

GR740337



**DESENVOLVIMENTO DA TÉCNICA DO REGISTRO DE TRAÇOS
DE FRAGMENTOS DE FISSÃO PARA DETERMINAÇÃO
DE CONTAMINAÇÃO DE URÂNIO**

Eiiti Mario Tanaka

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 100
IEA - DT - 100**

FEVEREIRO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach ... Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**DESENVOLVIMENTO DA TÉCNICA DO REGISTRO DE TRAÇOS
DE FRAGMENTOS DE FISSÃO PARA DETERMINAÇÃO
DE CONTAMINAÇÃO DE URÂNIO**

Eiiti Mario Tanaka

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em
Ciências" – Orientador Dra. Olga Y. Mafrá Guidicini.
Apresentada e defendida em 06 de Junho de 1978,
na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.**

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO – BRASIL

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

E41

B11

Fission tracks

Dielectric track detectors

Uranium

Quantity ratio

Biological materials

Note: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

	Página
I – INTRODUÇÃO	1
II – DETECTORES DE TRAÇOS	4
II.1 – Introdução	4
II.2 – Mecanismo de Formação dos Traços	4
II.3 – Perda de Energia Crítica	9
II.4 – Evolução Geométrica dos Traços	11
II.5 – Ângulo Limite de Incidência	12
III – DESCRIÇÃO DO MÉTODO	15
III.1 – Introdução	15
III.2 – Desenvolvimento Teórico	15
III.3 – Soluções Padrões e Confeção de Amostras	17
III.4 – Irradiação	18
III.5 – Revelação	20
III.6 – Contagem	22
IV – RESULTADOS	25
IV.1 – Medidas Preliminares	25
IV.2 – Calibração	27
IV.3 – Discussões	30
V – APLICAÇÃO – MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO EM MATERIAIS BIOLÓGICOS	33
V.1 – Introdução	33
V.2 – Urânio em Cabelo	35
V.3 – Urânio em Urina	37
VI – CONCLUSÕES	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

DESENVOLVIMENTO DA TÉCNICA DO REGISTRO DE TRAÇOS DE FRAGMENTOS DE FISSÃO PARA DETERMINAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO DE URÂNIO

Eiiti Mario Tanaka

RESUMO

Desenvolve-se a Técnica do Registro de Traços de Fragmentos de Fissão para medidas de concentração de urânio da ordem de micrograma de urânio por litro de amostras líquidas. Adota-se o método de secagem de gotas sobre o detector (Makrofol KG - policarbonato).

As amostras são irradiadas com nêutrons produzidos pelo reator IEAR-1 (fluxo de nêutrons térmicos da ordem de 10^{12} n/cm².s) induzindo a fissão do urânio. Os traços registrados pelos fragmentos de fissão no detector são revelados e contados através de um sistema automático de contagens que permite análises rápidas.

Adopta-se um procedimento de preparo das amostras que evita a formação de "anéis de traços" o que prejudica as leituras automáticas.

A concentração de urânio pode ser determinada com um intervalo de confiança desde 2,7 até 23% na faixa de 7,6 a 0,9 µg de U/l.

Realizam-se medidas de concentração de urânio em cabelo e urina, mostrando-se esse método adequado para os trabalhos de controle e detecção de eventuais contaminações de urânio em pescador profissionalmente exposto.

I - INTRODUÇÃO

A técnica que utiliza detectores de traços nucleares de estado sólido ("Solid State Nuclear Track Detectors - SSNTD") ganhou muito interesse a partir das duas últimas décadas principalmente pela simplicidade com que as análises são feitas.

Vários fatores tornam esses detectores úteis para a pesquisa nos campos de ciência e tecnologia:

- a) estabilidade dos traços sob condições ambientais extremas (temperatura, umidade, vibrações mecânicas);
- b) alta sensibilidade;
- c) facilidade de manuseio dos detectores e simplicidade das técnicas de contagem;
- d) existência de detectores de diferentes sensibilidades para discriminar várias partículas;
- e) capacidade de resistir a enormes doses de partículas;
- f) baixo custo.

Aprovada para publicação em Junho/1978.

Os fragmentos de fissão por terem massas relativamente grandes apresentam uma eficiência de 100% no registro de traços em quase todos os materiais detectores sólidos. Os polímeros têm preferência sobre os demais nas determinações quantitativas de urânio por não possuírem traços fossilizados, tal como acontece na maioria dos detectores minerais (vidro, mica) e nem impurezas de outros elementos fissionáveis tal como o tório.

A Técnica do Registro de Traços de Fragmentos de Fissão se baseia no fato de que partículas carregadas produzem em certos materiais sólidos danos permanentes identificados como traços^(34,40) que após uma ampliação (revelação ou ataque químico)⁽³³⁾, podem ser contados ou através de microscópios ópticos comuns⁽³⁵⁾, ou através de sistemas automáticos de contagem^(5,6).

Assim, para determinações quantitativas de urânio as amostras são irradiadas com nêutrons, induzindo-se a fissão do urânio, estabelecendo-se uma relação entre a quantidade de urânio e o número de traços contados.

Para um estudo sistemático essa técnica pode ser dividida basicamente em quatro etapas:

- a) preparação da amostra;
- b) irradiação;
- c) revelação;
- d) contagem.

Dependendo da maneira como é preparada a amostra essa técnica pode ser classificada como sendo⁽⁷⁾:

- a) método em solução ("wet method"), em que o detector é imerso diretamente na solução;
- b) método a seco ("dry method") que consiste na secagem de amostras líquidas sobre o detector, ou na utilização de amostras sólidas em contacto íntimo com o detector.

No primeiro caso (método molhado), observa-se uma distribuição uniforme de traços ao longo de todo o detector, como conseqüência da homogeneidade das soluções com relação ao urânio o que permite realizar contagens em pequenas áreas do detector. Esse método tem sido amplamente utilizado em nossos laboratórios, tanto para determinações de alto teor de urânio⁽²⁹⁾ (da ordem de gramas de urânio por litro) como para baixas concentrações⁽¹⁶⁾ (da ordem de microgramas de urânio por litro). No caso de altas concentrações são necessários fluxos de nêutrons relativamente baixos (10^5 n/cm².s) e podem ser utilizadas fontes de nêutrons convencionais tais como: Am-Be, Ra-Be ou ²⁵²Cf. No caso de baixas concentrações é necessário um fluxo da ordem de 10^{12} n/cm².s, o que é obtido com o Reator Nuclear (IEAR-1).

Em ambos os casos, as dimensões das amostras são relativamente grandes (cerca de 30 ml por amostra), sendo possível a irradiação de apenas uma amostra de cada vez. Esse problema não é relevante se o fluxo se mantém constante durante as sucessivas irradiações, tal como acontece com as fontes convencionais, porém, esse é um aspecto que deve ser considerado com cuidado no caso de se utilizar o reator como fonte de nêutrons, sendo necessária a determinação do fluxo em cada irradiação. No trabalho de Gerardo, L.P.⁽¹⁶⁾ as irradiações são sempre acompanhadas de um monitor de fluxos (amostra de referência) e todas as medidas são realizadas em relação a essa amostra. As dimensões geométricas do conjunto "amostra desconhecida + amostra de referência" são tais (10 cm de altura por 6 cm de diâmetro) que os fluxos médios que incidem nas duas amostras podem ser diferentes, de modo que, ao se comparar os resultados de conjuntos irradiados em instantes diferentes, deve-se supor que a razão entre esses fluxos médios se mantém constante.

A proposta do presente trabalho é desenvolver a Técnica do Registro de Traços de Fragmentos de Fissão para medir pequenas quantidades de urânio (da ordem de μg de U/I) pelo método de secagem de gotas de amostras líquidas sobre o próprio detector γ , utilizando o sistema automático de contagens dos traços.

Esse método foi inicialmente utilizado na determinação de urânio em cristais como impurezas⁽³⁶⁾, em água^(9,30), no ar⁽¹⁷⁾, em vegetais⁽⁴²⁾, e no sangue⁽⁴⁾.

A vantagem do método a seco reside no fato de ser mais sensível do que o método em solução, permitindo dessa forma o uso de amostras com volumes bem menores (frações de ml). Isto é importante no caso de se dispor de pequenas quantidades da amostra a ser analisada. Além disso, possibilita irradiações de várias amostras de uma mesma solução ou de soluções diferentes de uma só vez, minimizando o tempo de utilização do reator, o que implica tempos de "resfriamento" e exposição a doses de radiação durante o manuseio das amostras irradiadas bem menores.

Quase todos os trabalhos encontrados na literatura realizam contagens visuais através de microscópios ópticos. No método de secagem de amostras líquidas os traços de fragmentos de fissão não se distribuem uniformemente ao longo de toda área de deposição, formando duas regiões de densidades de traços bem distintas: uma central e outra periférica (anel), sendo a densidade de traços do "anel" em geral maior do que a da parte central⁽¹²⁾. Desse modo há necessidade de se contar todos os traços de uma gota, o que torna o processo moroso e cansativo, sendo desejáveis os processos automáticos de contagem.

Uma das limitações quanto à utilização de sistema automático é a resolução. Se o número de traços por unidade de área é muito grande (traços muito próximos um do outro) poderá ocorrer saturação de contagem. Esse efeito, no caso de formação de anéis, é um problema que deve ser considerado.

Nesse trabalho, foi adotado um procedimento para eliminar esse problema, facilitando dessa forma as contagens por processos automáticos.

Uma vez estabelecida a técnica, o urânio pode ser determinado em quase todos os materiais⁽¹³⁾, desde que se estabeleça um procedimento adequado para o preparo da amostra.

Determinações de urânio em níveis normalmente encontrados em amostras biológicas podem ser feitas com a técnica proposta e tais determinações são importantes pois esse material é manuseado em grande escala em todo ciclo do combustível dos sistemas de geração de energia por processos nucleares.

No capítulo II, serão desenvolvidas algumas considerações a respeito das propriedades de registro dos traços, sendo descritos os parâmetros associados ao mecanismo de formação e desenvolvimento dos traços durante a revelação.

No capítulo III, os procedimentos adotados, equipamentos, material e condições de medidas serão descritos de acordo com as várias etapas da técnica.

No capítulo IV, serão apresentados resultados relativos a curva de calibração e respectiva discussão.

No capítulo V, será feita uma proposta para aplicar a técnica ora desenvolvida para determinações de teor de urânio presentes em amostras biológicas cabelo e urina, como contaminação e as respectivas discussões.

Finalmente, no capítulo VI as conclusões do trabalho serão apresentadas para estabelecer a validade do método empregado.

II – DETECTORES DE TRAÇOS

II.1 – Introdução

A partir das primeiras observações diretas por meio de microscópios eletrônicos⁽¹⁰⁾ dos traços latentes produzidos por fragmentos de fissão, desenvolveu-se uma nova classe de detectores, constituída atualmente de uma série muito grande de materiais capazes de registrar traços.

Esses detectores podem ser associados em dois grupos :

- a) os inorgânicos, da qual fazem parte os cristais (quartzo, mica, etc.) e vidros (sílica, sódio-cálcio, etc.);
- b) os orgânicos constituídos de polímeros (policarbonatos, acetatos de celulose, nitratos de celulose, etc.);

De um modo geral são denominados como detectores de estado sólido de traços reconhecidos pela sigla SSNTD ("Solid State Nuclear Track Detector").

II.2 – Mecanismo de Formação de Traços

O mecanismo básico da formação de imagens latentes foi atribuído inicialmente aos deslocamentos dos átomos por colisões diretas entre a partícula incidente e os átomos do material detector⁽²⁾. De fato, essas interações podem ocorrer, porém, não são processos responsáveis pela formação de traços, pois, se assim fosse, era de se esperar que traços se formassem em qualquer material sólido, seja isolante ou condutor. Sabe-se porém que em materiais condutores (metais) não se observam traços.

Dessa forma a resistividade do material é um parâmetro que pode ser utilizado para separar os materiais de acordo com a capacidade de registrar traços. A Tabela II.2.1 mostra os valores de resistividade elétrica de vários materiais agrupando-os em materiais formadores e materiais não-formadores de traços.

O mecanismo responsável pela formação de traços proposto por Fleischer, R. L. e cols.⁽¹¹⁾, mais condizente com os resultados experimentais é aquele que considera que, quando as partículas incidentes ionizam os átomos do material detector, os íons formados se deslocam de suas posições normais em virtude da interação Coulombiana repulsiva entre eles para posições intersticiais, produzindo os vazios nas posições iniciais ("ion explosion").

A Figura 2.2.1 é um esquema desse processo, mostrando numa primeira fase (a) a formação de íons durante a passagem da partícula pelo material e (b) deslocamento dos íons devido à repulsão Coulombiana.

Por esse modelo, a condição para que ocorram deslocamentos é que as forças Coulombianas repulsivas (f) devem superar as forças de ligação. Sendo

$$f = \frac{n^2 e^2}{e a^2} \quad (1)$$

a força eletrostática entre os íons onde

Tabela II.2.1

Relação de Materiais Formadores e Não-Formadores de
Traços e Suas Respectivas Resistividades⁽¹¹⁾

Materiais	Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)
1 – Formadores de Traços	
Isolantes: Minerais silicatos	
Heletos alcalinos	10^6 — 10^{20}
Vidros	
Polímeros	
Semicondutores: MoS_2	
Vidro (V_2O_5)	3000 — 25000
	2000 — 20000
2 – Não-formadores de Traços	
Semicondutores: Ge	
Si	10 — 2000
Metais:	
Al	
Cu	
Au	10^{-6} — 10^{-4}
Pt	
W	
Zn	

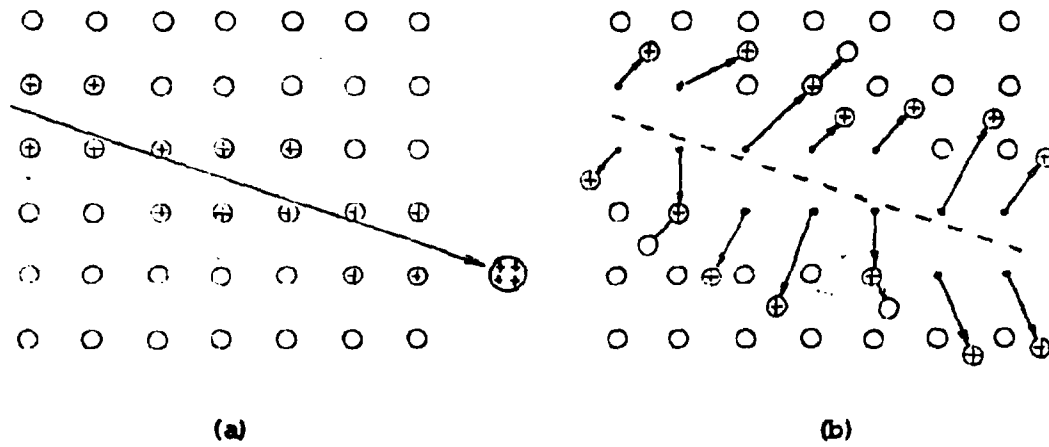


Figure 2.2.1 – Formação do Traço: a) Ionização dos Átomos por uma Partícula Carregada. b) Repulsão Coulombiana dos Íons Separando-os de Suas Posições Originais.

n – é o número de ionizações médias sofridas pelos átomos

e – é a carga unitária

ϵ – é a constante dielétrica do material

a – é a distância interatômica

$$n = \frac{f}{a^2} = \frac{n^2 e^2}{\epsilon a^4} \quad (2)$$

a pressão eletrostática e,

$$\sigma_M = \frac{Y}{10} \quad (3)$$

a tensão mecânica do material de módulo de Young, Y , tal condição é expressa como sendo

$$\sigma_e > \sigma_M \quad (4)$$

$$\frac{n^2 e^2}{\epsilon a^4} > \frac{Y}{10}$$

isto é

$$n^2 > R \quad (5)$$

onde

$$R = \frac{Ye^4}{10\epsilon^2}$$

é o chamado coeficiente de relaxação que mede, em última análise, a sensibilidade relativa dos materiais que produzem traços.

Assim, materiais com valores de σ_M , ϵ e a baixos produzem traços mais facilmente que outros, ou seja, a medida que R diminui a sensibilidade aumenta.

Valores típicos de R de vários materiais são mostrados na Tabela II.2.2

Dependendo da natureza do material, podem ocorrer recombinações dos íons formados, antes que ocorram os processos de deslocamentos, de modo a "apagar" os vestígios do traço através de recuperação de elétrons.

Se r é o raio de uma região cilíndrica envolvendo os íons ao longo da trajetória, n_p , o número de íons formados e n_e , a densidade de elétrons nessa região, o número de elétrons atraídos pelos íons deverá ser tal que:

Tabela II.2.2

Valores do Coeficiente de Relaxação (R) para Vários Materiais Detectores
em Ordem Crescente de Sensibilidade Relativa⁽¹²⁾

Classe de detectores	Grupo de detectores similares	Coeficiente de relaxação (R)
Cristais	Hiperstênio	4,5
	Olivina	
	Labradorita	1,4
	Zircão	
	Diopsídio	1,3
	Augita	
	Oligoclásio	0,5
	Bitownita	
	Ortoclásio	
	Quartzo	
Micas		
Vidros	Sílica	0,7
	Sílex	
	Tectito	
	Sódio-Cálcio	0,5
	Fosfato	
Plásticos	Grupo de 14 plásticos	0,01

$$n_a > \pi r^2 a n_n \quad (6)$$

Sendo

$$t = \frac{r^2}{D} \quad (7)$$

o tempo de difusão dos elétrons onde D é a constante de difusão dada pela relação

$$D = \frac{\mu_m k T}{e} \quad (8)$$

onde

μ_m — a mobilidade dos elétrons

k — constante de Boltzmann

T — temperatura absoluta do meio

a condição (6) pode ser expressa como sendo

$$n_n < \frac{e n_a}{\pi a \mu_m k T} \quad (9)$$

Para $t \sim 10^{-13}$ s, essa condição é obedecida apenas por alguns semicondutores e isolantes, o que implica que traços não se formam em materiais condutores, de acordo com a realidade experimental.

11.3 — Perda de Energia Crítica

Um critério que determina se o traço é ou não observável num certo detector foi estabelecido por Fleischer, R. L. e cols.⁽¹⁶⁾ baseado em resultados obtidos, fazendo-se incidir diferentes íons de várias energias em diferentes materiais. Cada material possui um valor chamado taxa crítica de perda de energia total por unidade de trajetória, $(dE/dx)_c$, abaixo da qual as partículas não produzem traços observáveis. Esse critério pode ser ilustrado pela Figura 2.3.1, que representa a taxa de perda de energia total por unidade de trajetória, dE/dx , em um certo material (mica) em função da energia da partícula incidente (energia por nucleon).

As curvas de dE/dx são calculadas a partir de expressões teóricas⁽¹⁵⁾ e os pontos em negrito, acima da faixa de transição, representam os resultados positivos quanto à formação de traços e os pontos em branco, os resultados negativos.

Outros materiais apresentam curvas semelhantes e a Tabela 11.3.1 reúne os valores de $(dE/dx)_c$ de vários materiais associando os respectivos íons mais leves detectáveis.

Esse critério foi bastante satisfatório durante algum tempo, porém, dados mais recentes mostraram exceções à regra⁽¹⁴⁾. Com esse critério, o íon mais leve detectável na mica é o Si, no Lexan, o carbono e, em acetatos de celulose, os íons de Fe relativísticos seriam facilmente detectáveis. Porém, com o desenvolvimento de novas técnicas de revelação, foram observados traços produzidos por Ne na mica, He no Lexan e, além disso, íons de Fe relativísticos não foram detectados no acetato, mostrando dessa forma a incongruência do critério de $(dE/dx)_c$.

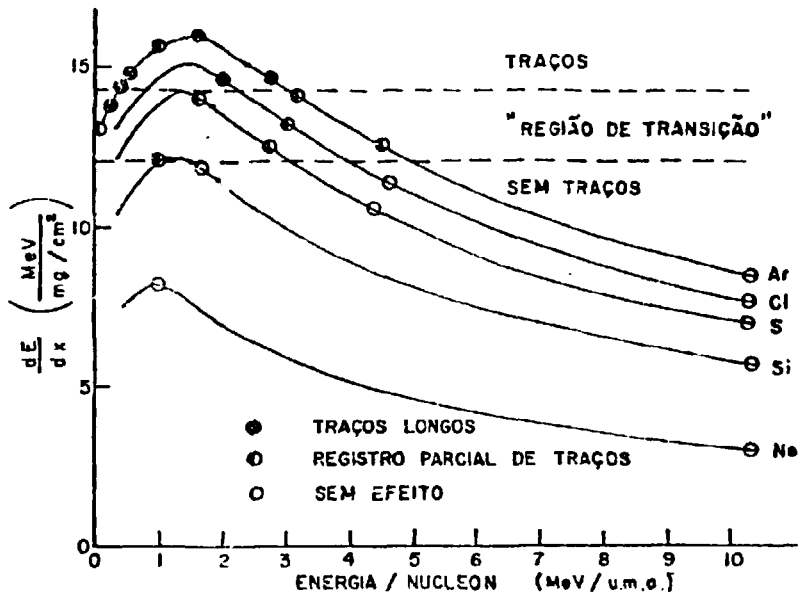


Figura 2.3.1 - Perda de Energia Total por Unidade de Trajetória, dE/dx , em MeV/mg/cm^2 , em Função da Energia por Nucleon de Várias Partículas (Ar, Cl, S, Si e Ne) Incidentes na Mica: os Pontos Indicados Representam os Resultados Experimentais; as Duas Linhas Tracejadas Indicam uma Região de dE/dx (Região de Transição) Abaixo da qual os Traços não são Observáveis.

Tabela II.3.1

Valores de $(dE/dx)_c$ de Vários Materiais e os Respetivos Íons mais Leves Detectáveis⁽¹⁸⁾

Materiais	$(dE/dx)_c$ (MeV/mg/cm ²)	Íon mais leve detectável
Piroxénio	20	Ca
Olivina	20	Ca
Zircão	19	Ca
Plagioclásio	19	Ca
Vidro Tectito	15	S
Ortoclásio e Quartzo	15	S
Mica	13	Si
Resina Poliester (Mylar)	4	O
Policarbonatos (Lexan, Makrofol)	4	C
Acetato de Celulose	2	He
Nitrato de Celulose	2	H

Foi necessário estabelecer um critério compatível com esses novos resultados⁽¹⁰⁾. O conceito de taxa crítica de perda de energia por ionizações primárias por unidade de trajetória $(dJ/dx)_c$ mostrou ser mais consistente. Para se estabelecer os valores de $(dJ/dx)_c$ o procedimento análogo ao caso de $(dE/dx)_c$ foi realizado.

A Figura 2.3.2 mostra as curvas teóricas de dJ/dx em função da energia por nucleon de várias partículas incidentes e os pontos representam os resultados experimentais obtidos.

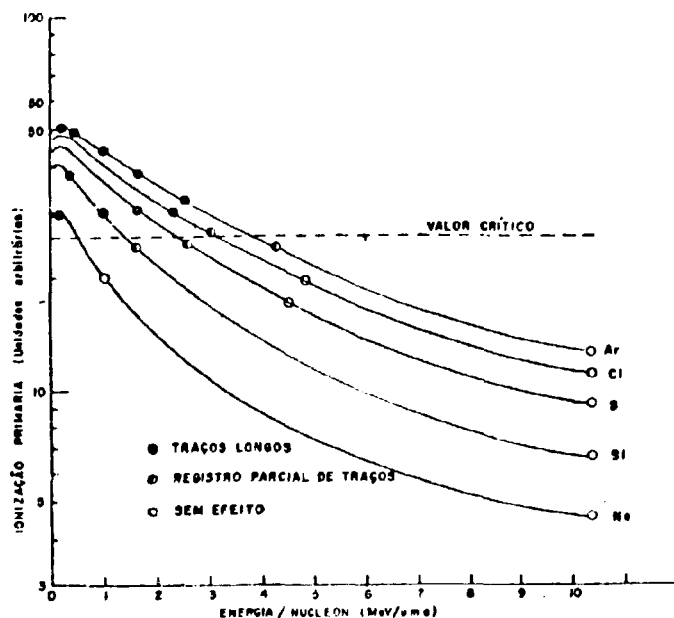


Figura 2.3.2 — Densidade de Danos Versus Energia da Partícula Incidente. Cada Detector Possui um Nível Abaixo do qual Nenhum Traço é Observável e Acima do qual Todas as Partículas Produzem Traços Observáveis.

Apesar desse critério não levar em conta as perdas de energia por processos secundários, fato esse bastante relevante em materiais orgânicos (as quebras das ligações podem ocorrer pela simples excitação dos átomos) o método parece satisfatório e isso explica, de certa forma, o fato dos plásticos possuírem valor crítico baixo e os fragmentos de fissão terem eficiência de 100% para produzir traços observáveis.

11.4 — Evolução Geométrica dos Traços

O diâmetro médio dos traços de fragmentos de fissão não é superior a 50 Å e em plásticos policarbonatos, o alcance não é superior a 25 μ m, com valor médio entre 17 e 20 μ m⁽⁸⁾. Dessa forma, para torná-los observáveis através de microscópios comuns, há necessidade de ampliá-los através de um ataque químico com um reagente adequado. Os danos constituem uma região quimicamente mais reativa, isto é, a velocidade de ataque ao longo da trajetória da partícula incidente, v_T é maior do que a velocidade de ataque na direção normal à superfície não danificada do detector, v_C .

Os traços durante a revelação se desenvolvem segundo uma forma geométrica bastante aproximada de um cone, modelo esse proposto por Henke e Benton⁽¹⁹⁾.

A Figura 2.4.1 mostra esquematicamente uma seqüência de situações durante a revelação. Inicialmente o traço está representado por uma região altamente danificada (a). À medida que o reagente vai atacando o material detector, a espessura vai diminuindo e, no instante t_1 , em que a superfície do detector passa a ser s_1 , a profundidade do orifício será L_1 (b). No instante t_2 , quando o vértice atinge o último ponto da região danificada, a superfície será s_2 e a profundidade, $L_2 = L_T - v_G t_2$. A partir daí, como $v_T = 0$, a profundidade permanecerá constante e igual a L_2 .

Admitindo que a região danificada seja homogênea e que as velocidades de ataque não são afetadas pelos gradientes de concentração causadas pela difusão, tanto do reagente como dos produtos de ataque, a relação entre v_G e v_T é dada por:

$$\frac{v_G}{v_T} = \text{sen } \theta = \text{constante} \quad (10)$$

e o traço se desenvolve segundo um cone de abertura θ .

Enquanto v_T é determinado pelo tipo e energia da partícula incidente, v_G é determinado pelo tipo, concentração e temperatura do reagente para um dado material detector. A Tabela II.4.1 mostra os reagentes mais utilizados para a revelação de alguns detectores.

Tabela II.4.1

Relação dos Reagentes Utilizados para a Revelação

Detector	Reagente
Mica	HF
Vidro	HF
Plásticos	NaOH e KOH

As formas geométricas dos traços no caso da relação v_G/v_T não ser constante, isto é, no caso da densidade de danos não ser homogênea, diferem muito pouco do modelo proposto por Hencke e Benton e as variações estão muito aquém das limitações instrumentais para serem observadas.

II.5 – Ângulo Limite de Incidência

A eficiência de leitura ou de contagem dos traços dependem em última análise do ângulo de incidência, ψ , formado entre a direção de incidência e a superfície do detector. No caso de incidência oblíqua o cone se desenvolve segundo o esquema da Figura 2.5.1, de modo que para ângulos de incidência muito grandes, acima de um certo limite, ψ_L , não há condições de observação.

Este valor limite depende da relação v_G/v_T e portanto, das condições de revelação. Em geral v_T é bem maior do que v_G , de modo que ψ_L é pequeno na maioria dos casos. Pode-se verificar geometricamente que esse ângulo limite é exatamente o valor do ângulo de abertura do cone, isto é, $\psi_L = \theta$.

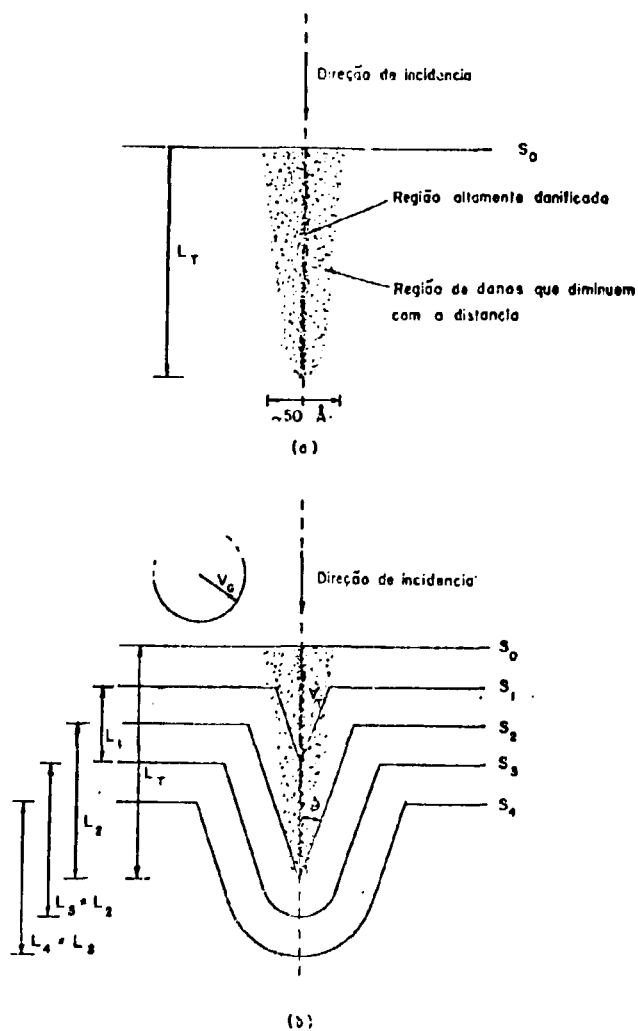


Figura 2.4.1 – Desenvolvimento Geométrico dos Traços:

- a) Vestígios de Danos Antes da Revelação;
- b) Esquema do Desenvolvimento do Traço Durante a Revelação para Diversos Instantes. Até o instante $t = t_2$, o traço se desenvolve segundo um cone de abertura θ ; a partir desse instante, $\nu_T = 0$ e o vértice torna-se abaulado.

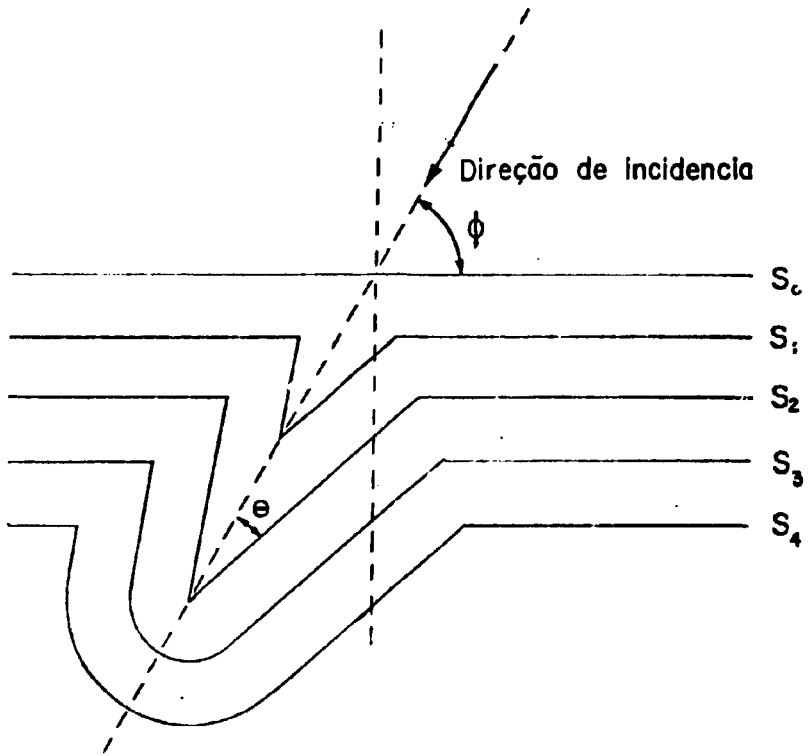


Figura 2.5.1 – Desenvolvimento Geométrico do Traço para Incidência Obliqua. Note-se que para $\phi < \theta$ os Traços não são Revelados.

Tabela II.5.1

Ângulos Limites de Vários Detectores para
Fragmentos de Fissão do ^{235}U

Material Detector	$\psi_L (\pm 30')$
Vidro (Sódio-Cálcio)	35° 30'
Vidro Tectito	25° 45'
Quartzo	7° 15'
Mica	4° 30'
Makrofol	3°
Lexan	2° 30'

III – DESCRIÇÃO DO MÉTODO

III.1 – Introdução

O método desenvolvido no presente trabalho para medidas de urânio em quantidades muito baixas, da ordem de microgramas de urânio por litro (μg de U/l) consiste na secagem de alíquotas das amostras líquidas transferidas sobre uma folha do detector de traços de fragmentos de fissão

A gota seca é coberta com uma folha do mesmo detector, formando-se um par de detectores para cada alíquota.

Para cada solução preparada é feita uma série de deposições e, em seguida, esse conjunto é empacotado em um recipiente de plástico hermeticamente fechado. As irradiações são feitas no reator IEAR-1 que opera normalmente à potência de 2 MW. Após as irradiações os detectores são lavados, marcados e revelados. Os traços são contados com um sistema automático de contagem.

III.2 – Desenvolvimento Teórico

O número de traços contados em toda extensão da área de deposição, T , relaciona-se diretamente com o número total de fissões ocorridas na amostra, N_f , de modo que

$$T = K \cdot N_f \quad (11)$$

onde K é a constante de proporcionalidade exprimindo a eficiência total de detecção, revelação e contagem.

Os tempos de irradiação envolvidos são muito menores do que as meias-vidas das fissões espontâneas dos núcleos de ^{235}U e ^{238}U e dos decaimentos dos núcleos produzidos pelas reações secundárias (n,γ). Portanto, excluindo essas fissões espontâneas e as fissões dos produtos das reações (n,γ), as contribuições mais importantes são aquelas devido as reações (n,f) do ^{235}U e ^{238}U .

Os valores das secções de choque de fissão dependem da energia dos nêutrons. O ^{235}U sofre fissão com nêutrons de qualquer energia, principalmente com nêutrons de energias baixas (menores ou da ordem de eV), enquanto que o ^{238}U apresenta uma energia limiar ($\sim 1\text{ MeV}$), abaixo da qual não ocorre fissão.

Num reator térmico ocorrem nêutrons de várias energias, mas são predominantes, obviamente, nêutrons de energias térmicas ($\sim 0,235\text{ eV}$). Assim o número total de fissões expresso apenas em termos das fissões térmicas do ^{235}U será

$$N_f = \frac{r m_U N_o}{M_{235}} \sigma_f^{235} \phi \cdot t \quad (12)$$

onde

r — é a percentagem isotópica em massa do ^{235}U

m_U — é a massa de urânio

N_o — é o número de Avogadro

M_{235} — é a massa atômica do ^{235}U

σ_f^{235} — é a secção de choque microscópica de fissão do ^{235}U

ϕ — é o fluxo de nêutrons térmicos

t — é o tempo de irradiação

Substituindo (12) em (11) e considerando que a concentração de urânio na amostra é C e V o volume da gota depositada,

$$T = K \frac{r \sigma_f^{235} N_o \phi \cdot t}{M_{235}} C \cdot V \quad (13)$$

Finalmente, considerando a expressão

$$\sigma_f = r \sigma_f^{235} \frac{M_U}{M_{235}} \quad (14)$$

como sendo uma secção de choque de fissão efetiva para o urânio natural ($\sigma_f \approx 4\text{ barns}$)⁽⁹⁾, onde M_U é a massa atômica do urânio. Então:

$$T \approx K \frac{\sigma_f N_o \phi \cdot t V}{M_U} C \quad (15)$$

As determinações de urânio em amostras desconhecidas são feitas por comparação com um padrão, e a concentração da amostra desconhecida é obtida por:

$$C_A = \frac{T_A}{T_P} C_P \quad (16).$$

onde

C_P – é a concentração do padrão

T_P – é o número de traços do padrão

T_A – é o número de traços da amostra

Para esse cálculo devemos considerar que tanto a amostra como o padrão são processadas em condições idênticas e que as composições isotópicas são iguais.

III.3 – Soluções Padrões e Confeção de Amostras

As soluções padrões de nitrato de urânio, de concentração de U na faixa desejada de 10^{-5} a 10^{-6} g de U/l foram preparadas a partir de um lote inicial fornecido pela Área de Radioquímica do IEA, com concentração de $0,85 \times 10^{-4}$ g de U natural/l, por diluições sucessivas.

Para tanto, uma alíquota dessa solução é transferida para um recipiente e é adicionado ácido nítrico diluído a um mesmo pH da solução inicial (~ 1) até um volume final tal que se tenha a concentração desejada. Procuramos manter o pH ácido da solução original, pois em meios neutros ou alcalinos há possibilidade de formação de radiocoloides do urânio com alta capacidade de adsorção nas paredes dos recipientes⁽¹⁸⁾.

Para que erros de concentração das soluções padrões fossem minimizados, adotou-se o método gravimétrico, pesando-se a alíquota e a quantidade de ácido nítrico diluído adicionado com uma balança analítica METTLER-H15, com precisão de 0,0005 g.

Desse modo, foram preparadas 10 soluções padrões com concentrações entre 10^{-6} e 10^{-5} g de U/l.

O detector utilizado para o registro dos traços é o Makrofol KG[®], um policarbonato à base de (4,4'-dioxidifenil 2,2-propano) com espessuras disponíveis de 10 a 60 μm .

Para as primeiras medidas o detector foi cortado em círculos de raio 0,9 cm, valor esse limitado pelas dimensões do sistema pneumático de irradiação do reator. Medidas posteriores foram feitas com o detector também circular de raio 2 cm, dimensão essa apropriada para irradiações na guia de irradiação – GI do reator.

Alíquotas das soluções, tanto das amostras desconhecidas como dos padrões, foram transferidas sobre o detector através de micropipetas – Assistant – de 50, 10 e 5 λ ($1\lambda = 1\mu\text{l}$), com tolerância de 1,2 a 4% respectivamente.

Para o controle da pipetagem de pequenos volumes, adaptou-se às micropipetas uma peça constituída de um parafuso micrométrico da Clay Adams (Adams Suction Apparatus – nº A-2473).

(*) Produto industrial fabricado pela Bayer.

Numa primeira fase do trabalho, as áreas de deposição foram de aproximadamente $0,8 \text{ cm}^2$ e após a deposição a secagem foi feita submetendo as amostras à baixa pressão, utilizando-se uma dessecadora e uma bomba mecânica de vácuo, conseguindo-se pressão menores do que $0,001 \text{ mmHg}$.

Após esse processo de secagem, foi feita a montagem da amostra, seguindo o esquema da Figura 3.3.1.

Utiliza-se um outro detector de Makrofol, como cobertura, de espessura $10 \mu\text{m}$ de mesma dimensão que aquele que serviu de base para as deposições, formando-se um conjunto de dois detectores por amostra.

Uma série de amostras assim confeccionadas é colocada em uma cápsula de lucite uma sobre a outra, intercalando-se folhas de Makrofol de $40 \mu\text{m}$ de espessura como protetores para evitar interferências entre amostras vizinhas, isto é, para que fragmentos de fissão que ocorrem em uma amostra não incidam no detector da amostra vizinha.

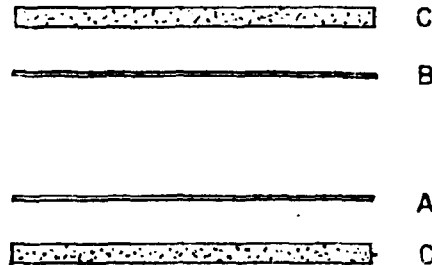


Figura 3.3.1 – Esquema de Montagem das Amostras:

- A) Detector Makrofol de $10 \mu\text{m}$ de Espessura sobre a qual é Depositada a Solução.
- B) Detector Makrofol de $10 \mu\text{m}$ como Cobertura da Amostra.
- C) Protetor de $40 \mu\text{m}$ de Espessura.

De acordo com resultados obtidos nessa primeira fase, passamos a utilizar um outro procedimento, pois constatou-se a necessidade de se aumentar a área de deposição com um menor volume possível, isto porque para deposições de $50 \mu\text{l}$ de nitrato de urânio em áreas não superiores a 1 cm^2 a tendência de formação de um anel com densidade de traços muito grande. Para evitar saturação de contagens que ocorre nesse caso, propôs-se realizar deposições utilizando uma plataforma rotativa tal como ilustrado na Figura 3.3.2.

Com esse arranjo pode ser obtido um espalhamento de maneira controlável numa área bem maior, cerca de 5 cm^2 com apenas $10 \mu\text{l}$ da solução e $5 \mu\text{l}$ de detergente Teepol a $0,1\%$ depositada previamente.

As secagens foram realizadas com lâmpada infra-vermelha e em seguida as amostras foram empacotadas, segundo o procedimento anterior descrito pela Figura 3.3.1.

III.4 – Irradiação

Foi utilizado o reator IEAR-1 de potência nominal 5 MW , operando normalmente a 2 MW , para as irradiações que foram feitas através dos sistemas pneumáticos (estações 1 e 4) dotado de um

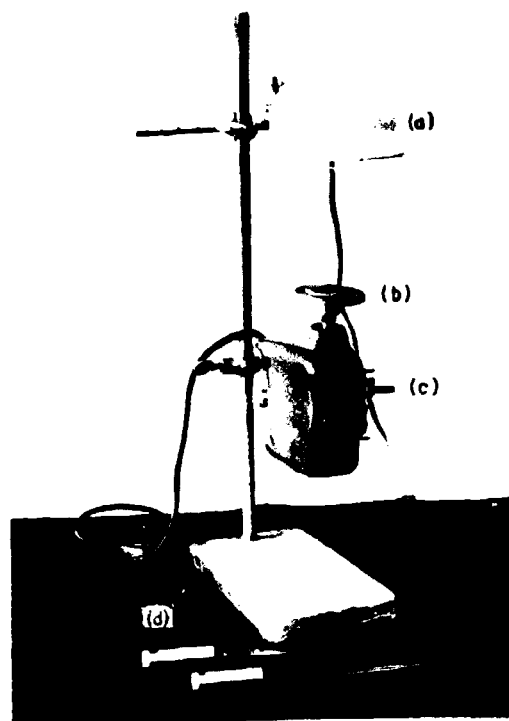


Figura 3.3.2 — Conjunto Utilizado para o Preparo da Amostra:

- a) Lâmpada Infra-Vermelha.
- b) Plataforma Sobre a qual é Colocado o Detector.
- c) Motor.
- d) Micropipetas.

dispositivo automático para o envio e retorno de amostras. Foram feitas também irradiações através de um tubo cilíndrico perfurado (para permitir a livre passagem da água) que atinge o núcleo do reator diretamente na parte superior da piscina (Guia de Irradiação — GI).

A configuração do núcleo do reator é tal que os fluxos térmicos nas posições das estações 1 e 4 e na da GI são: $4,6 \times 10^{11}$; $4,4 \times 10^{12}$ e $8,23 \times 10^{12}$ n/cm².s, respectivamente, e os fluxos rápidos: $2,1 \times 10^{11}$; $8,9 \times 10^{11}$ e $1,44 \times 10^{12}$ n/cm².s, respectivamente, com erros de 4, 4 e 2% respectivamente. Esses valores foram determinados através de medidas das atividades induzidas em folhas de ouro para os fluxos térmicos e de alumínio para os fluxos rápidos⁽³⁷⁾.

Amostras de soluções de concentração superiores a 10^{-5} g de U/l são irradiadas nas estações; a cápsula cilíndrica contendo a amostra (ou série de amostras) é colocada em uma outra também cilíndrica (coelho) de dimensões padronizadas de 3 cm de diâmetro por 7,5 cm de altura.

Para amostras de concentrações inferiores, na faixa de interesse entre 10^{-6} a 10^{-5} g de U/l, a GI constitui um local apropriado por apresentar fluxos maiores, possibilitando também um aumento das dimensões geométricas das amostras; nesse caso, as amostras são colocadas em um recipiente de polipropileno (testes realizados indicaram que o polipropileno é mais resistente do que o polietileno) fechado hermeticamente para impedir vazamentos, pois são irradiados em contacto direto com a água da

piscina do reator. Tal recipiente, mostrado na Figura 3.4.1, é colocado dentro de um outro recipiente de alumínio perfurado para permitir a descida da amostra até a posição desejada (base do núcleo do reator).

O tempo de irradiação na GI não é controlado automaticamente e é contado a partir do instante em que a amostra atinge a base do núcleo. Pode-se estimar que o erro na medida do tempo de irradiação é, na pior das hipóteses, de 10 segundos, porém como as irradiações da amostra e padrão são simultâneas, esse erro não influirá nos resultados.

Por questões de segurança, os tempos de irradiação são limitados para 30 minutos. Irradiações acima desse valor nas estações, podem ocasionar rupturas do "coelho" e na GI, rupturas e deformações do recipiente de polipropileno.

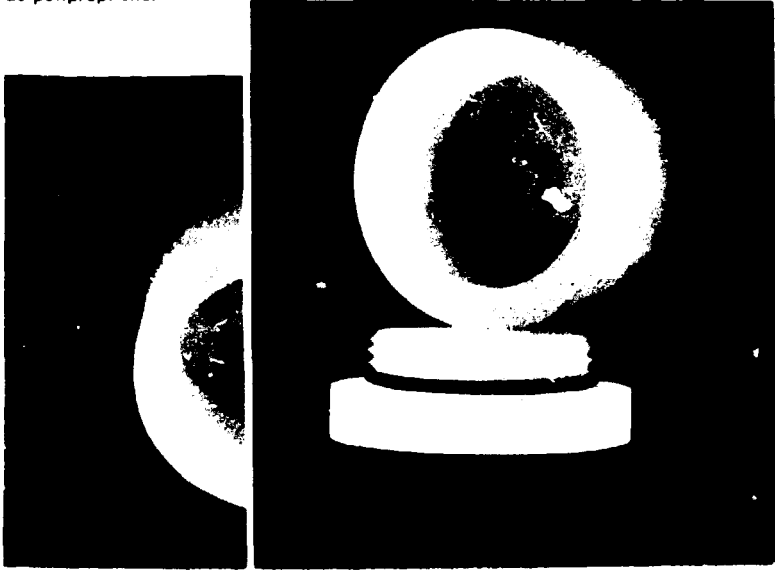


Figura 3.4.1 – Recipiente de Polipropileno de 4 cm de Diâmetro por 3 cm de Altura, Utilizado para as Irradiações das Amostras.

Entre duas irradiações realizadas em instantes diferentes, os fluxos podem ser diferentes devido a oscilações da potência, alterações do posicionamento das barras de controle durante a operação do reator ou mesmo mudança da configuração dos elementos combustíveis no núcleo do reator. Mas os erros de reprodutibilidade são minimizados, pois cada irradiação é acompanhada por uma amostra de referência (padrão).

III.5 – Revelação

Nesse trabalho as revelações dos detectores foram feitas com KOH a 35% e a 60°C. A escolha desse reagente se justifica pelo fato de apresentar uma velocidade de ataque, v_G , maior do que a do NaOH, para uma dada concentração e temperatura, conforme os resultados obtidos por Khan, H. A.^[27]. A velocidade de ataque tem um comportamento assintótico com a concentração a partir de 15% para NaOH e 30% para KHO, o que significa que as variações de concentração acima desses valores devido a evaporação da solução não afetam a reprodutibilidade de revelação.

A velocidade de ataque aumenta com a temperatura do reagente, porém não se tem informações exatas sobre esse comportamento. Nesse modo, a temperatura de 60°C foi mantida constante durante as revelações.

Tempos de revelação maiores do que 12 minutos podem provocar a dissolução do detector, o que impossibilita o seu manuseio, pois quando se realizam irradiações no reator, o detector se torna menos resistente, devido aos danos provocados pelas radiações e portanto ocorrendo uma velocidade de ataque maior.

Como não há um controle perfeito entre o início e o término da revelação os detectores relativos a amostra e ao padrão são revelados em conjunto.

A Figura 3.5.1 mostra uma fotografia do conjunto utilizado para a revelação, constituído por um recipiente de paredes duplas de alumínio e isopor, isolando a água do ambiente; um sistema dotado de aquecedor, termostato, agitador e bomba centrífuga para manter a temperatura do banho constante e para a circulação da água (Tecam-Tempunit, TU8); um recipiente de vidro, onde é colocado o reagente (KOH) em banho-maria; e agitador, pois com o movimento contínuo, reduz-se a possibilidade dos produtos de ataque permanecerem sobre a superfície do detector formando camada protetora⁽²⁷⁾.

Logo após a revelação realiza-se uma lavagem do detector com HNO_3 diluído para neutralizar a ação da base e em seguida com água deionizada.

A Figura 3.5.2 mostra o aspecto dos traços após a revelação do detector com KOH(35%) à 60°C durante 12 minutos, visto através de um microscópio.



Figura 3.5.1 – Conjunto Utilizado para Revelação:

- a) Recipiente de Paredes Duplas de Alumínio e Isopor.
- b) Sistema Aquecedor-Agitador (Tekam-Tempunit, TU8).
- c) Recipiente de Vidro, onde é Colocado o Reagente (KOH) em Banho-maria.
- d) Agitador.

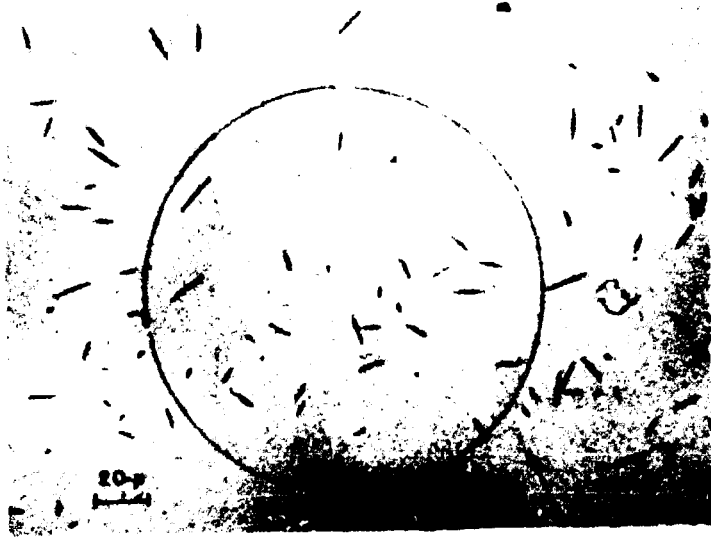


Figura 3.5.2 – Traços de Fragmentos de Fissão no Detector Makrofol Revelado em KOH(35%) à 60°C Durante 12 minutos, Vistos Através de um Microscópio.

III.6 – Contagem

O método de contagem dos traços adotado consiste na utilização de um sistema automático de contagem constituído por uma câmara de descargas (circuito RC), uma fonte de alta tensão e um "scaler". Esse conjunto está mostrado na Figura 3.6.1 e a Figura 3.6.2 é um esquema do circuito RC da câmara de descarga.

O Makrofol é colocado entre as duas lâminas condutoras de Mylar aluminizado, constituindo um capacitor de placas paralelas, como esquematizado na Figura 3.6.2.

Estabelecendo-se uma diferença de potencial entre as lâminas ocorrem descargas elétricas nos pontos onde existem traços no detector dielétrico ocorrendo quedas na diferença de potencial. Os pulsos devidos a essa queda são registrados pelo "scaler".

Cada descarga evapora o alumínio na região do traço, de modo que descargas múltiplas através do mesmo traço são inibidas e as descargas sucessivas ocorrem através de diferentes traços, até que a limpeza seja completada em toda área delimitada por u'a máscara também de Makrofol (40μm). Em trabalhos realizados em nossos laboratórios com detectores Makrofol⁽³⁸⁾ foram estudadas as várias etapas da Técnica do Registro de Traços, estabelecendo condições de operação do sistema de contagem.

A tensão de operação ótima para contagens foi determinada como sendo 550 V, sendo que inicialmente há necessidade de se aplicar tensões de 1300 V para limpeza dos traços. Essa limpeza, ou empilhamento inicial, é necessária porque os fragmentos de fissão incidem no detector segundo diferentes direções de incidência e, após a revelação, resultam diferentes espessuras do material, conforme ilustrado na Figura 3.6.3 pela região escura.

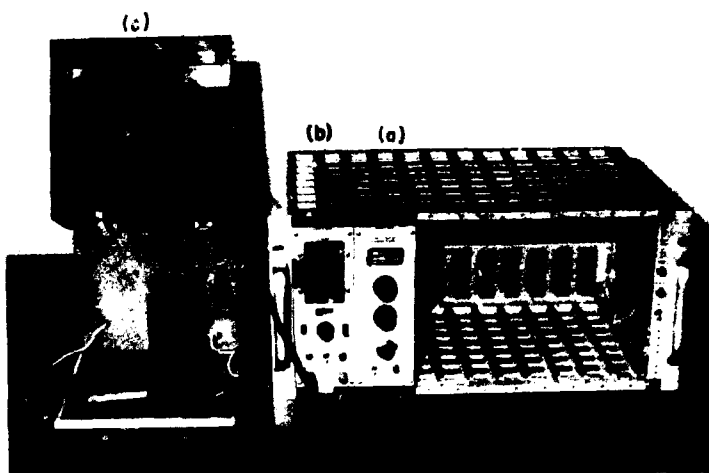


Figura 3.6.1 – Conjunto Utilizado para a Contagem dos Traços
 a) Fonte de Alta Tensão.
 b) "Scaler".
 c) Câmara de Descarga.

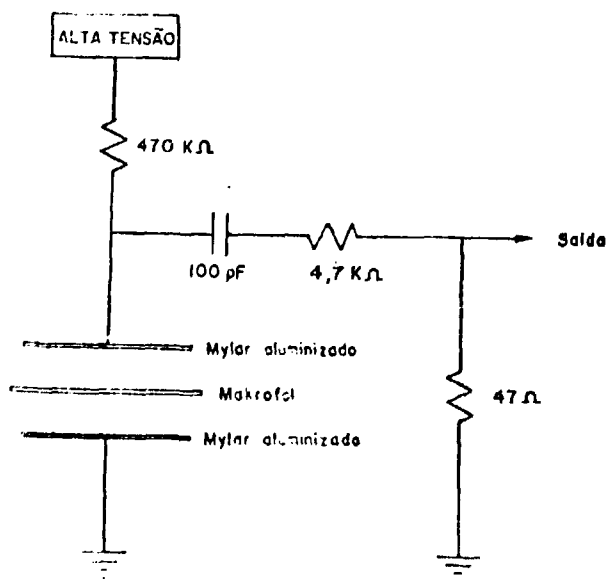


Figura 3.6.2 – Esquema do Circuito da Câmara de Descarga e a Disposição do Detector Makrofol (Dielétrico) entre as Duas Placas de Mylar Aluminizado (Capacitor de Placas Paralelas).

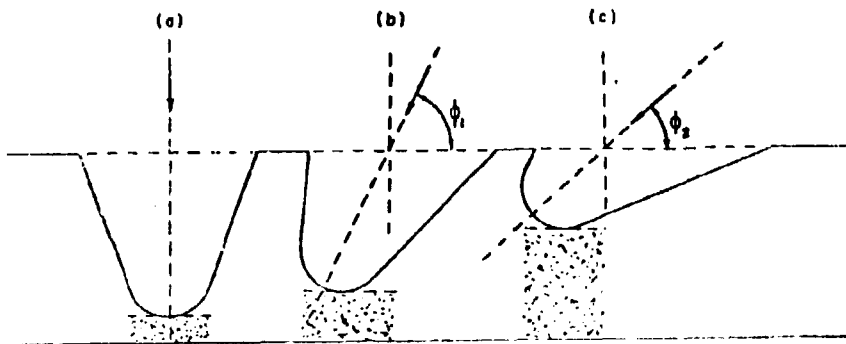


Figura 3.6.3 – Diferentes Ângulos de Incidência para Traços de Características Idênticas. Observe-se que Quanto Menor o Ângulo de Incidência, ϕ , Maior é a Espessura do Dielétrico Representado pela Região Escura).

Após cada leitura, as lâminas de Mylar aluminizado são trocadas de modo que é possível obter várias réplicas de um mesmo detector. A Figura 3.6.4 mostra o aspecto dos furos após a descarga com tensões de 550 V.



Figura 3.6.4 -- Aspecto dos Traços (Furos) no Makrofol Após a Contagem com Tensões de 550 V.

Na Figura 3.6.5 tem-se uma comparação entre o diâmetro do traço contado (aproximadamente $1 \mu\text{m}$) e o diâmetro do alumínio evaporado (em média $50 \mu\text{m}$).

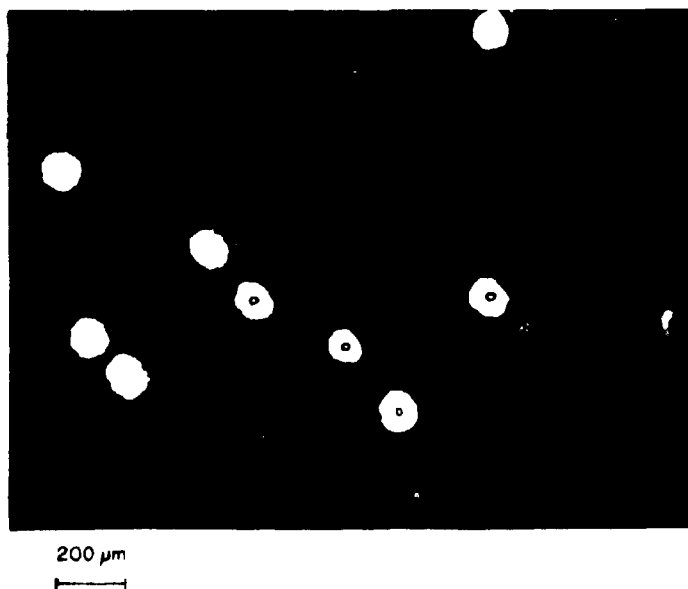


Figura 3.6.5 – Aspectos dos Traços no Makrofol, Comparando as Dimensões da Área do Alumínio Evaporado e da Área dos Respectiveos Traços.

IV – RESULTADOS

IV.1 – Medidas Preliminares

Para se verificar o comportamento do número de traços, T , em função da concentração, C , nas condições do procedimento descrito no item anterior, foram confeccionadas 10 amostras para cada solução padrão, constituindo um total de 20 detectores por série.

O "BG" de traços foi determinado a partir de uma série de 10 amostras "em branco", incluindo em cada amostra $10 \mu\text{l}$ do detergente utilizado na confecção das amostras padrões, obtendo-se um valor médio de 73,4 traços com 5,6% de desvio.

Todas as séries, inclusive a do "BG" foram irradiadas na estação 4 do reator, durante 1 minuto e reveladas em KOH (35%) a 60°C durante 12 minutos, em conjunto.

Na Tabela IV.1.1, tem-se os números médios de traços, T , para cada concentração, C em μg de U/l, e os respectivos desvios padrões, σ_i .

A Figura 4.1.1 mostra o aspecto do comportamento do nº de traços em função da concentração sendo descontado o valor do "BG". As barras indicam o valor do desvio total obtido por propagação entre o desvio de cada medida σ_i e o desvio σ_{BG} .

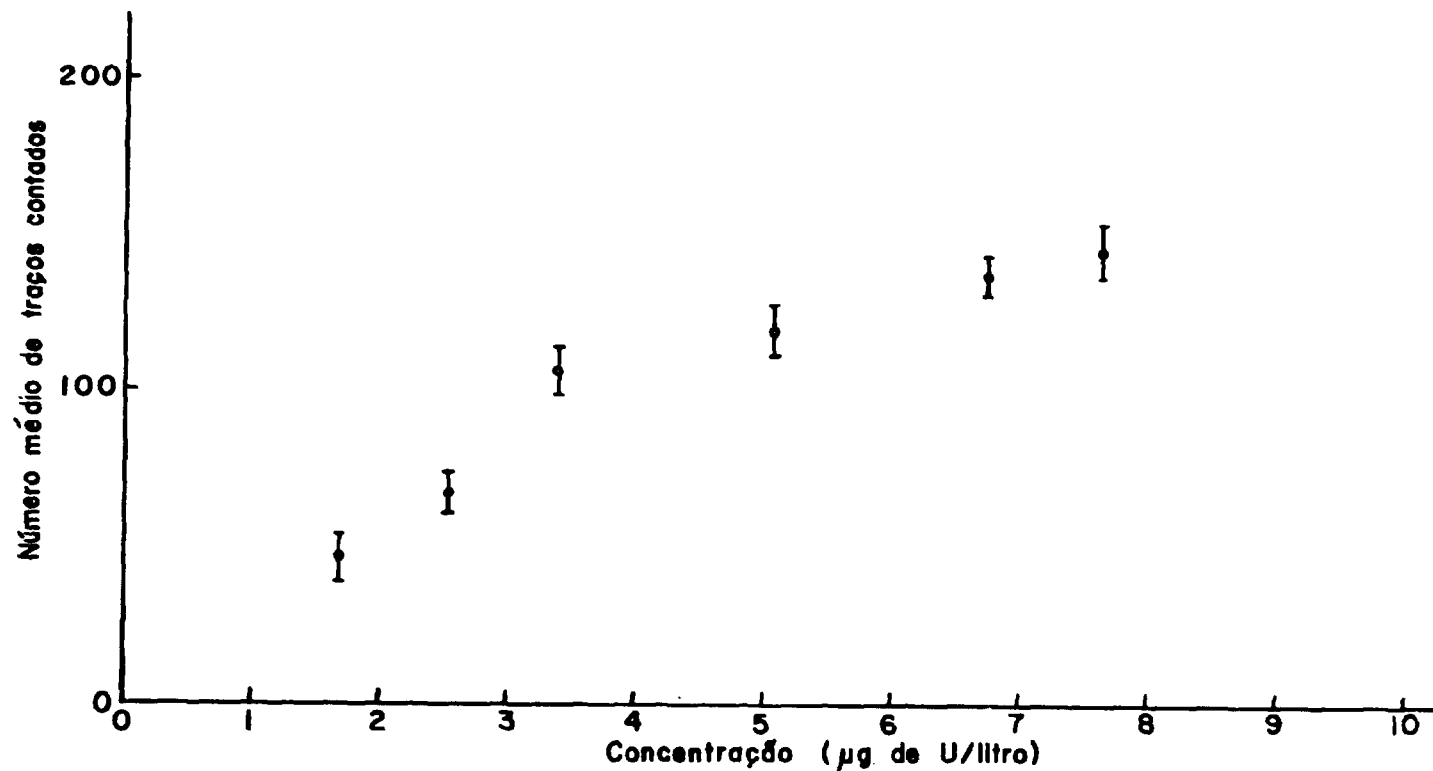


Figura 4.1.1 – Número Médio de Traços Contados em Função da Concentração do Nitrato de Urânio Padrão, Sendo Descontado o Valor Médio das Amostras "em Branco" (o BG). As Barras Indicam os Desvios Totais Obtidos por Propagação entre os Desvios de cada Medida e o Desvio do "BG".

Tabela IV.1.1

Número Médio de Traços Obtidos para Concentrações entre 0,9 a 7,6 μg de U/l.
 As Amostras foram Irradiadas na Estação 4 durante 1 minuto e os Detectores foram Revelados em KOH(35%) à 60°C durante 12 minutos.
 O Número Médio de Traços em uma Série de 10 Amostras em "Branco" foi de (73,4 \pm 4,1) Traços

Concentração, C, (μg de U/l)	Número Médio de Traços Contados T \pm σ
0,9	76,6 \pm 3,2
1,7	120,1 \pm 6,6
2,5	140,8 \pm 5,6
3,4	179,4 \pm 6,7
4,2	163,7 \pm 4,7
5,1	192,5 \pm 7,6
6,7	210,1 \pm 5,5
7,6	217,7 \pm 7,9

IV.2 – Calibração

Os resultados da Tabela IV.2.1 referem-se àqueles obtidos ao se adotar o novo procedimento de deposição através da plataforma rotativa.

Num total de 9 soluções padrões (as mesmas utilizadas nas medidas preliminares), confeccionou-se 5 amostras por solução, ou seja, 10 detectores por solução (ou série). Cada amostra é constituída de 10 μl de solução e 5 μl de detergente a 0,1%.

Com a lâmpada infra-vermelho em vez da dessecadora, o processo de secagem foi acelerado para 10 minutos

As irradiações foram realizadas no reator IEAR-1 na posição da Guia de Irradiação -GI- durante 8 minutos e as revelações foram feitas com KOH (35%) à 60°C durante 12 minutos.

Amostras em branco, num total de 8 séries com 10 detectores cada, foram irradiadas e reveladas nessas condições, apenas que em instantes diferentes. Os valores de contagem dos traços foram todos normalizados para as condições em que foi realizada a calibração, de modo que o valor médio do "BG" de traços contados é 433,1 com um desvio padrão de 5,1%.

Nessa Tabela os valores de T representam as diferenças entre os valores médios das contagens e o valor médio do "BG" e o desvio total (σ') é obtido por propagação dos desvios σ e σ_{BG} , isto é,

$$\sigma' = \sqrt{\sigma^2 + \sigma_{BG}^2}$$

Na Figura 4.2.1 pode-se visualizar o comportamento do nº de traços em função da concentração, onde as barras representam os desvios totais σ' . A reta ajustada aos pontos experimentais por mínimos quadrados foi obtida como sendo:

$$T = a + bC$$

(17)

onde

$$a = -21,5 \pm 33,1$$

$$b = 266,4 \pm 6,9$$

Tabela IV.2.1

Número Médio de Traços Contados Obtidos com Soluções Cujas Concentrações Variam de 0,9 a 7,6 μg de U/l. As Amostras foram Irradiadas na Guia de Irradiação -GI- durante 8 minutos e os Detectores foram revelados com KOH(35%) à 60°C durante 12 minutos. O Número Médio de Traços em "Branco" foi de (433,1 \pm 22,0) Traços

Concentração, C, das Soluções Padrões de Nitrato de Urânio (μg de U/l)	Número Médio de Traços Contados ($T \pm \sigma$)
0,9	231,7 \pm 44,2
1,7	459,3 \pm 55,8
2,6	618,9 \pm 45,7
3,4	796,2 \pm 65,0
4,2	979,8 \pm 74,4
5,1	1297,8 \pm 98,2
6,0	1565,0 \pm 160,9
6,7	1726,9 \pm 90,2
7,6	1935,7 \pm 45,7

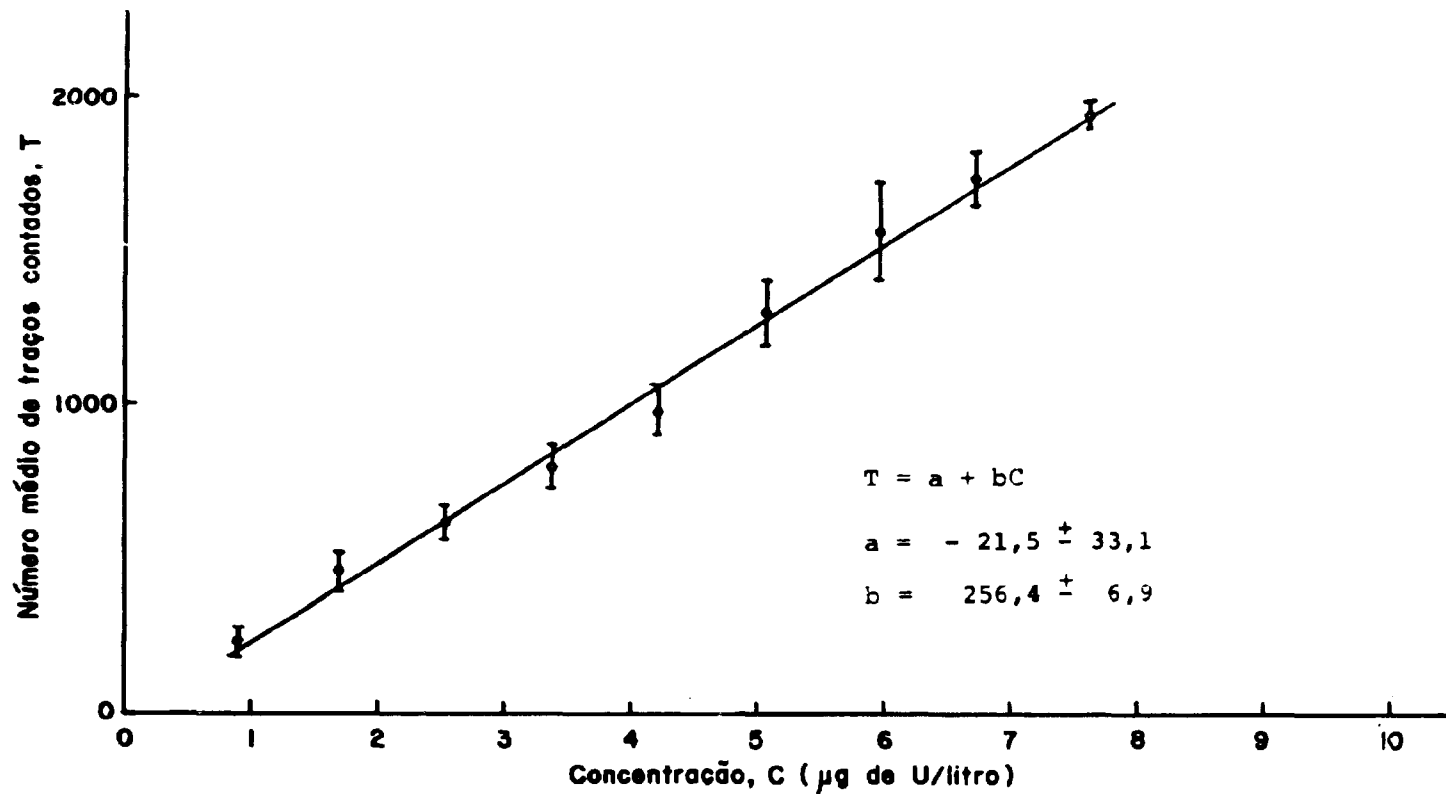


Figura 4.2.1 – Calibração: Número Médio de Traços Contados em Função da Concentração de Urânio das Soluções Padrão de Nitrato de Urânio. As Condições de Medida são Aquelas Descritas na Página 27. A Reta $T = a + bC$ foi Ajustada por Mínimos Quadrados, Obtendo-se: $a = -21,5 \pm 33,1$ e $b = 256,4 \pm 6,9$.

IV.3 – Discussões

A secagem das soluções sobre o detector segue mais ou menos o esquema da Figura 4.3.1.

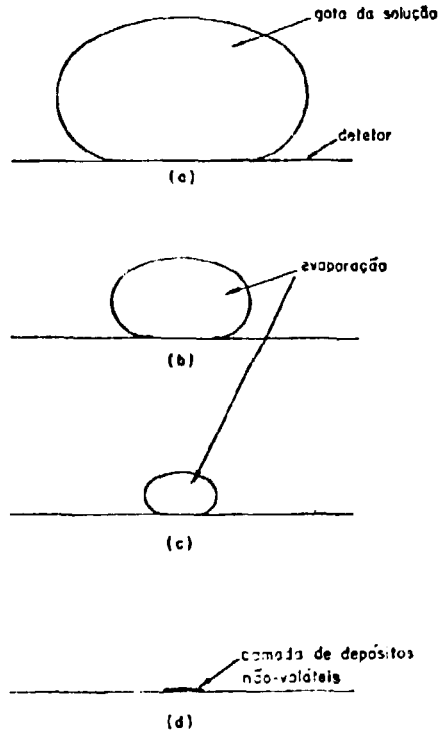


Figura 4.3.1 — Seqüência de Secagem de uma Gota sobre o Detector, Sem Adição de Detergentes.

A medida que a solução se evapora, a área de contacto da solução com a superfície do detector diminui de modo que após a secagem completa, resulta uma camada de resíduos espalhada numa área muito pequena.

A exemplo do que é feito por alguns autores^(4,9), utilizou-se agentes umectantes para diminuir a tensão superficial da gota, permitindo um espalhamento do depósito sobre uma área maior. Assim, testes realizados com o detergente Teepol indicaram que apenas 10 μ l a 0,1% permitem um espalhamento de 50 μ l de solução de nitrato de urânio numa área de deposição final de aproximadamente 1 cm^2 e quantidades maiores desse detergente espelham a gota de maneira incontrolável.

Nessas condições de deposição, observou-se que os traços se formam segundo duas regiões distintas. A Figura 4.3.2 ilustra a nítida formação de uma espécie de "anel" de traços ao redor da área de deposição, constituída de uma densidade de traços muito maior do que a da parte central.

Para a contagem do número total de traços, T, Flescher, R. L. e Delany, A. C.⁽⁹⁾ utilizam sistemas ópticos de contagem, estabelecendo que as densidades de traços nas duas regiões são constantes e o valor de T é inferido a partir da expressão



Figura 4.3.2 — Formação de "Anéis" de Traços ao Redor da Área de Deposição.

$$T = 2\pi RT_L + \pi(R - \delta)^2 T_a \quad (18)$$

onde

T_L — é o número de traços por unidade de comprimento do "anel"

T_a — é o número de traços por unidade de área

R — é o raio da gota circular

δ — é a largura do "anel"

Como é difícil manter a reprodutibilidade das formas de deposição das gotas esse cálculo é uma aproximação muito grosseira e, além disso, T_L e T_a podem não ser constantes ao longo de toda a gota.

A técnica de contagem automática utilizada no presente trabalho permite a leitura do número total de traços em pouco tempo, evitando-se quaisquer suposições a respeito de T_L , T_a e da forma da gota depositada.

No entanto, ocorre uma desvantagem com relação a contagem automática. Pela Figura 3.6.5 pode-se verificar a ordem de grandeza das dimensões da área do alumínio evaporado associada a cada traço contado (diâmetro aproximado de 50 μm). Essa área ou "resolução" limita o número de contagens possíveis e pode-se dizer que esse valor limite está relacionado com as dimensões da área de deposição da gota. No caso de uma distribuição uniforme de traço tal como aquela conseguida através do método em solução⁽⁸⁾, a densidade de traços limite é 1100 traços/cm² e, no caso de uma distribuição não-uniforme, como acontece nas gotas, o limite é menor.

Pelos resultados da Figura 4.1.1 verifica-se um comportamento assintótico para valores acima de 100 a 150 traços.

Para contornar esse problema de saturação é desejável, obviamente, um aumento da área de deposição da gota. A Figura 4.3.3 mostra o aspecto dos traços correspondentes a duas amostras de uma mesma solução de $6,0 \mu\text{g}$ de U/I irradiadas e reveladas nas mesmas condições, amostras essas preparadas com tempos de secagem diferentes: 1 hora para a amostra I e 10 minutos para a amostra II.

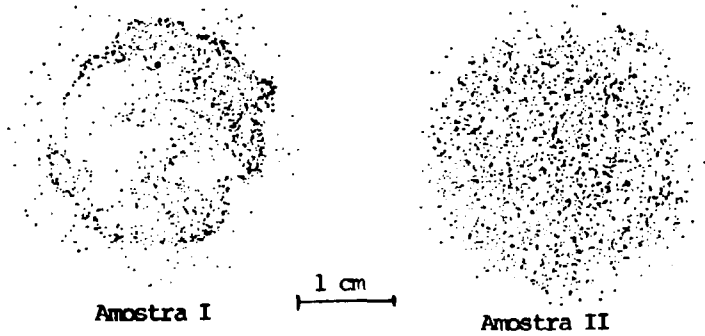


Figura 4.3.3 – Distribuição dos Traços ao Longo da Área de Deposição Mostrando uma Comparação entre Aquela Obtida com Amostra I (Tempo de Secagem: 1 Hora) e Aquela Obtida com a Amostra II (Tempo de Secagem: 10 Minutos).

Pode-se dizer que com tempos de secagem de 10 minutos evita-se a migração das partículas de urânio para as bordas da gota depositada e, portanto, a formação do "anel".

O aumento da área de deposição pelo simples aumento do volume ou pela adição de uma quantidade maior de detergente implicaria no aumento do tempo de secagem, o que evidentemente não é interessante.

Com a plataforma rotativa (Figura 3.3.2) consegue-se o espalhamento de uma gota de $10 \mu\text{l}$ em uma área de 5 cm^2 , utilizando-se apenas $5 \mu\text{l}$ de detergente a 0,1% e secagem com lâmpada infra-vermelha.

Pelos resultados da Figura 4.2.1, a reta que melhor se ajusta aos pontos experimentais por mínimos quadrados é dada pela equação (17).

Uma medida da dispersão dos valores experimentais em torno da reta pode ser verificada através do erro padrão da estimativa s_0 , dado por:

$$s_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (T_i - T)^2}{m - 2}} \quad (19)$$

onde

T_i – são os valores médios experimentais

T – são os valores esperados a partir da equação (17)

m – é o número de pontos (igual a 9)

Esse erro foi calculado como sendo $s_o = 45,7$ e verifica-se que não ocorrem diferenças significativas entre os valores experimentais e os valores esperados pela reta.

Uma outra medida dessa dispersão pode ser feita através do cálculo do coeficiente de correlação linear, r , que exprime o quanto esses pontos estão próximos de uma relação linear perfeita. Esse coeficiente foi calculado como sendo $r = 0,994$.

Desse modo a relação linear existe e isso pode ser afirmado com risco menor do que 2 ou mesmo 0,2% de se cometer um erro ($r_{0,01(\nu=7)} = 0,798$; $r_{0,001(\nu=7)} = 0,898$)⁽²⁹⁾.

Os intervalos de confiança das concentrações podem ser estimados através da expressão:

$$s_c = \frac{s_o}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{m} + \frac{(y - \bar{y})^2}{b^2 \left(\sum_{i=1}^m x_i^2 - m \bar{x}^2 \right)}} \quad (20)$$

onde

s_o – é o erro padrão da estimativa

b – é o coeficiente angular da reta ajustada

y – é o valor médio de traços correspondente à concentração que se quer determinar

\bar{y} – é o valor médio de traço: obtido na reta de calibração

x_i – são os valores das concentrações utilizadas na calibração.

\bar{x} – é o valor médio dessas concentrações

m – é o número de pontos da reta de calibração

Dentro da faixa de concentrações utilizadas na calibração (0,9 a 7,6 μg de U/l), s_c varia desde 2,7 a 23,2% desde a maior até a menor concentração.

V – APLICAÇÃO – MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO EM MATERIAIS BIOLÓGICOS

V.1 – Introdução

O urânio é um elemento raramente encontrado no organismo humano, conforme indica a composição química do homem padrão⁽²²⁾, mas pode ser incorporado ao organismo através das principais vias de introdução (inalação e deglutição).

Esse elemento encontra-se disseminado na maioria dos materiais biológicos, nos minerais e na água, fazendo parte da cadeia alimentar. Encontra-se também disperso no ambiente, em proporções da ordem de p.p.b. (partes por bilhão) ou menos⁽⁷⁾.

Caso o urânio seja ingerido ou inalado em quantidades acima dos níveis máximos permissíveis, a saúde do indivíduo estará seriamente comprometida. A possibilidade de existir componentes contaminados em ambientes, onde o urânio é manuseado, é evidentemente maior.

Baseando-se na atividade específica, o urânio natural ocupa o 206º lugar em ordem decrescente de grau de toxicidade radioativa, dentre os 213 radionuclídeos classificados pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA)⁽²⁰⁾.

O perigo que o urânio apresenta não se prende apenas a sua natureza radioativa. Os efeitos químicos do urânio no organismo podem provocar alterações das funções ou mesmo morte das células (necrose), por exemplo dos rins, e os máximos permissíveis se restringem a níveis menores ou da ordem de p.p.m.

Um dos aspectos da Proteção Radiológica é o estabelecimento desses níveis, considerando-se tanto os efeitos radiológicos como os efeitos químicos. O grau de toxicidade do urânio varia, dependendo da quantidade e da velocidade de absorção desse elemento. Essa velocidade depende por sua vez da solubilidade em água dos diversos compostos de urânio. Se forem insolúveis, maior será o tempo de permanência nas vias de entrada (pulmão e trato gastro-intestinal) e os danos seriam aqueles causados pela radiação; se forem solúveis, o urânio é rapidamente absorvido e levado aos diversos órgãos através do sistema circulatório e, assim, eliminado pelas vias de excreção urinária e, nesse caso, o urânio apresenta-se como tóxico químico. O primeiro sinal dos efeitos químicos é o aparecimento de albumina na urina (albuminúria) e isso ocorre quando são injetadas quantidades mínimas de 0,1 mg de U/kg de peso diretamente no sangue⁽²⁸⁾, ou quando são detectadas quantidades acima de 1 mg de U/l de urina⁽³⁾.

Com essas considerações e a partir de resultados obtidos em vários trabalhos a Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP)⁽²¹⁾ estabelece os seguintes níveis como máximos permissíveis: 2,5 mg de U/dia e 150mg U/dois dias para inalação e deglutição, respectivamente, de compostos solúveis, colocando o urânio entre os elementos de maior toxicidade.

Para se interir algo à respeito da qualidade do ambiente à que os indivíduos se submetem, podem ser feitas medidas diretas através de detectores de corpo inteiro, ou então, medidas indiretas, analisando-se amostras colhidas dos indivíduos contaminados. Se essas amostras constituírem material excretado (p.ex. urina), há necessidade de um conhecimento da relação entre a quantidade de urânio ingerida e eliminada, podendo-se dessa forma deduzir a quantidade de urânio que permanece no organismo⁽¹⁴⁾. A existência de uma correlação entre a quantidade de urânio disperso no ambiente e a quantidade de urânio presente no material excretado é duvidosa e, mesmo que exista essa correlação, não se pode afirmar se é linear ou não⁽²⁴⁾. Esse problema pode ser contornado se forem feitas análises de urânio que se deposita externamente sobre o corpo, em materiais biológicos como por exemplo, o cabelo. Tal amostra constitui talvez o único material acessível para esse fim. Para se discriminar o urânio que foi depositado sobre o cabelo externamente daquele que foi incorporado ao cabelo por via interna, poder-se-ia fazer uma comparação entre as medidas de urânio do cabelo "lavado" e "não-lavado", considerando-se a diferença como sendo aquela devido à contaminação externa.

Essa comparação não é problema tão simples. É necessário o conhecimento da eficiência da lavagem utilizada mesmo que essa lavagem seja reproduzível, não se sabe ao certo se o urânio se adere simplesmente ao cabelo ou se reage fazendo parte da constituição do cabelo. Como Lima, F. W.⁽²⁷⁾ cita, "não é perfeitamente possível distinguir, de um modo absoluto, os elementos químicos pertencentes ao cabelo e ali presentes em decorrência do metabolismo do indivíduo e os elementos que estão presentes por contaminação externa, adotando esta ou aquela técnica de lavagem ou de preparo da amostra e

estudos desse tipo constituem ainda temas para pesquisa". É dito também⁽²⁷⁾ que o cabelo cresce à razão de 0,35 mm por dia, de modo que, se forem analisadas as partes queratinizadas do cabelo, a contaminação interna, correspondente à contaminação externa ocorrida num dia, só será detectável alguns dias depois. Deve-se considerar também que o cabelo analisado deve estar na fase anagênese (período de crescimento), pois, se estiver na fase telogênese (período de interrupção do crescimento e conseqüente queda), dificilmente poder-se-á determinar a contaminação interna.

Fenômenos de superfície e de difusão estudados por Lima, F. W. ocorrem com arsênico, iodo e fenômenos de adsorção com cloro, arsênico, iodo, cobre, molibdênio, sódio e fósforo, mas nenhum dado referente ao urânio é encontrado. Se tais fenômenos ocorrem com o urânio, os resultados poderão ser mascarados, impossibilitando a distinção entre contaminação interna e externa.

Apesar desses problemas não terem sido resolvidos, as medidas realizadas no presente trabalho visam mostrar que a técnica ora desenvolvida pode ser perfeitamente aplicada também para medir urânio em cabelos humanos e deve-se considerar, para tanto, que os valores apresentados dizem respeito à "contaminação", sem especificar o que é externa ou interna.

V.2 - Urânio em Cabelo

Para a análise de urânio pelo presente método as amostras devem ser líquidas, de modo que foi proposto um procedimento para o preparo de amostras de cabelo.

Uma certa quantidade de cabelo é pesada e, em seguida, dissolvida com HNO₃ concentrado, aquecendo-se a mistura até a secagem completa. Os resíduos são dissolvidos com HNO₃ diluído à 5% para se ter as características ácidas próximas à dos padrões (pH ~ 1). Após aquecimento, essa solução é levada a um volume final conveniente. Tanto a massa de cabelo como o volume final são estabelecidos, dependendo da quantidade de urânio presente no cabelo.

O cabelo (ou a mecha de cabelos) analisado corresponde apenas a parte queratinizada, pois a quantidade era tal que a amostragem dos fios completos (desde a raiz) era de difícil obtenção. Após o corte, o cabelo foi guardado em envelopes de polietileno.

A Tabela V.1 mostra os resultados das análises realizadas em amostras de cabelo recolhidas do pessoal de alguns setores do IEA.

Essa tabela mostra que os resultados obtidos para o pessoal do CEO são maiores, o que evidentemente era de se esperar, pois os cabelos foram recolhidos após um dia de trabalho em intenso contacto com urânio, enquanto que para os restantes, o cabelo foi recolhido em dias de trabalho normais.

A variação entre os valores correspondentes encontrados em cada um desses setores pode ser devida ao fato de que os indivíduos se expuseram aos compostos de urânio durante tempos diferentes, e esse tempo não foi controlado.

Esses dados, convém ressaltar novamente, referem-se à contaminação de urânio externa ou interna indistintamente e a grosso modo poderia ser uma indicação relativa da qualidade do ambiente de trabalho.

Atalla, L. T.⁽¹⁾ também realizou medidas de urânio em cabelos colhidos do pessoal dos diversos setores do IEA, através da Análise por Ativação e encontrou quantidades que variavam de 0,02 a 10 p.p.m. (ou µg de U/g de cabelo). Da mesma forma que os obtidos pelo presente método, as quantidades maiores encontradas referem-se ao pessoal do CEO. Os valores de Atalla, L. T. são relativamente menores do que os encontrados pela Técnica do Registro de Traços e isso pode ser explicado pelo fato das amostras terem sido submetidas a uma "lavagem" antes das medidas.

Tabela V.2

Quantidades de Urânio Encontradas em Amostras de Cabelo do Pessoal de Alguns Setores do IEA

Setores do IEA	nº da Amostra	Massa de Cabelo (mg)	Volume da Amostra (ml)	Urânio	
				($\mu\text{g/l}$)	p.p.m.
CEQ	1	10,146	80	$7,1 \pm 1,0$	$56,0 \pm 7,9$
	2	10,189	80	$9,2 \pm 0,9$	$72,2 \pm 7,1$
	3	10,036	80	$4,6 \pm 0,5$	$36,7 \pm 4,0$
	4	9,875	80	$3,8 \pm 0,4$	$30,8 \pm 3,2$
CMN	5	10,004	80	$3,0 \pm 0,4$	$24,0 \pm 3,2$
	6	100,002	80	$4,6 \pm 0,4$	$3,7 \pm 0,3$
	7	10,019	80	$2,4 \pm 0,4$	$19,2 \pm 3,2$
COURº-AFN	8	100,037	20	$2,3 \pm 0,4$	$0,46 \pm 0,08$
Administração	9	200,000	20	$1,7 \pm 0,3$	$0,17 \pm 0,03$
	10	200,000	20	$1,8 \pm 0,2$	$0,18 \pm 0,02$
	11	200,005	20	$1,4 \pm 0,3$	$0,14 \pm 0,03$
	12	200,000	20	$2,6 \pm 0,4$	$0,26 \pm 0,04$

Não se pode realizar uma comparação rigorosa entre os valores encontrados por Atalla, L. T. e os encontrados no presente método, pois as amostras são diferentes e recolhidas em condições também diferentes. No entanto, a relação entre as ordens de grandeza das quantidades de urânio do pessoal exposto e não-exposto é praticamente a mesma encontrada pelos dois métodos.

V.3 – Urânio em Urina

No preparo das amostras, a secagem sobre o detector deve ser completa, caso contrário, poderá ocorrer espalhamento da gota além dos limites da área delimitada para contagem. No caso da urina, a amostra pode tornar-se úmida logo após a secagem. Esse inconveniente foi contornado, fazendo-se uma mineralização parcial da urina, adicionando-se ácido nítrico concentrado a urina, seguido por um aquecimento até a secura completa, dissolução dos resíduos com HNO_3 , diluído a 5% e novamente aquecimento brando e complementação do volume final "igual ao volume inicial".

Para o caso em que as concentrações de urânio ultrapassam os limites de concentração utilizadas na calibração, o volume final, v_f , é maior do que o volume inicial, v_i , de modo que a relação v_i/v_f indica um "fator de diluição".

As amostras de urina foram recolhidas no período de 24 horas e conservadas em refrigerador, em garrafas de polietileno.

A Tabela V.3 mostra os resultados obtidos em análises de amostras recolhidas do pessoal do IEA e correspondem às mesmas amostras analisadas pela técnica fluorimétrica.

Os níveis de urânio encontrados na urina de pessoal exposto profissionalmente aos compostos de urânio medidos na maioria das instituições ligadas à produção de urânio, dificilmente chegam a $100 \mu\text{g}$ de U/l.

Tabela V.3

Concentração de Urânio Determinada em
Amostras do Pessoal do IEA

nº da Amostra	Fator de Diluição (v_i/v_f)	Concentração de Urânio (μg de U/l)
1	1	$1,9 \pm 0,4$
2	1	$1,8 \pm 0,3$
3	1	$3,5 \pm 0,3$
4	4	$3,2 \pm 0,5$
5	4	$1,4 \pm 0,3$
6	1	$4,5 \pm 0,5$

Para fins de controle, tem sido adotado inclusive nos trabalhos realizados no IEA, níveis de $50 \mu\text{g}$ de U/l como nível de investigação e $100 \mu\text{g}$ de U/l como nível de ação⁽³²⁾.

Os valores encontrados no presente trabalho são relativamente baixos, bem inferiores ao nível de $50 \mu\text{g}$ de U/l. Parecem estar em boa concordância com os obtidos pela técnica fluorimétrica⁽³²⁾, pois com exceção da amostra nº 4 todos apresentaram níveis inferiores ao limite de sensibilidade da referida

técnica ($5 \mu\text{g}$ de U/l). No caso da amostra nº 4, obteve-se $12,8 \mu\text{g}$ de U/l contra $14 \mu\text{g}$ de U/l obtido por aquela técnica.

VI – CONCLUSÕES

A Técnica do Registro de Traços de Fragmentos de Fissão por secagem de soluções mostrou-se adequada para medir o teor de urânio encontrado nos materiais biológicos cabelo e urina, obedecendo os requisitos necessários para a adoção dessa técnica tanto nos trabalhos de monitoração rotineira como nos estudos da distribuição de urânio no organismo e nos materiais constituintes da cadeia alimentar.

Um desses requisitos para análise de microquantidades é evidentemente a alta sensibilidade. Nas condições estabelecidas, níveis de até $0,9 \mu\text{g}$ de U/l de um material em solução podem ser determinadas. Como o volume das alíquotas empregadas é de $10 \mu\text{l}$, esses níveis correspondem a quantidades da ordem de $8,10^{-12}$ g de urânio. Maior sensibilidade poderá ser obtida se forem adotados tempos de irradiação (ou fluxos de nêutrons), ou volumes das alíquotas maiores.

O método usualmente empregado em análises de urânio em urina para fins de controle é a fluorimetria e, por esse método, os níveis de concentração possíveis de serem medidos diretamente, isto é, sem nenhum tratamento, não são inferiores a $5 \mu\text{g}$ de U/l.

A reprodutibilidade obtida para dez amostras de uma solução padrão de concentração $7,6 \mu\text{g}$ de U/l foi de 1,7%. Os intervalos de confiança das concentrações determinadas a partir da curva de calibração variam de 2,7% a 23,2% desde a maior até a menor concentração, isto é, $7,6$ até $0,9 \mu\text{g}$ de U/l.

Para uma verificação da consistência dos resultados, amostras de águas do mar foram analisadas e um valor médio de $(3,0 \pm 0,4) \mu\text{g}$ de U/l foi obtido, o que está de acordo com os valores encontrados por Geraldo, L. P.⁽¹⁶⁾ para as mesmas amostras analisadas. Segundo Spence, R.⁽⁴¹⁾, Rona, E. e cols.⁽³⁹⁾ e Wilson, J. D. e cols.⁽⁴³⁾ a concentração média de urânio em águas do mar é $3,3 \mu\text{g}$ de U/l e esse valor é aceito internacionalmente como valor de referência, independentemente do local de recolhimento. Isso foi feito por que não dispúnhamos de padrão com certificado.

Os resultados obtidos para urina estão também de acordo com os encontrados pela análise fluorimétrica.

A técnica ora desenvolvida permite que um grande número de amostras possa ser analisado em conjunto, minimizando-se, dessa forma, o tempo de utilização do reator, e, como consequência da alta sensibilidade, os tempos de irradiação envolvidos são menores do que os da mesma técnica por via úmida.

Os equipamentos e materiais utilizados pela técnica por via seca quanto à revelação e contagem dos traços são os mesmos utilizados pela técnica por via úmida. Os componentes eletrônicos são convencionais e de custo relativamente baixo.

Deve-se levar em conta que a Técnica do Registro de Traços por via seca é de caráter destrutivo, pois da maneira como é preparada a amostra é possível analisá-la apenas uma vez e desse modo a amostra pipetada ou a alíquota transferida sobre o detector deve ser representativa, isto é, a solução toda a ser analisada deve ser homogênea. Essa condição de homogeneidade depende naturalmente da maneira como são preparadas as soluções e isso deve ser um dos objetos de estudo se for realizada uma análise mais detalhada no tocante às aplicações do método.

No presente trabalho foi feito apenas um estudo da viabilidade de se determinar U nos materiais biológicos cabelo e urina. Outros materiais tais como sangue, osso, fezes, alimentos em geral, vegetais, podem ser perfeitamente estudados através dessa técnica, adotando-se um procedimento para o preparo

podem ser perfeitamente estudados através dessa técnica, adotando-se um procedimento para o preparo da amostra adequado para cada caso.

ABSTRACT

The Fission Fragment Track Registration Technique ¹⁵ ~~has been~~ developed to measure the uranium concentration about microgram of uranium per litre of liquid samples.

The drying method of drops on the detector (Makrofol KG) and a special sampling procedure to avoid the cumbersome high density of tracks formation at the edge of the deposition surface as a "ring" ¹⁵ ~~method~~ adopted.

The samples ^{ARC} ~~are~~ irradiated by neutrons produced by the IEA-R1 Reactor (thermal neutron flux about 10^{12} neutrons/cm².s) inducing the uranium fission. The tracks registered by the fission fragments in the detector are chemically enlarged and counted by an automatic counting system.

By this method the uranium concentrations ranging from 0,9 to 7,6 microgram of uranium per litre, can be determined with precisions between 2,7% the greater and 23% to the lower concentration.

^{ARC} ~~It has been made~~ uranium concentration measurements in human hair and urine ^{ARC} showing that this method is very useful to control and detect eventual uranium contamination.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ATALLA, L. T. *Estudo da determinação de urânio por análise por ativação com nêutrons epitérmicos*. São Paulo, 1973. (Tese de doutoramento).
2. BRINKMAN, J. A. Production of atomic displacements by high energy particles. *Am. J. Phys.*, 24:746-67, 1955.
3. BUTTERWORTH, A. The significance and value of uranium in urine analysis. *Trans. Ass. ind. med. Offrs.*, 5(2):36-46, 1955.
4. CARPENTER, B. S. & CHECK, C. H. Trace determination of uranium in biological material by fission track counting. *Analyt. Chem.*, 42(1):121-3, 1970.
5. CONGEL, F. J.; ROBERTS, J. H.; DREIS, D.; KASTNER, J.; OLTMAN, B. G.; GOLD, R.; ARMANI, R. J. Automatic system for counting etched holes in thin dielectric plastics. *Nucl. Instrum. Meth.*, 100:247-52, 1972.
6. CROSS, W. G. & TOMMASINO, L. A. A rapid reading technique for nuclear particle damage tracks in thin foils. *Radiat. Eff.*, 5:85-9, 1970.
7. EDGINGTON, D. N. Thorium and uranium in the natural environment: a review of present knowledge. In: ARGONNE NATIONAL LABORATORY. *Annual report: July 1946 - June 1965*. Argonne, Ill., 1st ed. p.73-6.
8. ENDO, K. & DOKE, T. Calibration of plastic nuclear track detectors for identification of heavy charged nuclei using fission fragments. *Nucl. Instrum. Meth.* 111:29-37, 1973.
9. FLEISCHER, R. L. & DELANY, A. C. Determination of suspended and dissolved uranium in water. *Analyt. Chem.*, 48:642-5, 1976.

10. FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M. Criterion for registration in dielectric track detectors. *Phys. Rev.*, 156(2):353-5, Apr. 1967.
11. FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M. Ion explosion spike mechanism for formation of charged-particle tracks in solids. *J. appl. Phys.*, 36(11):3645-52, Nov. 1965.
12. FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M. *Nuclear tracks in solids: principles and applications*. Berkeley, Calif., University of California, 1975.
13. FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M. Tracks of charged particles in solids. *Science (New York)*, 149(3683):383-93, Jul. 1965.
14. FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M.; FILZ, R. C.; FUKUI, K.; FRIEDLANDER, M. W.; HOLEMAN, E.; RAJAN, R. S.; TAMHANE, A. S. Track of cosmic rays in plastics. *Science (New York)*, 155(3759):187-8, Jan. 1967.
15. FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M.; HUBBARD, E. L. Track registration in various solid-state nuclear track detectors. *Phys. Rev.*, 133(5A):1443-9, Mar. 1964.
16. GERALDO, L. P. *Determinação da concentração de urânio em águas pela técnica do registro de traços de fissão*. São Paulo, 1977. (Dissertação de mestrado).
17. HAMILTON, E. I. The concentration of uranium in air from contrasted natural environments. *High Phys.*, 19:511-20, 1970.
18. HASHIMOTO, T. Determination of the uranium content in sea water by a fission track method with condensed aqueous solutions. *Analytica chim. Acta*, 56:347-54, 1971.
19. HENKE, K. P. & BENTON, E. V. On geometry of tracks in dielectric nuclear track detectors. *Nucl. Instrum. Meth.*, 97:483-9, 1971.
20. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *A basic toxicity classification of radionuclides*. Vienna, 1963. (Technical reports series, 15).
21. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. *Recommendations of the ICRP as amended 1959 and revised 1962*. London, Pergamon, 1964. (ICRP publication, 6) apud CHALABREYSSE, J. *Toxicologie de l'uranium naturel: essai d'évaluation de la contamination interne chez l'homme*. Saclay, commissariat à l'Energie Atomique, 1968. p.130. (CEA-R-3361).
22. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. *Recommendations of the ICRP: Report of committee II on permissible dose for internal radiation, 1959*. London, Pergamon, 1959. (ICRP Publication Radiation Protection, 2).
23. IYER, R. H.; SAMPATHKUMAR, R.; CHAUDHURI, N. K. Fission-track registration in solid-state track detectors immersed in fissile-material solutions. *Nucl. Instrum. Meth.*, 115:23-7, 1974.
24. KARAJOVIC, D.; KILIBARD, M.; PANOVA, D.; DJURIC, D.; MEDJEDOVIC, M.; RAICEVIC, P.; DELIC, V. Uranium in the urine of miners exposed to uranium compounds. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radiological health and safety in mining and milling of nuclear materials: proceedings of the symposium on... held in Vienna, 26-31 August 1963, v.2*. Vienna, 1964. p.443-50. (Proceedings series).
25. KHAN, H. A. An important precaution in the etching of solid-state nuclear track detectors. *Nucl. Instrum. Meth.*, 109:515-9, 1973.

26. KHAN, H. A. & DURRANI, S. A. Efficiency calibration of solid state nuclear track detectors. *Nucl. Instrum. Meth.*, 98:229-36, 1972.
27. LIMA, F. W. *Sobre a importância dos fenômenos de superfícies e de difusão no problema de individualização de cabelos humanos*. São Paulo, 1966. (Tese para concurso de catedra).
28. LUESSENHOP, A. J.; GALLIMORE, J. C.; SWEET, W. H.; STRUXNESS, E. G.; ROBINSON, J. The toxicity in man of hexavalent uranium following inhavenous administration. *Am. J. Roentgenol., Radium Ther. Nucl. Med.*, 79:83-100, 1958.
29. MAFRA, O. Y.; CESAR, M. F.; GERALDO, L. P.; TANAKA, E. M.; RENNER, C. Determination of the ²³⁵U content in enriched samples by the fission track registration technique. *Nucl. Instrum. Meth.*, 143:117-9, 1977.
30. MASTINU, G. G. Quantitative analysis of fissile elements in water samples with a spark replica counter. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Comparative studies of food and environmental contamination: Proceedings of a symposium on... held in Otaniemi, Finland. 27-31 August 1973*. Vienna, 1974. p.497-502. (Proceedings series).
31. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963.
32. PASSARELLI, M. M. *Determinação de urânio e trítio em urina de trabalhadores*. São Paulo, 1977. (Dissertação de mestrado).
33. PRICE, P. B. & WALKER, R. M. Chemical etching of charged particle tracks in solids. *J. appl. Phys.*, 33(12):3407-12, 1962.
34. PRICE, P. B. & WALKER, R. M. Electron microscope observation of a radiation nucleated phase transformation in mica. *J. appl. Phys.*, 33(8):2625-8, 1962.
35. PRICE, P. B. & WALKER, R. M. A new track detector for heavy particle studies. *Phys. Lett.*, 3:113-5, 1962.
36. PRICE, P. B. & WALKER, R. M. A simple method of measuring low uranium concentration in natural crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2:23-5, 1963.
37. RENNER, C.; DIAS, M. S.; ORTEGA, A. *Flux measurements of thermal and fast neutrons at locations available for sample irradiation in the IEAR-1 facility*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1976. (IEA-Pub-456).
38. RENNER, C.; LOURENÇO, A. P.; MAFRA, O. Y. *Makrofol as fission fragments detector*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1974. (IEA-Pub-323).
39. RONA, E.; GILPATRICK, L. O.; JEFFREY, L. M. Uranium determination in sea water. *Trans. Geoph. Union*, 36(6):697-701, 1956.
40. SILK, E. C. & BARNES, R. S. Examination of fission fragments tracks with an electron microscope. *Phil. Mag. Ser.*, 18(4):970-2, 1959.
41. SPENCE, R. The uranium content of sea water. *Talanta*, 15:1307-9, 1968.
42. SU, C. S. The determination of uranium concentrations in sea weds by nuclear track detectors. *Radiat. eff.*, 14:109-12, 1972.

43. WILSON, J. D.; WEBSTER, R. K.; MILNER, G. W. C.; BARNET, G. A.; SMALES, A. A. A comparison of three methods of determining the concentration of uranium in sea water. *Analytica chim. Acta*, 23:505-15, 1960.



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IEATOMICA
Telex – 011-23592 IENA BR