

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

PUBLICAÇÃO CDTN – 983

**Avaliação dos Resultados Analíticos
Programa de Controle Físico-Químico da
Água de Refrigeração do Reator TRIGA IPR-R1
Período 2013 - 2014**

Rogério Rivail Rodrigues, Renata Dias Abreu Chaves

Agosto/2014

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Publicação CDTN – 983

Avaliação dos Resultados Analíticos
Programa de Controle Físico-Químico da Água de
Refrigeração do Reator TRIGA IPR-R1
Período 2013 - 2014

Rogério Rivail Rodrigues, Renata Dias Abreu Chaves

Belo Horizonte

Agosto/ 2014

Sumário

1. INTRODUÇÃO	4
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	6
2.1. CONDUTIVIDADE E PH.....	6
2.2. ALFA TOTAL E BETA TOTAL	8
2.3. RADIAÇÃO GAMA	10
2.4. TEORES DE B, SI, FE E NA	11
2.5. TEORES DE AG, AL, CS, CU, LI, MN, SR, U E ZN.....	12
2.6. TEOR DE HG.....	13
2.7. TEORES DE ÍONS AMÔNIO, SULFATO, NITRATO, NITRITO E CLORETO	14
2.8. DUREZA E ALCALINIDADE.....	14
2.9. SÓLIDOS TOTAIS	15
3. CONCLUSÃO	16
4. REFERÊNCIAS.....	17

1. INTRODUÇÃO

O Programa de Controle Físico-Químico da Água de Refrigeração do Reator TRIGA IPR-R1 foi definido em maio de 2012 na Publicação CDTN N° 973 ^[1]. Os resultados do período de junho de 2011 a maio de 2012 foram discutidos na Publicação CDTN de N° 977 ^[2] e os resultados do período de junho de 2012 a maio de 2013 foram discutidos na Publicação CDTN de N° 978 ^[3]. Após o primeiro ano de implementação do Programa, houve alterações na frequência de algumas análises. A Tabela 1 apresenta uma síntese do Programa, com a relação dos parâmetros que foram avaliados e sua periodicidade, os métodos de preservação e as técnicas analíticas utilizadas.

Este Programa é realizado pelo Serviço do Reator e Técnicas Analíticas – SERTA, sendo que na execução das análises participam a Unidade de Radioquímica de Baixa Atividade (URBA) e os diversos laboratórios da Unidade de Química Analítica (UQA): Laboratório de Técnicas Clássicas (LTC), Laboratório de Espectrometria Nuclear (LEN), Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA), Laboratório de Espectrometria de Massas (LEM) e Laboratório de Cromatografia Líquida (LCL).

Este relatório apresenta os resultados das análises químicas e radioquímicas realizadas na água do reator TRIGA MARK I IPR-R1 coletada no circuito primário do sistema de refrigeração no período compreendido entre junho de 2013 e maio de 2014. Para fins de acompanhamento dos parâmetros de análise optou-se por apresentar também os resultados obtidos nos anos anteriores ^[2, 4].

Tabela 1: Programa de controle físico - químico da água do Reator IPR-R1

Parâmetro	Volume de amostra (mL)	Tipo de frasco	Preservação	Técnica analítica	Frequência original	Frequência atual
Condutividade	250	Polietileno	Nenhuma	Via úmida	Semanal	Semanal
pH	100	Polietileno	Nenhuma	Via úmida	Semanal	Semanal
Alfa Total e Beta Total	100	Vidro	Nenhuma	Radiometria	Semanal	Semanal
Gama	1000	Marinelli	Nenhuma	Espectrometria	Semanal	Semanal
B, Na, Fe, Si	500	Polietileno	Nenhuma	Absorção Atômica e ICP-AES	Quinzenal	Trimestral
Ag, Al, Cs, Cu, Li, Mn Sr, U e Zn	100	Polipropileno	Acidular pH<2	ICP-MS e Absorção Atômica	Mensal	Trimestral
Hg	100	Polipropileno	Acidular pH<2	Espectrometria de Absorção Atômica à Vapor Frio	Trimestral	Semestral
Íon amônio	50-100	Polietileno	Acidular pH<2	Cromatografia por Troca Iônica	Quinzenal	Bimestral
Sulfato, nitrato, nitrito e cloreto	50-100	Polietileno	Nenhuma	Cromatografia por Troca Iônica	Quinzenal	Bimestral
Dureza e alcalinidade	250	Polietileno	Nenhuma	Via úmida	Trimestral	Trimestral
Sólidos Totais	1000	Polietileno	Nenhuma	Via úmida	Semestral	Semestral
Sólidos em Suspensão	1000	Polietileno	Nenhuma	Via úmida	Semestral	Semestral

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. Condutividade e pH

A importância do acompanhamento analítico periódico da condutividade e pH da água do poço do reator TRIGA reside na necessidade de minimizar os processos de corrosão dos componentes do reator e de manter o pH em um valor em que se garanta a estabilidade da película de óxido de Al na sua forma passivada.

De acordo com a literatura o pH deve ser mantido entre 5,5 e 6,5 ^[2, 7].

Nos dois relatórios anteriores ^[2, 3] foi dito que a condutividade teria um limite inferior de $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Este limite é de natureza prática. Na literatura se encontra a recomendação de que a condutividade não deve ultrapassar o limite de $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[7]. O limite prático de $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ foi estabelecido como boa prática de operação: uma vez que o sistema de alarme da mesa de controle do reator indique um valor acima do limite prático, os operadores poderão intervir e iniciar o tratamento da água através da utilização do sistema de resinas de troca iônica, antes de ser atingido o limite de segurança de $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

A Figura 1 apresenta os resultados das análises de pH, executadas no Laboratório de Técnicas Clássicas, LTC, do SERTA.

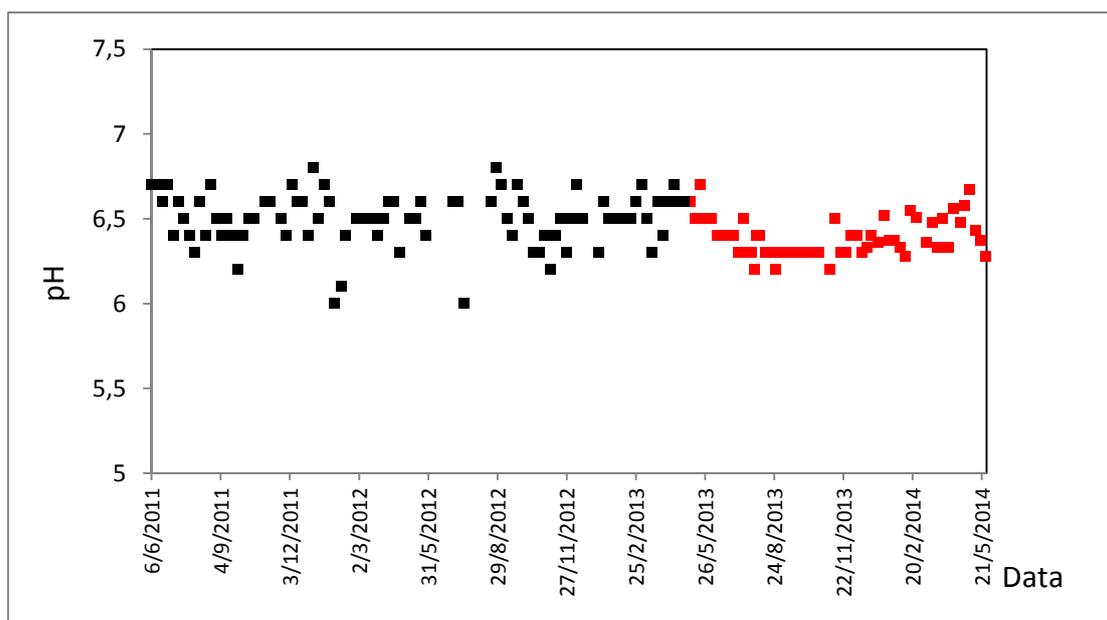


Figura 1: pH da água do poço do reator. Em preto dados dos relatórios anteriores; em vermelho dados que esse relatório abrange: junho de 2013 a maio de 2014.

O comportamento do pH esteve contido entre os limites de 5,5 e 6,5 recomendados pela literatura^{[2][7]}. Alguns valores ultrapassaram o valor limite, mas em pequena monta, entretanto no período o pH variou entorno da média de 6,38.

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos para a condutividade, executadas no Laboratório de Técnicas Clássicas, LTC, do SERTA.

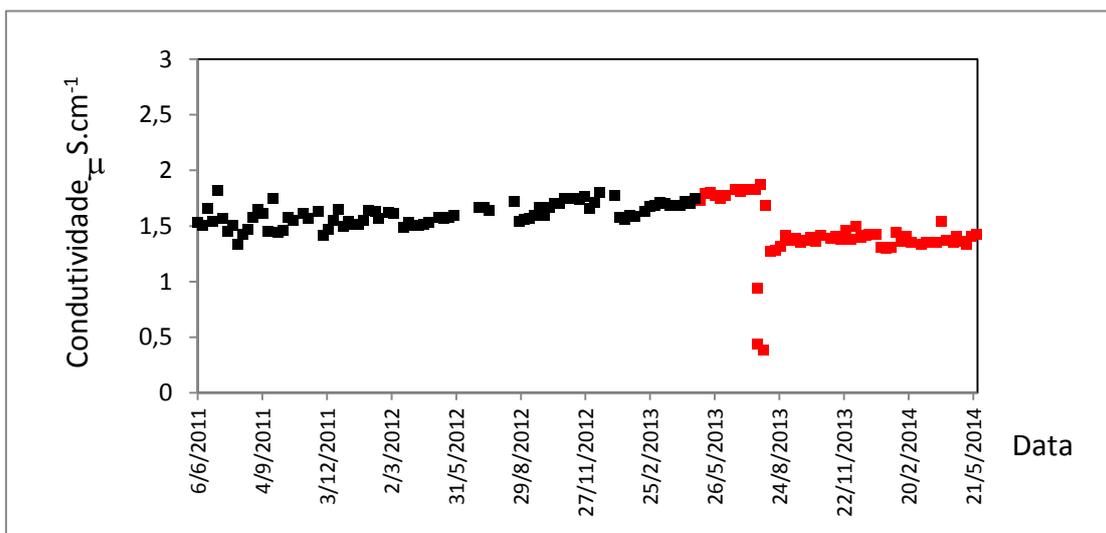


Figura 2: Condutividade da água do poço do reator. Em preto dados dos relatórios anteriores; em vermelho dados que esse relatório abrange: junho de 2013 a maio de 2014.

A condutividade permaneceu abaixo do valor limite $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, atendendo os critérios da literatura. Houve algumas variações no período de 24 de julho a 19 de agosto de 2013, com bruscas descidas e subidas no valor da condutividade, que podem ser explicadas pela manutenção do sistema de resinas de troca iônica. Ocorreu que nesse período houve a mudança do leito de resinas trocadoras de íons que passou a operar em definitivo a partir de 02 de agosto de 2013 (informação fornecida pela equipe de operação do reator TRIGA IPR-R1).

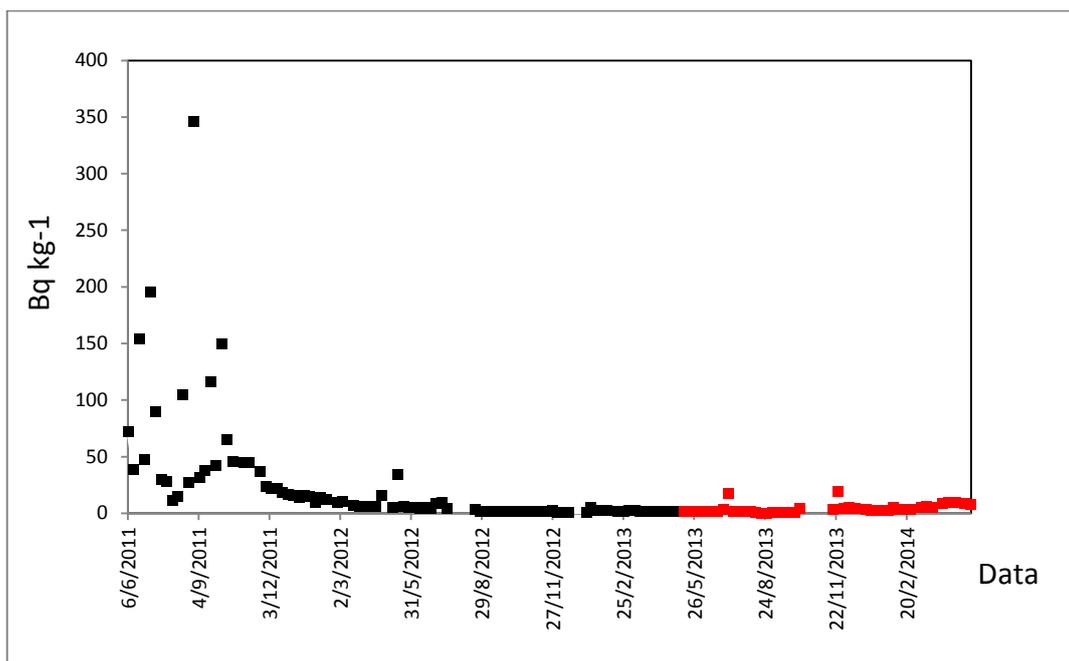


Figura 4: Atividade específica beta total na água do poço do reator no período: junho de 2011 a maio de 2013. Em preto dados dos relatórios anteriores; em vermelho dados que esse relatório abrange: junho de 2013 a maio de 2014.

O comportamento observado nas Figuras 3 e 4, relativo ao período de junho de 2012 a maio de 2013, foram discutidos na Publicação CDTN N° 978 ^[2]. Observa-se uma região com valores mais altos de atividade beta (Figura 3), de junho a outubro de 2011, que corresponde a um período de intensa operação do reator. De um modo geral, os resultados obtidos no período entre junho de 2013 e maio de 2014 apresentam-se bem mais baixos daqueles divulgados em trabalhos anteriores ^[4, 5] tanto para a atividade alfa como para a atividade beta total. Nas coletas de 19 e 26 de agosto de 2013 o parâmetro medido esteve abaixo do limite de detecção (<LD de 0,07 Bq kg⁻¹ e 0,08 Bq kg⁻¹ respectivamente).

De acordo com a Figura 4, observa-se, a partir de maio de 2013, valores relativamente baixos para estes parâmetros e um comportamento com pouca variação que pode ser justificado pela menor frequência de operação do reator e tempos menores de operação no período.

2.3. Radiação Gama

A Espectrometria Gama tem como objetivo detectar produtos de fissão e/ou de ativação. Nos primeiros dois anos de acompanhamento analítico da água do reator foram detectados os seguintes radionuclídeos: ^{76}As , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{24}Na , ^{137}Cs e ^{51}Cr , ^{65}Zn , ^{187}W , e ^{140}La [2, 3].

As Figuras 5 e 6 apresentam os resultados obtidos nas análises realizadas no período investigado no Laboratório de Espectrometria Nuclear, LEN, do SERTA. Na Figura 4 estão apresentados os nuclídeos que aparecem com maior concentração de atividade (^{76}As , ^{24}Na e ^{187}W). Na Figura 5 apresentam-se os demais nuclídeos encontrados nas análises com menor concentração de atividade (^{58}Co , ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{51}Cr , ^{65}Zn , ^{140}La).

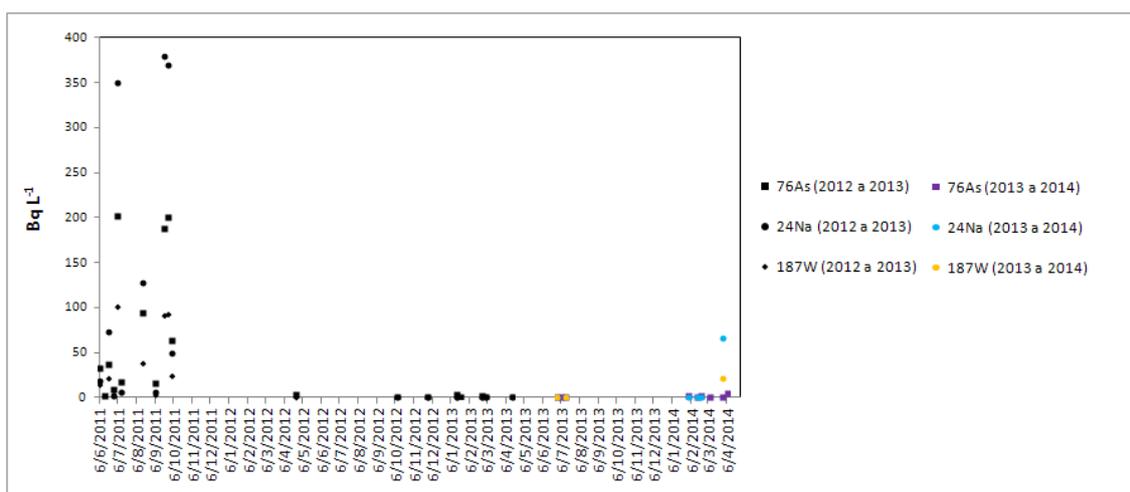


Figura 5: Atividade específica dos radionuclídeos emissores gama (^{76}As , ^{24}Na e ^{187}W) na água do poço do reator no período: junho de 2011 a maio de 2014. Em preto dados dos relatórios anteriores; em cores dados que esse relatório abrange: junho de 2013 a maio de 2014.

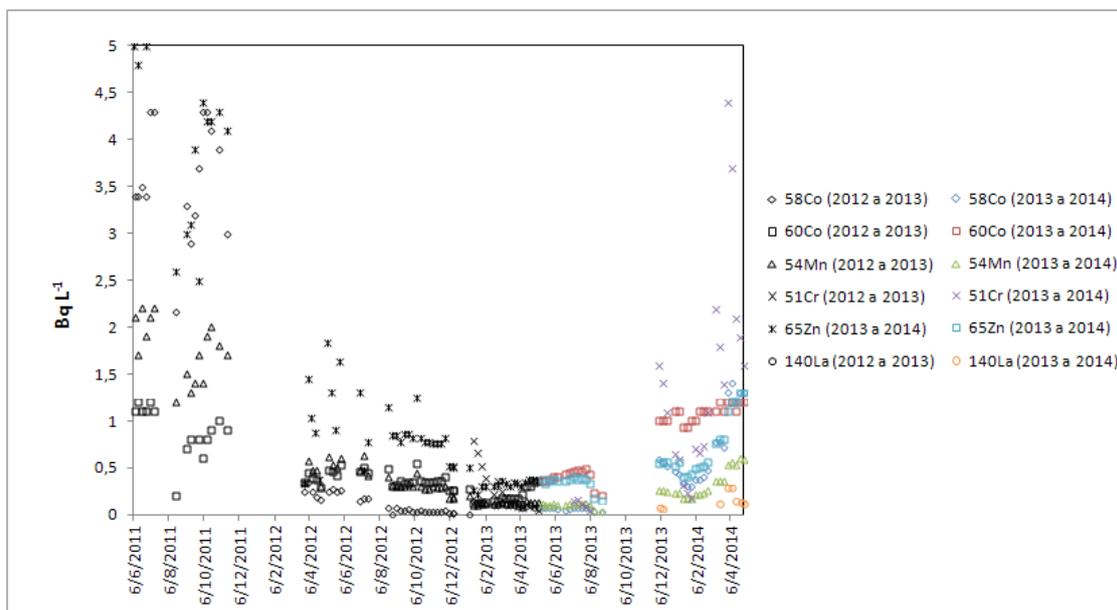


Figura 6: Atividade específica dos radionuclídeos emissores gama (^{51}Cr , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{65}Zn e ^{137}Cs) na água do poço do reator no período: junho de 2011 a maio de 2014. Em preto dados dos relatórios anteriores; em cores dados que esse relatório abrange: junho de 2013 a maio de 2014.

O comportamento observado nas Figuras 5 e 6, relativo ao período de junho de 2011 a maio de 2013, foram discutidos nas Publicações CDTN N° 977 ^[2] e CDTN N° 978 ^[3]. Entende-se que estes radionuclídeos detectados, em especial o Cr, o Co, Mn e Zn, são provenientes da ativação de elementos da estrutura do poço e também da poeira depositada na superfície do poço do reator. Pode-se observar nas Figuras 5 e 6 um decaimento considerável na atividade específica dos radionuclídeos, devido a interrupção da operação do reator TRIGA IPR-R1 para a reforma de instalações na Área Controlada AC-1 a partir do final do ano de 2011 e um aumento das atividades a partir do primeiro trimestre de 2014 com o retorno das operações do reator TRIGA IPR-R1.

2.4. Teores de B, Si, Fe e Na

As determinações de B, Si, Fe e Na foram realizadas no Laboratório de Espectrometria Atômica, LEA, do SERTA. Estavam previstas quatro análises, uma a cada trimestre, para estes parâmetros. Porém, devido a problemas técnicos no LEA foram realizadas duas análises do parâmetro B e duas análises do parâmetro Si.

Os teores de Na e Fe permaneceram inferiores ao limite de detecção da técnica: $< 0,02 \text{ mg L}^{-1}$ e $< 0,05 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente nos períodos de análises anteriores e no coberto por esse relatório.

No período, os resultados das análises de Boro foram $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, ($E\% = 0,03$) e $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ ($E\% = 0,01$) e. O silício apresentou valores de $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ ($E\% = 0,1$) e $0,73 \text{ mg L}^{-1}$ ($E\% = 0,07$).

2.5. Teores de Ag, Al, Cs, Cu, Li, Mn, Sr, U e Zn

O teor dos elementos prata, alumínio, céσιο, cobre, lítio, manganês, estrôncio, urânio e zinco foi determinado no Laboratório de Espectrometria de Massas, LEM, do SERTA.

Os teores dos elementos, Al, Mn, Cu, Zn e Sr, permaneceram em níveis iguais, ou abaixo de 7,2, 0,25, 0,92, 10,0, 5,3 mg L^{-1} respectivamente no período de junho de 2013 a maio de 2014. A Figura 9 apresenta graficamente esses resultados.

O grupo de elementos U, Ag, Cs, Li, Tabela 2, dados coletados em períodos relativos aos relatórios anteriores e até 9 de janeiro de 2013 apresentaram valores abaixo do limite de detecção. A partir desta data foram percebidos valores discretamente acima do limite de detecção.

Tabela 2: Elementos U, Ag, Cs, Li. Os valores referentes ao período de junho de 2013 a maio de 2014 estão em negrito.

Data da coleta	Li	Ag	Cs	U
4/6/2012	< 0,1	< 0,04	< 0,004	< 0,02
2/7/2012	< 0,1	< 0,04	< 0,004	< 0,02
20/8/2012	< 0,1	< 0,04	< 0,004	< 0,02
10/9/2012	< 0,1	< 0,04	< 0,004	< 0,02
1/10/2012	< 0,1	< 0,04	< 0,004	< 0,02
15/10/2012	< 0,1	< 0,04	< 0,004	< 0,02
17/12/2012	< 0,1	< 0,04	< 0,004	< 0,02
6/12/2012	< 0,02	0,01	< 0,002	< 0,01
9/1/2013	< 0,02	0,01	< 0,002	< 0,01
2/4/2013	0,26	<0,01	<0,01	<0,015
2/7/2013	<0,06	0,19	0,085	< 0,015
7/10/2013	<0,06	0,2	0,083	< 0,015
24/2/2014	<0,06	< 0,07	< 0,005	< 0,017
2/6/2014	< 0,06	< 0,07	< 0,005	< 0,017

Segundo Howell, os níveis encontrados são considerados adequados para proteção de revestimentos de ligas de alumínio em relação à corrosão (metais pesados abaixo de $20\mu\text{g L}^{-1}$) [7].

2.6. Teor de Hg

O teor de Mercúrio foi determinado no laboratório de Espectrometria Atômica, LEA, do SERTA. Os resultados permaneceram inferiores ao limite de detecção da técnica utilizada: $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ no período. O teor desse metal pesado na água deve permanecer abaixo de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (0,02 ppm) para prevenir corrosão por *pitting* [7].

2.7. Teores de íons amônio, sulfato, nitrato, nitrito e cloreto

As concentrações dos íons amônio, sulfato, nitrato, nitrito e cloreto na água foram determinadas no Laboratório de Cromatografia Líquida, LCL, do SERTA. Os níveis máximos recomendados pela Norma “Standard Guidelines for Corrosion Protection of Research Reactor Aluminum-Clad Spent Nuclear Fuel in Interim Wet Storage” (Draft International Standard ISO/TCXXX/SC VER. 06) são de $1,0 \text{ mg. L}^{-1}$ para os ânions cloreto, nitrito, nitrato e sulfato. As concentrações de íons cloreto e sulfato especificamente devem ser mantidos abaixo deste valor ^[7] devido ao alto grau de penetração desses íons no filme protetor de óxido de alumínio.

Todos os valores de concentração obtidos para o íon amônio nas amostras coletadas no período de junho de 2013 a maio de 2014 foram iguais inferiores ao valor de $0,09 \text{ mg. L}^{-1}$.

Os teores de Cl^- , estiveram abaixo do valor de $0,16 \text{ mg. L}^{-1}$ no período,

Os teores de NO_3^- , estiveram abaixo do valor de $0,09 \text{ mg. L}^{-1}$ no período deste relatório.

Os teores de NO_2^- estiveram abaixo do limite de detecção de $0,06 \text{ mg. L}^{-1}$, no período deste relatório.

2.8. Dureza e Alcalinidade

As medidas de dureza e alcalinidade foram realizadas no Laboratório de Técnicas Clássicas, LTC, do SERTA.

A Tabela 3 apresenta os resultados do período de junho de 2011 a maio de 2014.

Tabela 3: Resultados de dureza e alcalinidade na água do poço do reator. Os valores referentes ao período de junho de 2013 a maio de 2014 estão em negrito.

	Dureza – Ca e Mg (mg L ⁻¹)	Alcalinidade CO ₃ ²⁻ (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	Alcalinidade HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)
3º Trimestre / 2011	ND	ND	ND
4º Trimestre / 2011	ND	ND	ND
1º Trimestre / 2012	1,0 ± 0,1	ND	4,0 ± 0,4
2º Trimestre / 2012	1,0 ± 0,1	ND	3,1 ± 0,3
3º Trimestre / 2012	1,0 ± 0,1	ND	3,2 ± 0,3
4º Trimestre / 2012	1,0 ± 0,1	ND	3,2 ± 0,3
1º Trimestre / 2013	1,0 ± 0,1	ND	3,2 ± 0,3
2º Trimestre / 2013	1,0 ± 0,1	ND	3,0 ± 0,3
3º Trimestre / 2013	1,0 ± 0,1	ND	3,0 ± 0,3
4º Trimestre / 2013	<1	ND	2,9 ± 0,3
1º Trimestre / 2014	1,1	ND	1,9 ± 0,2

ND, Não Detectado.

As concentrações de íons carbonato e bicarbonato na água do poço do reator devem ser menores ou iguais a 60 mg. L⁻¹ [1, 2]. De acordo com a Tabela 4, verifica-se que os teores para a dureza e alcalinidade encontrados são inferiores a este valor [7].

2.9. Sólidos Totais

A determinação de sólidos totais na água do poço do reator foi realizada no Laboratório de Técnicas Clássicas, LTC, do SERTA. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos do 2º semestre de 2011 ao 1º semestre de 2014.

Tabela 4: Resultados para sólidos totais. Os valores referentes ao período de junho de 2013 a maio de 2014 estão em negrito.

Data	Sólidos Totais (mg L ⁻¹)
2º Semestre / 2011	13,0 ± 0,6
1º Semestre / 2012	10 ± 1
2º Semestre / 2012	12,6 ± 0,6
1º Semestre / 2013	13 ± 1
2º Semestre / 2013	13,5 ± 1,3
1º Semestre / 2014	5,17 ± 0,58

Esta determinação de sólidos totais (ST) fornece dados da quantidade de matéria orgânica e inorgânica na água, neste caso, na água do poço do reator. Nesses sólidos totais está incluída a matéria em suspensão e/ou dissolvida em água.

A matéria orgânica suspensa fornece dados pra avaliar o potencial de formação de ácidos

No período de 04 a 15 de fevereiro de 2013 foi feita a limpeza do poço do reator e a partir do dia 2 de agosto de 2013 o novo leito de resina trocador de íons, estava plenamente funcional. Em função dessas operações fica explicada a redução do teor de sólidos totais no 1º Semestre de 2014.

3. CONCLUSÃO

O objetivo principal deste Programa é prevenir, minimizar e conter os processos corrosivos advindos das diversas reações químicas que podem ser produzidas na estrutura do reator. Através das inúmeras determinações realizadas no período que abrange os dois últimos relatórios publicados ^[2,3] e também este Relatório, observou-se que os resultados obtidos das análises químicas e radioquímicas indicam a excelente qualidade da água do poço do reator TRIGA MARK I IPR-R1 até o momento. Não foi determinado nenhum íon agressivo ao alumínio em quantidade significativa na água do poço do reator até a data de confecção deste relatório.

A coleção de dados registrados até o momento, ao longo dos três anos de acompanhamento permite a implantação de gráficos estatísticos de controle de qualidade da água do reator que estão em desenvolvimento na Unidade do Reator TRIGA (URT) do SERTA.

Conclui-se finalmente que a qualidade da água do poço do reator do ponto de vista dos parâmetros aqui investigados esteve dentro de limites que indicam sua alta qualidade no período que abrange este relatório.

Este Programa de controle físico-químico de água tem-se mostrado então uma ferramenta importante para monitoramento da água do reator e as informações advindas desse acompanhamento em muito contribuirão em programas similares aplicados a outros reatores de pesquisa.

4. REFERÊNCIAS

- [1] AULER, L. M. L. A.; NONATO, E. A.; FRANCO, M. B.; KASTNER, G. F.; FERREIRA, A. V.; Programa de Controle Físico-Químico da Água de Refrigeração do Reator TRIGA IPR-R1 Belo Horizonte: CNEN/CDTN, 2012. 11p. (PUBLICAÇÃO CDTN – 973/2012).
- [2] AULER, L. M. L. A.; CHAVES, R. D. A.; Avaliação dos Resultados Analíticos Programa de Controle Físico-Químico da Água de Refrigeração do Reator TRIGA IPR-R1 - Período 2011 - 2012: CNEN/CDTN, 2012. 21p. (PUBLICAÇÃO CDTN – 977/2012).
- [3] AULER, L. M. L. A.; CHAVES, R. D. A.; Rodrigues, R. R. Avaliação dos Resultados Analíticos Programa de Controle Físico-Químico da Água de Refrigeração do Reator TRIGA IPR-R1 - Período 2012 - 2013: CNEN/CDTN, 2013, 20p.. (PUBLICAÇÃO CDTN – 978/2013).
- [4] SABINO, C. V. S.; Controle Químico da água de refrigeração do reator TRIGA IPR-R1 (05/98 a 04/99). Belo Horizonte: CDTN, 1999. (Nota Interna)
- [5] SABINO, C. V. S.; OLIVEIRA, P. F.; Controle Químico da água de refrigeração do reator TRIGA IPR-R1 (05/99 a 07/2000). Belo Horizonte: CDTN, 2000. (Nota Interna)
- [6] SABINO, C. V. S.; BAZZOLI, N.; AMARAL, A., M.; **Técnicas Analíticas Nucleares no controle da qualidade de águas**, Belo Horizonte: CDTN, 1996. 6p.
- [7] HOWELL, J. P.; Criteria for corrosion protection of aluminum-clad spent nuclear fuel in interim wet storage. In: CORROSION, 2000, march 26 – 31 Orlando, Flórida. Proceedings. Houston: NACE, 2000. Paper nº 200, 2000.
- [8] NEVES, C. F. C.; OLIVEIRA, P. F.; CAMPOS, W.; R.; CAMPOS Filho, J., E.; **Corrosão de Ligas de Alumínio no Reator TRIGA IPR-R1**, Relatório Final de Projeto, RD-EC2-001/06, 02/03/2006.