INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DETERMINAÇÃO DE FATORES DE ESCALA PARA ESTIMATIVA DO
INVENTÁRIO DE RADIONUCLÍDEOS EM REJEITOS DE MÉDIA E BAIXA
ATIVIDADES DO REATOR IEA-R1**

Maria Helena Tirollo Taddei

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear – Reatores

Orientador:
Prof. Dr. Luís Antônio Albiac Terremoto

São Paulo

2013

*Ao Fernando, meu esposo.
Aos meus filhos Marina, Ulisses e Rafael.*

Agradecimentos

Ao Dr. Luís Antônio Albiac Terremoto, agradeço pelo apoio, pela oportunidade e por todos os ensinamentos,

Ao Dr. Júlio Takehiro Marumo e ao Dr. Roberto Vicente por todo apoio no desenvolvimento deste trabalho,

À equipe da Gerência de Rejeitos Radioativos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), pela colaboração, participação no trabalho de coleta e amizade, com destaque para Hissae, Robson, Marcos, Hércio, Juscelino, Ademar, Vera e Solange,

À equipe do Laboratório de Radioquímica, do Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC/CNEN-MG), que foi essencial no desenvolvimento do trabalho, especialmente Sandra, Marcelo e Marco Antonio,

Ao colega José Flávio Macacini pela colaboração e disponibilidade durante este projeto,

Aos colegas Adriana Calixto de Almeida Lima e Élis de O. Lima Filho pela ajuda na formatação do trabalho,

Ao Coordenador do LAPOC/CNEN-MG, Antonio Luiz Quinelato, pela compreensão e colaboração,

Aos amigos que estiveram presentes no laboratório e me auxiliaram de alguma maneira neste trabalho,

Ao IPEN/CNEN-SP por possibilitar a realização do trabalho.

DETERMINAÇÃO DE FATORES DE ESCALA PARA ESTIMATIVA DO INVENTÁRIO DE RADIONUCLÍDEOS EM REJEITOS DE MÉDIA E BAIXA ATIVIDADES DO REATOR IEA-R1

Maria Helena Tirollo Taddei

RESUMO

Em cumprimento às normas que regulam a transferência e deposição final de rejeitos radioativos, o inventário de radionuclídeos de cada embalado contendo tais rejeitos deve ser estimado e declarado. Os limites autorizados são definidos em função das doses de radiação que indivíduos do público podem vir a receber anualmente a partir do repositório. Tais limites se referem principalmente às concentrações de atividade, dadas em Bq/g, dos radionuclídeos presentes nos embalados com rejeitos. A grande maioria dos radionuclídeos emissores de raios-gama pode ter a respectiva concentração de atividade determinada diretamente por medidas externas aos embalados. Entretanto, determinação análoga para os radionuclídeos emissores exclusivos de partículas alfa ou beta, bem como de alguns emissores de raios-gama e/ou raios-X cuja energia, intensidade absoluta de emissão e/ou atividade são muito baixas – denominados genericamente Radionuclídeos de Difícil Medição (RDMs) – requer procedimentos radioquímicos complexos para isolar a espécie química de interesse dos interferentes presentes nas matrizes de rejeitos. Ademais, nesse caso é necessário coletar amostras de cada embalado, acarretando elevadas doses de radiação para os operadores e altos custos logísticos, decorrentes do grande número de embalados com rejeitos radioativos que necessitam de caracterização em uma instalação nuclear. Uma metodologia alternativa para abordar esse problema consiste em obter correlações empíricas entre alguns radionuclídeos possíveis de serem medidos diretamente, como ^{60}Co e ^{137}Cs – denominados Radionuclídeos Chave (RCs) – e os RDMs. Essa metodologia, denominada Fator de Escala, foi aplicada no presente trabalho com a finalidade de determinar tais correlações, na forma de Fatores de Escala ou Funções de Correlação, para os principais rejeitos de baixa e média atividades do reator nuclear de pesquisa IEA-R1.

DETERMINATION OF SCALING FACTORS TO ESTIMATE THE RADIONUCLIDE INVENTORY IN WASTE WITH LOW AND INTERMEDIATE- LEVEL ACTIVITY FROM THE IEA-R1 REACTOR

Maria Helena Tirollo Taddei

ABSTRACT

Regulations regarding transfer and final disposal of radioactive waste require that the inventory of radionuclides for each container enclosing such waste must be estimated and declared. The regulatory limits are established as a function of the annual radiation doses that members of the public could be exposed to from the radioactive waste repository, which mainly depend on the activity concentration of radionuclides, given in Bq/g, found in each waste container. Most of the radionuclides that emit gamma-rays can have their activity concentrations determined straightforwardly by measurements carried out externally to the containers. However, radionuclides that emit exclusively alpha or beta particles, as well as gamma-rays or X-rays with low energy and low absolute emission intensity, or whose activity is very low among the radioactive waste, are generically designated as Difficult to Measure Nuclides (DTMs). The activity concentrations of these DTMs are determined by means of complex radiochemical procedures that involve isolating the chemical species being studied from the interference in the waste matrix. Moreover, samples must be collected from each container in order to perform the analyses inherent to the radiochemical procedures, which exposes operators to high levels of radiation and is very costly because of the large number of radioactive waste containers that need to be characterized at a nuclear facility. An alternative methodology to approach this problem consists in obtaining empirical correlations between some radionuclides that can be measured directly – such as ^{60}Co and ^{137}Cs , therefore designated as Key Nuclides (KNs) – and the DTMs. This methodology, denominated Scaling Factor, was applied in the scope of the present work in order to obtain Scaling Factors or Correlation Functions for the most important radioactive wastes with low and intermediate-activity level from the IEA-R1 nuclear research reactor.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO.....	8
1.1 Aspectos fundamentais	8
1.2 Características do reator IEA-R1 e dos rejeitos radioativos estudados.....	13
1.3 Objetivo e originalidade do trabalho.....	15
2 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE FATORES DE ESCALA.....	17
2.1 Etapas da metodologia.....	17
2.2 Seleção dos radionuclídeos a serem determinados.....	18
2.3 Amostragem dos tambores.....	40
2.4 Análise dos radionuclídeos selecionados.....	46
2.4.1 Determinação das concentrações de atividade dos radionuclídeos por espectrometria de raios-gama.....	46
2.4.2 Determinação das concentrações de atividade dos radionuclídeos por procedimentos radioquímicos.....	48
2.4.2.1 Etapas do processo de separação radioquímica.....	49
2.4.2.1.1 Dissolução ou digestão da amostra.....	49
2.4.2.1.2 Adição de traçadores e carreadores.....	50
2.4.2.1.3 Separação do analito da matriz de rejeito radioativo e dos outros radionuclídeos.....	52
2.4.2.1.4 Recondicionamento das resinas utilizadas nas separações dos radionuclídeos.....	56
2.4.2.1.5 Transformação da fração separada numa fonte adequada para medida e determinação da concentração de atividade do analito.....	57
2.5 Cálculo dos Fatores de Escala ou das Funções de Correlação.....	58
2.6 Uso dos Fatores de Escala ou das Funções de Correlação.....	62
3 PROCEDIMENTOS RADIOQUÍMICOS.....	64
3.1 Procedimentos para determinação dos radionuclídeos emissores de raios-gama.....	64
3.2 Procedimentos radioquímicos para determinação de RDMs.....	65
3.2.1 Dissolução das amostras para determinação de RDMs não voláteis..	65

3.2.2 Determinação sequencial dos isótopos de U, Np, Pu, Am, Cm e do ^{90}Sr	67
3.2.3 Determinação de ^{55}Fe , ^{59}Ni e ^{63}Ni	75
3.2.4 Determinação de ^3H e ^{14}C	80
3.2.5 Determinação de $^{108\text{m}}\text{Ag}$	83
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
4.1 Grau de homogeneidade dos rejeitos radioativos estudados.....	85
4.2 Radionuclídeos de Difícil Medição (RDMS) detectados nas amostras....	90
4.3 Concentrações de atividade dos radionuclídeos nas amostras.....	106
4.4 Comparação com concentrações de atividade naturais.....	120
4.5 Fatores de Escala e Funções de Correlação obtidos.....	122
4.6 Impacto das mudanças operacionais no reator IEA-R1 sobre os Fatores de Escala e as Funções de Correlação.....	130
4.7 Estimativa do inventário de radionuclídeos nos rejeitos radioativos estudados.....	146
5 CONCLUSÕES.....	150
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	152

1 INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos fundamentais

Em reatores nucleares refrigerados a água, o calor gerado pelas reações nucleares é removido por meio da água bombeada através do cerne (núcleo) do reator. Essa água deve ser mantida com grau elevado de pureza, controlado pela medida da condutividade elétrica. No reator nuclear de pesquisa IEA-R1, a purificação da água de refrigeração é alcançada pelo emprego de sistemas compostos por filtros de polipropileno, leitos de carvão ativado e leitos de resinas de troca iônica, onde são retidas substâncias radioativas dissolvidas ou em suspensão na água. Quando esses materiais têm esgotada a capacidade de purificação, são substituídos e passam a constituir rejeitos radioativos de baixa e média atividades, os quais contêm produtos de fissão, produtos de ativação e alguns isótopos de elementos transurânicos, além de isótopos de U (IAEA, 2009). Após serem caracterizados e classificados (IAEA, 1994), esses rejeitos radioativos passarão por tratamento para imobilização e serão embalados para deposição final.

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), Órgão Regulador Brasileiro, publicou em setembro de 2002 a norma CNEN-NN-6.09, intitulada Critérios de Aceitação para Deposição de Rejeitos Radioativos de Baixo e Médio Níveis de Radiação, na qual estabelece no item 4.1, Conteúdo de Radionuclídeos, que: “O tipo, a composição e o conteúdo de radionuclídeos do rejeito radioativo tratado na forma final devem ser conhecidos e documentados com suficiente precisão para apresentar evidência de sua conformidade com os limites autorizados” (CNEN, 2002).

Portanto, para que o gerenciamento de rejeitos radioativos seja realizado em conformidade com as normas vigentes, é necessário efetuar sua caracterização isotópica, cuja primeira etapa consiste na determinação das concentrações de atividade de todos os radionuclídeos contidos em tais rejeitos. Essa informação também é imprescindível para que o rejeito radioativo final acondicionado cumpra com os critérios de aceitação do repositório onde será depositado de forma definitiva.

A análise de segurança de repositórios de rejeitos radioativos identifica um conjunto de radionuclídeos com meia-vida longa que são relevantes para o projeto da instalação, denominados “radionuclídeos críticos”. Dentre esses, muitos não podem ser medidos diretamente por métodos não destrutivos porque apresentam pelo menos uma das seguintes características: a) não emissão de raios-gama ou raios-X; b) emissão de raios-gama e/ou raios-X com energias e/ou intensidades absolutas muito baixas; c) atividade baixa decorrente de meia-vida muito longa; d) atividade baixa decorrente de geração em pequena quantidade; e) atividade baixa decorrente de pouca interação físico-química com a matriz que constitui um dado tipo de rejeito. Por causa dessas características, cada um desses radionuclídeos é designado genericamente como Radionuclídeo de Difícil Medição (RDM) (IAEA, 2009).

Na identificação e determinação das concentrações de atividade de cada RDM nas amostras, são necessários procedimentos radioquímicos complexos para separá-los da matriz de rejeito e dos outros radionuclídeos presentes. Dado o número muito grande de embalados contendo rejeitos radioativos que precisam ser caracterizados em uma instalação nuclear, o emprego desse método se torna impraticável em decorrência das elevadas doses que seriam recebidas pelos operadores durante a coleta e a análise radioquímica.

Tendo em vista esse problema, em dezembro de 1982 a *United States Nuclear Regulatory Commission* (U. S. NRC) estabeleceu novos critérios e no Título 10 do Código de Regulamentações Federais Parte 61, conhecido como *Regulation 10CFR61*, intitulado *Licensing Requirements for Land Disposal of Radioactive Wastes*, especificou os radionuclídeos de meia-vida longa considerados “críticos” e autorizou o uso de metodologias indiretas para determinar as concentrações de atividade de RDMs. Uma dessas metodologias é a aplicação de Fatores de Escala, que usa a correlação entre um dado RDM e um radionuclídeo que pode ser medido diretamente, denominado Radionuclídeo Chave (RC). A utilização dos Fatores de Escala permite inferir as concentrações dos RDMs apenas com as medidas dos RCs efetuadas externamente aos embalados que contêm rejeitos radioativos (U. S. NRC, 1982; Lin, 1996).

Pouco tempo depois, em maio de 1983, a Divisão de Gerenciamento de Rejeitos da U. S. NRC emitiu uma posição técnica onde estabelece que os Fatores de Escala são específicos de cada instalação nuclear, devendo esta

determinar seus próprios Fatores de Escala para cada tipo de matriz de rejeito, considerando insuficiente a utilização de Fatores de Escala genéricos ou obtidos em qualquer outra instalação nuclear, ainda que semelhante. Também foi estabelecido nessa posição técnica que a dispersão entre os valores estimados das concentrações de atividade dos RDMs por Fatores de Escala e os valores medidos diretamente por amostragem devem variar dentro de um fator menor ou igual a 10. Além disso, consideraram-se aceitáveis os Fatores de Escala obtidos a partir de um único conjunto de amostras desde que representativas de todo o rejeito radioativo (U. S. NRC, 1983).

A metodologia para determinação de Fatores de Escala vem sendo empregada em alguns países desde 1983 na caracterização isotópica de rejeitos radioativos de média e baixa atividades provenientes de reatores nucleares de potência que equipam usinas nucleoeletricas (IAEA, 2009), conforme pode ser constatado na TAB. 1, que apresenta os programas nacionais para determinação de RDMs (EPRI, 1996; Raymond *et al.*, 1996; Ormai *et al.*, 1996; EPRI, 1999; IBERDROLA, 2001; Lewis e Husain, 2003; Hwang *et al.*, 2004; Lewis *et al.*, 2005; Lindgren *et al.*, 2007; Remeikis *et al.*, 2009; IAEA, 2009), mas ainda não foi aplicada para estudar rejeitos radioativos gerados em outro tipo de instalação nuclear que utiliza a fissão de U e/ou de Pu.

A seleção dos radionuclídeos a serem determinados depende do tipo de reator nuclear e, na prática, inclui aqueles RDMs que podem estar presentes nos rejeitos radioativos em quantidade suficientemente grande para causar impacto aos limites de segurança nos trabalhos de deposição. Esses trabalhos abrangem desde o transporte do embalado para o repositório até a fase de selagem e fechamento da instalação.

Em 2007, a Organização Internacional para Padronização ISO (ISO, 2007) publicou um método geral de obtenção empírica dos Fatores de Escala e, dois anos depois, a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) emitiu um guia para a aplicação dessa norma (IAEA, 2009). Em ambos, Fator de Escala (*FE*) é definido como um parâmetro derivado de uma relação matemática usada para estimar a atividade de um Radionuclídeo de Díficil Medição (RDM) a partir de um Radionuclídeo Chave (RC), sendo calculado com base em amostragem e análise radioquímica de um determinado rejeito radioativo ou mediante uso de programas computacionais (IAEA, 2009).

TABELA 1 - Programas de alguns países para determinação de RDMs em rejeitos radioativos.

RDM	EUA	FRANÇA	ESPANHA	HUNGRIA	ESLOVÁQUIA	COREIA	CANADÁ	ALEMANHA	LITUÂNIA	JAPÃO	SUÉCIA	BRASIL
³ H	✓	✓	✓	✓		✓	✓		✓			✓
¹⁰ Be		✓										
¹⁴ C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
³⁶ Cl		✓	✓	✓			✓				✓	
⁴¹ Ca		✓		✓	✓							
⁴⁵ Ca												
⁵⁵ Fe	✓	✓	✓	✓		✓	✓		✓			✓
⁵⁹ Ni	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓
⁶³ Ni	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
⁷⁹ Se		✓			✓		✓					
⁸⁹ Sr												
⁹⁰ Sr	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
⁹² Nb												
⁹⁴ Nb		✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓
⁹³ Zr		✓	✓		✓		✓		✓			✓
⁹³ Mo		✓	✓		✓						✓	
⁹⁹ Tc	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
¹⁰⁷ Pd		✓			✓							
^{108m} Ag		✓										✓
^{121m} Sn		✓										
¹²⁶ Sn		✓			✓		✓					
¹²⁹ I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
¹³⁵ Cs		✓		✓	✓		✓				✓	✓
¹⁴⁷ Pm								✓				
¹⁵¹ Sm		✓			✓							
¹⁵⁴ Eu								✓				
¹⁵⁵ Eu								✓				
²³⁵ U				✓				✓	✓			✓
²³⁶ U								✓				
²³⁸ U		✓		✓			✓		✓			✓
²³⁷ Np		✓					✓	✓	✓			
²³⁸ Pu	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓			✓
²³⁹ Pu	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓			✓
²⁴⁰ Pu		✓	✓	✓		✓	✓		✓			✓
²⁴¹ Pu	✓	✓	✓	✓		✓	✓		✓			✓
²⁴² Pu												✓
²⁴¹ Am	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓			✓
²⁴³ Am							✓					
²⁴² Cm	✓		✓	✓		✓	✓					✓
²⁴³ Cm	✓	✓	✓						✓			✓
²⁴⁴ Cm		✓	✓	✓		✓	✓		✓			✓
Alfa Total	✓	✓		✓		✓				✓	✓	
Ano de Início	1983	1984	1992	1992	1998	1996	1999	1989	2003	2000	1997	2000*

[*] Início dos estudos para determinação de RDMs

[✓] RDM selecionado para determinação

No Brasil, a metodologia para determinação de Fatores de Escala ainda não foi utilizada com a finalidade de caracterizar rejeitos radioativos gerados em reatores nucleares de pesquisa ou de potência e tampouco existem laboratórios radioquímicos que disponham de todos os procedimentos de análise para determinação de RDMs em rejeitos radioativos. Este trabalho é o primeiro a aplicá-la no País e tem como objetivo a determinação dos Fatores de Escala para a caracterização de rejeitos radioativos gerados no reator nuclear de pesquisa IEA-R1.

O maior desafio para a obtenção dos Fatores de Escala em rejeitos radioativos consiste em capacitar o laboratório para realizar as análises necessárias à determinação das concentrações de atividade dos RDMs. A implantação dos procedimentos de análise dos radionuclídeos para este trabalho faz parte de um processo que se iniciou em 2002, quando a autora realizou um treinamento em técnicas de separação e determinação de elementos actinídeos em amostras ambientais e biológicas nos laboratórios da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) em Seibersdorf, na Áustria. A partir de então, com o suporte técnico permanente da IAEA e a aquisição e adaptação de reagentes, materiais e equipamentos necessários às separações dos radionuclídeos, os procedimentos foram sendo implantados.

Em 2004, o laboratório de radioquímica do Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC/CNEN-MG) foi incluído na rede intitulada *Analytical Laboratories for the Measurement of Environmental Radioactivity* (ALMERA) que, organizada pela IAEA, tem como objetivo dar suporte à capacitação de laboratórios visando desenvolver competência em procedimentos radioanalíticos rápidos e confiáveis em matrizes ambientais no evento de uma liberação acidental ou intencional de radioatividade.

Os trabalhos da rede ALMERA incluem a troca de experiências entre laboratórios dos países membros e uma das principais exigências é a participação regular nos exercícios de intercomparação interlaboratorial como um dos requisitos para a validação dos procedimentos segundo a norma técnica aplicável a laboratórios de ensaio e calibração (ABNT, 2005). Com isso, o laboratório de radioquímica do LAPOC/CNEN-MG validou os procedimentos para determinação de radionuclídeos, notadamente dos isótopos de elementos transurânicos, em matrizes ambientais.

A experiência prévia proporcionada pela participação na rede ALMERA foi importante, porém análises de radionuclídeos em amostras de rejeitos radioativos possuem uma complexidade muito maior do que em amostras ambientais devido ao grande número e à grande atividade de radionuclídeos presentes nos rejeitos, fato que causa interferências significativas nas determinações. Diante dessas circunstâncias, foi necessário rever os processos de análise disponíveis na literatura técnica e adaptá-los às condições do laboratório de radioquímica do LAPOC/CNEN-MG, o que demandou a substituição de procedimentos ou materiais e a implantação de procedimentos em base rotineira.

1.2 Características do reator IEA-R1 e dos rejeitos radioativos estudados

O reator IEA-R1 é um reator nuclear de pesquisa do tipo piscina aberta, também chamado MTR (*Materials Testing Reactor*), localizado nas dependências do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), na Cidade Universitária, em São Paulo. Embora diversos tipos de combustível nuclear tenham sido utilizados ao longo dos 56 anos de operação do reator IEA-R1 (Perrotta *et al.*, 1998; Terremoto, 2004), atualmente o combustível nuclear do reator é constituído por U_3Si_2 disperso em matriz de Al, contendo $3,0 \text{ gU/cm}^3$ e grau de enriquecimento do U no isótopo ^{235}U igual a 19,75%. Em todos os combustíveis nucleares já utilizados ou ainda em uso no reator, o material de revestimento é uma liga constituída essencialmente (mais de 96%) por Al.

Além do combustível nuclear, o cerne do reator possui refletores compostos de blocos de grafite revestidos com Al ou blocos de Be. As barras de controle do reator são constituídas por uma liga de Ag - In - Cd na proporção de 80% - 15% - 5% respectivamente, revestida por uma fina camada de Ni. A água da piscina do reator é desmineralizada e serve como moderador e refletor para os nêutrons, refrigerante para o cerne do reator e blindagem biológica para os operadores (Terremoto, 2004).

A água do sistema de refrigeração do reator está sujeita à presença de radionuclídeos oriundos da ativação de materiais estruturais, da irradiação de U presente como contaminante em concentração muito baixa na superfície externa

do revestimento do combustível nuclear e, bem mais raramente, de vazamentos que ocorrem a partir de descontinuidades existentes no próprio revestimento do combustível nuclear (situação que configura falha).

O sistema de desmineralização da água da unidade de retratamento é constituído sequencialmente por filtros de polipropileno, dois leitos de carvão ativado e dois leitos de resinas mistas de troca iônica (catiônica e aniônica, com volume de 0,5 m³ cada) e tem como função manter a qualidade da água da piscina do reator IEA-R1 dentro dos limites especificados, de maneira que a concentração de impurezas permaneça em torno de 2 ppm de substâncias solúveis.

Na FIG. 1 é apresentado um fluxograma do sistema de tratamento e retratamento da água da piscina do reator nuclear IEA-R1 (Data Book, 2003).

FIGURA 1 – Fluxograma do sistema de tratamento e retratamento da água da piscina do reator nuclear IEA-R1.

Se a condutividade elétrica da água de retratamento do circuito de refrigeração primário do reator estiver fora dos limites especificados, é feita a regeneração das resinas e, quando isso não for mais possível, efetua-se a substituição dos filtros, dos leitos de resinas de troca iônica e dos leitos de carvão ativado. A resina, o carvão e os filtros gastos tornam-se, então, rejeitos radioativos.

Desde o início da operação do reator IEA-R1, em 16/09/1957, até hoje, apenas dois lotes de resina de troca iônica e de carvão ativado foram substituídos e encaminhados ao depósito de rejeitos da Gerência de Rejeitos Radioativos (GRR) do IPEN/CNEN-SP: um lote em 08/01/1993 e o outro em 06/11/2003.

Esses materiais foram embalados em sacos de polietileno os quais, por sua vez, foram acondicionados dentro de tambores metálicos de 200 L, num total de 21, sendo 14 de carvão ativado e 7 de resinas de troca iônica, que se encontram armazenados no depósito de rejeitos radioativos aguardando caracterização para posterior tratamento e imobilização.

A caracterização foi realizada em amostras retiradas de cada tambor e analisadas por meio da aplicação de procedimentos radioquímicos de separação, utilizando processos padronizados, modificados ou desenvolvidos. As concentrações de atividade dos radionuclídeos emissores de raios-gama também foram determinadas nas mesmas amostras e, a partir dessas determinações, foram obtidos os Fatores de Escala ou, em um caso menos favorável, as Funções de Correlação para esses rejeitos radioativos.

1.3 Objetivo e originalidade do trabalho

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de determinar empiricamente os Fatores de Escala a partir das medidas das concentrações de atividade, expressas em Bq/g, de cada RDM e RC, nos principais rejeitos radioativos oriundos do reator nuclear de pesquisa IEA-R1, constituídos por resinas de troca iônica e carvão ativado.

A consecução deste objetivo geral seria impossível sem que antes os seguintes objetivos específicos tivessem sido alcançados: a) desenvolvimento, adaptação e padronização de procedimentos radioquímicos para determinação de

RDMs em amostras dos rejeitos radioativos mencionados; b) aplicação e implantação em base rotineira desses procedimentos radioquímicos em todas as amostras de rejeitos radioativos coletadas; c) obtenção dos Fatores de Escala ou eventualmente das Funções de Correlação a serem utilizados na estimativa do inventário de radionuclídeos desses rejeitos radioativos oriundos do reator nuclear IEA-R1.

Nesse contexto é que se configura a originalidade do presente trabalho, pois a metodologia de Fatores de Escala havia sido empregada até hoje apenas para caracterização de rejeitos radioativos gerados em reatores nucleares de potência que equipam usinas nucleoeletricas de alguns países, inexistindo estudos análogos referentes a reatores nucleares de pesquisa. Em âmbito nacional, trata-se do primeiro estudo a utilizar a metodologia de Fatores de Escala. Ademais, constituem aspectos de originalidade o desenvolvimento, a adaptação e a padronização de procedimentos radioquímicos para determinação de RDMs nos rejeitos radioativos mencionados, abrindo-se a possibilidade da disponibilização desses conhecimentos para outros laboratórios do Brasil.

2 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE FATORES DE ESCALA

2.1 Etapas da metodologia

O emprego da metodologia de Fatores de Escala permite estimar as concentrações de atividade, expressas em Bq/g, dos Radionuclídeos de Difícil Medição (RDMs) em embalados contendo rejeitos radioativos, usando a correlação existente entre as atividades desses RDMs e as atividades daqueles radionuclídeos que podem ser medidos diretamente, denominados de Radionuclídeos Chave (RCs).

A aplicação da metodologia consiste em realizar uma avaliação empírica na qual os efeitos combinados que resultam de várias características dos radionuclídeos (reações nucleares de origem, mecanismos de transporte e propriedades físico-químicas), são considerados por meio do uso dos valores médios dos logaritmos das concentrações de atividade. Esses valores são obtidos a partir da análise radioquímica efetuada em diversas amostras de um determinado tipo de rejeito radioativo gerado em uma dada instalação nuclear.

Na FIG. 2 é apresentado um fluxograma das etapas necessárias para a aplicação da metodologia de Fator de Escala (IAEA, 2009).

FIGURA 2 – Fluxograma para aplicação da metodologia de Fatores de Escala.

2.2 Seleção dos radionuclídeos a serem determinados

No processo de seleção dos radionuclídeos cujas concentrações de atividade se pretende determinar em rejeitos radioativos, devem ser consideradas as características gerais da instalação, pois além da fissão, outras reações nucleares induzidas por nêutrons ou raios-gama em componentes estruturais dos reatores também geram radionuclídeos relevantes para a deposição de rejeitos radioativos. Outras características fundamentais de cada radionuclídeo gerado a serem consideradas são a meia-vida, as propriedades do decaimento radioativo e a interação físico-química com o meio que constitui um determinado tipo de rejeito radioativo.

Após o levantamento das características citadas, o processo de seleção desses radionuclídeos compreende alguns estágios, sendo o primeiro a identificação de todos os radionuclídeos que podem ser gerados na instalação nuclear. O segundo estágio é a identificação daqueles radionuclídeos que podem estar presentes em rejeitos radioativos no momento do condicionamento destes. O terceiro estágio consiste na identificação daqueles radionuclídeos que podem estar presentes no momento do transporte dos rejeitos radioativos para o repositório e o quarto estágio consolida a identificação daqueles radionuclídeos que, estando presentes em quantidades suficientes, podem causar impacto nos limites de segurança do repositório definidos pelo órgão regulador (U. K. NIREX, 2004).

Na seleção dos radionuclídeos relevantes a serem determinados nos rejeitos radioativos do reator nuclear de pesquisa IEA-R1, foram consideradas, além das características de cada radionuclídeo, as características gerais de projeto e operação do reator.

Em meio aos rejeitos radioativos gerados no reator nuclear de pesquisa IEA-R1 e estudados no âmbito do presente trabalho, podem ser encontrados diversos radionuclídeos. Quanto à origem, esses radionuclídeos foram classificados em três tipos:

a) produtos de fissão – gerados na fissão do U e, posteriormente, do Pu presentes no combustível nuclear, são produzidos segundo um rendimento (*yield*) característico (Kaplan, 1977; JAERI, 1983);

b) produtos de ativação – provenientes da ativação por nêutrons ou raios-gama que ocorre nas estruturas do cerne, no revestimento do combustível nuclear, no revestimento das barras de controle, na liga que constitui as barras de controle (em caso de descontinuidade no revestimento destas), nos refletores, no fluido refrigerante do reator, assim como em partículas que resultam da oxidação em estruturas do circuito de refrigeração primário do reator e são carregadas ao cerne;

c) isótopos de U e de elementos transurânicos – gerados como produto de diversas reações nucleares induzidas por nêutrons (Seaborg e Loveland, 1990), dentre as quais predominam as sucessivas reações de captura radiativa, seguidas de decaimento por emissão de partícula beta, que se iniciam a partir da irradiação dos radionuclídeos ^{238}U e ^{235}U (Bagnall, 1972; Henry, 1975; Seaborg e Loveland, 1990; Bailly *et al.*, 1999), os quais, na forma química de liga com Al ou de compostos cerâmicos dispersos em Al (Perrotta *et al.*, 1998; Terremoto, 2004), constituem ou constituíram o combustível nuclear do reator.

A presença de radionuclídeos dos tipos a) e c) nos rejeitos radioativos estudados decorre principalmente de descontinuidades no revestimento do combustível nuclear e consequente perda de estanqueidade deste, sendo tanto maior quanto mais extensa for a ocorrência dessas descontinuidades. No caso do reator IEA-R1, tais falhas são historicamente muito raras e, portanto, espera-se que produtos de fissão, isótopos de U e isótopos de elementos transurânicos estejam presentes nos rejeitos radioativos em baixas concentrações de atividade, apenas como resultado da interação, no cerne do reator, entre os nêutrons e uma pequena contaminação por U não irradiado existente na superfície externa do revestimento do combustível nuclear e oriunda do processo de fabricação deste.

No sentido de facilitar a apresentação, os radionuclídeos cujos decaimentos têm propriedades semelhantes foram classificados de maneira a constituir um grupo que, após a separação radioquímica ter sido efetuada, é passível do uso da mesma técnica de medida para determinação da concentração de atividade em rejeitos radioativos. Segundo esse critério de classificação, definiu-se a existência dos seguintes grupos:

1) radionuclídeos gama emissores – inclui produtos de fissão e produtos de ativação cujo decaimento radioativo é acompanhado pela emissão de raios-gama;

- 2) radionuclídeos beta emissores exclusivos – inclui produtos de fissão e produtos de ativação que decaem por emissão de partícula beta sem apresentar emissão de raios-gama;
- 3) radionuclídeos que decaem por captura de elétron – inclui produtos de ativação que decaem por captura de elétron, emitindo principalmente raios-X e elétrons Auger com energias muito baixas;
- 4) radionuclídeos alfa emissores – inclui isótopos de U e de elementos transurânicos que decaem predominantemente por emissão de partícula alfa (exceção notável nesse grupo é constituída pelo ^{241}Pu , cujo decaimento predominante ocorre por emissão de partícula beta).

Para cada radionuclídeo identificado foram compiladas, quando pertinentes, as seguintes características: meia-vida $T_{1/2}$, energia E_γ e intensidade absoluta de emissão I_γ dos principais raios-gama emitidos, energia cinética máxima E_β da partícula beta emitida, energia E_x e intensidade absoluta de emissão I_x dos principais raios-X emitidos, energia cinética E_α e ramificação (probabilidade de emissão) das principais partículas alfa emitidas, rendimento (*yield*) na fissão do ^{235}U , ^{238}U , ^{239}Pu e ^{241}Pu por nêutrons térmicos y_t e por nêutrons rápidos y_r , reações nucleares que produzem o radionuclídeo e suas respectivas energias E_l de limiar efetivas, origem do núcleo-alvo cuja ativação leva à formação do radionuclídeo, fração F em massa do elemento químico na liga ou composto de origem, fração isotópica f em massa do núcleo-alvo no elemento químico e fração total $FT = F.f$ em massa do núcleo-alvo na liga ou composto de origem.

As reações nucleares induzidas por nêutrons que foram compiladas são aquelas com maior seção de choque para núcleos-alvo intermediários e pesados (Meyerhof, 1989).

Todas essas características foram organizadas na forma de tabelas reunindo, em cada grupo, os radionuclídeos de mesmo tipo. Nessas tabelas, a indicação da meia-vida $T_{1/2}$ foi feita de acordo com a seguinte notação: a – anos, d – dias, h – horas, enquanto a notação (x) após a energia indica tratar-se da emissão de um raio-X.

Na descrição das reações nucleares que formam os produtos de ativação, foram citadas as seguintes ligas metálicas que estão ou estiveram

presentes na piscina e/ou no cerne do reator IEA-R1: aço inoxidável AISI 304 (utilizado desde 1978 no revestimento interno da piscina e nos antigos *racks* para estocagem de combustíveis nucleares gastos), ligas de Al ASTM 1060, ASTM 6262 e ASTM 6061 (utilizadas nos atuais *racks* para estocagem de combustíveis nucleares gastos, nas estruturas de suporte do cerne, no revestimento dos refletores de grafite e no revestimento dos combustíveis nucleares) e a já mencionada liga absorvedora de nêutrons (utilizada nas barras de controle). A fração F em massa de cada um dos elementos químicos nessas ligas refere-se ao percentual máximo (ASTM 1060) ou médio (AISI 304, ASTM 6262 e ASTM 6061).

O grupo constituído pelos principais radionuclídeos gama emissores inclui os produtos de fissão e os produtos de ativação apresentados respectivamente na TAB. 2 (Reus e Westmeier, 1983; JAERI, 1983; Firestone e Shirley, 1996a; Glinka, 1988) e na TAB. 3 (Reus e Westmeier, 1983; Firestone e Shirley, 1996a; Meyerhof, 1989; Gerasimov e Monakov, 1983; Marion e Fowler, 1960; Marion e Young, 1968; IAEA, 1974; IAEA, 1987; Jeronymo *et al.*, 1963; Rochlin, 1959; Dóczi *et al.*, 1998; Souza, 1989; ASTM, 1983; Knoll, 1989; Geraldo *et al.*, 1989; Janczyszyn *et al.*, 1999; Titarenko *et al.*, 2000; Gresits e Tölgyesi, 2003).

O grupo constituído pelos principais radionuclídeos beta emissores exclusivos abrange os produtos de fissão e os produtos de ativação apresentados respectivamente na TAB. 4 (Murray, 1993; Reus e Westmeier, 1983; JAERI, 1983; Firestone e Shirley, 1996a; Glinka, 1988; Knoll, 1989; Bienvenu *et al.*, 2007; NCRP, 1979) e na TAB. 5 (Marion e Young, 1968; Souza, 1989; ASTM, 1983; Knoll, 1989; Choppin e Rydberg, 1980; Wagemans *et al.*, 2000; IAEA, 2004a; Yim e Caron, 2006).

O grupo constituído pelos principais radionuclídeos que decaem por captura de elétron inclui os produtos de ativação apresentados na TAB. 6 (Reus e Westmeier, 1983; Souza, 1989; Gul, 2002; Gresits e Tölgyesi, 2003).

O grupo constituído pelos principais radionuclídeos alfa emissores inclui os isótopos de U e de elementos transurânicos apresentados na TAB. 7 (Reus e Westmeier, 1983; Knoll, 1989; Seaborg e Loveland, 1990; Bagnall, 1972; Henry, 1975; Firestone e Shirley, 1996b), enquanto as cadeias de reações nucleares e decaimentos radioativos que resultam na formação de elementos transurânicos são mostradas na FIG. 3 (Bagnall, 1972; Henry, 1975).

TABELA 2 – Principais produtos de fissão emissores de raios-gama.

Produto de fissão	$T_{1/2}$	E_γ (keV)	I_γ (%)	^{235}U		^{238}U	^{239}Pu		^{241}Pu	Observações
				y_t (%)	y_r (%)	y_r (%)	y_t (%)	y_r (%)	y_t (%)	
^{137}Cs	30,14 a	661,6	85,1	6,2109	6,1624	5,9680	6,6209	6,4895	6,8336	- Bastante solúvel em água
^{134}Cs	2,06 a	604,7	97,6	6,7031 (^{133}Cs)	6,6264 (^{133}Cs)	6,5853 (^{133}Cs)	7,0278 (^{133}Cs)	6,9209 (^{133}Cs)	6,5438 (^{133}Cs)	- Gerado principalmente pela reação nuclear $^{133}\text{Cs}(n,\gamma)^{134}\text{Cs}$ - Bastante solúvel em água
		795,8	85,4							
		569,3	15,4							
		801,9	8,73							
		563,2	8,38							
^{106}Ru	371,6 d	511,9	20,70	0,3996	0,5555	2,5520	4,3085	4,3763	6,1822	- Rendimento na fissão do Pu é muito maior que na fissão do U
		621,9	9,81							
		1050,3	1,50							
^{144}Ce	284,9 d	133,5	11,10	5,4824	5,2768	4,5017	3,7376	3,7439	4,3916	- Decaimento acompanhado da emissão de um raio-gama com energia elevada (2185,7 keV)
		696,5	1,34							
		80,1	1,13							
		2185,7	0,70							
^{95}Zr	64,03 d	756,7	55,40	6,4946	6,3717	5,1299	4,8883	4,6623	4,0883	
		724,2	43,70							
^{95}Nb	34,98 d	765,8	99,90	6,4933	6,3703	5,1297	4,8878	4,6614	4,0874	- Precursor: ^{95}Zr ($T_{1/2} = 64,03$ d)

TABELA 2 – Principais produtos de fissão emissores de raios-gama (continuação 2 de 3).

Produto de fissão	$T_{1/2}$	E_γ (keV)	I_γ (%)	^{235}U		^{238}U	^{239}Pu		^{241}Pu	Observações
				y_t (%)	y_r (%)	y_r (%)	y_t (%)	y_r (%)	y_t (%)	
^{132}I	2,30 h	667,7	99,0	4,3011	4,6902	5,1624	5,3969	5,2312	4,1447	- Bastante solúvel em água - Precursor: ^{132}Te ($T_{1/2} = 3,26$ d)
		772,6	76,4							
		954,6	18,1							
		522,7	16,1							
		630,2	13,8							
^{129}I	$1,57 \cdot 10^7$ a	29,8 (x)	37,0	0,7101	0,9130	1,0211	1,5044	1,5963	0,7625	- Bastante solúvel em água - Emite raios-X e raios-gama com energias muito baixas - Meia-vida muito longa
		29,5 (x)	19,9							
		33,6 (x)	10,9							
		39,6	7,52							
		34,4 (x)	2,39							
^{133}Xe	5,29 d	81,0	35,9	6,7031	6,6264	6,5853	7,0278	6,9208	6,5438	- Gás nobre - Precursor: ^{133}I ($T_{1/2} = 20,8$ h)
		31,0 (x)	24,5							
^{135}Xe	9,08 h	249,8	90,4	6,5483	6,3499	6,8164	7,4037	7,4795	7,2901	- Gás nobre - Precursor: ^{135}I ($T_{1/2} = 6,61$ h)
		608,2	2,91							
^{85}Kr	10,72 a	514,0	0,434	0,2803	0,2814	0,1565	0,1245	0,1301	0,0882	- Gás nobre
^{86}Rb	18,66 d	1076,6	8,78	1,3070 (^{85}Rb)	1,3181 (^{85}Rb)	0,7362 (^{85}Rb)	0,5692 (^{85}Rb)	0,5999 (^{85}Rb)	0,4139 (^{85}Rb)	- Gerado principalmente pela reação nuclear $^{85}\text{Rb}(n,\gamma)^{86}\text{Rb}$ - Bastante solúvel em água

TABELA 3 – Principais produtos de ativação emissores de raios-gama.

Produto de ativação	$T_{1/2}$	E_γ (keV)	I_γ (%)	Reação de formação	E_i (MeV)	Núcleo-alvo				
						Origem	F (%)	f (%)	FT (%)	
^{26}Al	$7,2 \cdot 10^5$ a	1129,7	2,43	$^{27}\text{Al}(\gamma, n)^{26}\text{Al}$	13,1	ASTM 1060	99,60	100	99,60	
						ASTM 6262	96,61		96,61	
						ASTM 6061	96,50		96,50	
		1808,6	99,7	$^{27}\text{Al}(n, 2n)^{26}\text{Al}$	13,6	ASTM 1060	99,60	100	99,60	
						ASTM 6262	96,61		96,61	
						ASTM 6061	96,50		96,50	
^{28}Mg	20,90 h	1778,8	100	$^{29}\text{Si}(n, 2p)^{28}\text{Mg}$	17,8	ASTM 1060	0,25	4,67	$1,17 \cdot 10^{-2}$	
		30,6	95,0			ASTM 6262	0,60		$2,80 \cdot 10^{-2}$	
		1342,2	54,0			ASTM 6061	0,60		$2,80 \cdot 10^{-2}$	
		400,6	35,9			U ₃ Si ₂	7,29		0,34	
		941,7	35,9							
^{24}Na	15,02 h	1368,5	100	$^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$	5,7	ASTM 1060	99,60	100	99,60	
						ASTM 6262	96,61		96,61	
						ASTM 6061	96,50		96,50	
		2753,9	99,9	$^{24}\text{Mg}(n, p)^{24}\text{Na}$	5,0	ASTM 1060	0,03	78,99	$2,37 \cdot 10^{-2}$	
						ASTM 6262	1,00		0,79	
						ASTM 6061	1,00		0,79	
				$^{25}\text{Mg}(n, np)^{24}\text{Na}$	12,6	ASTM 1060	0,03	10,00	$3,00 \cdot 10^{-3}$	
						ASTM 6262	1,00		0,10	
						ASTM 6061	1,00		0,10	
^{46}Sc	83,83 d	889,2	100	$^{46}\text{Ti}(n, p)^{46}\text{Sc}$	3,0	ASTM 1060	0,03	8,20	$2,46 \cdot 10^{-3}$	
						ASTM 6262	0,15		$1,23 \cdot 10^{-2}$	
						ASTM 6061	0,15		$1,23 \cdot 10^{-2}$	
		1120,5	100	$^{47}\text{Ti}(n, np)^{46}\text{Sc}$	11,0	ASTM 1060	0,03	7,40	$2,22 \cdot 10^{-3}$	
						ASTM 6262	0,15		$1,11 \cdot 10^{-2}$	
						ASTM 6061	0,15		$1,11 \cdot 10^{-2}$	
^{47}Sc	3,34 d	159,4	68,0	$^{47}\text{Ti}(n, p)^{47}\text{Sc}$	1,1	ASTM 1060	0,03	7,40	$2,22 \cdot 10^{-3}$	
						ASTM 6262	0,15		$1,11 \cdot 10^{-2}$	
						ASTM 6061	0,15		$1,11 \cdot 10^{-2}$	
				$^{48}\text{Ti}(n, np)^{47}\text{Sc}$	13,0	ASTM 1060	0,03	73,80	$2,21 \cdot 10^{-2}$	
						ASTM 6262	0,15		0,11	
						ASTM 6061	0,15		0,11	
^{48}Sc	43,7 h	983,5	100	$^{48}\text{Ti}(n, p)^{48}\text{Sc}$	5,1	ASTM 1060	0,03	73,80	$2,21 \cdot 10^{-2}$	
						ASTM 6262	0,15		0,11	
						ASTM 6061	0,15		0,11	
		1312,1	100	$^{49}\text{Ti}(n, np)^{48}\text{Sc}$	12,8	ASTM 1060	0,03	5,40	$1,62 \cdot 10^{-3}$	
						ASTM 6262	0,15		$8,10 \cdot 10^{-3}$	
						ASTM 6061	0,15		$8,10 \cdot 10^{-3}$	
^{47}Ca	4,54 d	1297,1	74,9	$^{50}\text{Ti}(n, \alpha)^{47}\text{Ca}$	9,0	ASTM 1060	0,03	5,20	$1,56 \cdot 10^{-3}$	
		807,9	6,89			ASTM 6262	0,15		$7,80 \cdot 10^{-3}$	
		489,2	6,74			ASTM 6061	0,15		$7,80 \cdot 10^{-3}$	
^{59}Fe	44,50 d	1099,5	56,5	$^{58}\text{Fe}(n, \gamma)^{59}\text{Fe}$	—	AISI 304	68,60	0,31	0,22	
						ASTM 1060	0,35		$1,09 \cdot 10^{-3}$	
						ASTM 6262	0,70		$2,17 \cdot 10^{-3}$	
						ASTM 6061	0,70		$2,17 \cdot 10^{-3}$	
		1291,6	43,2	$^{62}\text{Ni}(n, \alpha)^{59}\text{Fe}$	8,1	AISI 304	9,25	3,59	0,33	
						Ni	100		3,59	
				$^{60}\text{Ni}(n, 2p)^{59}\text{Fe}$	17,2	AISI 304	9,25	26,10	2,41	
						Ni	100		26,10	

TABELA 3 – Principais produtos de ativação emissores de raios-gama (continuação 1 de 2).

Produto de ativação	$T_{1/2}$	E_γ (keV)	I_γ (%)	Reação de formação	E_i (MeV)	Núcleo-alvo			
						Origem	F (%)	f (%)	FT (%)
^{51}Cr	27,70 d	320,1	9,83	$^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$	–	AISI 304	19,00	4,35	0,83
						ASTM 6262	0,09		$3,92 \cdot 10^{-3}$
						ASTM 6061	0,20		$8,70 \cdot 10^{-3}$
				$^{54}\text{Fe}(n,\alpha)^{51}\text{Cr}$	5,1	AISI 304	68,60	5,80	3,98
						ASTM 1060	0,35		$2,03 \cdot 10^{-2}$
						ASTM 6262	0,70		$4,06 \cdot 10^{-2}$
						ASTM 6061	0,70		$4,06 \cdot 10^{-2}$
				$^{52}\text{Cr}(\gamma,n)^{51}\text{Cr}$	12,0	AISI 304	19,00	83,79	15,92
						ASTM 6262	0,09		$7,54 \cdot 10^{-2}$
						ASTM 6061	0,20		0,17
				$^{52}\text{Cr}(n,2n)^{51}\text{Cr}$	12,2	AISI 304	19,00	83,79	15,92
						ASTM 6262	0,09		$7,54 \cdot 10^{-2}$
						ASTM 6061	0,20		0,17
^{54}Mn	312,5 d	834,8	100	$^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$	1,6	AISI 304	68,60	5,80	3,98
						ASTM 1060	0,35		$2,03 \cdot 10^{-2}$
						ASTM 6262	0,70		$4,06 \cdot 10^{-2}$
						ASTM 6061	0,70		$4,06 \cdot 10^{-2}$
				$^{55}\text{Mn}(\gamma,n)^{54}\text{Mn}$	10,2	AISI 304	2,00	100	2,00
						ASTM 1060	0,03		0,03
						ASTM 6262	0,15		0,15
						ASTM 6061	0,15		0,15
				$^{55}\text{Mn}(n,2n)^{54}\text{Mn}$	10,4	AISI 304	2,00	100	2,00
						ASTM 1060	0,03		0,03
						ASTM 6262	0,15		0,15
						ASTM 6061	0,15		0,15
^{57}Co [*]	271,8 d	122,1	85,6	$^{58}\text{Ni}(n,np)^{57}\text{Co}$	11,7	AISI 304	9,25	68,27	6,32
		136,5	10,6			Ni	100		68,27
^{58}Co	70,92 d	810,8	99,4	$^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$	1,0	AISI 304	9,25	68,27	6,32
						Ni	100		68,27
^{60}Co	5,27 a	1173,2	99,9	$^{60}\text{Ni}(n,p)^{60}\text{Co}$	4,0	AISI 304	9,25	26,10	2,41
						Ni	100		26,10
				$^{61}\text{Ni}(n,np)^{60}\text{Co}$	13,4	AISI 304	9,25	1,13	0,10
						Ni	100		1,13
		1332,5	100	$^{63}\text{Cu}(n,\alpha)^{60}\text{Co}$	5,4	ASTM 1060	0,05	69,17	$3,46 \cdot 10^{-2}$
						ASTM 6262	0,30		0,21
						ASTM 6061	0,30		0,21
^{65}Zn	244,1 d	1115,5	50,7	$^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$	–	ASTM 1060	0,05	48,60	$2,43 \cdot 10^{-2}$
						ASTM 6262	0,25		0,12
						ASTM 6061	0,25		0,12
				$^{66}\text{Zn}(\gamma,n)^{65}\text{Zn}$	11,0	ASTM 1060	0,05	27,90	$1,40 \cdot 10^{-2}$
						ASTM 6262	0,25		$6,98 \cdot 10^{-2}$
						ASTM 6061	0,25		$6,98 \cdot 10^{-2}$
				$^{66}\text{Zn}(n,2n)^{65}\text{Zn}$	11,2	ASTM 1060	0,05	27,90	$1,40 \cdot 10^{-2}$
						ASTM 6262	0,25		$6,98 \cdot 10^{-2}$
						ASTM 6061	0,25		$6,98 \cdot 10^{-2}$

TABELA 3 – Principais produtos de ativação emissores de raios-gama (continuação 2 de 2).

Produto de ativação	$T_{1/2}$	E_γ (keV)	I_γ (%)	Reação de formação	E_i (MeV)	Núcleo-alvo			
						Origem	F (%)	f (%)	FT (%)
^{108m}Ag	418 a ^[**]	722,9	91,3	$^{107}\text{Ag}(n,\gamma)^{108m}\text{Ag}$	–	Liga absorvedora de nêutrons	80,00	51,83	41,46
		614,4	91,2	$^{109}\text{Ag}(\gamma,n)^{108m}\text{Ag}$	9,3			48,17	38,54
		433,9	90,7	$^{109}\text{Ag}(n,2n)^{108m}\text{Ag}$	9,4				
		21,1 (x)	54,3	$^{108}\text{Cd}(n,p)^{108m}\text{Ag}$	7,3		5,00	0,89	$4,45 \cdot 10^{-2}$
^{110m}Ag	249,9 d	657,7	94,7	$^{109}\text{Ag}(n,\gamma)^{110m}\text{Ag}$	–	Liga absorvedora de nêutrons	80,00	48,17	38,54
		884,7	72,9	$^{113}\text{In}(n,\alpha)^{110m}\text{Ag}$	5,5		15,00	4,28	0,64
		937,5	34,3	$^{110}\text{Cd}(n,p)^{110m}\text{Ag}$	7,3		5,00	12,51	0,63
		1384,3	24,3	$^{111}\text{Cd}(n,np)^{110m}\text{Ag}$	14,2			12,81	0,64
^{114m}In	49,51 d	191,6	16,0	$^{113}\text{In}(n,\gamma)^{114m}\text{In}$	–	Liga absorvedora de nêutrons	15,00	4,28	0,64
		558,0	3,40	$^{115}\text{In}(\gamma,n)^{114m}\text{In}$	9,0			95,72	14,36
		725,2	3,40	$^{115}\text{In}(n,2n)^{114m}\text{In}$	9,1				
^{113m}Cd ^[***]	14,1 a	23,1 (x)	0,035	$^{112}\text{Cd}(n,\gamma)^{113m}\text{Cd}$	–	Liga absorvedora de nêutrons	5,00	24,13	1,21
				$^{114}\text{Cd}(\gamma,n)^{113m}\text{Cd}$	9,1			28,72	1,44
		263,7	0,023	$^{114}\text{Cd}(n,2n)^{113m}\text{Cd}$	9,2			28,72	1,44
				$^{113}\text{In}(n,p)^{113m}\text{Cd}$	8,0		15,00	4,28	0,64
^{115}Cd	2,23 d	336,2	49,7	$^{114}\text{Cd}(n,\gamma)^{115}\text{Cd}$	–	Liga absorvedora de nêutrons	5,00	28,72	1,44
		527,9	27,5	$^{116}\text{Cd}(\gamma,n)^{115}\text{Cd}$	8,7			7,47	0,37
		492,4	8,03	$^{116}\text{Cd}(n,2n)^{115}\text{Cd}$	8,8			7,47	0,37
		260,9	1,94	$^{115}\text{In}(n,p)^{115}\text{Cd}$	9,0		15,00	95,72	14,36
^{115m}Cd	44,6 d	933,8	2,00	$^{114}\text{Cd}(n,\gamma)^{115m}\text{Cd}$	–	Liga absorvedora de nêutrons	5,00	28,72	1,44
				$^{116}\text{Cd}(\gamma,n)^{115m}\text{Cd}$	8,8			7,47	0,37
		1290,6	0,89	$^{116}\text{Cd}(n,2n)^{115m}\text{Cd}$	8,9			7,47	0,37
				$^{115}\text{In}(n,p)^{115m}\text{Cd}$	9,1		15,00	95,72	14,36

[*] – O radionuclídeo ^{57}Co também é produzido indiretamente da seguinte maneira:

sendo que a energia de limiar efetiva para a reação $^{58}\text{Ni}(n,2n)$ perfaz $E_i = 12,4$ MeV.

[**] – Referências bibliográficas antigas fornecem 127 anos para a meia-vida do radionuclídeo ^{108m}Ag (Reus e Westmeier, 1983). Mais recentemente, no entanto, essa meia-vida foi corrigida para 418 anos (Firestone e Shirley, 1996a).

[***] – O radionuclídeo ^{113m}Cd , que possui meia-vida de 14,1 anos, emite raios-X e um raio-gama, porém com intensidades absolutas muito baixas. A principal radiação emitida por esse radionuclídeo consiste em partícula beta com energia cinética máxima $E_\beta = 580$ keV (Warwick e Croudace, 2009).

TABELA 4 – Principais produtos de fissão que não emitem raios-gama.

Produto de fissão	$T_{1/2}$	E_{β} (keV)	^{235}U		^{238}U	^{239}Pu		^{241}Pu	Observações
			y_t (%)	y_r (%)	y_r (%)	y_t (%)	y_r (%)	y_t (%)	
^{79}Se	$3,77 \cdot 10^5$ a	160	0,0443	0,1029	0,0330	0,0447	0,0575	0,0159	- Meia-vida medida recentemente
^{90}Sr	28,6 a	546	5,8774	5,3850	3,1167	2,0982	2,0117	1,5710	- Principal produto de fissão que não emite raios-gama
^{90}Y	2,67 d	2270	5,8774	5,3850	3,1167	2,0983	2,0118	1,5710	- Precursor: ^{90}Sr ($T_{1/2} = 28,6$ a)
^{93}Zr	$1,53 \cdot 10^6$ a	60	6,3963	6,1399	4,9700	3,8867	3,7342	3,1497	- Núcleo-filho $^{93\text{m}}\text{Nb}$ ($T_{1/2} = 16,1$ a) emite raios-X e raios-gama com energia e intensidade absoluta muito baixas
^{99}Tc	$2,13 \cdot 10^5$ a	292	6,1135	5,7738	6,2541	6,1740	5,9977	6,3140	- Precursor: $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($T_{1/2} = 6,01$ h)
^{107}Pd	$6,50 \cdot 10^6$ a	40	0,1427	0,3141	1,3108	3,3968	3,1794	5,1810	- Rendimento na fissão do Pu é bem maior que na fissão do U
^{135}Cs	$2,30 \cdot 10^6$ a	268,6	6,5503	6,3512	6,8155	7,4190	7,4953	7,2908	- Bastante solúvel em água
^{147}Pm	2,62 a	224	2,2296	2,1008	2,5238	2,0503	1,9771	2,3931	- Precursor: ^{147}Nd ($T_{1/2} = 10,98$ d) - Emite também raios-X e raios-gama com energia e intensidade absoluta muito baixas
^{151}Sm	90 a	76,8	0,4165	0,4085	0,7977	0,7746	0,7782	0,9558	- Precursor: ^{151}Pm ($T_{1/2} = 28,4$ h) - Emite também um raio-gama com energia de 21,5 keV e intensidade absoluta de 0,030%
^3H (Trítio)	12,35 a	18,6	$1,08 \cdot 10^{-2}$		$2,30 \cdot 10^{-2}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$		$1,68 \cdot 10^{-2}$	- Gerado por fissão ternária

TABELA 5 – Principais produtos de ativação que não emitem raios-gama.

Produto de ativação	$T_{1/2}$	E_β (keV)	Reação de formação	E_i (MeV)	Núcleo-alvo			
					Origem	F (%)	f (%)	FT (%)
^3H (Trítio)	12,35 a	18,6	$^2\text{H}(n,\gamma)^3\text{H}$	–	H ₂ O	11,19	0,015	$1,68.10^{-3}$
			$^{14}\text{N}(n,^{12}\text{C})^3\text{H}$	5,4	N ₂ do ar dissolvido na água [*]	$1,34.10^{-3}$	99,63	$1,33.10^{-3}$
^{10}Be	$1,6.10^6$ a	555,9	$^9\text{Be}(n,\gamma)^{10}\text{Be}$	–	Be	100	100	100
^{14}C	5736 a	156	$^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$	–	H ₂ O	88,81	0,038	$3,37.10^{-2}$
					U ₃ O ₈	15,20		$5,78.10^{-3}$
					O ₂ do ar dissolvido na água [**]	$8,11.10^{-4}$		$3,08.10^{-7}$
			$^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$	–	N ₂ do ar dissolvido na água [*]	$1,34.10^{-3}$	99,63	$1,33.10^{-3}$
			$^{15}\text{N}(n,np)^{14}\text{C}$	12,1			0,37	$4,96.10^{-6}$
			$^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$	–	AISI 304	0,08	1,10	$8,80.10^{-4}$
					Grafite	100		1,10
					CO ₂ do ar dissolvido na água [***]	$1,50.10^{-5}$		$1,65.10^{-7}$
^{45}Ca	163 d	252	$^{48}\text{Ti}(n,\alpha)^{45}\text{Ca}$	7,5	ASTM 1060	0,03	73,80	$2,21.10^{-2}$
					ASTM 6262	0,15		0,11
					ASTM 6061	0,15		0,11
			$^{46}\text{Ti}(n,2p)^{45}\text{Ca}$	16,0	ASTM 1060	0,03	8,20	$2,46.10^{-3}$
					ASTM 6262	0,15		$1,23.10^{-2}$
					ASTM 6061	0,15		$1,23.10^{-2}$
^{63}Ni	100,1 a	67	$^{62}\text{Ni}(n,\gamma)^{63}\text{Ni}$	–	AISI 304	9,25	3,59	0,33
					Ni	100		3,59
			$^{64}\text{Ni}(\gamma,n)^{63}\text{Ni}$	9,7	AISI 304	9,25	0,91	$8,42.10^{-2}$
					Ni	100		0,91
			$^{64}\text{Ni}(n,2n)^{63}\text{Ni}$	9,8	AISI 304	9,25	0,91	$8,42.10^{-2}$
					Ni	100		0,91
			$^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$	1,0	ASTM 1060	0,05	69,17	$3,46.10^{-2}$
					ASTM 6262	0,30		0,21
					ASTM 6061	0,30		0,21
			$^{64}\text{Zn}(n,2p)^{63}\text{Ni}$	14,6	ASTM 1060	0,05	48,60	$2,43.10^{-2}$
					ASTM 6262	0,25		0,12
					ASTM 6061	0,25		0,12
			$^{66}\text{Zn}(n,\alpha)^{63}\text{Ni}$	4,4	ASTM 1060	0,05	27,90	$1,40.10^{-2}$
					ASTM 6262	0,25		$6,98.10^{-2}$
					ASTM 6061	0,25		$6,98.10^{-2}$

[*] – A concentração de nitrogênio na água do reator foi estimada considerando a solubilidade de N₂ em H₂O a 1 atm e 25 °C, igual a 13,4 mg/kg (Connell, 1997).

[**] – A concentração de oxigênio na água do reator foi estimada considerando a solubilidade de O₂ em H₂O a 1 atm e 25 °C, igual a 8,11 mg/kg (Connell, 1997).

[***] – A concentração de carbono na água do reator foi estimada considerando a solubilidade de CO₂ em H₂O a 1 atm e 25 °C, igual a 0,55 mg/kg.

TABELA 6 – Principais produtos de ativação que decaem por captura de elétron.

Produto de ativação	$T_{1/2}$	E_x (keV)	I_x (%)	Reação de formação	E_i (MeV)	Núcleo-alvo			
						Origem	F (%)	f (%)	FT (%)
^{55}Fe	2,74 a	5,9	25,0	$^{54}\text{Fe}(n,\gamma)^{55}\text{Fe}$	–	AISI 304	68,60	5,80	3,98
						ASTM 1060	0,35		$2,03 \cdot 10^{-2}$
						ASTM 6262	0,70		$4,06 \cdot 10^{-2}$
						ASTM 6061	0,70		$4,06 \cdot 10^{-2}$
		6,5	3,38	$^{56}\text{Fe}(\gamma,n)^{55}\text{Fe}$	11,2	AISI 304	68,60	91,70	62,90
						ASTM 1060	0,35		0,32
						ASTM 6262	0,70		0,64
						ASTM 6061	0,70		0,64
				$^{56}\text{Fe}(n,2n)^{55}\text{Fe}$	11,4	AISI 304	68,60	91,70	62,90
						ASTM 1060	0,35		0,32
						ASTM 6262	0,70		0,64
						ASTM 6061	0,70		0,64
				$^{58}\text{Ni}(n,\alpha)^{55}\text{Fe}$	3,1	AISI 304	9,25	68,27	6,32
						Ni	100		68,27
^{59}Ni	$7,60 \cdot 10^4$ a	6,9	30,4	$^{58}\text{Ni}(n,\gamma)^{59}\text{Ni}$	–	AISI 304	9,25	68,27	6,32
						Ni	100		68,27
		7,7	4,10	$^{60}\text{Ni}(\gamma,n)^{59}\text{Ni}$	11,4	AISI 304	9,25	26,10	2,41
						Ni	100		26,10
				$^{60}\text{Ni}(n,2n)^{59}\text{Ni}$	11,6	AISI 304	9,25	26,10	2,41
						Ni	100		26,10
^{109}Cd	1,2655 a	22,1	84,2	$^{108}\text{Cd}(n,\gamma)^{109}\text{Cd}$	–	Liga absorvedora de nêutrons	5,00	0,89	$4,45 \cdot 10^{-2}$
		25,0	17,7	$^{110}\text{Cd}(\gamma,n)^{109}\text{Cd}$	9,9			12,51	0,63
		88,0 [*]	3,61	$^{110}\text{Cd}(n,2n)^{109}\text{Cd}$	10,0				

[*] – O fóton de 88,0 keV emitido pelo radionuclídeo ^{109}Cd é um raio-gama.

TABELA 7 – Principais isótopos de U e de elementos transurânicos.

Radionuclídeo	$T_{1/2}$	E_{α} (MeV)	Ramificação (%)	E_{γ} (keV)	I_{γ} (%)
^{238}U	$4,51 \cdot 10^9$ a	4,196	77	1001,0	0,59
		4,149	23	766,6	0,21
^{235}U	$7,10 \cdot 10^8$ a	4,401	56	185,7	57,50
		4,365	12		
		4,374	6		
		4,219	6	143,8	11,00
		4,598	4,6		
^{236}U	$2,34 \cdot 10^7$ a	4,494	74	49,4	0,078
		4,445	26	112,7	0,019
^{234}U	$2,45 \cdot 10^5$ a	4,775	71,38	53,2	0,119
		4,722	28,42	120,9	0,041
^{237}Np	$2,14 \cdot 10^6$ a	4,788	47	311,9	38,60
		4,771	25	98,4 (x)	18,6
		4,766	8	86,5	12,6
		4,6640	3,32	94,7 (x)	11,5
		4,8173	2,5	111,0 (x)	7,22
^{238}Pu	87,74 a	5,49921	71,1	99,9	0,0072
		5,45650	28,7	152,7	0,0010
^{239}Pu	$2,44 \cdot 10^4$ a	5,1554	73,3	129,3	0,0064
		5,1429	15,1	375,0	0,0016
		5,1046	11,5	413,7	0,0015
^{240}Pu	$6,56 \cdot 10^3$ a	5,16830	76	104,2	0,0072
		5,12382	24	160,3	0,0004
^{241}Pu [*]	14,4 a	4,8964	83,2	208,0	0,0005
		4,8534	12,2	148,6	0,0002
^{242}Pu	$3,76 \cdot 10^5$ a	4,9005	77,5	103,5	0,0078
		4,8562	22,4	158,8	0,0005
^{241}Am	432,2 a	5,48574	85,2	59,5	35,9
		5,44298	12,8		
^{243}Am	$7,37 \cdot 10^3$ a	5,2754	87,4	74,7	68,0
				106,1	26,4
				103,8 (x)	20,4
				277,6	14,5
				99,6 (x)	12,8
		5,2335	11	228,2	11,2
				116,9 (x)	7,61
				209,7	3,30
				120,5 (x)	2,63
				334,3	2,06
^{242}Cm	162,8 d	6,11292	74	101,9	0,0025
		6,06963	26	157,6	0,0014
^{243}Cm	28,5 a	5,7847	73,2	103,8 (x)	20,8
		5,7415	11,5	277,6	14,0
		5,9920	5,7	99,6 (x)	13,5
		6,0670	1,5	228,2	10,6
^{244}Cm	18,1 a	5,8048	76,4	98,9	0,0015
		5,7627	23,6	152,6	0,0010

[*] – O radionuclídeo ^{241}Pu decai predominantemente por emissão de partícula beta (Seaborg e Loveland, 1990) com energia cinética máxima $E_{\beta} = 20,81$ keV (Firestone e Shirley, 1996b).

FIGURA 3 – Cadeias de radionuclídeos formados durante a irradiação do ^{238}U e do ^{235}U por nêutrons em um reator nuclear, em meio às quais se encontram todos os isótopos de U e de elementos transurânicos apresentados na TAB. 7 (Bagnall, 1972; Henry, 1975). Os valores indicados para as seções de choque das reações nucleares, dados em barns (b), referem-se à incidência de nêutrons térmicos (Henry, 1975). Além da cadeia iniciada com a irradiação do ^{235}U , o decaimento do ^{242}Cm ($T_{1/2} = 162,8$ dias) por emissão de partícula alfa ($^{242}\text{Cm} \rightarrow ^{238}\text{Pu} + \alpha + \gamma$) também contribui para formar o radionuclídeo ^{238}Pu em quantidades significativas no combustível nuclear (Bailly *et al.*, 1999).

Dentre todos os 76 radionuclídeos relacionados nas TABs. 2 a 7, foram identificados possíveis RDMs adotando-se como critério a constatação de pelo menos uma das seguintes características “críticas” mencionadas anteriormente neste trabalho: não emissão de raios-gama ou raios-X; emissão de raios-gama e/ou raios-X com energias e/ou intensidades absolutas muito baixas; atividade baixa decorrente de meia-vida muito longa, geração em pequena quantidade e/ou pouca interação físico-química com a matriz que constitui cada um dos rejeitos radioativos estudados.

Assim, em uma avaliação inicial, os seguintes radionuclídeos foram identificados como RDMs possivelmente presentes nos rejeitos radioativos estudados: ^3H , ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{55}Fe , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{79}Se , ^{85}Kr , ^{90}Sr , ^{93}Zr , ^{94}Nb , ^{99}Tc , ^{107}Pd , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, $^{113\text{m}}\text{Cd}$, ^{125}Sb , ^{126}Sn , ^{129}I , ^{135}Cs , ^{147}Pm , ^{151}Sm , ^{154}Eu , ^{155}Eu , ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{236}U , ^{237}Np , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu , ^{241}Am , ^{243}Am , ^{242}Cm , ^{243}Cm e ^{244}Cm .

Entretanto, uma avaliação mais detalhada possibilitou excluir dessa lista alguns radionuclídeos, em razão dos motivos expostos a seguir:

^{10}Be – refletores de Be passaram a ser utilizados no cerne do reator IEA-R1 apenas em meados de 2002, sendo que o lote mais recente de rejeitos estudado foi armazenado em novembro de 2003; baixa seção de choque para a principal reação nuclear de formação, cujo valor perfaz 9,2 mb para nêutrons térmicos (Lone *et al.*, 1981); deve no entanto ser incluído na lista de RDMs a serem determinados em futuros lotes de rejeitos radioativos oriundos do reator IEA-R1.

^{26}Al – as principais reações nucleares de formação apresentam energias de limiar muito elevadas (maiores do que 13 MeV) e seções de choque muito baixas (alguns poucos mb próximo ao limiar) (IAEA, 1974; IAEA, 1987).

^{79}Se – apresenta rendimento (*yield*) na fissão muito baixo; constatou-se que a concentração de atividade desse radionuclídeo é muito baixa até mesmo em rejeitos líquidos de alta atividade gerados no reprocessamento de combustíveis nucleares gastos (Jiang *et al.*, 2001).

^{85}Kr – gás nobre que, portanto, não é retido nas matrizes que constituem os rejeitos radioativos estudados.

^{93}Zr – em meio a combustíveis nucleares tipo óxido irradiados, os produtos de fissão constituídos por isótopos de Zr se encontram quimicamente como óxido que forma inclusões ou está dissolvido na matriz do combustível (Bailly *et al.*, 1999) e, assim, tendem a permanecer retidos nesta e apresentar baixíssima solubilidade em água; de fato, constatou-se experimentalmente no reator IEA-R1 que o isótopo radioativo ^{95}Zr (que emite raios-gama) está presente no combustível nuclear irradiado tipo $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{Al}$ como produto de fissão (Terremoto *et al.*, 2000), mas não é liberado para a água mesmo em caso de falha extensa no revestimento de Al desse mesmo tipo de combustível nuclear irradiado (Terremoto *et al.*, 2002; Zeituni *et al.*, 2004a; Zeituni *et al.*, 2004b); supõe-se comportamento semelhante do Zr como produto de fissão em outros tipos de combustível nuclear utilizados ou em uso no reator IEA-R1; por ser também um isótopo de Zr, as mesmas considerações são válidas para o ^{93}Zr , tornando muito pouco provável a presença desse radionuclídeo nos rejeitos radioativos estudados; situação muito diferente ocorre na grande maioria dos reatores nucleares de potência que equipam usinas nucleoeletricas, onde o ^{93}Zr é um RDM importante gerado principalmente como produto de ativação das ligas à base de Zr utilizadas no revestimento do combustível nuclear (IAEA, 2009).

^{94}Nb – em meio a combustíveis nucleares tipo óxido irradiados, os produtos de fissão constituídos por isótopos de Nb se encontram quimicamente como óxido que forma inclusões ou está dissolvido na matriz do combustível (Bailly *et al.*, 1999) e, assim, tendem a permanecer retidos nesta e apresentar baixíssima solubilidade em água; de fato, constatou-se experimentalmente no reator IEA-R1 que o isótopo radioativo ^{95}Nb (que emite raios-gama) está presente no combustível nuclear irradiado tipo $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{Al}$ como produto de fissão (Terremoto *et al.*, 2000), mas não é liberado para a água mesmo em caso de falha extensa no revestimento de Al desse mesmo tipo de combustível nuclear irradiado (Terremoto *et al.*, 2002; Zeituni *et al.*, 2004a; Zeituni *et al.*, 2004b); supõe-se comportamento semelhante do Nb como produto de fissão em outros tipos de combustível nuclear utilizados ou em uso no reator IEA-R1; por ser também um isótopo de Nb, as mesmas considerações são válidas para o ^{94}Nb , tornando muito pouco provável a presença desse radionuclídeo nos rejeitos radioativos estudados; situação muito diferente ocorre na grande maioria dos reatores

nucleares de potência que equipam usinas nucleoeletricas, onde o ^{94}Nb é um RDM importante gerado principalmente como produto de ativação das diversas ligas que contêm Nb utilizadas no revestimento e em componentes estruturais do combustível nuclear (IAEA, 2009).

^{107}Pd – em meio a combustíveis nucleares tipo óxido irradiados, os produtos de fissão constituídos por isótopos de Pd se encontram quimicamente em estado metálico formando inclusões na matriz do combustível (Bailly *et al.*, 1999) e, assim, tendem a permanecer retidos nesta e apresentar baixíssima solubilidade em água; supõe-se comportamento semelhante do Pd como produto de fissão nos tipos de combustível nuclear utilizados ou em uso no reator IEA-R1; o rendimento (*yield*) na fissão do ^{235}U é consideravelmente menor que na fissão do ^{239}Pu e do ^{241}Pu , fato que diminui a concentração desse radionuclídeo em combustíveis nucleares irradiados empregados em reatores nucleares de pesquisa tipo MTR; a combinação dessas características torna muito pouco provável a presença desse radionuclídeo nos rejeitos radioativos estudados.

$^{113\text{m}}\text{Cd}$ – nas barras de controle do reator IEA-R1, os isótopos radioativos de Cd que emitem raios-gama são gerados em maior quantidade que o radionuclídeo $^{113\text{m}}\text{Cd}$, em decorrência das seções de choque das reações nucleares de captura radiativa que formam ^{109}Cd , ^{115}Cd e $^{115\text{m}}\text{Cd}$ serem maiores que a da reação $^{112}\text{Cd}(n,\gamma)^{113\text{m}}\text{Cd}$ (Gicking, 2011); porém, em diversas medidas efetuadas por espectrometria de raios-gama dentro da piscina do reator IEA-R1 (Perrotta *et al.*, 1998; Terremoto *et al.*, 2000; Terremoto *et al.*, 2002; Zeituni *et al.*, 2004a; Zeituni *et al.*, 2004b), nunca foram detectados isótopos de Cd gama emissores, indicando que esse elemento é bastante insolúvel em água e, por analogia, o radionuclídeo $^{113\text{m}}\text{Cd}$ muito provavelmente não deve estar presente em meio aos rejeitos radioativos estudados; nesse aspecto, cabe destacar a diferença marcante em relação aos isótopos radioativos de Ag, detalhada mais adiante, que também têm origem nas barras de controle, mas são liberados para a água refrigerante do reator quando ocorre descontinuidade no revestimento das barras.

^{125}Sb – apresenta rendimento (*yield*) na fissão muito baixo; o rendimento (*yield*) na fissão do ^{235}U é consideravelmente menor que na fissão do ^{239}Pu , fato que diminui a concentração desse radionuclídeo em combustíveis nucleares irradiados empregados em reatores nucleares de pesquisa tipo MTR.

^{126}Sn – em meio a combustíveis nucleares tipo óxido irradiados, os produtos de fissão constituídos por isótopos de Sn se encontram quimicamente em estado metálico formando inclusões na matriz do combustível (Bailly *et al.*, 1999) e, assim, tendem a permanecer retidos nesta e apresentar baixíssima solubilidade em água; supõe-se comportamento semelhante do Sn como produto de fissão nos tipos de combustível nuclear utilizados ou em uso no reator IEA-R1; rendimento (*yield*) na fissão muito baixo; a combinação dessas características torna muito pouco provável a presença desse radionuclídeo nos rejeitos radioativos estudados.

^{147}Pm – em meio a combustíveis nucleares tipo óxido irradiados, os produtos de fissão constituídos por isótopos de Pm se encontram quimicamente como óxido que está dissolvido na matriz do combustível (Bailly *et al.*, 1999) e, assim, tendem a permanecer retidos nesta e apresentar baixíssima solubilidade em água; supõe-se comportamento semelhante do Pm como produto de fissão nos tipos de combustível nuclear utilizados ou em uso no reator IEA-R1; a combinação dessas características torna muito pouco provável a presença desse radionuclídeo nos rejeitos radioativos estudados.

^{151}Sm – em meio a combustíveis nucleares tipo óxido irradiados, os produtos de fissão constituídos por isótopos de Sm se encontram quimicamente como óxido que está dissolvido na matriz do combustível (Bailly *et al.*, 1999) e, assim, tendem a permanecer retidos nesta e apresentar baixíssima solubilidade em água; supõe-se comportamento semelhante do Sm como produto de fissão nos tipos de combustível nuclear utilizados ou em uso no reator IEA-R1; baixo rendimento (*yield*) na fissão; a combinação dessas características torna muito pouco provável a presença desse radionuclídeo nos rejeitos radioativos estudados.

^{154}Eu e ^{155}Eu – em meio a combustíveis nucleares tipo óxido irradiados, os produtos de fissão constituídos por isótopos de Eu se encontram quimicamente como óxido que está dissolvido na matriz do combustível (Bailly *et al.*, 1999) e, assim, tendem a permanecer retidos nesta e apresentar baixíssima solubilidade em água; constatou-se experimentalmente no reator IEA-R1 a presença dos radionuclídeos ^{154}Eu e ^{155}Eu em um pite de corrosão que atravessou o revestimento de Al e atingiu a liga U-Al que constituía o combustível nuclear irradiado, mas ambos não foram liberados para a água durante testes efetuados

para detectar vazamento de produtos de fissão (cabe ressaltar a diferença em relação ao ^{137}Cs , radionuclídeo que no mesmo teste foi detectado tanto no pite de corrosão quanto na água) (Perrotta *et al.*, 1998), sugerindo que esse comportamento do Eu pode ser generalizado para os diversos tipos de combustível nuclear irradiados; rendimento (*yield*) na fissão muito baixo para ambos; a combinação dessas características torna muito pouco provável a presença desses radionuclídeos nos rejeitos radioativos estudados.

Por outro lado, em se tratando dos rejeitos radioativos estudados, há evidências experimentais acumuladas para o reator IEA-R1 que reforçam a necessidade de determinar as concentrações de atividade dos demais radionuclídeos identificados que constam na lista preliminar.

Para detectar vazamento de produtos de fissão a partir de combustíveis nucleares com descontinuidade no revestimento, diversos testes foram efetuados no reator IEA-R1 (Perrotta *et al.*, 1998; Terremoto *et al.*, 2002; Zeituni *et al.*, 2004a; Zeituni *et al.*, 2004b), os quais comprovaram a solubilidade em água de radionuclídeos gama emissores que são isótopos de RDMs (^{59}Fe em relação ao RDM ^{55}Fe , $^{110\text{m}}\text{Ag}$ em relação ao RDM $^{108\text{m}}\text{Ag}$, ^{131}I em relação ao RDM ^{129}I , ^{137}Cs em relação ao RDM ^{135}Cs), possuem comportamento químico e reações nucleares de formação semelhantes aos de alguns RDMs (^{140}Ba em relação ao RDM ^{90}Sr , ^{58}Co e ^{60}Co em relação aos RDMs ^{59}Ni e ^{63}Ni) ou são precursores de RDMs ($^{99\text{m}}\text{Tc}$ em relação ao RDM ^{99}Tc , ^{135}Xe em relação ao RDM ^{135}Cs), indicando que esses RDMs devem estar presentes nos rejeitos radioativos estudados.

Em especial, a presença de $^{108\text{m}}\text{Ag}$ na água refrigerante do reator e, conseqüentemente, nos rejeitos radioativos estudados, é favorecida pela solubilidade do óxido de prata (Ag_2O) em água, que embora não muito grande, perfaz 17 mg/L à temperatura ambiente (Glinka, 1988).

A evidência que justifica determinar as concentrações de atividade dos principais isótopos de U e elementos transurânicos (apresentados na TAB. 7 e na FIG. 3) nos rejeitos radioativos estudados provém do fato que medidas por espectrometria de raios-gama em amostras de água da piscina do reator IEA-R1 em operação revelam a presença de ^{239}Np com concentração de atividade constante que perfaz cerca de 0,37 Bq/cm³.

A justificativa principal para determinar a concentração de atividade de ^{14}C nos rejeitos radioativos estudados consiste no fato de que os revestimentos de Al de alguns poucos refletores de grafite mais antigos apresentaram falhas, de maneira que grafite irradiada – em meio à qual se formou ^{14}C pela reação nuclear $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$ – foi exposta diretamente à água da piscina do reator IEA-R1 até que esses refletores fossem identificados e substituídos. Há formação de ^{14}C também pela ocorrência da reação $^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$ na água e no combustível nuclear tipo $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{Al}$, pois o núcleo-alvo ^{17}O está presente na H_2O e no U_3O_8 . Entretanto, o ^{14}C gerado no combustível nuclear só é liberado na água se ocorrer falha no revestimento desse tipo de combustível nuclear (o que é muito raro), enquanto o ^{14}C formado diretamente na água é muito mais escasso que o formado na grafite irradiada exposta à água (conforme indica a TAB. 5).

Em relação ao ^3H (trítio), sabe-se que, independentemente de ser formado como produto de fissão ternária (conforme mostrado na TAB. 4) ou como produto de ativação (conforme mostrado na TAB. 5), em um reator nuclear de potência refrigerado a água pressurizada (PWR), esse RDM se encontra essencialmente sob a forma química de água tritiada (Selleslagh, 1976). Devido ao fato do reator nuclear de pesquisa IEA-R1 também ser refrigerado e moderado a água, decidiu-se por analogia determinar a concentração de atividade de ^3H nos rejeitos radioativos estudados.

Desse modo, foram enfim selecionados para estudo no âmbito do presente trabalho os seguintes Radionuclídeos de Difícil Medição (RDMs): ^3H , ^{14}C , ^{55}Fe , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{99}Tc , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, ^{129}I , ^{135}Cs , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U , ^{237}Np , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu , ^{241}Am , ^{243}Am , ^{242}Cm , ^{243}Cm e ^{244}Cm . Embora não constitua um RDM clássico, ^{234}U ($T_{1/2} = 2,45 \cdot 10^5$ anos) foi selecionado por ser o membro da série radioativa do ^{238}U com meia-vida mais longa. Ademais, dentre todos os produtos de fissão e de ativação emissores de raios-gama, foram selecionados ^{60}Co e ^{137}Cs para uso como Radionuclídeos Chave (RCs), tendo como critérios de escolha as meias-vidas longas, a emissão de raios-gama com energias e intensidades absolutas elevadas e as concentrações de atividade altas em rejeitos radioativos.

Convém ressaltar que a lista de RDMs selecionados para determinação da concentração de atividade em rejeitos radioativos do reator nuclear de pesquisa IEA-R1 é bastante semelhante àquela adotada internacionalmente para

caracterização isotópica de rejeitos radioativos com atividades baixa e intermediária gerados em reatores nucleares de potência que equipam usinas nucleoeletricas (IAEA, 2009), resumida na TAB. 1.

2.3 Amostragem dos tambores

A caracterização isotópica constitui parte fundamental da estratégia de gerenciamento dos rejeitos radioativos estudados e envolve vários grupos de trabalho. No plano de amostragem dos rejeitos radioativos para caracterização isotópica, devem ser consideradas as estimativas das doses de radiação recebidas pelos operadores, seguindo o princípio ALARA (*as low as reasonably achievable*) (IAEA, 2006), assim como o tempo gasto para coletar as amostras e analisá-las. Em se tratando de rejeitos radioativos estáveis, que possuem uma forma final consistente e podem ser acondicionados mediante operações simples, a amostragem e a análise na forma final do rejeito geralmente são suficientes para a monitoração e o controle do processo. Segundo a *Regulation 10CFR61*, um rejeito radioativo deve permanecer estável e reconhecível por 300 anos (U. S. NRC, 1982).

Resinas de troca iônica e carvão ativado gastos são classificados como rejeitos radioativos estáveis e complexos (IAEA, 2007). São estáveis, pois as propriedades físico-químicas das matrizes que os constituem permanecem constantes com o tempo. São complexos, pois resultam de processos químicos e/ou nucleares complexos e cuja caracterização isotópica requer grandes esforços. Para a amostragem desses rejeitos radioativos podem ser adotados métodos manuais ou automáticos que resultem em alíquotas homogêneas e representativas do volume em estudo.

A representatividade expressa o grau com o qual o dado da amostra abrange as características de um espaço amostral. Trata-se de um parâmetro qualitativo que está relacionado principalmente com o plano de amostragem. O critério de representatividade é satisfeito quando os pontos de coleta escolhidos são adequados e um número suficiente de amostras é coletado. A representatividade remete à descrição das técnicas e ao uso adequado dos pontos de amostragem selecionados (U. S. EPA, 1992; Leite, 2005).

Antes da amostragem, deve ser verificada a homogeneidade quanto à distribuição dos radionuclídeos em meio aos rejeitos radioativos. Em rejeitos radioativos estáveis, a homogeneidade pode ser demonstrada determinando-se nos diferentes pontos de coleta as concentrações de atividade de um ou mais radionuclídeos que emitem raios-gama (por exemplo, ^{60}Co ou ^{137}Cs), as quais devem resultar em valores que diferem entre si por, no máximo, 30% (IAEA, 2007). O número de amostras requeridas, representativas do volume de rejeitos e necessárias para a obtenção dos Fatores de Escala, dependerá do grau de homogeneidade dos rejeitos radioativos avaliado dessa maneira.

Para que a metodologia de Fatores de Escala seja aplicada, é necessário que o conjunto de dados apresente uma correlação entre as concentrações de atividade dos Radionuclídeos de Difícil Medição (RDMs) e dos Radionuclídeos Chave (RCs). A qualidade de uma correlação entre duas variáveis quaisquer é indicada pelo coeficiente de correlação (Chatfield, 1978) que, no caso em questão, descreve o grau de dependência entre os radionuclídeos. Uma vez que as correlações são determinadas empiricamente e com base em avaliações estatísticas, a precisão dos resultados depende do número de dados disponíveis e o coeficiente de correlação tende a mudar à medida que vão sendo acumulados mais dados.

Utilizando uma grande quantidade de valores de Fatores de Escala obtidos mediante pesquisas realizadas em vários reatores nucleares de potência PWR e BWR de quatro países (Japão, França, Alemanha e EUA), um estudo exaustivo foi realizado para determinar de que maneira o valor e o limite de confiança do coeficiente de correlação variam em função do número de dados acumulados (Kashiwagi *et al.*, 2000).

Esse estudo concluiu que o número de dados necessário para obter um Fator de Escala segue o seguinte princípio geral: “é o número de dados além do qual se observa pouca melhoria estatística e o investimento para se obter mais dados não produz melhorias apreciáveis” (Kashiwagi *et al.*, 2000).

O resultado desse estudo para um caso típico é apresentado na FIG. 4, na qual se observa a mudança do coeficiente de correlação em função do número de dados acumulados. Constata-se que o número de dados a partir do qual a taxa de aumento do limite inferior de confiança cai bruscamente (ou seja, “o número de

dados além do qual se observa pouca melhoria estatística”) está situado entre 20 e 40 pares (Kashiwagi *et al.*, 2000).

FIGURA 4 – Variação do coeficiente de correlação em função do número de dados para um caso típico. Os círculos indicam o valor do coeficiente de correlação e os triângulos assinalam o limite de confiança de 95% do coeficiente de correlação (considerado o limite inferior de confiança desse coeficiente). A taxa de aumento do limite inferior de confiança cai bruscamente quando o número de dados perfaz entre 20 e 40 (Kashiwagi *et al.*, 2000).

Ademais, um estudo semelhante realizado em reatores nucleares de potência de diversos países da Europa (Noé *et al.*, 1998) concluiu que 15 pares constituem o número mínimo de dados necessário para uma correlação significativa entre um par de radionuclídeos RDM e RC ser empregada na caracterização isotópica de rejeitos radioativos.

Balizada por essas informações gerais, a operação de amostragem dos tambores contendo resinas de troca iônica e carvão ativado gastos seguiu um procedimento com a finalidade de coletar amostras representativas em quantidade suficiente para estudar a existência de correlações entre radionuclídeos e mediante a menor exposição possível dos operadores à radiação ionizante.

Assim, decidiu-se retirar amostras de diversas profundidades de cada tambor. Essa técnica de amostragem foi utilizada visando também reduzir o efeito

de heterogeneidades resultantes da segregação por gravidade de parte do conteúdo de alguns tambores. Para isso foi construído um dispositivo, mostrado na FIG. 5, que possibilitou a retirada de várias amostras de cada embalado a diferentes profundidades em uma única operação. O dispositivo em questão é constituído por dois tubos de PVC concêntricos, fixados em um ponto na extremidade de modo a possibilitar um movimento de rotação entre eles, com três aberturas separadas e isoladas, para permitir a entrada do material.

FIGURA 5 – Dispositivo utilizado para retirada de amostras dos tambores contendo rejeitos radioativos.

Mediante o uso desse dispositivo, amostras foram retiradas da parte superior, média e inferior de cada tambor, reduzindo assim o tempo de operação e diminuindo as doses recebidas pelos pesquisadores. Alguns tambores continham vários sacos com pequenas quantidades de resina de troca iônica em cada um; nesses casos, as amostras foram retiradas utilizando-se uma espátula.

Esse procedimento foi utilizado em duas campanhas de amostragem, uma realizada em 2007 e a outra em 2010. Em 2007, a equipe da Gerência de Rejeitos Radioativos (GRR) do IPEN/CNEN-SP realizou a primeira operação de amostragem dos tambores contendo resinas de troca iônica e carvão ativado para efetuar testes com a finalidade de caracterização isotópica. Parte das amostras coletadas foi utilizada em estudos na GRR e a quantidade restante, de aproximadamente 2 gramas, foi totalmente consumida nos ensaios de reprodutibilidade dos procedimentos radioquímicos, bem como na determinação de parte dos RDMs. Porém, essa quantidade restante não foi suficiente para a determinação do ^{241}Pu e dos isótopos de U. Além disso, as amostras já estavam desidratadas e não foi possível analisar ^3H nem tampouco ^{14}C , de maneira que uma nova amostragem se fez necessária para dar continuidade ao trabalho, a qual foi realizada em 2010.

Em 2010, a operação de retirada das amostras dos tambores contendo resinas de troca iônica e carvão ativado mobilizou 10 servidores da GRR e 2 supervisores de proteção radiológica. Foram amostrados 14 tambores contendo carvão ativado e 7 tambores contendo resinas de troca iônica, dos quais foram coletadas 42 amostras de carvão e 36 amostras de resinas, cada qual contendo cerca de 30 gramas.

Essas amostras foram transferidas para frascos de polietileno e, em seguida, encaminhadas ao laboratório para análise. No laboratório foram tomadas alíquotas apropriadas, de aproximadamente 5 gramas, para as determinações e para os ensaios de reprodutibilidade, tendo sido o restante arquivado para trabalhos futuros.

A taxa de dose equivalente mais elevada medida na superfície dos tambores foi de 42 mSv/h, enquanto a dose equivalente individual máxima recebida durante a operação de amostragem em 3 dias de trabalho foi de 80 μ Sv. Algumas etapas da operação de amostragem são ilustradas na FIG. 6.

FIGURA 6 – Algumas etapas da operação de amostragem das resinas de troca iônica e do carvão ativado gastos: (a) embalado contendo os sacos de resina; (b) embalado contendo carvão; (c) retirada de amostra de carvão do dispositivo; (d) retirada de amostras de carvão.

Nas alíquotas tomadas para análise, procurou-se determinar as concentrações de atividade de cada um dos 27 radionuclídeos previamente selecionados, sendo 25 RDMs e 2 RCs. Os valores dessas concentrações de atividade foram corrigidos para a data em que os rejeitos radioativos deram entrada no depósito da GRR do IPEN/CNEN-SP. Os cálculos das incertezas experimentais e da concentração de atividade mínima detectável foram efetuados aplicando-se o método específico para análises radioquímicas (Currie, 1968) e propagados utilizando-se um *software* adequado (Metrodata GmbH, 1999).

A reprodutibilidade dos procedimentos radioquímicos foi testada a cada lote de dez amostras, ou seja, a cada dez amostras analisadas, uma amostra foi selecionada e as determinações de todos os radionuclídeos selecionados foram repetidas.

Para alguns radionuclídeos selecionados, o número líquido de contagens nas medidas realizadas resultou abaixo do mínimo detectável, calculado por intermédio da expressão (Currie, 1968):

$$L_D = k^2 + 2 L_C \quad (1)$$

onde L_D é o limite de detecção, $k = 1,645$ para o limite de confiança de 95% e L_C é o limite crítico dado por (Currie, 1968):

$$L_C = k \sigma_B \quad (2)$$

onde σ_B é o desvio padrão das medidas de fundo obtidas com o “branco” de resina de troca iônica mista e de carvão ativado inertes, ao qual foram adicionados os reagentes empregados nas análises e o qual foi processado da mesma maneira que a amostra.

Em espectrometria de partículas alfa e beta, o limite de detecção é comumente chamado de concentração de atividade mínima detectável, sendo designado como *MDC* e calculado segundo a expressão:

$$MDC = \frac{L_D}{T \varepsilon \varepsilon' p V k_c k_w} \quad (3)$$

onde T é o tempo de contagem, ε é a eficiência geral de detecção para a energia da partícula e a geometria de contagem, ε' é o fator de recuperação química, p é a probabilidade de emissão da partícula pelo radionuclídeo, V é o volume (ou

eventualmente massa) da amostra, k_c é o fator de correção de decaimento do radionuclídeo durante o tempo de contagem e k_w é o fator de correção de decaimento do radionuclídeo desde a data em que os rejeitos deram entrada no depósito da GRR do IPEN/CNEN-SP até o momento de início da contagem.

A expressão (3) também é utilizada para calcular a concentração de atividade mínima detectável em espectrometria de raios-gama ou raios-X, considerando-se o fator de recuperação química $\varepsilon' = 1$ e substituindo-se a probabilidade de emissão da partícula p pela intensidade absoluta de emissão I_γ do raio-gama ou I_X do raio-X.

2.4 Análise dos radionuclídeos selecionados

2.4.1 Determinação das concentrações de atividade dos radionuclídeos por espectrometria de raios-gama

A espectrometria de raios-gama é um método não destrutivo utilizado para determinar, em uma amostra, a concentração de atividade de um radionuclídeo cujo decaimento é acompanhado pela emissão de raios-gama. Dado que as energias e as intensidades absolutas dos raios-gama emitidos são características de cada radionuclídeo, torna-se possível determinar por meio desse método as concentrações de atividade dos emissores gama de uma amostra desde que as energias, as intensidades absolutas de emissão e as próprias concentrações não sejam muito baixas.

O espectro de fótons resultante da medida em uma amostra fornece o número de contagens sob cada pico em função do canal que esse pico ocupa, não apresentando quaisquer informações diretas sobre a energia do raio-gama que originou um dado pico no espectro obtido. Para que essas informações sejam obtidas, o método requer a calibração em energia e em eficiência (Knoll, 1989) do sistema do detector semicondutor em que foram efetuadas as medidas, assim como o tratamento dos dados.

A calibração em energia consiste na medida de dois conjuntos de parâmetros: a energia do raio-gama em função do canal e a forma do pico ou *FWHM* (*full width at half maximum*) em função da energia do raio-gama.

A calibração em eficiência consiste na medida da eficiência do sistema em função da energia do raio-gama incidente e da geometria de contagem. Essa medida considera as propriedades intrínsecas do cristal semicondutor, a geometria de contagem do sistema amostra-detector, a atenuação do raio-gama nos materiais que circundam o detector e a auto-atenuação do raio-gama no interior da matriz que constitui a amostra.

A concentração de atividade do radionuclídeo emissor de raios-gama é obtida por intermédio da seguinte equação geral (Canberra Inc., 2003):

$$A = \frac{S}{T \varepsilon I_\gamma V k_a k_c k_w} \quad (4)$$

onde S é o número líquido de contagens (área líquida) sob o pico de absorção total (*full-energy peak*) que corresponde a um raio-gama com energia conhecida emitido pelo radionuclídeo, T é o tempo vivo de contagem, ε é a eficiência geral de detecção para a energia do raio-gama e a geometria de contagem, I_γ é a intensidade absoluta de emissão do raio-gama pelo radionuclídeo, V é o volume (ou massa) da amostra, k_a é o fator de correção devido à auto-atenuação do raio-gama no interior da matriz que constitui a amostra, k_c é o fator de correção de decaimento do radionuclídeo durante o tempo de contagem e k_w é o fator de correção de decaimento do radionuclídeo desde a data em que os rejeitos radioativos deram entrada no depósito da GRR do IPEN/CNEN-SP (data de referência) até o momento de início da contagem, dado por (Canberra Inc., 2003):

$$k_w = e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot \Delta t} \quad (5)$$

onde $T_{1/2}$ é a meia-vida do radionuclídeo e Δt é o intervalo de tempo decorrido entre a data de referência e o início da contagem.

Para levar em conta todos esses parâmetros, a calibração em energia e a calibração em eficiência foram efetuadas previamente utilizando padrões secundários com atividades muito bem conhecidas de radionuclídeos que emitem raios-gama na faixa de energia de interesse, posicionados em relação ao detector exatamente na mesma configuração de medida da amostra e preparados na mesma geometria e com a mesma matriz que a amostra a ser estudada.

Uma vez efetuadas essas calibrações, mediu-se a radiação de fundo conforme descrito anteriormente e identificou-se a origem (Ejnisman e Pascholati,

1994) e o número de contagens de cada pico observado nos espectros obtidos. A seguir, cada amostra foi medida durante um tempo adequado.

Adotando-se esse procedimento, a concentração de atividade do radionuclídeo na amostra foi obtida mediante comparação direta com o resultado da medida do padrão secundário, bastando para tanto conhecer e/ou calcular os parâmetros de proporcionalidade S , T , k_c e k_w .

2.4.2 Determinação das concentrações de atividade dos radionuclídeos por procedimentos radioquímicos

A radioquímica é uma ferramenta essencial para determinação da concentração de atividade de cada radionuclídeo que, no contexto do presente trabalho, convencionou-se designar como Radionuclídeo de Difícil Medição (RDM). Requer um esforço conjunto da equipe executora em termos de desempenho analítico quanto aos limites de detecção, reprodutibilidade, precisão e exatidão dos procedimentos. Muitas vezes é necessário utilizar uma combinação de sub-procedimentos específicos, determinada pelo analito sob investigação, pelas quantidades relativas desse analito e pela composição da matriz. O desenvolvimento, adaptação e validação dos vários procedimentos radioquímicos envolvem atividades trabalhosas e demoradas, com um grande número de etapas individuais e sem possibilidade de correções intermediárias caso ocorram falhas durante o processo (Bickel *et al.*, 2000).

Além disso, são exigidos especialistas com capacidade para reconhecer todos os detalhes técnicos e científicos envolvidos nos procedimentos, para prever as possibilidades de falhas e saber de que maneira compensá-las, para excluir ou minimizar erros analíticos que levam a incertezas, para reconhecer e avaliar corretamente todas as contribuições de incertezas do tipo A e particularmente do tipo B e, finalmente, para controlar todas as etapas envolvidas de maneira a estabelecer uma cadeia de rastreabilidade (Bickel *et al.*, 2000).

Para determinação da concentração de atividade de um Radionuclídeo de Difícil Medição (RDM) é necessário empregar procedimentos de separação radioquímica que permitam isolá-lo da matriz de rejeito radioativo e dos outros

radionuclídeos interferentes. Em geral, são usados procedimentos tradicionais de separação empregados para elementos estáveis, como precipitação, troca iônica, extração por solventes e, mais recentemente, extração cromatográfica. Esse último procedimento combina a extração por solventes e colunas cromatográficas usadas em troca iônica.

2.4.2.1 Etapas do processo de separação radioquímica

O processo inerente aos procedimentos de separação radioquímica consiste em quatro etapas principais: dissolução ou digestão da amostra; adição de traçadores e carreadores; separação do analito da matriz de rejeito radioativo e dos outros radionuclídeos; transformação da fração separada numa fonte adequada para medida e determinação da concentração de atividade do analito (Korkisch, 1969).

2.4.2.1.1 Dissolução ou digestão da amostra

Amostras sólidas precisam ser quantitativamente solubilizadas de modo a produzir uma solução aquosa homogênea para que os processos de separação e análise sejam realizados. A dissolução ou abertura total assegura a disponibilização completa do analito, assim como a troca entre ele o traçador adicionado.

As propriedades físicas e químicas da solução resultante – como pH, potencial redox, gases dissolvidos, ligantes que formam complexos com metais e colóides – influenciam na forma física e química dos radionuclídeos. Portanto, o controle desses parâmetros é necessário para que o processo de separação seja seletivo e quantitativo. Existem fundamentalmente quatro procedimentos de dissolução: fusão, ataque ácido, lixiviação ácida e dissolução por microondas.

A escolha do procedimento é determinada pelo tipo da amostra e suas características físicas e químicas. Radionuclídeos ligados ou incorporados a óxidos refratários são difíceis de lixiviar. Portanto, a lixiviação, mesmo utilizando ácidos fortes, nem sempre disponibiliza totalmente o analito. A fusão utilizando matrizes como carbonatos e boratos não são eficientes para massa de amostras acima de 0,3 gramas. A dissolução usando microondas em vasos fechados é uma alternativa mais rápida, porém a quantidade de amostra no vaso digestor do

equipamento disponível no laboratório não pode exceder 0,1 gramas, o que seria insuficiente para todas as determinações.

A dissolução total da amostra com ácidos minerais a quente é um processo longo, porém muito eficiente e foi utilizado neste trabalho para a solubilização das amostras de resinas de troca iônica e de carvão ativado. Uma vez que esses materiais são projetados para resistir a ácidos e a solventes, o processo envolve adição sucessiva de vários ácidos a temperaturas elevadas, até se conseguir a dissolução total que leva aproximadamente 16 horas.

2.4.2.1.2 Adição de traçadores e carreadores

Durante o processo radioquímico de separação, nem todo o analito é separado e recuperado na amostra final usada para a medida. Uma parte é perdida no processo e a fração recuperada, denominada rendimento químico, deve ser conhecida. Para determinar a fração do analito que foi perdida durante o processo de separação, são adicionados, no início do processo químico, traçadores e carreadores que monitoram o rendimento, pois atuam quimicamente do mesmo modo que o radionuclídeo de interesse, indicando a quantidade de radionuclídeo perdido durante as etapas do processo. A adição é efetuada quantitativamente no início do processo para que seja alcançado o equilíbrio isotópico entre o radionuclídeo e o traçador. O rendimento químico é calculado dividindo-se a quantidade do traçador/carreador encontrada, pela quantidade adicionada e entra na equação do cálculo da concentração de atividade como um fator no denominador.

Segundo a sua natureza, carreadores e traçadores podem ser isotópicos ou não isotópicos, sendo esse último utilizado quando não houver disponibilidade do primeiro.

Carreador isotópico é um isótopo estável do elemento de interesse. São quimicamente idênticos e, de uma quantidade conhecida do isótopo estável adicionada à amostra no início, a fração remanescente no final da análise pode ser determinada gravimetricamente ou medindo sua concentração em solução por métodos químicos instrumentais, como absorção atômica (AA) ou espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, ICP-OES). O emprego de isótopos estáveis de Sr,

Fe e Ni na determinação dos respectivos isótopos radioativos são exemplos de carreadores isotópicos.

Carreadores não isotópicos são utilizados para determinar o rendimento químico de radionuclídeos quando não houver disponibilidade do isótopo estável ou de um traçador radioativo, porém eles devem ter um comportamento químico similar e acompanhar os radionuclídeos até o fim da determinação. A utilização de Ba na análise do Ra é um exemplo de carreador não isotópico, pois ambos pertencem ao grupo 2A da tabela periódica e têm propriedades químicas semelhantes, mas como o Ra não possui isótopo estável, um análogo químico é utilizado. Outro exemplo de carreador não isotópico é o uso de Re para determinação do rendimento químico do ^{99}Tc .

Quando carreadores estáveis não estão disponíveis, utilizam-se traçadores radioativos que também permitem a determinação dos rendimentos químicos para corrigir as perdas do isótopo durante o processo de separação. Os traçadores devem apresentar algumas características adequadas, por exemplo, ter meia-vida suficientemente longa para não decair completamente durante o processo de análise, não estar presente na amostra (nem mesmo o produto de seus decaimentos), emitir radiação com energia diferente da emitida pelo isótopo de interesse e possuir as mesmas características químicas do radionuclídeo a ser determinado. Em geral são utilizados traçadores isotópicos; no entanto, em alguns casos, utilizam-se traçadores não isotópicos devido à indisponibilidade do isótopo, podendo-se empregar traçadores com propriedades químicas semelhantes à do radionuclídeo que se deseja determinar. Nesse caso é imprescindível que o traçador utilizado acompanhe o isótopo de interesse quantitativamente em todas as etapas de separação, comprovado por meio da análise de padrões. Um exemplo desse caso é o uso do traçador de ^{243}Am na determinação dos isótopos de Am e de Cm.

Os traçadores e carreadores devem ser adicionados no início do processo de preparação das amostras, sendo que em análise de amostras sólidas devem ser adicionados antes do processo de dissolução. Entretanto, na análise de amostras de rejeitos radioativos, as determinações são realizadas em grupos de radionuclídeos que possuem similaridade no processo analítico e seria necessário realizar uma dissolução para cada grupo a ser analisado, aumentando o tempo de análise e o risco de contaminação. No presente trabalho, decidiu-se

solubilizar as amostras numa única operação, obtendo soluções estoque e, a partir delas, retirando alíquotas para a determinação dos radionuclídeos de interesse com a adição dos traçadores e carreadores nessa etapa (Alcalá, 1997).

2.4.2.1.3 Separação do analito da matriz de rejeito radioativo e dos outros radionuclídeos

Existe uma ampla variedade de procedimentos radioquímicos disponíveis na literatura especializada que são aplicáveis à determinação dos mais diversos radionuclídeos em diferentes matrizes de rejeitos radioativos. Esses procedimentos têm como princípio a separação do radionuclídeo de interesse dos demais radionuclídeos e da matriz.

A separação pode envolver co-precipitação, troca iônica, extração por solventes, extração cromatográfica e processos combinados de dois ou mais procedimentos citados. São usados carreadores e traçadores para monitorar o rendimento químico e/ou arrastar o radionuclídeo de interesse quando for usada a precipitação.

Na seleção dos procedimentos a serem empregados, é necessário levar em consideração algumas características, como rapidez, precisão, baixo custo, pouca interferência da matriz, pouca geração de rejeitos, utilização de equipamentos e materiais simples e de fácil manipulação, boa recuperação do analito e obtenção de uma fonte de contagem apropriada e suficientemente livre de interferências para medida.

A co-precipitação é a precipitação simultânea de um composto que é normalmente solúvel sob as condições de precipitação, com um ou mais compostos que formam um precipitado sob as mesmas condições. Trata-se de um procedimento para separar e coletar radionuclídeos presentes em solução com concentrações muito baixas. O processo é controlado para associar seletivamente o íon de interesse com o precipitado, enquanto os outros íons que podem interferir no processo de análise são excluídos (U. S. EPA, 2004). Os mecanismos envolvidos são geralmente atribuídos à adsorção, formação de soluções sólidas, formação de compostos ou mecanismos de inclusão e oclusão. A formação de um precipitado atua como coletor ou carreador para o arraste dos microcomponentes. Os carreadores mais eficientes para a co-precipitação são os

óxidos hidratados de metais, particularmente de Al, Fe e outros metais de transição, devido à formação de precipitados de grande área superficial, gelatinosos e de fácil coagulação (Korkisch, 1969). Um co-precipitante selecionado adequadamente concentra o analito em pequenos volumes e remove a maioria dos interferentes aniônicos e catiônicos, além de aumentar o fator de descontaminação no procedimento radioquímico como um todo (Osváth *et al.*, 2009).

Extração por solventes, ou extração líquido-líquido, é uma técnica amplamente aplicada aos processos de separação de muitos elementos tanto em escala industrial como laboratorial. A espécie química a ser separada é transferida entre duas fases imiscíveis ou parcialmente miscíveis, tal como água e uma fase orgânica apolar. A transferência é afetada pela seletividade complexante da espécie química de interesse, fazendo a sua solubilidade na água decrescer com o concomitante aumento da sua solubilidade na fase orgânica.

Os agentes extratantes são divididos em três classes: ânions orgânicos polidentados, molécula orgânica neutra ou grandes cátions orgânicos. Os ânions orgânicos polidentados, que formam quelatos com os elementos actinídeos (estruturas de anéis contendo de 4 a 6 átomos), são importantes agentes extratantes e entre eles estão acetilacetona, tenoiltrifluoroacetona (TTA) e benzoilacetato. Quando uma solução aquosa contendo o íon que será extraído entra em contato com a fase orgânica contendo o agente quelante, este se dissolve na fase aquosa, sofre ionização, complexa o elemento de interesse e se dissolve na fase orgânica.

Os compostos organofosforados são extratantes bastante eficientes e tanto eles como seus complexos são solúveis em solventes orgânicos. Os extratantes neutros são os alcoóis, éteres e cetonas. Alguns exemplos do uso desse tipo de extratante é a extração do nitrato de urânio com éter dietílico usado para purificação de U, a metil-isobutil-cetona usada para extrair os elementos actinídeos na recuperação de U e Pu durante o reprocessamento de combustível nuclear irradiado e o éster tributilfosfato (TBP) que é o extratante neutro mais usado, pois forma íons complexos com muitos elementos actinídeos, como Th, U, Np e Pu. O outro grupo de extratantes, os cátions orgânicos, é constituído pelas aminas, especialmente as aminas terciárias e quaternárias que são bases fortes e formam complexos com cátions actinídeos metálicos. A vantagem do

procedimento de extração por solventes é a possibilidade de se escolher, dentre os inúmeros agentes extratantes, os que podem ser altamente seletivos. Porém, de um modo geral, a extração por solventes constitui um procedimento muito trabalhoso para análise de rotina, em decorrência das várias extrações que devem ser realizadas para separar completamente o analito da solução matriz. As dificuldades na separação das fases e a solubilidade mútua das duas fases podem produzir perdas significativas do analito, além de gerar grande quantidade de rejeitos (Seaborg e Loveland, 1990).

A troca iônica é um processo que envolve a substituição de íons intercambiáveis da resina por íons carregados da solução. Constitui um processo reversível e o equilíbrio é estabelecido quando os íons inicialmente presentes na resina são substituídos pelos íons da solução. A extensão segundo a qual alguns íons são adsorvidos preferencialmente em comparação com outros – ou seja, a seletividade – é de importância fundamental em todas as aplicações envolvendo troca iônica. Essa seletividade determina a eficiência de um processo de separação e a facilidade com que os íons retidos podem ser subsequentemente removidos da resina. Esse procedimento é muito aplicado na separação de íons metálicos, particularmente na separação dos elementos transurânicos.

Normalmente, a fase sólida é um polímero orgânico contendo grupos sulfônicos ácidos (resina catiônica) ou contendo grupos de amônio quaternário (resina aniônica). Os íons de elementos actinídeos com estados de oxidação +3 até +6 podem ser adsorvidos por resinas catiônicas, porém concorrem com os íons de elementos lantanídeos que também o são. Entretanto, se forem obtidos na forma de complexos aniônicos, podem ser retidos em resinas aniônicas, nas quais os íons de elementos actinídeos tetravalentes e hexavalentes são fortemente adsorvidos enquanto que os trivalentes não o são.

Esse procedimento é muito utilizado para separar Pu, Np e Th dos outros elementos actinídeos presentes em rejeitos radioativos. A separação pelo uso de resinas de troca iônica é simples e possui elevada capacidade de separação, porém tem seletividade limitada para alguns elementos.

Os cátions de elementos actinídeos podem, em geral, ser removidos da resina por intermédio de eluição com soluções contendo ânions como cloretos, nitratos, sulfatos e, especialmente, citratos, lactatos, alfa-hidroxiisobutiratos e etilenodiaminatetracetatos. A ordem de eluição dos cátions adsorvidos depende

de um balanceamento entre o grau de aderência do cátion à resina e a estabilidade do íon complexo formado com o ânion da solução eluente. Para cátions de elementos lantanídeos e actinídeos, frequentemente a ordem de eluição é a ordem inversa dos números atômicos (Seaborg e Loveland, 1990).

No caso da separação de elementos actinídeos, a troca iônica é normalmente seguida da extração cromatográfica, com a qual se conseguem elevados índices de recuperação e separação completa do analito.

A extração cromatográfica, também chamada de cromatografia de partição de fase reversa, é um procedimento que combina a diversidade e a seletividade da extração por solventes com a facilidade do uso e da natureza multi-estágios da troca iônica. Na extração cromatográfica, a fase estacionária consiste em um ou mais extratantes adsorvidos em material suporte poroso. O suporte inerte consiste em sílica ou polímeros orgânicos, com tamanho de partículas entre 50 e 150 μm , montado em colunas de maneira semelhante à cromatografia de troca iônica.

A extensão da separação depende dos coeficientes de partição relativos de cada espécie química nas duas fases. A solução aquosa (fase móvel) é normalmente ácida, podendo ser adicionados agentes complexantes para aumentar a seletividade.

Os mesmos agentes extratantes usados na extração líquido-líquido podem ser utilizados na extração cromatográfica (Korkisch, 1969). A técnica de extração cromatográfica tem todas as vantagens da extração por solventes e a praticidade da troca iônica. Extratantes bastante conhecidos, tais como tri-n-butilfosfato (TBP), tenoiltrifluoroacetona (TTA), tri-n-octilamina (TNOA) e tri-n-octilmetilamonio (Aliquat 336) são muito usados na extração cromatográfica, especialmente na separação de elementos actinídeos.

O uso da extração cromatográfica na separação de radionuclídeos foi extensamente desenvolvido a partir de 1990, quando uma série de resinas começou a ser disponibilizada comercialmente. Várias resinas de extração cromatográfica contendo extratantes bem conhecidos foram desenvolvidas desde então (Horwitz *et al.*, 1993; Horwitz *et al.*, 1995; Horwitz, 1996; Rodríguez *et al.*, 1996). Na TAB. 8 são apresentadas as resinas cromatográficas disponibilizadas comercialmente pela Eichrom Technologies Inc. e respectivas aplicações.

TABELA 8 - Resinas comercializadas pela Eichrom Technologies Inc.

Resina	Extratante ativo	Aplicação
Sr Resin	Bis-4,4'(5') terbutilciclohexano-18 éter coroa	Sr, Pb, Po
TRU Resin	Octilfenil-N,N-di-isobutil carbamoilfosfinóxido (CMPO)	Th, U, Pu, Am, Cm, Fe
RE Resin	Octilfenil-N,N-di-isobutil carbamoil metilfosfinóxido (CMPO) em tributilfosfato (TBP)	Th, U, Pu, Am, Cm, Np, lantanídeos
UTEVA Resin	Diamil amilfosfonato (DAAP)	U, Th, Np, Pu
TEVA Resin	Cloreto de tri-n-actilmetilamônio (Aliquat 336)	Th, Am, Pu, Np, Tc, lantanídeos
Ni Resin	Dimetilglioxima (DMG)	Ni
Actinide Resin	Ácido P-P'-di (2 etilhexil)-metaenodifosfônico	Am, Pu, Th, U
Pb Resin	Bis-4,4'(5')-terbutilciclohexano-18-coroa-6	Pb
Ln Resin	Ácido Bis (2-etilhexil) fosfórico (HDEHP)	Lantanídeos, Pa, Ra

2.4.2.1.4 Recondicionamento das resinas utilizadas nas separações dos radionuclídeos

As resinas aniônicas e cromatográficas utilizadas nas separações dos radionuclídeos podem ser recondicionadas (regeneradas) para uso em novas determinações.

Para obter a regeneração das resinas aniônicas, são percolados pela coluna água deionizada até o efluente atingir pH neutro, seguida de 100 mL de NaOH 3 mol/L; depois novamente água deionizada até o efluente atingir pH neutro e, por fim, 50 mL de HNO₃ 8 mol/L.

Devido ao meio fortemente ácido, com o tempo de utilização ocorre a quebra dos polímeros da resina, o que diminui a eficiência do processo de troca iônica. Por isso, é necessário que a coluna seja periodicamente desmontada e a resina transferida para um béquer com água onde as partículas menores e menos densas são descartadas.

A resina UTEVA pode ser regenerada percolando-se pela respectiva coluna 20 mL de água deionizada, seguida de 20 mL de oxalato ácido de amônio 0,05 mol/L, seguido de 20 mL de HNO₃ 3 mol/L. O oxalato ácido de amônio é preparado dissolvendo-se 3,16 gramas de ácido oxálico e 3,56 gramas de oxalato de amônio em 1 L de água deionizada.

A resina TRU-Spec pode ser regenerada percolando-se pela respectiva coluna 10 mL de água deionizada, seguida de 10 mL de HCl 2 mol/L e 10 mL de HNO₃ 3 mol/L.

A resina Sr-Spec pode ser regenerada percolando-se pela respectiva coluna 100 mL de água deionizada, seguida de 100 mL de EDTA (sal dissódico do ácido etilenodiaminotetraacético) 0,1 mol/L e 100 mL de HNO₃ 8 mol/L.

As resinas UTEVA, TRU-Spec e Sr-Spec podem ser recondicionadas no máximo 5 vezes, pois ocorre a perda do agente extratante na superfície do suporte polimérico, o que diminui a eficiência da coluna como um todo.

As resinas de DMG (dimetilglioxima) utilizadas para retenção de Ni podem ser recondicionadas percolando-se 50 mL de solução alcoólica saturada de DMG. Essas colunas também podem ser facilmente preparadas no laboratório utilizando-se o suporte polimérico XAD7HP Amberlite® (fornecido pela Sigma Aldrich empacotado numa coluna com 0,5 cm de diâmetro e 10 cm de altura) e percolando-se por ele uma solução alcoólica saturada de DMG.

2.4.2.1.5 Transformação da fração separada numa fonte adequada para medida e determinação da concentração de atividade do analito

Na análise quantitativa de isótopos por espectrometria de partículas alfa, são requeridas amostras com superfície plana e espessura finíssima. Se essa condição não for satisfeita, os espectros ficam degradados em decorrência do alcance médio extremamente curto das partículas alfa na própria amostra.

O melhor processo para obter amostras com características adequadas à análise quantitativa por espectrometria de partículas alfa é a técnica de eletrodeposição, adotada no presente trabalho para a determinação das concentrações de atividade dos isótopos de U e de todos os elementos transurânicos emissores de partículas alfa.

Quando medidas por cintilação em meio líquido se fizeram necessárias, as fontes foram preparadas dissolvendo-se a amostra em ácido nítrico diluído e misturando-se o conteúdo dissolvido com a solução cintiladora (coquetel).

Outra técnica empregada foi a espectrometria de fótons com baixa energia. Filtros contendo fina camada com os radionuclídeos podem ser usados

n essas medidas. Nesse caso, as fontes de contagem foram os filtros de membrana de celulose contendo os radionuclídeos co-precipitados no processo de separação.

2.5 Cálculo dos Fatores de Escala ou das Funções de Correlação

Na aplicação da metodologia de Fator de Escala para estimativa da concentração de atividade dos RDMs em rejeitos radioativos, são esperadas correlações entre os pares RDM e RC que sejam produzidos de maneira análoga e possuam propriedades físico-químicas semelhantes. Por essa razão, espera-se que um RDM como ^{63}Ni , produzido por ativação, deva apresentar correlação com o RC ^{60}Co , o qual também é produzido por ativação e possui características físico-químicas semelhantes.

Similarmente, espera-se haver correlações entre os produtos de fissão solúveis em água que constituem RDMs e o RC ^{137}Cs , pois são produzidos de maneira análoga e possuem comportamento físico-químico semelhante (EPRI, 1996; ISO, 2007; IAEA, 2009).

Entretanto, uma limitação prática dessa metodologia decorre de existirem poucos RCs disponíveis, principalmente com meia-vida longa. Desse modo, apenas alguns RDMs podem ser pareados com os RCs disponíveis. Porém, ainda que não sejam produzidos de maneira análoga e tampouco possuam propriedades físico-químicas semelhantes, a concentração de atividade de um dado RDM pode ser inferida com segurança a partir da concentração do RC se ficar demonstrado empiricamente que existe uma correlação entre eles.

Algumas vezes, essa correlação é obtida entre pares de radionuclídeos que apresentam similaridade apenas nos mecanismos de transporte. Tais mecanismos dependem fortemente da solubilidade dos radionuclídeos envolvidos e, particularmente nos reatores refrigerados a água, a solubilidade no refrigerante do reator é uma das propriedades que mais afeta a similaridade nos mecanismos de transporte dos radionuclídeos que se movem através do sistema. Assim, espera-se, por exemplo, que um par de radionuclídeos insolúveis em água tenha mecanismos de transporte semelhantes e, portanto, exista uma correlação entre ambos mesmo não sendo produzidos de maneira análoga.

A partir dos resultados obtidos para a concentração de atividade dos radionuclídeos selecionados para estudo, o Fator de Escala (FE) é definido a partir da seguinte equação (Niese e Boden, 1995; Niese e Gleisberg, 1995; Niese e Gleisberg, 1996; IAEA, 1997; EPRI, 1999; ISO, 2007; IAEA, 2007; Remeikis *et al.*, 2009; IAEA, 2009):

$$FE = \frac{A_{RDM}}{A_{RC}} \quad (6)$$

onde A_{RDM} é a concentração de atividade de um RDM e A_{RC} é a concentração de atividade do RC correspondente. Devido ao fato dos valores de FE poderem diferir até por ordens de grandeza, o valor médio $\overline{FE}$ do Fator de Escala é calculado pela média geométrica de acordo com a expressão (EPRI, 1996; EPRI, 1999; IAEA, 2009):

$$\overline{FE} = e^{\left(\frac{\sum_{i=1}^N \ln(FE)_i}{N} \right)} \quad (7)$$

onde N é o número total de valores obtidos para o Fator de Escala como resultado das medidas realizadas em uma matriz de rejeito radioativo. Por outro lado, o valor da dispersão 2σ para o conjunto de dados constituído por essas medidas é calculado pela expressão (EPRI, 1996; EPRI, 1999; IAEA, 2009):

$$D_{2\sigma} = e^{2 \cdot \left(\frac{\sum_{i=1}^N [\ln(FE)_i - \ln(\overline{FE})]^2}{N-1} \right)} \quad (8)$$

Convencionou-se que a existência de um Fator de Escala útil para caracterizar um conjunto de dados é definida somente se $D_{2\sigma} \leq 10$, o que significa exigir que 95,5% dos valores do Fator de Escala obtidos a partir das medidas realizadas devam estar compreendidos dentro do seguinte intervalo (U. S. NRC, 1983; EPRI, 1996; EPRI, 1999; IAEA, 2009):

$$\frac{\overline{FE}}{10} \leq (FE)_i \leq \overline{FE} \cdot 10 \quad (9)$$

Caso a condição definida pela expressão (9) não seja satisfeita, numa segunda tentativa busca-se estabelecer uma Função de Correlação (FC) entre o Radionuclídeo de Difícil Medição (RDM) e o Radionuclídeo Chave (RC) correspondente. Para tanto, utilizando o método dos mínimos quadrados (Helene

e Vanin, 1981), ajusta-se uma reta aos valores dos logaritmos naturais das concentrações de atividade de ambos os radionuclídeos envolvidos. Nessas circunstâncias, a equação que relaciona a concentração de atividade A_{RDM} de um Radionuclídeo de Difícil Medição com a concentração de atividade A_{RC} do Radionuclídeo Chave correspondente é dada por (Raymond *et al.*, 1995; Raymond *et al.*, 1996; EPRI, 1996; ISO, 2007; IAEA, 2007; Remeikis *et al.*, 2009; IAEA, 2009):

$$A_{\text{RDM}} = a \cdot (A_{\text{RC}})^b \quad (10)$$

ou ainda

$$\ln(A_{\text{RDM}}) = \ln(a) + b \cdot \ln(A_{\text{RC}}) \quad (11)$$

onde a e b são constantes. Isto significa supor a existência de uma relação não linear entre as concentrações de atividade dos radionuclídeos envolvidos.

A expressão (11) representa a equação de uma reta cujos coeficientes a e b podem ser ajustados pelo método dos mínimos quadrados (Helene e Vanin, 1981), também conhecido como regressão linear dos logaritmos, sendo b o coeficiente angular e $\ln(a)$ o coeficiente linear da reta.

Empregando-se a notação $x_i \equiv \ln(A_{\text{RC}})_i$, $y_i \equiv \ln(A_{\text{RDM}})_i$ e $\sigma_i \equiv$ incerteza de $\ln(A_{\text{RDM}})_i$, a equação geral do método dos mínimos quadrados para o ajuste em questão resulta (Helene e Vanin, 1981):

$$\begin{bmatrix} \ln(a) \\ b \end{bmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} & -\sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\sigma_i^2} \\ -\sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\sigma_i^2} & \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{\sigma_i^2} \\ \sum_{i=1}^N \frac{y_i x_i}{\sigma_i^2} \end{bmatrix} \quad (12)$$

onde

$$\Delta = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \end{bmatrix} - \left[\sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\sigma_i^2} \right]^2 \quad (13)$$

com a incerteza associada a cada um dos coeficientes ajustados sendo calculada por intermédio das expressões (Helene e Vanin, 1981):

$$\sigma_{\ln(a)} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} / \Delta} \quad \sigma_b = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} / \Delta} \quad (14)$$

No sentido de avaliar se a correlação entre as concentrações de atividade envolvidas é suficiente para que a Função de Correlação (*FC*) ajustada seja útil na caracterização do conjunto de dados, utiliza-se o coeficiente de correlação r para o ajuste efetuado, um número que varia na faixa $-1 \leq r \leq 1$ e constitui a medida mais importante do grau de correlação (Chatfield, 1978) entre duas grandezas quaisquer. O coeficiente de correlação r para o ajuste efetuado é dado por (Chatfield, 1978):

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N x_i y_i - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right) \cdot \left(\sum_{i=1}^N y_i\right)}{N}}{\sqrt{\left[\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N}\right] \cdot \left[\sum_{i=1}^N y_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N y_i\right)^2}{N}\right]}} \quad (15)$$

Considerando a dispersão inerente dos resultados das medidas devido a erros estatísticos, um coeficiente de correlação $r \geq 0,9$ é considerado ótimo e próximo da correlação ideal. Se $0,7 \leq r < 0,9$, a Função de Correlação (*FC*) ajustada ainda pode ser considerada aplicável sem verificações posteriores. Se $0,5 \leq r < 0,7$, torna-se necessário verificar se há diferenças sistemáticas no tratamento dos dados. Entretanto, se $r < 0,5$, não existe uma correlação real entre as concentrações de atividades e, nesse caso, a média aritmética dos valores de A_{RDM} medidos deve ser calculada e considerada como a concentração de atividade do RDM no rejeito radioativo (Noé *et al.*, 1998).

Neste trabalho, foi assumido $r \geq 0,6$ como condição para, na determinação de A_{RDM} , utilizar a Função de Correlação (*FC*) ajustada. A condição $r \geq 0,6$ para o coeficiente de correlação do ajuste tem sido adotada por vários países e recomendada pela AIEA como evidência de que existe uma correlação positiva significativa entre as concentrações de atividade do RDM e do RC correspondente (IAEA, 2009).

Matematicamente um mínimo de cinco pares de medidas pode ser suficiente para se avaliar a existência de uma Função de Correlação (*FC*) do modo como foi descrito. Porém, verifica-se empiricamente que uma correlação é muito instável quando baseada em poucos dados e, nessas circunstâncias, resultados adicionais podem mudar consideravelmente os parâmetros ajustados.

Portanto, como uma figura de mérito, um número total de 15 resultados foi considerado o limite inferior para a utilização de uma Função de Correlação (FC) significativa (Noé *et al.*, 1998).

Uma vez constatada, dentro dos limites descritos, a invariância de um Fator de Escala (FE) ou a existência de uma Função de Correlação (FC), ambos podem ser utilizados para reduzir o número de amostras a serem coletadas e analisadas no âmbito de programas dedicados à caracterização de rejeitos radioativos oriundos de instalações que utilizam a fissão de U e/ou Pu.

O presente trabalho buscou cumprir esse objetivo no que se refere aos principais rejeitos radioativos de média e baixa atividades gerados no reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP, constituídos por resinas de troca iônica e carvão ativado gastos.

2.6 Uso dos Fatores de Escala ou das Funções de Correlação

As resinas de troca iônica e o carvão ativado gastos, que se encontram armazenados no depósito da Gerência de Rejeitos Radioativos (GRR) do IPEN/CNEN-SP, passarão futuramente por tratamento para imobilização visando à deposição final.

Após esse tratamento, a medida do valor médio da concentração de atividade de cada um dos Radionuclídeos Chave (RCs) selecionados (^{60}Co e ^{137}Cs) será efetuada externamente à cada tambor empregando-se a técnica denominada varredura gama segmentada (*segmented gamma scanning*, SGS), conforme procedimento usual na caracterização de rejeitos radioativos gerados em reatores nucleares de potência (IAEA, 2007; IAEA, 2009).

O valor médio da concentração de atividade de ^{60}Co e de ^{137}Cs deverá então ser corrigido para o decaimento radioativo utilizando a equação (5). Em seguida, aplicar-se-ão os Fatores de Escala (FEs) ou as Funções de Correlação (FCs) com o objetivo de estimar as concentrações de atividade de cada Radionuclídeo de Difícil Medição (RDM) em cada tambor. Portanto, a estimativa do inventário de radionuclídeos terá como data de referência a data em que os rejeitos radioativos deram entrada no depósito da GRR do IPEN/CNEN-SP.

As principais etapas da aplicação da metodologia de Fatores de Escala no âmbito do presente trabalho são ilustradas na FIG. 7.

FIGURA 7 – Representação esquemática das principais etapas da aplicação da metodologia de Fatores de Escala com o objetivo de estimar o inventário de radionuclídeos em resinas de troca iônica e carvão ativado gastos oriundos do reator nuclear de pesquisa IEA-R1.

3 PROCEDIMENTOS RADIOQUÍMICOS

3.1 Procedimentos para determinação dos radionuclídeos emissores de raios-gama

Antes da realização das análises, aproximadamente cinco gramas de cada amostra de resina de troca iônica e de carvão ativado foram secas em estufa a 60 °C durante 24 horas (ou até peso constante) (Alcalá, 1997; Gresits e Tölgyesi, 2003). Em geral, utiliza-se a temperatura de 120 °C para secagem desses materiais (Lee *et al.*, 2011); porém, nessa temperatura, alguns radionuclídeos de interesse que são voláteis a baixas temperaturas, como ^{129}I e ^{99}Tc , poderão ser perdidos. Após a secagem, uma alíquota com massa de aproximadamente 2,5 gramas foi acondicionada em frasco de polipropileno com geometria calibrada para determinação, por espectrometria de raios-gama, da concentração de atividade dos radionuclídeos emissores de radiação gama.

Nas medidas realizadas para este trabalho, utilizou-se um sistema de espectrometria de raios-gama modelo GX4519 da Canberra Industries, contendo um detector de germânio hiperpuro (HPGe) coaxial cilíndrico com contato tipo P, que possui volume de 192,5 cm³ e janela de berílio com espessura de 0,5 mm. Esse detector HPGe apresenta resolução (FWHM) de 1,9 keV e eficiência relativa de 45% para o raio-gama de 1332,5 keV do ^{60}Co . O *software* GENIETM 2000 (Canberra Inc., 2003) foi utilizado para aquisição e tratamento dos dados.

Para a calibração em energia foram utilizadas fontes puntiformes de ^{152}Eu e de ^{210}Pb certificadas pela Amersham e fornecidas pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN-RJ). Na calibração em eficiência foram utilizadas soluções padrões desses mesmos radionuclídeos, da mesma procedência, com atividade total de 51,78 Bq de ^{152}Eu e 22,36 Bq de ^{210}Pb , adicionadas sobre resinas de troca iônica e carvão ativado isentos de radionuclídeos. Esses materiais foram colocados dentro de potes de acrílico com tampa, de 49 mm de diâmetro, em geometria idêntica àquela das amostras já secas a serem analisadas. O espectro de raios-gama resultante da medida de ^{152}Eu possui picos bem definidos desde 121,8 keV até 1408,0 keV, enquanto o espectro de raios-gama resultante da medida de ^{210}Pb apresenta um pico de 46,5 keV (Reus e Westmeier, 1983; Knoll, 1989), possibilitando assim a calibração

numa ampla faixa de energia e, consequentemente, a determinação da concentração de atividade dos radionuclídeos emissores de raios-gama em praticamente toda a faixa útil de análise do equipamento.

Para obtenção dos espectros de raios-gama das resinas de troca iônica e carvão ativado gastos, as respectivas amostras foram medidas próximo ao detector, porém algumas com atividades mais elevadas foram medidas a uma distância de 36 cm do detector e com eficiência calibrada para a geometria de contagem correspondente, de maneira que o tempo morto permanecesse em torno de 0,35%.

A concentração de atividade mínima detectável nas condições de medida tanto para as amostras de resina quanto de carvão ficou compreendida em um intervalo de 2 a 8 Bq/g para um tempo vivo de contagem de 3600 segundos e massa de 2 gramas. A validade da calibração em eficiência foi verificada utilizando-se as amostras de referência IAEA-135 (*Radionuclides in Irish Sediment*) e IAEA-373 (*Radionuclides in Grass*) (IAEA, 2000; IAEA, 2004b).

3.2 Procedimentos radioquímicos para determinação de RDMs

3.2.1 Dissolução das amostras para determinação de RDMs não voláteis

A manipulação (incluindo a dissolução) das amostras de rejeitos radioativos foi realizada por técnicos experientes, em laboratórios com capelas exclusivas, adotando-se a utilização de equipamentos de proteção individual adequados para evitar contaminação de pessoas e do local de trabalho.

Apenas reagentes com grau analítico foram empregados nas análises realizadas no âmbito dos procedimentos radioquímicos descritos neste trabalho.

Em todas as determinações, seja por medidas diretas com uso de espectrometria de raios-gama ou por separações radioquímicas para possibilitar medidas com uso de espectrometria de partículas alfa ou beta, foram realizadas análises de “brancos”, que consistem na determinação de amostras inertes de resina de troca iônica e de carvão ativado, adicionadas de carreadores e traçadores e analisadas seguindo os mesmos procedimentos empregados para as amostras. Os resultados das análises dos “brancos” geraram, para cada

radionuclídeo, os valores de fundo (*background*), os quais foram subtraídos daqueles encontrados nas amostras de rejeitos radioativos.

As alíquotas de resinas, com massas em torno de 1 a 2 gramas cada, foram retiradas do frasco após as medidas por espectrometria de raios-gama e pesadas diretamente em béqueres de politetrafluoretileno (PTFE).

A dissolução total das amostras de resinas foi efetuada com adições sucessivas de ácido nítrico (HNO_3) concentrado, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% e ácido perclórico (HClO_4) concentrado, em chapa elétrica a 250 – 300 °C, sempre evaporando após cada adição na seguinte sequência: a) duas vezes com 10 mL de HNO_3 + 5 mL de H_2O_2 ; b) uma vez com 10 mL de HNO_3 + 5 mL de HClO_4 ; c) uma vez com 10 mL de HNO_3 + 5 mL de H_2O_2 ou até a obtenção de sais brancos. Após o último procedimento de adição e secagem ter sido concluído, os sais foram dissolvidos e avolumados a 100 mL, em balão volumétrico, com ácido nítrico 8 mol/L, constituindo uma solução estoque da qual foram retiradas as alíquotas para análise de cada radionuclídeo, com exceção de ^3H e ^{14}C .

As alíquotas de carvão, com massas em torno de 2 gramas cada, foram pesadas em cadinhos de porcelana e, antes de serem dissolvidas, foram calcinadas progressivamente em forno mufla a 0,8 °C/minuto até alcançar 450 °C, sendo então mantidas nessa temperatura por 24 horas. Esse procedimento foi adotado com a finalidade de eliminar a maior parte da matéria orgânica e facilitar o processo de dissolução.

Após a calcinação, as amostras de carvão foram transferidas para béqueres de politetrafluoretileno (PTFE) e a seguir dissolvidas. O procedimento de dissolução foi similar ao adotado para as amostras de resinas, porém substituindo-se o ácido perclórico (HClO_4) pela mesma quantidade de ácido fluorídrico (HF) concentrado, uma vez que o carvão ativado contém sílica na composição. Também nesse caso, os sais brancos, obtidos como resultado da digestão química, foram dissolvidos com ácido nítrico 8 mol/L e o produto resultante transferido para balão volumétrico de 100 mL com ácido nítrico na mesma molaridade, constituindo uma solução estoque da qual foram retiradas as alíquotas para as medidas.

3.2.2 Determinação sequencial dos isótopos de U, Np, Pu, Am, Cm e do ^{90}Sr

Devido à complexidade química e à similaridade entre os elementos actínídeos (U e transurânicos), as determinações dos respectivos isótopos foram realizadas em conjunto e os procedimentos radioquímicos de separação foram estabelecidos mediante adequação e combinação de processos disponíveis na literatura especializada.

A partir da solução estoque em meio nítrico fortemente ácido (8 mol/L), retirou-se uma alíquota de 40 mL para a determinação dos radionuclídeos e o procedimento de separação adotado foi a cromatografia aniônica seguida da extração cromatográfica.

Na resina aniônica, a afinidade e o coeficiente de distribuição dependem do estado de oxidação dos elementos. Os elementos que formam nitrato-complexos e que ficam retidos em trocadores aniônicos a partir de soluções nítricas concentradas são: Th(IV), Pa(IV), Np(IV), Pu(IV), Pd(IV), Pd(II), Au(III), Re(VII) e Tc(VII). Assim, esses metais são facilmente separados dos elementos que não são adsorvidos, como Al(III), Fe(II e III), metais alcalinos, alcalinos terrosos, lantanídeos e actínídeos trivalentes (Seaborg e Loveland, 1990; Radchem, 2006).

Em ácido nítrico concentrado entre 6 e 10 mol/L, são formados complexos estáveis de Pu na forma de $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{-2}$ e de Np na forma de $[\text{Np}(\text{NO}_3)_6]^{-2}$, os quais serão adsorvidos pela resina aniônica.

Embora o estado de oxidação mais estável do Pu nessas condições seja o estado (IV), eventualmente pode ser formado o complexo $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_5]^{-2}$ que é apenas parcialmente adsorvido pela resina aniônica. Portanto, antes da percolação, é necessário ajustar esse estado de oxidação, o que envolve a redução de todas as valências do Pu para o estado trivalente usando-se sulfamato ferroso (0,1 mL de solução de nitrato ferroso a 5 g/L + 0,5 mL de ácido sulfâmico 1,5 mol/L) e ácido ascórbico (1,25 mL de solução 1,5 mol/L), seguida da adição do ácido nítrico contendo 2 – 3 gramas de nitrito de sódio para oxidar o Pu ao estado (IV) (Eichrom, 2006).

Os traçadores ^{232}U , ^{242}Pu e ^{243}Am com atividade total de 0,05 Bq, em conjunto com 1 mL de solução contendo 0,1 g/L de carreador de Sr estável, foram

adicionados à alíquota de 50 mL da solução estoque retirada para análise de radionuclídeos, visando monitorar respectivamente o rendimento químico dos isótopos ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{237}Np , ^{241}Am , $^{243+244}\text{Cm}$ e ^{90}Sr .

A determinação do ^{242}Pu foi realizada separadamente, partindo-se de uma nova alíquota (20 mL), já que esse isótopo foi utilizado como traçador para monitorar o rendimento químico dos isótopos de Pu. O traçador selecionado para a sua determinação foi o ^{236}Pu com atividade de 0,05 Bq e o procedimento analítico utilizado foi o mesmo que para os outros isótopos de Pu. O ^{236}Pu foi utilizado também na determinação do ^{237}Np , pois as energias cinéticas das partículas alfa emitidas pelos radionuclídeos ^{242}Pu e ^{237}Np são próximas (Taddei *et al.*, 2013a).

O ^{236}Pu é um radionuclídeo que poderia ser utilizado como traçador nesse procedimento radioquímico de separação sequencial, com a vantagem de possibilitar a determinação de todos os isótopos de Pu em uma única análise. Entretanto, apresenta as desvantagens de possuir meia-vida curta ($T_{1/2} = 2,85$ anos) e ter como produto de decaimento ^{232}U , radionuclídeo que é adicionado à amostra no início do procedimento para determinar o rendimento químico dos isótopos de U (Holm, 1984).

Após o ajuste do estado de oxidação e a adição dos traçadores, a amostra foi percolada pela coluna aniônica (resina Dowex[®] 1 x 8, da Sigma Aldrich Inc.) previamente condicionada em HNO_3 8 mol/L, tendo sido a coluna lavada com ácido nessa mesma molaridade para retirar os isótopos de U, Am, Cm e Sr, além de interferentes que seguiram para o efluente. O meio nítrico da coluna foi mudado para meio clorídrico mediante percolação de HCl 9 mol/L e o efluente dessa etapa foi adicionado ao efluente anterior.

Para uma remoção rápida do Pu e do Np adsorvidos na resina, o Pu (IV) e o Np (IV) devem ser liberados do complexo nitrato, o que é alcançado pela adição de um agente que forma com o Pu e o Np um complexo neutro ou catiônico mais estável que o complexo de nitrato. O uso de ácidos diluídos com um agente redutor permite uma eluição rápida e quantitativa desses elementos (Korkisch, 1969; Korkisch, 1989; ASTM, 2010). Assim, essa eluição foi realizada com a adição de 0,5 gramas de cloridrato de hidroxilamina no topo da resina, seguida da adição de 30 mL de HCl 0,05 mol/L.

A fração eluída foi evaporada, dissolvida com HNO_3 1 mol/L e avolumada para balão de 25 mL com água deionizada, da qual se retirou uma alíquota de 10 mL para determinação do ^{241}Pu e outra, também de 10 mL, para determinação dos isótopos de Pu que decaem predominantemente por emissão de partícula alfa.

A alíquota de 10 mL para determinação dos radionuclídeos emissores de partículas alfa foi evaporada e os sais foram dissolvidos na solução eletrolítica para eletrodeposição e posterior medida por espectrometria de partículas alfa.

A solução eletrolítica, constituída por sulfato de amônio 0,8 mol/L, foi adicionada à amostra e o pH foi cuidadosamente ajustado em 2 – 3 com H_2SO_4 e NH_4OH , utilizando como indicador o azul de timol. A eletrodeposição foi efetuada a uma corrente constante de 1,2 A e tensão entre 5 e 10 V durante 90 minutos (Talvitie, 1972; Bajo e Eikenberg, 1999) em células de acrílico, com anodo de platina e base de latão para o contato elétrico. O catodo, constituído de plaqueta de prata de 2,5 cm de diâmetro onde os radionuclídeos foram depositados, foi encaixado na base metálica e esta rosqueada na célula de acrílico.

Uma vez completado o processo de eletrodeposição, iniciou-se a medida de concentração de atividade por espectrometria de partículas alfa. O equipamento utilizado para essa medida foi um espectrômetro modelo Alpha Analyst da Canberra Industries, com detectores de barreira de superfície PIPS (*passivated implanted planar silicon*) de 450 mm² de área ativa, 18 keV (FWHM) de resolução, eficiência de contagem de 17 a 19% para uma distância fonte-detector de 0,5 cm e calibrado para a faixa de energia entre 3 e 10 MeV. Para a calibração em eficiência e em energia utilizou-se uma fonte eletrodepositada contendo ^{234}U , ^{238}U , ^{239}Pu e ^{241}Am certificada pela Eckert & Ziegler Analytics Inc., sendo que para a aquisição e tratamento dos dados foi utilizado o *software* GENIE™ 2000 (Canberra Inc., 2003).

A alíquota de 10 mL retirada para a determinação do ^{241}Pu foi transferida e evaporada dentro do próprio frasco (*vial*) de contagem e os sais foram dissolvidos com 1 mL de HNO_3 0,1 mol/L.

O ^{241}Pu foi analisado quantitativamente por cintilação em meio líquido (*liquid scintillation counting*, LSC) após a adição de 15 mL do coquetel de cintilação Ultima-Gold AB® e contado por 18000 segundos num contador automático de cintilação, marca HIDEX modelo 300SL, com *software* para

aquisição e processamento de dados MikroWin Hidex 2000. Esse equipamento possui uma configuração que utiliza o método designado como TDCR (*triple-to-double coincidence ratio*) para correção automática de *quenching* e discriminador de energia para emissões de partículas alfa e beta com contagem simultânea.

Em decorrência da indisponibilidade de um padrão de ^{241}Pu , a eficiência de detecção do contador foi determinada por meio de um padrão de ^3H , uma vez que as energias cinéticas máximas das partículas beta emitidas são muito próximas (18,60 keV para o ^3H e 20,81 keV para o ^{241}Pu) e são medidas nos mesmos canais de partículas beta (Ikäheimonen, 2000; Payne *et al.*, 2008).

A concentração de atividade de ^{241}Pu foi calculada de acordo com a seguinte equação (Paatero *et al.*, 1994):

$$A_1 = \frac{A_2 R_1 100\%}{\varepsilon R_2 \alpha m 60} \quad (16)$$

onde A_1 é a concentração de atividade de ^{241}Pu na amostra (Bq/g), A_2 é a atividade do traçador de ^{242}Pu adicionado (dpm), R_1 é a taxa de contagem líquida (cpm) de ^{241}Pu por cintilação em meio líquido, ε é a eficiência de detecção das partículas beta emitidas pelo ^{241}Pu (%), R_2 é a taxa de contagem líquida total das partículas alfa (cpm) por cintilação em meio líquido, α é a razão entre a contagem de partículas alfa emitidas pelo ^{242}Pu e a contagem total de partículas alfa medida no espectrômetro alfa e m é a massa da amostra (gramas). Em seguida, foi efetuada a correção de decaimento utilizando a equação (5).

O efluente da coluna aniônica da etapa anterior, que contém os isótopos de U, Am, Cm e Sr, foi evaporado e os sais dissolvidos em 20 mL de HNO_3 3 mol/L. Para a separação seletiva dos isótopos desses elementos, foram empregadas colunas cromatográficas UTEVA, TRU-Spec e Sr-Spec conectadas uma após a outra na etapa de percolação e desconectadas na etapa de eluição (Horwitz *et al.*, 1995; Rodríguez *et al.*, 1997; Tavcar *et al.*, 2006; Maxwell III e Culligan, 2006; Maxwell III e Faison, 2007; Osváth *et al.*, 2009).

Após a percolação da amostra, a coluna foi lavada com 3 porções, de 5 mL cada, de HNO_3 3 mol/L, para eliminar interferentes e facilitar a percolação. A seguir, as colunas foram desconectadas e o U retido na coluna UTEVA foi eluído com 15 mL de HCl 0,1 mol/L, enquanto o Am e o Cm retidos juntos na coluna TRU-Spec foram eluídos com 15 mL de HNO_3 0,05 mol/L.

As frações eluídas contendo U, Am e Cm foram evaporadas, retomadas na solução de eletrodeposição e eletrodepositadas em plaquetas nas mesmas condições empregadas na eletrodeposição de Pu e de Np. As medidas das concentrações de atividade dos isótopos desses elementos foram realizadas no espectrômetro modelo Alpha Analyst da Canberra Industries descrito anteriormente.

A discriminação das partículas alfa emitidas por ^{235}U e ^{236}U foi possível, não obstante a pequena diferença entre as respectivas energias cinéticas (Pöllänen *et al.*, 2003). Entretanto, as concentrações de atividades de ^{239}Pu e de ^{240}Pu foram expressadas em conjunto devido ao fato desses isótopos emitirem partículas alfa com energias cinéticas tão próximas que se torna impossível distingui-las por espectrometria de partículas alfa (Spry *et al.*, 1999; Remeikis *et al.*, 2009; Taddei *et al.*, 2013a). Sobreposição semelhante foi observada entre as energias cinéticas das partículas alfa emitidas por ^{243}Cm e ^{244}Cm .

Embora não seja possível discriminar os isótopos ^{243}Cm e ^{244}Cm utilizando espectrometria de partículas alfa (Remeikis *et al.*, 2009), ao se relatar resultados de medidas da concentração de atividade desses isótopos de Cm efetuadas em rejeitos radioativos, frequentemente apenas ^{244}Cm é mencionado (Gascón *et al.*, 1994; Rodríguez *et al.*, 1997; Taddei *et al.*, 2013a). Isto se deve ao fato de ^{244}Cm ser sempre muito mais abundante que ^{243}Cm em combustíveis nucleares gastos (Culbreth *et al.*, 2002). Em termos de concentração de atividade, esse predomínio é ainda mais acentuado, pois ^{243}Cm possui meia-vida 57% maior que ^{244}Cm (ver TAB. 7).

O último radionuclídeo a ser separado mediante esse procedimento radioquímico sequencial apresenta uma característica bastante peculiar. Conforme citado anteriormente, ^{90}Sr é um RDM com meia-vida longa ($T_{1/2} = 28,6$ anos) que decai por emissão de partícula beta com energia cinética máxima de 546 keV. O decaimento do ^{90}Sr gera ^{90}Y , que possui meia-vida curta ($T_{1/2} = 2,67$ dias) e decai por emissão de partícula beta com energia cinética máxima muito elevada (2270 keV).

Portanto, para eliminar o ^{90}Y presente inicialmente, a coluna Sr-spec foi lavada com 3 porções, de 5 mL cada, de HNO_3 8 mol/L e o Sr foi eluído com 15 mL de HNO_3 0,05 mol/L. A seguir, o Sr presente no efluente foi precipitado mediante adição de 0,3 gramas de ácido oxálico e o pH foi ajustado para 9 – 10

com NH_4OH concentrado. O precipitado obtido foi filtrado utilizando filtros de polipropileno com $0,1 \mu\text{m}$ de porosidade e 2,5 cm de diâmetro (fabricados pela Pall Corporation) e seco sob lâmpada para determinação do rendimento químico por gravimetria, baseada na concentração da solução padrão do carreador de Sr estável adicionado no início da determinação (Rodríguez *et al.*, 1996; Moreno *et al.*, 1997; Chobola *et al.*, 2006). O filtro com o precipitado foi então introduzido diretamente num frasco (*vial*) de cintilação. Em seguida, o precipitado foi dissolvido com 1 mL de HNO_3 0,1 mol/L, misturado com 15 mL do coquetel de cintilação UltimaGold AB[®] e as contagens foram adquiridas por cintilação em meio líquido (*liquid scintillation counting*, LSC) durante 18.000 segundos (Tavcar *et al.*, 2006; Radchem; 2006).

A determinação da concentração de atividade do ^{90}Sr foi realizada usando o denominado procedimento de dupla janela energética, que permite a determinação do ^{90}Sr sem esperar até que o equilíbrio secular (Meyerhof, 1989) entre ^{90}Sr e ^{90}Y seja alcançado. Esse procedimento é descrito a seguir.

No espectro de partículas beta resultante da medida do ^{90}Sr por cintilação em meio líquido (*liquid scintillation counting*, LSC), observou-se duas regiões que se sobrepunham. A primeira região, designada por janela A e situada no início do espectro (canais 25 a 250), incluía a totalidade do espectro do ^{90}Sr e também a faixa de baixa energia do espectro de ^{90}Y , enquanto a segunda região, designada por janela B e situada mais além no espectro (canais 250 a 10000), incluía a faixa de alta energia do espectro de ^{90}Y . Para determinar a concentração de atividade do ^{90}Sr , foi necessário subtrair a contribuição do ^{90}Y na região A, usando a quantidade do ^{90}Y registrada na região B e a medida da razão entre as quantidades do ^{90}Y registradas na região A e na região B.

Convém destacar que nessa determinação utilizou-se o número líquido de contagens em cada região do espectro, que é dado pelo número total de contagens obtido na medida da amostra menos o número de contagens de fundo obtido na medida do respectivo “branco”, conforme descrito anteriormente. Em seguida, a concentração de atividade do ^{90}Sr foi calculada por intermédio da seguinte equação:

$$A_{90} = \frac{(L_A - f_Y \cdot L_B)}{T m \epsilon_{\text{Sr}} r_{\text{Sr}}} \quad (17)$$

onde A_{90} é a concentração de atividade de ^{90}Sr na amostra (Bq/g), L_A é o número líquido de contagens na região A do espectro (canais 25 a 250), L_B é o número líquido de contagens na região B do espectro (canais 250 a 10000), f_Y é o fator de sobreposição entre a região A e a região B do espectro (que leva em conta a contribuição do ^{90}Y na janela do ^{90}Sr), T é o tempo total de contagem da medida (s), m é a massa da amostra (gramas), ε_{Sr} é a eficiência geral de detecção para o ^{90}Sr e r_{Sr} é o rendimento químico do traçador de Sr estável. O resultado foi corrigido utilizando a equação (5) para levar em conta o decaimento.

A eficiência ε_{Sr} e o fator de sobreposição f_Y foram obtidos a partir de uma medida de calibração realizada independentemente, empregando-se uma solução padrão certificada na qual o Sr foi separado do Y mediante uso da resina cromatográfica Sr-spec e, a seguir, medindo-se por cintilação em meio líquido (*liquid scintillation counting*, LSC) as frações separadas dos dois radionuclídeos. O fator de sobreposição que leva em conta a contribuição do ^{90}Y na janela do ^{90}Sr foi calculado por intermédio da seguinte equação:

$$f_Y = \frac{L_{YA}}{L_{YB}} \quad (18)$$

onde L_{YA} é o número líquido de contagens da fração do ^{90}Y na janela A e L_{YB} é o número líquido de contagens da fração do ^{90}Y na janela B. Por sua vez, a eficiência geral de detecção para o ^{90}Sr foi calculada por intermédio da seguinte equação:

$$\varepsilon_{\text{Sr}} = \frac{(L_A^* - f_Y \cdot L_B^*)}{A_0 T r_{\text{Sr}}^*} \cdot e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot t_c} \quad (19)$$

onde L_A^* é o número líquido de contagens para a fração do ^{90}Sr na janela A, L_B^* é o número líquido de contagens para a fração do ^{90}Sr na janela B, T é o tempo total de contagem da medida de calibração (s), r_{Sr}^* é o rendimento químico do traçador de Sr estável na medida de calibração, A_0 é a atividade de ^{90}Sr adicionada a partir da solução padrão certificada considerando a data de referência desta (Bq), $T_{1/2}$ é a meia-vida do ^{90}Sr (s) e t_c é o intervalo de tempo decorrido entre a data de referência da solução padrão certificada e o instante de início da medida de calibração (s).

A concentração de atividade mínima detectável dos radionuclídeos emissores de partícula alfa foi de 0,002 Bq/g para um tempo de contagem de 200000 segundos. Essa mesma atividade mínima resultou igual a 1 Bq/g para o ^{241}Pu e a 0,5 Bq/g para o ^{90}Sr , ambos para um tempo de contagem de 18000 segundos.

Os rendimentos químicos dos traçadores utilizados variaram de 62 a 85% para Sr estável, de 75 a 99% para U, de 60 a 95% para Np/Pu e de 45 a 85% para Am/Cm.

O fluxograma da determinação sequencial dos isótopos de U, Np, Pu, Am, Cm e do ^{90}Sr é mostrado na FIG. 8. A exemplo dos radionuclídeos ^{241}Pu e ^{90}Sr mencionados anteriormente, todos os demais radionuclídeos determinados nesse procedimento de separação sequencial tiveram as respectivas concentrações de atividade corrigidas para o decaimento utilizando a equação (5).

FIGURA 8 – Fluxograma da determinação sequencial dos isótopos de U, Np, Pu, Am, Cm e do ^{90}Sr .

3.2.3 Determinação de ^{55}Fe , ^{59}Ni e ^{63}Ni

Devido à dificuldade de identificar radionuclídeos a partir do espectro beta contínuo e à impossibilidade de analisar diretamente por espectrometria de raios-gama os radionuclídeos emissores de elétrons Auger e de raios-X com energias muito baixas, torna-se necessário separar completamente ^{55}Fe , ^{59}Ni e ^{63}Ni da matriz de rejeito radioativo e dos outros emissores de partícula beta antes da realização das medidas (Kaye *et al.*, 1994; Niese e Boden, 1995; Navarrete *et al.*, 1995; Gresits e Tölgyesi, 2003; Hou *et al.*, 2005; Warwick e Croudace, 2006; Fišera e Šebesta, 2010; Roskopfová *et al.*, 2011).

Os procedimentos utilizados para a separação de Ni consistem principalmente na precipitação com dimetilglioxima (DMG). Nesse procedimento, Ni é precipitado em uma solução amoniacal como um composto complexo de cor púrpura com fórmula molecular $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$, designado como Ni-DMG. Tendo em vista que poucos metais formam compostos complexos com DMG, Ni é separado seletivamente de outros elementos químicos por intermédio desse procedimento (Lehto e Hou, 2011).

A quelação, a cromatografia aniônica e a precipitação com amônio também são usadas na separação de Ni. Entretanto, a utilização somente desses procedimentos é insuficiente para separar os isótopos radioativos de Ni dos radionuclídeos interferentes, tais como isótopos radioativos de Cs, Sr e lantanídeos. A separação eficiente de isótopos radioativos de Ni requer a combinação de vários procedimentos radioquímicos.

Na separação do Fe, é comum utilizar o procedimento de cromatografia de troca iônica combinada com extração por solventes como acetato de etila, metilisobutilcetona ou éter isopropílico (Lehto e Hou, 2011).

No presente trabalho, empregou-se um procedimento sequencial para determinação de Ni e Fe, baseado na precipitação inicial com hidróxidos seguido da cromatografia aniônica para separar Ni de Fe e na extração cromatográfica com colunas impregnadas com DMG para purificação de Ni (Taddei *et al.*, 2013b; Taddei *et al.*, 2013c).

Assim, tomou-se uma alíquota de 30 mL da solução estoque num tubo de centrífuga de 70 mL à qual foram adicionados os carregadores estáveis, que consistiram em 4 mL de solução padrão de 1000 mg/L de Fe e 2 mL de solução

padrão de 1000 mg/L de Ni, ambas provenientes do *National Institute of Standard and Technology* (NIST) dos EUA. O pH foi ajustado para 9 com NaOH onde ocorreu a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Após a separação por filtração, esse precipitado foi dissolvido com 5 mL de HCl 9 mol/L e percolado em uma coluna de troca aniônica (resina Dowex[®] 1 x 4, da Sigma Aldrich Inc.) com 0,8 cm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento, previamente condicionada com 20 mL de HCl 9 mol/L, na qual Fe^{+3} é retido enquanto Ni^{+3} juntamente com Sr^{+2} e Cs^{+} passam para o efluente (Hou *et al.*, 2005). A coluna foi lavada com 40 mL de HCl 9 mol/L e este efluente foi juntado ao anterior que contém Ni. A seguir, lavou-se a coluna com 30 mL de HCl 4 mol/L para eliminar Co^{+2} . O conteúdo de Fe foi então eluído da coluna com 30 mL de HCl 0,5 mol/L.

Para fins de comparação entre métodos de medida distintos, no âmbito do presente trabalho decidiu-se determinar a concentração de atividade de ^{55}Fe por intermédio tanto de espectrometria de fótons de baixa energia utilizando um detector de germânio hiperpuro adequado (*Low Energy Germanium Detector*, *LEGe Detector*) quanto de cintilação em meio líquido (*liquid scintillation counting*, *LSC*) (Taddei *et al.*, 2013b). Dessa forma, o eluato contendo Fe foi coletado em um béquer de 100 mL, onde o pH foi ajustado para 9 com NH_4OH concentrado e ocorreu a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Assim que o precipitado decantou completamente, removeu-se o sobrenadante com cuidado e o sólido foi filtrado à vácuo utilizando um filtro de acetato de celulose com 0,45 μm de porosidade e 4,7 cm de diâmetro (fabricado pela Sartorius Stedim Biotech GmbH). Em seguida, utilizou-se uma pinça para posicionar cuidadosamente o filtro no lado externo de uma placa de Petri de maneira a obter uma centralização precisa, secando-o logo depois durante 4 horas sob uma lâmpada. Todas as bordas foram fixadas de tal forma que o filtro permaneceu em um suporte coberto com um filme fino de PVC. Esse procedimento conferiu ao precipitado uma superfície plana.

Consolidado sob esse formato, o precipitado foi posicionado em um suporte de contagem e a concentração de atividade de ^{55}Fe foi medida utilizando um detector de germânio hiperpuro para fótons de baixa energia (*Low Energy Germanium Detector*, *LEGe Detector*) modelo GL2020R, da Canberra Industries, o qual possui área de detecção de 20 cm^2 , espessura de 2 cm e janela com espessura total de 0,5 mm feita de fibra de carbono impregnada com resina epóxi. O *software* GENIE[™] 2000 foi utilizado para aquisição de espectros de raios-X,

assim como para identificar e analisar os picos existentes nesses espectros. Os *softwares* ISOCS (*In Situ Object Calibration*) e LabSOCS (*Laboratory Sourceless Object Calibration*) foram utilizados para realizar a calibração em eficiência, empregando um padrão de ^{55}Fe precipitado na mesma geometria da amostra. Todos os *softwares* mencionados são da Canberra Industries. Em decorrência da baixa energia dos raios-X, foi necessário empregar um padrão de ^{55}Fe para descontar os efeitos da auto-atenuação elevada na amostra e da atenuação causada pelo filme fino de PVC. Mediu-se o número de contagens sob o pico de 5,9 keV durante 18.000 segundos. A eficiência do detector LEGe para a energia de 5,9 keV e na geometria de contagem utilizada foi de 9,72%, enquanto o coeficiente de auto-atenuação resultou igual a 0,526. A concentração de atividade mínima detectável, calculada (Currie, 1968; Hou *et al.*, 2005) para a massa de 0,9 gramas da amostra, foi de 0,5 Bq/g.

Encerradas as medidas com o detector LEGe, o filtro contendo o precipitado foi removido do suporte de contagem e colocado em um béquer de 100 mL contendo 20 mL de HCl 0,5 mol/L. O precipitado foi dissolvido e o filtro foi removido do béquer com uma pinça. A solução foi evaporada e os sais remanescentes foram dissolvidos com 2 mL de H_3PO_4 1 mol/L para produzir uma solução incolor adequada para medida por cintilação em meio líquido (*liquid scintillation counting*, LSC) (Warwick e Croudace, 2006). Uma alíquota de 0,1 mL foi retirada para determinação de Fe estável empregando um equipamento de espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, ICP-OES), marca Varian, modelo Liberty RL sequencial. A fração restante da solução foi misturada com 15 mL do coquetel de cintilação Ultima-Gold AB[®] (PerkinElmer Inc., Packard BioScience B.V.). A determinação do ^{55}Fe foi realizada no equipamento de cintilação em meio líquido HIDEX, num tempo de contagem de 1800 segundos, nos canais 5 a 450 (Hou *et al.*, 2005), para detectar os principais elétrons Auger emitidos por esse radionuclídeo que possuem energia de 5,2 keV e intensidade absoluta de 60% (Lehto e Hou, 2011). O valor médio da eficiência medida com padrão de ^{55}Fe resultou igual a 42% e a concentração de atividade mínima detectável, calculada (Currie, 1968; Hou *et al.*, 2005) para a massa de 0,1 gramas da amostra, foi de 0,021 Bq/g.

Os resultados para a concentração de atividade de ^{55}Fe nas amostras de rejeitos radioativos analisadas, obtidos por intermédio de ambos os métodos de medida descritos, apresentaram concordância notável dentro das incertezas experimentais (Taddei *et al.*, 2013b).

O Ni contido no efluente da coluna de resina de troca aniônica foi evaporado e os sais dissolvidos com 2 mL de HCl 1 mol/L e 2 mL de solução de citrato de amônio 1 mol/L, tendo sido o pH ajustado lentamente a 8 – 9 com NH_4OH concentrado. A função do citrato de amônio consiste em impedir que precipitados constituídos por hidróxidos de metais como Fe, Cr e Eu se formem na coluna, bloqueiem-na e dificultem o processo de separação.

A solução foi percolada em uma coluna cromatográfica (resina Ni, da Eichrom Technologies Inc.), contendo um suporte polimérico impregnado com DMG, lavada com 20 mL de solução de citrato de amônio 0,2 mol/L a pH 8 para eliminar os radionuclídeos interferentes e o efluente foi descartado. O Ni foi eluído da coluna com 10 mL de HNO_3 3 mol/L, diluído a 50 mL com água deionizada e o pH ajustado para 9 com NH_4OH concentrado, ocorrendo a precipitação do composto Ni-DMG. Esse precipitado foi filtrado cuidadosamente utilizando filtro de acetato de celulose com 0,45 μm de porosidade e 4,7 cm de diâmetro (fabricado pela Sartorius Stedim Biotech GmbH) que, após secagem durante 24 horas à vácuo, foi encaminhado para a medida da concentração de atividade de ^{59}Ni .

A concentração de atividade de ^{59}Ni (Gresits e Tölgyesi, 2003; Fišera e Šebesta, 2010) foi medida utilizando exatamente o mesmo detector de germânio hiperpuro para fótons de baixa energia (*Low Energy Germanium Detector*, LEGe *Detector*), bem como os mesmos *softwares* descritos anteriormente e que haviam sido empregados para medir a concentração de atividade de ^{55}Fe . A resolução (FWHM) para o pico correspondente ao raio-X de 6,9 keV foi de 0,306 keV.

Em decorrência de não haver uma fonte de calibração de ^{59}Ni disponível, os resultados das medidas foram confirmados mediante uso de ^{55}Fe de uma solução padrão que foi precipitado na mesma geometria das amostras, uma vez que a diferença entre as eficiências de detecção para os raios-X de 5,9 keV (^{55}Fe) e de 6,9 keV (^{59}Ni) é pequena (Gresits e Tölgyesi, 2003). Uma eficiência média de 11,5% foi medida para a energia de 5,9 keV e como o tempo total de contagem totalizou entre 7200 e 18000 segundos, a concentração de atividade mínima detectável, calculada (Currie, 1968; Hou *et al.*, 2005) para a

massa de 1 grama da amostra e o tempo de contagem mais longo, foi de 0,57 Bq/g.

Após a determinação da concentração de atividade de ^{59}Ni , o precipitado foi dissolvido com 10 mL de HNO_3 3 mol/L e a solução foi evaporada quase até a secura em temperatura menor que 80 °C para evitar a perda de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, composto cujo ponto de ebulição é igual a 137 °C (Kaye *et al.*, 1994; Hou *et al.*, 2005). Os sais resultantes da evaporação foram dissolvidos com 2 mL de HNO_3 0,1 mol/L e uma alíquota de 0,1 mL foi retirada para determinação do rendimento químico do Ni empregando espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, ICP-OES). Ao restante da solução foram adicionados 15 mL do coquetel de cintilação Ultima-Gold ABTM e a concentração de atividade de ^{63}Ni foi determinada por cintilação em meio líquido (*liquid scintillation counting*, LSC) nos canais 5 a 600 durante 1800 segundos. Uma eficiência média de 70% foi medida para a cintilação em meio líquido utilizando uma solução padrão de ^{63}Ni , de maneira que a concentração de atividade mínima detectável calculada (Currie, 1968; Hou *et al.*, 2005) para a massa de 1 grama da amostra resultou igual a 5,5 Bq/g.

Durante as medidas da concentração de atividade de ^{63}Ni por cintilação em meio líquido, há uma sobreposição entre o espectro beta desse radionuclídeo e o espectro de elétrons Auger do ^{59}Ni . Entretanto, uma vez que a razão entre as concentrações de atividades de ^{63}Ni e ^{59}Ni em materiais é aproximadamente igual a 130 até 5 anos após a irradiação (Niese e Boden, 1995; Taddei *et al.*, 2013c) e igual a 100 decorridos 30 anos após a irradiação (Hou *et al.*, 2005), a interferência decorrente dessa sobreposição é muito pequena e foi corrigida excluindo os canais de mais baixa energia no espectro beta do ^{63}Ni . Essa correção se justifica pelo fato dos elétrons Auger mais intensos emitidos pelo ^{59}Ni terem energias na faixa de 5,8 a 7,7 keV (Galán, 2010), consideravelmente abaixo da energia cinética máxima da partícula beta emitida pelo ^{63}Ni (67 keV) (Knoll, 1989; Kaye *et al.*, 1994; Firestone e Shirley, 1996a).

As soluções padrões de ^{55}Fe e ^{63}Ni , empregadas para determinação da eficiência desse procedimento, foram fornecidas pela Amersham Bioscience e calibradas no Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes (LNMRI).

Os rendimentos químicos dos traçadores estáveis utilizados variaram de 64 a 99% para Fe e de 40 a 97% para Ni.

A FIG. 9 apresenta o diagrama do processo de separação e medida de ^{55}Fe , ^{59}Ni e ^{63}Ni . A correção de decaimento para as concentrações de atividade desses radionuclídeos foi efetuada utilizando a equação (5).

FIGURA 9 – Fluxograma das etapas do processo de separação e medida de ^{55}Fe , ^{59}Ni e ^{63}Ni .

3.2.4 Determinação de ^3H e ^{14}C

Os radionuclídeos ^3H e ^{14}C existem em pequena quantidade na natureza, sendo produzidos continuamente quando nêutrons gerados pelos raios cósmicos interagem com o N_2 atmosférico (Choppin e Rydberg, 1980; IAEA, 2004a; Yim e Caron, 2006). Entretanto, ambos são produzidos também em reatores nucleares e estão presentes nos rejeitos radioativos em concentrações que demandam cuidados (EPRI, 2003; IAEA, 2004a; IAEA, 2009).

Tanto ^3H quanto ^{14}C são radionuclídeos cujo decaimento beta não é acompanhado pela emissão de raios-gama e, por conseguinte, são considerados Radionuclídeos de Difícil Medição (RDMs). Portanto, para determinar a concentração de atividade desses dois RDMs, é necessário decompor a amostra que os contém, visando separar um radionuclídeo do outro, bem como separar ambos da matriz de rejeito radioativo e dos demais radionuclídeos interferentes.

O procedimento por combustão é o mais utilizado para decomposição das amostras e determinação de ^3H e de ^{14}C (Berg e Fonnesbeck, 2001; Magnusson *et al.*, 2008). Nesse procedimento, a amostra é misturada com oxidante e catalisador, como V_2O_5 ou CuO , e aquecida a temperaturas entre 700 e 800 °C em forno tubular com a passagem de N_2 puro através do tubo para arraste dos elementos. O processo demanda 4 a 6 horas para se completar (Hou, 2005).

Equipamentos específicos para oxidação de amostras e posterior determinação simultânea da concentração de atividade de ^3H e de ^{14}C por cintilação em meio líquido foram desenvolvidos e comercializados, sendo baseados na combustão da amostra em ambiente oxidante. A maior vantagem desses equipamentos provém do fato de que o procedimento por combustão é o único que permite separar ^3H e ^{14}C antes das contagens, evitando assim a ocorrência de erros analíticos em amostras que contêm ambos radionuclídeos.

No presente trabalho, foi utilizado um equipamento automático de combustão de amostra e separação de ^3H e ^{14}C adquirido da PerkinElmer Life and Analytical Sciences, modelo Sample Oxidizer 307, que oxida a amostra e separa esses radionuclídeos em frascos (*vials*) de contagem distintos (PerkinElmer Inc., 2003).

Para facilitar o processo de combustão, alíquotas de aproximadamente 0,2 gramas das amostras úmidas de resinas ou de carvão são misturadas com um material combustível (pó de celulose) e queimadas a temperaturas entre 1000 e 1200 °C. A combustão da amostra é realizada num fluxo contínuo de O_2 puro, formando água e dióxido de carbono.

Devido às elevadas temperaturas durante a combustão, a água tritiada se transforma em vapor que passa pelo condensador e, depois de condensada, é coletada em um frasco (*vial*) de contagem específico, no qual o reagente Monophase[®] S é automaticamente adicionado. Cada uma das amostras assim obtidas foi medida no equipamento de cintilação em meio líquido durante 3600

segundos, de maneira que a concentração de atividade mínima detectável, calculada (Currie, 1968; Hou *et al.*, 2005) para a massa de 1 grama da amostra, resultou igual a 0,1 Bq/g.

Durante a combustão, todo o carbono é oxidado a dióxido de carbono, que passa através do sistema coletor de ^3H e depois pelo sistema coletor de ^{14}C . O dióxido de carbono é retido em uma coluna com o absorvente Carbosorb[®] E (2-metoxi-etilamina), formando carbamatos. Os carbamatos assim formados são encaminhados para o frasco (vial) de contagem específico de ^{14}C , no qual 15 mL do coquetel Permafluor[®] E, que atua também como reagente de lavagem, são adicionados. Cada uma das amostras assim obtidas foi medida no equipamento de cintilação em meio líquido durante 3600 segundos, de maneira que a concentração de atividade mínima detectável, calculada (Currie, 1968; Hou *et al.*, 2005) para a massa de 1 grama da amostra, resultou igual a 0,5 Bq/g.

A FIG. 10 apresenta um esquema do equipamento PerkinElmer Oxidizer, modelo Sample Oxidizer 307 (PerkinElmer Inc., 2003). As correções de decaimento para as concentrações de atividade de ^3H e de ^{14}C foram efetuadas utilizando a equação (5).

FIGURA 10 – Esquema do equipamento Sample Oxidizer 307 (PerkinElmer Inc., 2003) usado para medir as concentrações de atividade de ^3H e de ^{14}C pelo procedimento de combustão seguido de cintilação em meio líquido.

3.2.5 Determinação de ^{108m}Ag

O radionuclídeo ^{108m}Ag é um produto de ativação que resulta da irradiação da liga de Ag-In-Cd utilizada nas barras de controle e segurança do reator nuclear de pesquisa IEA-R1, sendo liberado para a água refrigerante do reator quando há alguma descontinuidade no fino revestimento de Ni dessas barras.

As referências bibliográficas antigas consideravam a meia-vida do radionuclídeo ^{108m}Ag como sendo igual a 127 anos (Reus e Westmeier, 1983), sendo mais recentemente corrigida para $T_{1/2} = 418$ anos (Firestone e Shirley, 1996a). Esse radionuclídeo emite raios-gama com energias de 433,9 keV, 614,4 keV e 722,9 keV, todos com intensidades absolutas de aproximadamente 90% (Reus e Westmeier, 1983; Firestone e Shirley, 1996a).

Mesmo emitindo fótons com energias e intensidades absolutas elevadas, a determinação direta de ^{108m}Ag não é possível devido às baixas atividades que apresenta em rejeitos radioativos, enquadrando-se, portanto, como um RDM que necessita previamente de separação radioquímica da matriz de rejeito radioativo para que a medida da concentração de atividade possa ser efetuada.

Não obstante apresentar atividade pequena em relação à atividade total dos rejeitos radioativos, a determinação precisa de ^{108m}Ag é considerada importante para o gerenciamento adequado desses rejeitos (Lepel *et al.*, 1995; Bihari *et al.*, 2010).

O procedimento usado na determinação de ^{108m}Ag foi a co-precipitação com cloreto de prata (AgCl) pela adição de nitrato de prata (AgNO_3) em solução clorídrica (Kolthoff *et al.*, 1969).

Para a determinação, retirou-se uma alíquota de 20 mL da solução estoque, adicionou-se 1 mL de uma solução do carreador AgNO_3 0,1 N e 1 mL de HCl concentrado. O precipitado formado foi filtrado em filtro de acetato de celulose com 0,45 μm de porosidade e 4,5 cm de diâmetro. Esse filtro foi seco em estufa à vácuo a 60 °C durante 2 horas e o rendimento químico foi determinado gravimetricamente.

Após a determinação do rendimento químico (que resultou $\geq 95\%$), o filtro contendo o precipitado foi envolvido em um filme fino de PVC e medido por espectrometria de raios-gama com duração de 30000 segundos de tempo vivo. A concentração de atividade mínima detectável, calculada (Currie, 1968; Hou *et al.*, 2005) para a massa de 1 grama da amostra, resultou igual a 0,17 Bq/g.

A concentração de atividade de ^{108m}Ag foi calculada por intermédio da equação (4), com a respectiva correção de decaimento sendo efetuada utilizando a equação (5).

Devido à falta de amostras de referência certificadas contendo ^{108m}Ag para rejeitos radioativos, a validação dos procedimentos foi realizada por meio de ensaios de reprodutibilidade e recuperação do carreador adicionado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Grau de homogeneidade dos rejeitos radioativos estudados

Os rejeitos radioativos são considerados homogêneos quando apresentam uma distribuição essencialmente homogênea dos conteúdos físicos e da atividade. Exemplos de rejeitos radioativos homogêneos são os concentrados, os líquidos solidificados e as resinas de troca iônica gastas, nos quais pode ser assumido que a atividade está distribuída de maneira aproximadamente uniforme no volume, assim como fluxos de rejeitos misturados uniformemente a uma matriz sólida (ISO, 2007).

As matrizes de rejeito radioativo estudadas (resinas de troca iônica e carvão ativado) são consideradas, de um modo geral, homogêneas (ISO, 2007). Entretanto, antes de serem removidas em definitivo do reator IEA-R1, essas matrizes sofreram um tratamento em que fluxos de soluções de H_2SO_4 e de NaOH foram injetados nas resinas de troca iônica e em que fluxos de água foram injetados no carvão ativado, com a finalidade de diminuir a quantidade de radionuclídeos e diminuir as doses de radiação ocupacionais no processo de remoção e embalagem dos rejeitos radioativos. Em decorrência desse procedimento, pode acontecer um deslocamento dos radionuclídeos nas matrizes, em sentido da entrada para a saída dos fluxos, tornando-as não homogêneas devido à estratificação dos radionuclídeos.

Para avaliar o grau de homogeneidade dos rejeitos radioativos contidos em cada um dos tambores, aplicou-se neste trabalho a metodologia para matrizes estáveis de rejeitos radioativos, segundo a qual a medida da distribuição de um ou mais radionuclídeos emissores de raios-gama ou de elementos não radioativos é considerada suficiente para esse objetivo (IAEA, 2007). Nesse contexto, um determinado rejeito radioativo pode ser declarado homogêneo se os resultados das concentrações de atividade de ^{60}Co e/ou ^{137}Cs nas amostras retiradas em diferentes localizações no interior do embalado estão dentro de um intervalo relativo de 30% (IAEA, 2007). Dado o fato que ^{60}Co e ^{137}Cs são radionuclídeos representativos respectivamente dos produtos de ativação e dos produtos de

fissão, por analogia torna-se possível supor que radionuclídeos não emissores de raios-gama apresentam distribuição semelhante.

Conforme descrito anteriormente, todos os 21 tambores contendo rejeitos radioativos foram amostrados. Diversas amostras foram retiradas em diferentes localizações do interior de cada tambor. Nos tambores com quantidade suficiente de rejeitos radioativos, foram retiradas amostras das camadas inferior, média e superior. Todas as amostras retiradas dos tambores foram analisadas para determinar as concentrações de atividade correspondentes a cada um dos 27 radionuclídeos previamente selecionados, sendo 25 RDMs e 2 RCs. Essas condições gerais permitem afirmar que as amostras são de fato representativas dos rejeitos radioativos estudados.

Na FIG. 11 são mostrados espectros de raios-gama típicos, obtidos como resultado de medidas com duração de 3600 segundos de tempo vivo nas amostras de rejeitos radioativos retiradas dos tambores. Cabe ressaltar que os únicos radionuclídeos emissores de raios-gama presentes nos rejeitos com atividade elevada o suficiente para figurarem nesses espectros foram justamente ^{60}Co e ^{137}Cs , os quais haviam sido previamente selecionados no âmbito do presente trabalho como Radionuclídeos Chave (RCs). Também merece destaque o fato dos picos correspondentes aos raios-gama do ^{60}Co sempre aparecerem nesses espectros com nítida proeminência em relação ao pico do ^{137}Cs , evidenciando que falhas de combustível nuclear constituem ocorrência muito rara no longo histórico de operação do reator IEA-R1.

Os resultados das medidas das concentrações de atividade de ^{60}Co e de ^{137}Cs , assim como as diferenças relativas entre esses resultados e os respectivos valores médios em tambores selecionados ao acaso, são apresentados nas TABs. 9 e 10 respectivamente para resinas de troca iônica e carvão ativado.

Em geral, constatou-se que essas diferenças foram menores que 30%, demonstrando que os rejeitos radioativos estudados podem ser considerados homogêneos no interior de cada um dos tambores que os contêm.

FIGURA 11 – Espectros típicos de raios-gama obtidos como resultado de medidas com duração de 3600 segundos de tempo vivo em amostras de (a) carvão e (b) resinas. Os radionuclídeos ^{60}Co e ^{137}Cs são os únicos detectados com destaque. O outro pico observado com boa resolução nesses espectros corresponde ao raio-gama resultante da aniquilação elétron/pósitron (511,0 keV).

TABELA 9 – Concentração de atividade de ^{60}Co e de ^{137}Cs nas amostras de resinas de troca iônica para diferentes posições de coleta em tambores individuais, mostrando as respectivas diferenças relativas em comparação com o valor médio.

Amostras resinas	^{137}Cs (Bq/g)	Diferença relativa	^{60}Co (Bq/g)	Diferença relativa
T-03 AM-S1	35,11	9%	3300	12%
T-03 AM-S2	37,38	3%	3488	6%
T-03 AM-S3	48,42	21%	4644	20%
T-03 AM-S4	32,11	20%	3307	12%
T-03 AM-S5	38,88	1%	3784	2%
T-01 AM-S1	63,08	0%	5767	4%
T-01 AM-S2	57,99	9%	5232	14%
T-01 AM-S3	62,33	1%	5643	6%
T-01 AM-S4	68,94	9%	7255	18%
T-16 AM-I	1784	5%	142100	4%
T-16 AM-M	1950	4%	154400	4%
T-14 AM-I	219,2	30%	56320	28%
T-14 AM-M	349,8	19%	87380	18%

TABELA 10 – Concentração de atividade de ^{60}Co e de ^{137}Cs nas amostras de carvão ativado para diferentes posições de coleta em tambores individuais, mostrando as respectivas diferenças relativas em comparação com o valor médio.

Amostras carvão	^{137}Cs (Bq/g)	Diferença relativa	^{60}Co (Bq/g)	Diferença relativa
T-06 AM-I	91,2	33%	18170	21%
T-06 AM-M	151,5	20%	25880	15%
T-08 AM-I	206,9	15%	39480	14%
T-08 AM-M	143,6	22%	28610	19%
T-09 AM-S	235,7	16%	44750	22%
T-09 AM-M	159,0	24%	24750	40%
T-07 AM-I	85,1	20%	39560	21%
T-07 AM-M	119,1	14%	23210	35%

A variação das concentrações de atividade de ^{137}Cs e de ^{60}Co nas resinas de troca iônica e no carvão ativado abrangendo todos os tambores dos dois lotes desses rejeitos (datados de 1993 e 2003), apresentada na FIG. 12, mostra maiores oscilações nas resinas do que no carvão, indicando ser essa última matriz, como um todo, mais homogênea.

FIGURA 12 – Variação das concentrações de atividade de (a) ^{137}Cs e de (b) ^{60}Co nas resinas de troca iônica e no carvão ativado abrangendo todos os tambores dos dois lotes desses rejeitos radioativos.

4.2 Radionuclídeos de Difícil Medição (RDMs) detectados nas amostras

As amostras de resinas de troca iônica e de carvão ativado foram analisadas conforme os procedimentos radioquímicos descritos anteriormente. Espectros típicos resultantes dessas análises são apresentados a seguir, ilustrando, em termos qualitativos, os Radionuclídeos de Difícil Medição (RDMs) que foram detectados nos rejeitos radioativos estudados.

Após a separação sequencial dos isótopos de U, Np, Pu, Am, Cm e do ^{90}Sr , obteve-se espectros cujo aspecto geral é o mesmo daqueles mostrados na FIG. 13 para isótopos de U, nas FIGs. 14 a 17 para isótopos de Np e de Pu, na FIG. 18 para isótopos de Am e de Cm e na FIG. 19 para ^{90}Sr . Em todos os espectros de ^{90}Sr observou-se também a formação de ^{90}Y .

O procedimento de separação sequencial dos elementos Fe e Ni tornou possível obter espectros de ^{55}Fe cujo aspecto geral é semelhante aos mostrados na FIG. 20 (se a medida foi efetuada com um detector LEGe) ou na FIG. 21 (se a medida foi efetuada por cintilação em meio líquido), bem como espectros de ^{59}Ni e de ^{63}Ni similares aos apresentados respectivamente na FIG. 22 e na FIG. 23.

A presença de ^3H é detectada já nos líquidos sobrenadantes das resinas de troca iônica, conforme ilustra o espectro mostrado na FIG. 24. Empregando-se o procedimento por combustão das amostras, foram obtidos espectros típicos de ^3H semelhantes ao apresentado na FIG. 25.

A diferença marcante de resolução existente entre os espectros de ^3H medidos nos líquidos sobrenadantes das resinas de troca iônica e nas próprias amostras de resinas de troca iônica evidencia que esse radionuclídeo se encontra principalmente sob a forma de água tritiada.

O procedimento por combustão das amostras propiciou também a obtenção de espectros de ^{14}C com o aspecto geral apresentado na FIG. 26.

Os espectros típicos de $^{108\text{m}}\text{Ag}$, que foram obtidos mediante procedimento de separação por co-precipitação e posterior medida em amostras de carvão ativado, resultaram bastante semelhantes ao apresentado na FIG. 27.

FIGURA 13 – Espectro de partículas alfa dos isótopos de U obtido em medida com duração de 200000 segundos por espectrometria alfa efetuada em amostra de carvão ativado eletrodepositada, na qual ^{232}U foi utilizado como traçador.

FIGURA 14 – Espectro de partículas alfa dos isótopos de Pu obtido em medida com duração de 200000 segundos por espectrometria alfa efetuada em amostra de resinas de troca iônica eletrodepositada, na qual ^{242}Pu foi utilizado como traçador.

FIGURA 15 – Espectro de partículas alfa dos isótopos de Pu obtido em medida com duração de 200000 segundos por espectrometria alfa efetuada em amostra de carvão ativado eletrodepositada, na qual ^{242}Pu foi utilizado como traçador.

FIGURA 16 – Espectro de partículas alfa dos isótopos de Pu obtido em medida com duração de 200000 segundos por espectrometria alfa efetuada em amostra de carvão ativado eletrodepositada, na qual ^{236}Pu foi utilizado como traçador.

FIGURA 17 – Espectro de partículas beta do ^{241}Pu obtido em medida com duração de 18000 segundos por cintilação em meio líquido no modo alfa/beta efetuada em amostra de carvão ativado. Os picos observados em torno dos canais 650 e 950 correspondem às partículas alfa emitidas por isótopos de Pu.

FIGURA 18 – Espectro de partículas alfa dos isótopos de Am e de Cm obtido em medida com duração de 200000 segundos por espectrometria alfa efetuada em amostra de carvão ativado eletrodepositada, na qual ^{243}Am foi utilizado como traçador.

FIGURA 19 – Espectro de partículas beta do ^{90}Sr obtido em medida com duração de 18000 segundos por cintilação em meio líquido efetuada em amostra de resinas de troca iônica. Observa-se a existência de duas regiões no espectro, com sobreposição entre ambas, decorrente da formação de ^{90}Y .

FIGURA 20 – Espectro de fótons do ^{55}Fe obtido em medida com duração de 18000 segundos de tempo vivo por espectrometria de fótons de baixa energia efetuada mediante utilização de um detector LEGe em amostra de carvão ativado, no qual se observa com boa resolução o pico de absorção total correspondente ao raio-X de 5,9 keV (Taddei *et al.*, 2013b).

FIGURA 21 – Espectro de elétrons Auger do ^{55}Fe obtido em medida com duração de 1800 segundos por cintilação em meio líquido efetuada em amostra de carvão ativado (Taddei *et al.*, 2013b).

FIGURA 22 – Espectro de raios-X do ⁵⁹Ni obtido em medida com duração de 7200 segundos de tempo vivo por espectrometria de fótons de baixa energia efetuada mediante utilização de um detector LEGe em amostra de carvão ativado, no qual se observa com boa resolução o pico de absorção total correspondente ao raio-X de 6,9 keV (Taddei *et al.*, 2013c).

FIGURA 23 – Espectro de partículas beta do ^{63}Ni obtido em medida com duração de 1800 segundos por cintilação em meio líquido efetuada em amostra de carvão ativado (Taddei *et al.*, 2013c).

FIGURA 24 – Espectro de partículas beta do ^3H obtido em medida com duração de 3600 segundos por cintilação em meio líquido, que foi efetuada em líquidos sobrenadantes de resinas de troca iônica. A boa resolução do espectro constitui evidência de que o radionuclídeo detectado se encontra sob a forma de água tritiada.

FIGURA 25 – Espectro de partículas beta do ^3H obtido em medida com duração de 3600 segundos por cintilação em meio líquido que foi efetuada em amostra de resinas de troca iônica.

FIGURA 26 – Espectro de partículas beta do ^{14}C obtido em medida com duração de 3600 segundos por cintilação em meio líquido que foi efetuada em amostra de resinas de troca iônica.

FIGURA 27 – Espectro de raios-gama obtido em medida com duração de 30000 segundos de tempo vivo por espectrometria de raios-gama efetuada em precipitado de AgCl preparado a partir de uma amostra de carvão ativado. Os picos de absorção total indicados correspondem aos raios-gama de 433,9 keV, 614,4 keV e 722,9 keV emitidos pelo radionuclídeo ^{108m}Ag e destacam-se por apresentar boa resolução.

4.3 Concentrações de atividade dos radionuclídeos nas amostras

A determinação quantitativa dos radionuclídeos selecionados, expressa por intermédio das respectivas concentrações de atividade em amostras de rejeitos radioativos, dadas em Bq/g (IAEA, 2009), é apresentada nas TABs. 11 a 15 para resinas de troca iônica e nas TABs. 16 a 20 para carvão ativado.

TABELA 11 – Concentrações de atividade de ^3H , ^{14}C , ^{55}Fe e ^{59}Ni nas amostras de resinas de troca iônica.

RESINAS DE TROCA IÔNICA	Resultados em Bq/g na amostra seca			
	^3H (úmida)	^{14}C (úmida)	^{55}Fe ($\times 10^2$)	^{59}Ni
RTI-06 T-03 AM-S1 1993 (2007)	3,70 $\pm$ 0,22	6,95 $\pm$ 0,83	0,18 $\pm$ 0,02	1,54 $\pm$ 0,31
RTI-07 T-03 AM-S2 1993 (2007)	25,00 $\pm$ 0,15	7,95 $\pm$ 0,95	0,33 $\pm$ 0,04	0,68 $\pm$ 0,14
RTI-08 T-03 AM-S3 1993 (2007)	AP	AP	2,27 $\pm$ 0,31	AP
RTI-08 T-03 AM-S4 1993 (2007)	14,00 $\pm$ 0,84	4,79 $\pm$ 0,57	0,270 $\pm$ 0,036	AP
RTI-09 T-03 AM-S4 1993 (2007)	39,0 $\pm$ 2,3	7,37 $\pm$ 0,88	1,00 $\pm$ 0,13	1,41 $\pm$ 0,36
RTI-10 T-01 AM-S1 1993 (2007)	20,0 $\pm$ 1,2	3,07 $\pm$ 0,37	0,22 $\pm$ 0,03	0,54 $\pm$ 0,11
RTI-11 T-01 AM-S2 1993 (2007)	11,0 $\pm$ 0,7	1,59 $\pm$ 0,19	0,230 $\pm$ 0,031	0,65 $\pm$ 0,13
RTI-12 T-01 AM-S3 1993 (2007)	1,20 $\pm$ 0,72	3,23 $\pm$ 0,39	0,24 $\pm$ 0,03	1,16 $\pm$ 0,25
RTI-13 T-01 AM-S4 1993 (2007)	14,00 $\pm$ 0,84	2,46 $\pm$ 0,29	1,32 $\pm$ 0,18	1,26 $\pm$ 0,25
RTI-14 T-01 AM-S5 1993 (2007)	16,00 $\pm$ 0,96	1,43 $\pm$ 0,17	1,47 $\pm$ 0,20	1,23 $\pm$ 0,26
RTI-27 T-10* AM-I 2003 (2007)	11,00 $\pm$ 0,66	93 $\pm$ 11	2,54 $\pm$ 0,34	30,0 $\pm$ 6,5
RTI-28 T-11* AM-I 2003 (2007)	14,00 $\pm$ 0,84	33,2 $\pm$ 4,0	0,290 $\pm$ 0,039	33,8 $\pm$ 7,1
RTI-30 T-12 AM-I 2003 (2007)	14,00 $\pm$ 0,84	23,7 $\pm$ 2,8	0,240 $\pm$ 0,033	26,0 $\pm$ 5,7
RTI-35 T-14* AM-I 2003 (2007)	9,90 $\pm$ 0,59	18,0 $\pm$ 2,2	0,81 $\pm$ 0,11	26,4 $\pm$ 6,1
RTI-36 T-14 AM-M 2003 (2007)	12,00 $\pm$ 0,72	11,0 $\pm$ 1,3	4,83 $\pm$ 0,65	32,8 $\pm$ 6,9
RTI-40 T-16 AM-I 2003 (2007)	13,00 $\pm$ 0,78	5,80 $\pm$ 0,70	0,08 $\pm$ 0,01	34,8 $\pm$ 7,1
RTI-41 T-16 AM-M 2003 (2007)	12,00 $\pm$ 0,72	7,40 $\pm$ 0,88	13,33 $\pm$ 1,8	47,9 $\pm$ 9,9
RTI-T1 AM-S1 1993 (2010)	62,0 $\pm$ 3,7	20,0 $\pm$ 2,4	5,87 $\pm$ 0,79	28,50 $\pm$ 0,57
RTI-T1 AM-S2 1993 (2010)	10,0 $\pm$ 0,6	30,0 $\pm$ 3,6	1,55 $\pm$ 0,21	0,63 $\pm$ 0,13
RTI-T1 AM-S3 1993 (2010)	34,0 $\pm$ 2,0	11,0 $\pm$ 1,3	3,08 $\pm$ 0,41	1,67 $\pm$ 0,39
RTI-T1 AM-S4 1993 (2010)	25,0 $\pm$ 1,5	18,0 $\pm$ 2,2	3,48 $\pm$ 0,47	2,98 $\pm$ 0,64
RTI-T14 AM-M 2003 (2010)	11,0 $\pm$ 0,7	74,0 $\pm$ 8,9	13,0 $\pm$ 1,7	13,9 $\pm$ 3,0
RTI-T10 AM-I 2003 (2010)	21,0 $\pm$ 1,3	16,0 $\pm$ 1,9	10,1 $\pm$ 1,4	39,2 $\pm$ 7,9
RTI-T3 AM-S1(A5) 1993 (2010)	12,0 $\pm$ 0,7	16,0 $\pm$ 1,9	0,35 $\pm$ 0,05	1,50 $\pm$ 0,30
RTI-T3 AM(A7) 1993 (2010)	4,70 $\pm$ 0,28	20,0 $\pm$ 2,4	0,86 $\pm$ 0,12	1,28 $\pm$ 0,26
RTI-T11 AM-M 2003 (2010)	5,60 $\pm$ 0,34	24,0 $\pm$ 2,9	12,3 $\pm$ 1,6	28,8 $\pm$ 6,0
RTI-T14 AM-I 2003 (2010)	5,70 $\pm$ 0,34	77,0 $\pm$ 9,2	17,8 $\pm$ 2,4	14,4 $\pm$ 3,0
RTI-T16 AM-I 2003 (2010)	220 $\pm$ 13	19,0 $\pm$ 2,3	0,41 $\pm$ 0,05	70,1 $\pm$ 1,4
RTI-T16 AM-M 2003 (2010)	270 $\pm$ 16	22,0 $\pm$ 2,6	0,42 $\pm$ 0,06	42,2 $\pm$ 8,6
RTI-T10 AM-M 2003 (2010)	24,0 $\pm$ 1,4	18,0 $\pm$ 2,2	0,78 $\pm$ 0,11	42,3 $\pm$ 8,7
RTI-14 AM-S 2003 (2010)	15,00 $\pm$ 0,90	66,0 $\pm$ 7,9	11,2 $\pm$ 1,5	18,6 $\pm$ 3,9
RTI-12 AM-M 2003 (2010)	14,00 $\pm$ 0,84	20,0 $\pm$ 2,4	6,47 $\pm$ 0,89	11,8 $\pm$ 2,5
RTI-T3 S2(A8) 1993 (2010)	34,0 $\pm$ 2,0	22,0 $\pm$ 2,6	5,75 $\pm$ 0,77	2,06 $\pm$ 0,41
RTI-T12 AM-I 2003 (2010)	8,70 $\pm$ 0,52	17,0 $\pm$ 2,0	7,31 $\pm$ 0,98	23,7 $\pm$ 5,0
RTI-11 AM-I 2003 (2010)	7,40 $\pm$ 0,44	29,0 $\pm$ 3,5	9,5 $\pm$ 1,3	26,6 $\pm$ 5,5
RTI-T1 S5 1993 (2010)	47,0 $\pm$ 2,8	16,0 $\pm$ 1,9	1,16 $\pm$ 0,16	1,89 $\pm$ 0,46

AP = Análise perdida

TABELA 12 – Concentrações de atividade de ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{90}Sr e $^{108\text{m}}\text{Ag}$ nas amostras de resinas de troca iônica.

RESINAS DE TROCA IÔNICA	Resultados em Bq/g na amostra seca			
	$^{60}\text{Co} (\times 10^4)$	$^{63}\text{Ni} (\times 10^2)$	$^{90}\text{Sr} (\times 10)$	$^{108\text{m}}\text{Ag}$
RTI-06 T-03 AM-S1 1993 (2007)	5,03 ± 0,24	1,04 ± 0,08	7,5 ± 1,1	< 0,17
RTI-07 T-03 AM-S2 1993 (2007)	2,79 ± 0,13	1,39 ± 0,01	8,8 ± 1,2	< 0,17
RTI-08 T-03 AM-S3 1993 (2007)	4,58 ± 0,21	1,56 ± 0,11	5,74 ± 0,57	< 0,17
RTI-08 T-03 AM-S4 1993 (2007)	2,59 ± 0,13	1,41 ± 0,82	10,9 ± 1,1	< 0,17
RTI-09 T-03 AM-S4 1993 (2007)	3,37 ± 0,16	1,55 ± 0,15	10,6 ± 1,5	< 0,17
RTI-10 T-01 AM-S1 1993 (2007)	3,17 ± 0,15	1,87 ± 0,18	14,0 ± 1,9	< 0,17
RTI-11 T-01 AM-S2 1993 (2007)	3,05 ± 0,14	0,16 ± 0,05	0,62 ± 0,11	< 0,17
RTI-12 T-01 AM-S3 1993 (2007)	3,76 ± 0,17	2,02 ± 0,21	16,1 ± 2,8	< 0,17
RTI-13 T-01 AM-S4 1993 (2007)	1,82 ± 0,08	2,29 ± 0,22	15,2 ± 2,6	< 0,17
RTI-14 T-01 AM-S5 1993 (2007)	0,81 ± 0,04	2,42 ± 0,29	15,4 ± 1,5	< 0,17
RTI-27 T-10* AM-I 2003 (2007)	2,33 ± 0,11	88,8 ± 2,7	19,6 ± 2,0	< 0,17
RTI-28 T-11* AM-I 2003 (2007)	3,95 ± 0,18	34,0 ± 1,2	87,5 ± 8,8	< 0,17
RTI-30 T-12 AM-I 2003 (2007)	2,86 ± 0,13	28,5 ± 1,1	12,8 ± 2,2	< 0,17
RTI-35 T-14* AM-I 2003 (2007)	0,56 ± 0,03	22,5 ± 1,7	45,6 ± 6,5	< 0,17
RTI-36 T-14 AM-M 2003 (2007)	3,40 ± 0,16	29,7 ± 1,8	79,1 ± 5,3	< 0,17
RTI-40 T-16 AM-I 2003 (2007)	3,91 ± 0,18	45,7 ± 4,4	16,0 ± 2,8	< 0,17
RTI-41 T-16 AM-M 2003 (2007)	2,47 ± 0,11	43,2 ± 2,0	5,43 ± 0,54	< 0,17
RTI-T1 AM-S1 1993 (2010)	5,05 ± 0,23	2,37 ± 0,67	14,3 ± 5,1	< 0,17
RTI-T1 AM-S2 1993 (2010)	4,36 ± 0,20	0,23 ± 0,02	0,85 ± 0,06	< 0,17
RTI-T1 AM-S3 1993 (2010)	4,55 ± 0,21	2,42 ± 0,61	15,1 ± 3,8	< 0,17
RTI-T1 AM-S4 1993 (2010)	4,47 ± 0,16	2,63 ± 0,61	17,2 ± 3,8	< 0,17
RTI-T14 AM-M 2003 (2010)	5,52 ± 0,19	27,8 ± 2,1	53,0 ± 9,4	< 0,17
RTI-T10 AM-I 2003 (2010)	3,29 ± 0,11	53,2 ± 3,2	14,0 ± 5,0	< 0,17
RTI-T3 AM-S1(A5) 1993 (2010)	1,35 ± 0,05	1,58 ± 0,05	9,3 ± 3,8	< 0,17
RTI-T3 AM(A7) 1993 (2010)	3,87 ± 0,13	1,57 ± 0,05	8,5 ± 3,1	< 0,17
RTI-T11 AM-M 2003 (2010)	1,56 ± 0,05	42,5 ± 2,4	85,9 ± 8,7	< 0,17
RTI-T14 AM-I 2003 (2010)	2,49 ± 0,09	28,0 ± 2,1	28,0 ± 5,3	< 0,17
RTI-T16 AM-I 2003 (2010)	0,23 ± 0,01	41,6 ± 3,4	11,4 ± 3,1	< 0,17
RTI-T16 AM-M 2003 (2010)	2,39 ± 0,08	48,7 ± 3,5	15,9 ± 3,7	< 0,17
RTI-T10 AM-M 2003 (2010)	4,75 ± 0,15	48,9 ± 5,2	20,9 ± 5,3	< 0,17
RTI-14 AM-S 2003 (2010)	3,36 ± 0,12	26,9 ± 2,1	58,7 ± 9,2	< 0,17
RTI-12 AM-M 2003 (2010)	4,21 ± 0,14	16,5 ± 1,6	5,29 ± 0,23	< 0,17
RTI-T3 S2(A8) 1993 (2010)	5,13 ± 0,17	2,06 ± 0,06	10,30 ± 0,37	< 0,17
RTI-T12 AM-I 2003 (2010)	1,86 ± 0,06	263,0 ± 7,4	13,20 ± 0,42	< 0,17
RTI-11 AM-I 2003 (2010)	3,98 ± 0,13	58,1 ± 2,7	105 ± 12	< 0,17
RTI-T1 S5 1993 (2010)	0,34 ± 0,01	2,87 ± 0,64	17,5 ± 5,2	< 0,17

TABELA 13 – Concentrações de atividade de ^{137}Cs , ^{234}U , $^{235+236}\text{U}$ e ^{238}U nas amostras de resinas de troca iônica.

RESINAS DE TROCA IÔNICA	Resultados em Bq/g na amostra seca				
	$^{137}\text{Cs} (x 10)$	$^{234}\text{U} (x 10^{-3})$	$^{235}\text{U} (x 10^{-4})$	$^{236}\text{U} (x 10^{-4})$	$^{238}\text{U} (x 10^{-4})$
RTI-06 T-03 AM-S1 1993 (2007)	3,51 ± 0,21	AI	AI	AI	AI
RTI-07 T-03 AM-S2 1993 (2007)	3,74 ± 0,23	AI	AI	AI	AI
RTI-08 T-03 AM-S3 1993 (2007)	4,84 ± 0,23	AI	AI	AI	AI
RTI-08 T-03 AM-S4 1993 (2007)	3,21 ± 0,47	AI	AI	AI	AI
RTI-09 T-03 AM-S4 1993 (2007)	3,90 ± 0,27	AI	AI	AI	AI
RTI-10 T-01 AM-S1 1993 (2007)	6,31 ± 0,37	AI	AI	AI	AI
RTI-11 T-01 AM-S2 1993 (2007)	3,96 ± 0,39	AI	AI	AI	AI
RTI-12 T-01 AM-S3 1993 (2007)	5,80 ± 0,35	AI	AI	AI	AI
RTI-13 T-01 AM-S4 1993 (2007)	6,23 ± 0,35	AI	AI	AI	AI
RTI-14 T-01 AM-S5 1993 (2007)	6,89 ± 0,38	AI	AI	AI	AI
RTI-27 T-10* AM-I 2003 (2007)	310 ± 23	AI	AI	AI	AI
RTI-28 T-11* AM-I 2003 (2007)	44,2 ± 3,5	AI	AI	AI	AI
RTI-30 T-12 AM-I 2003 (2007)	44,4 ± 3,8	AI	AI	AI	AI
RTI-35 T-14* AM-I 2003 (2007)	21,9 ± 3,1	AI	AI	AI	AI
RTI-36 T-14 AM-M 2003 (2007)	35,0 ± 4,0	AI	AI	AI	AI
RTI-40 T-16 AM-I 2003 (2007)	178 ± 12	AI	AI	AI	AI
RTI-41 T-16 AM-M 2003 (2007)	195 ± 12	AI	AI	AI	AI
RTI-T1 AM-S1 1993 (2010)	5,64 ± 0,13	11,4 ± 1,0	15,1 ± 4,2	30,3 ± 6,1	10,7 ± 2,8
RTI-T1 AM-S2 1993 (2010)	0,41 ± 0,03	8,0 ± 0,9	2,0 ± 1,2	3,4 ± 1,5	17,1 ± 3,8
RTI-T1 AM-S3 1993 (2010)	5,29 ± 0,13	11,0 ± 1,3	< 2	3,0 ± 1,5	14,7 ± 4,4
RTI-T1 AM-S4 1993 (2010)	5,59 ± 0,15	10,7 ± 1,0	< 2	3,9 ± 1,4	9,2 ± 2,8
RTI-T14 AM-M 2003 (2010)	24,2 ± 2,5	10,6 ± 1,3	< 2	2,4 ± 1,4	5,6 ± 2,8
RTI-T10 AM-I 2003 (2010)	383 ± 19	13,5 ± 1,3	3,6 ± 2,1	2,4 ± 1,7	6,5 ± 2,7
RTI-T3 AM-S1(A5) 1993 (2010)	3,63 ± 0,12	8,7 ± 0,9	1,9 ± 1,4	< 2	11,7 ± 3,0
RTI-T3 AM(A7) 1993 (2010)	3,27 ± 0,10	13,5 ± 1,1	< 2	< 2	9,8 ± 2,7
RTI-T11 AM-M 2003 (2010)	38,5 ± 3,3	7,53 ± 0,72	2,0 ± 1,2	2,7 ± 1,3	1,3 ± 0,9
RTI-T14 AM-I 2003 (2010)	20,9 ± 2,4	12,8 ± 1,2	2,1 ± 1,1	1,58 ± 0,92	7,1 ± 2,4
RTI-T16 AM-I 2003 (2010)	165,7 ± 9,2	8,00 ± 0,76	1,5 ± 1,0	< 2	4,1 ± 1,7
RTI-T16 AM-M 2003 (2010)	198 ± 10	11,3 ± 1,1	2,8 ± 1,2	< 2	5,8 ± 2,2
RTI-T10 AM-M 2003 (2010)	324 ± 16	8,10 ± 0,79	3,7 ± 1,5	2,5 ± 1,2	11,4 ± 2,8
RTI-14 AM-S 2003 (2010)	25,7 ± 2,6	12,9 ± 1,2	2,5 ± 1,4	5,0 ± 2,1	10,5 ± 3,1
RTI-12 AM-M 2003 (2010)	44,0 ± 3,9	17,3 ± 1,5	1,8 ± 1,3	2,7 ± 1,6	3,3 ± 1,9
RTI-T3 S2(A8) 1993 (2010)	3,31 ± 0,10	10,0 ± 0,9	1,9 ± 1,1	< 2	9,3 ± 2,6
RTI-T12 AM-I 2003 (2010)	54,5 ± 3,9	11,0 ± 1,2	< 2	2,4 ± 1,4	5,2 ± 2,2
RTI-11 AM-I 2003 (2010)	42,4 ± 0,4	15,7 ± 1,5	5,8 ± 2,4	1,9 ± 1,4	3,5 ± 2,0
RTI-T1 S5 1993 (2010)	5,8 ± 0,1	16,0 ± 1,4	3,9 ± 1,8	3,2 ± 1,6	16,7 ± 3,8

AI = Amostra insuficiente

TABELA 14 – Concentrações de atividade de ^{237}Np , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ e ^{241}Pu nas amostras de resinas de troca iônica.

RESINAS DE TROCA IÔNICA	Resultados em Bq/g na amostra seca			
	$^{237}\text{Np} (x 10^{-3})$	$^{238}\text{Pu} (x 10^{-3})$	$^{239+240}\text{Pu} (x 10^{-2})$	^{241}Pu
RTI-06 T-03 AM-S1 1993 (2007)	< 3	$3,2 \pm 2,2$	$2,67 \pm 0,54$	AI
RTI-07 T-03 AM-S2 1993 (2007)	< 3	$3,91 \pm 0,52$	$2,18 \pm 0,01$	AI
RTI-08 T-03 AM-S3 1993 (2007)	< 3	$6,19 \pm 0,89$	$3,32 \pm 0,19$	AI
RTI-08 T-03 AM-S4 1993 (2007)	< 3	$4,50 \pm 0,62$	$2,48 \pm 0,01$	AI
RTI-09 T-03 AM-S4 1993 (2007)	< 3	$1,99 \pm 0,33$	$2,56 \pm 0,01$	AI
RTI-10 T-01 AM-S1 1993 (2007)	< 3	$2,88 \pm 0,69$	$3,35 \pm 0,02$	AI
RTI-11 T-01 AM-S2 1993 (2007)	< 3	$2,62 \pm 0,88$	$1,29 \pm 0,12$	AI
RTI-12 T-01 AM-S3 1993 (2007)	< 3	$3,33 \pm 0,57$	$3,26 \pm 0,02$	AI
RTI-13 T-01 AM-S4 1993 (2007)	< 3	$5,32 \pm 0,89$	$4,30 \pm 0,03$	AI
RTI-14 T-01 AM-S5 1993 (2007)	< 3	$5,39 \pm 0,59$	$3,64 \pm 0,01$	AI
RTI-27 T-10* AM-I 2003 (2007)	< 3	$238,2 \pm 8,5$	$64,9 \pm 2,1$	AI
RTI-28 T-11* AM-I 2003 (2007)	< 3	$97,2 \pm 1,4$	$73,9 \pm 2,0$	AI
RTI-30 T-12 AM-I 2003 (2007)	< 3	$100,4 \pm 4,2$	$42,5 \pm 1,7$	AI
RTI-35 T-14* AM-I 2003 (2007)	< 3	$44,8 \pm 3,4$	$20,1 \pm 1,6$	AI
RTI-36 T-14 AM-M 2003 (2007)	< 3	$75,6 \pm 3,7$	$28,90 \pm 0,40$	AI
RTI-40 T-16 AM-I 2003 (2007)	< 3	$90,9 \pm 5,5$	$39,9 \pm 1,9$	AI
RTI-41 T-16 AM-M 2003 (2007)	< 3	$98,1 \pm 4,8$	$42,5 \pm 1,8$	AI
RTI-T1 AM-S1 1993 (2010)	< 3	$1,22 \pm 0,21$	$5,18 \pm 0,11$	$1,10 \pm 0,20$
RTI-T1 AM-S2 1993 (2010)	< 3	$9,6 \pm 2,4$	$1,55 \pm 0,12$	$0,43 \pm 0,08$
RTI-T1 AM-S3 1993 (2010)	< 3	$3,1 \pm 2,0$	$5,43 \pm 0,33$	$0,07 \pm 0,02$
RTI-T1 AM-S4 1993 (2010)	< 3	$6,3 \pm 2,0$	$5,11 \pm 0,27$	$0,23 \pm 0,04$
RTI-T14 AM-M 2003 (2010)	< 3	$58,0 \pm 4,3$	$28,9 \pm 1,2$	$0,19 \pm 0,03$
RTI-T10 AM-I 2003 (2010)	< 3	$134,8 \pm 8,9$	$64,7 \pm 3,3$	AP
RTI-T3 AM-S1(A5) 1993 (2010)	< 3	$0,010 \pm 0,008$	$4,58 \pm 0,27$	AP
RTI-T3 AM(A7) 1993 (2010)	< 3	$3,64 \pm 0,91$	$3,68 \pm 0,22$	AP
RTI-T11 AM-M 2003 (2010)	< 3	$93,6 \pm 4,1$	$42,4 \pm 1,5$	AP
RTI-T14 AM-I 2003 (2010)	< 3	$89,4 \pm 7,3$	$19,80 \pm 0,99$	$0,89 \pm 0,13$
RTI-T16 AM-I 2003 (2010)	< 3	$111,5 \pm 8,6$	$50,1 \pm 2,4$	$0,34 \pm 0,04$
RTI-T16 AM-M 2003 (2010)	< 3	$127,4 \pm 11,1$	$60,9 \pm 3,3$	$4,05 \pm 0,55$
RTI-T10 AM-M 2003 (2010)	< 3	$145,5 \pm 10,4$	$73,0 \pm 3,4$	$6,13 \pm 0,73$
RTI-14 AM-S 2003 (2010)	< 3	$59,1 \pm 4,3$	$24,4 \pm 1,2$	$1,00 \pm 0,14$
RTI-12 AM-M 2003 (2010)	< 3	$72,4 \pm 4,8$	$33,7 \pm 1,5$	$3,37 \pm 0,49$
RTI-T3 S2(A8) 1993 (2010)	< 3	$3,2 \pm 1,4$	$4,41 \pm 0,33$	$6,31 \pm 0,10$
RTI-T12 AM-I 2003 (2010)	< 3	$103,0 \pm 6,2$	$48,9 \pm 2,1$	$3,83 \pm 0,51$
RTI-11 AM-I 2003 (2010)	< 3	$83,7 \pm 5,3$	$39,0 \pm 1,7$	$3,26 \pm 0,49$
RTI-T1 S5 1993 (2010)	< 3	$5,6 \pm 1,4$	$4,48 \pm 0,30$	$0,18 \pm 0,03$

AI = Amostra insuficiente

AP = Análise perdida

TABELA 15 – Concentrações de atividade de ^{241}Am , ^{242}Pu , ^{242}Cm e $^{243+244}\text{Cm}$ nas amostras de resinas de troca iônica.

RESINAS DE TROCA IÔNICA	Resultados em Bq/g na amostra seca			
	$^{241}\text{Am} (x 10^{-2})$	$^{242}\text{Pu} (x 10^{-3})$	$^{242}\text{Cm} (x 10^{-4})$	$^{243+244}\text{Cm} (x 10^{-4})$
RTI-06 T-03 AM-S1 1993 (2007)	2,50 ± 0,10	< 1	< 3	2,8 ± 1,3
RTI-07 T-03 AM-S2 1993 (2007)	2,60 ± 0,10	< 1	< 3	4,9 ± 1,2
RTI-08 T-03 AM-S3 1993 (2007)	4,40 ± 0,40	< 1	< 3	30,2 ± 10,8
RTI-08 T-03 AM-S4 1993 (2007)	3,70 ± 0,20	< 1	< 3	8,6 ± 6,1
RTI-09 T-03 AM-S4 1993 (2007)	3,00 ± 0,20	< 1	< 3	18,5 ± 5,5
RTI-10 T-01 AM-S1 1993 (2007)	5,60 ± 0,20	< 1	< 3	2,9 ± 1,3
RTI-11 T-01 AM-S2 1993 (2007)	0,35 ± 0,07	< 1	< 3	5,5 ± 2,8
RTI-12 T-01 AM-S3 1993 (2007)	4,70 ± 0,30	< 1	< 3	34,4 ± 9,6
RTI-13 T-01 AM-S4 1993 (2007)	9,60 ± 0,60	< 1	< 3	17,2 ± 5,7
RTI-14 T-01 AM-S5 1993 (2007)	9,10 ± 0,50	< 1	< 3	2,1 ± 2,1
RTI-27 T-10* AM-I 2003 (2007)	8,00 ± 0,50	< 1	< 3	2,0 ± 2,0
RTI-28 T-11* AM-I 2003 (2007)	16,00 ± 1,20	< 1	< 3	1,7 ± 1,2
RTI-30 T-12 AM-I 2003 (2007)	4,90 ± 0,40	< 1	< 3	20,9 ± 6,5
RTI-35 T-14* AM-I 2003 (2007)	2,70 ± 0,20	< 1	< 3	11,3 ± 2,1
RTI-36 T-14 AM-M 2003 (2007)	3,50 ± 0,30	< 1	< 3	11,90 ± 0,52
RTI-40 T-16 AM-I 2003 (2007)	3,90 ± 0,30	< 1	< 3	20,2 ± 3,1
RTI-41 T-16 AM-M 2003 (2007)	3,50 ± 0,20	< 1	< 3	6,1 ± 6,1
RTI-T1 AM-S1 1993 (2010)	6,90 ± 0,40	< 1	< 3	10,5 ± 3,2
RTI-T1 AM-S2 1993 (2010)	0,90 ± 0,09	< 1	< 3	0,66 ± 0,60
RTI-T1 AM-S3 1993 (2010)	6,20 ± 0,30	< 1	< 3	2,0 ± 1,1
RTI-T1 AM-S4 1993 (2010)	6,60 ± 0,30	< 1	< 3	1,12 ± 0,72
RTI-T14 AM-M 2003 (2010)	3,40 ± 0,20	< 1	< 3	0,17 ± 0,15
RTI-T10 AM-I 2003 (2010)	3,70 ± 0,20	< 1	< 3	7,0 ± 2,3
RTI-T3 AM-S1(A5) 1993 (2010)	3,70 ± 0,20	< 1	< 3	1,7 ± 1,0
RTI-T3 AM(A7) 1993 (2010)	3,60 ± 0,30	< 1	< 3	4,5 ± 2,6
RTI-T11 AM-M 2003 (2010)	5,40 ± 0,30	< 1	< 3	3,6 ± 1,4
RTI-T14 AM-I 2003 (2010)	2,20 ± 0,10	< 1	< 3	9,6 ± 2,0
RTI-T16 AM-I 2003 (2010)	3,90 ± 0,20	< 1	< 3	12,0 ± 2,4
RTI-T16 AM-M 2003 (2010)	4,50 ± 0,20	< 1	< 3	3,8 ± 1,4
RTI-T10 AM-M 2003 (2010)	4,50 ± 0,20	< 1	< 3	63,3 ± 6,1
RTI-14 AM-S 2003 (2010)	2,80 ± 0,20	< 1	< 3	0,45 ± 0,44
RTI-12 AM-M 2003 (2010)	2,40 ± 0,10	< 1	< 3	3,2 ± 1,3
RTI-T3 S2(A8) 1993 (2010)	3,80 ± 0,20	< 1	< 3	14,7 ± 2,8
RTI-T12 AM-I 2003 (2010)	4,00 ± 0,20	< 1	< 3	0,53 ± 0,52
RTI-11 AM-I 2003 (2010)	5,50 ± 0,30	< 1	< 3	1,40 ± 0,81
RTI-T1 S5 1993 (2010)	6,30 ± 0,30	< 1	< 3	0,48 ± 0,48

TABELA 16 – Concentrações de atividade de ^3H , ^{14}C , ^{55}Fe e ^{59}Ni nas amostras de carvão ativado.

CARVÃO ATIVADO	Resultados em Bq/g na amostra seca			
	^3H (úmida)	^{14}C ($\times 10^2$) (úmida)	^{55}Fe ($\times 10^3$)	^{59}Ni
CA-01 T-07 AM-I 1993 (2007)	12,2 $\pm$ 7,9	1,39 $\pm$ 0,17	6,29 $\pm$ 0,10	AP
CA-02 T-07 AM-I 1993 (2007)	2,3 $\pm$ 1,5	1,40 $\pm$ 0,17	1,44 $\pm$ 0,23	AP
CA-03 T-07 AM-M 1993 (2007)	8,3 $\pm$ 1,5	1,59 $\pm$ 0,19	4,40 $\pm$ 0,70	38,8 $\pm$ 7,8
CA-16 T-06 AM-M 1993 (2007)	0,10 $\pm$ 0,06	1,49 $\pm$ 0,18	1,86 $\pm$ 0,30	24,3 $\pm$ 4,9
CA-17 T-02 AM-I 1993 (2007)	0,10 $\pm$ 0,07	1,67 $\pm$ 0,20	2,16 $\pm$ 0,35	11,0 $\pm$ 2,4
CA-18 T-02 AM-M 1993 (2007)	3,68 $\pm$ 0,40	2,31 $\pm$ 0,28	0,46 $\pm$ 0,07	AP
CA-21 T-05 AM-M 1993 (2007)	0,10 $\pm$ 0,07	1,89 $\pm$ 0,22	0,54 $\pm$ 0,09	AP
CA-04 T-07 AM-I 1993 (2007)	0,10 $\pm$ 0,07	2,32 $\pm$ 0,28	0,99 $\pm$ 0,02	AP
CA-15 T-06 AM-I 1993 (2007)	0,10 $\pm$ 0,07	1,98 $\pm$ 0,24	0,61 $\pm$ 0,10	15,6 $\pm$ 3,3
CA-20 T-05 AM-I 1993 (2007)	5,90 $\pm$ 0,40	2,05 $\pm$ 0,25	0,76 $\pm$ 0,12	AP
CA-22 T-04 AM-I 1993 (2007)	0,10 $\pm$ 0,07	1,66 $\pm$ 0,20	5,60 $\pm$ 0,90	AP
CA-23 TA-08* AM-I 1993 (2007)	0,10 $\pm$ 0,07	2,76 $\pm$ 0,33	3,90 $\pm$ 0,62	AP
CA-24 T-08* AM-M 1993 (2007)	0,10 $\pm$ 0,07	2,05 $\pm$ 0,25	0,99 $\pm$ 0,02	AP
CA-25 T-09* AM-I 1993 (2007)	1,69 $\pm$ 0,19	2,40 $\pm$ 0,29	0,57 $\pm$ 0,09	AP
CA-26 T-09* AM-M 1993 (2007)	0,54 $\pm$ 0,35	2,36 $\pm$ 0,28	9,74 $\pm$ 0,16	AP
CA-32 T-13* AM-I 2003 (2007)	1,01 $\pm$ 0,65	1,77 $\pm$ 0,21	1,29 $\pm$ 0,21	AP
CA-38 T-15* AM-M 2003 (2007)	0,10 $\pm$ 0,07	1,20 $\pm$ 0,14	1,15 $\pm$ 0,22	7,1 $\pm$ 1,5
CA-42 T-17* AM-M 2003 (2007)	0,10 $\pm$ 0,07	1,42 $\pm$ 0,17	0,84 $\pm$ 0,09	18,5 $\pm$ 4,0
CA-45 T-18* AM-I 2003 (2007)	6,90 $\pm$ 0,50	1,06 $\pm$ 0,13	0,66 $\pm$ 0,12	AP
CA-47 T-19* AM-I 2003 (2007)	16,8 $\pm$ 1,1	1,14 $\pm$ 0,14	0,74 $\pm$ 0,08	AP
CA-T-09 AM-S 1993 (2010)	6,26 $\pm$ 0,41	1,76 $\pm$ 0,21	7,15 $\pm$ 0,43	9,7 $\pm$ 2,0
CA-T-19 AM-I 2003 (2010)	1,36 $\pm$ 0,88	2,03 $\pm$ 0,24	0,59 $\pm$ 0,07	4,6 $\pm$ 2,9
CA-T-08 AM-S 1993 (2010)	0,10 $\pm$ 0,06	1,71 $\pm$ 0,20	3,32 $\pm$ 0,14	5,7 $\pm$ 1,2
CA-T-04 AM-I 1993 (2010)	3,46 $\pm$ 0,22	1,13 $\pm$ 0,14	0,13 $\pm$ 0,01	5,7 $\pm$ 1,2
CA-T-18 AM-I 2003 (2010)	0,10 $\pm$ 0,07	1,04 $\pm$ 0,13	0,29 $\pm$ 0,06	20,7 $\pm$ 4,2
CA-T-06 AM-I 1993 (2010)	2,20 $\pm$ 0,14	8,25 $\pm$ 0,10	0,50 $\pm$ 0,06	7,9 $\pm$ 1,6
CA-T-08 AM-M 1993 (2010)	0,57 $\pm$ 0,36	1,93 $\pm$ 0,23	2,00 $\pm$ 0,09	7,6 $\pm$ 1,5
CA-T-09 AM-I 1993 (2010)	2,97 $\pm$ 0,19	1,48 $\pm$ 0,18	0,94 $\pm$ 0,05	1,0 $\pm$ 0,2
CA-T-15 AM-I 2003 (2010)	0,78 $\pm$ 0,50	0,85 $\pm$ 0,10	1,28 $\pm$ 0,02	8,3 $\pm$ 1,7
CA-T-18 AM-I 2003 (2010)	0,43 $\pm$ 0,27	1,20 $\pm$ 0,14	2,29 $\pm$ 0,19	21,9 $\pm$ 4,4
CA-T-04 AM-S 1993 (2010)	0,45 $\pm$ 0,29	1,29 $\pm$ 0,15	6,93 $\pm$ 0,21	9,4 $\pm$ 1,9
CA-T-21 2003 (2010)	2,81 $\pm$ 0,20	2,10 $\pm$ 0,25	1,94 $\pm$ 0,03	31,1 $\pm$ 6,3
CA-T-SI2 AM-I 2003 (2010)	0,10 $\pm$ 0,07	1,25 $\pm$ 0,15	1,04 $\pm$ 0,05	26,6 $\pm$ 5,4
CA-T-02 AM-I 1993 (2010)	0,43 $\pm$ 0,27	0,79 $\pm$ 0,10	6,66 $\pm$ 0,20	10,3 $\pm$ 2,1
CA-T-07 AM-I 1993 (2010)	4,55 $\pm$ 0,30	1,01 $\pm$ 0,12	1,53 $\pm$ 0,30	21,6 $\pm$ 4,3
CA-T-05 AM-I 1993 (2010)	0,85 $\pm$ 0,60	1,28 $\pm$ 0,15	1,60 $\pm$ 0,07	3,0 $\pm$ 0,6
CA-T-08 AM-I 1993 (2010)	3,77 $\pm$ 0,25	1,32 $\pm$ 0,16	2,09 $\pm$ 0,08	2,8 $\pm$ 0,6
CA-T-06 AM-M 1993 (2010)	0,10 $\pm$ 0,07	0,89 $\pm$ 0,15	3,35 $\pm$ 0,11	19,4 $\pm$ 4,0
CA-T-07 AM-M 1993 (2010)	3,99 $\pm$ 0,26	1,28 $\pm$ 0,17	7,17 $\pm$ 0,19	9,9 $\pm$ 2,0
CA-T-02 AM-M 1993 (2010)	6,57 $\pm$ 0,50	1,39 $\pm$ 0,16	3,02 $\pm$ 0,12	13,5 $\pm$ 2,7
CA-T-09 AM-M 1993 (2010)	9,38 $\pm$ 0,61	1,36 $\pm$ 0,16	6,90 $\pm$ 0,20	15,6 $\pm$ 3,2
CA-T-18 AM-M 2003 (2010)	4,17 $\pm$ 0,32	1,89 $\pm$ 0,23	3,27 $\pm$ 0,36	39,1 $\pm$ 7,9

AP = Análise perdida

TABELA 17 – Concentrações de atividade de ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{90}Sr e $^{108\text{m}}\text{Ag}$ nas amostras de carvão ativado.

CARVÃO ATIVADO	Resultados em Bq/g na amostra seca			
	$^{60}\text{Co} (\times 10^4)$	$^{63}\text{Ni} (\times 10^3)$	$^{90}\text{Sr} (\times 10^2)$	$^{108\text{m}}\text{Ag}$
CA-01 T-07 AM-I 1993 (2007)	5,03 ± 0,24	2,63 ± 0,03	13,42 ± 0,67	0,63 ± 0,06
CA-02 T-07 AM-I 1993 (2007)	2,79 ± 0,13	2,26 ± 0,02	10,91 ± 0,55	0,75 ± 0,08
CA-03 T-07 AM-M 1993 (2007)	4,58 ± 0,21	2,26 ± 0,04	13,50 ± 0,68	1,16 ± 0,09
CA-16 T-06 AM-M 1993 (2007)	2,59 ± 0,13	1,52 ± 0,02	9,08 ± 0,46	AI
CA-17 T-02 AM-I 1993 (2007)	3,37 ± 0,16	1,18 ± 0,01	9,83 ± 0,49	AI
CA-18 T-02 AM-M 1993 (2007)	3,17 ± 0,15	1,48 ± 0,03	12,37 ± 0,62	0,68 ± 0,07
CA-21 T-05 AM-M 1993 (2007)	3,05 ± 0,14	1,58 ± 0,01	12,79 ± 0,64	4,83 ± 0,36
CA-04 T-07 AM-I 1993 (2007)	3,76 ± 0,17	2,00 ± 0,02	9,80 ± 0,49	AI
CA-15 T-06 AM-I 1993 (2007)	1,82 ± 0,08	0,91 ± 0,01	5,55 ± 0,54	0,60 ± 0,05
CA-20 T-05 AM-I 1993 (2007)	0,81 ± 0,04	0,68 ± 0,01	3,65 ± 0,39	0,32 ± 0,03
CA-22 T-04 AM-I 1993 (2007)	2,33 ± 0,11	1,06 ± 0,02	15,11 ± 0,76	0,18 ± 0,03
CA-23 TA-08* AM-I 1993 (2007)	3,95 ± 0,18	2,04 ± 0,01	10,37 ± 0,73	0,68 ± 0,04
CA-24 T-08* AM-M 1993 (2007)	2,86 ± 0,13	1,45 ± 0,02	11,1 ± 1,1	0,34 ± 0,04
CA-25 T-09* AM-I 1993 (2007)	0,56 ± 0,03	0,70 ± 0,01	2,73 ± 0,29	AI
CA-26 T-09* AM-M 1993 (2007)	3,40 ± 0,16	1,61 ± 0,02	9,23 ± 0,72	1,39 ± 0,14
CA-32 T-13* AM-I 2003 (2007)	3,91 ± 0,18	3,00 ± 0,03	1,66 ± 0,17	7,95 ± 0,28
CA-38 T-15* AM-M 2003 (2007)	2,47 ± 0,11	1,07 ± 0,01	4,65 ± 0,08	7,50 ± 0,33
CA-42 T-17* AM-M 2003 (2007)	5,05 ± 0,23	0,20 ± 0,02	0,79 ± 0,08	5,58 ± 0,42
CA-45 T-18* AM-I 2003 (2007)	4,36 ± 0,20	1,61 ± 0,01	0,65 ± 0,07	6,25 ± 0,23
CA-47 T-19* AM-I 2003 (2007)	4,55 ± 0,21	2,70 ± 0,03	1,72 ± 0,16	6,41 ± 0,35
CA-T-09 AM-S 1993 (2010)	4,47 ± 0,16	1,45 ± 0,01	10,10 ± 0,12	12,03 ± 0,49
CA-T-19 AM-I 2003 (2010)	5,52 ± 0,19	2,34 ± 0,02	1,62 ± 0,04	7,13 ± 0,37
CA-T-08 AM-S 1993 (2010)	3,29 ± 0,11	1,10 ± 0,02	9,01 ± 0,11	0,68 ± 0,06
CA-T-04 AM-I 1993 (2010)	1,35 ± 0,05	0,89 ± 0,01	1,02 ± 0,01	0,35 ± 0,04
CA-T-18 AM-I 2003 (2010)	3,87 ± 0,13	AP	0,77 ± 0,03	3,45 ± 0,29
CA-T-06 AM-I 1993 (2010)	1,56 ± 0,05	AP	4,69 ± 0,08	0,40 ± 0,13
CA-T-08 AM-M 1993 (2010)	2,49 ± 0,09	1,00 ± 0,01	7,59 ± 0,11	0,50 ± 0,12
CA-T-09 AM-I 1993 (2010)	0,23 ± 0,01	0,38 ± 0,01	2,02 ± 0,05	0,67 ± 0,08
CA-T-15 AM-I 2003 (2010)	2,39 ± 0,08	AP	0,60 ± 0,03	6,08 ± 0,16
CA-T-18 AM-I 2003 (2010)	4,75 ± 0,15	3,00 ± 0,02	9,92 ± 0,10	4,58 ± 0,26
CA-T-04 AM-S 1993 (2010)	3,36 ± 0,12	1,29 ± 0,02	1,82 ± 0,05	0,23 ± 0,09
CA-T-21 2003 (2010)	4,21 ± 0,14	2,65 ± 0,02	1,81 ± 0,05	14,44 ± 0,26
CA-T-SI2 AM-I 2003 (2010)	5,13 ± 0,17	4,01 ± 0,02	2,38 ± 0,06	4,97 ± 0,25
CA-T-02 AM-I 1993 (2010)	1,86 ± 0,06	1,16 ± 0,01	7,85 ± 0,11	0,36 ± 0,09
CA-T-07 AM-I 1993 (2010)	3,98 ± 0,13	2,74 ± 0,02	19,30 ± 0,17	1,36 ± 0,13
CA-T-05 AM-I 1993 (2010)	0,34 ± 0,01	0,44 ± 0,01	2,64 ± 0,05	0,43 ± 0,05
CA-T-08 AM-I 1993 (2010)	0,45 ± 0,02	0,40 ± 0,01	2,53 ± 0,05	0,49 ± 0,06
CA-T-06 AM-M 1993 (2010)	1,24 ± 0,05	0,86 ± 0,01	5,41 ± 0,06	0,57 ± 0,08
CA-T-07 AM-M 1993 (2010)	2,32 ± 0,08	1,54 ± 0,01	6,71 ± 0,08	0,97 ± 0,10
CA-T-02 AM-M 1993 (2010)	1,73 ± 0,06	1,15 ± 0,02	7,36 ± 0,09	1,58 ± 0,09
CA-T-09 AM-M 1993 (2010)	2,47 ± 0,09	1,99 ± 0,02	14,80 ± 0,18	1,49 ± 0,12
CA-T-18 AM-M 2003 (2010)	5,25 ± 0,17	3,60 ± 0,02	2,24 ± 0,05	16,34 ± 0,32

AI = Amostra insuficiente

AP = Análise perdida

TABELA 18 – Concentrações de atividade de ^{137}Cs , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U e ^{238}U nas amostras de carvão ativado.

CARVÃO ATIVADO	Resultados em Bq/g na amostra seca				
	$^{137}\text{Cs} (\times 10^{-2})$	$^{234}\text{U} (\times 10^{-1})$	$^{235}\text{U} (\times 10^{-3})$	$^{236}\text{U} (\times 10^{-3})$	$^{238}\text{U} (\times 10^{-2})$
CA-01 T-07 AM-I 1993 (2007)	3,64 ± 0,28	1,74 ± 0,08	5,45 ± 0,92	3,60 ± 0,74	13,67 ± 0,66
CA-02 T-07 AM-I 1993 (2007)	1,64 ± 0,13	2,15 ± 0,11	6,01 ± 0,79	4,08 ± 0,64	16,27 ± 0,88
CA-03 T-07 AM-M 1993 (2007)	3,11 ± 0,26	2,43 ± 0,12	7,4 ± 1,1	5,70 ± 0,94	15,89 ± 0,86
CA-16 T-06 AM-M 1993 (2007)	1,52 ± 0,14	1,45 ± 0,07	3,99 ± 0,65	1,66 ± 0,41	8,21 ± 0,44
CA-17 T-02 AM-I 1993 (2007)	0,98 ± 0,11	1,25 ± 0,07	4,15 ± 0,80	2,23 ± 0,58	7,40 ± 0,45
CA-18 T-02 AM-M 1993 (2007)	1,85 ± 0,17	1,08 ± 0,06	4,21 ± 0,71	2,67 ± 0,56	7,64 ± 0,43
CA-21 T-05 AM-M 1993 (2007)	2,39 ± 0,19	0,81 ± 0,05	2,12 ± 0,28	3,2 ± 1,0	4,40 ± 0,30
CA-04 T-07 AM-I 1993 (2007)	1,20 ± 0,11	1,69 ± 0,08	6,09 ± 0,76	4,24 ± 0,63	15,57 ± 0,73
CA-15 T-06 AM-I 1993 (2007)	0,91 ± 0,09	1,51 ± 0,08	5,8 ± 1,2	3,13 ± 0,88	10,40 ± 0,59
CA-20 T-05 AM-I 1993 (2007)	0,50 ± 0,03	1,11 ± 0,06	4,14 ± 0,92	3,76 ± 0,88	5,90 ± 0,42
CA-22 T-04 AM-I 1993 (2007)	1,53 ± 0,14	1,28 ± 0,08	4,3 ± 1,1	2,15 ± 0,77	4,81 ± 0,41
CA-23 TA-08* AM-I 1993 (2007)	2,07 ± 0,18	2,43 ± 0,12	9,2 ± 1,5	8,6 ± 1,4	16,40 ± 0,92
CA-24 T-08* AM-M 1993 (2007)	1,44 ± 0,13	2,88 ± 0,26	1,88 ± 0,17	3,74 ± 0,57	15,1 ± 1,6
CA-25 T-09* AM-I 1993 (2007)	0,47 ± 0,06	1,35 ± 0,06	3,05 ± 0,54	3,06 ± 0,54	6,75 ± 0,36
CA-26 T-09* AM-M 1993 (2007)	1,54 ± 0,14	2,15 ± 0,11	7,0 ± 1,1	4,47 ± 0,84	13,70 ± 0,77
CA-32 T-13* AM-I 2003 (2007)	1,11 ± 0,11	0,63 ± 0,04	1,54 ± 0,45	2,18 ± 0,54	0,82 ± 0,11
CA-38 T-15* AM-M 2003 (2007)	2,14 ± 0,18	0,53 ± 0,03	1,17 ± 0,34	2,05 ± 0,46	0,85 ± 0,10
CA-42 T-17* AM-M 2003 (2007)	1,59 ± 0,17	0,65 ± 0,04	1,43 ± 0,51	0,54 ± 0,31	1,02 ± 0,14
CA-45 T-18* AM-I 2003 (2007)	2,11 ± 0,21	0,44 ± 0,03	1,55 ± 0,45	0,65 ± 0,29	0,66 ± 0,10
CA-47 T-19* AM-I 2003 (2007)	1,41 ± 0,16	0,71 ± 0,04	1,51 ± 0,42	3,03 ± 0,61	0,70 ± 0,10
CA-T-09 AM-S 1993 (2010)	2,36 ± 0,22	1,41 ± 0,07	4,70 ± 0,53	4,00 ± 0,49	12,50 ± 0,60
CA-T-19 AM-I 2003 (2010)	1,82 ± 0,19	0,44 ± 0,03	1,24 ± 0,24	2,09 ± 0,32	0,68 ± 0,10
CA-T-08 AM-S 1993 (2010)	2,10 ± 0,17	0,91 ± 0,04	1,71 ± 0,30	2,42 ± 0,36	6,75 ± 0,34
CA-T-04 AM-I 1993 (2010)	0,62 ± 0,06	0,63 ± 0,03	2,13 ± 0,36	1,29 ± 0,28	3,74 ± 0,22
CA-T-18 AM-I 2003 (2010)	1,53 ± 0,13	0,24 ± 0,01	0,67 ± 0,17	0,42 ± 0,13	1,19 ± 0,10
CA-T-06 AM-I 1993 (2010)	0,56 ± 0,06	1,20 ± 0,06	3,41 ± 0,48	2,22 ± 0,38	8,59 ± 0,44
CA-T-08 AM-M 1993 (2010)	1,72 ± 0,18	2,51 ± 0,13	8,4 ± 1,1	7,1 ± 1,0	19,07 ± 0,99
CA-T-09 AM-I 1993 (2010)	0,45 ± 0,05	2,90 ± 0,15	10,7 ± 1,3	9,8 ± 1,2	25,9 ± 1,3
CA-T-15 AM-I 2003 (2010)	1,87 ± 0,13	0,29 ± 0,02	0,75 ± 0,17	1,69 ± 0,26	0,59 ± 0,10
CA-T-18 AM-I 2003 (2010)	1,37 ± 0,16	0,28 ± 0,02	0,70 ± 0,19	1,70 ± 0,30	0,60 ± 0,10
CA-T-04 AM-S 1993 (2010)	1,82 ± 0,02	0,64 ± 0,04	1,70 ± 0,34	1,45 ± 0,31	3,64 ± 0,22
CA-T-21 2003 (2010)	2,19 ± 0,19	0,55 ± 0,03	1,88 ± 0,34	2,63 ± 0,40	0,90 ± 0,10
CA-T-SI2 AM-I 2003 (2010)	1,20 ± 0,14	0,24 ± 0,02	0,64 ± 0,29	1,15 ± 0,39	0,58 ± 0,10
CA-T-02 AM-I 1993 (2010)	0,57 ± 0,05	0,93 ± 0,05	2,74 ± 0,59	1,67 ± 0,45	7,13 ± 0,44
CA-T-07 AM-I 1993 (2010)	0,85 ± 0,07	2,09 ± 0,11	7,59 ± 0,97	4,39 ± 0,72	20,8 ± 1,1
CA-T-05 AM-I 1993 (2010)	0,29 ± 0,08	0,99 ± 0,05	3,39 ± 0,64	2,79 ± 0,51	7,23 ± 0,42
CA-T-08 AM-I 1993 (2010)	0,50 ± 0,05	1,06 ± 0,06	3,41 ± 0,57	3,25 ± 0,54	8,70 ± 0,49
CA-T-06 AM-M 1993 (2010)	0,85 ± 0,07	1,05 ± 0,06	3,98 ± 0,64	2,19 ± 0,47	7,73 ± 0,45
CA-T-07 AM-M 1993 (2010)	1,19 ± 0,09	1,33 ± 0,07	6,01 ± 0,80	2,39 ± 0,49	11,70 ± 0,62
CA-T-02 AM-M 1993 (2010)	1,21 ± 0,09	0,93 ± 0,06	2,77 ± 0,63	2,50 ± 0,60	6,77 ± 0,43
CA-T-09 AM-M 1993 (2010)	1,59 ± 0,12	1,39 ± 0,05	5,30 ± 0,88	7,2 ± 1,1	11,50 ± 0,67
CA-T-18 AM-M 2003 (2010)	1,51 ± 0,15	0,39 ± 0,03	1,09 ± 0,39	1,92 ± 0,52	0,62 ± 0,10

TABELA 19 – Concentrações de atividade de ^{237}Np , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ e ^{241}Pu nas amostras de carvão ativado.

CARVÃO ATIVADO	Resultados em Bq/g na amostra seca			
	$^{237}\text{Np} (\times 10^{-3})$	^{238}Pu	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Pu
CA-01 T-07 AM-I 1993 (2007)	< 3	1,15 ± 0,04	5,32 ± 0,19	29,3 ± 4,4
CA-02 T-07 AM-I 1993 (2007)	< 3	0,64 ± 0,02	2,92 ± 0,02	10,9 ± 1,6
CA-03 T-07 AM-M 1993 (2007)	< 3	1,07 ± 0,04	5,11 ± 0,17	23,5 ± 3,5
CA-16 T-06 AM-M 1993 (2007)	< 3	0,38 ± 0,01	1,95 ± 0,06	12,4 ± 1,9
CA-17 T-02 AM-I 1993 (2007)	< 3	0,47 ± 0,02	2,43 ± 0,08	2,9 ± 4,3
CA-18 T-02 AM-M 1993 (2007)	< 3	0,60 ± 0,01	2,84 ± 0,09	13,3 ± 2,0
CA-21 T-05 AM-M 1993 (2007)	< 3	0,33 ± 0,01	1,98 ± 0,06	9,4 ± 1,4
CA-04 T-07 AM-I 1993 (2007)	< 3	1,12 ± 0,04	4,58 ± 0,14	19,5 ± 2,9
CA-15 T-06 AM-I 1993 (2007)	< 3	0,63 ± 0,02	3,02 ± 0,09	14,2 ± 2,1
CA-20 T-05 AM-I 1993 (2007)	< 3	0,42 ± 0,02	2,18 ± 0,09	1,98 ± 0,30
CA-22 T-04 AM-I 1993 (2007)	< 3	0,20 ± 0,01	1,14 ± 0,04	2,36 ± 0,35
CA-23 TA-08* AM-I 1993 (2007)	< 3	0,61 ± 0,03	3,14 ± 0,12	12,3 ± 1,8
CA-24 T-08* AM-M 1993 (2007)	< 3	0,36 ± 0,02	2,16 ± 0,11	5,61 ± 0,84
CA-25 T-09* AM-I 1993 (2007)	< 3	0,80 ± 0,05	4,06 ± 0,20	27,9 ± 4,2
CA-26 T-09* AM-M 1993 (2007)	< 3	1,41 ± 0,07	6,49 ± 0,31	27,4 ± 4,1
CA-32 T-13* AM-I 2003 (2007)	< 3	0,41 ± 0,02	1,48 ± 0,05	5,25 ± 0,79
CA-38 T-15* AM-M 2003 (2007)	< 3	0,24 ± 0,01	0,93 ± 0,03	2,61 ± 0,39
CA-42 T-17* AM-M 2003 (2007)	< 3	0,51 ± 0,01	2,08 ± 0,07	5,12 ± 0,77
CA-45 T-18* AM-I 2003 (2007)	< 3	0,28 ± 0,01	1,03 ± 0,04	5,91 ± 0,89
CA-47 T-19* AM-I 2003 (2007)	< 3	0,16 ± 0,01	0,66 ± 0,04	1,07 ± 0,16
CA-T-09 AM-S 1993 (2010)	< 3	0,61 ± 0,03	2,64 ± 0,11	10,60 ± 0,78
CA-T-19 AM-I 2003 (2010)	< 3	0,27 ± 0,02	0,92 ± 0,05	3,19 ± 0,37
CA-T-08 AM-S 1993 (2010)	< 3	0,53 ± 0,03	2,91 ± 0,14	11,00 ± 0,95
CA-T-04 AM-I 1993 (2010)	< 3	0,20 ± 0,01	1,29 ± 0,06	56,1 ± 6,5
CA-T-18 AM-I 2003 (2010)	< 3	0,24 ± 0,01	0,94 ± 0,04	2,39 ± 0,29
CA-T-06 AM -I 1993 (2010)	< 3	0,45 ± 0,02	2,25 ± 0,10	10,20 ± 0,97
CA-T-08 AM-M 1993 (2010)	< 3	0,53 ± 0,04	2,89 ± 0,18	10,60 ± 0,84
CA-T-09 AM-I 1993 (2010)	< 3	0,71 ± 0,03	3,37 ± 0,16	11,70 ± 0,88
CA-T-15 AM-I 2003 (2010)	< 3	0,14 ± 0,01	0,55 ± 0,03	1,64 ± 0,22
CA-T-18 AM-I 2003 (2010)	< 3	0,21 ± 0,01	0,77 ± 0,04	2,27 ± 0,27
CA-T-04 AM-S 1993 (2010)	< 3	0,18 ± 0,01	0,89 ± 0,04	3,42 ± 0,42
CA-T-21 2003 (2010)	< 3	0,34 ± 0,02	1,22 ± 0,07	3,14 ± 0,34
CA-T-Si2 AM-I 2003 (2010)	< 3	0,29 ± 0,01	1,03 ± 0,04	5,69 ± 0,81
CA-T-02 AM-I 1993 (2010)	< 3	0,30 ± 0,02	1,50 ± 0,06	10,60 ± 2,95
CA-T-07 AM-I 1993 (2010)	< 3	1,02 ± 0,04	3,98 ± 0,15	14,40 ± 1,20
CA-T-05 AM-I 1993 (2010)	< 3	0,35 ± 0,02	1,98 ± 0,08	7,91 ± 0,90
CA-T-08 AM-I 1993 (2010)	< 3	0,43 ± 0,02	2,26 ± 0,09	8,79 ± 0,86
CA-T-06 AM-M 1993 (2010)	< 3	0,47 ± 0,03	2,03 ± 0,12	8,23 ± 0,99
CA-T-07 AM-M 1993 (2010)	< 3	0,60 ± 0,07	3,03 ± 0,32	34,1 ± 6,1
CA-T-02 AM-M 1993 (2010)	< 3	0,59 ± 0,07	2,58 ± 0,27	34,7 ± 6,1
CA-T-09 AM-M 1993 (2010)	< 3	0,82 ± 0,05	3,58 ± 0,19	16,8 ± 1,9
CA-T-18 AM-M 2003 (2010)	< 3	0,56 ± 0,03	1,98 ± 0,11	6,73 ± 0,94

TABELA 20 – Concentrações de atividade de ^{241}Am , ^{242}Pu , ^{242}Cm e $^{243+244}\text{Cm}$ nas amostras de carvão ativado.

CARVÃO ATIVADO	Resultados em Bq/g na amostra seca			
	^{241}Am	$^{242}\text{Pu} (\times 10^{-3})$	$^{242}\text{Cm} (\times 10^{-4})$	$^{243+244}\text{Cm} (\times 10^{-3})$
CA-01 T-07 AM-I 1993(2007)	$0,96 \pm 0,03$	< 1	< 3	$4,33 \pm 0,94$
CA-02 T-07 AM-I 1993(2007)	$1,01 \pm 0,04$	< 1	< 3	$67,9 \pm 4,4$
CA-03 T-07 AM-M 1993(2007)	$1,01 \pm 0,03$	< 1	< 3	$7,3 \pm 1,2$
CA-16 T-06 AM-M 1993(2007)	$0,66 \pm 0,02$	< 1	< 3	$4,2 \pm 1,0$
CA-17 T-02 AM-I 1993(2007)	$0,52 \pm 0,02$	< 1	< 3	$6,1 \pm 1,1$
CA-18 T-02 AM-M 1993(2007)	$0,66 \pm 0,02$	< 1	< 3	$8,4 \pm 2,0$
CA-21 T-05 AM-M 1993(2007)	$0,56 \pm 0,02$	< 1	< 3	$20,3 \pm 3,2$
CA-04 T-07 AM-I 1993(2007)	$1,12 \pm 0,04$	< 1	< 3	$19,3 \pm 2,9$
CA-15 T-06 AM-I 1993(2007)	$0,94 \pm 0,03$	< 1	< 3	$11,7 \pm 2,3$
CA-20 T-05 AM-I 1993(2007)	$0,63 \pm 0,02$	< 1	< 3	$12,6 \pm 2,3$
CA-22 T-04 AM-I 1993(2007)	$0,29 \pm 0,01$	< 1	< 3	$8,4 \pm 1,9$
CA-23 TA-08* AM-I 1993(2007)	$0,90 \pm 0,03$	< 1	< 3	$13,0 \pm 2,4$
CA-24 T-08* AM-M 1993 (2007)	$0,77 \pm 0,02$	< 1	< 3	$0,86 \pm 0,61$
CA-25 T-09* AM-I 1993(2007)	$0,70 \pm 0,03$	< 1	< 3	$6,4 \pm 1,7$
CA-26 T-09* AM-M 1993(2007)	$0,94 \pm 0,04$	< 1	< 3	$24,5 \pm 3,8$
CA-32 T-13* AM-I 2003(2007)	$0,36 \pm 0,01$	< 1	< 3	$5,5 \pm 1,4$
CA-38 T-15* AM-M 2003(2007)	$0,32 \pm 0,01$	< 1	< 3	$22,7 \pm 2,9$
CA-42 T-17* AM-M 2003(2007)	$0,36 \pm 0,01$	< 1	< 3	$7,6 \pm 1,7$
CA-45 T-18* AM-I 2003(2007)	$0,14 \pm 0,01$	< 1	< 3	$1,51 \pm 0,68$
CA-47 T-19* AM-I 2003(2007)	$0,33 \pm 0,01$	< 1	< 3	$2,43 \pm 0,81$
CA-T-09 AM-S 1993 (2010)	$0,90 \pm 0,04$	< 1	< 3	$0,51 \pm 0,29$
CA-T-19 AM-I 2003 (2010)	$0,28 \pm 0,01$	< 1	< 3	$0,95 \pm 0,27$
CA-T-08 AM-S 1993 (2010)	$0,63 \pm 0,03$	< 1	< 3	$0,73 \pm 0,42$
CA-T-04 AM-I 1993 (2010)	$0,35 \pm 0,02$	< 1	< 3	$1,85 \pm 0,70$
CA-T-18 AM-I 2003 (2010)	$0,13 \pm 0,01$	< 1	< 3	$0,21 \pm 0,12$
CA-T-06 AM-I 1993 (2010)	$0,63 \pm 0,03$	< 1	< 3	$0,27 \pm 0,19$
CA-T-08 AM-M 1993 (2010)	$1,79 \pm 0,07$	< 1	< 3	$1,81 \pm 0,69$
CA-T-09 AM-I 1993 (2010)	$2,18 \pm 0,09$	< 1	< 3	$1,21 \pm 0,54$
CA-T-15 AM-I 2003 (2010)	$0,27 \pm 0,01$	< 1	< 3	$0,098 \pm 0,068$
CA-T-18 AM-I 2003 (2010)	$0,27 \pm 0,01$	< 1	< 3	$0,37 \pm 0,21$
CA-T-04 AM-S 1993 (2010)	$0,36 \pm 0,02$	< 1	< 3	$0,97 \pm 0,49$
CA-T-21 2003 (2010)	$0,47 \pm 0,02$	< 1	< 3	$0,76 \pm 0,34$
CA-T-SI2 AM-I 2003 (2010)	$0,22 \pm 0,02$	< 1	< 3	$3,8 \pm 1,6$
CA-T-02 AM-I 1993 (2010)	$0,47 \pm 0,02$	< 1	< 3	$0,21 \pm 0,21$
CA-T-07 AM-I 1993 (2010)	$1,02 \pm 0,04$	< 1	< 3	$0,70 \pm 0,35$
CA-T-05 AM-I 1993 (2010)	$0,68 \pm 0,03$	< 1	< 3	$0,60 \pm 0,30$
CA-T-08 AM-I 1993 (2010)	$0,79 \pm 0,03$	< 1	< 3	$1,05 \pm 0,40$
CA-T-06 AM-M 1993 (2010)	$0,71 \pm 0,03$	< 1	< 3	$1,25 \pm 0,48$
CA-T-07 AM-M 1993 (2010)	$0,88 \pm 0,03$	< 1	< 3	$0,53 \pm 0,31$
CA-T-02 AM-M 1993 (2010)	$0,63 \pm 0,03$	< 1	< 3	$0,51 \pm 0,36$
CA-T-09 AM-M 1993 (2010)	$0,97 \pm 0,04$	< 1	< 3	$3,90 \pm 0,99$
CA-T-18 AM-M 2003 (2010)	$0,41 \pm 0,02$	< 1	< 3	$0,79 \pm 0,35$

Todas as concentrações de atividade mostradas nas TABs. 11 a 20 foram normalizadas para a data em que as resinas de troca iônica e o carvão ativado foram retirados definitivamente do sistema de purificação da água do circuito de refrigeração do reator IEA-R1 e deram entrada no depósito de rejeitos da Gerência de Rejeitos Radioativos (GRR) do IPEN/CNEN-SP.

A representação gráfica dos dados de concentração de atividade de todos os radionuclídeos detectados nos rejeitos radioativos é mostrada na FIG. 28 sob a forma de diagramas de caixas. Esses diagramas são úteis para revelar o centro, a dispersão e a distribuição dos dados de concentração de atividade correspondentes a cada um dos radionuclídeos detectados, propiciando uma comparação direta entre os resultados obtidos. Consistem em uma linha que se estende do valor mínimo ao valor máximo dos dados, em um retângulo com marcas horizontais traçadas no primeiro quartil, na mediana e no terceiro quartil. Ademais, a comparação entre os diagramas de caixas fornece informações que permitem avaliar o comportamento físico-químico dos radionuclídeos nos rejeitos radioativos estudados.

Os resultados obtidos para as concentrações de atividade nas duas matrizes de rejeitos analisadas refletem o comportamento físico-químico dos radionuclídeos selecionados, conforme descrito a seguir.

No sistema de purificação da água de refrigeração do reator IEA-R1, os leitos de carvão ativado precedem os de resinas de troca iônica. Devido às características desse sistema, o processo de retenção dos radionuclídeos se dá predominantemente por adsorção superficial. Nessas circunstâncias, os radionuclídeos que se encontram sob formas químicas com baixa solubilidade em água, assim como os que formam cadeias poliméricas ou colóides, serão preferencialmente retidos no carvão ativado. A função dos leitos de carvão ativado é justamente reter tais partículas para impedir que elas cubram a superfície das resinas, ocupem os sítios de troca destas e prejudiquem o processo de troca iônica.

Conforme mostrado anteriormente, ^{60}Co e ^{137}Cs foram os únicos radionuclídeos emissores de raios-gama detectados diretamente nas amostras das duas matrizes de rejeitos radioativos estudados, com ampla predominância do primeiro.

FIGURA 28 – Concentrações de atividade de cada um dos radionuclídeos detectados em amostras de carvão ativado e de resinas de troca iônica, apresentadas sob a forma de diagramas de caixas.

Dentre os radionuclídeos cuja determinação demandou a utilização prévia de procedimentos radioquímicos e, portanto, constituem RDMs, o mais abundante nas duas matrizes de rejeitos radioativos foi ^{63}Ni , seguido de ^{55}Fe . Embora os elementos Fe e Ni tenham propriedades químicas semelhantes, Fe é mais insolúvel no líquido refrigerante do reator (Lin, 1996), característica que explica maior retenção de ^{55}Fe por adsorção de particulados no carvão ativado do que por troca iônica nas resinas. Por sua vez, cada um dos isótopos radioativos de Ni – ^{59}Ni e ^{63}Ni – foi encontrado em quantidades quase iguais nas duas matrizes de rejeitos radioativos. Nesse aspecto, o comportamento desses isótopos de Ni se assemelha ao apresentado por ^{60}Co e ^{137}Cs .

O valor médio da razão entre as concentrações de atividade de ^{63}Ni e de ^{59}Ni medidas foi calculado para cada um dos rejeitos radioativos estudados, obtendo-se 132 ± 58 para resinas de troca iônica e 131 ± 66 para carvão ativado, enquanto o cálculo teórico supondo irradiação por nêutrons térmicos no reator IEA-R1 forneceu 131 ± 11 (Taddei *et al.*, 2013c). Esses resultados experimentais também são compatíveis com outras estimativas teóricas para a razão entre as concentrações de atividade desses isótopos radioativos quando ambos são gerados por irradiação do Ni com nêutrons (Niese e Boden, 1995; Hou *et al.*, 2005).

Tanto ^{90}Sr quanto $^{108\text{m}}\text{Ag}$ se encontram em geral na forma insolúvel e, portanto, foram retidos predominantemente por adsorção no carvão ativado.

Devido ao fato de ^3H estar na forma de água tritiada, conforme demonstrado anteriormente, esse radionuclídeo foi encontrado em maior quantidade nas amostras de resinas de troca iônica devido ao elevado teor de umidade destas em comparação com o carvão ativado.

A maior quantidade de ^{14}C observada no carvão ativado deve-se em parte ao elevado potencial de adsorção de dióxido de carbono por esse material (Dali *et al.*, 2012) pois, nas condições de pH entre 5,5 e 6,5 prevalentes na água refrigerante do reator IEA-R1 (Perrotta *et al.*, 1998), o ^{14}C nela gerado se encontra principalmente sob a forma química de H_2CO_3 ou HCO_3^- (Yim e Caron, 2006). Carbonatos têm pouca afinidade pelas resinas, pois à medida que estas saturam, íons CO_3^{2-} são deslocados e substituídos por ânions que possuem melhor capacidade de troca (Alcalá, 1997). Outra evidência dessa pouca afinidade é a constatação de que, em resinas de troca iônica gastas, o íon

bicarbonato (HCO_3^-) constitui a forma química predominante de ^{14}C disponível para liberação (Yim e Caron, 2006).

Os elementos actinídeos (que incluem U e elementos transurânicos) podem gerar produtos de hidrólise em solução aquosa. Quanto maior for a carga elétrica dos cátions metálicos desses elementos, mais eles interagirão com as moléculas de água. Dessa interação resulta a tendência para formar polímeros com dimensões coloidais, cuja massa molecular elevada pode chegar a 10^{10} unidades de massa atômica no caso do Pu. Tal tendência diminui conforme o cátion de um elemento actinídeo na seguinte ordem $\text{M}^{+4} > \text{MO}_2^{+2} > \text{M}^{+3} > \text{MO}_2^+$ (Korkisch, 1969; Seaborg e Loveland, 1990). A consequência mais evidente dessa propriedade na retenção dos isótopos de U e de elementos transurânicos é a notória predominância da adsorção superficial em comparação com a troca iônica, de maneira que esses radionuclídeos se encontram bem mais concentrados nos leitos de carvão ativado do que nos leitos de resinas de troca iônica.

Resultados abaixo da concentração de atividade mínima detectável inerente aos procedimentos radioquímicos empregados foram obtidos para $^{108\text{m}}\text{Ag}$ nas resinas de troca iônica e para ^{237}Np , ^{242}Pu e ^{242}Cm nas duas matrizes de rejeitos radioativos estudados, enquanto as concentrações de atividade de $^{243+244}\text{Cm}$ resultaram ligeiramente acima desse limite em ambas as matrizes.

A concentração de atividade do radionuclídeo ^{243}Am não foi determinada uma vez que a concentração de atividade de ^{242}Pu resultou abaixo da mínima detectável nos rejeitos radioativos estudados e a formação desse radionuclídeo antecede a produção de ^{243}Am na cadeia que se estabelece a partir da irradiação de ^{238}U por nêutrons (mostrada na FIG. 3). Muito provavelmente a concentração de atividade de ^{243}Am também está abaixo da mínima detectável nesses mesmos rejeitos radioativos.

Por outro lado, neste trabalho não foram desenvolvidos procedimentos radioquímicos para determinar as concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{99}Tc , ^{129}I e ^{135}Cs nos rejeitos radioativos estudados. Entretanto, é importante destacar que esses três radionuclídeos são considerados os RDMs cuja determinação em rejeitos radioativos oferece os maiores desafios, pois geralmente apresentam concentrações de atividade abaixo da mínima detectável inerente aos procedimentos usuais de análise radioquímica (EPRI, 1996; EPRI,

1999; EPRI, 2003). Consequentemente, em amostras de rejeitos radioativos, determina-se a concentração de atividade de ^{99}Tc por espectrometria de massa (EPRI, 1996; EPRI, 1999; Chao *et al.*, 2002), de ^{129}I por espectrometria de massa (EPRI, 1996; EPRI, 1999), análise por ativação neutrônica (Chao *et al.*, 1999) ou ambas (Strebin *et al.*, 1988) e de ^{135}Cs por espectrometria de massa (Meeks *et al.*, 1998; Pibida *et al.*, 2001) ou análise por ativação neutrônica (Chao e Tseng, 1996). Em face dessas dificuldades, foram desenvolvidos modelos teóricos para calcular, nas resinas de troca iônica utilizadas em reatores nucleares de potência, as concentrações de atividade de ^{99}Tc (Lewis *et al.*, 2005) e de ^{129}I (Lewis e Husain, 2003; Hwang e Lee, 2005; Hwang e Lee, 2006).

4.4 Comparação com concentrações de atividade naturais

Os radionuclídeos ^3H , ^{14}C , ^{235}U , ^{238}U e ^{234}U , detectados nos rejeitos radioativos estudados, também estão presentes na natureza (Choppin e Rydberg, 1980). Uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e as concentrações de atividade naturais médias terrestres desses radionuclídeos é apresentada a seguir.

O valor médio da concentração de atividade de ^3H na natureza pode ser estimado considerando a soma do inventário natural global estacionário de $2,59 \cdot 10^{18}$ Bq (IAEA, 2004a) com o inventário decorrente de testes de armas nucleares realizados entre 1945 e 1980 na atmosfera, que não obstante o decaimento radioativo desde então ainda perfaz cerca de $1,85 \cdot 10^{19}$ Bq (IAEA, 2004a), dividida pela massa total da hidrosfera terrestre que totaliza $1,644 \cdot 10^{24}$ gramas (Leinz e Amaral, 1978), sendo portanto igual a aproximadamente $1,28 \cdot 10^{-5}$ Bq/g de H_2O . As concentrações de atividade de ^3H medidas nos rejeitos radioativos estudados são entre 4 e 7 ordens de grandeza maiores que esse valor médio.

Na natureza, o valor médio da concentração de atividade de ^{14}C perfaz aproximadamente 0,25 Bq/g de C (Yim e Caron, 2006). As concentrações de atividade de ^{14}C medidas nos rejeitos radioativos estudados são entre 1 e 3 ordens de grandeza maiores que esse valor médio.

A concentração média natural de U na crosta terrestre continental perfaz 2,7 partes por milhão (Choppin e Rydberg, 1980). Uma vez que as frações isotópicas de ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U considerando as variações encontradas na natureza são respectivamente iguais a $(0,00545 \pm 0,00045)\%$, $(0,7200 \pm 0,0002)\%$ e $(99,27455 \pm 0,00065)\%$ (Rosman e Taylor, 1998), as concentrações de atividade médias desses radionuclídeos totalizam $(3,40 \pm 0,28) \cdot 10^{-2}$ Bq/g para ^{234}U , $1,54 \cdot 10^{-3}$ Bq/g para ^{235}U e $3,31 \cdot 10^{-2}$ Bq/g para ^{238}U (as incertezas para as concentrações de atividade dos isótopos ^{235}U e ^{238}U são menores que 0,03%). A igualdade entre as concentrações de atividade médias dos isótopos ^{234}U e ^{238}U dentro das incertezas experimentais é decorrente do equilíbrio secular (Meyerhof, 1989) que existe entre ambos na natureza.

No carvão ativado, onde o U está presente em muito maior quantidade do que nas resinas de troca iônica, os valores médios das concentrações de atividade em comparação com os valores naturais correspondentes mencionados resultaram $(3,55 \pm 0,29)$ vezes maior para ^{234}U , 2,43 vezes maior para ^{235}U e 2,40 vezes maior para ^{238}U .

O fato da concentração de atividade média obtida para cada isótopo de U ser da mesma ordem de grandeza do valor médio natural – embora maior que este – comprova novamente os baixos índices de contaminação superficial e falha nos combustíveis nucleares utilizados no reator IEA-R1.

O isótopo ^{236}U , praticamente inexistente na natureza, foi detectado nos rejeitos radioativos estudados, constituindo a evidência mais direta de que o U presente nos rejeitos radioativos estudados foi irradiado. Enquanto em minérios de U a razão entre as concentrações de ^{236}U e ^{238}U varia de 10^{-13} a 10^{-10} (Wilcken *et al.*, 2008), no carvão ativado o valor médio dessa razão resultou igual a $2,03 \cdot 10^{-4}$.

A razão entre as concentrações médias de ^{238}U e ^{235}U no carvão ativado resultou igual a 110 ± 48 , valor muito maior que o existente no U enriquecido a 93,15% (0,120), a 20% (6,552) ou a 19,75% (6,695), empregado nos combustíveis nucleares utilizados no reator IEA-R1 (Perrotta *et al.*, 1998; Terremoto, 2004), quando estes atingem grau de queima médio de 40% (Khan e Ahmad, 1997; Glaser, 2006) e são retirados em definitivo do cerne do reator (Silva *et al.*, 2008). Essa acentuada depleção em ^{235}U indica que o U detectado, antes

de ser retido no carvão ativado, foi irradiado durante um período bem maior do que o tempo médio de permanência do combustível nuclear no cerne do reator.

Outro fato notável é a grande dispersão dos resultados desta razão, que pode ser explicado pela combinação dos seguintes fatores: a) perfil de queima não uniforme ao longo da largura e do comprimento ativos dos combustíveis nucleares irradiados em reatores de pesquisa tipo MTR (Terremoto *et al.*, 2000; Mora *et al.*, 2011); b) diversidade das formas químicas do U empregado na fabricação dos combustíveis nucleares utilizados no reator IEA-R1 (liga U-Al, UAl_x -Al, U_3O_8 -Al, U_3Si_2 -Al) (Perrotta *et al.*, 1998; Terremoto, 2004) e, conseqüentemente, da interação destas com a água de refrigeração do reator; c) distribuição provavelmente não homogênea da pequena contaminação superficial existente sobre o revestimento de Al desses combustíveis.

4.5 Fatores de Escala e Funções de Correlação obtidos

A metodologia de cálculo descrita anteriormente foi aplicada aos resultados das concentrações de atividade dos Radionuclídeos de Difícil Medição (RDMs) e dos Radionuclídeos Chave (RCs) apresentados nas TABs. 11 a 20, considerando tanto conjuntamente quanto separadamente os dois lotes de rejeitos radioativos, constituídos por resinas de troca iônica e carvão ativado gastos, armazenados em 1993 e em 2003.

Os valores médios dos Fatores de Escala obtidos para cada par RDM/RC, assim como das dispersões 2σ correspondentes, são apresentados na TAB. 21 para carvão ativado e na TAB. 22 para resinas de troca iônica.

A razão entre os valores médios de um mesmo Fator de Escala obtidos separadamente para os lotes de 1993 e de 2003 serve como indicador de uma variação que decorre de mudanças operacionais do reator IEA-R1. Considera-se relevante o impacto que uma mudança operacional exerce sobre um Fator de Escala quando, comprovadamente em decorrência da primeira, o valor médio do último aumentar ou diminuir por um fator maior que dez (EPRI, 2003; James, 2004), porque, nessas circunstâncias, o impacto excede os limites da dispersão 2σ fixados para determinação dos Fatores de Escala (EPRI, 2003; James, 2004).

TABELA 21 – Valores médios dos Fatores de Escala, valores da dispersão 2σ e razão entre os valores médios dos Fatores de Escala obtidos para carvão ativado.

Carvão ativado	Lotes juntos		Lote de 1993		Lote de 2003		$\overline{FE}_{1993} / \overline{FE}_{2003}$
	$\overline{FE}$	$D_{2\sigma}$	$\overline{FE}$	$D_{2\sigma}$	$\overline{FE}$	$D_{2\sigma}$	
RDM / RC							
$^{14}\text{C} / ^{60}\text{Co}$	$8,10 \times 10^{-3}$	4,4	$8,81 \times 10^{-3}$	4,0	$6,55 \times 10^{-3}$	5,6	1,3
$^{14}\text{C} / ^{137}\text{Cs}$	1,40	3,5	1,59	3,5	1,28	3,4	1,2
$^{55}\text{Fe} / ^{60}\text{Co}$	$6,41 \times 10^{-2}$	12,9	0,102	8,8	$2,24 \times 10^{-2}$	8,1	4,5
$^{55}\text{Fe} / ^{137}\text{Cs}$	12,2	9,1	17,1	7,5	5,66	6,5	3,0
$^{59}\text{Ni} / ^{60}\text{Co}$	$4,93 \times 10^{-4}$	2,7	$5,18 \times 10^{-4}$	3,0	$4,45 \times 10^{-4}$	2,1	1,2
$^{59}\text{Ni} / ^{137}\text{Cs}$	$9,66 \times 10^{-2}$	3,9	$9,07 \times 10^{-2}$	4,0	0,110	4,0	0,8
$^{63}\text{Ni} / ^{60}\text{Co}$	$5,54 \times 10^{-2}$	3,1	$6,00 \times 10^{-2}$	2,2	$4,37 \times 10^{-2}$	5,9	1,4
$^{63}\text{Ni} / ^{137}\text{Cs}$	10,7	3,3	10,3	2,3	12,0	7,3	0,9
$^{90}\text{Sr} / ^{60}\text{Co}$	$1,85 \times 10^{-2}$	10,4	$3,41 \times 10^{-2}$	3,1	$4,03 \times 10^{-3}$	5,4	8,5
$^{90}\text{Sr} / ^{137}\text{Cs}$	3,60	8,1	5,93	3,1	1,04	6,1	5,7
$^{108\text{m}}\text{Ag} / ^{60}\text{Co}$	$5,85 \times 10^{-5}$	9,3	$3,63 \times 10^{-5}$	7,2	$1,65 \times 10^{-4}$	2,7	0,2
$^{108\text{m}}\text{Ag} / ^{137}\text{Cs}$	$1,13 \times 10^{-2}$	10,7	$6,11 \times 10^{-3}$	5,8	$4,24 \times 10^{-2}$	2,4	0,1
$^{234}\text{U} / ^{60}\text{Co}$	$3,98 \times 10^{-6}$	10,0	$6,89 \times 10^{-6}$	5,4	$1,01 \times 10^{-6}$	2,5	6,8
$^{234}\text{U} / ^{137}\text{Cs}$	$7,75 \times 10^{-4}$	6,4	$1,20 \times 10^{-3}$	3,9	$2,60 \times 10^{-4}$	2,3	4,6
$^{235}\text{U} / ^{60}\text{Co}$	$1,17 \times 10^{-7}$	12,0	$1,92 \times 10^{-7}$	7,8	$3,60 \times 10^{-8}$	4,2	5,3
$^{235}\text{U} / ^{137}\text{Cs}$	$2,27 \times 10^{-5}$	7,7	$3,35 \times 10^{-5}$	5,8	$9,26 \times 10^{-6}$	4,1	3,6
$^{236}\text{U} / ^{60}\text{Co}$	$1,04 \times 10^{-7}$	9,7	$1,62 \times 10^{-7}$	6,7	$3,43 \times 10^{-8}$	4,3	3,7
$^{236}\text{U} / ^{137}\text{Cs}$	$2,02 \times 10^{-5}$	6,0	$2,81 \times 10^{-5}$	4,4	$8,81 \times 10^{-6}$	4,0	3,2
$^{238}\text{U} / ^{60}\text{Co}$	$1,86 \times 10^{-6}$	29,2	$4,75 \times 10^{-6}$	6,0	$1,80 \times 10^{-7}$	2,1	26,4
$^{238}\text{U} / ^{137}\text{Cs}$	$3,63 \times 10^{-4}$	18,9	$8,27 \times 10^{-4}$	4,5	$4,62 \times 10^{-5}$	1,8	17,9
$^{238}\text{Pu} / ^{60}\text{Co}$	$1,78 \times 10^{-5}$	7,0	$2,62 \times 10^{-5}$	5,7	$6,76 \times 10^{-6}$	2,1	3,9
$^{238}\text{Pu} / ^{137}\text{Cs}$	$3,47 \times 10^{-3}$	4,9	$4,57 \times 10^{-3}$	4,3	$1,74 \times 10^{-3}$	2,7	2,6
$^{239+240}\text{Pu} / ^{60}\text{Co}$	$8,14 \times 10^{-5}$	8,6	$1,08 \times 10^{-4}$	5,7	$2,00 \times 10^{-5}$	2,1	5,4
$^{239+240}\text{Pu} / ^{137}\text{Cs}$	$1,54 \times 10^{-2}$	5,6	$1,78 \times 10^{-2}$	3,9	$5,00 \times 10^{-3}$	2,5	3,6
$^{241}\text{Pu} / ^{60}\text{Co}$	$3,72 \times 10^{-4}$	12,4	$5,96 \times 10^{-4}$	8,7	$9,01 \times 10^{-5}$	2,1	6,6
$^{241}\text{Pu} / ^{137}\text{Cs}$	$7,21 \times 10^{-2}$	8,8	0,104	7,1	$2,43 \times 10^{-2}$	2,9	4,3
$^{241}\text{Am} / ^{60}\text{Co}$	$2,29 \times 10^{-5}$	9,8	$3,74 \times 10^{-5}$	6,5	$6,68 \times 10^{-6}$	2,6	5,6
$^{241}\text{Am} / ^{137}\text{Cs}$	$4,45 \times 10^{-3}$	6,1	$6,51 \times 10^{-3}$	4,4	$1,71 \times 10^{-3}$	2,5	3,8

TABELA 22 – Valores médios dos Fatores de Escala, valores da dispersão 2σ e razão entre os valores médios dos Fatores de Escala obtidos para resinas de troca iônica.

Resinas de troca iônica	Lotes juntos		Lote de 1993		Lote de 2003		$\overline{FE}_{1993} / \overline{FE}_{2003}$
	$\overline{FE}$	$D_{2\sigma}$	$\overline{FE}$	$D_{2\sigma}$	$\overline{FE}$	$D_{2\sigma}$	
RDM / RC							
$^{59}\text{Ni} / ^{60}\text{Co}$	$3,23 \times 10^{-4}$	5,0	$4,06 \times 10^{-4}$	7,5	$2,63 \times 10^{-4}$	2,8	1,5
$^{59}\text{Ni} / ^{137}\text{Cs}$	$4,36 \times 10^{-2}$	6,5	$4,27 \times 10^{-2}$	7,5	$3,90 \times 10^{-2}$	4,7	1,1
$^{63}\text{Ni} / ^{60}\text{Co}$	$3,88 \times 10^{-2}$	3,9	$3,92 \times 10^{-2}$	3,8	$3,83 \times 10^{-2}$	4,1	1,0
$^{63}\text{Ni} / ^{137}\text{Cs}$	4,83	4,0	4,10	1,5	5,70	6,7	0,7
$^{90}\text{Sr} / ^{60}\text{Co}$	$1,16 \times 10^{-2}$	16,2	$2,31 \times 10^{-2}$	4,7	$2,35 \times 10^{-3}$	14,2	9,8
$^{90}\text{Sr} / ^{137}\text{Cs}$	1,11	15,4	2,42	1,7	0,349	31,8	6,9
$^{234}\text{U} / ^{60}\text{Co}$	$4,81 \times 10^{-7}$	51,3	$3,83 \times 10^{-6}$	3,9	$1,07 \times 10^{-7}$	5,4	35,8
$^{234}\text{U} / ^{137}\text{Cs}$	$5,71 \times 10^{-5}$	38,5	$3,26 \times 10^{-4}$	4,6	$1,61 \times 10^{-5}$	10,6	20,2
$^{235+236}\text{U} / ^{60}\text{Co}$	$3,12 \times 10^{-8}$	48,0	$2,30 \times 10^{-7}$	5,6	$7,28 \times 10^{-9}$	5,4	31,6
$^{235+236}\text{U} / ^{137}\text{Cs}$	$3,70 \times 10^{-6}$	36,0	$1,96 \times 10^{-5}$	6,5	$1,10 \times 10^{-6}$	10,0	17,8
$^{238}\text{U} / ^{60}\text{Co}$	$3,51 \times 10^{-8}$	132	$4,22 \times 10^{-7}$	6,4	$4,78 \times 10^{-9}$	6,1	88,3
$^{238}\text{U} / ^{137}\text{Cs}$	$3,74 \times 10^{-6}$	88,0	$3,60 \times 10^{-5}$	7,6	$7,21 \times 10^{-7}$	9,0	49,9
$^{238}\text{Pu} / ^{60}\text{Co}$	$8,57 \times 10^{-7}$	6,0	$8,41 \times 10^{-7}$	11,1	$8,72 \times 10^{-7}$	2,5	1,0
$^{238}\text{Pu} / ^{137}\text{Cs}$	$1,07 \times 10^{-4}$	8,9	$8,81 \times 10^{-5}$	14,6	$1,30 \times 10^{-4}$	4,6	0,7
$^{239+240}\text{Pu} / ^{60}\text{Co}$	$5,80 \times 10^{-6}$	3,7	$8,86 \times 10^{-6}$	3,1	$3,79 \times 10^{-6}$	2,3	2,3
$^{239+240}\text{Pu} / ^{137}\text{Cs}$	$7,23 \times 10^{-4}$	4,1	$9,27 \times 10^{-4}$	3,1	$5,63 \times 10^{-4}$	4,5	1,6
$^{241}\text{Pu} / ^{60}\text{Co}$	$4,27 \times 10^{-5}$	14,4	$1,09 \times 10^{-4}$	20,5	$2,29 \times 10^{-5}$	4,9	4,7
$^{241}\text{Pu} / ^{137}\text{Cs}$	$4,97 \times 10^{-3}$	12,0	$9,33 \times 10^{-3}$	24,1	$3,26 \times 10^{-3}$	2,5	2,9
$^{241}\text{Am} / ^{60}\text{Co}$	$1,78 \times 10^{-5}$	22,8	$1,01 \times 10^{-5}$	4,2	$4,38 \times 10^{-7}$	4,3	23,1
$^{241}\text{Am} / ^{137}\text{Cs}$	$1,19 \times 10^{-3}$	11,8	$1,19 \times 10^{-3}$	1,7	$6,50 \times 10^{-5}$	7,0	18,3

Alguns Fatores de Escala apresentaram variação maior que dez nos respectivos valores médios e, seguindo esse critério, em tais casos não é recomendável que os dados dos dois lotes de rejeito radioativo sejam considerados conjuntamente. Por uma questão de disponibilidade de resultados, já que existem dados em número suficiente para ambos, foram determinados os valores médios dos Fatores de Escala para cada um dos lotes separadamente.

Os aspectos mais importantes dos Fatores de Escala e das Funções de Correlação obtidos são destacados a seguir.

Conforme mencionado anteriormente, ^3H está presente nesses rejeitos radioativos sob a forma de água tritiada. Portanto, a concentração de atividade de ^3H depende da quantidade de água impregnada nos rejeitos. Ademais, o fato de estar sob a forma de água tritiada acarreta uma retenção pequena desse

radionuclídeo tanto pelo carvão ativado quanto pelas resinas de troca iônica em comparação com ^{60}Co ou ^{137}Cs . Como o conteúdo de umidade nesses rejeitos é muito variável, não se conseguiu obter um Fator de Escala ou tampouco uma Função de Correlação para esse RDM que possam ser utilizados na caracterização isotópica do carvão ativado ou das resinas de troca iônica. Esse comportamento geral é coerente com o observado em rejeitos radioativos de reatores nucleares de potência, nos quais não se consegue obter correlação alguma envolvendo ^3H (EPRI, 1999).

Fatores de Escala foram obtidos para ^{14}C tanto com ^{60}Co quanto com ^{137}Cs no carvão ativado, mas sequer uma Função de Correlação conseguiu ser obtida para este mesmo RDM nas resinas de troca iônica. Essa constatação reforçou as evidências de que ^{14}C é retido principalmente pelo carvão ativado.

Devido ao fato de ^{55}Fe ser um produto de ativação encontrado principalmente sob forma insolúvel, esperava-se no carvão ativado um Fator de Escala para ^{55}Fe com ^{60}Co , mas os resultados revelaram a existência de um Fator de Escala com ^{137}Cs nesse rejeito radioativo quando se considerou os dois lotes conjuntamente. Entretanto, ao se considerar cada lote separadamente, obteve-se em ambos Fatores de Escala para ^{55}Fe tanto com ^{60}Co quanto com ^{137}Cs . Por outro lado, nas resinas de troca iônica, onde a concentração de atividade desse RDM é bem menor, o tratamento estatístico de dados efetuado conjuntamente para os dois lotes desse rejeito revelou apenas a existência de Funções de Correlação para ^{55}Fe com ^{137}Cs (coeficiente de correlação $r = 0,61$, ligeiramente superior ao critério de validade $r > 0,6$ adotado) e para ^{55}Fe com ^{60}Co (coeficiente de correlação $r = 0,55$, pouco inferior ao critério de validade $r > 0,6$ adotado).

Resultantes do ajuste pelo método dos mínimos quadrados utilizando dados das resinas de troca iônica, o gráfico da Função de Correlação para ^{55}Fe com ^{60}Co é mostrado na FIG. 29, enquanto o gráfico da Função de Correlação para ^{55}Fe com ^{137}Cs é mostrado na FIG. 30. Nesses gráficos são apresentados também os parâmetros principais dos ajustes efetuados. Essas foram as duas únicas Funções de Correlação obtidas e consideradas válidas por estarem muito próximas do critério de validade adotado. Entretanto, em decorrência do número pequeno de dados, ao se efetuar o tratamento estatístico separadamente para cada lote de resinas de troca iônica, não se conseguiu obter Funções de Correlação para ^{55}Fe com ^{60}Co ou com ^{137}Cs que satisfizessem o critério $r > 0,6$.

FIGURA 29 – Função de Correlação ajustada aos dados da razão entre as concentrações de atividade de ^{55}Fe e de ^{60}Co nas resinas de troca iônica. As áreas circundadas indicam os dados correspondentes aos lotes de 1993 (à esquerda) e de 2003 (à direita). Os parâmetros principais do ajuste efetuado são fornecidos.

FIGURA 30 – Função de Correlação ajustada aos dados da razão entre as concentrações de atividade de ^{55}Fe e de ^{137}Cs nas resinas de troca iônica. As áreas circundadas indicam os dados correspondentes aos lotes de 1993 (à esquerda) e de 2003 (à direita). Os parâmetros principais do ajuste efetuado são fornecidos.

Os isótopos radioativos de Ni e de Co presentes nos rejeitos radioativos estudados têm origem predominantemente na ativação neutrônica da fina camada de Ni metálico que constitui o revestimento das barras de controle utilizadas no cerne do reator IEA-R1 (Taddei *et al.*, 2013c). Além dessa origem comum, ambos os elementos são relativamente insolúveis em meio aquoso neutro, de maneira que se esperava a existência de Fatores de Escala envolvendo esses radionuclídeos tanto no carvão ativado quanto nas resinas de troca iônica. Conforme previsto, de fato foram obtidos Fatores de Escala para ^{59}Ni e para ^{63}Ni com ^{60}Co , na maioria das vezes mediante valores da dispersão 2σ comparativamente baixos. Obteve-se também Fatores de Escala para estes dois RDMs com ^{137}Cs . Outra constatação notável é que os valores médios desses Fatores de Escala variaram muito pouco quando se considerou conjunta ou separadamente os dois lotes de carvão ativado ou de resinas de troca iônica.

Em meio aquoso, ^{90}Sr geralmente é encontrado na forma iônica. Porém, em soluções levemente alcalinas, este RDM pode estar na forma de carbonato insolúvel. Em qualquer dessas duas formas químicas, esperava-se a existência de um Fator de Escala para ^{90}Sr com ^{137}Cs , pois ambos são produtos de fissão. Considerando conjuntamente os dois lotes de carvão ativado, obteve-se um Fator de Escala para ^{90}Sr com ^{137}Cs , embora ao se considerar separadamente cada lote desse rejeito tenham sido obtidos Fatores de Escala para ^{90}Sr com ^{60}Co e com ^{137}Cs . Em resinas de troca iônica, não foram obtidos Fatores de Escala ou Funções de Correlação para ^{90}Sr considerando conjuntamente os dois lotes nem tampouco apenas o lote de 2003. Porém, levando-se em conta somente os dados de 1993 das resinas de troca iônica, foram obtidos Fatores de Escala para ^{90}Sr com ^{60}Co e com ^{137}Cs , sendo nesse caso o valor da dispersão 2σ menor com ^{137}Cs .

Esse comportamento geral envolvendo ^{90}Sr é semelhante ao observado em rejeitos radioativos de reatores nucleares de potência, nos quais Fatores de Escala para ^{90}Sr apresentam na maioria das vezes valores da dispersão 2σ ligeiramente menores com ^{137}Cs do que com ^{60}Co (EPRI, 1999), mas não raramente ocorre o contrário (EPRI, 1999; IAEA, 2009) devido às duas características que ^{90}Sr e ^{60}Co têm em comum: formação majoritária em camadas superficiais de componentes presentes no cerne do reator e baixa solubilidade em água (IAEA, 2009).

Fatores de Escala para ^{108m}Ag com ^{60}Co e com ^{137}Cs foram obtidos no carvão ativado considerando separadamente cada lote desse rejeito, sendo que nesse caso se obteve os menores valores da dispersão 2σ com ^{137}Cs . Conforme mencionado anteriormente, nas resinas de troca iônica a concentração de atividade de ^{108m}Ag resultou abaixo da mínima detectável e, por conseguinte, não foram obtidos Fatores de Escala ou Funções de Correlação para este RDM.

Constatou-se que no carvão ativado os isótopos de U apresentam Fatores de Escala com ^{60}Co e com ^{137}Cs para os dois lotes de rejeitos, considerados tanto separada quanto conjuntamente, sendo que constituíram exceções, nos lotes considerados conjuntamente, ^{238}U (para o qual não se obteve Fatores de Escala com ^{60}Co e tampouco com ^{137}Cs) e ^{235}U (para o qual não se obteve Fator de Escala com ^{60}Co). No carvão ativado, para todos os Fatores de Escala envolvendo isótopos de U obtidos, o valor da dispersão 2σ resultou menor com ^{137}Cs .

Entretanto, nas resinas de troca iônica, onde a concentração de atividade de U é bem mais baixa, foram obtidos Fatores de Escala para isótopos desse elemento químico com ^{60}Co e com ^{137}Cs somente considerando os lotes separadamente, sendo que constituíram exceções ^{234}U (para o qual não se obteve Fator de Escala com ^{137}Cs no lote de 2003), bem como ^{235}U e ^{236}U isoladamente (para os quais não se obteve Fator de Escala algum). Convém destacar que para cada um dos lotes de resinas de troca iônica considerados separadamente, foram obtidos Fatores de Escala para $^{235+236}\text{U}$ com ^{60}Co e com ^{137}Cs . Nas resinas de troca iônica, alguns dos Fatores de Escala envolvendo isótopos de U apresentaram valor da dispersão 2σ menor com ^{137}Cs e outros com ^{60}Co .

Segundo a experiência internacional, determina-se a concentração de atividade de ^{239}Pu em rejeitos radioativos mediante utilização de Fator de Escala desse RDM com o radionuclídeo emissor de raios-gama ^{144}Ce (EPRI, 1996; EPRI, 1999) para em seguida estabelecer correlações entre as concentrações de atividade de cada um dos demais isótopos de elementos transurânicos e a concentração de atividade de ^{239}Pu (EPRI, 1996; EPRI, 1999; IAEA, 2009). Considera-se o Fator de Escala para ^{239}Pu com ^{144}Ce , fundamento dessa sistemática, como a correlação entre radionuclídeos mais bem estudada (EPRI, 1996).

Entretanto, não foi possível utilizar essa sistemática no presente trabalho, pois a meia-vida relativamente curta do ^{144}Ce ($T_{1/2} = 284,9$ dias) tornou inviável empregá-lo como Radionuclídeo Chave (RC) alternativo para caracterizar os rejeitos radioativos armazenados há no mínimo 10 anos no IPEN/CNEN-SP. Consequentemente, decidiu-se empregar ^{60}Co e ^{137}Cs como Radionuclídeos Chave (RCs) também na determinação das concentrações de atividade de isótopos de U e de elementos transurânicos, conforme indicam alguns trabalhos de caracterização isotópica de rejeitos radioativos que foram realizados na Europa (Raymond *et al.*, 1995; Niese e Gleisberg, 1995; Niese e Gleisberg, 1996).

Em geral, no carvão ativado foram obtidos Fatores de Escala para os isótopos de Pu com ^{60}Co e com ^{137}Cs , tendo sido a única exceção ^{241}Pu com ^{60}Co considerando os dois lotes conjuntamente. Uma diferença mais acentuada foi constatada entre os lotes de resinas de troca iônica, nas quais ^{238}Pu apresentou concentração de atividade muito baixa e não se obteve Fatores de Escala para esse RDM com ^{60}Co e tampouco com ^{137}Cs considerando o lote de 1993, enquanto se obteve Fatores de Escala para ^{241}Pu com ^{60}Co e com ^{137}Cs quando se considerou apenas o lote de 2003.

Os Fatores de Escala para $^{239+240}\text{Pu}$ com ^{60}Co e com ^{137}Cs apresentaram, tanto no carvão ativado quanto nas resinas de troca iônica e considerando os dois lotes conjunta ou separadamente, os menores valores para a dispersão 2σ dentre todos os isótopos de Pu, excetuando-se os lotes de carvão ativado considerados conjuntamente, em que os Fatores de Escala para ^{238}Pu apresentaram valores para a dispersão 2σ um pouco menores.

No carvão ativado foram obtidos Fatores de Escala para ^{241}Am com ^{60}Co e com ^{137}Cs considerando-se os lotes desse rejeito tanto separadamente quanto conjuntamente, enquanto nas resinas de troca iônica isto ocorreu somente quando se considerou cada um dos lotes separadamente.

Nos rejeitos radioativos estudados, não foi obtido Fator de Escala, nem tampouco Função de Correlação, para $^{243+244}\text{Cm}$ com ^{60}Co ou ^{137}Cs . Provavelmente, isto se deve à concentração de atividade muito baixa (pouco acima da mínima detectável) desses RDMs tanto no carvão ativado quanto nas resinas de troca iônica.

As concentrações de atividade de ^{237}Np , ^{242}Pu e ^{242}Cm nos rejeitos radioativos estudados foram inferiores à mínima detectável. Portanto, não foi

obtido Fator de Escala, nem tampouco Função de Correlação, para esses RDMs com ^{60}Co ou ^{137}Cs .

Não foram desenvolvidos procedimentos radioquímicos para determinação das concentrações de atividade de ^{99}Tc , ^{129}I e ^{135}Cs e ^{243}Am nos rejeitos radioativos estudados, o que impossibilitou a obtenção de Fatores de Escala ou Funções de Correlação para esses RDMs.

Um sumário geral dos resultados obtidos considerando todos os RDMs selecionados para medida é apresentado na TAB. 23.

4.6 Impacto das mudanças operacionais no reator IEA-R1 sobre os Fatores de Escala e as Funções de Correlação

Desde a publicação do Título 10 do Código de Regulamentações Federais Parte 61 (*Regulation 10CFR61*) (U. S. NRC, 1982) nos EUA, diversas usinas nucleoeletricas equipadas com reatores nucleares de potência realizam amostragens e análises radioquímicas para determinar a concentração de atividade dos Radionuclídeos de Difícil Medição (RDMs) em rejeitos radioativos de baixa e média atividades. As amostras são coletadas com periodicidade anual e os resultados são usados para a determinação dos Fatores de Escala.

Em caráter complementar, a U. S. NRC publicou pouco tempo depois um guia (U. S. NRC, 1983) sobre a caracterização e classificação desses rejeitos radioativos, destacando a necessidade de realizar a amostragem com mais frequência caso ocorram mudanças relevantes nas condições operacionais do reator, como falhas em combustíveis nucleares, mudança da potência de operação e desligamento prolongado do reator para troca dos geradores de vapor.

Há poucos estudos realizados para avaliar o impacto que mudanças operacionais exercem sobre Fatores de Escala dos principais rejeitos de baixa e média atividades. Os estudos disponíveis restringem-se a alguns dos principais rejeitos radioativos gerados em usinas nucleoeletricas equipadas com reatores nucleares de potência refrigerados a água pressurizada (PWR) (EPRI, 2003; James, 2004). Nesses estudos, foi constatado que mudanças operacionais

TABELA 23 – Fator de Escala (FE) ou Função de Correlação (FC) obtidos nos rejeitos radioativos estudados.

RDM	Carvão ativado			Resinas de troca iônica		
	Lotes em conjunto	Lote de 1993	Lote de 2003	Lotes em conjunto	Lote de 1993	Lote de 2003
³ H	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC
¹⁴ C	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC
⁵⁵ Fe	FE com ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FC com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC
⁵⁹ Ni	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs
⁶³ Ni	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs
⁹⁰ Sr	FE com ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	Nenhum FE ou FC	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	Nenhum FE ou FC
⁹⁹ Tc	Não foi medido	Não foi medido	Não foi medido	Não foi medido	Não foi medido	Não foi medido
^{108m} Ag	FE com ⁶⁰ Co	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	< MDC	< MDC	< MDC
¹²⁹ I	Não foi medido	Não foi medido	Não foi medido	Não foi medido	Não foi medido	Não foi medido
¹³⁵ Cs	Não foi medido	Não foi medido	Não foi medido	Não foi medido	Não foi medido	Não foi medido
²³⁴ U	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	Nenhum FE ou FC	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co
²³⁵ U	FE com ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC
²³⁶ U	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC
²³⁵⁺²³⁶ U	–	–	–	Nenhum FE ou FC	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs
²³⁸ U	Nenhum FE ou FC	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	Nenhum FE ou FC	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs
²³⁷ Np	< MDC	< MDC	< MDC	< MDC	< MDC	< MDC
²³⁸ Pu	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	Nenhum FE ou FC	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs
²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs
²⁴¹ Pu	FE com ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs
²⁴² Pu	< MDC	< MDC	< MDC	< MDC	< MDC	< MDC
²⁴¹ Am	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	Nenhum FE ou FC	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs	FE com ⁶⁰ Co e ¹³⁷ Cs
²⁴³ Am	Não foi medido	Não foi medido	Não foi medido	Não foi medido	Não foi medido	Não foi medido
²⁴² Cm	< MDC	< MDC	< MDC	< MDC	< MDC	< MDC
²⁴³⁺²⁴⁴ Cm	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC	Nenhum FE ou FC

MDC = Concentração de atividade mínima detectável

relevantes podem causar alterações nos valores médios de alguns Fatores de Escala, mas em todos os casos estudados tais alterações não excederam um fator 10. Portanto, o impacto de mudanças operacionais nos Fatores de Escala é pequeno se comparado com a dispersão dos dados experimentais e está inserido no limite geral do método ($D_{2\sigma} \leq 10$) que calcula o valor médio dos Fatores de Escala por meio de média geométrica (EPRI, 2003; James, 2004).

Em se tratando dos rejeitos radioativos estudados no âmbito do presente trabalho, é importante ressaltar as inúmeras mudanças significativas que ocorreram no reator IEA-R1 desde a primeira criticalidade em 1957. Apesar de ter sido projetado para operar a 5 MW, até 1961 não havia um regime definido de operação e a potência do reator variou entre 200 kW e 2 MW. A partir de 1961, o reator passou a operar a uma potência definida de 2 MW em horário comercial. Entre 1971 e 1991, várias modificações foram sendo introduzidas com a finalidade de adequar as instalações do reator às normas de segurança mais recentes. Em 1995, decidiu-se capacitar o reator para operar a 5 MW. Para tanto, o reator passou por diversas reformas e modernizações que, concluídas em 1997, tornaram possível operá-lo semanalmente durante 64 horas consecutivas à potência original de projeto (Terremoto, 2004).

A estas alterações na potência e no tempo de operação, ao longo dos anos sobrepõem-se diversas mudanças no tipo de combustível nuclear utilizado no reator IEA-R1 em termos de composição química, densidade de U e enriquecimento em ^{235}U , conforme mostra o histórico a seguir (Perrotta *et al.*, 1998; Terremoto *et al.*, 2000; Terremoto, 2004; Silva *et al.*, 2008):

- a) Liga U-Al contendo $1,8 \text{ gU/cm}^3$, na qual o U apresenta 20% de enriquecimento em ^{235}U , fabricado nos EUA, utilizado entre 1957 e 1976;
- b) Liga U-Al contendo $0,6 \text{ gU/cm}^3$, na qual o U apresenta 93,15% de enriquecimento em ^{235}U , fabricado principalmente nos EUA, mas também na França, utilizado entre 1968 e 1997;
- c) UAl_x disperso em matriz de Al, sendo $x = 2, 3$ ou 4 , contendo $1,9 \text{ gU/cm}^3$, com grau de enriquecimento do U em ^{235}U igual a 20%, fabricado na Alemanha, utilizado entre 1981 e 1996;

- d) U_3O_8 disperso em matriz de Al, contendo $1,9 \text{ gU/cm}^3$, com grau de enriquecimento do U em ^{235}U igual a 19,75%, fabricado no IPEN/CNEN-SP, utilizado entre 1988 e 2004;
- e) U_3O_8 disperso em matriz de Al, contendo $2,3 \text{ gU/cm}^3$, com grau de enriquecimento do U em ^{235}U igual a 19,75%, fabricado no IPEN/CNEN-SP, utilizado entre 1996 e 2013;
- f) U_3Si_2 disperso em matriz de Al, contendo $3,0 \text{ gU/cm}^3$, com grau de enriquecimento do U em ^{235}U igual a 19,75%, fabricado no IPEN/CNEN-SP, utilizado desde 1999.

Por outro lado, ocorrências de falhas em combustíveis nucleares constituem raridade no reator IEA-R1, havendo apenas um evento importante registrado, que ocorreu em 2001 (Terremoto *et al.*, 2002; Zeituni *et al.*, 2004a; Zeituni *et al.*, 2004b; Terremoto *et al.*, 2008).

A mudança relevante mais recente no reator IEA-R1 foi realizada entre meados de 2002 e início de 2003, com a substituição de refletores e das barras de controle que apresentavam algum tipo de descontinuidade nos respectivos revestimentos. Naquela ocasião, diversos refletores de grafite revestidos com Al foram substituídos por refletores de Be (Terremoto, 2004).

Espera-se que as concentrações de atividade dos radionuclídeos nos rejeitos radioativos do reator IEA-R1 reflitam essas mudanças operacionais tão diversificadas e amplas. Desde o início da operação do reator IEA-R1 em 1957, as resinas de troca iônica e o carvão ativado foram substituídos apenas duas vezes, em 1993 e 2003, e o estudo desses dois lotes pode evidenciar os impactos das mudanças operacionais nos valores médios dos Fatores de Escala nos rejeitos radioativos estudados. Nesse contexto, a abordagem adotada para reatores nucleares de potência e mencionada anteriormente (EPRI, 2003; James, 2004) foi aplicada aos resultados do presente trabalho.

A razão entre os Fatores de Escala obtidos para os lotes de 1993 e 2003 mostrou que no carvão ativado, com exceção dos pares $^{238}\text{U}/^{60}\text{Co}$ e $^{238}\text{U}/^{137}\text{Cs}$, todos apresentaram variação inferior a 10 e, portanto, poderiam ser tratados conjuntamente. Por outro lado, nas resinas de troca iônica, variação maior que 10 foi encontrada para os pares $^{234}\text{U}/^{60}\text{Co}$, $^{234}\text{U}/^{137}\text{Cs}$, $^{235+236}\text{U}/^{60}\text{Co}$, $^{235+236}\text{U}/^{137}\text{Cs}$, $^{238}\text{U}/^{60}\text{Co}$, $^{238}\text{U}/^{137}\text{Cs}$, $^{241}\text{Am}/^{60}\text{Co}$ e $^{241}\text{Am}/^{137}\text{Cs}$, sendo que os

demais não apresentaram alterações maiores que uma ordem de grandeza e, em princípio, poderiam ser tratados conjuntamente.

Outra maneira de avaliar as diferenças entre esses dois conjuntos de dados consiste na utilização de ferramentas estatísticas, dentre as quais a análise de variância amostral e os gráficos de controle sequencial.

A análise de variância amostral se baseia na comparação de duas estimativas diferentes da variância comum de dois conjuntos de dados. Nessa análise calcula-se a função de distribuição F com base na comparação de duas estimativas diferentes da variância comum de dois conjuntos de dados e a probabilidade P das médias dos dados de cada conjunto serem iguais. Um pequeno valor de probabilidade ($P < 0,05$) leva à rejeição da hipótese de médias iguais, ao passo que um grande valor de probabilidade ($P \geq 0,05$) indica que a hipótese de médias iguais não deve ser descartada.

Nos gráficos de controle sequencial, os valores são mostrados ao longo do tempo (Werkema, 2012). Cada um desses gráficos contém uma linha central, bem como um limite inferior e um limite superior de controle. A linha central representa um valor médio das medidas, enquanto que os limites de controle são usados para separar e identificar quaisquer pontos não usuais. Esses gráficos permitem observar propriedades do conjunto de dados e identificar se os dois conjuntos de dados são estáveis ou mudam com o tempo. Um conjunto de dados ou um processo é considerado estatisticamente estável se apresenta apenas uma variação natural, sem quaisquer ciclos ou padrão (Triola, 2008).

O *software* STATISTICA[®] (StatSoft Inc., 2012) foi utilizado para efetuar a análise de variância amostral e gerar os gráficos de controle sequencial com os dados para cada razão RDM/RC obtidos neste trabalho, levando em conta separadamente os lotes de rejeitos radioativos datados de 1993 e 2003.

Na análise de variância amostral, efetuada para comparar as médias dos dois conjuntos de dados, foram obtidos os diagramas de caixas indicando as médias dos dados para a razão RDM/RC e os valores da probabilidade P para os dois lotes de rejeitos radioativos.

Os gráficos de controle sequencial foram obtidos a partir dos dados organizados de acordo com a sequência de tempo e forneceram informações sobre a estabilidade da razão RDM/RC, observada com base na variação das médias dos dados.

A avaliação dos dados usando as duas ferramentas estatísticas mencionadas anteriormente indicou provável alteração nas médias da razão RDM/RC entre os dois lotes nas resinas de troca iônica para a maioria dos pares, com exceção de $^{59}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$, $^{59}\text{Ni}/^{137}\text{Cs}$, $^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$, $^{63}\text{Ni}/^{137}\text{Cs}$, $^{238}\text{Pu}/^{60}\text{Co}$, $^{238}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ e $^{241}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$. Para todos os pares, as médias da razão RDM/RC no lote de 1993 foram superiores às médias análogas no lote de 2003, refletindo principalmente o aumento da potência de operação do reator IEA-R1 durante o período correspondente ao segundo lote.

Os diagramas de caixas e os gráficos de controle sequencial mais representativos obtidos para as resinas de troca iônica são mostrados lado a lado nas FIGs. 31 a 36. Foram escolhidos os pares RDM/RC com maior valor da probabilidade P ($^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$ e $^{63}\text{Ni}/^{137}\text{Cs}$, mostrados respectivamente nas FIGs. 31 e 32), os pares com o único produto de fissão para o qual foi obtido Fator de Escala ($^{90}\text{Sr}/^{60}\text{Co}$ e $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$, mostrados respectivamente nas FIGs. 33 e 34) e os pares para os quais foi constatada a maior diferença entre os lotes ($^{238}\text{U}/^{60}\text{Co}$ e $^{238}\text{U}/^{137}\text{Cs}$, mostrados respectivamente nas FIGs. 35 e 36).

A mesma avaliação foi efetuada com os dados do carvão ativado, indicando provável alteração nas médias da razão RDM/RC entre os dois lotes para a maioria dos pares, com exceção de $^{14}\text{C}/^{60}\text{Co}$, $^{14}\text{C}/^{137}\text{Cs}$, $^{59}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$, $^{59}\text{Ni}/^{137}\text{Cs}$, $^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$ e $^{63}\text{Ni}/^{137}\text{Cs}$. Também nesse caso os gráficos de controle sequencial evidenciaram variação entre os dois lotes, porém devido à grande dispersão dos resultados obtidos e ao número menor de dados para o lote de 2003, a alteração não é tão acentuada quanto nas resinas de troca iônica.

Os diagramas de caixas e os gráficos de controle sequencial mais representativos obtidos para o carvão ativado são mostrados lado a lado nas FIGs. 37 a 42. Foram escolhidos os pares RDM/RC com maior valor da probabilidade P ($^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$ e $^{63}\text{Ni}/^{137}\text{Cs}$, mostrados respectivamente nas FIGs. 37 e 38), os pares com o produto de ativação cujos Fatores de Escala foram considerados os mais sensíveis a mudanças operacionais em reatores nucleares de potência PWR (EPRI, 2003) ($^{55}\text{Fe}/^{60}\text{Co}$ e $^{55}\text{Fe}/^{137}\text{Cs}$, mostrados respectivamente nas FIGs. 39 e 40) e os únicos pares para os quais se constatou no presente estudo um aumento acentuado da média dos dados do lote de 2003 em comparação com os dados do lote de 1993 ($^{108\text{m}}\text{Ag}/^{60}\text{Co}$ e $^{108\text{m}}\text{Ag}/^{137}\text{Cs}$, mostrados respectivamente nas FIGs. 41 e 42).

FIGURA 31 – Diagrama de caixas e gráfico de controle sequencial para a variação logarítmica da razão $^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$ em resinas de troca iônica abrangendo os dois lotes de rejeitos radioativos.

FIGURA 32 – Diagrama de caixas e gráfico de controle sequencial para a variação logarítmica da razão $^{63}\text{Ni}/^{137}\text{Cs}$ em resinas de troca iônica abrangendo os dois lotes de rejeitos radioativos.

FIGURA 33 – Diagrama de caixas e gráfico de controle sequencial para a variação logarítmica da razão $^{90}\text{Sr}/^{60}\text{Co}$ em resinas de troca iônica abrangendo os dois lotes de rejeitos radioativos.

FIGURA 34 – Diagrama de caixas e gráfico de controle sequencial para a variação logarítmica da razão $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ em resinas de troca iônica abrangendo os dois lotes de rejeitos radioativos.

FIGURA 35 – Diagrama de caixas e gráfico de controle sequencial para a variação logarítmica da razão $^{238}\text{U}/^{60}\text{Co}$ em resinas de troca iônica abrangendo os dois lotes de rejeitos radioativos.

FIGURA 36 – Diagrama de caixas e gráfico de controle sequencial para a variação logarítmica da razão $^{238}\text{U}/^{137}\text{Cs}$ em resinas de troca iônica abrangendo os dois lotes de rejeitos radioativos.

FIGURA 37 – Diagrama de caixas e gráfico de controle sequencial para a variação logarítmica da razão $^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$ em carvão ativado abrangendo os dois lotes de rejeitos radioativos.

FIGURA 38 – Diagrama de caixas e gráfico de controle sequencial para a variação logarítmica da razão $^{63}\text{Ni}/^{137}\text{Cs}$ em carvão ativado abrangendo os dois lotes de rejeitos radioativos.

FIGURA 39 – Diagrama de caixas e gráfico de controle sequencial para a variação logarítmica da razão $^{55}\text{Fe}/^{60}\text{Co}$ em carvão ativado abrangendo os dois lotes de rejeitos radioativos.

FIGURA 40 – Diagrama de caixas e gráfico de controle sequencial para a variação logarítmica da razão $^{55}\text{Fe}/^{137}\text{Cs}$ em carvão ativado abrangendo os dois lotes de rejeitos radioativos.

FIGURA 41 – Diagrama de caixas e gráfico de controle sequencial para a variação logarítmica da razão $^{108m}Ag/^{60}Co$ em carvão ativado abrangendo os dois lotes de rejeitos radioativos.

FIGURA 42 – Diagrama de caixas e gráfico de controle sequencial para a variação logarítmica da razão $^{108m}Ag/^{137}Cs$ em carvão ativado abrangendo os dois lotes de rejeitos radioativos.

Em relação aos pares $^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$ e $^{59}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$, a obtenção de um Fator de Escala cujo valor médio é aproximadamente constante para os dois rejeitos radioativos estudados e para ambos os lotes constitui concordância notável com uma tendência já observada em reatores nucleares de potência, nos quais esses mesmos pares de radionuclídeos quase sempre fornecem Fatores de Escala tidos como válidos para todos os rejeitos radioativos gerados em um reator nuclear específico (EPRI, 1999). Considera-se esse fato uma evidência de que as fontes principais dos radionuclídeos do par são idênticas (Raymond *et al.*, 1995), o que no caso do reator IEA-R1 corresponde ao revestimento de Ni das barras de controle (Taddei *et al.*, 2013c).

No início deste trabalho, foi enfatizado que cada reator nuclear tem Fatores de Escala próprios. Entretanto, uma comparação dos valores médios dos Fatores de Escala obtidos para os pares $^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$ e $^{59}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$ nas resinas de troca iônica do reator IEA-R1 com valores análogos obtidos em vários reatores nucleares de potência refrigerados a água (EPRI, 1999) revela grande proximidade com os valores de reatores nucleares de potência tipo BWR, conforme pode ser observado na TAB. 24. Os resultados apresentados referentes aos reatores nucleares de potência abrangem dados obtidos entre 1984 e 1999 em 44 reatores refrigerados a água pressurizada (PWR) e 23 reatores refrigerados a água fervente (BWR) dos EUA (EPRI, 1999). Não há como fazer comparações envolvendo dados obtidos no carvão ativado porque esse material não é utilizado em reatores nucleares de potência.

TABELA 24 – Valores médios do Fator de Escala ($\overline{FE}$), dispersão 2σ ($D_{2\sigma}$) e número de amostras analisadas (N) para os pares $^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$ e $^{59}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$ em resinas de troca iônica utilizadas no reator IEA-R1 e em vários reatores nucleares de potência dos EUA (EPRI, 1999).

RDM/RC	Resinas de troca iônica		
	Reator IEA-R1	Reatores BWR	Reatores PWR
$^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$	N = 36 $\overline{FE} = 0,0388$ $D_{2\sigma} = 3,9$	N = 326 $\overline{FE} = 0,022$ $D_{2\sigma} = 7,4$	N = 301 $\overline{FE} = 0,63$ $D_{2\sigma} = 6,3$
$^{59}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$	N = 34 $\overline{FE} = 0,000323$ $D_{2\sigma} = 5,0$	N = 62 $\overline{FE} = 0,000572$ $D_{2\sigma} = 7,8$	N = 63 $\overline{FE} = 0,012$ $D_{2\sigma} = 3,1$

A diferença entre os resultados obtidos para os reatores BWR e PWR é atribuída ao fato da fonte principal dos radionuclídeos desses pares RDM/RC em reatores PWR ser os tubos do gerador de vapor (Raymond *et al.*, 1995), enquanto em reatores BWR (que não possuem gerador de vapor) o revestimento de aço inoxidável das barras de controle feitas de carbeto de boro (B_4C) (Lepel *et al.*, 1995) é provavelmente tal fonte, característica remotamente semelhante à do reator IEA-R1. Até recentemente, os tubos dos geradores de vapor em reatores PWR eram feitos da liga Inconel[®] 600, cujo percentual de Ni perfaz 72% (Was *et al.*, 1981) e apresentou problemas de corrosão sob tensão que obrigaram diversas usinas (entre as quais Angra 1) a efetuar a troca desses componentes (Eletronuclear, 2009).

A alegada sensibilidade a mudanças operacionais do Fator de Escala para o par $^{55}Fe/^{60}Co$ em reatores PWR (EPRI, 2003) também foi constatada no reator IEA-R1, porém tal característica se mostrou igualmente válida para o par $^{55}Fe/^{137}Cs$. A variação do valor médio desses Fatores de Escala entre os dois lotes de carvão ativado foi cerca de 3 vezes e meia maior do que as obtidas para os pares análogos envolvendo ^{59}Ni e ^{63}Ni , que também são produtos de ativação. Ademais, nas resinas de troca iônica, Funções de Correlação com $r \sim 0,6$ foram obtidas para os pares $^{55}Fe/^{60}Co$ e $^{55}Fe/^{137}Cs$ apenas quando se considerou os dois lotes em conjunto.

O radionuclídeo ^{108m}Ag constitui um caso à parte, pois os Fatores de Escala envolvendo esse RDM foram os únicos a registrar aumento acentuado no lote de 2003 em relação ao lote de 1993, enquanto a tendência geral para todos os demais foi de queda. Entretanto, esse comportamento aparentemente anômalo é coerente com os resultados de inspeções visuais das barras de controle do reator IEA-R1, realizadas em 1998, 2000 e 2001 mediante uso de câmera subaquática resistente à radiação (Silva *et al.*, 2002), durante as quais se observou descamação e pites de corrosão crescentes no revestimento de Ni dessas barras (Silva *et al.*, 2002). Tais discontinuidades no revestimento de Ni causaram a liberação progressiva de isótopos radioativos de Ag das barras de controle para a água de refrigeração, o que foi constatado na época pela detecção de ^{110m}Ag em diversas medidas por espectrometria de raios-gama realizadas na piscina do reator IEA-R1 (Terremoto *et al.*, 2000; Terremoto *et al.*,

2002; Zeituni *et al.*, 2004a; Zeituni *et al.*, 2004b). Essas evidências levaram à substituição das barras de controle do reator IEA-R1 em 2003 (Terremoto, 2004).

A existência de Fatores de Escala envolvendo o radionuclídeo ^{14}C para os dois lotes de carvão ativado constitui uma diferença marcante em relação aos reatores nucleares de potência PWR e BWR, nos quais em geral nem mesmo Funções de Correlação se consegue obter para esse RDM nos respectivos rejeitos radioativos (Raymond *et al.*, 1995; Raymond *et al.*, 1996; EPRI, 1996; EPRI, 1999; EPRI, 2003; IAEA, 2009). Esse fato pode ser explicado pela ausência de grafite e pela não utilização de carvão ativado nos reatores de potência mencionados, ao passo que esses materiais são empregados no reator IEA-R1 em refletores (grafite revestida com Al) e no sistema de tratamento e retratamento da água da piscina do reator (leitos de carvão ativado). No passado, descontinuidades no revestimento de Al em alguns poucos refletores fizeram com que grafite irradiada fosse exposta à água refrigerante do reator IEA-R1 reforçando, quanto a esse aspecto, a diferença em relação aos reatores nucleares de potência mencionados. Convém destacar que se espera obter Fatores de Escala para ^{14}C em rejeitos radioativos gerados em reatores nucleares de potência RBMK, que utilizam grafite como moderador (Remeikis *et al.*, 2009).

Por outro lado, a não obtenção de Fatores de Escala ou Funções de correlação para ^3H é plenamente coerente com a experiência acumulada em todos os reatores nucleares de potência (Raymond *et al.*, 1995; Raymond *et al.*, 1996; EPRI, 1996; EPRI, 1999; EPRI, 2003; IAEA, 2009). A forma química predominante em que esse radionuclídeo se encontra – água tritiada (Selleslagh, 1976), conforme foi constatado também no presente trabalho – condiciona fortemente a concentração de atividade de trítio ao teor de umidade bastante variável das amostras, dificultando sobremaneira o escalonamento com todos os Radionuclídeos Chave (RCs).

Os Fatores de Escala para os pares $^{90}\text{Sr}/^{60}\text{Co}$ e $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ nos rejeitos radioativos estudados foram obtidos mediante valores da dispersão 2σ bem menores no lote de 1993 do que no lote de 2003, para o qual inclusive não foi encontrado Fator de Escala ou Função de Correlação nas resinas de troca iônica. Notadamente para o par $^{90}\text{Sr}/^{60}\text{Co}$, esse resultado pode ser explicado pelo fato de que a diferença significativa de comportamento químico existente entre ^{90}Sr e ^{60}Co se torna ainda mais evidente durante mudanças de potência de operação do

reator ocorridas em curto intervalo de tempo (transientes), conforme observado em reatores nucleares de potência PWR da França (EPRI, 1996). Portanto, a diferença marcante desses Fatores de Escala entre os lotes de 1993 e 2003, com destaque para as resinas de troca iônica, revela o contraste entre a regularidade da operação do reator IEA-R1 até 1993 (potência de 2 MW em horário comercial) e a variação do regime operacional do reator conduzida principalmente após 1995 (potências entre 3 e 5 MW durante 64 horas consecutivas semanais).

Constatou-se que todos os Fatores de Escala envolvendo isótopos de U apresentaram diminuição acentuada no lote de 2003 em comparação com o lote de 1993, enquanto para os isótopos de Pu e Am essa variação foi bem menor. Conforme destacado anteriormente, após 1995 houve aumento tanto na potência quanto no tempo de operação do reator IEA-R1. Simultaneamente, nesse reator não ocorreu mudança significativa no número de falhas e nos índices de contaminação superficial em combustíveis nucleares (que permaneceram muito baixos). Tampouco foram alteradas no mesmo período as condições gerais de funcionamento do sistema de retratamento da água da piscina do reator. Nessas circunstâncias, as concentrações de atividade dos isótopos de U diminuem (pois são mais consumidos do que produzidos durante a irradiação), enquanto as dos isótopos de Pu e Am, assim como dos Radionuclídeos Chave (RCs) ^{60}Co e ^{137}Cs , aumentam (pois são mais produzidos do que consumidos durante a irradiação) (Bailly *et al.*, 1999). Portanto, nos valores médios dos Fatores de Escala obtidos para o lote de 2003 comparados aos do lote de 1993, a tendência é de diminuição acentuada para os pares $^{234}\text{U}/^{60}\text{Co}$, $^{234}\text{U}/^{137}\text{Cs}$, $^{235}\text{U}/^{60}\text{Co}$, $^{235}\text{U}/^{137}\text{Cs}$, $^{236}\text{U}/^{60}\text{Co}$, $^{236}\text{U}/^{137}\text{Cs}$, $^{235+236}\text{U}/^{60}\text{Co}$, $^{235+236}\text{U}/^{137}\text{Cs}$, $^{238}\text{U}/^{60}\text{Co}$ e $^{238}\text{U}/^{137}\text{Cs}$, porém de variação mais suave para os pares $^{238}\text{Pu}/^{60}\text{Co}$, $^{238}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$, $^{239+240}\text{Pu}/^{60}\text{Co}$, $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$, $^{241}\text{Pu}/^{60}\text{Co}$, $^{241}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$, $^{241}\text{Am}/^{60}\text{Co}$ e $^{241}\text{Am}/^{137}\text{Cs}$.

Por fim, a não obtenção de Fatores de Escala ou mesmo Funções de Correlação para os pares $^{243+244}\text{Cm}/^{60}\text{Co}$ e $^{243+244}\text{Cm}/^{137}\text{Cs}$ decorre principalmente das concentrações de atividade muito baixas, em geral ligeiramente maiores que a mínima detectável $MDC = 0,002 \text{ Bq/g}$, dos isótopos de Cm medidas nas resinas de troca iônica e no carvão ativado.

4.7 Estimativa do inventário de radionuclídeos nos rejeitos radioativos estudados

A caracterização isotópica é etapa imprescindível no gerenciamento adequado de rejeitos radioativos de baixa e média atividades e demanda a estimativa do inventário de radionuclídeos que esses rejeitos contêm. No presente trabalho, foi adotada a metodologia de Fatores de Escala para efetuar a caracterização isotópica das resinas de troca iônica e do carvão ativado gastos retirados em definitivo do sistema de retratamento da água do reator IEA-R1. Essa metodologia resultou na obtenção de Fatores de Escala e Funções de Correlação para os principais Radionuclídeos de Difícil Medição (RDMs) com os Radionuclídeos Chave (RCs) ^{60}Co e ^{137}Cs em ambos os rejeitos radioativos estudados.

Entretanto, os Fatores de Escala e Funções de Correlação obtidos no presente trabalho somente podem ser utilizados na estimativa do inventário de radionuclídeos dos rejeitos radioativos estudados se antes forem medidos os valores médios das concentrações de atividade dos Radionuclídeos Chave (RCs) para cada um dos 21 tambores de 200 L que contêm tais rejeitos. Essas medidas devem ser realizadas externamente aos tambores e a técnica mais utilizada para tanto é denominada varredura gama segmentada (*segmented gamma scanning*, SGS), usualmente empregada na caracterização de rejeitos radioativos gerados em reatores nucleares de potência (IAEA, 2007; IAEA, 2009).

O equipamento utilizado para realizar medidas de varredura gama segmentada em tambores consiste em um detector de germânio hiperpuro (HPGe), envolvido completamente por blindagem contra radiação com exceção de uma abertura colimadora variável direcionada ao objeto a ser medido. No caso das concentrações de atividade dos Radionuclídeos Chave (RCs) não serem constantes no volume (conforme foi constatado neste trabalho ao se avaliar o grau de homogeneidade dos rejeitos) e a massa total de água contida nesse volume não ser conhecida (aspecto especialmente relevante para resinas de troca iônica), torna-se necessário efetuar uma média das medidas nas várias seções (ou segmentos) da superfície do objeto. Para tambores, essa média é obtida rodando o tambor e variando a altura do detector. O equipamento possui

sensores para pesar o tambor. Calibrações em energia e em eficiência, bem como determinação dos efeitos de atenuação, são realizadas previamente mediante uso de padrões cilíndricos fabricados com atividades de radionuclídeos bem conhecidas e distribuídas uniformemente no mesmo material que constitui a matriz do rejeito radioativo em estudo (Filß, 1989; IAEA, 2007).

Atualmente há diversas técnicas não destrutivas baseadas nesse procedimento geral e que estão disponíveis para medir, com diferentes graus de precisão, as concentrações de atividade de radionuclídeos emissores de raios-gama presentes em rejeitos radioativos acondicionados em embalados (ORTEC/ANTECH, 2009). A técnica desse tipo mais sofisticada e precisa, usualmente denominada varredura gama tomográfica (*tomographic gamma scanning*, TGS), leva em conta também eventuais heterogeneidades existentes no interior de cada um dos segmentos do objeto que está sendo medido e fornece adicionalmente uma tomografia do embalado como um todo (ORTEC/ANTECH, 2009; Krings e Mauerhofer, 2012). As incertezas experimentais relativas das concentrações de atividade medidas por intermédio dessas técnicas estão na faixa de 10% a 30% para SGS e de 3% a 15% para TGS (ORTEC/ANTECH, 2009; Krings e Mauerhofer, 2012).

Ainda não foram realizadas medidas de varredura gama segmentada ou tomográfica nos tambores que contêm os rejeitos radioativos estudados. No IPEN/CNEN-SP, estuda-se utilizar uma metodologia alternativa de análise para quantificação e localização de radionuclídeos não homogeneamente distribuídos em um tambor de 200 L, baseada nas técnicas de Monte Carlo e Redes Neurais Artificiais (RNA), para aplicação na caracterização isotópica dos rejeitos radioativos armazenados na instituição (Potiens Jr., 2005).

Uma vez determinados os valores médios das concentrações de atividade dos Radionuclídeos Chave (RCs) ^{60}Co e ^{137}Cs em cada um dos tambores contendo rejeitos radioativos, utilizar-se-ão os Fatores de Escala e as Funções de Correlação obtidos neste trabalho para estimar as concentrações de atividade de cada um dos Radionuclídeos de Difícil Medição (RDMs) nesses mesmos tambores.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que as mudanças operacionais no reator IEA-R1 afetaram os Fatores de Escala e as Funções de Correlação, de maneira que se faz necessário decidir se os dois lotes devem ser

considerados em conjunto ou separadamente. Para as resinas de troca iônica, houve em geral grande variação entre os lotes e menor dispersão 2σ para cada lote em separado, de maneira que na estimativa do inventário de radionuclídeos devem ser empregados os Fatores de Escala obtidos para cada lote separadamente. As exceções nesse caso são as Funções de Correlação envolvendo o radionuclídeo ^{55}Fe , obtidas para os lotes em conjunto e que devem ser utilizadas por constituírem a única forma encontrada para escalonar esse RDM com os RCs. Entretanto, para o carvão ativado, tendo em vista que em geral a variação entre os lotes foi bem menos acentuada e o número de dados para o lote de 2003 é pequeno, os Fatores de Escala obtidos para os lotes em conjunto devem ser empregados na estimativa do inventário de radionuclídeos.

As concentrações de atividade de ^{235}U e ^{236}U no carvão ativado devem ser estimadas considerando-se separadamente os Fatores de Escala para cada um desses isótopos, enquanto nas resinas de troca iônica devem ser empregados os Fatores de Escala obtidos para ambos conjuntamente. Esse critério decorre da atividade desses radionuclídeos ser bem mais baixa nas resinas de troca iônica do que no carvão ativado.

Os Radionuclídeos de Difícil Medição (RDMs) para os quais não se conseguiu obter Fatores de Escala ou Funções de Correlação nos rejeitos radioativos estudados devem ter as respectivas concentrações de atividade consideradas como sendo iguais à média aritmética das medidas dessas concentrações (IAEA, 2009), considerando coerentemente os dados dos lotes em conjunto no caso do carvão ativado e os dados dos lotes em separado no caso das resinas de troca iônica.

Para o RDM ^3H , existe também a possibilidade de utilizar um procedimento alternativo que consiste em medir a concentração de atividade de trítio no líquido sobrenadante de cada tambor, determinar o volume total de água presente no rejeito radioativo ali acondicionado, multiplicar esse volume pela concentração de atividade medida e, por fim, dividir o resultado pela massa total do rejeito radioativo contido no tambor (EPRI, 1999).

No presente trabalho, constatou-se a presença de líquido sobrenadante apenas em alguns dos 7 tambores contendo resinas de troca iônica gastas e mediu-se nesse líquido a concentração de atividade média de ^3H , a qual em cada tambor, dentro das incertezas experimentais, mostrou-se compatível com a

encontrada nas próprias resinas. Esse resultado decorre do teor médio estimado de umidade nas resinas de troca iônica gastas ser de aproximadamente 50%, em comparação com cerca de 30% no carvão ativado gasto. Portanto, no caso das resinas de troca iônica gastas, bastaria medir com exatidão o volume total de água presente nesse rejeito radioativo para determinar a concentração de atividade média de ^3H utilizando o procedimento alternativo descrito anteriormente.

Por fim, é importante ressaltar que, caso não ocorram mudanças operacionais relevantes no reator nuclear de pesquisa IEA-R1, os Fatores de Escala e as Funções de Correlação obtidos no presente trabalho serão usados na caracterização de futuros lotes de resinas de troca iônica e de carvão ativado gastos, seguindo os mesmos critérios gerais apresentados neste capítulo.

5 CONCLUSÕES

Os estudos realizados nos rejeitos radioativos constituídos por resinas de troca iônica e carvão ativado, retirados em definitivo do sistema de retratamento da água da piscina do reator nuclear de pesquisa IEA-R1, permitiram chegar às conclusões relatadas a seguir.

A metodologia de Fatores de Escala foi aplicada de maneira inédita a reatores nucleares de pesquisa e se mostrou adequada para efetuar a estimativa do inventário de radionuclídeos dos principais rejeitos radioativos gerados durante 46 anos de operação do reator IEA-R1. Ademais, a aplicação dessa metodologia tornou possível diminuir sobremaneira os ônus tipicamente inerentes ao trabalho de caracterização de rejeitos radioativos, tais como tarefas de coleta e preparação de amostras, exposição às radiações ionizantes e custos operacionais.

A coleta e a preparação de amostras dos rejeitos radioativos estudados foram realizadas levando-se em consideração os radionuclídeos previamente selecionados para medida e, sobretudo, avaliando-se cuidadosamente as doses equivalentes de radiação a serem recebidas pelos operadores e os riscos de contaminação tanto desses operadores quanto do local de trabalho.

Diversos procedimentos radioquímicos empregados nas separações dos radionuclídeos foram adaptados e implantados, baseados nos processos de combustão, co-precipitação, cromatografia de extração e de troca iônica, bem como os diferentes modos de preparação das fontes para adequá-las a medidas por espectrometria de partículas alfa, partículas beta, raios-gama e/ou fótons com baixa energia. Os bons resultados obtidos quanto à recuperação de traçadores e à reprodutibilidade das medidas indicam que os procedimentos adaptados podem ser utilizados na determinação rotineira da concentração de atividade de radionuclídeos em rejeitos radioativos.

Em meio às resinas de troca iônica e/ou ao carvão ativado, abrangendo todos os 21 tambores dos dois lotes armazenados até hoje no IPEN/CNEN-SP (datados de 1993 e 2003), foram determinadas as concentrações de atividade para 18 Radionuclídeos de Difícil Medição (^3H , ^{14}C , ^{55}Fe , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{90}Sr , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Pu , ^{241}Am e $^{243+244}\text{Cm}$) e para 2 Radionuclídeos Chave (^{60}Co e ^{137}Cs). Dentre todos esses radionuclídeos,

conseguiu-se estabelecer Fatores de Escala ou Funções de Correlação correspondentes a pares RDM/RC em ao menos um dos rejeitos radioativos estudados para 15 Radionuclídeos de Difícil Medição (^{14}C , ^{55}Fe , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{90}Sr , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Pu e ^{241}Am). Entretanto, no âmbito do presente trabalho não foi possível desenvolver ou adaptar procedimentos para determinação dos Radionuclídeos de Difícil Medição ^{99}Tc , ^{129}I e ^{135}Cs , os quais haviam sido selecionados previamente para medida.

A influência exercida pelas mudanças operacionais no reator IEA-R1 sobre os Fatores de Escala e Funções de Correlação foi constatada mediante análise estatística comparativa dos resultados obtidos separadamente para os dois lotes de rejeitos, cada qual correspondendo a um período diferente no que se refere principalmente ao regime de operação do reator em termos de potência e tempo de funcionamento. Nas resinas de troca iônica, geralmente a variação dos valores médios dos Fatores de Escala observada entre os dois lotes foi grande, levando à decisão de utilizar os resultados obtidos para cada lote separadamente na estimativa do inventário de radionuclídeos desse rejeito radioativo. Por outro lado, no carvão ativado, uma variação bem menos acentuada entre os valores médios dos Fatores de Escala de cada lote e o número pequeno de dados do lote de 2003 levaram à decisão de utilizar os resultados obtidos para os dois lotes em conjunto na estimativa do inventário de radionuclídeos desse rejeito radioativo.

Em relação a trabalhos futuros relacionados ao assunto em questão, as perspectivas são o desenvolvimento de procedimentos para determinação da concentração de atividade dos radionuclídeos ^{99}Tc , ^{129}I e ^{135}Cs nas resinas de troca iônica e no carvão ativado gastos, o aperfeiçoamento de procedimentos para separação das concentrações de atividade de $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ e de $^{243}\text{Cm}/^{244}\text{Cm}$ nas resinas de troca iônica e no carvão ativado gastos, o estudo da viabilidade de aplicação da metodologia de Fatores de Escala na estimativa do inventário de radionuclídeos de todos os demais rejeitos radioativos armazenados no IPEN/CNEN-SP, o estabelecimento de um programa para intercomparações interlaboratoriais em âmbito nacional referente à determinação de Radionuclídeos de Difícil Medição (RDMs) e a inclusão de ^{10}Be na lista de radionuclídeos selecionados para medida em rejeitos radioativos a serem gerados futuramente no reator nuclear de pesquisa IEA-R1.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCALÁ, M.R. ***Análisis de Radionucleidos Emisores de Radiación Beta Presentes en Residuos Radiactivos Procedentes de Centrales Nucleares, Mediante Centelleo en Fase Líquida***. Tesis (Doctoral). Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Química Analítica. Madrid, 1997.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. ***Annual Book of ASTM Standards – Section 2: Nonferrous Metals Products, Volume 02.04***. 1983.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. ***Standard Guide for Determination of Plutonium and Neptunium in Uranium Hexafluoride and U-Rich Matrix by Alpha Spectrometry***. ASTM C1561 – 10, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. ***Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração***. ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, Rio de Janeiro, 2005.
- BAGNALL, K.W. ***The Actinide Elements***. Elsevier Science Ltd., Amsterdam, 1972.
- BAILLY, H., MÉNESSIER, D., PRUNIER, C. (Editors). ***The Nuclear Fuel of Pressurized Water Reactors and Fast Reactors – Design and Behaviour***. Intercept Ltd., Andover, 1999.
- BAJO, S., EIKENBERG, J. Electrodeposition of actinides for alpha-spectrometry. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 242, p. 745-751, 1999.
- BERG, J.F., FONNESBECK, J.E. Determination of ^{14}C in activated metal waste. ***Analytica Chimica Acta***, v. 447, p. 191-197, 2001.
- BICKEL, M., HOLMES, L., JANZON, C., KOULOURIS, G., PILVIÖ, R., SLOWIKOWSKI, B., HILL, C. Radiochemistry: inconvenient but indispensable. ***Applied Radiation and Isotopes***, v. 53, p. 5-11, 2000.

- BIENVENU, P., CASSETTE, P., ANDREOLETTI, G., BÉ, M.M., COMTE, J., LÉPY, M.C. A new determination of ^{79}Se half-life. ***Applied Radiation and Isotopes***, v. 65, p. 355-364, 2007.
- BIHARI, Á., SZÜCS, Z., MOGYORÓSI, M., PINTÉR, T. Combined determination of ^{99}Tc and $^{108\text{m}}\text{Ag}$ in L/ILW liquid wastes. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 286, p. 759-763, 2010.
- CANBERRA INDUSTRIES INC. ***GENIE™ 2000 Spectroscopy Software – Customization Tools Manual***. Meriden CT, 2003.
- CHAO, J.H., TSENG, C.L. Determination of ^{135}Cs by neutron activation analysis. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A***, v. 372, p. 275-279, 1996.
- CHAO, J.H., TSENG, C.L., LEE, C.J., HSIA, C.C., TENG, S.P. Analysis of I-129 in radwastes by neutron activation. ***Applied Radiation and Isotopes***, v. 51, p. 137-143, 1999.
- CHAO, J.H., TSENG, C.L., LEE, C.J. Sequential extraction separation for determination of technetium-99 in radwastes by ICP-MS. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 251, p. 105-112, 2002.
- CHATFIELD, C. ***Statistics for Technology – A Course in Applied Statistics***. Chapman and Hall Ltd., London, 1978.
- CHOBOLA, R., MELL, P., DARÓCZI, L., VINCZE, A. Rapid determination of radiostrotium isotopes in samples of NPP origin. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 267, p. 297-304, 2006.
- CHOPPIN, G.R., RYDBERG, J. ***Nuclear Chemistry – Theory and Applications***. Pergamon Press, Oxford, 1980.
- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR – CNEN. ***Critérios de Aceitação para Deposição de Rejeitos Radioativos de Baixo e Médio Níveis de Radiação***. CNEN-NN-6.09. Rio de Janeiro, Setembro/2002.
- CONNELL, D.W. ***Basic Concepts of Environmental Chemistry***. Lewis Publishers, New York, 1997.

- CULBRETH, B., BAKKER, E., VIGGATO, J. ***The Fission Properties of Curium Separated from Spent Nuclear Fuel***. Technical Report. University of Nevada, Las Vegas, 19 April/2002.
- CURRIE, L.A. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination – Application to Radiochemistry. ***Analytical Chemistry***, v. 40, p. 586-593, 1968.
- DALI, A.M., IBRAHEM, A.S., HADI, A. General study about activated carbon for adsorption carbon dioxide. ***Journal of Purity, Utility Reaction and Environment***, v. 1, n. 5, p. 236-251, 2012.
- DATA BOOK. ***Sistema de Desmineralização de Água para o Reator IEA-R1 (Unidade de Retratamento)***. Edital GCC.T/TP-027/02. São Paulo, 2003.
- DÓCZI, R., SEMKOVA, V., FENYVESI, A., YAMAMURO, N., BUCZKÓ, C.M., CSIKAI, J. Excitation functions of some (n,p) and (n, α) reactions from threshold to 16 MeV. ***Nuclear Science and Engineering***, v. 129, p. 164-174, 1998.
- EICHROM TECHNOLOGIES INC. ***Americium, neptunium, plutonium, thorium, curium, uranium and strontium in water (with vacuum box system)***. Analytical procedures ACW 17 VBS Rev. 1.0, p. 1-17, Lisle IL, 2006.
- EJNISMAN, R., PASCHOLATI, P.R. Gamma-ray background survey. ***Revista de Física Aplicada e Instrumentação***, v. 9, p. 139-146, 1994.
- ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE – EPRI. ***Low Level Waste Characterization Guidelines***. Palo Alto, CA. TR-107201, 1996.
- ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE – EPRI. ***Utility Use of Constant Scaling Factors***. Palo Alto, CA. TR-109448, 1999.
- ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE – EPRI. ***Operational Changes & Impacts on LLW Scaling Factors***. Palo Alto, CA. TR-1008017, 2003.
- ELETRONUCLEAR S. A. – ELETRONUCLEAR. ***Angra 1 – Substituição e Armazenamento dos Geradores de Vapor***. Rio de Janeiro, 2009.

- FILB, P. Specific activity of large-volume sources determined by a collimated external gamma detector. *Kernteknik*, v. 54, p. 198-201, 1989.
- FIRESTONE, R.B., SHIRLEY, V.S. (Editor). **Table of Isotopes – 8th Edition – Volume I: A = 1 – 150**. John Wiley & Sons Inc., New York, 1996.
- FIRESTONE, R.B., SHIRLEY, V.S. (Editor). **Table of Isotopes – 8th Edition – Volume II: A = 151 – 272**. John Wiley & Sons Inc., New York, 1996.
- FIŠERA, O., ŠEBESTA, F. Determination of ^{59}Ni in radioactive waste. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 286, p. 713-717, 2010.
- GALÁN, M. **Table de Radionucléides ^{59}Ni** . LNE – LNHB/CEA, 2010.
- GASCÓN, J.L., ACEÑA, M.L., SUÁREZ, J.A., RODRÍGUEZ, M. Radiochemical methods for the determination of plutonium, americium and curium in typical waste streams. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 213/214, p. 557-559, 1994.
- GERALDO, L.P., SMITH, D.L., MEADOWS, J.W. Activation cross section measurements near threshold for the $^{24}\text{Mg}(n,p)^{24}\text{Na}$ and $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$ reactions. *Annals of Nuclear Energy*, v. 16, p. 293-299, 1989.
- GERASIMOV, V., MONAKHOV, A. **Nuclear Engineering Materials**. Mir Publishers, Moscow, 1983.
- GICKING, A. **Neutron Capture Cross Sections of Cadmium Isotopes**. Thesis for the degree of Bachelor of Science. Oregon State University, Corvallis, 2011.
- GLASER, A. On the proliferation potential of uranium fuel for research reactors at various enrichment levels. *Science and Global Security*, v. 14, p. 1-24, 2006.
- GLINKA, N. **Química Geral – Volume 2**. Editora Mir, Moscou, 1988.
- GRESITS, I., TÖLGYESI, S. Determination of soft X-ray emitting isotopes in radioactive liquid wastes of nuclear power plants. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 258, p. 107-112, 2003.
- GUL, K. Nuclear model calculations for the excitation functions of neutron-induced reactions on ^{58}Ni in the energy range up to 20 MeV. *Nuclear Science and Engineering*, v. 140, p. 103-110, 2002.

- HELENE O.A.M., VANIN V.R. **Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental**. Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1981.
- HENRY, A. F. **Nuclear-Reactor Analysis**. The MIT Press, Cambridge MA, 1975.
- HOLM, E. Review of alpha-particle spectrometric measurements of actinides. **The International Journal of Applied Radiation and Isotopes**, v. 35, p. 285-290, 1984.
- HORWITZ, E.P., CHIARIZIA, R., DIETZ, M.L., DIAMOND, H., NELSON, D.M. Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 281, p. 361-372, 1993.
- HORWITZ, E.P., DIETZ, M.L., CHIARIZIA, R., DIAMOND, H., MAXWELL III, S.L., NELSON, M.R. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. **Analytica Chimica Acta**, v. 310, p. 63-78, 1995.
- HORWITZ, E.P. **Extraction Chromatography of Actinides and Selected Fission Products: Principles and Achievement of Selectivity**. International Workshop on the Application of Extraction Chromatography in Radionuclide Measurement (IRMM 1996), Geel, Belgium, 9-10 November/1996.
- HOU, X. Rapid analysis of ^{14}C and ^3H in graphite and concrete for decommissioning of nuclear reactor. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 62, p. 871-882, 2005.
- HOU, X., ØSTERGAARD, L.F., NIELSEN, S.P. Determination of ^{63}Ni and ^{55}Fe in nuclear wastes samples using radiochemical separation and liquid scintillation counting. **Analytica Chimica Acta**, v. 535, p. 297- 307, 2005.
- HWANG, K.H., LEE, S.C., KANG, S.H., LEE, K.J., JEONG, C.W., AHN, S.M., KIM, T.W., KIM, K.D., HERR, Y.H., SONG, M.J. Development of radionuclide inventory declaration methods using scaling factors for Korean NPPs – Scope and activity determination method. **Journal of the Korean Radioactive Waste Society**, v. 2, p. 77-85, 2004.

- HWANG, K.H., LEE, K.J. Modeling the activity and scaling factor of ^{129}I in the primary coolant and CVCS resin of operating PWR. ***Annals of Nuclear Energy***, v. 32, p. 1898-1917, 2005.
- HWANG, K.H., LEE, K.J. Modeling the activity of ^{129}I and ^{137}Cs in the primary coolant and CVCS resin of an operating PWR. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 350, p. 153-162, 2006.
- IBERDROLA INGENIERÍA CONSULTORÍA – IBERDROLA. ***Estudio sobre la experiencia internacional en almacenamientos de RBMA/LILW***. Informe Técnico - GN10ZB-ES-01.001484.00015, p. 70. Madrid, 2001.
- IKÄHEIMONEN, T.K. Measurement of ^{241}Pu in environmental samples. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 243, p. 535-541, 2000.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. ***Handbook on Nuclear Activation Cross-Sections***. IAEA Technical Reports Series No. 156, Vienna, 1974.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. ***Handbook on Nuclear Activation Data***. IAEA Technical Reports Series No. 273, Vienna, 1987.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. ***Classification of Radioactive Waste***. IAEA Safety Series 111-G-1.1, Vienna, 1994.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. ***Characterization of Radioactive Waste Forms and Packages***. IAEA Technical Reports Series No. 383, Vienna, 1997.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. ***Reference Material***. Analytical Quality Control Services Agency's Laboratories, Seibersdorf. Data of Issue: January/2000.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. ***Management of Waste Containing Tritium and Carbon-14***. IAEA Technical Reports Series No. 421, Vienna, 2004.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. ***Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements***. IAEA-TECDOC-1401, Vienna, 2004.

- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. ***Fundamental Safety Principles***. IAEA Safety Standards Series No. SF-1, Vienna, 2006.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. ***Strategy and Methodology for Radioactive Waste Characterization***. IAEA-TECDOC-1537, Vienna, 2007.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. ***The Management System for the Disposal of Radioactive Waste***. IAEA Safety Series GS-G-3.4, Vienna, 2008.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. ***Determination and Use of Scaling Factors for Waste Characterization in Nuclear Power Plants***. IAEA Nuclear Energy Series No. NW-T-1.18, Vienna, 2009.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO. ***Nuclear energy - Nuclear fuel technology - Scaling factor method to determine the radioactivity of low- and intermediate-level radioactive waste packages generated at nuclear power plants***. ISO 21238:2007(E), 2007.
- JAMES, D.W. ***Impacts of Operational Changes on LLW Scaling Factors***. WM'04 Conference, WM-4606, Tucson, AZ, February 29 - March 4, 2004.
- JANCZYSZYN, J., DOMANSKA, G., POHORECKI, W. Measurement of cross-section for ^{24}Na production from magnesium isotopes by 13.5 – 18.0 MeV neutrons. ***Annals of Nuclear Energy***, v. 26, p. 83-90, 1999.
- JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE – JAERI. ***JNDC Nuclear Data Library of Fission Products – JAERI 1287***. Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, October/1983.
- JERONYMO, J.M.F., MANI, G.S., OLKOWSKY, J., SADEGHI, A., WILLIAMSON, C.F. Absolute cross-sections for some (n,p), (n, α) and (n,2n) reactions. ***Nuclear Physics***, v. 47, p. 157-176, 1963.
- JIANG, S.S., HE, M., DIAO, L.J., GUO, J.R., WU, S.Y. Remeasurement of the half-life of ^{79}Se with the projectile X-ray detection method. ***Chinese Physics Letters***, v. 18, p. 746-749, 2001.
- KAPLAN, I. ***Nuclear Physics***. Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading MA, 1977.

- KASHIWAGI, M., MÜLLER, W., LANTÉS, B. ***Considerations on the Activity Concentration Determination Method for Low-Level Waste Packages and Nuclide Data Comparison between Different Countries***. IAEA International Conference on the Safety of Radioactive Waste Management. IAEA-CN-78/43, Cordoba, 13-17 March/2000.
- KAYE, J.H., STREBIN, R.S., NEVISSI, A.E. Measurement of ^{63}Ni in highly radioactive Hanford waste by liquid scintillation counting. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 180, p. 197-200, 1994.
- KHAN, L.A., AHMAD, N. Effect of operating cycle and fuel burnup on isotopic composition and decay characteristics of irradiated MTR-type low-enriched uranium fuel. ***Nuclear Technology***, v. 119, p. 201-210, 1997.
- KNOLL, G.F. ***Radiation Detection and Measurement***. John Wiley & Sons Inc., New York, 1989.
- KOLTHOFF, I.M., SANDELL, E.B., MEEHAN, E.J., BRUCKENSTEIN, S. ***Quantitative Chemical Analysis***. The Macmillan Publishing Co., London, 1969.
- KORKISCH, J. ***Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions***. Pergamon Press, Oxford, 1969.
- KORKISCH, J. ***CRC Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry***. CRC Press, Boca Raton FL, 1989.
- KRINGS, T., MAUERHOFER, E. Reconstruction of the isotope activity content of heterogeneous nuclear waste drums. ***Applied Radiation and Isotopes***, v. 70, p. 1100-1103, 2012.
- LEE, C.H., LEE, M.H., HAN, S.H., HA, Y.K., SONG, K. Systematic radiochemical separation for the determination of ^{99}Tc , ^{90}Sr , ^{94}Nb , ^{55}Fe and $^{59,63}\text{Ni}$ in low and intermediate radioactive waste samples. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 288, p. 319-325, 2011.
- LEHTO, J., HOU, X. ***Chemistry and Analysis of Radionuclides: Laboratory Techniques and Methodology***. John Wiley & Sons Inc., New York, 2011.
- LEINZ, V., AMARAL, S.E. ***Geologia Geral***. Companhia Editora Nacional, São Paulo, 1978.

- LEITE, F. **Amostragem Fora e Dentro do Laboratório**. Editora Átomo, Campinas, 2005.
- LEPEL, E.A., PRATT, S.L., ROBERTSON, D.E., THOMAS, C.W., HAGGARD, D.L. Radiological characterization of spent control rod assemblies. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 194, p. 81-94, 1995.
- LEWIS, B.J., HUSAIN, A. Modeling the activity of ^{129}I in the primary coolant of a CANDU reactor. **Journal of Nuclear Materials**, v. 312, p. 81-96, 2003.
- LEWIS, B.J., THOMPSON, W.T., AKBARI, F., MORRISON, C., HUSAIN, A. Thermodynamic considerations and prediction of the primary coolant activity of ^{99}Tc . **Journal of Nuclear Materials**, v. 340, p. 69-82, 2005.
- LIN, C.C. **Radiochemistry in Nuclear Power Reactors**. Committee on Nuclear and Radiochemistry. Commission on Physical Sciences, Mathematics, and Applications. National Research Council. National Academy Press, Washington D.C., 1996.
- LINDGREN, M., PETTERSSON, M., WIBORGH, M. **Correlation factors for C-14, Cl-36, Ni-59, Ni-63, Mo-93, Tc-99, I-129 and Cs-135 in operational waste for SFR 1**. ISSN 1402-3091, SKB Rapport R-07-05, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (SKB), Stockholm, January/2007.
- LONE, M.A., LEAVITT, R.A., HARRISON, D.A. Prompt gamma rays from thermal-neutron capture. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 26, p. 511-559, 1981.
- MAGNUSSON, Å., STENSTRÖM, K., ARONSSON, P.-O. ^{14}C in spent ion-exchange resins and process water from nuclear reactors: a method for quantitative determination of organic and inorganic fractions. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 275, p. 261-273, 2008.
- MARION, J.B., FOWLER, J.L. **Fast Neutron Physics – Part I: Techniques**. Interscience Publishers Inc., New York, 1960.
- MARION, J.B., YOUNG, F.C. **Nuclear Reaction Analysis – Graphs and Tables**. North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1968.

- MAXWELL III, S.L., CULLIGAN, B.K. Rapid column extraction method for actinides in soil. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 270, p. 699-704, 2006.
- MAXWELL III, S.L., FAISON, D.M. Rapid column extraction method for actinides and strontium in fish and other animal tissue samples. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 275, p. 605-612, 2007.
- MEEKS, A.M., GIAQUINTO, J.M., KELLER, J.M. Application of ICP-MS radionuclide analysis to “Real World” samples of Department of Energy radioactive waste. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 234, p. 131-135, 1998.
- METRODATA GMBH. ***GUM WORKBENCH – The Tool for Expression of Uncertainty in Measurement (Version 1.2)***. Weil am Rhein, 1999.
- MEYERHOF, W.E. ***Elements of Nuclear Physics***. McGraw-Hill Book Co., New York, 1989.
- MORA, M.V., PADILLA, A.G., PALOMINO, J.L.C., TERREMOTO, L.A.A. Nondestructive burnup measurements by gamma-ray spectroscopy on spent fuel elements of the RP-10 research reactor. ***Progress in Nuclear Energy***, v. 53, p. 344-353, 2011.
- MORENO, J., VAJDA, N., DANESI, P.R., LAROSA, J.J., ZEILLER, E., SINOJMERI, M. Combined procedure for the determination of ^{90}Sr , ^{241}Am and Pu radionuclides in soil samples. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 226, p. 279-284, 1997.
- MURRAY, R.L. ***Nuclear Energy***. Pergamon Press, Oxford, 1993.
- NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION AND MEASUREMENTS – NCRP. ***Tritium in the Environment***. NCRP Report No. 62, ISBN 0-913392-46-4, Washington D. C., 1979.
- NAVARRETE, M., CABRERA, L., MARTÍNEZ, T., LLAVEN, H. Separation of ^{63}Ni traces from low and medium level radioactive wastes produced during the operation of nuclear power reactors. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 199, p. 493-497, 1995.

- NIESE, S., BODEN, W. Scaling Factors for activated corrosion products in low-level-wastes from power reactors. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 198, p. 161-167, 1995.
- NIESE, S., GLEISBERG, B. Determination of radioisotopes of Ce, Eu, Pu, Am and Cm in low-level wastes from power reactors. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 200, p. 31-41, 1995.
- NIESE, S., GLEISBERG, B. Determination of radioisotopes of Ce, Eu, Pu, Am and Cm in low-level wastes from power reactors using low-level measuring techniques. ***Applied Radiation and Isotopes***, v. 47, p. 1113-1114, 1996.
- NOÉ, M., MÜLLER, W., GENS, R., GILI, M., MORALES, A., YATES, A., ORMAI, P. ***Development of methods to provide an inventory of radiologically relevant radionuclides: Analytical methods and correlation of data.*** European Commission Report. Nuclear Science and Technology. Final Report EUR 17978. ISBN 92-828-2145-5, 1998.
- ORMAI, P., FRITZ, A., SOLYMOSI, J., GRESITS, I., HERTELENDI, E., SZÜCS, Z., VADJA, N., MOLNÁR, Z., ZAGYVAI, P. Inventory determination of low and intermediate level radioactive waste of Paks Nuclear Power Plant origin. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 211, p. 443-451, 1996.
- ORTECH / ANTECH. ***Comparison of Gamma-Ray Nondestructive Assay Measurement Techniques.*** Oak Ridge TN, 2009.
- OSVÁTH, S., VADJA, N., MOLNÁR, Z. Development of a complex method for the determination of actinoides. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 281, p. 461-465, 2009.
- PAATERO, J., JAAKKOLA, T., REPONEN, A. Determination of the ^{241}Pu deposition in Finland after the Chernobyl accident. ***Radiochimica Acta***, v. 64, p.139-144, 1994.
- PAYNE, R.F., CLARK, S.B., ELLISTON, J.T. Radioanalytical approach to determine ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Pu and ^{241}Am in soils. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 277, p. 269-274, 2008.

- PERKIN-ELMER INC. **Sample Oxidizer Model 307 – Operation Manual**. Manual Reorder No. 1694057. Shelton CT, 2003.
- PERROTTA, J.A., TERREMOTO, L.A.A., ZEITUNI, C.A. Experience on wet storage spent fuel sipping at IEA-R1 Brazilian research reactor. **Annals of Nuclear Energy**, v. 25, p. 237-258, 1998.
- PIBIDA, L., NÖRTERHÄUSER, W., HUTCHINSON, J.M.R., BUSHAW, B.A. Evaluation of resonance ionization mass spectrometry for the determination of $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotope ratios in low-level samples. **Radiochimica Acta**, v. 89, p. 161-168, 2001.
- PÖLLÄNEN, R., IKÄHEIMONEN, T.K., KLEMOLA, S., VARTTI, V.-P., VESTERBACKA, K., RISTONMAA, S., HONKAMAA, T., SIPILÄ, P., JOKELAINEN, I., KOSUNEN, A., ZILLIACUS, R., KETTUNEN, M., HOKKANEN, M. Characterization of projectiles composed of depleted uranium. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 64, p. 133-142, 2003.
- POTIENS JR., A.J. **Aplicação de Redes Neurais Artificiais na Caracterização Isotópica de Tambores de Rejeito Radioativo**. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), São Paulo, 2005.
- RADCHEM. Nordic Nuclear Safety Research. **Radiochemical procedures for the determination of Sr, U, Pu, Am and Cm**. NKS-124. ISBN 87-7893-185-1. Roskilde, 2006.
- RAYMOND, A., MÜLLER, W., GENS, R., GILI, M., MORALES, A., YATES, A. Inventory and characterization of important radionuclides for the safety of storage and disposal: correlation with key radionuclides in typical waste streams. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 193, p. 377-390, 1995.
- RAYMOND, A., LAGARDE, B., PITIOT, A. Studies on important radionuclides for the safety of a radioactive waste disposal site: correlation between easily measurable gamma emitters and long-lived radionuclides. **Nuclear Technology**, v. 115, p. 192-197, 1996.
- REMEIKIS, V., PLUKIS, A., JUODIS, L., GUDELIS, A., LUKAUSKAS, D., DRUTEIKIENĖ, R., LUJANIENĖ, G., LUKŠIENĖ, B., PLUKIENĖ, R.,

- DUŠKESAS, G. Study of the nuclide inventory of operational radioactive waste for the RBMK-1500 reactor. ***Nuclear Engineering and Design***, v. 239, p. 813-818, 2009.
- REUS, U., WESTMEIER, W. Catalog of gamma rays from radioactive decay – Part II. ***Atomic Data and Nuclear Data Tables***, v. 29, p. 193-406, 1983.
- ROCHLIN, R.S. Fission-neutron cross sections for threshold reactions. ***Nucleonics***, v. 17, n. 1, p. 54-55, 1959.
- RODRÍGUEZ, M., SUÁREZ, J.A., ESPARTERO, A.G. Separation of radioactive strontium by extraction using chromatographic resin. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A***, v. 369, p. 348-352, 1996.
- RODRÍGUEZ, M., GASCÓN, J.L., SUÁREZ, J.A. Study of interferences in the determination of Pu, Am and Cm in radioactive waste by extraction chromatography. ***Talanta***, v. 45, p. 181-187, 1997.
- ROSMAN, K.J.R., TAYLOR, P.D.P. Isotopic Composition of the Elements 1997. ***Pure and Applied Chemistry***, v. 70, p. 217-235, 1998.
- ROSSKOPFOVÁ, O., GALAMBOŠ, M., RAJEC, P. Determination of ^{63}Ni in low level solid radioactive waste. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 289, p. 251-256, 2011.
- SEABORG, T.G., LOVELAND, W.D. ***The Elements Beyond Uranium***. John Wiley & Sons Inc., New York, 1990.
- SELLESLAGH, E. Management of the tritium produced by nuclear power plants. ***Health Physics***, v. 31, p. 279, 1976.
- SILVA, J.E.R., TERREMOTO, L.A.A., CASTANHEIRA, M., ZEITUNI, C.A., DAMY, M.A. ***Inspeções Visuais nas Barras Absorvedoras de Nêutrons do Reator IEA-R1***. XIII Encontro Nacional de Física de Reatores e Termohidráulica (XIII ENFIR), International Nuclear Atlantic Conference (INAC 2002), Rio de Janeiro, 11-16 Agosto/2002.
- SILVA, A.T., TERREMOTO, L.A.A., SILVA, J.E.R., ALMEIDA, C.T., DAMY, M.A., UMBEHAUN, P.E., YAMAGUCHI, M. Qualification program of research reactor fuels manufactured at IPEN-CNEN/SP. ***Progress in Nuclear Energy***, v. 50, p. 795-799, 2008.

- SOUZA, S.A. **Composição Química dos Aços**. Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1989.
- SPRY, N., PARRY, S., JEROME, S. The development of a sequential method for the determination of actinides and ^{90}Sr in power station effluent using extraction chromatography. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 53, p. 163-171, 2000.
- STATSOFT INCORPORATION. **STATISTICA**. Tulsa OK, 2012.
- STREBIN, R.S., BRAUER, F.P., KAYE, J.H., RAPIDS, M.S., STOFFELS, J.J. Neutron activation and mass spectrometric measurement of ^{129}I . **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 127, p. 59-73, 1988.
- TADDEI, M.H.T., VICENTE, R., MARUMO, J.T., SAKATA, S.K., TERREMOTO, L.A.A. Determination of long-lived radionuclides in radioactive wastes from the IEA-R1 nuclear research reactor. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 295, p. 951-957, 2013.
- TADDEI, M.H.T., MACACINI, J.F., VICENTE, R., MARUMO, J.T., SAKATA, S.K., TERREMOTO, L.A.A. A comparative study using liquid scintillation counting and X-ray spectrometry to determine ^{55}Fe in radioactive wastes. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 295, p. 2267-2272, 2013.
- TADDEI, M.H.T., MACACINI, J.F., VICENTE, R., MARUMO, J.T., SAKATA, S.K., TERREMOTO, L.A.A. Determination of ^{63}Ni and ^{59}Ni in spent ion-exchange resin and activated charcoal from the IEA-R1 nuclear research reactor. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 77, p. 50-55, 2013.
- TALVITIE, N.A. Electrodeposition of actinides for alpha spectrometric determination. **Analytical Chemistry**, v. 44, p. 280-283, 1972.
- TAVCAR, P., SMODIS, B., BENEDIK, L. Radiological characterization of low- and intermediate-level radioactive wastes. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 273, p. 593-596, 2006.
- TERREMOTO, L.A.A., ZEITUNI, C.A., PERROTTA, J.A., SILVA, J.E.R. Gamma-ray spectroscopy on irradiated MTR fuel elements. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 450, p. 495-514, 2000.

- TERREMOTO, L.A.A., ZEITUNI, C.A., PERROTTA, J.A., SILVA, A.T., SILVA, J.E.R. **Teste de Sipping em um Elemento Combustível Tipo Placa Falhado**. XIII Encontro Nacional de Física de Reatores e Termohidráulica (XIII ENFIR), International Nuclear Atlantic Conference (INAC 2002), Rio de Janeiro, 11-16 Agosto/2002.
- TERREMOTO, L.A.A. **Fundamentos de Tecnologia Nuclear – Reatores**. Apostila da Disciplina de Pós-Graduação TNR5764. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), São Paulo, 2004.
- TERREMOTO, L.A.A., SEERBAN, R.S., ZEITUNI, C.A., SILVA, J.E.R., SILVA, A.T., CASTANHEIRA, M., LUCKI, G., DAMY, M.A., TEODORO, C.A. A model for release of fission products from a breached fuel plate under wet storage. **Progress in Nuclear Energy**, v. 50, p. 818-827, 2008.
- TITARENKO, Y.E., SHVEDOV, O.V., BATYAEV, V.F., KARPIKHIN, E.I., ZHIVUN, V.M., KOLDOBSKY, A.B., MULAMBETOV, R.D., FISHCHENKO, D.V., KVASOVA, S.V., VOLOSCHENKO, A.M., MASHNIK, S.G., PRAEL, R.E., YASUDA, H. **Threshold reaction rates inside and on the surface of thick W-Na target irradiated with 0.8 GeV protons**. LANL Report LA-UR-00-3599, Los Alamos NM, 2000.
- TRIOLA, M.F. **Introdução à Estatística**. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., Rio de Janeiro, 2008.
- U. K. NIREX LTD. Nirex Report No. N/105. **The Identification of Radionuclides Relevant to Long-Term Waste Management in the United Kingdom**. Oxfordshire, 2004.
- U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – U. S. EPA. **Preparation of Soil Sampling Protocols: Sampling Techniques and Strategies**. EPA/600/R-92/128. Washington D. C., 1992.
- U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – U. S. EPA. **Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual – MARLAP**. Washington D. C., 2004.

- U. S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION – U. S. NRC. **Licensing Requirements for Land Disposal of Radioactive Waste**. Code of Federal Regulations, 10CFR61, Office of Federal Register. Washington D. C., 1982.
- U. S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION – U. S. NRC. **Low-Level Waste Licensing Branch Technical Position on Radioactive Waste Classification**. Washington D. C., 1983.
- WAGEMANS, J., WAGEMANS, C., GOEMINNE, G., GELTENBORT, P. Experimental determination of the $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ reaction cross section for thermal neutrons. **Physical Review C**, v. 61, p. 064601-1 – 064601-5, 2000.
- WARWICK, P.E., CROUDACE, I.W. Isolation and quantification of ^{55}Fe and ^{63}Ni in reactor effluents using extraction chromatography and liquid scintillation analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 567, p. 277-285, 2006.
- WARWICK, P.E., CROUDACE, I.W. **Measurement of $^{113\text{m}}\text{Cd}$ in irradiated cadmium shielding using liquid scintillation counting**. LSC 2008, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, p. 429-434, University of Arizona, Tucson, 2009.
- WAS, G.S., TISCHNER, H.H., LATANISION, R.M. The influence of thermal treatment on the chemistry and structure of grain boundaries in Inconel 600. **Metallurgical Transactions A**, v. 12, p. 1397-1408, 1981.
- WERKEMA, C. **“Lean” Seis Sigma – Introdução às Ferramentas do “Lean Manufacturing”**. Elsevier Editora Ltda., Rio de Janeiro, 2012.
- WILCKEN, K.M., FIFIELD, L.K., BARROWS, T.T., TIMS, S.G., GLADKIS, L.G. Nucleogenic ^{36}Cl , ^{236}U and ^{239}Pu in uranium ores. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 266, p. 3614-3624, 2008.
- YIM, M.S., CARON, F. Life cycle and management of carbon-14 from nuclear power generation. **Progress in Nuclear Energy**, v. 48, p. 2-36, 2006.
- ZEITUNI, C.A., TERREMOTO, L.A.A., SILVA, J.E.R. **Sipping tests on a failed irradiated MTR fuel element**. Proceedings of the PHYSOR 2004: The Physics of Fuel Cycles and Advanced Nuclear Systems – Global Developments. American Nuclear Society (ANS), Chicago, p. 1169-1176, 25-29 April/2004.

ZEITUNI, C.A., TERREMOTO, L.A.A, SILVA, J.E.R. ***Failed MTR fuel element detect in a sipping tests.*** Americas Nuclear Energy Symposium (ANES 2004), OSTI ID: 841352, Miami, 3-6 October/2004.