verificou-se em outras experiências o aumento da contaminação devido à também crescente corrosão. Isto implicava em dificuldades de manuseio por causa da dose de radiação, e em quantidades maiores de precipitado. Na filtragem tornou-se necessário lavar mais o precipitado e em consequência, ocorria maior diluição do sobrenadante onde estava presente o Mo-99.

Por outro lado, a descontaminação dos filtros foi dificultada pela maleabilidade do material e crescente corrosão do metal.

Por fim, o acondicionamento da amostra se mostrou bem precário, ocorrendo vazamentos e, conseqüentemente, perdas da amostra por não ser possível selar os filtros de maneira adequada.

Devido a essas dificuldades relacionadas com o filtro de cádmio, CÁPULA 1, resolveu-se confeccionar outro mais adequado. Foi então confeccionada nova cápsula denominada CÁPULA 2 (Figura 3B).

5.3.2.5. Teste 5

Inicialmente foi confeccionada uma cápsula e submetida a teste de irradiação para verificar o seu comportamento como filtro. Foi então utilizada uma amostra de 2,94mg de urânio com e sem cápsula.

A amostra a ser irradiada no filtro foi acondicionada no PORTA-AMOSTRA envolvida com papel celofane, evitando-se assim o contacto com as paredes do filtro, inserida na CÁPULA 2. Esta por sua vez, inserida no "COELHO".

A amostra irradiada sem cápsula foi acondicionada no PORTA-AMOSTRA, no TUBO DE SEGURANÇA e, por fim, no "COELHO".

A irradiação foi de 15 min e, após tempo de espera de 5 dias, foi efetuada a espectrometria gama das amostras, contadas no próprio PORTA-AMOSTRA.

A Figura 9.1 mostra o espectro de pulsos gama que se refere à amostra irradiada sem cápsula. A Figura 9.2 mostra o espectro relativo a amostra irradiada com a CÁPULA 2 e, em detalhe, é mostrada a região correspondente ao Mo-99 na Figura 9.3.

Comprova-se que a cápsula confeccionada comportou-se como um filtro adequado: houve blindagem do fluxo de de nêutrons térmicos o suficiente para que a atividade induzida de Mo-99 como produto de fissão não fosse detectada. Não houve contaminação, e a amostra se mostrou adequada ao manuseio.

Assim, outras 5 cápsulas foram então confeccionadas, numeradas de 1 a 6 tanto a tampa como o cilindro. A Ta

bela 3 mostra as características de cada cápsula.

5.3.2.6. Teste 6

Uma vez prontas as cápsulas, foi determinada a razão de cádmio individual, utilizando-se um padrão de ouro de 100 $\mu\text{g}/\text{mg}$ para verificar a eficiência.

Em cada cápsula foi inserido o PORTA-AMOSTRA com a solução padrão de ouro.

Simultaneamente foram irradiadas as amostras com filtro e, em triplicata, amostras sem filtro, todas com mesmo teor de ouro. A irradiação se deu na mesa giratória por 15 minutos.

Após tempo de espera de 3 dias, as amostras foram contadas no pico gama de maior intensidade do Au-198, de energia de 412 keV. Este radionuclídeo é formado segundo a reação Au-197 (n, γ) Au-198, meia-vida de 2,7 dias.

Para efetuar a espectrometria gama, as amostras foram contadas nos próprios tubos PORTA-AMOSTRA em que foram irradiadas.

Para todos os testes que foram realizados nas CÁPSULAS 2, foi observada a mesma geometria de irradiação e contagem.

A Figura 10 mostra os espectros gama do Au-198 correspondentes a amostra irradiada sem o filtro e com o filtro. O espectro escolhido é o da amostra irradiada na cápsula de número 2-1. Os demais espectros são idênticos.

A Tabela 4 traz as contagens das amostras irra

diadas com e sem CÂPSULA 2, as razões de cádmio para cada filtro e a E_c , energia de corte, calculada.

Comparando as razões de cádmio, observa-se que a resposta com o filtro de nêutrons é idêntica para cada uma das cápsulas. Apesar disso, será necessário fazer correções nos cálculos para resultados mais rigorosos.

5.3.2.7. Teste 7

Dando continuidade as experiências, foi executado este teste visando-se observar se haveria formação de Mo-99 como produto de fissão em amostras de 1,6 e 3,1 μg de urânio, irradiadas sem filtro por 4 horas. Em paralelo foram irradiadas amostras com 2 e 10 μg de molibdênio.

A Figura 11.1 mostra os espectros gama das amostras de 1,6 e 3,1 μg de urânio. É observada a presença do Mo-99, produto de fissão.

Pode-se notar que a proximidade dos picos gama de energia de (103,6 + 106,1) keV em relação ao pico gama de 140,6 keV do Tc-99m, poderá ser importante fator interferente se a amostra de urânio for de teor maior que dessas amostras. A elevada atividade induzida e, conseqüentemente, elevada radiação de fundo, poderão mascarar o pico gama de interesse.

A Figura 11.2 apresenta em detalhe a região correspondente ao Mo-99 dos espectros da Figura 11.1 e ao Mo-99 das amostras de 2 e 10 μg de molibdênio.

A análise da figura mostra que a intensidade do pico do Mo-99 proveniente da fissão no padrão de 3,1 μg de urânio, é semelhante a intensidade deste mesmo pico proveniente da reação (n, γ) em um padrão de 2 μg de molibdênio. Mes

mo no padrão de 1,6 μg de urânio já é significativa a intensidade do gama do Mo-99-Tc-99m.

Dos testes efetuados com amostras de urânio e molibdênio de diversas massas e tempos de radiação variados, observou-se que, para a massa de molibdênio de 10 μg ou menos, são necessárias 4 horas de irradiação com e sem filtro para que se obtenha estatística favorável à espectrometria gama (Figura 11.2 (d)).

Para a massa de 2,94 mg de urânio, 15 minutos de irradiação foram suficientes para a fissão e formação de Mo-99 (Figura 9.1) e também para verificar a boa resposta da cápsula como filtro (Figura 9.2). É conveniente se observar, entretanto, a atividade induzida e elevada radiação de fundo.

Se forem tomadas então, amostras em duplicata, contendo 2,94 mg de urânio e 10 μg de molibdênio e submetendo-as, simultaneamente, à irradiação sem filtro (amostra 1) e com filtro (amostra 2) será observado que:

- Se o tempo de irradiação for de 15 minutos, a atividade induzida de Mo-99 presente na amostra 1 será devido ao produto de fissão, pois a ausência de atividade induzida desse elemento na amostra 2 comprova este fato. Além do mais, confirma que tempo de irradiação foi insuficiente para ativar o molibdênio natural da amostra 2.

- Se o tempo de irradiação for de 4 horas, a atividade induzida do Np-239 será tão elevada em ambas as amostras, que impossibilitará a espectrometria gama devido à saturação do detector. Recorrer a um maior tempo de espera não solucionaria, pois a meia vida do Np-239 de 2,35 dias é idêntica à do Mo-99 (Tabela 1). A solução seria recorrer a outro método que contornasse as dificuldades surgidas.

5.3.3. Extração com solvente

Aplicou-se a técnica de extração com solvente orgânico, escolhida por seus excelentes resultados na determinação de traços de elementos, executada antes da irradiação.

Foi necessário decidir qual método adequado: extração do molibdênio ou extração do urânio. Então, alguns métodos foram testados.

O comportamento do molibdênio foi acompanhado através do Mo-99 como traçador, efetuando-se a espectrometria gama das fases obtidas, mantendo a geometria constante para cada teste e esperando o equilíbrio Mo-99-Tc-99m.

Quanto ao urânio, seu acompanhamento foi feito através da análise por nêutrons retardados (53) de alíquotas das fases.

Inicialmente, foram feitos testes de extração do molibdênio.

5.3.3.1. Teste 8

O método de extração do molibdênio em urânio (55) baseia-se na extração desse elemento com acetato de n-amila em solução 8N de ácido clorídrico.

Para a extração, entretanto, não se dispunha do reagente acetato de n-amila e sim, o acetato de amila, mistura de vários isômeros acetato de n-amila, iso-amila, sec-amila (12).

A possibilidade remota de importação do reagente acetato de n-amila levou a se tentar obter inicialmente o

reagente, por destilação a partir do acetato de amila. Porém, o volume de apenas 300 ml do reagente e a falta de padrões em métodos para verificar o grau de pureza das frações destiladas impediram o processo de destilação.

A obtenção do acetato de n-amila a partir da esterificação do álcool n-amílico com ácido acético glacial em presença de ácido sulfúrico concentrado (54) seria uma alternativa viável, mas não se dispunha do álcool para a reação.

Devido a esses fatores, resolveu-se aplicar o método com o acetato de amila, mesmo que a extração do molibdênio não fosse eficiente, mas que houvesse repetitividade. Se urânio fosse carregado, posteriormente, através da ativação epitêrmica seria verificada a minimização das interferências.

O método (Apêndice 3) foi aplicado em soluções com 2,94 mg de urânio e 50, 100, 500, 1000 e 2000 µg de molibdênio, com molibdênio marcado.

Os espectros gama correspondentes às fases orgânicas e aquosas foram obtidos a partir do volume total aferido de cada fase. Houve impossibilidade de se concentrar a amostra devido à possível formação de MoCl_2 e sua perda por volatilização (11).

Os espectros gama obtidos, correspondentes às fases orgânicas e aquosas após a extração com diversas concentrações de molibdênio, foram idênticos.

A Figura 12 mostra, o espectro gama das fases da amostra com massa de 1000 µg de molibdênio.

Observa-se que o molibdênio se distribuiu quase igualmente nas duas fases.

Não foi verificada a distribuição do urânio nas fases, devido ao resultado do molibdênio não ter sido plenamente satisfatório. Resolveu-se, então, testar outros métodos mais adequados.

5.3.3.2. Teste 9

A seguir foi aplicado o método de extração do molibdênio com TBP em meio clorídrico (16) em amostras com 2,94mg de urânio e 50, 100 e 500 μg de molibdênio, com molibdênio marcado.

O procedimento (Apêndice 4) consiste em extrair o molibdênio com o solvente orgânico e reextraí-lo com água destilada. Ao aplicá-lo a reextração não foi eficiente, verificando-se a presença do elemento em ambas as fases.

Os espectros gama correspondentes às fases orgânica e aquosa da extração foram obtidos a partir do volume total, aferido, de cada fase. A Figura 13.1 mostra esses espectros do Mo-99, relativos a amostra de 100 μg de molibdênio, pois os demais espectros são idênticos.

Observa-se na figura, a eficiência da extração: o molibdênio está presente só na fase orgânica.

A Figura 13.2 mostra os espectros gama do Mo-99 obtido para as duas fases após a primeira reextração da fase orgânica da Figura 13.1(a).

Não foi possível efetuar as demais reextrações devido à formação de emulsão entre a fase orgânica e a água.

Foram, então, tomadas alíquotas de 1ml de ambas as fases e submetidas à análise por nêutrons retardados. Os

resultados (Tabela 5) acusaram a presença de urânio quase totalmente na fase orgânica.

A extração se mostrou eficiente em termos de molibdênio, mas não do urânio. Este elemento presente na fase orgânica implicava em reextração do molibdênio acompanhada de centrifugação. Entretanto, a centrífuga disponível não pode ser utilizada para amostras com urânio e, devido a prováveis contaminações do material, não foi realizada esta etapa. Resolveu-se, então, testar outro método.

5.3.3.3. Teste 10

Foi aplicado o método de extração de urânio (Apêndice 4) que se baseia na extração do elemento com TBP, fosfato de tributila (20). São separadas as fases orgânica e aquosa, e a aquosa é submetida a outra extração de urânio com solução 20% de TBP em tetracloreto de carbono.

A técnica (Apêndice 5) foi executada em amostras contendo 2,94mg de urânio e 50, 100, 500, 1000, 2000 e 3000 μ g de molibdênio, tendo Mo-99 como traçador.

Foi obtido o espectro gama das fases, com volume total aferido.

A Figura 14 mostra o espectro de pulsos gama relativo às fases aquosa e orgânicas da amostra de 500 μ g de molibdênio, ou seja, 10 μ g/ml, concentração de interesse.

As amostras de 50 e 100 μ g de molibdênio apresentam espectros idênticos a de 500 μ g. Já as amostras com 1000, 2000 e 3000 μ g, apresentam Mo-99 na fase orgânica.

5.3.3.4. Teste 11

Para verificar o comportamento de urânio, foi executado o método de extração de amostras com 2,94 mg de urânio e 500 μg de molibdênio. De cada fase de cada amostra foram tomadas alíquotas de 1 ml em triplicada. Juntamente com padrões, as amostras foram submetidas a análise por nêutrons retardados (53).

Os resultados (Tabela 6) foram excelentes quanto à repetitividade, inclusive os relacionados com as fases aquosas que apresentaram teores menores que 10 μg . Porém, devido ao método de nêutrons retardados apresentar erro maior de 5% para massas menores que 10 μg , tornou-se necessário confirmar este resultado.

5.3.3.5. Teste 12

Para confirmar os resultados obtidos pela análise por nêutrons retardados da fase aquosa, foi efetuada a nêutron-ativação seguida de espectrometria gama desta fase de uma das amostras.

Foram tomadas alíquotas de 1 ml em triplicata. Juntamente com padrões de urânio de 3,1, 14 e 70 μg , as amostras foram acondicionadas nos tubos PORTA-AMOSTRAS, no TUBO DE SEGURANÇA e no "COELHO" adequado para irradiações no Terminal Pneumático 2 (32).

Após irradiação e tempo de espera, foi efetuada a espectrometria gama das amostras.

A Figura 15 apresenta os espectros gama para o padrão de 3,1 μg e para uma alíquota, já que os espectros de todas foram idênticos.

Os espectros confirmam os resultados da análise por nêutrons retardados em relação à fase aquosa.

5.3.3.6. Teste 13

Dando continuidade aos testes para verificar se o método de extração de urânio com TBP atendia a todos os requisitos necessários, foi feita a determinação do teor de molibdênio na fase aquosa.

Como todo o acompanhamento do molibdênio nas extrações foi feito através do Mo-99 como traçador, então durante as extrações pode ter havido preferência ou rejeição do solvente por um dos isótopos, ou seja o molibdênio marcado ter permanecido na fase aquosa e o natural ter passado para a fase orgânica (21).

Para que tal fato fosse verificado, foi feita a determinação de molibdênio total nas fases aquosas pelo método de absorção atômica (20), através do espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer, modelo 5000.

Os resultados (Tabela 7) confirmaram o teor de molibdênio nas fases aquosas.

De posse de todos esses resultados, concluiu-se que o método de extração adequado às condições de análise, é a extração de urânio por TBP.

5.3.3.7. Teste 14

Amostras de lixívias, em geral, contêm concentrações de sódio mais elevadas que 1 mg/ml.

Na extração com TBP esses elementos permanecem na fase aquosa, significando que serão ativados simultaneamente com o molibdênio na etapa de análise posterior à extração. Entretanto, a análise por ativação por nêutrons epitérmicos de amostras com sódio é vantajosa por minimizar a interferência em termos de atividade desse elemento (25). Os dados nucleares do Na se encontram na Tabela 1.

Para, então, verificar o comportamento desse elemento na extração de urânio com TBP e suas interferências na ativação, foi executado o método de extração (Apêndice 1) em amostras com 2,94 mg de urânio, 500 µg de molibdênio, 3 mg de sódio.

Para a irradiação, foram tomadas alíquotas de 1 ml da fase aquosa e acondicionadas de maneira adequada para a irradiação com filtro e sem filtro de cádmio.

Após irradiação de 4 h, foi efetuada a contagem do Na-24, meia vida de 15 h e formado segundo a reação $\text{Na-23} (n, \gamma) \text{Na-24}$, no pico gama de energia de 1368,4 keV.

A Figura 16 mostra o espectro gama para a amostra irradiada com e sem cápsula.

Observa-se que a atividade induzida na amostra irradiada no filtro é, aproximadamente, 25 vezes menos do que a irradiada sem cádmio. Isto significa uma redução significativa da radiação de fundo.

5.3.3.8. Teste 15

Neste teste foram aplicadas em amostras, as técnicas de extração de urânio com TBP e irradiações com e sem filtro de cádmio.

Este procedimento visou verificar a eficiência das técnicas, agora executadas em seqüência.

Amostras com 2,94 mg de urânio e 500 µg de molibdênio foram, então, submetidas à extração de urânio, conforme Teste 10. Da fase aquosa foram tomadas alíquotas que com padrões de 1,6 e 3,1 µg de urânio e de 2 e 10 µg de molibdênio foram irradiadas simultaneamente por 4 horas, com e sem cápsula.

As Figuras 17.1 e 17.2 mostram os espectros obtidos dos padrões de molibdênio de 2 e 10 µg, respectivamente.

As Figuras 17.3 e 17.4 mostram os espectros obtidos dos padrões de 1,6 e 3,1 µg de urânio, respectivamente.

Em detalhe, a região do Mo-99 é mostrada nas figuras 17.5 e 17.6 referentes aos padrões de 1,6 e 3,1 µg de urânio, respectivamente.

O espectro gama da fase aquosa é mostrado na Figura 17.7.

Observa-se que a intensidade do raio gama do Mo-99-Tc-99m da alíquota da fase aquosa, com massa nominal de 10 µg de molibdênio, Figura 17.7, é semelhante a intensidade deste raio proveniente dos padrões de 10 µg de molibdênio, Figura 17.2.

Confirma-se, também, a significativa atividade induzida de Mo-99 como produto de fissão, Figuras 17.5 e 17.6.

6. CONCLUSÕES

É importante, em análise por ativação, que a atividade induzida na amostra seja tal que, o espectro gama obtido permita determinar quantitativamente ou, ao menos, qualitativamente os elementos presentes, de acordo com a finalidade da análise.

A análise seletiva por meio de nêutrons epitérmicos pode favorecer a determinação ou, no mínimo, a identificação de elementos que em análise por ativação convencional seriam desfavoráveis.

Propõe-se um método de determinação de molibdênio em presença de urânio através da análise por ativação por nêutrons epitérmicos.

A escolha baseou-se na sua qualidade de análise seletiva que favorece aqueles elementos com alta razão (I/σ_t). No caso, o Mo-98 apresenta razão de aproximadamente 47,7 enquanto que o U-235, responsável pela interferência do seu produto de fissão Mo-99, apresenta a razão de 0,47 para a reação (n, f) (Tabela 8).

Além do mais, foi mostrado no Capítulo 4 que ao irradiar amostras de igual teor de urânio e molibdênio, verifica-se que nas condições de irradiação no reator TRIGA MARK-I IPR-R1, com filtro de cádmio é 27 vezes mais favorável do que as condições de irradiação na mesma posição sem o cádmio.

Utilizando amostras com 3 mg de urânio e 10 µg molibdênio, foram executados testes com e sem CÁPSULAS 1 e 2 de cádmio, sendo que as 2 se mostraram mais adequadas com $R_{Cd,Au}$ de 2,6 e E_c de 0,57 eV (Tabela 4).

Foi utilizado o método de separação do urânio com TBP antes da irradiação para diminuir a radiação de fundo nas irradiações posteriores.

Nominalmente, essa técnica é 99,9% (20) eficiente em se tratando de extração de urânio, significando que em amostras com massa de 3 mg de urânio, 3 μg permanecerão na fase aquosa, o que não é significativo, uma vez que o volume final é de 50 ml. Entretanto, se a extração não for bem conduzida por algum erro experimental, e restarem ao menos 2 $\mu\text{g/ml}$ de urânio, ou seja, 100 μg no total, em torno de 96,5% de eficiência, a contribuição na atividade do Mo-99 devido ao produto de fissão, será significativa.

Além do mais, elementos como o sódio, que permanecem na fase aquosa após a extração e que apresentam elevada seção de choque de ativação térmica, também interferirão na análise do molibdênio, elevando a radiação de fundo e possivelmente impedindo a espectrometria gama devido à saturação do detector.

A utilização do filtro de cádmio é adequada para minimizar a atividade desses elementos com seção de choque térmica elevada. O sódio, no caso, apresenta razão (I/σ_t) de valor 0,62 (Tabela 8).

Observa-se nesta Tabela, que os fatores de vantagem em relação ao molibdênio do Na-23 e do U-235 são maiores que 1, ou seja, 14,5 e 19,2, respectivamente. É expressa, assim, quantitativamente, a vantagem da utilização de nêutrons epitérmicos na ativação em relação a qualquer um dos radioisótopos considerados.

Concluindo, a presença de sódio e, ao menos, de 2 $\mu\text{g/ml}$ de urânio justificam a utilização do filtro de nêutrons para a determinação de molibdênio.

O método proposto se mostrou viável para a determinação de molibdênio nas amostras de urânio utilizadas, que correspondem, em concentração desses elementos, àquelas provenientes do controle de processos de beneficiamento de minérios brasileiros desenvolvidos no CDTN.

A finalidade de iniciar a utilização do fluxo de nêutrons epitérmicos do reator TRIGA MARK-I IPR-R1 nas rotinas analíticas do CDTN foi alcançada, e embora o fluxo de nêutrons epitérmicos seja relativamente baixo, se for comparado ao de outros reatores de pesquisa, este se mostrou suficiente para a realização das experiências no decorrer do trabalho.

A técnica de análise por ativação aqui otimizada com a confecção de filtros de cádmio mais adequados para a utilização, aliada a processo de separação química, expande as possibilidades de análise mais seletiva e de alta sensibilidade. Mais um recurso do reator foi explorado, tornando-se excelente ferramenta para a determinação de elementos na análise por nêutron-ativação.

A futura implantação dessa técnica analítica deverá envolver separação química e irradiação de amostras e de padrões de molibdênio em paralelo. A presença de interferências é pouco provável (2), entretanto, estudos deverão ser efetuados para cada caso.

- T a b e l a s -

T a b e l a 1
Características nucleares dos núcleos em estudo

núcleo	(11) M	(43) θ (%)	(13) reação de formação	(43) t _{1/2}	(13) energias gama e intensidades (keV)	(35) σ _t *	(35) σ _f *	(45) σ _p *	(35) I	(35) I _f *	(52) Y _{U,99} (%)	
											φ _t	φ _p
Na	22,9898	100										
Na-23			Na-23 (n, γ)	15,02h	1368,4 (90%); 2753,6 (100%)	0,530 ± 0,005			0,311 ± 0,010			
Na-24												
Mo	95,94	24,1										
Mo-98			Mo-99 (n, γ)	66,02h	140,6	0,130 ± 0,006			6,2 ± 0,3			
Mo-99			Mo-98 (n, γ, β ⁻)	6,02h	140,6							
Tc-99m												
Cd	112,41	28,7										
Cd-114						0,300 ± 0,015 (Cd-115) 0,036 ± 0,007 (Cd-115m)			20 ± 2			
Cd-115m			Cd-114 (n, γ)	44,8d	934,1 (100%); 1289,9 (45%)							
Cd-115			Cd-114 (n, γ)	53,4h	492,5 (60%); 527,7 (100%)							
In-115m			Cd-114 (n, γ, β ⁻)	4,49h	336,6							
Au	196,967	100										
Au-197						98,8 ± 0,3			1560 ± 40			
Au-198			Au-197 (n, γ)	2,69d								
U	238,03	0,720										
U-235						98,6 ± 1,5			144 ± 6			6,06
Mo-99(PF)			U-235 (n, f)	66,02h	140,6		582,2 ± 1,3					
Tc-99m			Mo-99	6,02h	140,6							
U-238		99,275										6,3
U-239			U-238 (n, γ)	23,5min	74,7							
Np-239			U-238 (n, γ, β ⁻)	2,35d	106,1 (100%); 228,2 (60%); 277,5 (65%)							
Mo-99(PF)												
Tc-99m												

* 10⁻²⁸m²/núcleo

T a b e l a 2
Equivalência de unidades

1 barn (b)	$10^{-28} \text{m}^2/\text{núcleo}$
1 becquerel (Bq)	$2,7 \times 10^{-11} \text{ Ci}$
1 curie (Ci)	$3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$
1 eletrón-volt (eV)	$1,60219 \times 10^{-19} \text{ J}$

T a b e l a 3

Dimensões das CÁPULAS 2

Cápsula	Cilindro						Tampa		Cilindro e Tampa
	Altura (mm)	Profundidade (mm)	Diâmetro interno (mm)	Diâmetro externo (mm)	Espessura (mm)	Massa (g)	Espessura (mm)	Massa (g)	Massa total (g)
1	31,50	29,00	12,40	15,00	1,30	17,77	3,10	4,00	21,70
2	31,70	28,70	12,40	15,00	1,30	17,85	3,20	4,10	21,95
3	31,90	29,20	12,40	15,00	1,30	17,49	3,20	4,01	22,50
4	31,80	29,00	12,50	15,00	1,30	17,84	3,20	4,07	21,91
5	31,70	29,20	12,20	15,20	1,50	18,43	3,40	4,30	22,73
6	32,30	29,60	12,00	15,00	1,30	19,77	3,20	4,00	23,77

T a b e l a 4

Razão de cádmio para o ouro e energia de corte - CÁPULAS 2

Amostra	Contagem ($t_c = 5\text{min}$)	A	A_{Cd}	R_{Cd}^* (calculado)	E_C^{**} (calculado) (eV)
P ₁	51421	47791			
P ₂	52433	48803			
P ₃	51070	47440			
1	22532		18902	2,5	
2	22674		18044	2,7	
3	22563		18933	2,5	
4	22285		18655	2,6	0,57
5	22364		18734	2,6	
6	22180		18550	2,6	
BKG	3630				

* calculado conforme sugerido em (24)

** calculado conforme sugerido em (50)

T a b e l a 5

Urânio total determinado por nêutrons retardados
nas amostras utilizando TBP em meio clorídrico

	fase aquosa (μg)	fase orgânica (μg)
Extração	75 ± 20	2800 ± 100
Reextração	2700 ± 100	80 ± 20

T a b e l a 6

Urânio total determinado por nêutrons retardados nas amostras utilizando TBP em meio nítrico

fase aquosa (μg)	fase orgânica (TBP) (μg)	fase orgânica (TBP + CCl_4) (μg)
< 50	2000 ± 100	80 ± 50

T a b e l a 7

Concentração de molibdênio total nas amostras
determinada pelo método de absorção atômica

Ensaio	Solução com traçador (Mo-99) após extração ($\mu\text{g}/\text{m}\ell$)	Solução sem traçador após extração ($\mu\text{g}/\text{m}\ell$)
1	7,0	7,1
2	6,8	7,3
3	7,3	7,3
4	7,0	7,1
5	7,1	7,1
média	$7,0 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,1$

T a b e l a 8

Razão de cádmio, fator de vantagem e razão (I/σ_t)
dos nuclídeos em estudo

Nuclídeo	R_{Cd}^* (calculado)	F ^{**} (calculado)	$(I/\sigma_t)^{***}$ (calculado)
Na-23	26,3	17,1	0,62
Mo-98	1,54		47,7
Au-197	2,6		15,8
U-235	29,5	19,2	0,47 +
U-238	1,25	0,81	101,9

* calculado conforme sugerido em (46)

** calculado em relação ao Mo-98, conforme sugerido em (46)

*** calculado conforme sugerido em (46)

+ (I_f/σ_f)

- F i g u r a s -

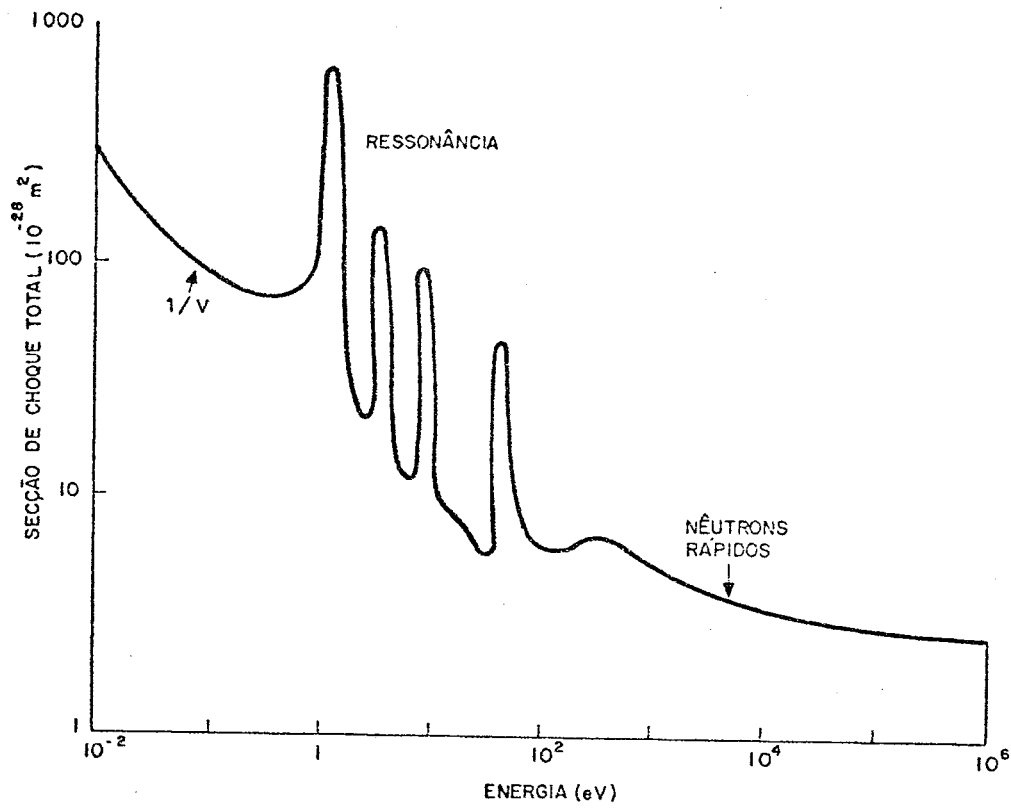


Figura 1 - Variação da seção de choque total por núcleo, em função da energia do nêutron (23)

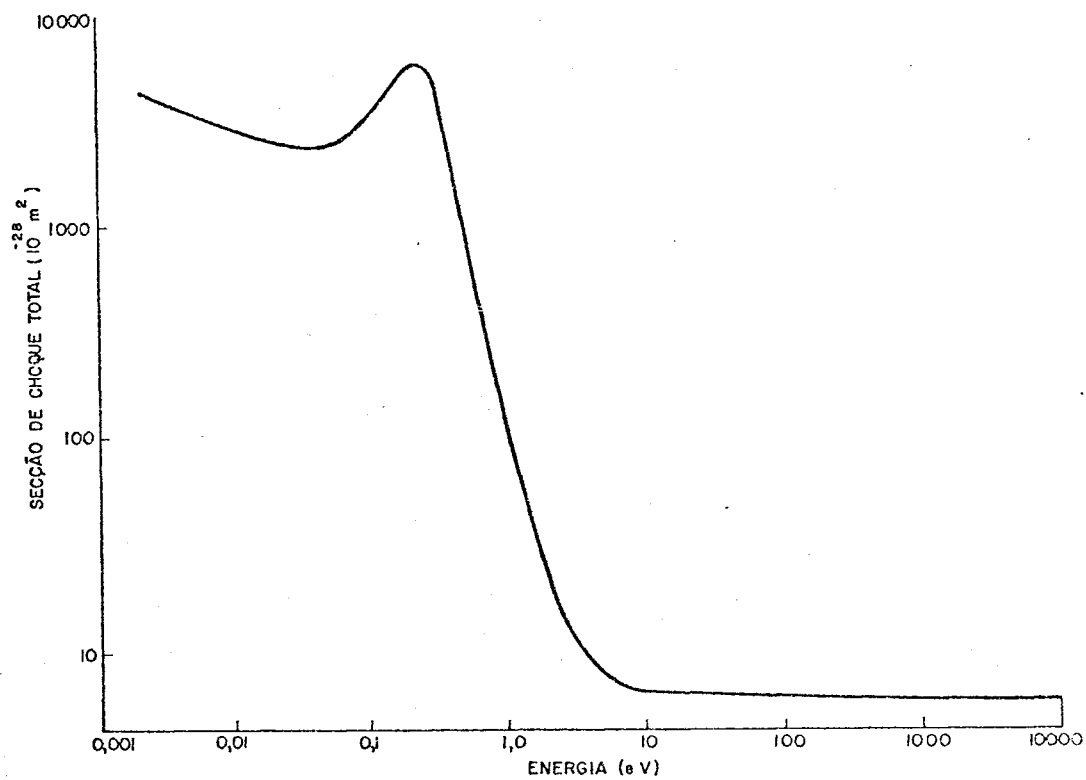


Figura 2 - Variação da seção de choque total do cádmio em função da energia do nêutron, apresentando pico de ressonância em 0,176 eV e correspondente a $2 \times 10^{-24} \text{ m}^2$ por núcleo(23)

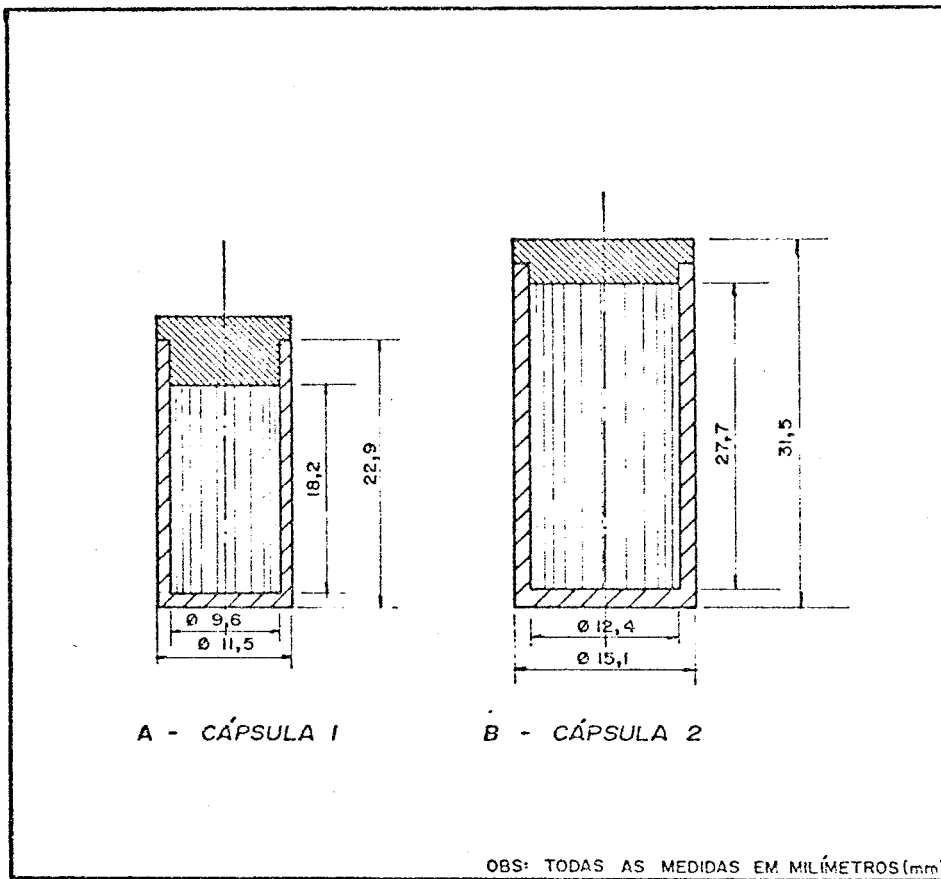


Figura 3 - Cápsulas de cádmio filtrantes

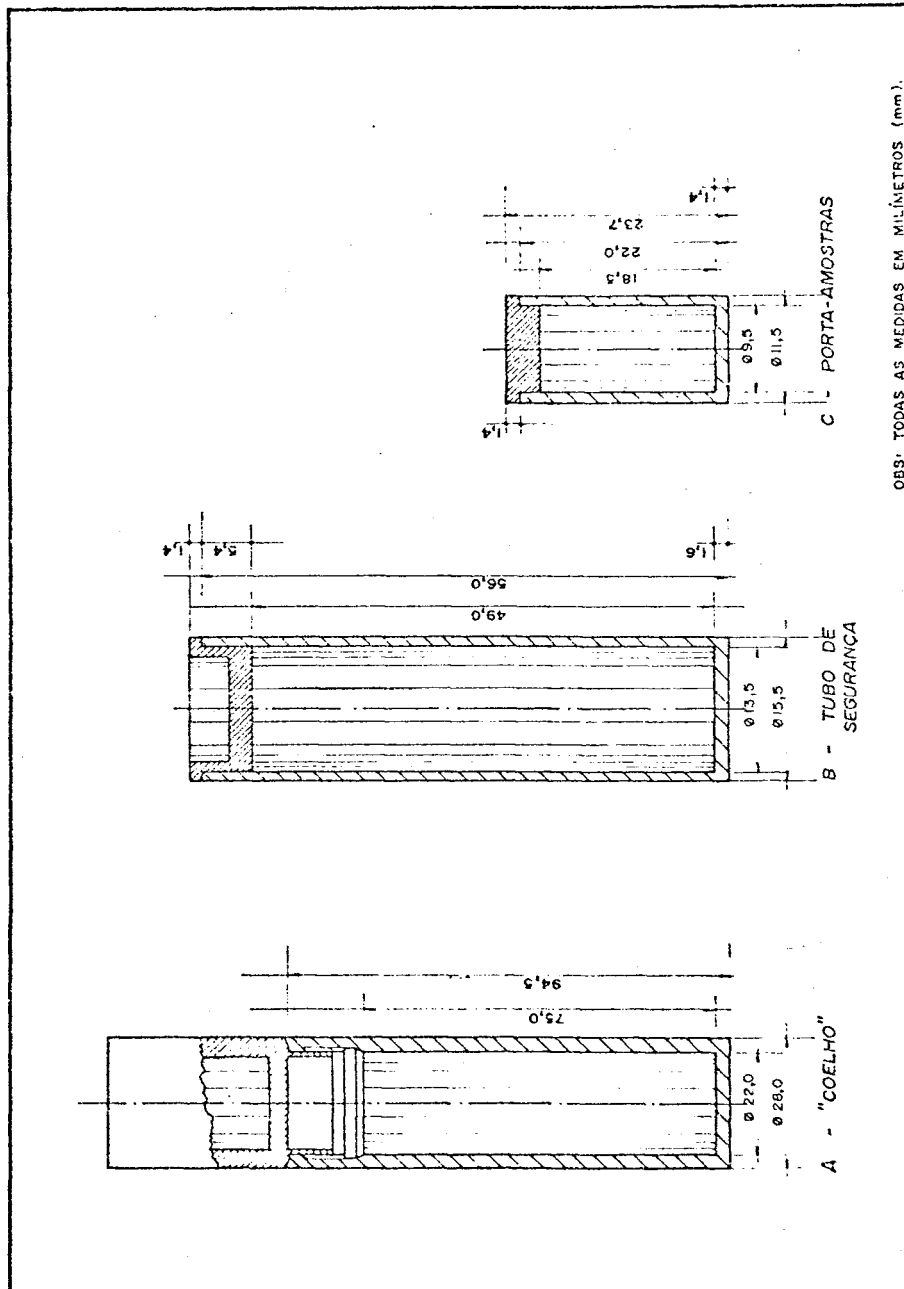
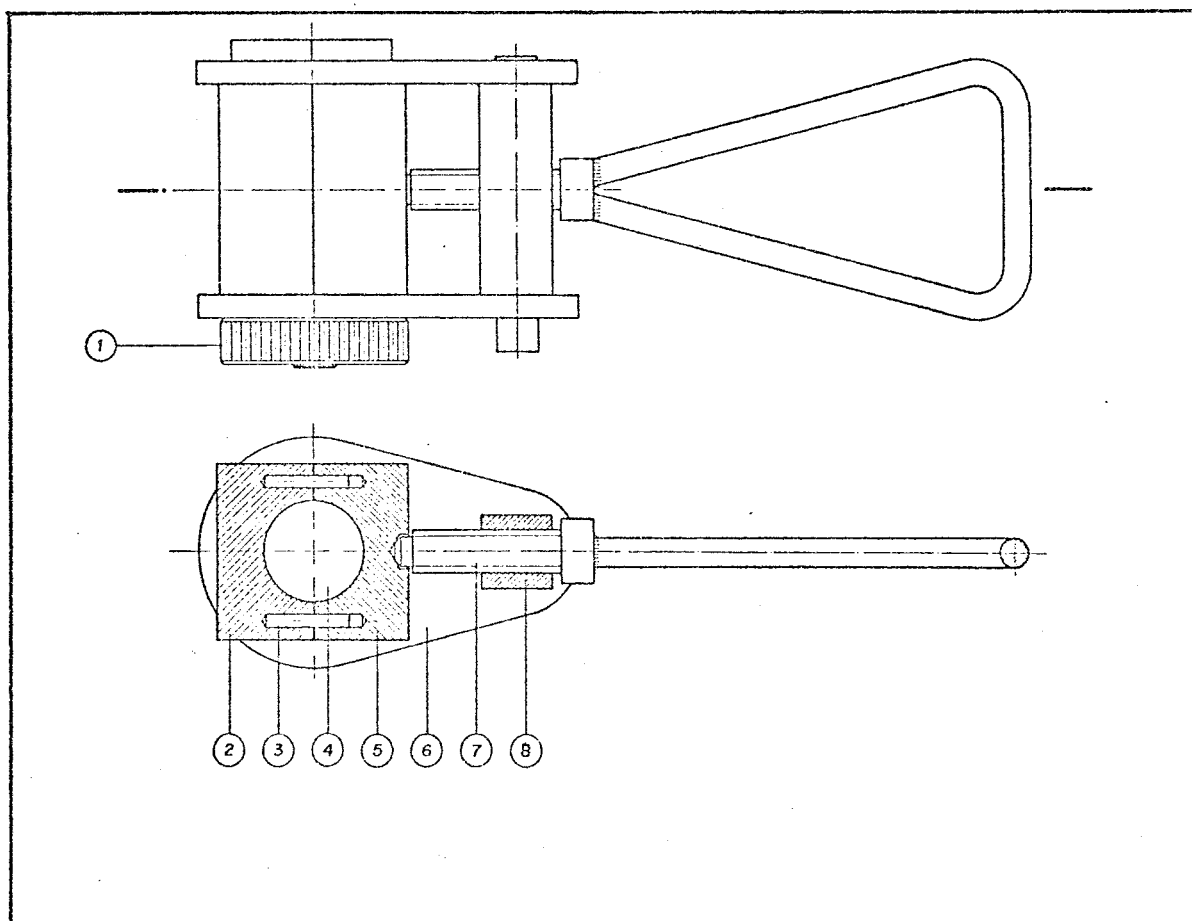


Figura 4 - Tubos de irradiação



Posição	Discriminação	Quantidade	Material	Dimensões em bruto
1	fixador	1	aço inox	1 1/4" x 12 mm
2	recipiente	1	aço inox	5/8" x 1 1/8" x 50mm
3	pino	2	aço inox	1/8" x 18 mm
4	pino de aperto	1	aço inox	5/8" x 20 mm
5	recipiente	1	aço inox	5/8" x 1 1/8" x 50mm
6	base	2	aço inox	9/64" x 48 x 60mm
7	haste	1	aço inox	-
8	limitador	1	aço inox	1/2" x 52mm

(Acabamento da peça: N7, superfícies alisadas)

Figura 5.1 - Matriz da CÁPSULA 2 de cádmio

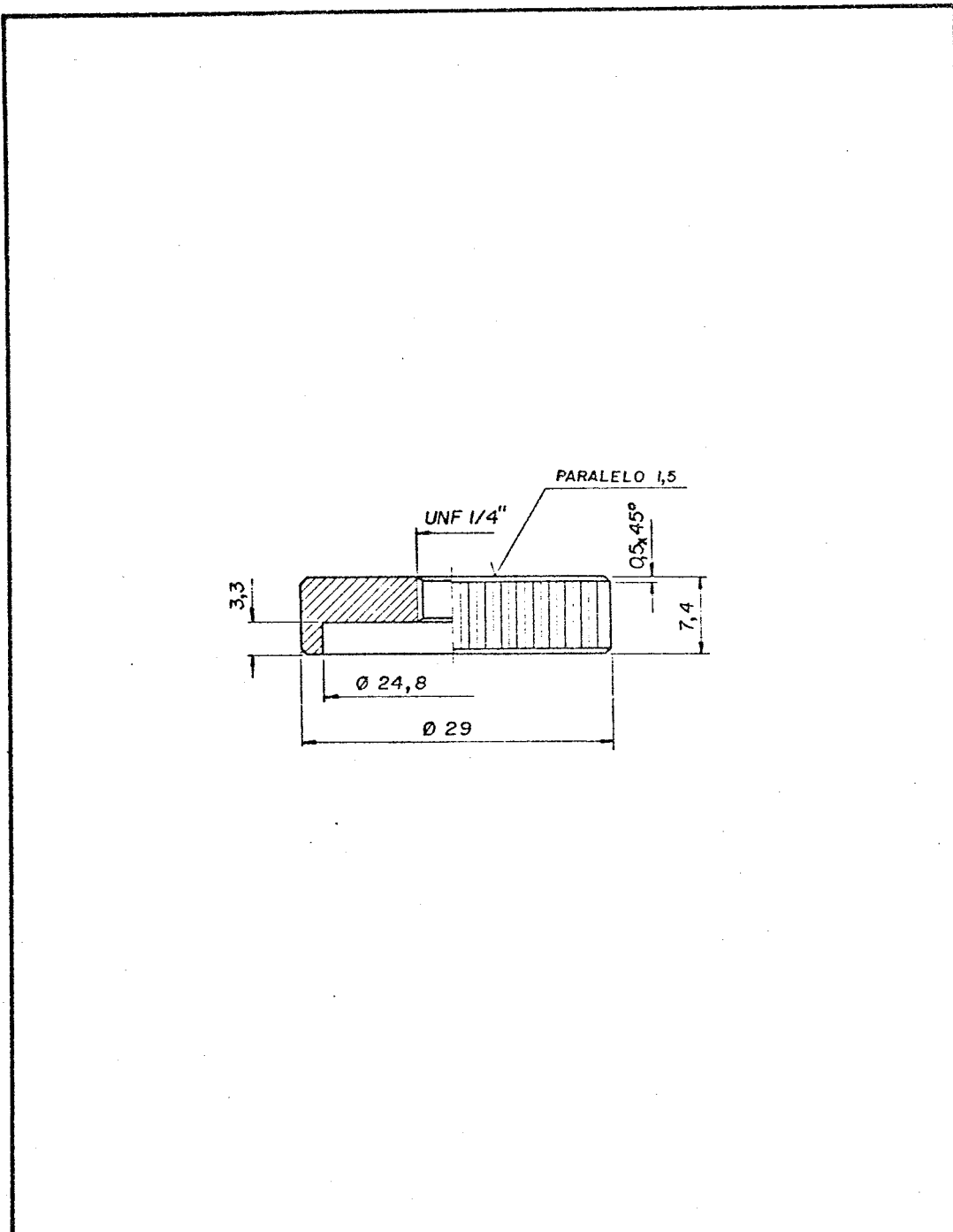


Figura 5.2 - Fixador, posição 1

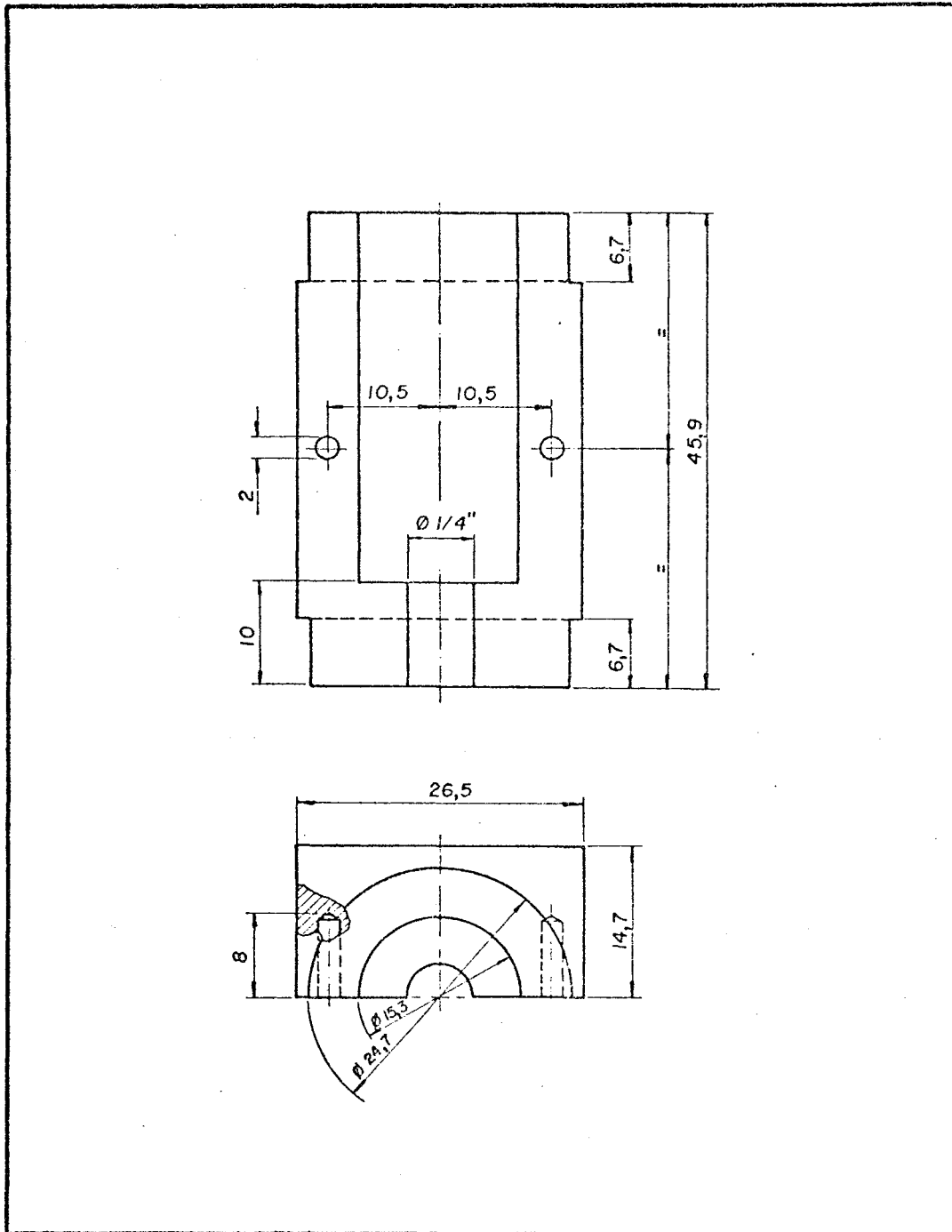


Figura 5.3 - Recipiente, posição 2

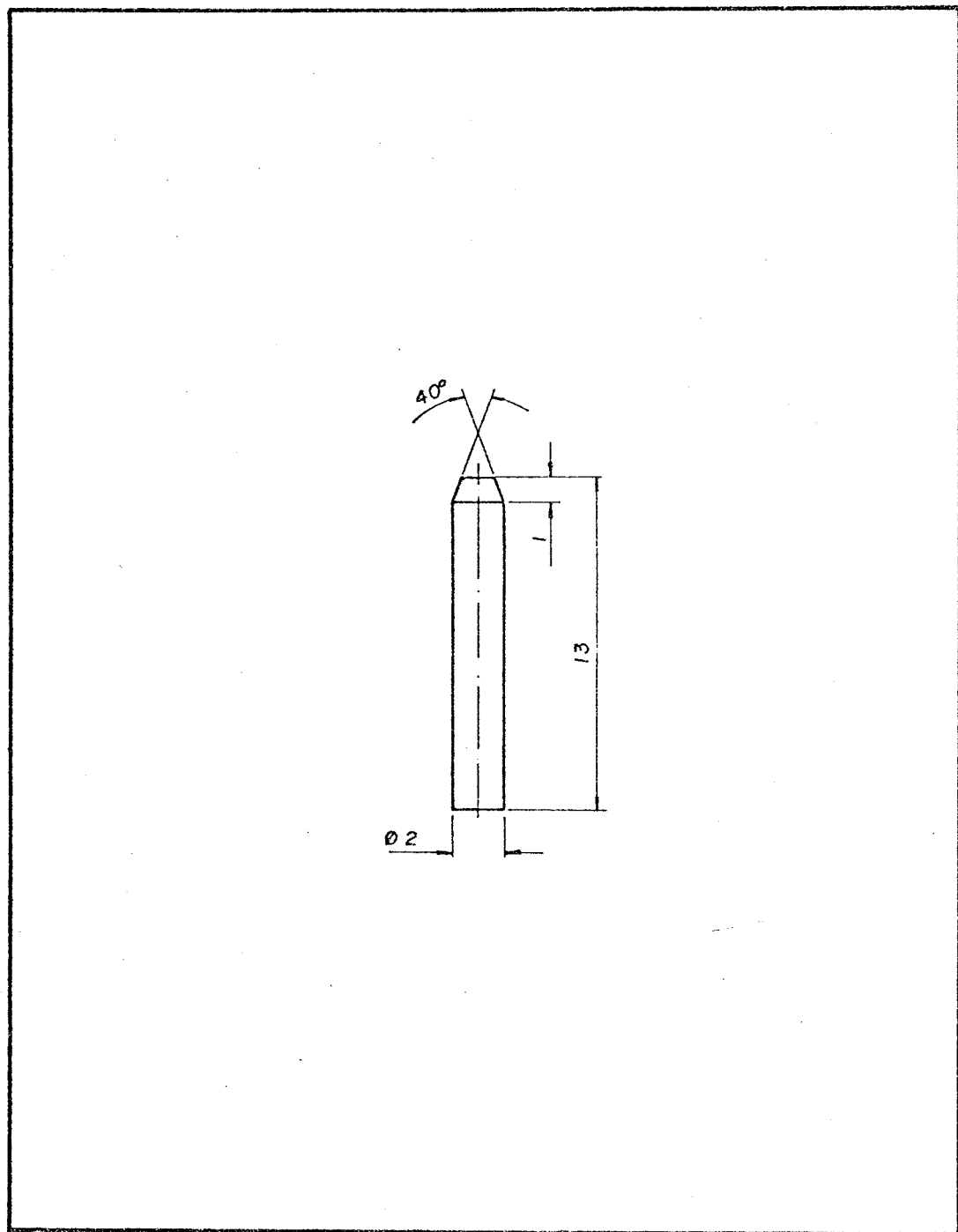


Figura 5.4 - Pino, posição 3

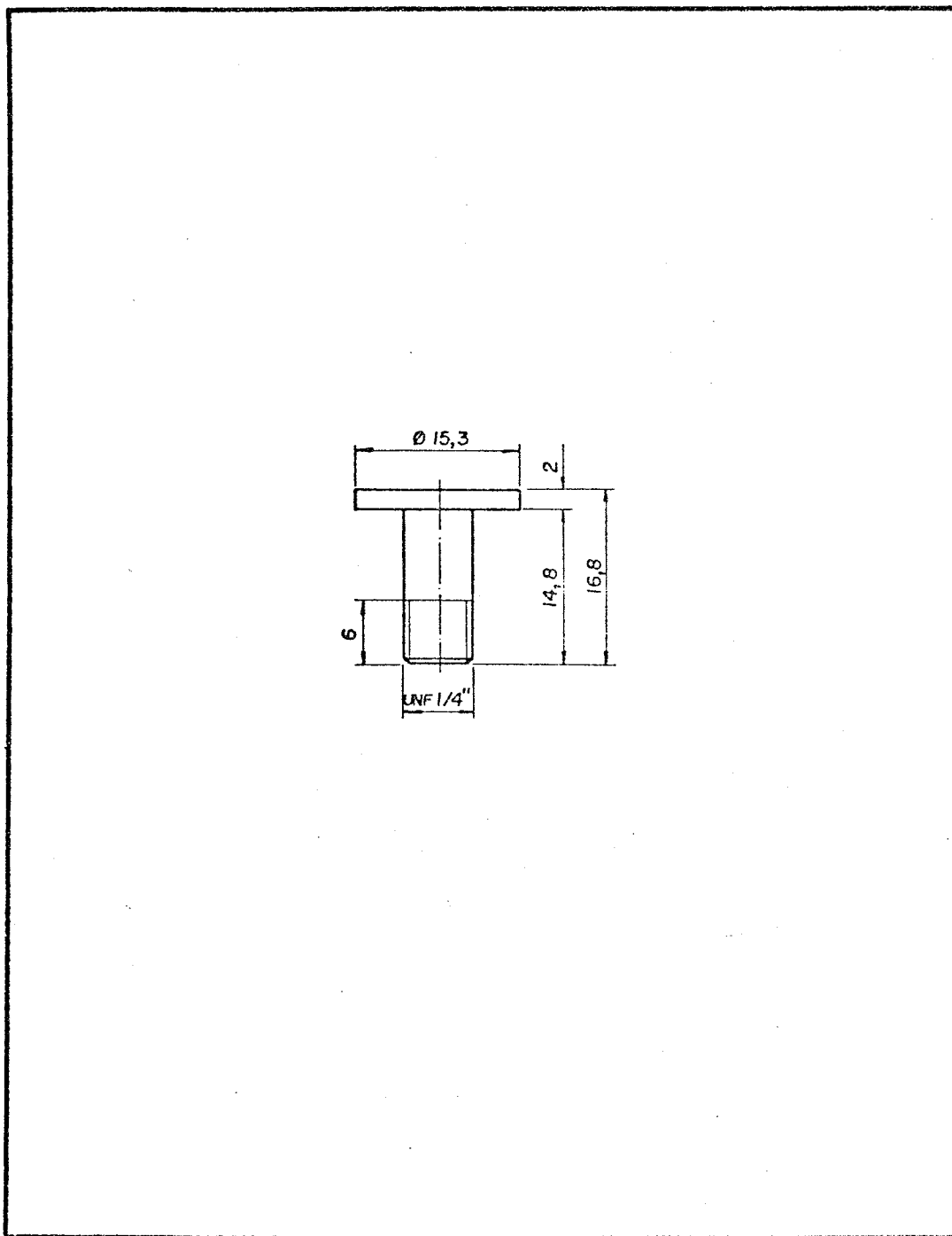


Figura 5.5 - Pino de aperto, posição 4

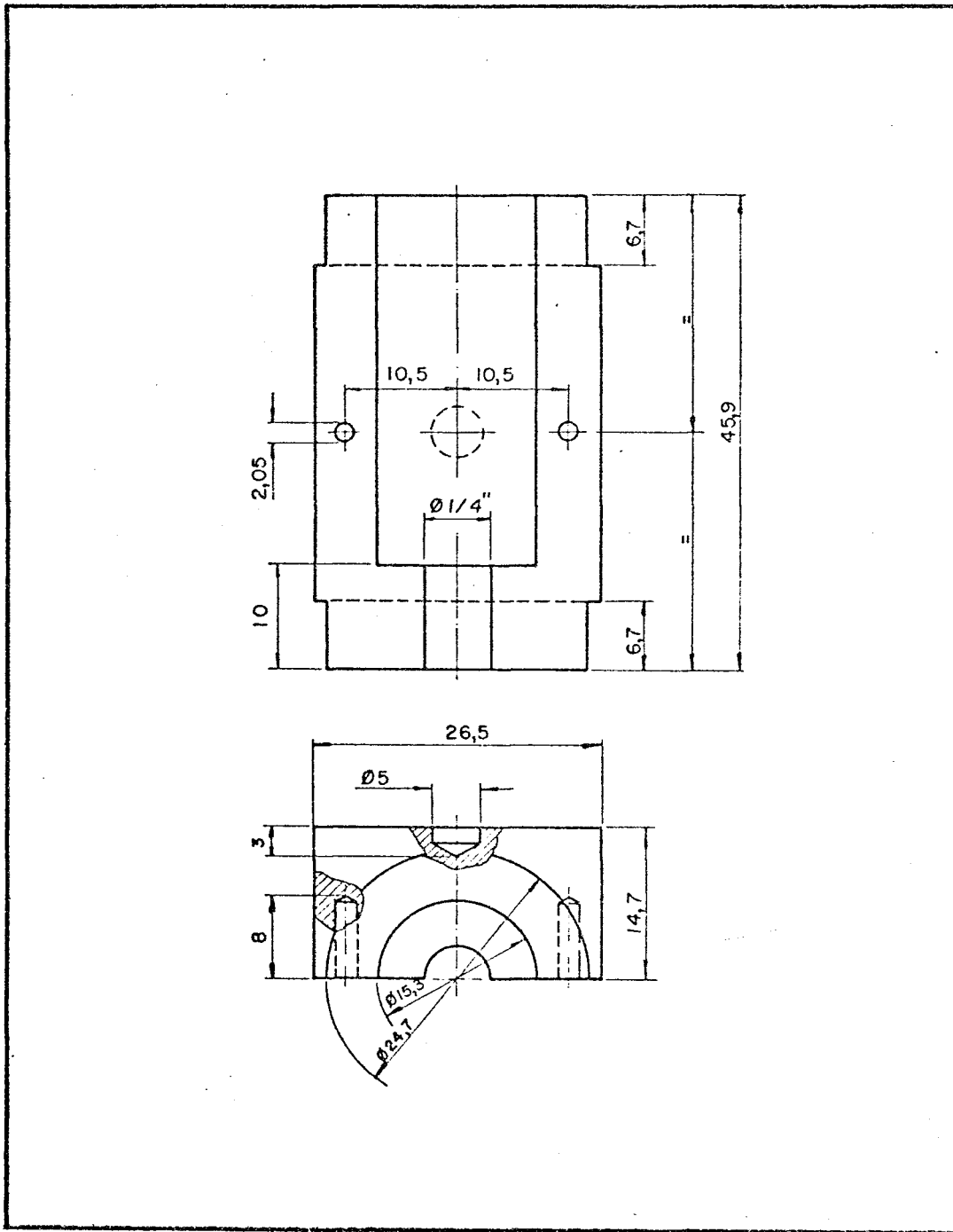


Figura 5.6 - Recipiente, posição 5

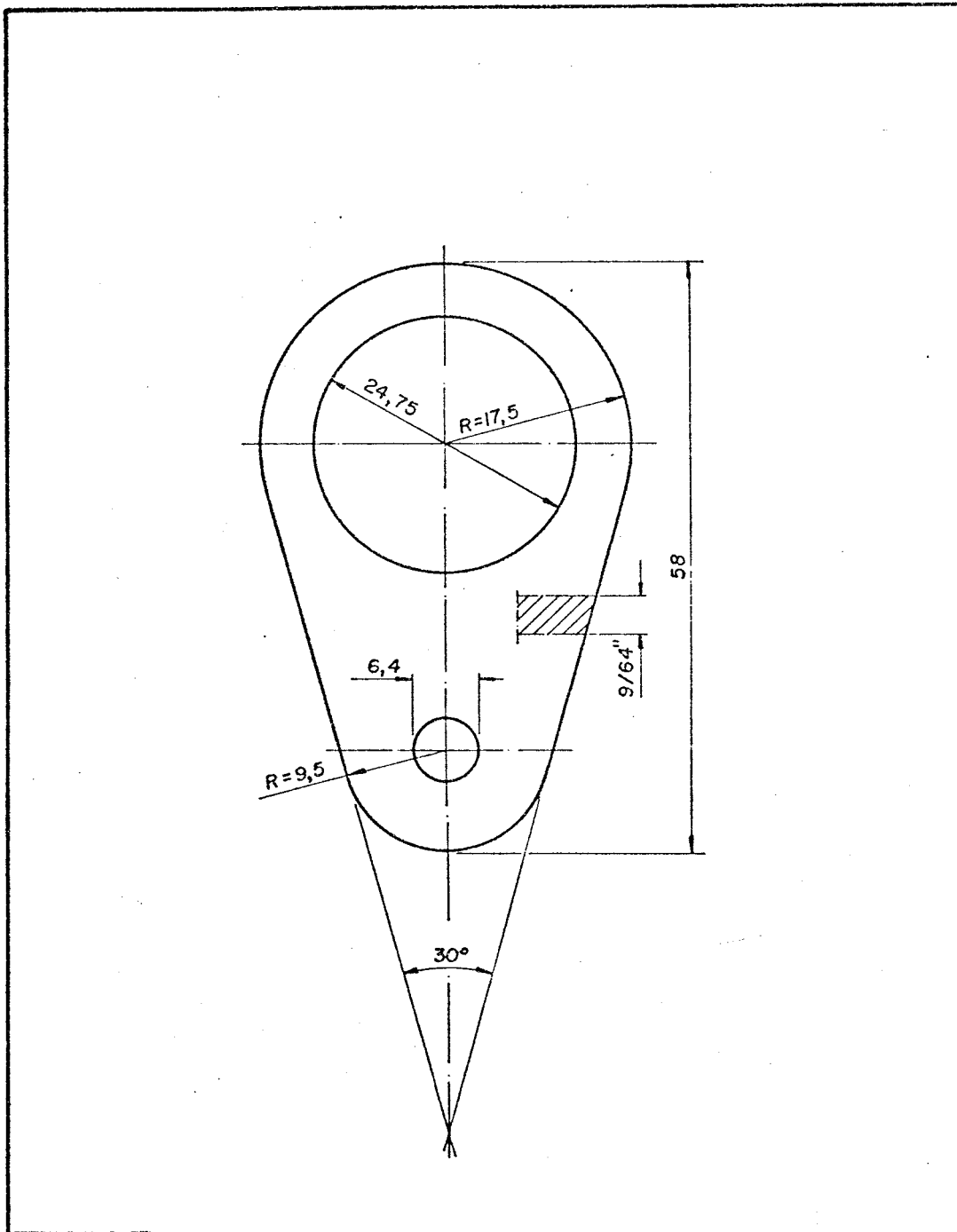


Figura 5.7 - Base, posição 6

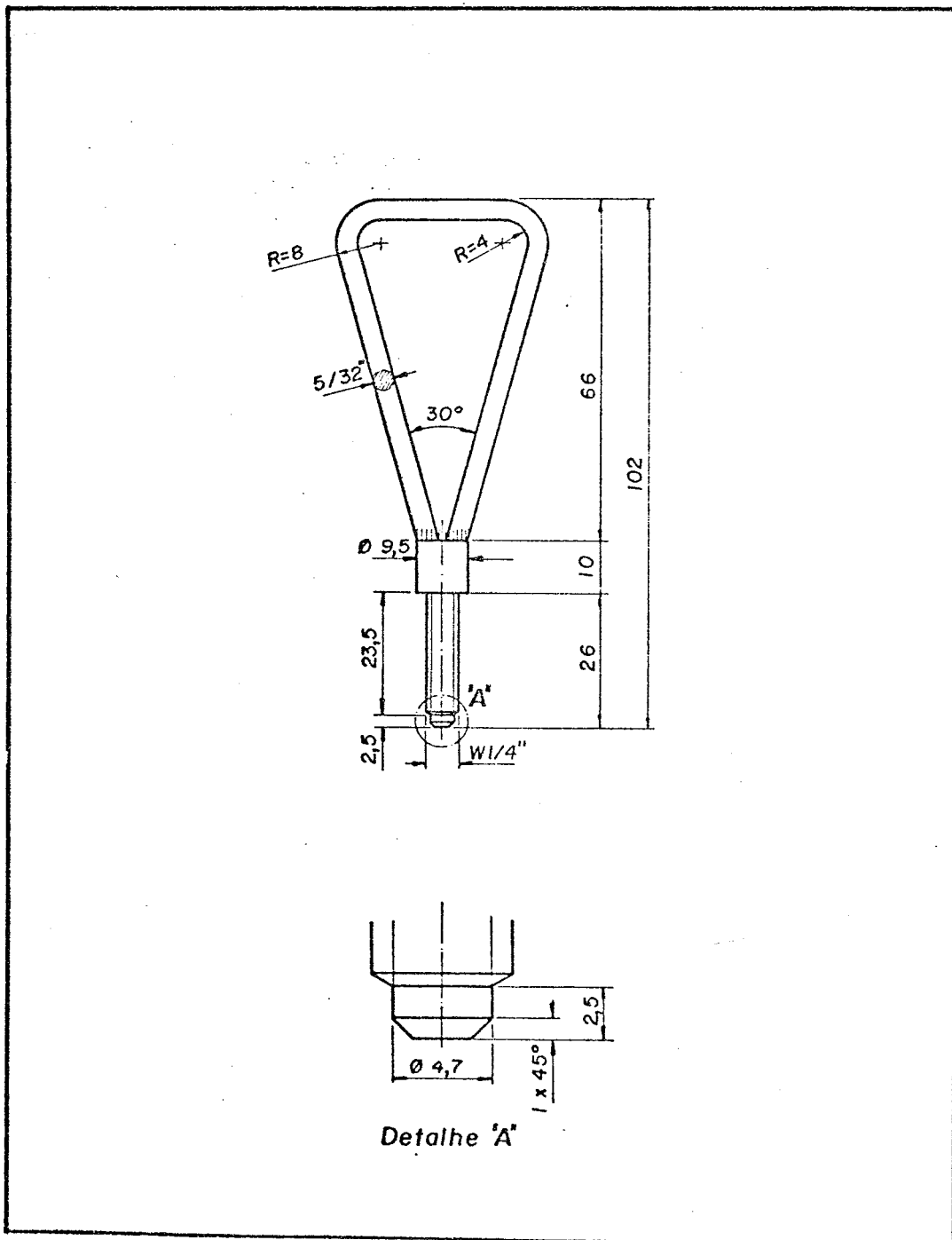


Figura 5.8 - Haste, posição 7

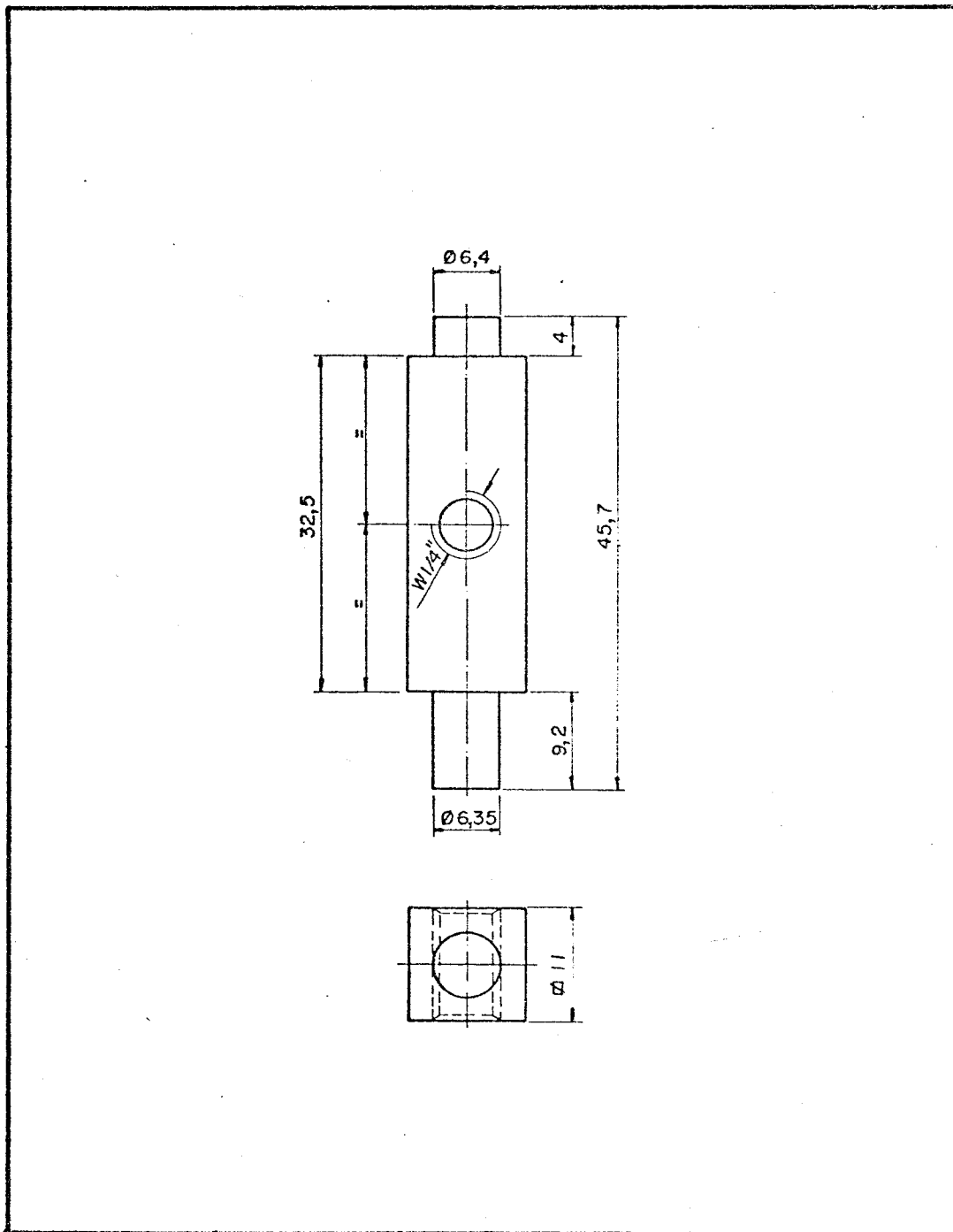


Figura 5.9 - Limitador, posição 8

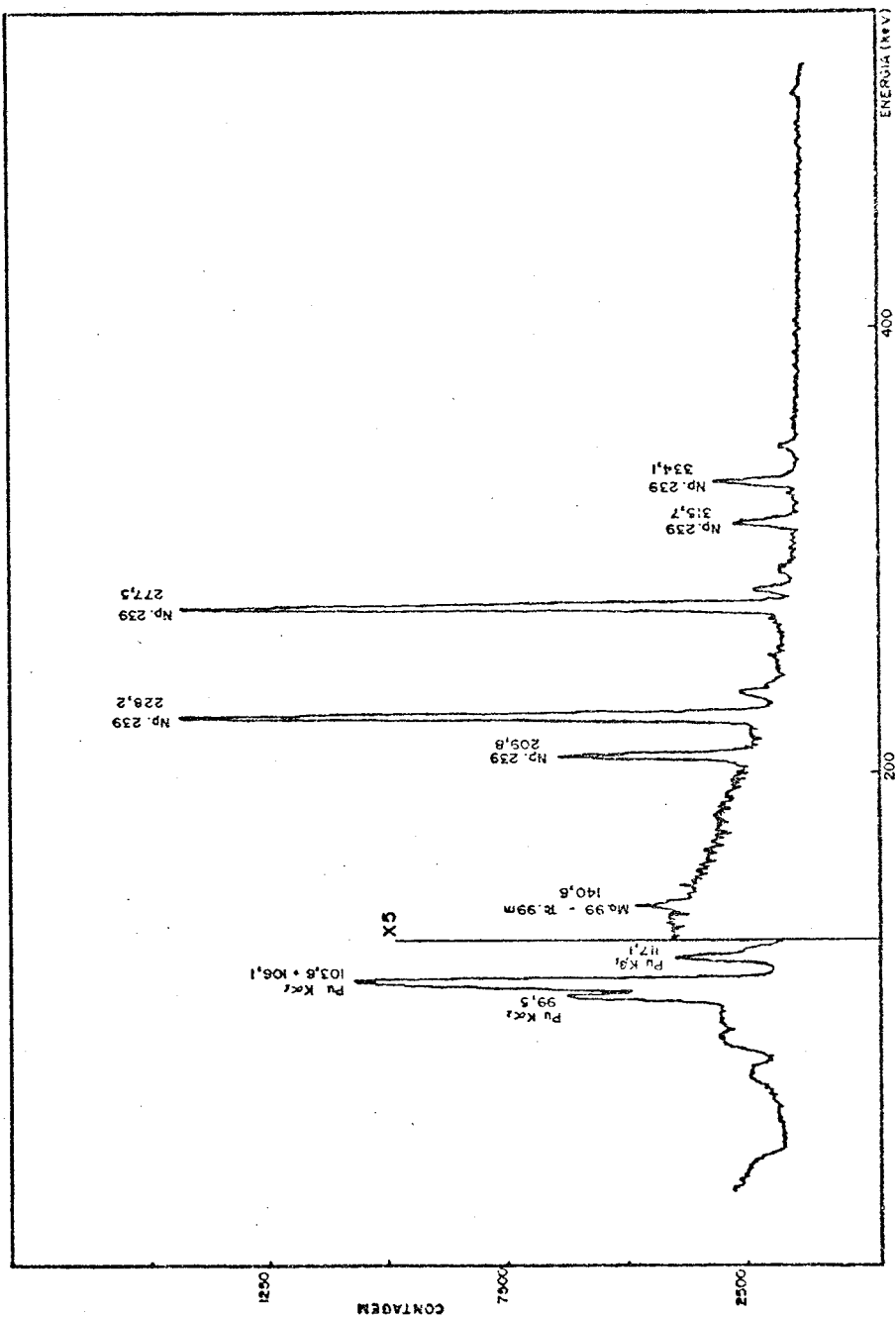


Figura 6.1 - Espectro gama obtido da amostra contendo 2,94 mg de urânio irradiada sem cápsula ($t_i = 15\text{min}$, $t_e = 4\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$)

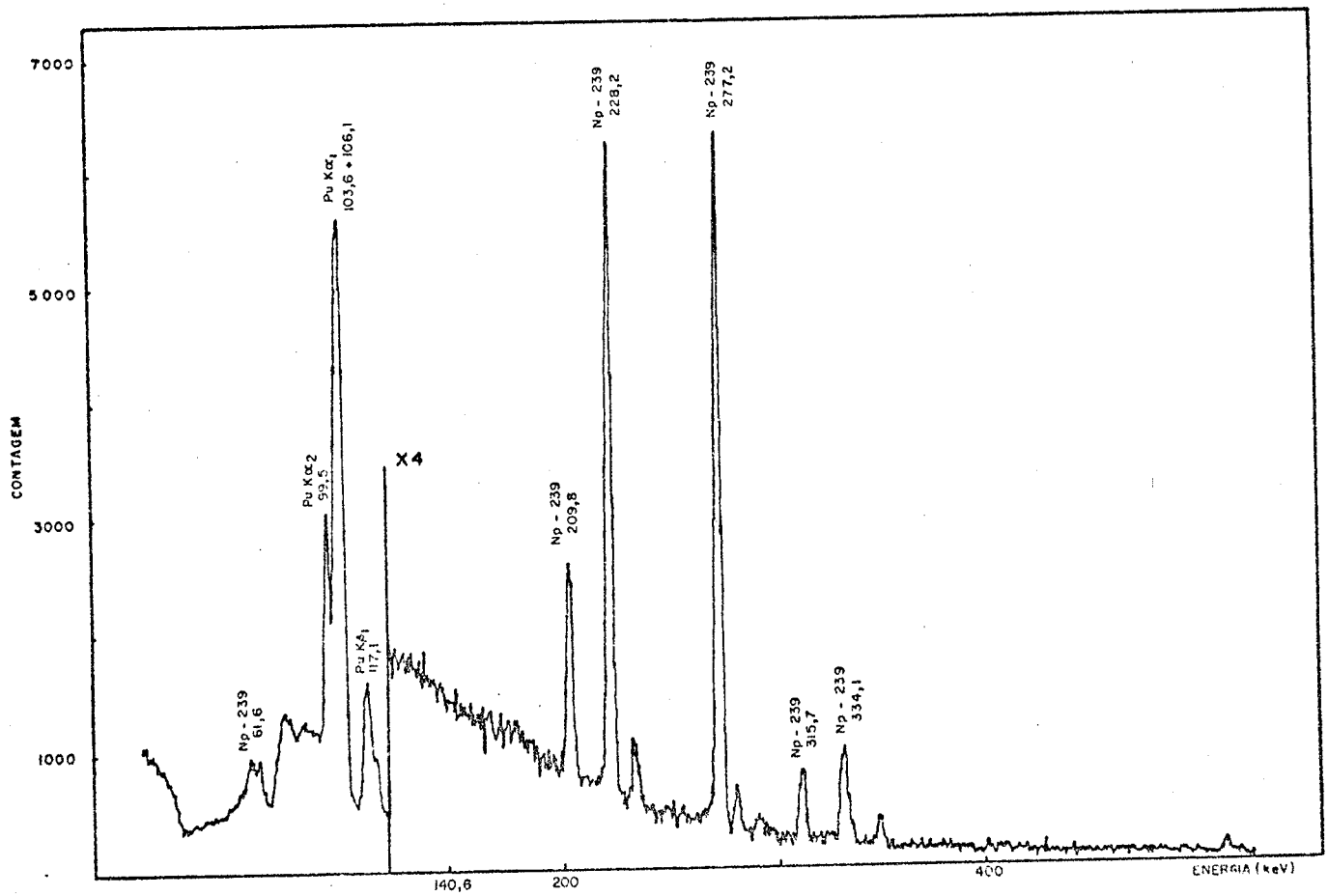


Figura 6.2 - Espectro gama obtido da amostra contendo 2,94 mg de urânio irradiada com CÁPULA 1 ($t_i = 15\text{min}$, $t_e = 4\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$)

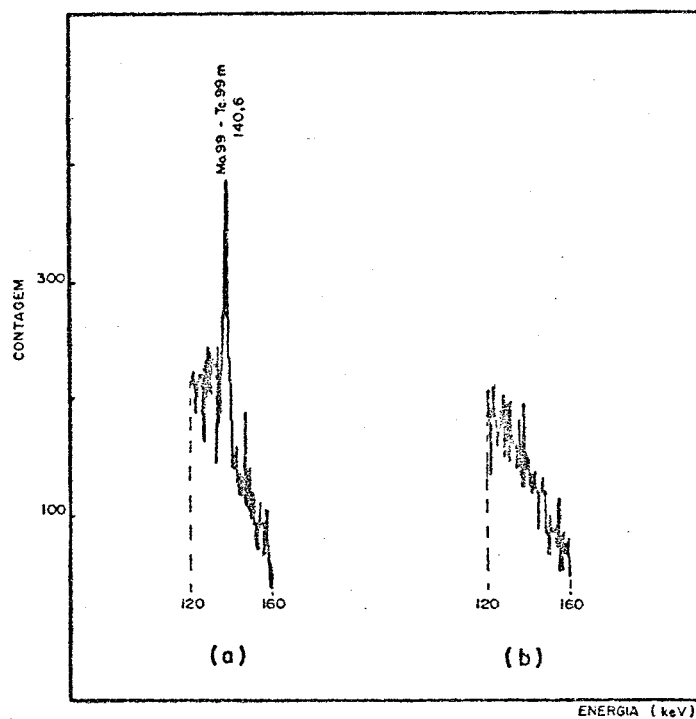


Figura 6.3 - Espectro gama obtido entre 120 e 160 keV
($t_i = 15\text{min}$, $t_e = 4\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$)
(a) irradiação sem cápsula
(b) irradiação com cápsula

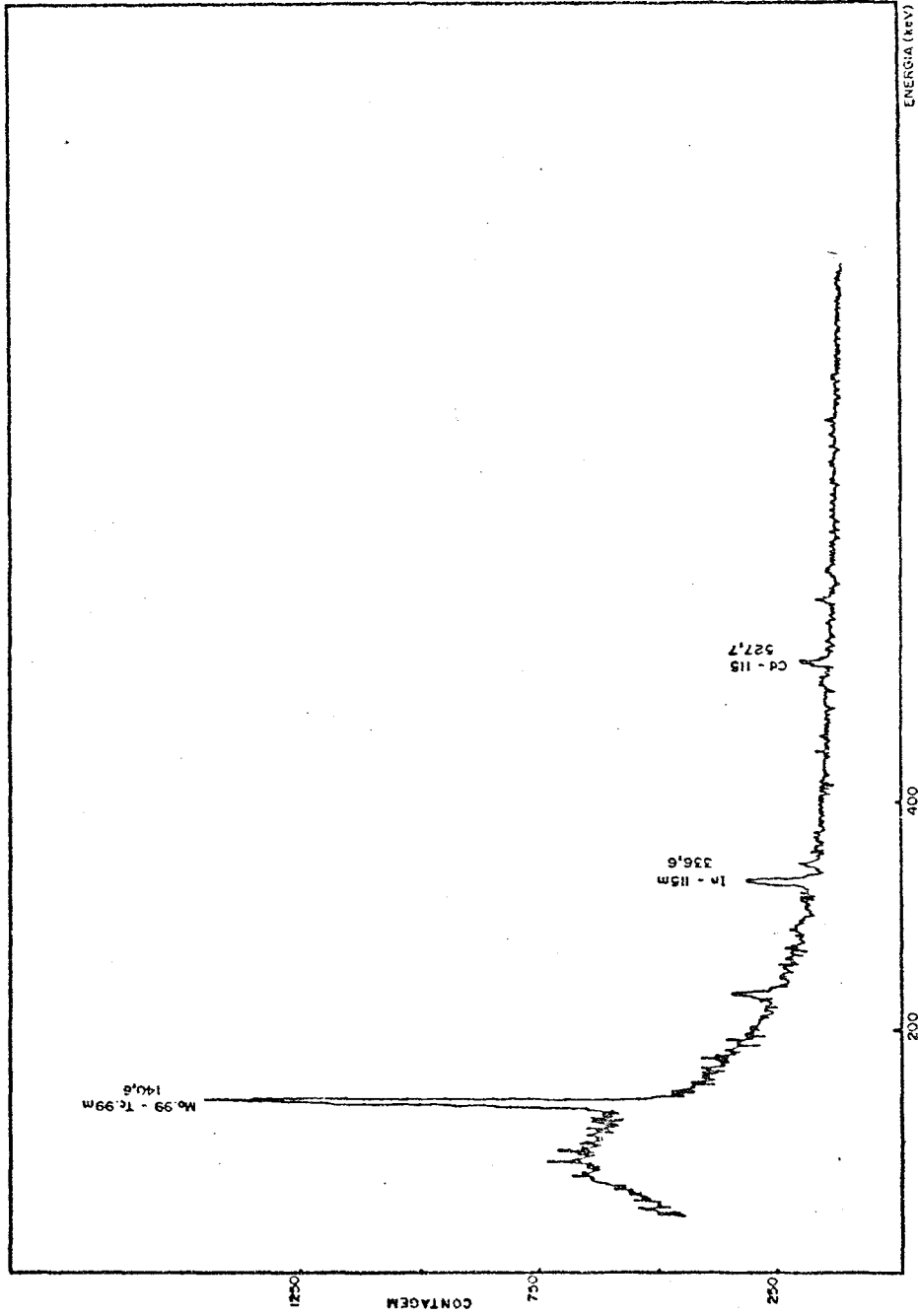


Figura 7 - Espectro gama obtido da amostra contendo 100 µg de molibdênio irradiada na CÁPSULA 1 ($t_i = 1h$, $t_e = 5d$, $t_c = 10min$)

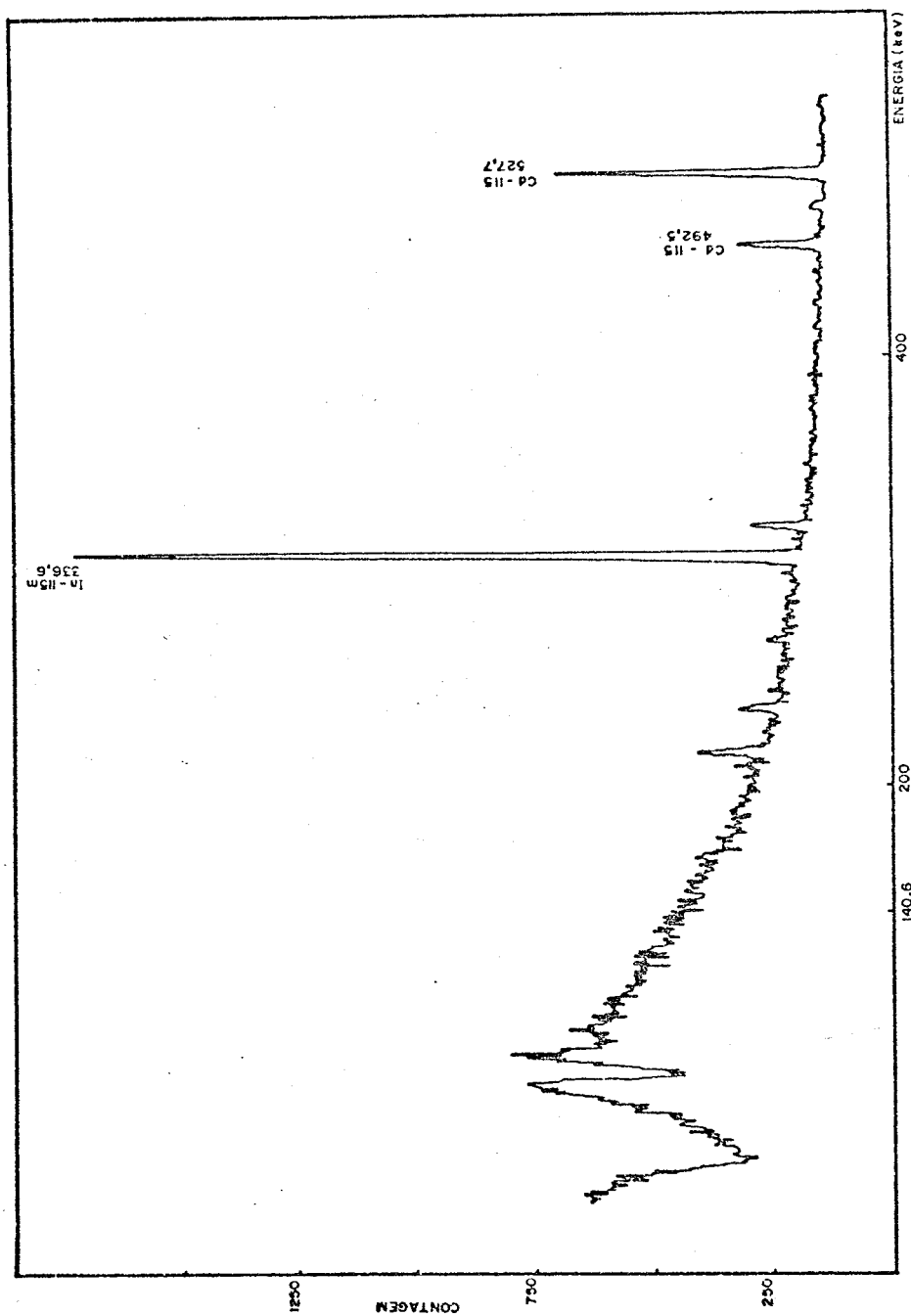


Figura 8.2 - Espectro gama relativo ao precipitado da separação radioquímica da amostra com 10 μ g de molibdênio ($t_i = 3,5h$, $t_e = 2d$, $t_c = 10min$)

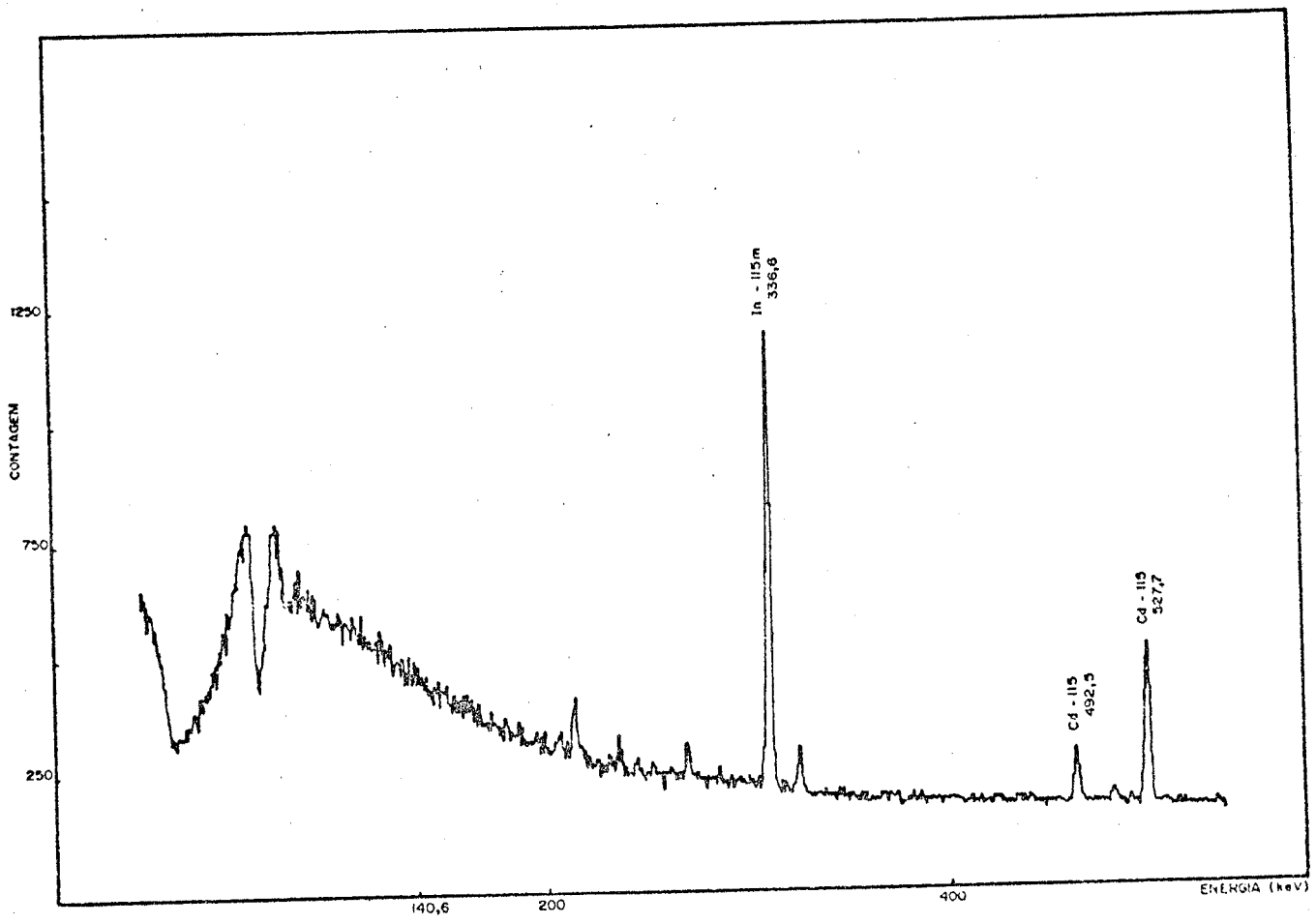


Figura 8.3 - Espectro gama relativo ao precipitado da separação radioquímica da amostra com 5 µg de molibdênio ($t_i = 3,5h$, $t_e = 2d$, $t_c = 10min$)

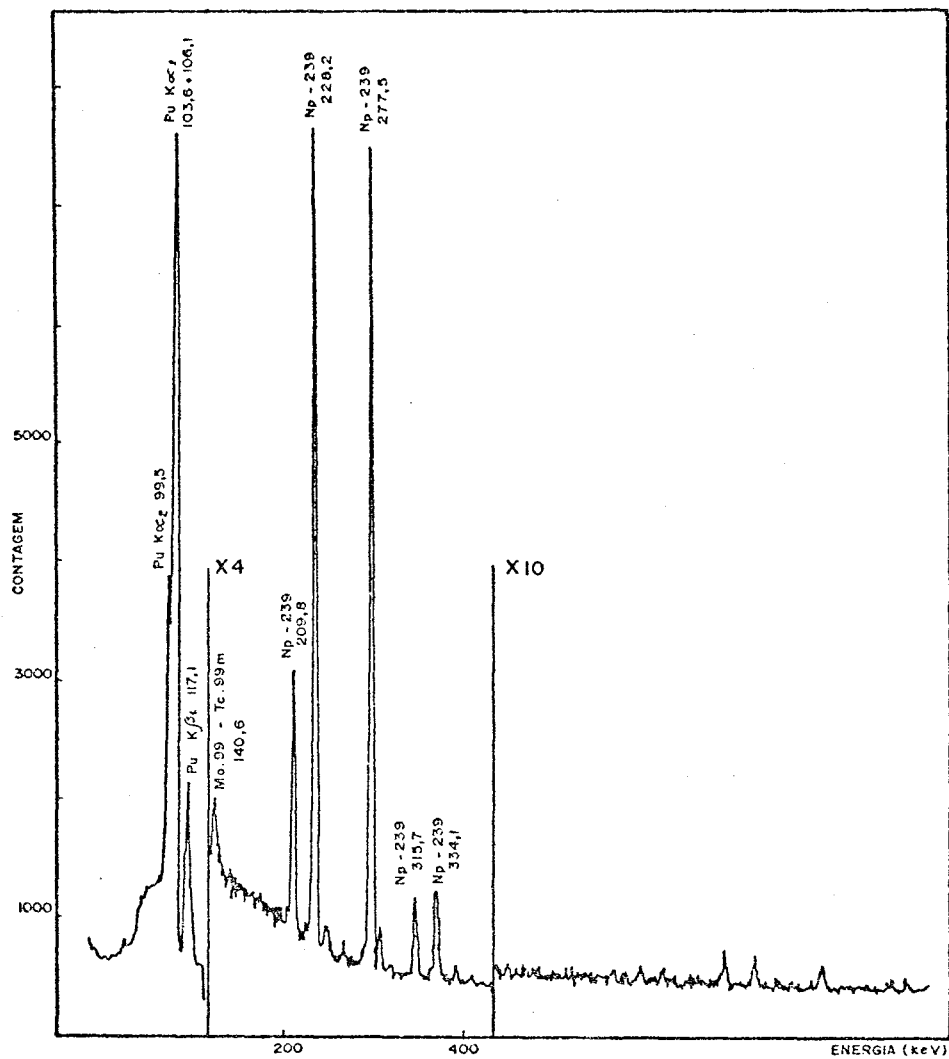


Figura 9.1 - Espectro gama obtido da amostra contendo 2,94mg de urânio irradiada sem cápsula ($t_i = 15$ min , $t_e = 5$ d, $t_c = 5$ min)

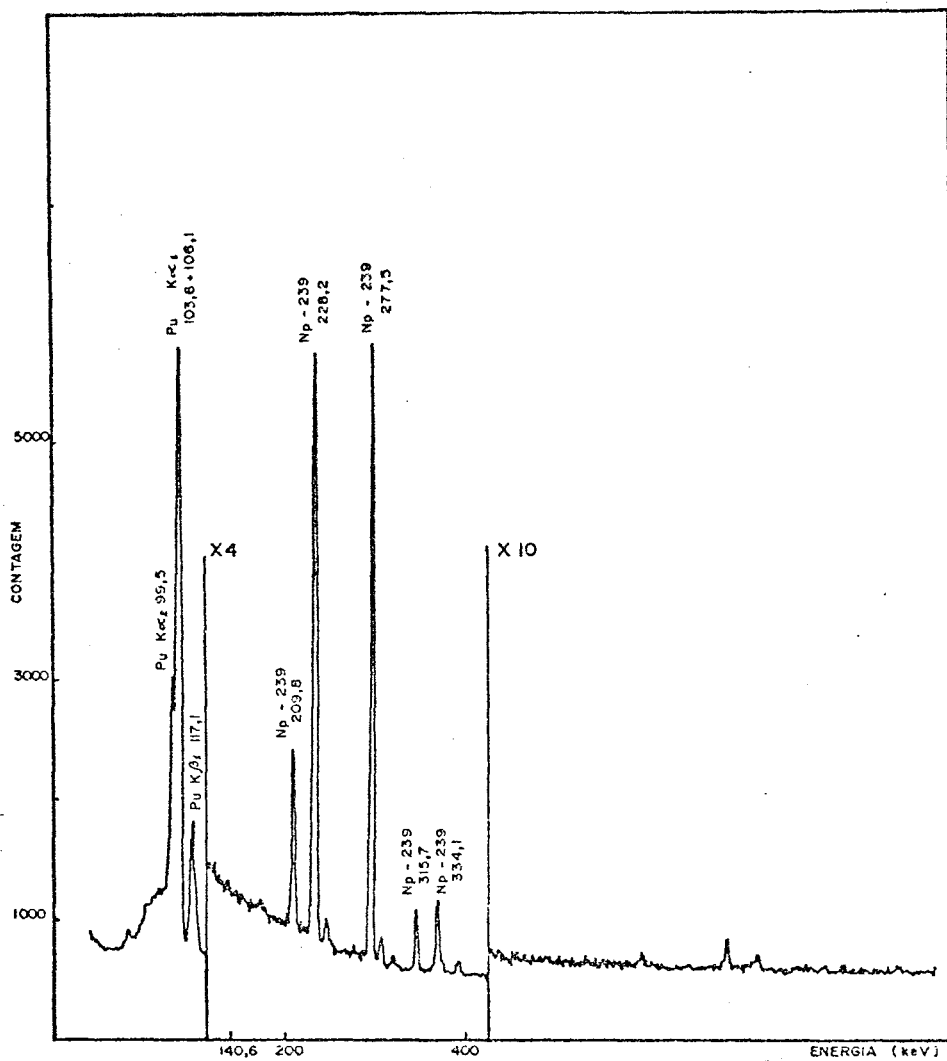


Figura 9.2 - Espectro gama obtido da amostra contendo 2,94mg de urânio irradiada na CÁPULA 2 ($t_i = 15 \text{ min}$, $t_e = 5d$, $t_c = 5 \text{ min}$)

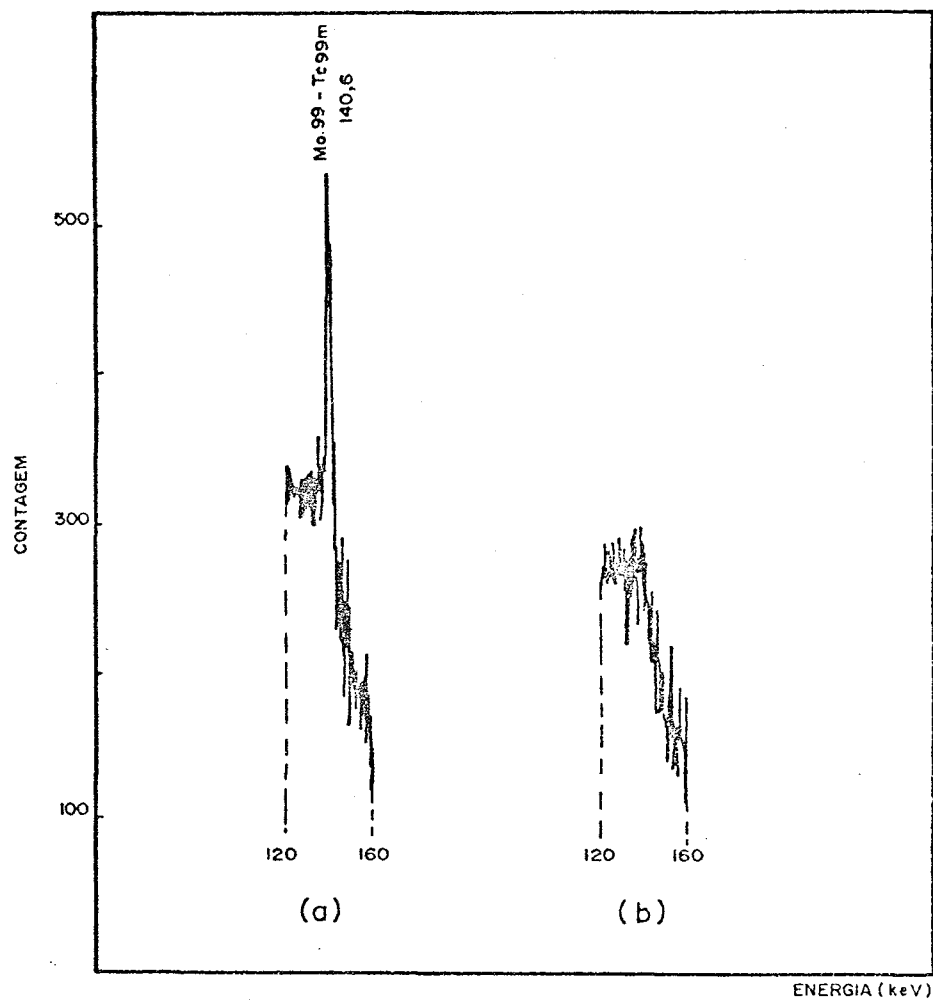


Figura 9.3 - Espectro gama obtido entre 120 e 160 keV
($t_i = 15\text{min}$, $t_e = 5\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$)
(a) irradiação sem cápsula
(b) irradiação com CÁPULA 2

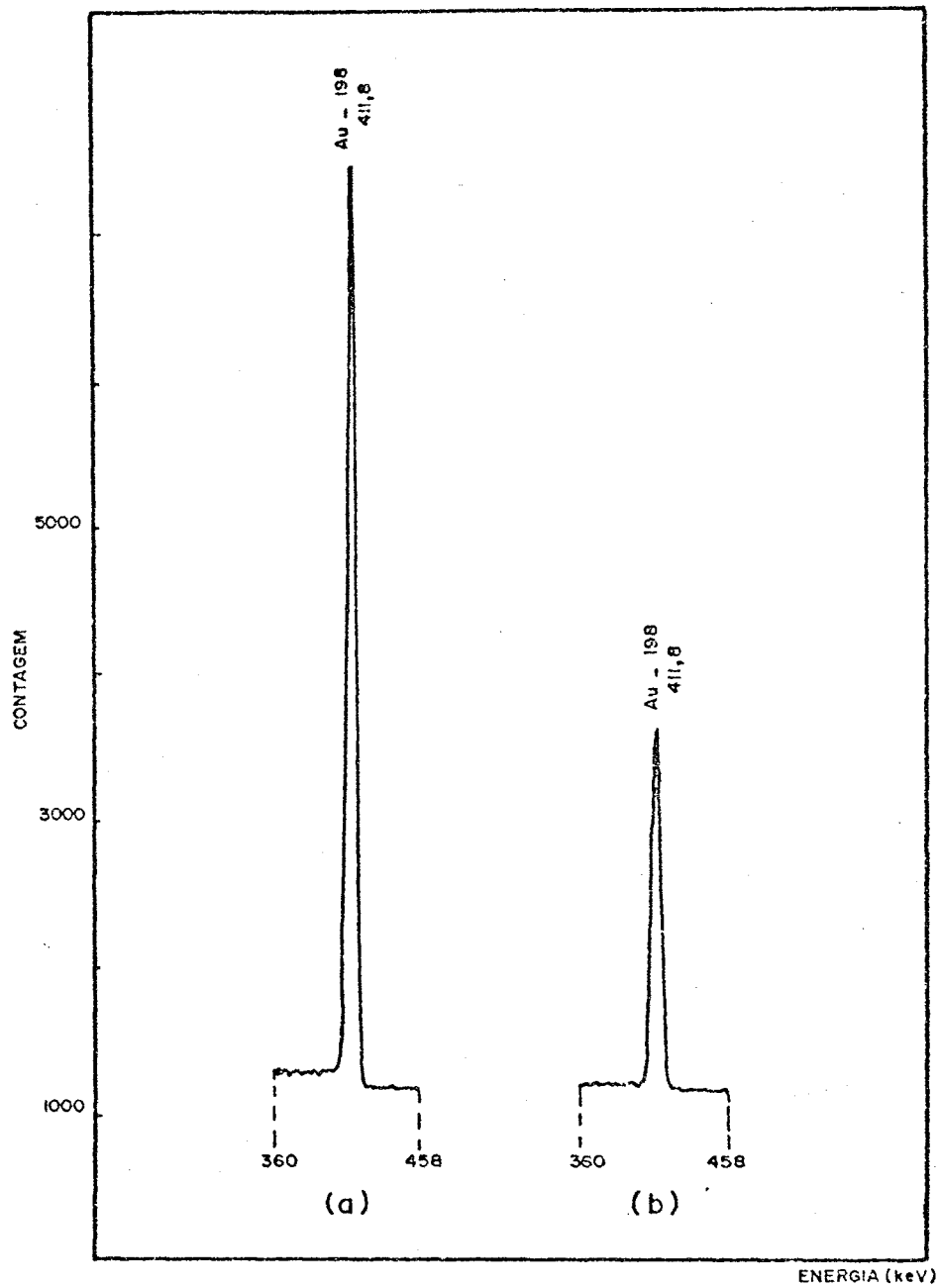


Figura 10 - Espectro gama obtido da amostra de ouro
($t_i = 15\text{min}$, $t_e = 3\text{d}$, $t_c = 5\text{min}$)
(a) irradiação sem cápsula
(b) irradiação com CÁPSULA 2-1

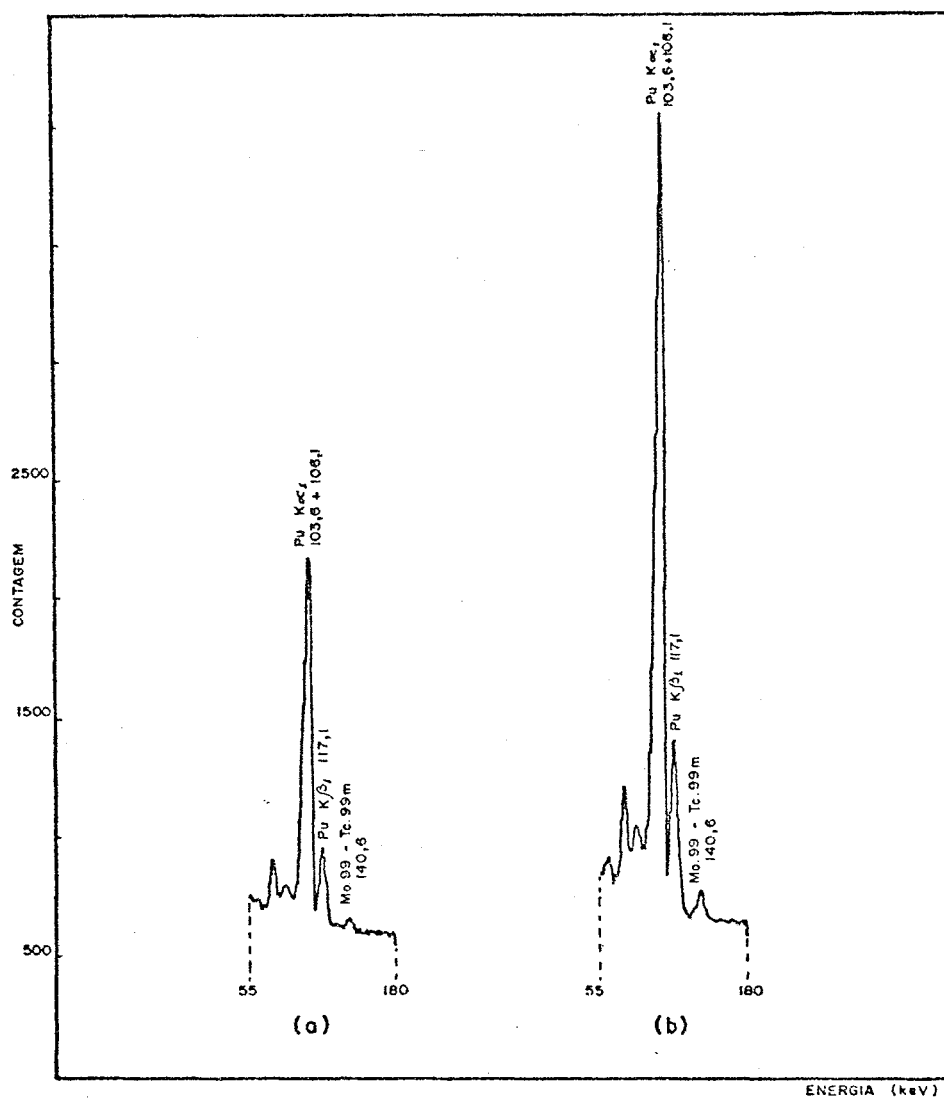


Figura 11.1 - Espectro gama obtido das amostras de urânio após irradiação sem cápsula ($t_i = 4h$, $t_e = 2d$, $t_c = 5min$)
 (a) 1,6 μg de urânio
 (b) 3,1 μg de urânio

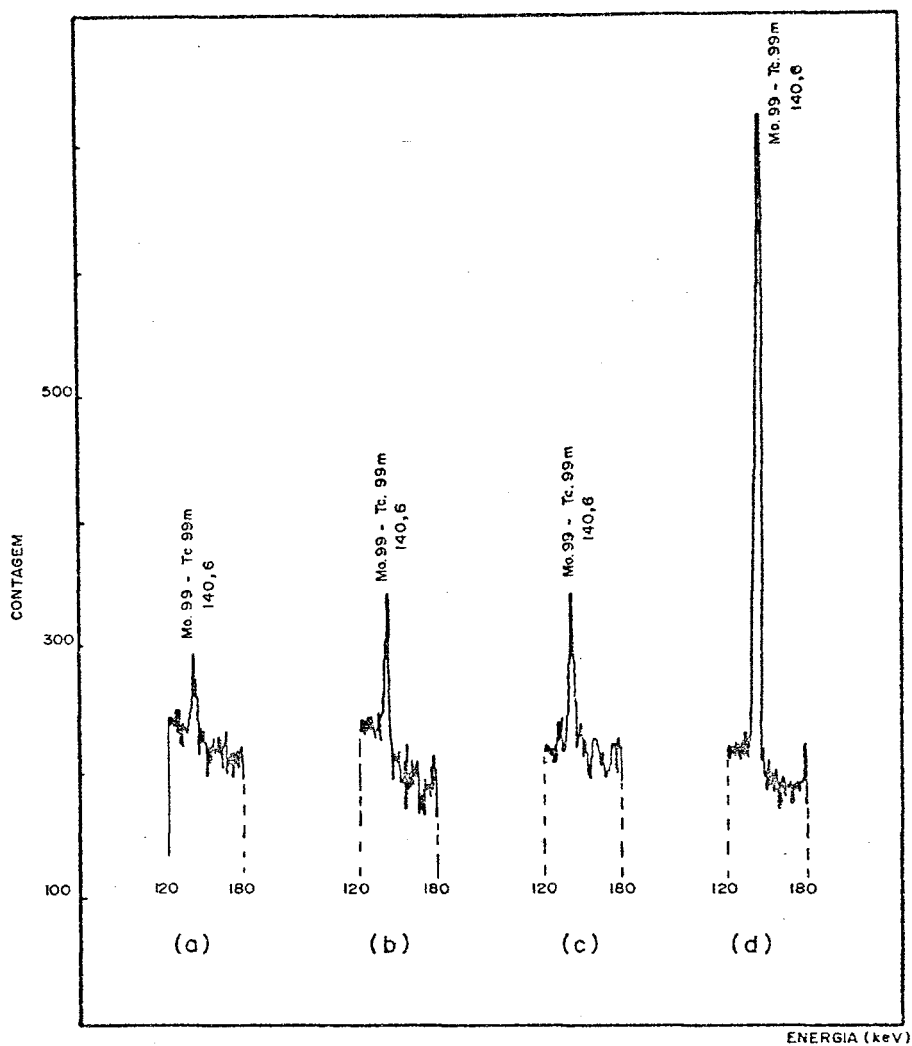


Figura 11.2 - Espectro gama obtido entre 120 e 180 keV, irradiação sem cápsula ($t_i = 4\text{h}$, $t_e = 2\text{d}$, $t_c = 5\text{min}$)

- (a) 1,6 μg de urânio
- (b) 3,1 μg de urânio
- (c) 2 μg de molibdênio
- (d) 10 μg de molibdênio

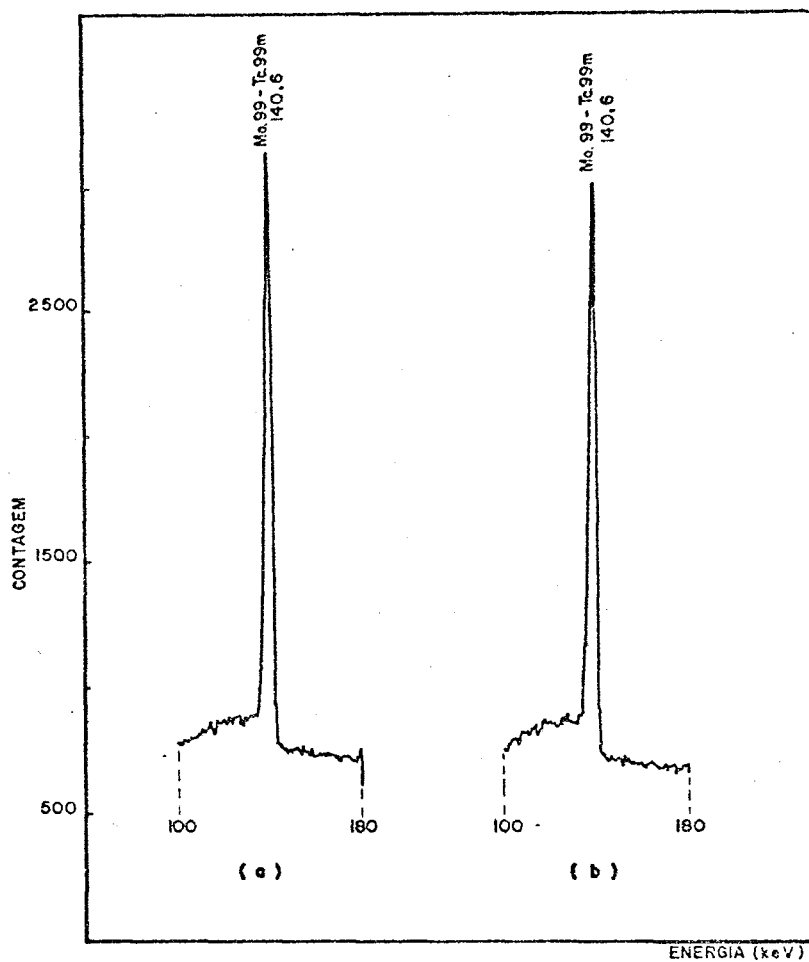


Figura 12 - Espectro gama do traçador, obtido entre 100 e 180 keV, relativo à extração de molibdênio com acetato de amila da amostra com 2,94 mg de urânio e 1000 μg de molibdênio ($t_c = 5$ min)
(a) fase orgânica
(b) fase aquosa

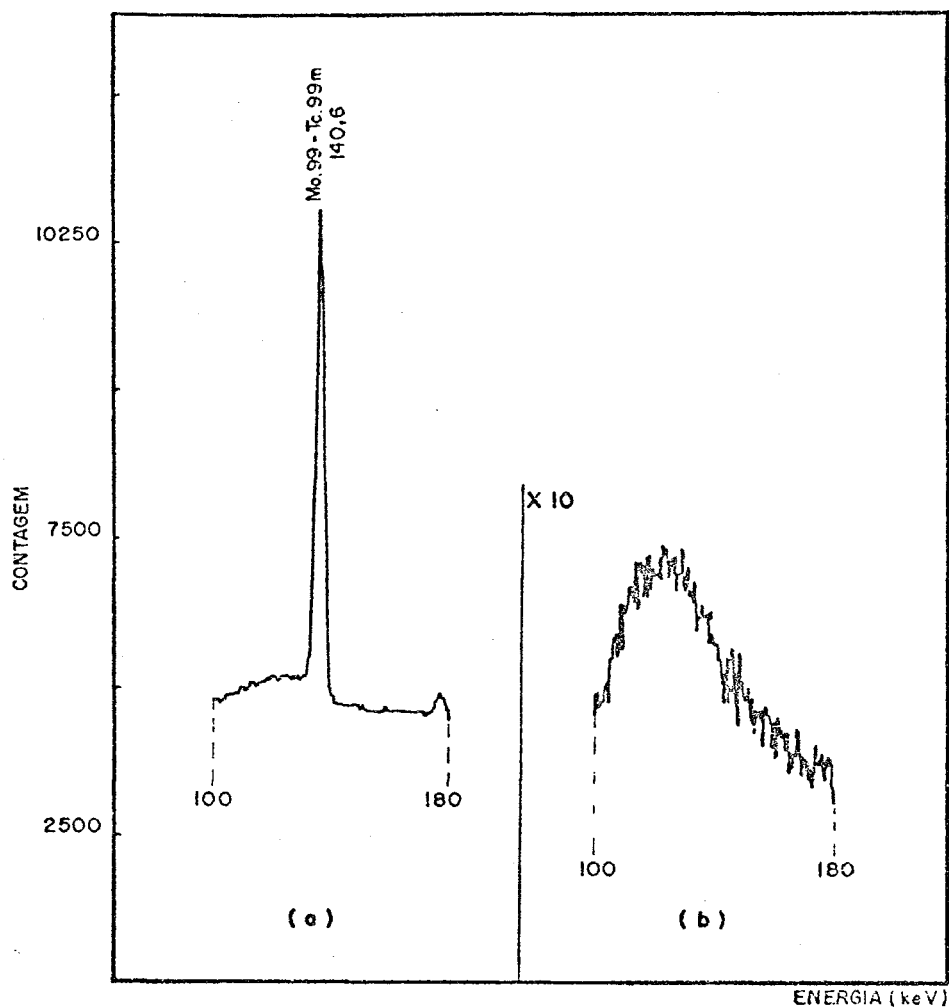


Figura 13.1 - Espectro gama do traçador, obtido entre 100 e 180 keV, relativo à extração de molibdênio com TBP em meio clorídrico da amostra com 2,94 mg de urânio e 100 μ g de molibdênio ($t_c = 20$ min)
(a) fase orgânica
(b) fase aquosa

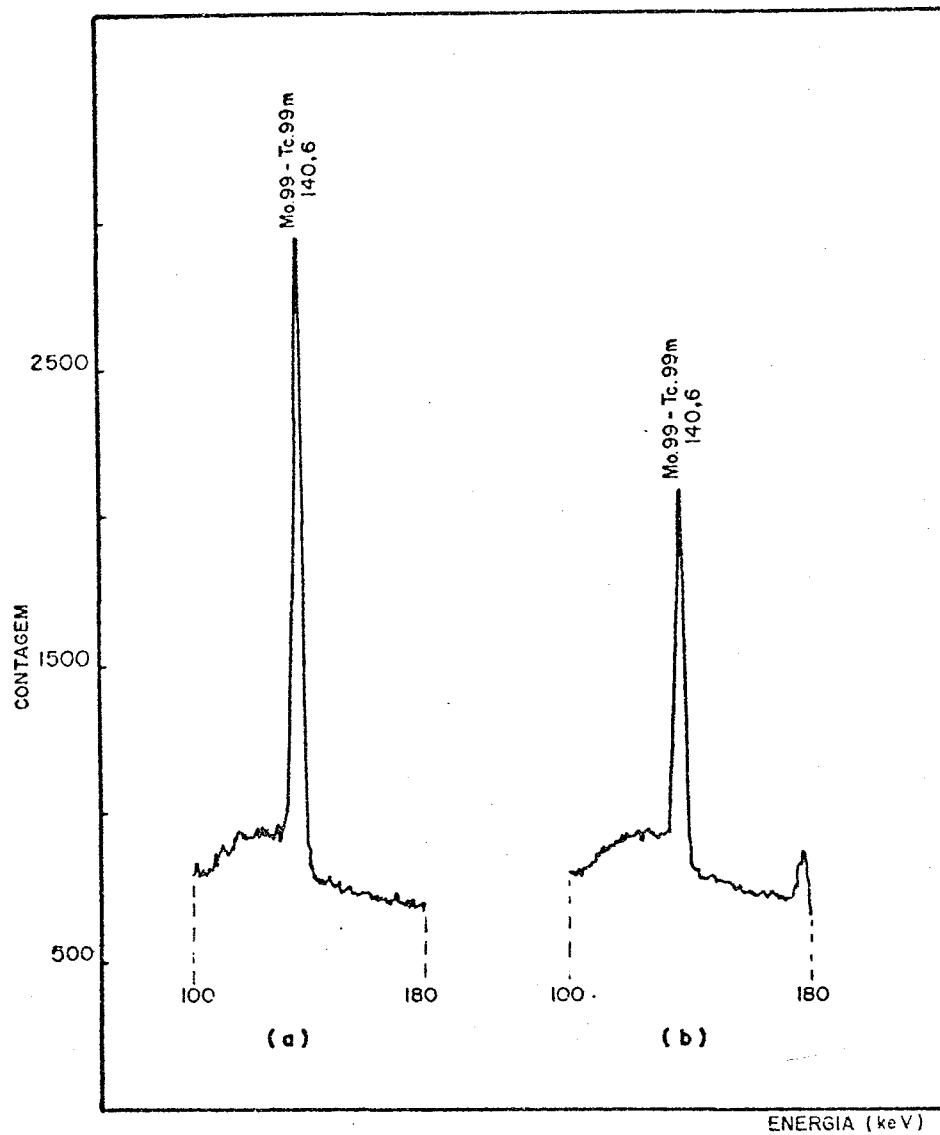


Figura 13.2 - Espectro gama do traçador, obtido entre 100 e 180 keV, relativo à primeira reextração do molibdênio da fase orgânica (Figura 13.1(a)) ($t_c = 10\text{min}$)
(a) fase orgânica
(b) fase aquosa

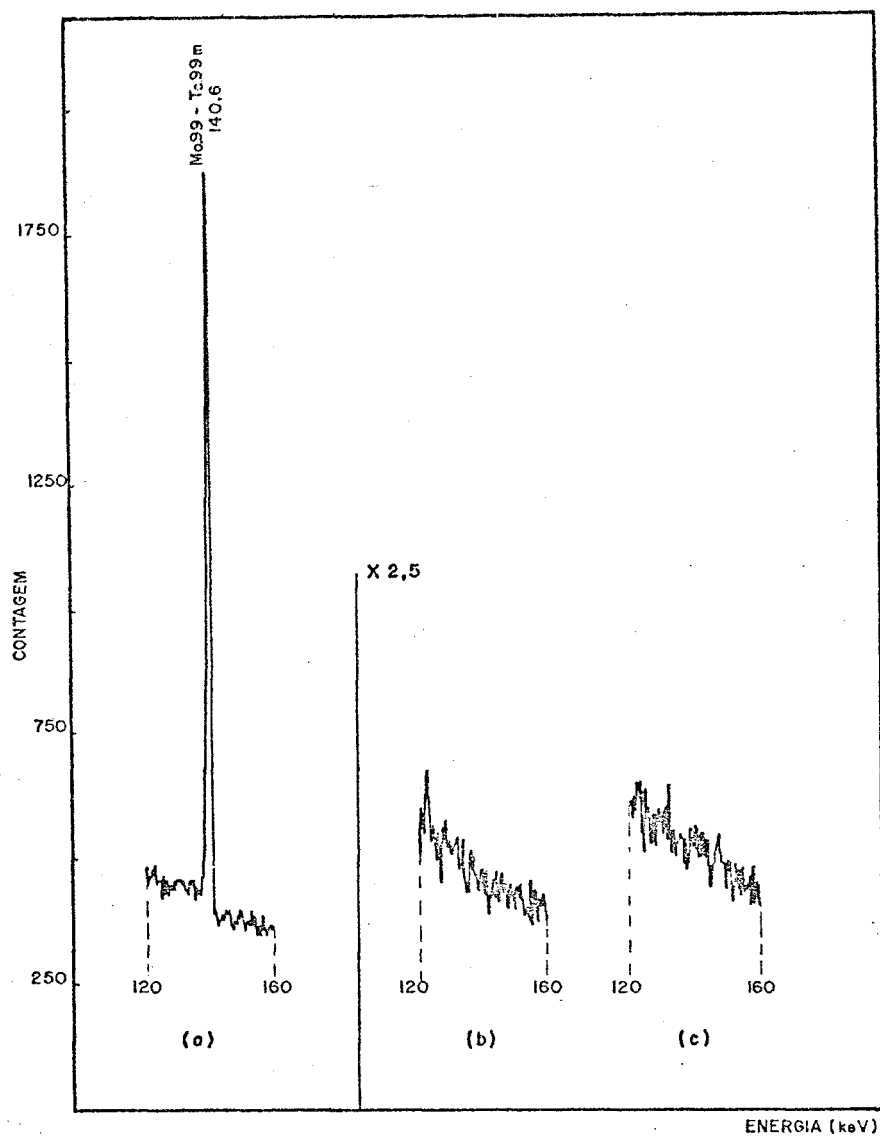


Figura 14 - Espectro gama do traçador, obtido entre 120 e 160 keV, relativo à extração de urânio com TBP em meio nítrico da amostra com 2,94 mg de urânio e 500 μ g de molibdênio ($t_c = 5$ min)

(a) fase aquosa
 (b) fase orgânica TBP
 (c) fase orgânica TBP + CCl₄

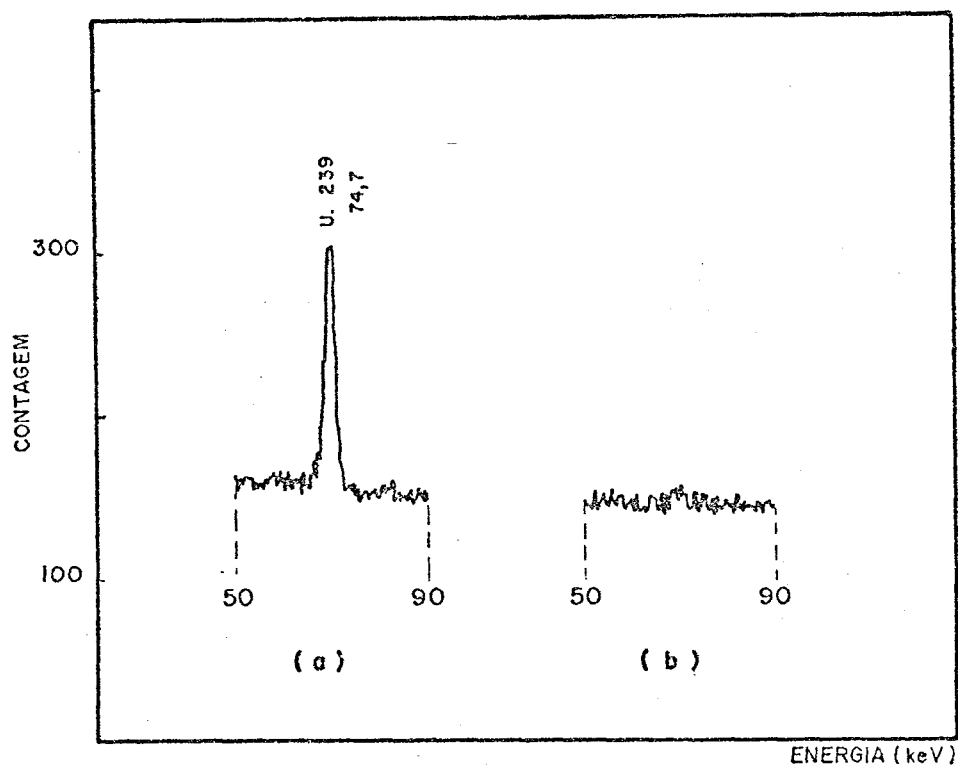


Figura 15 - Espectro gama obtido entre 50 e 90 keV ($t_i = 30s$, $t_e = 4,5$ min, $t_c = 5$ min)
(a) 3,1 μg de urânio
(b) alíquota da fase aquosa após extração de urânio com TBP da amostra com 2,94 mg de urânio e 500 μg de molibdênio

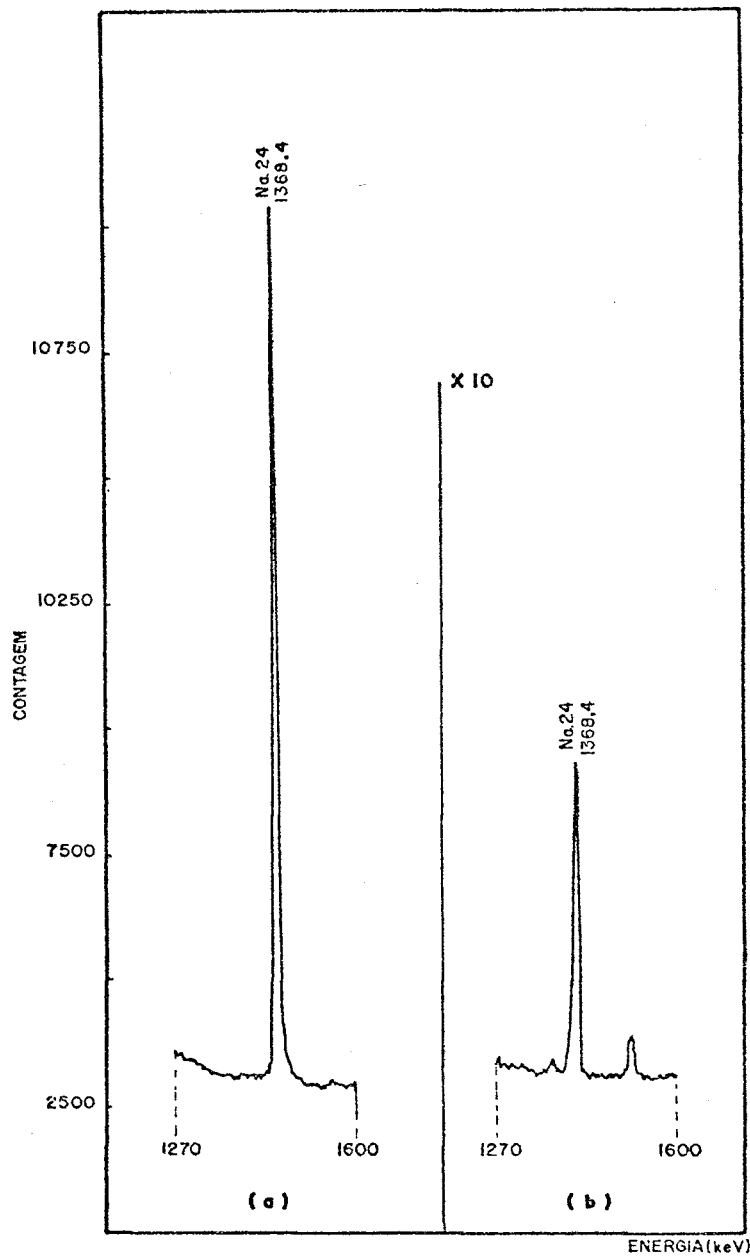


Figura 16 - Espectro gama obtido entre 1270 e 1600 keV relativo à fase aquosa após extração de urânio com TBP da amostra com 2,94 mg de urânio, 500 μ g de molibdênio e 3mg de sódio ($t_i = 4h$, $t_e = 2d$, $t_c = 10min$)
 (a) irradiação sem cápsula
 (b) irradiação com cápsula

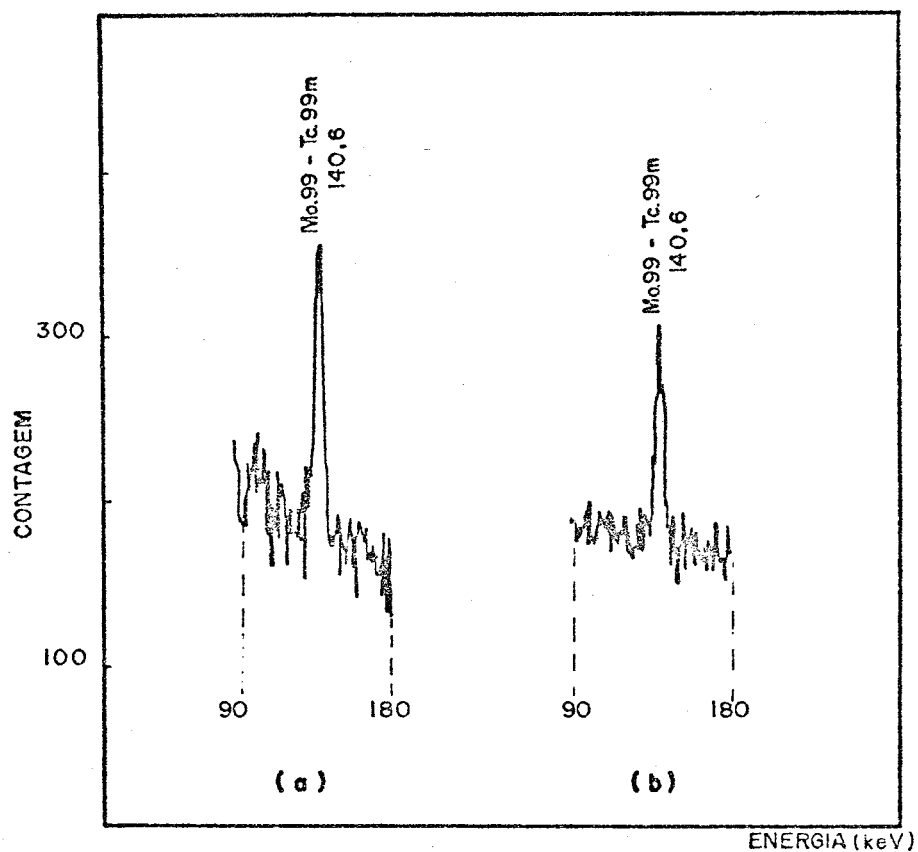


Figura 17.1 - Espectro gama obtido entre 90 e 180 keV relativo à amostra com 2 μg de molibdênio ($t_i = 4\text{h}$, $t_e = 2\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$)
(a) irradiação sem cápsula
(b) irradiação com cápsula

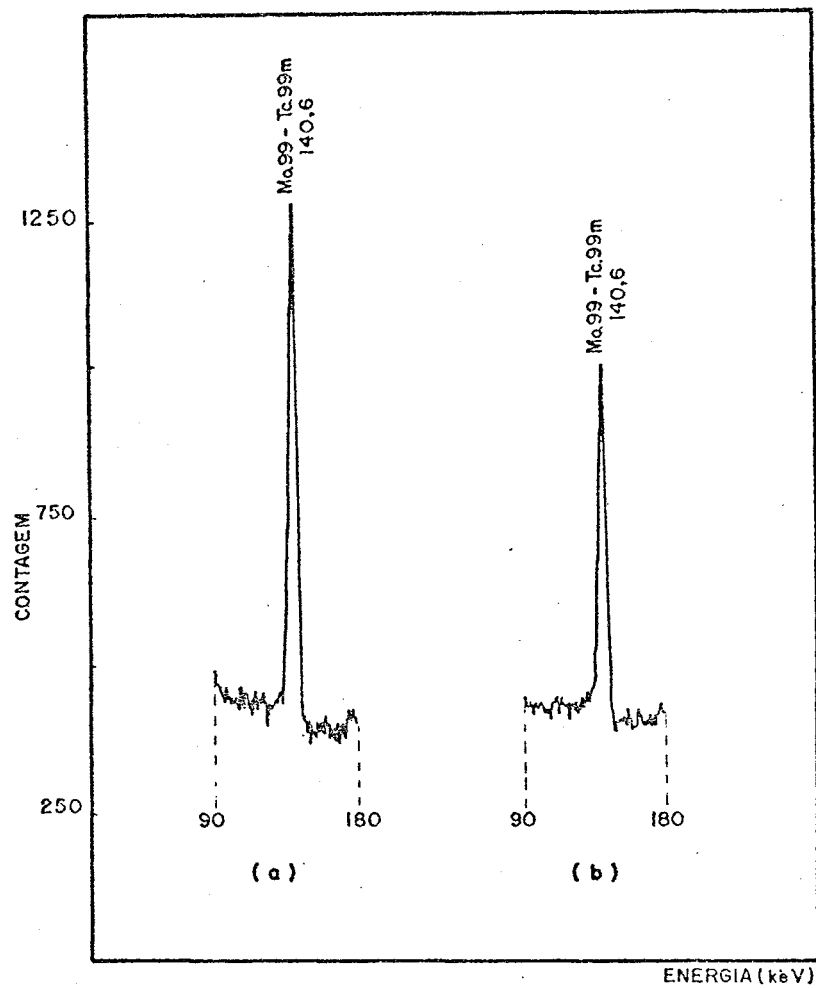


Figura 17.2 - Espectro gama obtido entre 90 e 180 keV relativo à amostra com 10 μg de molibdênio ($t_i = 4\text{h}$, $t_e = 2\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$)
(a) irradiação sem cápsula
(b) irradiação com cápsula

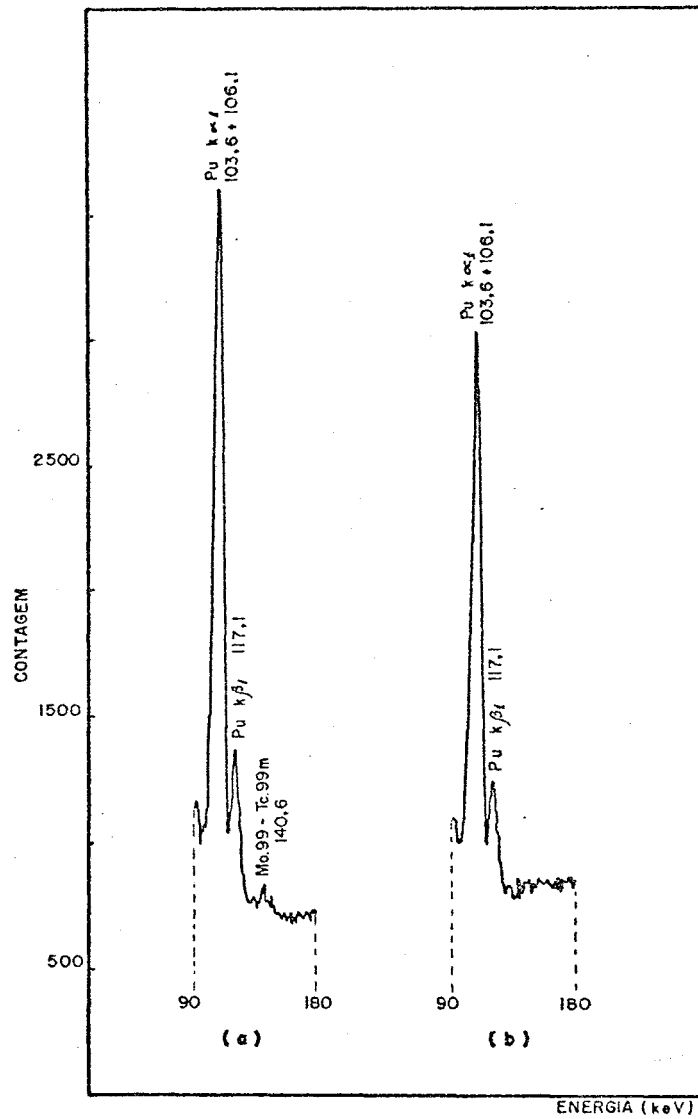


Figura 17.3 - Espectro gama obtido entre 90 e 180 keV relativo à amostra com 1,6 μg de urânio ($t_i = 4\text{h}$, $t_e = 2\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$)
 (a) irradiação sem cápsula
 (b) irradiação com cápsula

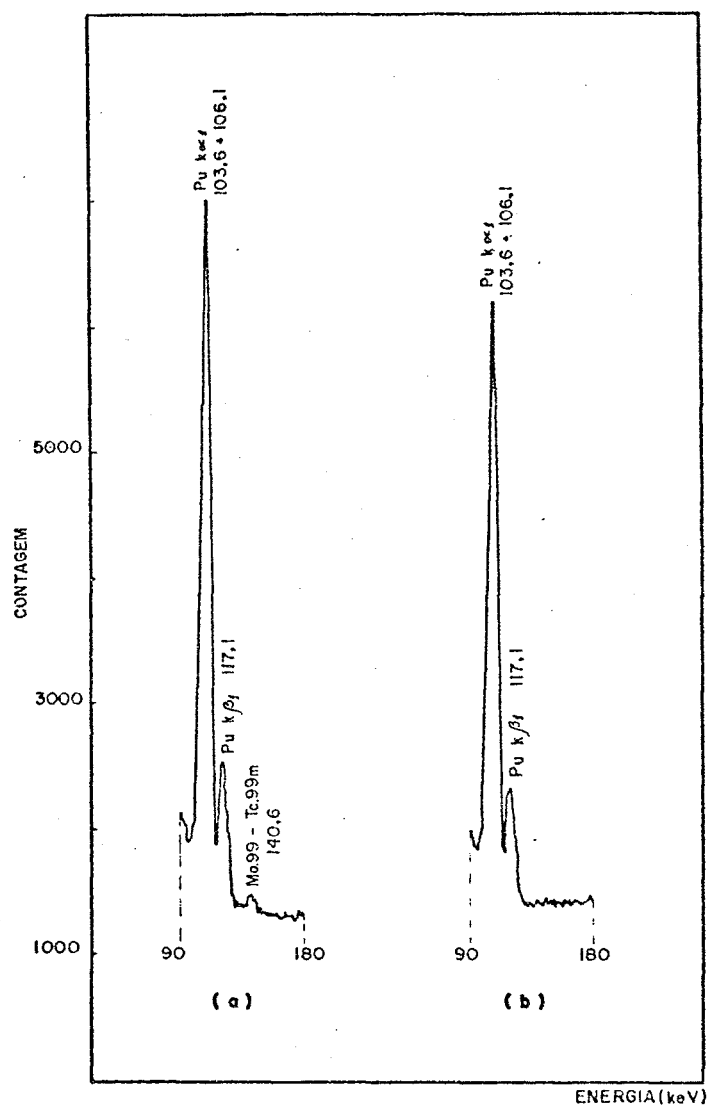


Figura 17.4 - Espectro gama obtido entre 90 e 180 keV relativo a amostra com 3,1 μg de urânio ($t_i = 4\text{h}$, $t_e = 2\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$)
 (a) irradiação sem cápsula
 (b) irradiação com cápsula

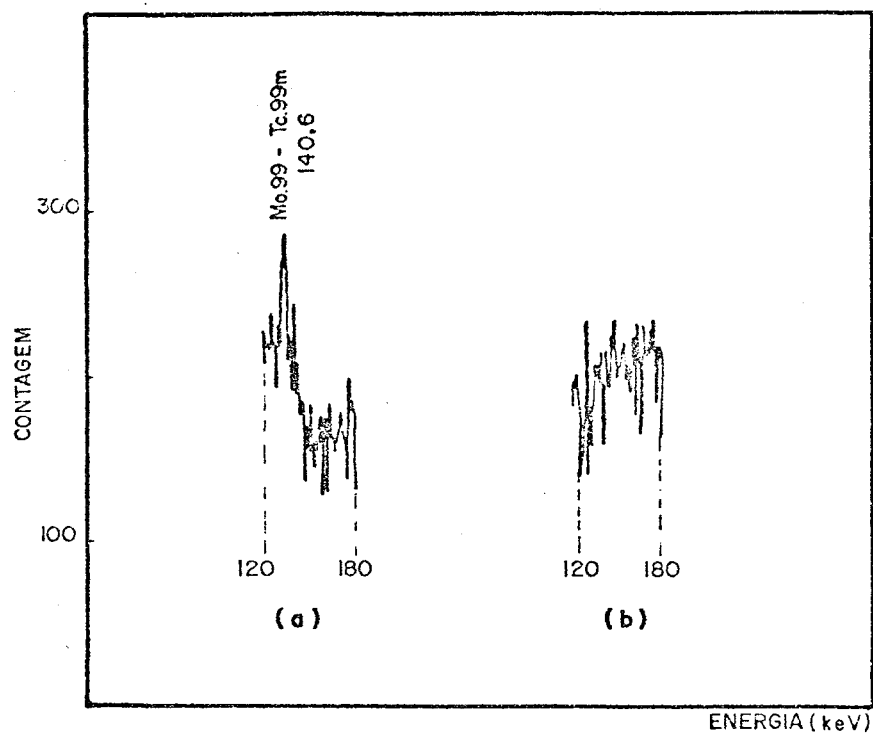


Figura 17.5 - Espectro gama obtido entre 120 e 180 keV relativo à amostra com 1,6 μg de urânio ($t_i = 4\text{h}$, $t_e = 2\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$)
(a) irradiação sem cápsula
(b) irradiação com cápsula

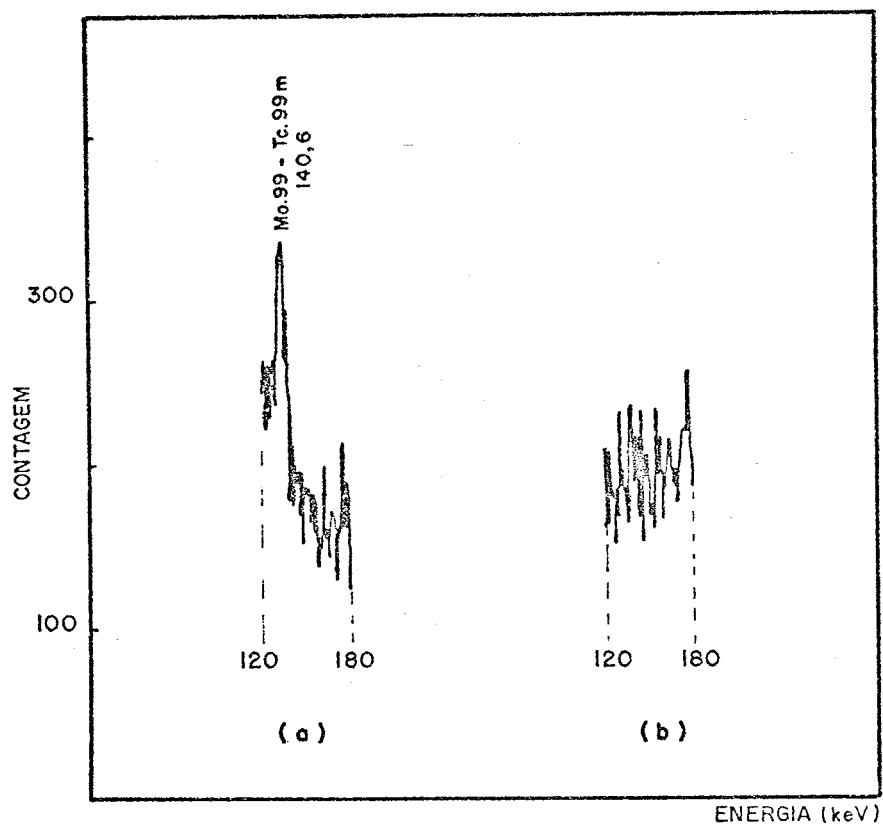


Figura 17.6 - Espectro gama obtido entre 120 e 180 keV relativo a amostra com 3,1 μg de urânio ($t_i = 4\text{h}$, $t_e = 2\text{d}$, $t_c = 10\text{min}$)
(a) irradiação sem cápsula
(b) irradiação com cápsula

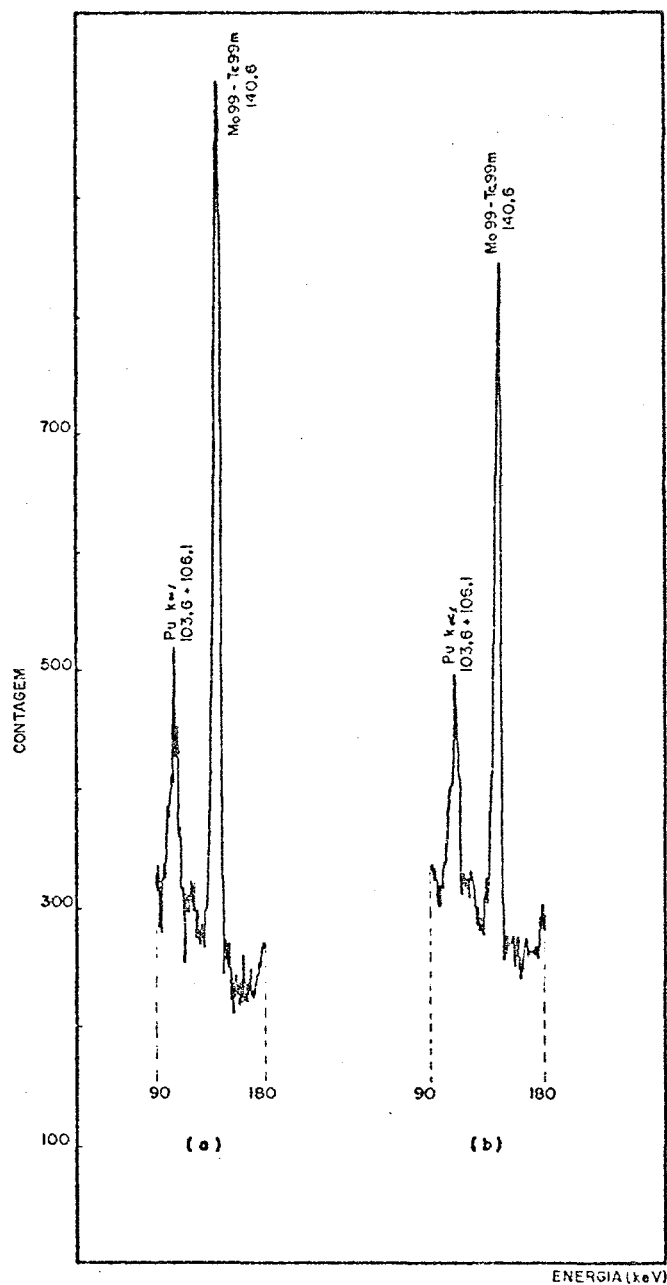


Figura 17.7 - Espectro gama obtido entre 90 e 180 keV relativo à fase aquosa da extração de urânio com TBP em meio nítrico da amostra com 2,94 mg de urânio e 500 μ g de molibdênio ($t_i = 4h$, $t_e = 2d$, $t_c = 10min$)
 (a) irradiação sem cápsula
 (b) irradiação com cápsula

- A p ê n d i c e 1 -

Soluções

1. Solução de molibdênio

Preparar solução de 1.000 mg/ml e partir de solução de 1,000 g \pm 0,002 g de molibdênio, reagente Titrisol da Merck, sob forma do composto $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, diluindo com água destilada para 1 litro.

A partir dessa solução, preparar outras de menor concentração por diluição de alíquotas com água destilada.

Para a obtenção de soluções com Mo-99, correspondente a 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ e atividade de $1,96 \times 10^4$ Bq, irradiar 5 mg de molibdênio por 3 horas e aferir o volume para 10 ml.

2. Solução de urânio

Secar, previamente, óxido de urânio, U_3O_8 (Johnson), em estufa a 108°C até peso constante.

Pesar 1,7689 g, atacar com 10 ml de solução de ácido nítrico 8N e diluir com água destilada para 500 ml.

Fatorar por método potenciométrico (36) para verificar a concentração final de urânio.

A partir desta solução, preparar outras de menor concentração por diluição de alíquotas com água destilada, adicionando ácido nítrico ($d = 1,400$) em volume correspondente a 10% do volume total.

3. Solução de sódio

Preparar solução de 1,000 mg/ml a partir de solução de 1,000 g \pm 0,002 de sódio, reagente Titrisol da Merck sob forma do composto NaCl, diluindo com água destilada para 1 litro.

- A p ê n d i c e 2 -

Separação radioquímica do cádmio e do índio

1. Objetivo

Descrever o método de separação radioquímica do índio e cádmio (6), elementos contaminantes da solução de molibdênio irradiada na CÁPSULA 1 de cádmio, por 3,5 h.

A contaminação foi proveniente do contacto direto da solução com as paredes do filtro de cádmio.

2. Princípio

O processo de separação consiste na precipitação dos elementos contaminantes, seguida de filtração.

Os elementos presentes na solução irradiada, são:

Radioisótopo formado	Reação de formação (13)	meia-vida (43)	Principal energia gama, em keV (13)
Cd - 115 m	Cd - 114 (n, γ)	44,8 d	934,1 (100 %)
Cd - 115	Cd - 114 (n, γ)	2,2 d	527,7 (100 %)
In - 115 m	Cd - 114 (n, γ, β^-)	4,5 h	336,6 (100 %)
Mo - 99	Mo - 98 (n, β^-, γ)	66,02 h	140,6 (100 %)
Tc - 99m		6,02 h	

3. Aparelhagem

- Reator nuclear
- Multicanal acoplado a detector de Ge-Li
- Material usual de radioproteção
- Tubos de irradiação

4. Solução padrão de molibdênio

Preparar soluções com concentração de 10 e 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ a partir de diluição de alíquotas do padrão de 1,000 mg/mL de molibdênio (Apêndice 1).

5. Reagentes

- Solução carreadora de molibdênio, 1 mg/mL , preparada a partir de dissolução de 2,042 g de molibdato de amônio anidro em água destilada e levando-se a 1 litro.

- Solução carreadora de cádmio, 20 mg/mL , preparada a partir de dissolução de cádmio metálico com solução de ácido nítrico 8N.

- Solução carreadora de índio, 20 mg/mL , preparada a partir da dissolução de índio metálico com solução de ácido nítrico 8N.

- Solução de hidróxido de sódio, 8N, preparada a partir da dissolução de 32g de NaOH, com água destilada completando o volume para 100 mL.

- Solução de ácido nítrico 8N.

- Hidróxido de amônio, $d = 0,91$.

- Solução de lavagem, solução 10% da solução de hidróxido de sódio e 20% de hidróxido de amônio, em água.

Contar o Cd - 115m, Cd-115 e In-115m, nas energias gama de 934,1, 527,7 e 336,6 keV, respectivamente, para verificar a eficiência da separação radioquímica.

Efetuar a contagem do Cd-115m, Cd-115 e do In-115m nos precipitados das amostras.

Contar o Mo-99-Tc-99m para verificar a eficiência da separação radioquímica.

- A p ê n d i c e 3 -

Extração do molibdênio com acetato de amila

1. Objetivo

Descrever o método de extração do molibdênio com acetato de amila (55).

2. Princípio

O processo consiste em extrair o molibdênio do urânio com acetato de amila em solução de ácido clorídrico 8N.

O traçador apresenta as seguintes características:

Radioisótopo formado	Reação de formação (13)	Meia-vida (43)	Principal energia gama, em keV (%) (13)
Mo - 99 Tc - 99m	Mo - 98 (n,β ⁻ ,γ)	66,02 h 6,92 h	140,6 (100%)

3. Aparelhagem

- Reator nuclear
- Multicanal acoplado a detector de Ge-Li
- Material usual de radioproteção
- Tubos de irradiação

4. Soluções

- Solução de molibdênio com traçador (Apêndice 1)
- Solução de urânio (Apêndice 1)

5. Reagentes

- Acetato de amila, p.a., 98,0% de CH₃COOC₅H₁₁

- Solução de sulfato de sódio, 10% p/v
- Solução de nitrato de potássio, 20% p/v
- Solução de ácido clorídrico, 8N
- Solução de ácido nítrico, 8N
- Ácido sulfúrico, $d = 1,84$
- Ácido clorídrico, $d = 1,19$
- Hidróxido de amônio, $d = 0,91$

6. Procedimento

Levar a fumaça a amostra.

Adicionar 10 mL de ácido sulfúrico, levar até a secar.

Dissolver o resíduo sulfatizado com 15 mL de solução de ácido clorídrico e aquecer até a fervura.

Adicionar 1 mL da solução de sulfato de sódio e misturar vigorosamente.

Acrescentar 25 mL de ácido clorídrico concentrado.

Transferir a amostra para balão de extração com capacidade de 125 mL, lavando o béquer com 5 mL da solução de ácido clorídrico.

Adicionar 2 mL da solução de nitrato de potássio e agitar vigorosamente.

Juntar a amostra, 10 mL de acetato de amila e agitar por 5 minutos.

Por cerca de 15 minutos, deixar que as fases se separem.

Colher a fase aquosa aferindo o volume para 50 mL e a orgânica aferindo para 10 mL.

Efetuar a espectrometria gama das fases.

- A p ê n d i c e 4 -

Extração de molibdênio com fosfato de tributila (TBP)

1. Objetivo

Descrever o método de extração do molibdênio com TBP (16).

2. Princípio

O processo consiste em extrair o molibdênio com TBP em meio clorídrico e reextraí-lo com água.

O traçador apresenta as características:

Radioisótopo	Reação de formação (13)	Meia-vida (43)	Principal energia gama em keV (13)
Mo - 99	Mo - 98 (n,β ⁻ ,γ)	66,02 h	140,6 (100%)
Tc - 99m		6,02 h	

3. Aparelhagem

- Reator nuclear
- Multicanal acoplado a detector de Ge-Li
- Material usual de radioproteção
- Tubos de irradiação

4. Soluções

- Solução de molibdênio com traçador (Apêndice 1)
- Solução de urânio (Apêndice 1)

5. Reagentes

- TBP, p.a.

- Solução de ácido clorídrico, 6N

6. Procedimento

Purificar o TBP com ácido clorídrico, 6N.

Pipetar a amostra para balão de extração, de 125 ml.

Acrescentar cerca de 12 ml de solução de ácido clorídrico.

Adicionar 9 ml de TBP e agitar por 2 minutos.

Esperar que as fases se separem.

Colher a fase aquosa 1, aferindo volume para 25 ml, e a orgânica, aferindo volume para 10 ml e efetuar a contagem gama de cada fase.

Voltar a fase orgânica para o balão de extração e lavar cinco vezes com 10 ml de água, agitando por 1 minuto, para a reextração do molibdênio.

Para a separação das fases, centrifugar, devido à tendência do TBP a formar emulsão.

- A p ê n d i c e 5 -

Extração de urânio com fosfato de tributila (TBP)

1. Objetivo

Descrever o método de extração do urânio com TBP (20).

2. Princípio

O processo consiste em extrair o urânio com TBP em meio nítrico 8N.

Com solução de TBP e tetracloreto de carbono, a fase a quosa é purificada.

O traçador apresenta as características:

Radioisótopo formado	Reação de formação (13)	Meia - Vida (43)	Principal energia gama em keV (13)
Mo - 99	Mo - 98 (n, β^- , γ)	66,02 h	140,6 (100%)
Tc - 99m		6,02 h	

3. Aparelhagem

- Reator nuclear
- Multicanal acoplado a detector de Ge-Li.
- Material usual de radioproteção
- Tubos de irradiação

4. Soluções

- Solução de molibdênio com traçador (Apêndice 1)
- Solução de urânio (Apêndice 1)

5. Reagentes

- TBP, p.a.
- Solução de ácido nítrico, 8N
- Solução de TBP 20% em tetracloreto de carbono

6. Procedimento

Pipetar amostra para balão de extração de 125 mL.

Adicionar 10 mL da solução de ácido nítrico 8N.

Adicionar 10 mL de TBP e agitar por 3 minutos.

Após as fases se separarem, colher a fase aquosa em outro balão de separação.

Lavar a fase orgânica duas vezes com 15 mL da solução ácida, agitando por 2 minutos e recolhendo as fases aquosas no balão com a primeira fase aquosa.

Lavar as fases aquosas, juntar com 20 mL da solução de TBP e C Cl_4 , para reextrair o urânio que pode não ter sido extraído.

Colher as fases aferindo os volumes para 25 mL, as orgânicas, e 50 mL a aquosa.

Efetuar a espectrometria gama de cada fase.

- N o m e n c l a t u r a -

Letras Latinas

A	Atividade total induzida no nuclídeo χ sem o filtro de cádmio, $[T^{-1}]$
A_{Cd}	Atividade total induzida no nuclídeo χ com o filtro de cádmio, $[T^{-1}]$
A_e	Atividade induzida por nêutrons epitérmicos no nuclídeo χ sem o filtro de cádmio, $[T^{-1}]$
$A_{e,Au}$	Atividade induzida por nêutrons epitérmicos no ouro, com o filtro de cádmio, $[T^{-1}]$
$A_{e,Cd}$	Atividade induzida por nêutrons epitérmicos no nuclídeo χ , com o filtro de cádmio, $[T^{-1}]$
A_{Mo}	Atividade total induzida no molibdênio, sem o filtro de cádmio, $[T^{-1}]$
A_o	Número de Avogadro, $[mol^{-1}]$
A_t	Atividade induzida por nêutrons térmicos no nuclídeo χ , sem o filtro de cádmio, $[T^{-1}]$
$A_{t,Au}$	Atividade induzida por nêutrons térmicos no ouro, sem o filtro de cádmio, $[T^{-1}]$
$A_{t,Cd}$	Atividade induzida por nêutrons térmicos no nuclídeo χ com filtro de cádmio, $[T^{-1}]$
A_U	Atividade induzida correspondente ao Mo-99 produzida pela fissão do urânio, sem o filtro de cádmio, $[T^{-1}]$
b	barn, unidade de medida da secção de choque do elemento, $1b = 10^{-28}m^2/núcleo$, $[L^2]$

Ci	Curie, medida de atividade, $1\text{Ci} = 3,7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo, $1\text{Ci} = 3,7 \times 10^{10}$ Bq, $ \text{T}^{-1} $
E	Energia cinética da partícula incidente, $ \text{ML}^2\text{T}^{-2} $
E*	Energia de excitação do núcleo composto, $ \text{ML}^2\text{T}^{-2} $
E _c	Energia efetiva de corte, $ \text{ML}^2\text{T}^{-2} $
E _n	Energia do nêutron, $ \text{ML}^2\text{T}^{-2} $
F	Fator de vantagem
I	Integral de ressonância do nuclídeo χ , $ \text{L}^2 $
I _{Au}	Integral de ressonância do ouro, $ \text{L}^2 $
I _{f,235}	Integral de ressonância do U-235 para a reação U-235 (n, f) $ \text{L}^2 $
I _i	Integral de ressonância do nuclídeo interferente i, $ \text{L}^2 $
I ₉₈	Integral de ressonância do Mo-98 $ \text{L}^2 $
k	Valor igual a 0,44 usual para o absorvedor cádmio
L	Energia de ligação, $ \text{ML}^2 \text{T}^{-2} $
m	Massa usada do elemento χ , $ \text{M} $
m _i	Massa da partícula incidente, $ \text{M} $
m(Mo)	Massa usada de molibdênio, $ \text{M} $
m(U)	Massa usada de urânio, $ \text{M} $

M	Massa molecular do elemento χ , $[M \text{ mol}^{-1}]$
M(Mo)	Massa molecular do molibdênio, $[M \text{ mol}^{-1}]$
M(U)	Massa molecular do urânio, $[M \text{ mol}^{-1}]$
M_r	Massa do núcleo alvo originalmente em repouso, $[M]$
n	Número de átomos-alvo presente
PF	Produto de fissão
R_{Cd}	Razão de cádmio do nuclídeo χ
$R_{\text{Cd,Au}}$	Razão de cádmio do ouro
$R_{\text{Cd,i}}$	Razão de cádmio do nuclídeo interferente i
$t_{1/2}$	Meia-vida, $[T]$
t_c	Tempo de contagem, $[T]$
t_e	Tempo de espera, $[T]$
t_i	Tempo de irradiação, $[T]$
x	Fração de nêutrons térmicos não absorvida pelo cádmio
$Y_{\text{U},99}$	Rendimento acumulativo do Mo-99, devido a fissão do U-235 por nêutrons térmicos. É praticamente o mesmo valor para a fissão do U-238 por nêutrons rápidos
1/y	Fração de nêutrons epitérmicos absorvida pelo cádmio

Letras Gregas

α	Razão entre os fluxos de nêutrons rápidos e térmicos
θ	Abundância isotópica do nuclídeo
θ_{98}	Abundância isotópica do Mo-98
θ_{235}	Abundância isotópica do U-235
θ_{238}	Abundância isotópica do U-238
λ	Constante de desintegração ($\ln 2/t_{1/2}$), $ T^{-1} $
Σ	Secção de choque nuclear macroscópica, $ L^{-1} $
σ	Secção de choque nuclear microscópica, $ L^{-2} $
σ_a	Secção de choque para a difusão elástica, $ L^{-2} $
σ_{at}	Secção de choque de ativação, $ L^{-2} $
σ_{ab}	Secção de choque de absorção, $ L^{-2} $
σ_b	Secção de choque para a difusão inelástica, $ L^{-2} $
σ_c	Secção de choque para a captura ou absorção radioativa, $ L^{-2} $
σ_e	Secção de choque de ativação epitérmica do nuclídeo $ L^{-2} $
$\sigma_{e,Au}$	Secção de choque de ativação epitérmica do ouro $ L^{-2} $
σ_f	Secção de choque para a fissão, $ L^{-2} $

$\sigma_{f,235}$	Secção de choque térmica do U-235 para a reação U-235 (n, f), $ L^{-2} $
$\sigma_{f,238}$	Secção de choque rápida do U-238 para a reação U-238 (n, f), $ L^{-2} $
σ_i	Secção de choque de ativação térmica do nuclídeo <u>i</u> interferente i, $ L^{-2} $
σ_r	Secção de choque de ativação rápida, $ L^{-2} $
σ_t	Secção de choque de ativação térmica do nuclídeo χ , $ L^{-2} $
$\sigma_{t,Au}$	Secção de choque de ativação térmica do ouro, $ L^{-2} $
$\sigma_{t,98}$	Secção de choque de ativação térmica do Mo-98, $ L^{-2} $
$\sigma(E)$	Secção de choque de ativação em função da energia dos nêutrons, $ L^{-2} $
ϕ_e	Fluxo de nêutrons epitérmicos, $ nêutrons L^{-2} T^{-1} $
ϕ_r	Fluxo de nêutrons rápidos, $ nêutrons L^{-2} T^{-1} $
ϕ_t	Fluxo de nêutrons térmicos, $ nêutrons L^{-2} T^{-1} $
χ	Nuclídeo de interesse
ω	Densidade atômica do alvo, $ átomos L^{-3} $

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ALVARENGA, M. G. Fluorimetria. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS, CDTN, 1978.
- (2) ATALLA, L. T. Estudo da determinação de urânio por análise por ativação com nêutrons epitérmicos. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1977. (IEA - Dissertação e Tese - 36).
- (3) BAEDECKER, P. A. et alii. Application of epithermal neutron activation in multielement analysis of silicate rocks employing both coaxial Ge(Li) and low energy photon detector systems. Journal of Radioanalytical Chemistry, 40: 115-46, 1977.
- (4) BECKURTS, K. H. & WIRTZ, K. Neutron physics. Berlin, Springer-Verlag, 1964.
- (5) BEREZNAI, T. & MAC MAHON, T. D. The epithermal neutron flux distribution in a nuclear reactor and its effect on epithermal neutron activation analysis. Journal of Radioanalytical Chemistry, 45 (2): 423-34, 1978.
- (6) BOWEN, H. J. M. & GIBBONS, D. Radiochemical separations. In: — Radioactivation Analysis. Glasgow, Oxford University Press, 1963. cap. 7.
- (7) BRUNE, D. Epithermal neutron activation analysis for iodine in small aqueous samples. Analytica Chimica Acta, 46(1): 17-21, June 1969.

- (8) _____ & JIRLOW, K. Optimization in activation analysis by means of epithermal neutrons - Determination of molybdenum in steel. Nukleonik, 6(4): 242-4, Juli 1964.
- (9) BRUNFELT, A. O. & STEINNES, E. Determination of rare earths in silicate rocks by epithermal neutron activation and a simple group separation. Journal of Radioanalytical Chemistry, 13(1): 11-20, Jan. 1973.
- (10) BRUNFELT, A. D. & STEINNES, E. Instrumental activation analysis of silicate rocks with epithermal neutrons. Analytica Chimica Acta, 48(1) 13-24, Nov. 1969.
- (11) CHEMICAL RUBBER COMPANY. Handbook of chemistry and physics. 62. ed. Boca Raton, Florida, 1981. p. 3-85; B-121.
- (12) The CONDENSED Chemical dictionary. Revised by Gessner G. Hawley. 8 ed. New York, Van Nostrand Reinhold, 1971.
- (13) DAMS, R. & ADAMS, F., comp. A compilation of precise gamma-ray energies by isotopes produced by neutron bombardment. In: ____ . CROUTHAMEL, C. E. Applied gamma-ray spectrometry. 2 ed. rev. enl. Oxford, Pergamon, 1970. app. 7. p. 731-47.
- (14) DAYTON, I. E. & PETTUS, W. G. Effective cadmium cutoff energy. Nucleonics, 15(12): 86-8, Dec. 1957.
- (15) DRAKE, M. K. A compilation of resonance integrals. Nucleonics, 24(8): 108-12, Aug. 1966.
- (16) EDGE, R. A. et alii. The determination of molybdenum in granitic and related rocks by a combined solvent

extraction - spectrochemical technique. Analytica Chimica Acta, 27(4): 351-8, Oct. 1962.

- (17) EHMANN, W. D. et alii. Epithermal neutron activation analysis using a boron carbide irradiation filter. Journal of Radioanalytical Chemistry, 57(2): 491-502, 1980.
- (18) EL-WAKIL, M. M. Nuclear power engineering. New York, Mc Graw-Hill, 1962.
- (19) ESTADOS UNIDOS. Atomic Energy Commission. Reactor handbook. v. 3. pt. A. New York, Interscience, 1962.
- (20) FERREIRA, M. P. et alii. Determinação de impurezas em compostos de urânio por espectrofotometria de absorção atômica. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS, IPR, 1976. (NUCLEBRÁS/IPR/SAQ/02/76/).
- (21) FRIEDLANDER, G. et alii. Nuclear and radiochemistry. 3. ed. New York, John Wiley, 1981.
- (22) GARBER, D. I. & KINSEY, R. R. Curves. In: BROOKHAVEN NATIONAL LABORATORY. Neutron cross sections. 3. ed. Upton, N. Y., 1976. v. 2. (BNL - 325).
- (23) GLASSTONE, S. Sourcebook on atomic energy. 3. ed. New York, Van Nostrand Reinhold, 1967.
- (24) GREENFIELD, M. A. et alii. Measuring the ratio of thermal to resonance neutron densities using thick indium foils. Nuclear Science and Engineering, 2(3): 246-52, May 1957.

- (25) HANNA, A. G. & AL-SHAHRISTANI, H. Resonance activation analysis of biological materials. Journal of Radio-analytical Chemistry, 37(2): 581-9, 1977.
- (26) HICKMAN, G. D. & LENG, W. B. The calculation of effective cutoff energies in cadmium, samarium, and gadolinium. Nuclear Science and Engineering, 12(4): 523-31, Apr. 1962.
- (27) HUGHES, D. J. Pile neutron research. Cambridge, Mass., Addison-Wesley, 1953.
- (28) KAPLAN, I. Nuclear physics. 2 ed. Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1963.
- (29) LAMARSH, J. R. Introduction to nuclear engineering. Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1975.
- (30) LYON Jr., W. S. Guide to activation analysis. Princeton, New Jersey, Van Nostrand, 1964.
- (31) MACKLIN, R. L. & POMERANCE, H. S. Resonance capture integrals. In: —, INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USE OF ATOMIC ENERGY, Geneva, 8-20, Aug. 1955. Proceedings... New York, United Nations, 1956. v. 5. p. 96-101.
- (32) MARETTI Jr., F. Roteiro para irradiações no Reator TRIGA IPR-R1. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS, CDTN, 1982. (NUCLEBRÁS/CDTN/LABRE/004/80/).
- (33) MARTIN, D. H. Cross sections - Correction factors for Cd-covered foil measurements. Nucleonics, 13: 52-3, Mar. 1955.

- (34) MELLO, J. C. et alii. Introdução à geração núcleo - elétrica. Belo Horizonte, UFMG, IPR, 1968.
- (35) MUGHABGHAB, S. F. & GARBER, D. I. Resonance parameters. In: BROOKHAVEN NATIONAL LABORATORY. Neutron cross sections. 3.ed. Upton, N. Y., 1973. v.1. (BNL-325).
- (36) PALMIERI, H. E. L. Determinação potenciométrica de urânio em minério de baixo teor. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS, CDTN, s. d. (a ser publicado).
- (37) PARRY, S. J. Detection limits in epithermal neutron activation analysis of geological material. Journal of Radioanalytical Chemistry, 59(2): 423-7, 1980.
- (38) VANDA, Z. Analytical possibilities of epithermal neutron activation in routine INAA of mineral materials. Radiochemical and Radioanalytical Letters. 24(3): - 157-68, Feb. 1976.
- (39) ROSENBERG, R. J. et alii. Instrumental epithermal neutron activation analysis of solid geochemical samples. Journal of Radioanalytical Chemistry. 7 (1-2): 419-28, 1982.
- (40) ROSSITO, F. et alii. Choice of neutron filters in activation analysis. Nuclear Instruments and Methods, 103 (1): 77-83, Aug./Sept. 1972.
- (41) ROWE, J. J. & STEINNES, E. Determination of 30 elements in coal and fly ash by thermal and epithermal neutron-activation analysis. Talanta, 24(7): 433-9, July 1977.
- (42) SANTORO, C. A. B. Determinação do espectro de nêutrons no reator TRIGA pelo método de ativação. Belo Horizon

te, NUCLEBRÁS, IPR, 1975. Tese de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais. (NUCLEBRÁS-IPR-361).

- (43) SHIRLEY, V. S. & LEDERER, C. M. Table of nuclides. In: FRIEDLANDER, G. et alii. Nuclear and radiochemistry. 3.ed. New York, John Wiley, 1981. App. D, p. 606-50.
- (44) SIMONITS, A. et alii. Single-comparator methods in reactor neutron activation analysis. Journal of Radioanalytical Chemistry, 24(1): 31-46, 1975.
- (45) STEINNES, E. Determination of molybdenum in rocks by epithermal neutron activation analysis. Analytica Chimica Acta, 57(2): 249-55, 1971.
- (46) _____. Epithermal neutron activation analysis of geological material. In: NATO ADVANCED STUDY INSTITUTE, Kjeller, Norway, 7-12, Sept. 1970. Activation analysis in geochemistry and cosmochemistry. Oslo, Universitetsforlaget, 1971. p. 113-28.
- (47) _____. Resonance activation integrals of some nuclides of interest in neutron activation analysis. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 34(9/10): 2699-703, 1972.
- (48) _____. Simultaneous determination of uranium, thorium, molybdenum, tungsten, arsenic, and antimony in granitic rocks by epithermal neutron activation analysis. Analytical Chemistry, 48(11): 1440-3, Sept 1976.
- (49) _____ & ROWE, J. J. Instrumental activation analysis of coal and fly ash with thermal and epithermal neutrons and short-lived nuclides. Analytica Chimica Acta, 87: 451-62, Dec. 1976.

- (50) STOUGHTON, R. W. et alii. Effective cadmium cutoff energies. Nuclear Science and Engineering, 6 (1-6): 441-7, 1959.
- (51) _____ & HALPERIN, J. Effective cutoff energies for boron, cadmium, gadolinium, and samarium filters. Nuclear Science and Engineering, 15(3): 314-24, 1963.
- (52) TEMPLIN, L. J. Reactor physics constants. 2. ed. Washington, D. C., U S Atomic Energy Commission, 1963. (ANL-5800).
- (53) TUPYNAMBÁ, G. A. C. Análise de rotina de urânio e tório pelo método dos nêutrons retardados. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1969. Tese de mes|ado, Universidade Federal de Minas Gerais.
- (54) VOGEL, A. I. Análise orgânica qualitativa. In: _____. Química orgânica. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1971. v. 1. p. 410.
- (55) WALKER, C. R. et alii. Determination of antimony, iron, and molybdenum in nickel or uranium by atomic absorption spectroscopy. Analytica Chimica Acta, 47 (1) : 1-7, Aug. 1969.
- (56) WESTCOTT, C. H. The specification of neutron flux and nuclear cross-sections in reactor calculations. Journal of Nuclear Energy, 2(1): 59-76, 1955.