



**DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUAS PELA
TÉCNICA DO REGISTRO DE TRAÇOS DE FISSÃO**

Luiz Paulo Geraldo

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 159
IEA - DT - 159**

FEVEREIRO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

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

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUAS PELA
TÉCNICA DO REGISTRO DE TRAÇOS DE FISSÃO**

Luiz Paulo Geraldo

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em
Ciências" – Orientador Dra. Olga Y. Mafra Guidicini.
Apresentada e defendida em 14 de fevereiro de 1978,
no Instituto de Energia Atômica**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

B11

E41

DIELECTRIC TRACK DETECTORS: Fission tracks

URANIUM: Quantitative chemical analysis

WATER: Uranium

NOTA: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

Página

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO	1
------------------	---

CAPÍTULO II

DESCRIÇÃO DO MÉTODO	5
II.1 – Desenvolvimento Teórico	5
II.2 – Preparo das Amostras	6
II.3 – Irradiação	6
II.4 – Revelação Química	7
II.5 – Contagem dos Traços	8

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	9
III.1 – Preparo das Amostras	9
III.2 – Irradiação e Equipamentos Utilizados	9
III.3 – Monitoração do Fluxo de Nêutrons	10
III.4 – Otimização do Tempo de Revelação	12
III.5 – Contagem dos Traços	13

CAPÍTULO IV

CALIBRAÇÃO DO DETECTOR	17
IV.1 – Curvas de Calibração	17
IV.2 – Discussão	20

CAPÍTULO V

APLICAÇÃO DO MÉTODO	21
V.1 – Obtenção das Amostras	21
V.2 – Preparo das Amostras	21
V.3 – Resultados Obtidos	24

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO 28

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 31

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO EM ÁGUAS PELA TÉCNICA DO REGISTRO DE TRAÇOS DE FISSÃO

Luiz Paulo Geraldo

RESUMO

Neste trabalho, desenvolveu-se a técnica de registro de traços de fissão, para determinar quantidade de urânio de ordem de $\mu\text{g/l}$.

Empregou-se o método em solução (Wet Method) e como detector o Makrofol KG, que é um plástico sintético confeccionado pela Bayer.

Pela curva de calibração do detector, consegue-se determinar a concentração em urânio, no intervalo de 8,0 à 0,4 $\mu\text{gU/l}$, de uma amostra desconhecida, com um erro total variando de 3,3% a 29,0% respectivamente.

O método foi aplicado na determinação de urânio em diversas amostras d'água, recolhidas de diversas fontes como rios, mar etc., em sua maioria, no estado de São Paulo. Os resultados são apresentados juntamente com os obtidos por diferentes autores e métodos, em análises de águas de mesma espécie. A concentração média de urânio encontrada em águas do mar ($3,27 \pm 0,12 \mu\text{gU/l}$) por este método é compatível com a média internacionalmente aceita de $3,3 \mu\text{gU/l}$, independente do local e profundidade.

De uma forma geral, o método mostrou-se bastante conveniente aos propósitos ^{usados.} deste trabalho.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Detectores de Traços de Estado Sólido (SSTD) têm sido desenvolvidos em grande escala nos últimos anos, para estudo de um grande número de fenômenos nucleares, em diversos campos de ciência e tecnologia.

Esses detectores são materiais isolantes tais como: cristais minerais (quartzo, mica etc.), vidros (pyrex, sodalime etc.) e certos plásticos sintéticos como Lexan, Makrofol etc..

As vantagens principais da utilização desses detectores em pesquisa básica e aplicada são: — alta sensibilidade, baixo custo, versatilidade de aplicações, facilidades de manuseio, cálculos e processamento.

Em se tratando de análises, onde é importante um baixo "background", os plásticos sintéticos são os mais competitivos em relação aos outros detectores de traços, uma vez que, além de não apresentarem traços naturais em suas estruturas, os níveis de impurezas de urânio presentes são insignificantes (menor que 10^{-10} fração em átomos⁽¹⁾).

A passagem de partículas nucleares pesadas e ionizantes através desses sólidos isolantes deixa marcas de intensos danos em escala atômica, conhecidas como traços. Estes traços podem ser revelados (ampliados) por tratamento com um reagente químico, que ataca rápida e preferencialmente a região danificada do material, tornando-os visíveis em um microscópio óptico comum.

Para materiais em que traços são formados, medidas quantitativas podem ser feitas, para estabelecer se determinadas partículas produzem ou não traços e consequentemente verificar a sensibilidade relativa de diferentes detectores. Estas medidas são efetuadas incidindo íons com energias conhecidas sobre o detector e verificando a formação ou não de traços.

Fleischer e outros, em 1967⁽⁷⁾ observaram que existe uma taxa crítica de ionização primária, independentemente da carga e velocidade, abaixo da qual não há formação de traços. No gráfico 1.1⁽⁸⁾ estão os resultados desse estudo, mostrando os limiares de detecção para alguns detectores. As linhas sólidas são curvas teóricas e os pontos experimentais referem-se aos resultados obtidos com o Lexan.

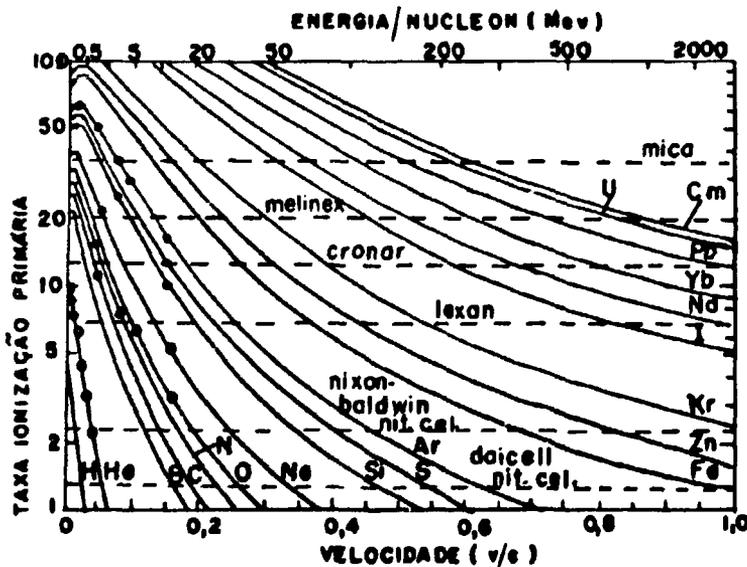


Gráfico 1.1 - Danos por Radiação em Função da Velocidade para Diferentes Partículas Carregadas

Em um outro trabalho, Fleischer e outros⁽⁸⁾ reuniram os resultados de diversas publicações e construíram a Tabela 1.1. Por esta tabela pode ser notada a ordem de aumento das sensibilidades para vários detectores orgânicos.

¹ Neste trabalho, a palavra "background" refere-se a todos os traços estranhos àqueles em análise, provenientes de defeitos no detector, impurezas de urânio presentes nos recipientes e reagentes empregados, danos provocados pela radiação etc..

Tabela I.1

Detector	Composição Atômica	Mínimo Íon Ionizante Visto		
Amber	$C_2H_3O_2$	Fragmentos de Fissão de Alta Energia		
Fenoplasto	C_7H_6O			
Poliétileno	CH_2	Fragmentos	Fissão	
Poliestireno	CH			
Cloreto de Aceto Polivinil	$C_6H_9O_2-Cl$	^{32}S	42	Mev
Cloreto de Polivinil-Copolímero Cloreto de Polivinilideno	$C_2H_3Cl + C_2H_2Cl_2$	^{32}S	42	Mev
Tereftalato de Poliétileno (Cronar-Melinex)	$C_8H_4O_2$	^{16}O	38	Mev
Poliimida	$C_{11}H_4O_4N_2$	^{16}O	38	Mev
Poliétileno Ionomérico (Surllyn)				
Bifenol'A'-Policarbonato (Lexan-Makrofol)	$C_{16}H_{14}O_3$	4He	0,3 Mev	
Polioximetileno (Delrin)	CH_2O	^{11}B	28	Mev
Polipropileno	CH_2	4He	1	Mev
Cloreto de Polivinil	C_2H_3Cl	4He	3 Mev	
Metacralato de Polimetila (Plexiglas)	$C_5H_8O_2$	4He	3 Mev	
Butirato Acetato de Celulose	$C_{12}H_{18}O_7$			
Triacetato de Celulose (Cellit, Triafol-T, Kodacel TA-401)	$C_3H_4O_2$			
Nitrato de Celulose (Daicell)	$C_6H_8O_9N_2$	1H	0,55 Mev	

Obs. -- Linhas sólidas representam separações relativamente claras.

A Tabela I.1 tem um valor apenas qualitativo, já que os dados foram retirados de várias fontes e portanto em condições experimentais diferentes. Por outro lado, os resultados mostram, ainda que qualitativamente, que há possibilidade de se detectar certas partículas, inclusive na presença de outras, pela escolha apropriada do detector e das condições de revelação. Isto é muito importante quando se pretende detectar fragmentos de fissão, uma vez que, outras radiações como α , β , γ e nêutrons estão quase sempre presentes.

A viabilidade de se determinar urânio utilizando detectores de traços foi primeiramente apontada por Price e Walker em 1963⁽²²⁾. Desde então muitas aplicações do procedimento básico foram publicadas.

O urânio pode ser determinado pela técnica de registro de traços de fragmentos de fissão, basicamente por dois métodos conhecidos como: método em solução (Wet Method) e o método a seco (Dry Method)⁽¹³⁾.

O método em solução, que será utilizado neste trabalho, consiste em irradiar a amostra na forma líquida, com o detector de traços imerso. Por estar a amostra na forma líquida, é necessário o uso de um fluxo maior de nêutrons, em relação ao método a seco e talvez seja esta a causa principal da sua aplicação em menor escala. As poucas vezes em que foi empregado, limitou-se a concentrações de urânio da ordem de $\mu\text{g/l}$ ⁽¹⁷⁾. A sua principal vantagem é a de se conseguir uma distribuição uniforme de traços no detector, quando a amostra é colocada na forma de nitrato de urânio e assim poder utilizar o sistema de contagem eletrônica⁽¹⁷⁾.

No método a seco, a amostra que está em contato com o detector de traços é sólida, na forma de pastilhas ou de gotas evaporadas ou simplesmente na forma sólida original. Ele é muito mais sensível que o primeiro e isto justifica sua preferência, principalmente quando se quer determinar microquantidades de urânio. Porém, por estar geralmente o urânio distribuído não uniformemente, a contagem dos traços é quase sempre feita visualmente em microscópios ópticos, e esta é a grande desvantagem do método a seco em relação ao método em solução.

Na Área de Física Nuclear do Instituto de Energia Atômica, o método a seco também está sendo desenvolvido, na forma de evaporação de gotas sobre o detector utilizando o sistema de contagem eletrônica. Sua aplicação será na determinação de contaminações de urânio em amostras biológicas, a saber: cabelo, urina, sangue etc..

A contribuição principal deste trabalho, em relação aos de outros autores, está no uso do método em solução, para concentrações de urânio baixas (micrograma/litro) e também na forma de contagem dos traços, que é feita através de uma Câmara de Descarga Automática.

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver a técnica de registro de traços de fissão, para medir concentrações de urânio da ordem de micrograma/litro, que é usualmente o nível encontrado em águas, empregando como detector o Makrofol. Este detector é um plástico sintético confeccionado pela Bayer, com a seguinte especificação de fábrica:

Nome: Makrofol KG

Espessura: 10 micrometros

Fórmula Atômica: $(C_{16}H_{14}O_3)_n - 4.4'$ - dioxidifenil - 2.2 - propano.

Com o desenvolvimento da tecnologia nuclear, os reatores, como fontes de fornecimento de energia elétrica, estão se tornando um empreendimento competitivo, principalmente em países onde há escassez de hidrelétricas. Sendo o urânio o combustível principal desses reatores, a prospecção e extração econômicas desse elemento têm atualmente uma importância relevante.

A determinação de urânio em águas é portanto de grande interesse para os oceanógrafos, geólogos e pesquisadores nucleares, para diversos fins, entre os quais destacam-se:

- i) como uma fonte nova de extração de elemento combustível — no caso de águas do mar;
- ii) como uma forma nova de prospecção de urânio — no caso de águas fluviais, através de mapeamento;
- iii) como uma informação ao Serviço de Saúde Pública e Proteção Radiológica — no caso de águas minerais e encanadas.

As três aplicações descritas acima, aliadas ao baixo custo operacional das mesmas, também se enquadram dentro da política econômica de qualquer país, onde se deseja explorar comercialmente o urânio.

No capítulo II deste trabalho é apresentada a descrição do método a ser empregado. As etapas desta descrição, de um modo geral, correspondem às da técnica de registro de traços, particularizadas ao detector Makrofol e às melhores condições encontradas.

No capítulo III é mostrado para cada etapa da descrição do método, o que foi feito experimentalmente, principalmente no sentido de se contornar os problemas específicos de irradiações em reatores.

No capítulo IV podem ser vistos os resultados finais do desenvolvimento do método. Duas curvas de calibração do detector Makrofol são apresentadas, juntamente com uma discussão do comportamento das mesmas.

O capítulo V refere-se à aplicação do método na determinação da concentração de urânio em águas. Águas de vários tipos foram analisadas, em sua maioria do Estado de São Paulo, para assim se ter uma idéia de variação do conteúdo de urânio nestas amostras. Para cada uma delas é feito um estudo comparativo com os resultados obtidos por outros métodos e autores em águas da mesma espécie.

Finalmente no capítulo VI são apresentadas as conclusões e considerações gerais sobre outras aplicações utilizando o presente método.

CAPÍTULO II

DESCRIÇÃO DO MÉTODO

II.1 — Desenvolvimento Técnico

Irradiando uma solução de urânio, na forma de nitrato de urânio, com o detector Makrofol imerso em um fluxo de nêutrons, teremos as fissões do urânio, cujos fragmentos são registrados no detector na forma de traços.

O número de traços de fissão está relacionado com a concentração em urânio da solução pela fórmula:

$$T = K \frac{C}{M} A \sigma_f \phi t$$

onde K = eficiência total

C = concentração em urânio (g/cm^3)

M = peso molecular do urânio natural

σ_f = secção de choque microscópica de fissão (cm^2)

ϕ = fluxo de nêutrons ($\text{n}/\text{cm}^2/\text{s}$)

t = tempo de irradiação

A = número de Avogadro

Logo, tendo uma amostra padrão com concentração em urânio (C_p) conhecida, pode se determinar a concentração em urânio (C_x) de uma amostra desconhecida, pela equação:

$$C_x = C_p \frac{T_x}{T_p}$$

Onde T_x e T_p são as densidades de traços (traços/unidade de área) da amostra desconhecida e padrão respectivamente.

Na fórmula acima, não foi considerada a fissão do tório, pois este nuclídeo aparece normalmente em quantidades muito pequenas nas águas ($\sim 10^{-4}$ micrograma/litro⁽¹⁰⁾), em relação às de urânio. Além disso, ele apresenta uma secção de choque de fissão (0,078 b) para nêutrons com energia maior que 1,2 Mev, muito baixa.

Caso se queira determinar o conteúdo de tório, então irradiações com cádmio e sem cádmio teriam que ser efetuadas, a fim de se obter pela diferença das respectivas densidades de traços, aquela correspondente a somente fissões do urânio-235. A quantidade de tório e urânio-238 seriam então determinadas por cálculos teóricos⁽²⁶⁾.

11.2 – Preparo das Amostras

O preparo das amostras na forma de nitrato de urânio, é feito levando em consideração o fato de a maioria dos compostos de urânio serem dissolvidos pelo ácido nítrico e ainda por se ter no final uma solução homogênea com pH ácido⁽¹⁷⁾. Um pH ácido resultante é conveniente, pois, em soluções neutras e alcalinas, o urânio tende a formar partículas coloidais, com alta atividade de adsorção nas paredes do recipiente, havendo portanto perdas de urânio.

A uniformidade da solução é importante, pois evita a formação de aglomerados de traços ("clusters") no detector que são prejudiciais ao método, pois fica muito difícil a contagem desses traços, principalmente quando se usa a contagem automática. Além disso, a uniformidade da solução torna dispensável a análise de toda a fita do Makrofol. A contagem dos traços de fissão em certas áreas do detector é suficiente, tornando assim, o processo mais rápido e menos cansativo.

11.3 – Irradiação

As amostras são irradiadas com o detector Makrofol imerso, tomando-se sempre o cuidado na reprodutibilidade geométrica.

No caso de soluções com altas concentrações de urânio (g/l), fontes convencionais de nêutrons como: Cf-252, Am-Be, Pu-Be etc., são utilizados no sistema de irradiação^(5,8,9). Estas fontes apresentam as seguintes vantagens: facilidade de transporte, um fluxo de nêutrons constante e radiação de fundo (α , β , γ etc.) desprezível.

Para baixas concentrações de urânio (micrograma/litro), um alto fluxo de nêutrons é exigido, para que se obtenha em pouco tempo de irradiação, um número de traços necessário para uma boa estatística.

Um alto fluxo de nêutrons é obtido em reatores. No uso de reatores como fontes de nêutrons, dois problemas precisam ser contornados: a grande variação do fluxo de nêutrons e os danos provocados pela radiação no detector e seu invólucro.

A variação do fluxo de nêutrons é crítica, quando se quer comparar amostras irradiadas em períodos diferentes. Este problema é evitado, fazendo monitoração do fluxo durante as irradiações.

Os danos por radiação além de diminuírem a eficiência de registro, fazem com que o detector fique menos resistente ao ataque por um reagente químico⁽³⁰⁾, exigindo-se assim uma otimização do tempo de revelação. Quanto aos recipientes, o problema é mais crítico, já que é muito difícil de se conseguir um recipiente de plástico, capaz de suportar um fluxo maior que 10^{16} n/cm² sem se danificar. Recipientes de metais, apesar de serem resistentes a altos fluxos de nêutrons, são inconvenientes, pois reagem quimicamente com as soluções e, além disto, tornam-se muito ativos.

11.4 – Revelação Química

A revelação química (ampliação) dos traços de fissão é feita para facilitar a observação dos mesmos, possibilitando assim o emprego de vários processos de contagem.

Um traço de fissão sem ser ampliado, só pode ser visto em um microscópio eletrônico de transmissão⁽²⁸⁾. Após a revelação, o diâmetro do traço que era de ~ 50 Å passa a ser da ordem do comprimento de onda da luz visível (~ 4000 Å)⁽¹²⁾ e portanto observável em qualquer microscópio óptico comum.

O princípio da revelação consiste do fato de ser a região danificada do material atacada, pelo agente químico, mais rapidamente que a região não danificada.

Os reagentes químicos mais comumente usados na revelação do Makrofol são as soluções de KOH e NaOH. O emprego da solução de KOH é mais vantajoso, por apresentar uma velocidade de ataque aproximadamente cinco vezes maior que a solução de NaOH (para uma mesma concentração e temperatura), necessitando-se assim de um menor tempo de revelação⁽¹⁵⁾.

Para qualquer uma das soluções, a uma certa temperatura, deve ser escolhido um tempo ótimo de revelação. Este tempo é função do "background" devido aos defeitos do Makrofol e do tempo de irradiação, quando esta foi feita em reatores, por causa dos danos provocados pela radiação.

Sabe-se que o efeito principal dos danos por radiação no detector é aumentar a taxa (V_g) na qual a superfície é removida quando atacada quimicamente. Pai e Phillips⁽²¹⁾ verificaram este aumento, expondo o detector à radiação gama, em intervalos de tempo diferentes e medindo a velocidade de ataque (V_g). Seus resultados podem ser vistos na Figura 2.4.1, evidenciando o aumento da velocidade para uma dose de 55×10^7 Rad. Esta dose é o resultado de um cálculo aproximado, para trinta minutos de irradiação numa posição do reator IEA - R1 (GI) cujo fluxo térmico é de $7,2 \times 10^{12}$ n/cm²/s.

Tanto o gráfico da Figura 2.4.1 como a dose calculada, se referem à radiação gama. Quando se faz irradiação em um reator, outras irradiações também contribuem para os danos, principalmente os nêutrons, agravando ainda mais os efeitos de radiação.

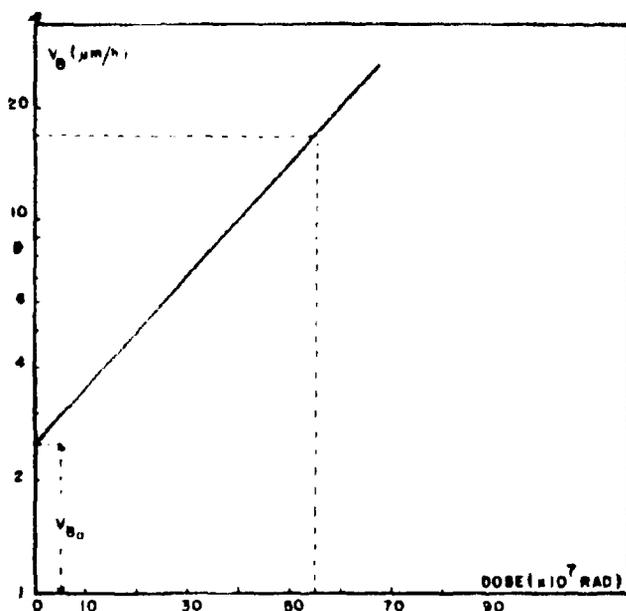


Figura 2.4.1 — Velocidade de Ataque (V_B) em Função dos Danos por Radiação, para o Detector Makrofol

Para longos tempos de revelação, traços de partículas mais leves (α , p , etc) começam a aparecer, aumentando o "background".

Na ausência de radiação de fundo (α , β , γ , etc) como é o caso de irradiações numa fonte de Cf-252, o tempo ótimo de revelação, para a solução de KOH (35%) à temperatura de 80°C, é de 20 minutos. Neste tempo, o número de buracos contados devido aos defeitos do Makrofol é de 1 em 10 cm² (24).

Durante todo o tempo de revelação, a solução reveladora deve ser agitada, a fim de reduzir a probabilidade dos produtos de revelação se manterem sobre a superfície do detector, formando uma camada protetora (15).

Logo após o término da revelação química, o Makrofol é imerso em uma solução de ácido nítrico, para neutralizar a ação da base, e em seguida faz-se a lavagem com água desionizada.

11.5 — Contagem dos Traços

Com o desenvolvimento da técnica de revelação química, vários processos de contagem de traços surgiram (6), sendo o mais simples aquele de contagem em um microscópio óptico, utilizando uma série de campos de visão. Esta, contudo, é um trabalho cansativo e demorado, principalmente se uma grande área tem que ser examinada.

Uma outra forma de contagem de traços é através de uma Câmara de Descarga Automática (4), desenvolvida no Instituto de Energia Atômica (24). Este método é muito rápido e reproduzível, sendo usado em quase todos os laboratórios onde fragmentos de fissão precisam ser contados.

O tempo gasto, pela Câmara, na contagem de uma área ($\sim 2,8 \text{ cm}^2$) do Makrofol é de $\sim 30 \text{ s}$ e a reprodutibilidade determinada em 10 contagens de uma certa área é de 0,2%.

O sistema de contagem automática é um simples projeto que requer somente um circuito formador de pulso RC, uma fonte de alta tensão e um 'scaler'.

Um pedaço da fita de Makrofol é colocado como isolante entre duas placas condutoras de mylar aluminizado, onde uma alta voltagem é aplicada. A área a ser contada é delimitada por uma máscara também de Makrofol, porém mais espessa (30 micrometros).

Quando a tensão é aplicada, uma faísca passa através de um dos buracos (traços) do dielétrico e evapora um buraco maior no mylar, de tal forma que uma segunda faísca não passa pelo mesmo buraco.

Inicialmente aplica-se uma tensão de 1300 V, para romper completamente o dielétrico através dos traços originais. Esta operação é repetida três vezes, trocando sempre as placas condutoras.

A contagem dos traços é feita no 'Scaler' em uma tensão de 550 V. No final, é obtido na folha de mylar uma réplica de cada traço no Makrofol. Sucessivas réplicas podem ser feitas de uma mesma área do detector.

Com este sistema, é possível a contagem de até 1100 traços/cm^2 . Acima deste limite, as contagens obtidas são menores que as esperadas. Esta perda é causada pela sobreposição de furos no mylar.

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 – Preparo das Amostras

A partir de uma solução de nitrato de urânio, com concentração de $10^{-4} \text{ mg U}_3\text{O}_8/\text{ml}$, fornecida pela Área de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica, preparou-se várias outras, pelo método de diluição gravimétrica, para serem utilizadas na calibração do detector, na monitoração do fluxo de nêutrons e também na determinação de urânio em amostras desconhecidas.

Adotou-se a diluição gravimétrica, ao invés da volumétrica, pois além de apresentar um erro menor de leitura, torna-se desnecessário a calibração de volume. Esse método de diluição é aconselhado⁽²³⁾ no preparo de amostras com muito baixas concentrações (micrograma/litro).

As pesagens foram feitas em uma balança, marca Mettler, de sensibilidade até 100 microgramas, localizada em um ambiente onde há controle de temperatura e umidade. O erro de pesagem desta balança, para uma massa de 1 g é de 0,01%.

Tomou-se o cuidado de sempre manter o pH (~ 1) das soluções e de utilizá-las com um mínimo tempo de estocagem, a fim de que as possíveis perdas de urânio por adsorção, se houvessem, fossem reduzidas.

III.2 – Irradiação e Equipamentos Utilizados

As irradiações foram feitas no reator IEA-R1 do Instituto de Energia Atômica. É um reator de pesquisa tipo piscina, com potência nominal de 5 MW, operando normalmente na potência de 2 MW. Na posição de irradiação (G1), o fluxo de nêutrons térmicos medido foi de $7,2 \times 10^{12}$ n/cm²/s e a razão de cádmio de 4,2. Esta medida foi feita através da análise por ativação, irradiando-se folhinhas de ouro (~ 2 mm de diâmetro) com e sem cádmio. O Laboratório Metrologia Nuclear do Instituto de Energia Atômica, determinou as atividades, empregando um sistema $4\pi\beta\gamma$, onde a precisão alcançada é de 0,2%.

As soluções foram mantidas em recipientes de poliestireno* de dimensões 4 cm x 5 cm, com capacidade para 50 ml. A escolha deste material deve-se à sua boa resistência aos danos por radiação, por não reagir quimicamente com as soluções ácidas (pH ~ 1) e por ter um tempo de decaimento relativamente curto.

O Makrofol foi empregado na forma de fita (2,5 cm x 22 cm) fixada em um suporte de lucite e o arranjo pode ser visto na Figura 3.2.1. Com este arranjo procurou-se ter a maior área possível do detector em contato com a solução, podendo-se extrair até seis áreas de contagens e também, um melhor controle da geometria.

Nas irradiações empregou-se invólucros perfurados de alumínio, com capacidade para duas amostras, já que todas as irradiações são monitoradas por uma solução com concentração em urânio conhecida. Todos os materiais utilizados durante a irradiação são vistos na Figura 3.2.2.

Devido às impurezas presentes nos recipientes de poliestireno, estes tornam-se muito ativos em longos períodos de irradiação, necessitando portanto, de algum tempo para decaimento antes do recolhimento. Para 30 minutos de irradiação, o tempo máximo de espera foi de dois dias. Após este tempo, a dose medida na amostra foi de 2,5 mrem/h, podendo assim ser manuseada em qualquer local.

Na posição de irradiação adotada, a densidade de traços obtidos para uma solução com concentração de 10^{-4} mg U₃O₈/ml, irradiada durante três minutos, foi de 2000 traços/unidade de área (1 unidade de área corresponde a 2,8 cm²). Considerando que são seis áreas de contagens para cada fita de Makrofol, este número é suficiente para uma boa estatística (~ 1%).

III.3 – Monitoração do Fluxo de Nêutrons

Existem atualmente várias técnicas de monitoração de fluxo de nêutrons e o emprego de uma ou de outra, depende muito do que se tem à disposição, da precisão e do tipo de medida (absoluta ou relativa) desejada.

Neste trabalho, a monitoração do fluxo de nêutrons foi feita através da contagem de traços de fissão⁽¹³⁾, utilizando uma solução com concentração em urânio conhecida, irradiada simultaneamente com a amostra em análise. Determinando-se a densidade de traços referente à solução de urânio e sabendo-se que a mesma é proporcional ao fluxo de nêutrons, uma medida relativa do fluxo então é obtida.

Medidas absolutas também poderiam ser efetuadas por esta técnica⁽⁸⁾, conhecendo-se a eficiência total, porém isto, no momento, é irrelevante aos propósitos do presente trabalho, já que se está lidando apenas com medidas relativas.

A escolha desta técnica de monitoração deve-se, principalmente, ao uso dos mesmos princípios e equipamentos do método em estudo.

O mesmo procedimento de monitoração poderia ser empregado para outros fins, onde uma medida relativa de fluxo é desejada. As vantagens principais do emprego desta técnica são:

(*) Fornecidos pela BIGAPLAST – Industrial de Plásticos Ltda.



Figura 3.2.1 – Suporte de Lucite com a Fita de Makrofol

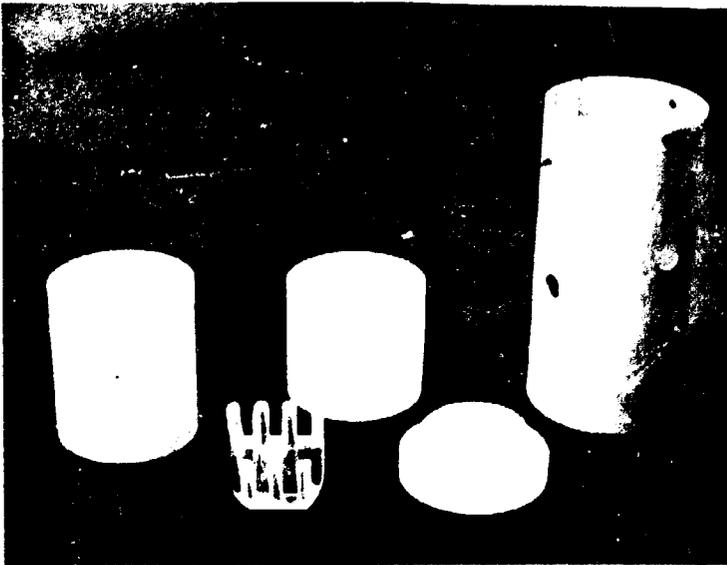


Figura 3.2.2 – Equipamentos Empregados Durante a Irradiação

- i) não necessita de equipamentos eletrônicos especializados;
- ii) facilidades de processamento e cálculos;
- iii) insensibilidade à radiação α , β , γ etc. presentes durante as irradiações;
- iv) é uma medida permanente, podendo assim, ser conferida ou usada quando necessário.

Uma outra vantagem para o método, do uso de monitoração através da técnica de traços de fissão, é a eliminação dos erros de revelação. Sabe-se que para reproduzir a eficiência de detecção em 2%, é necessário um controle do tempo de revelação de até 4% e um controle da temperatura de até 0,4%⁽⁴⁾. Como as fitas de Makrofol, referentes à amostra em análise e à solução de urânio usada como monitor de fluxo, são reveladas em conjunto, as variações de tempo e temperatura são sentidas igualmente pelos detectores. Tudo se passa então, como uma flutuação a mais no fluxo de nêutrons.

Para testar a reprodutibilidade, fez-se dez irradiações de uma solução com concentração de 10^{-4} mg U_3O_8 /ml, durante três minutos. Todas as irradiações foram monitoradas com a mesma solução e as fitas de Makrofol reveladas simultaneamente. A reprodutibilidade conseguida foi de 3%, mostrando que uma das maiores fontes de erro para o método, é a monitoração do fluxo de nêutrons. Isto pode ser visto comparando com a reprodutibilidade de 1,5%, encontrada no desenvolvimento da técnica para altas concentrações de urânio (g/l), empregando fluxos de nêutrons constantes de uma fonte de Cf-252⁽¹⁷⁾.

III.4 – Otimização do Tempo de Revelação

Quando se usa baixos fluxos de nêutrons, a otimização do tempo de revelação é feita somente em função do "background" devido aos defeitos do Makrofol, não sendo levados em conta os danos por radiação⁽²⁴⁾.

Em altos fluxos de nêutrons, como é o caso dos reatores, os danos por radiação são importantes e precisam ser controlados. O efeito principal desses danos é aumentar a velocidade de ataque do reagente químico e assim, um tempo menor de revelação é necessário, para produzir o mesmo efeito daquele na ausência de danos.

Considerando que os danos por radiação são proporcionais à dose recebida⁽²¹⁾, seria então conveniente construir uma curva de densidade de traços sobre tempo de revelação, para cada tempo de irradiação, se diferentes fluxos de nêutrons fossem usados. Isto além de ser um procedimento cansativo e demorado poderia se tornar uma fonte importante de erro para o método, quando fossem feitas comparações entre fitas de Makrofol irradiadas e reveladas em intervalos de tempo diferentes. Em reatores, outras radiações além da gama contribuem para os danos e assim, a proporcionalidade existente entre dose e velocidade de ataque poderia estar sendo comprometida.

Uma outra alternativa seria fixar o tempo de irradiação, para soluções em um determinado intervalo de concentrações em urânio. Com isto, todos os detectores estariam, praticamente, sob o mesmo efeito provocado pelos danos, de tal forma que seria suficiente apenas um tempo de revelação, para cada intervalo de concentrações em urânio.

Neste trabalho foi adotado a fixação do tempo de irradiação. Fez-se somente uma curva de otimização do tempo de revelação, para trinta minutos de irradiação, desde que este tempo é suficiente para a análise de amostras com um nível de urânio da ordem de micrograma/litro.

Foram feitas oito irradiações de trinta minutos de uma solução de ácido nítrico (2%) monitoradas com uma solução de urânio, com concentração $0,8 \times 10^{-5}$ mg U_3O_8 /ml, para construção da curva densidade de traços sobre tempo de revelação.

Foi empregada a solução de ácido nítrico (2%) por dois motivos. Primeiro, por ser a amostra branca de todas as soluções, ou seja, o reagente utilizado no preparo das mesmas. Segundo, pela impossibilidade de irradiar somente o Makrofol, evitando a contaminação de urânio. Esta contaminação surge principalmente no suporte de lucite e no próprio Makrofol, devido tanto à evaporação da solução de lavagem (ácido nítrico 2%) como ao manuseio dos mesmos.

A curva obtida está representada na Figura 3.4.1. Por ela escolheu-se 12 minutos como o tempo de revelação em KOH (35%) à temperatura de 60°C, para irradiações de 30 minutos. A escolha deste tempo foi feita, porque a curva apresenta um comportamento aproximadamente constante entre 8 a 15 minutos e também por ter sido obtida uma densidade de traços de ~ 2000 traços/unidade de área, para as soluções de urânio empregadas na monitoração do fluxo de nêutrons. Este valor está em boa concordância com aquele encontrado para uma solução 10 vezes mais concentrada em urânio, irradiada durante 3 minutos e revelada por um tempo de 15 minutos (III.2).

Para tempos de irradiação próximos de 30 minutos (± 5 minutos), a curva da Figura 3.4.1 poderá ainda ser usada, pois corresponde à ordem de variação do fluxo de nêutrons em longos períodos. Para tempos muito maiores ou muito menores, uma nova curva deverá ser construída, a fim de que menores erros sejam conseguidos.

Pode ser observado na Figura 3.4.2, a forma, distribuição e tamanho dos traços de fragmentos de fissão no Makrofol, após a revelação química nas condições especificadas acima.

III.5 – Contagem dos Traços

Os traços de fissão no Makrofol, após serem revelados quimicamente, foram contados em uma Câmara de Descarga Automática, vista na Figura 3.5.1 e descrita anteriormente (II.5).

Para cada área do detector, fez-se quatro contagens sucessivas e o resultado final foi obtido por uma média aritmética. Com isto, procurou-se minimizar os erros sistemáticos de leitura. As fontes principais destes erros são: mau contato entre o detector e eletrodos, defeitos nas folhas de mylar aluminizadas e descuidos durante a operação de contagem. Durante a contagem eletrônica, cuidados especiais devem ser empregados, para que os resultados não sejam alterados, tais como:

- i) limpeza do Makrofol e Mylar com algodão seco antes das descargas, para evitar a umidade, poeira etc., provenientes tanto do manuseio como do ambiente;
- ii) padronização de contagem. O término da contagem de uma área do Makrofol, dificilmente é estabelecido por uma parada brusca de contagem no "scaler". No final da descarga, alguns pulsos ainda não contados, provenientes de ruídos, mau contato etc., exigindo-se assim uma padronização do tempo de espera, por parte do operador, antes do desligamento da fonte de alta tensão;
- iii) fixação da área de contagem. Entre uma contagem e outra, deve-se tomar o cuidado para que a máscara, que delimita uma área do detector, não saia da posição.

Na Figura 3.5.2 pode ser visto a réplica de uma área do Makrofol na folha de Mylar aluminizado. Pode ser notado ainda, a boa uniformidade de furos, que é uma consequência de distribuição dos traços no detector. Qualquer formação de aglomerados de traços no detector, seria identificada pela réplica no Mylar, eliminando-se assim o uso de microscópios ópticos.

A Figura 3.5.3 corresponde à uma área de Makrofol, após sua contagem na Câmara de Descarga Automática.

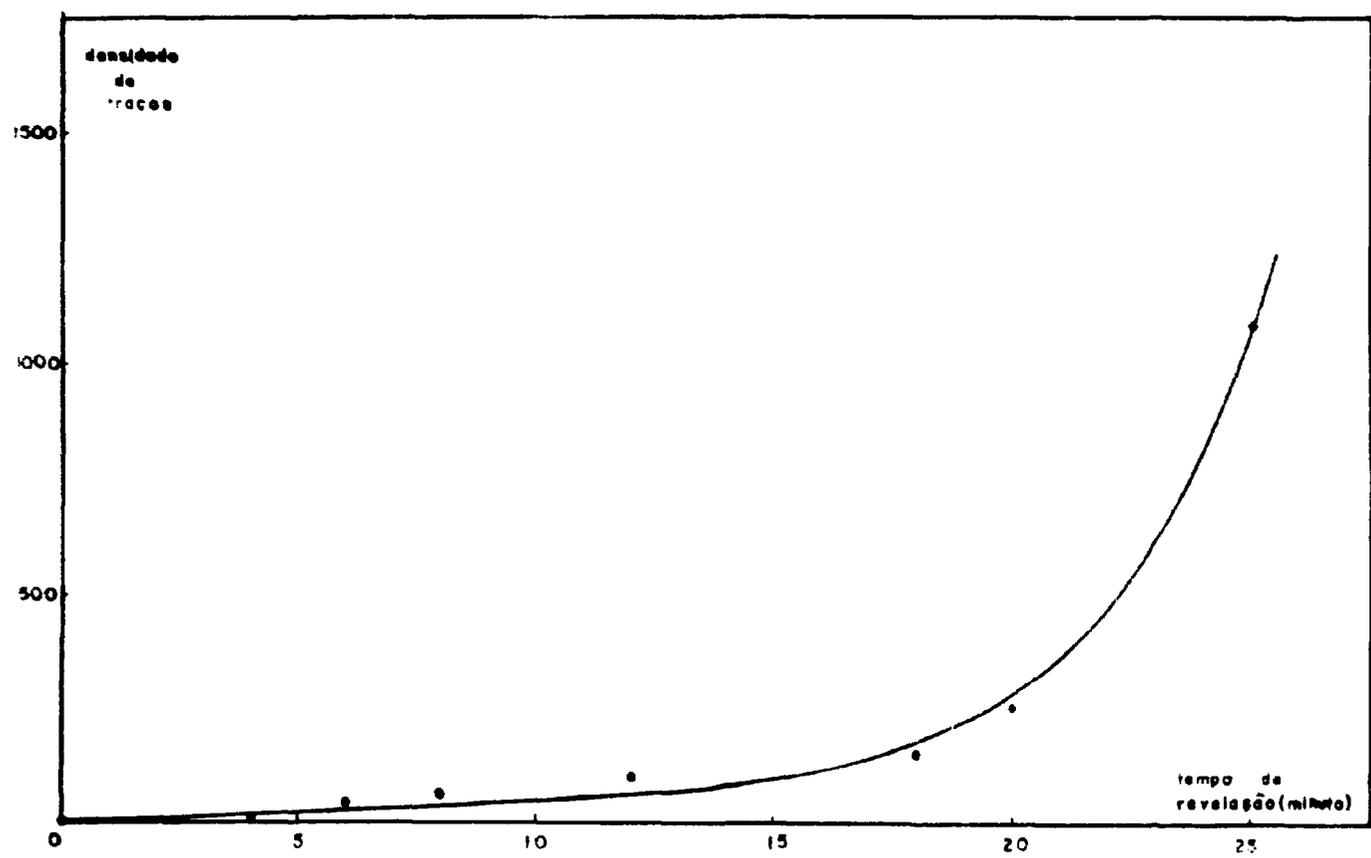


Figura 3.4.1 – Variação do "Background" com o Tempo de Revelação, para 30 Minutos de Irradiação

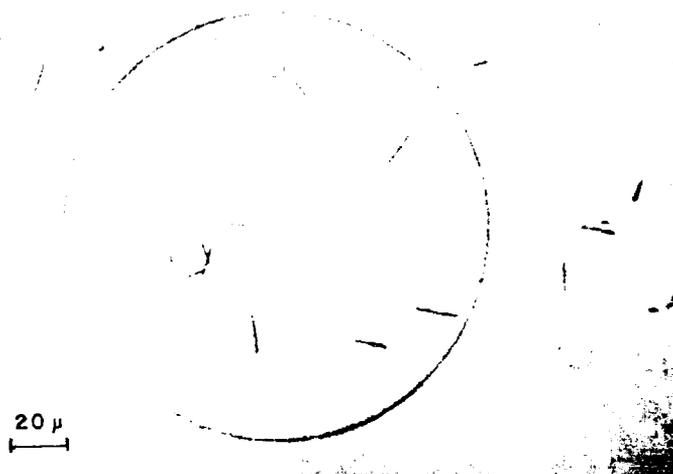


Figura 3.4.2 – Traços de Fragmentos de Fissão no Makrofol Após Revelação Química

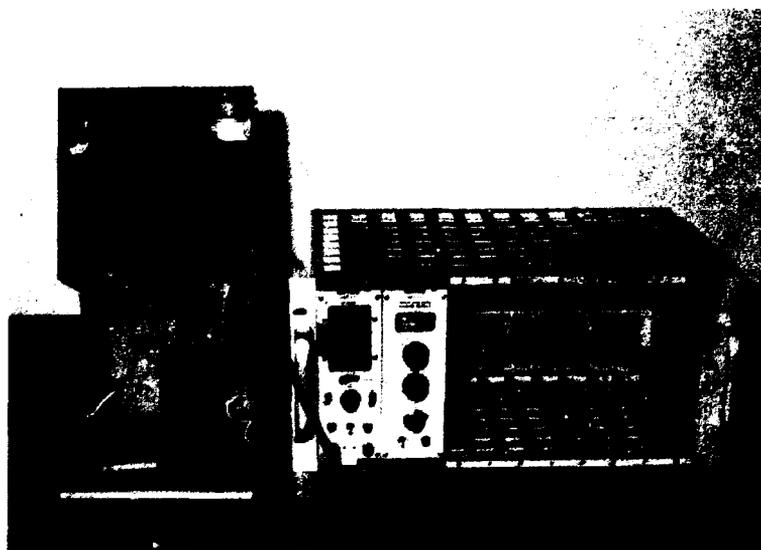


Figura 3.5.1 – Sistema para Contagem do Makrofol

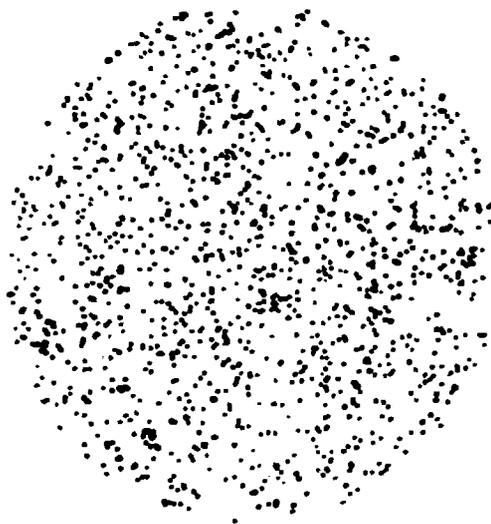


Figura 3.5.2 – Réplica de uma Área do Makrofol na Folha de Mylar, Após Contagem Eletrônica



Figura 3.5.3 – Makrofol Visto em um Microscópio Óptico, Após sua Contagem na Câmara de Descarga Automática

CAPÍTULO IV

CALIBRAÇÃO DO DETECTOR

IV.1 – Curvas de Calibração

No desenvolvimento do método para análise de amostras com altas concentrações de urânio (g/l), empregou-se como fonte de nêutrons o Cf-252 (352 micrograma), pertencente à área de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica⁽¹⁷⁾. As irradiações foram feitas em intervalos de tempos diferentes, de tal forma que se pode manter uma boa estatística em todos os pontos da curva de calibração.

Por falta de informações mais precisas sobre os danos por radiação no Makrofol, quando do uso de reatores como fontes de nêutrons, fez-se inicialmente irradiações em intervalos de tempos também diferentes. Desta forma, poderia ser verificado até que ponto os danos seriam tão representativos, para alterar o comportamento linear da curva densidade de traços sobre concentração em urânio.

Uma primeira curva de calibração foi então construída, usando nove soluções com concentrações variando de 8×10^{-5} à 8×10^{-6} mgU/ml. Os tempos de irradiações foram desde dois até trinta minutos, sendo todas as fitas de Makrofol reveladas simultaneamente em KOH (35%) à 60°C, durante quinze minutos. Este tempo foi retirado da literatura⁽²⁾, por ser o usualmente empregado por outros autores, nas mesmas condições de revelação e para tempos diferentes de irradiação.

Três amostras brancas contendo 40 ml de HNO₃ (2%) também foram irradiadas, para desconto do "background".

Os resultados obtidos podem ser vistos no gráfico 4.1.1, onde a concentração em urânio de uma amostra desconhecida, naquele intervalo, pode ser determinada com um erro total variando de 6,1% à 32,0%.

A densidade de traços correspondente ao "background" foi de 10 traços/unidade de área. Este número está dentro do erro estatístico de cada ponto e portanto seu efeito é desprezível.

Uma segunda curva de calibração correspondendo mais aos propósitos do trabalho, foi construída empregando quatorze soluções com concentrações variando de 8×10^{-6} até 4×10^{-7} mgU/ml, que é normalmente o intervalo de variação da concentração de urânio em águas⁽⁵⁾.

Para se ter um melhor controle sobre os danos por radiação, o tempo de irradiação foi fixado em 30 minutos para todas as soluções. As densidades de traços neste caso são diferentes, havendo portanto perda na estatística, que será tanto maior quanto menor for a concentração de urânio na amostra.

As condições de revelação foram as mesmas daquelas adotadas na primeira curva, só que agora com um tempo de revelação de 12 minutos. Este tempo foi escolhido na curva de otimização do tempo de revelação (Figura 3.4.1), obtida para 30 minutos de irradiação.

No gráfico 4.1.2, podem ser vistos os resultados experimentais e o ajuste teórico. A concentração em urânio de uma amostra desconhecida é determinada, naquele intervalo, com um erro total variando de 3,3% até 29,1%.

Para esta reta, ao contrário da primeira, a densidade de traços referentes ao "background" foi significativa (116 traços/unidade de área), tornando-se um fator relevante no cálculo do erro total do método.

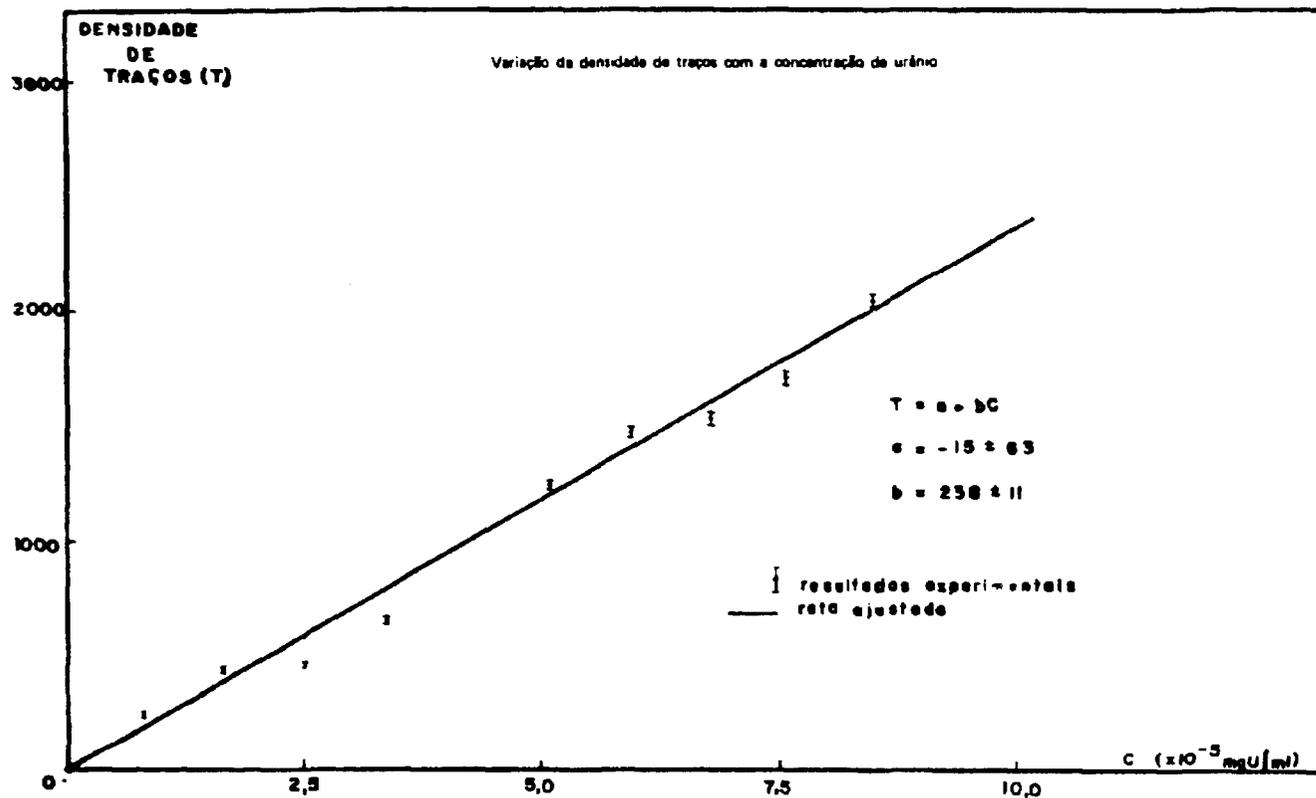


Gráfico 4.1.1 – Para Irradiações Variando de 2 a 30 Minutos e Revelação Química de 15 Minutos

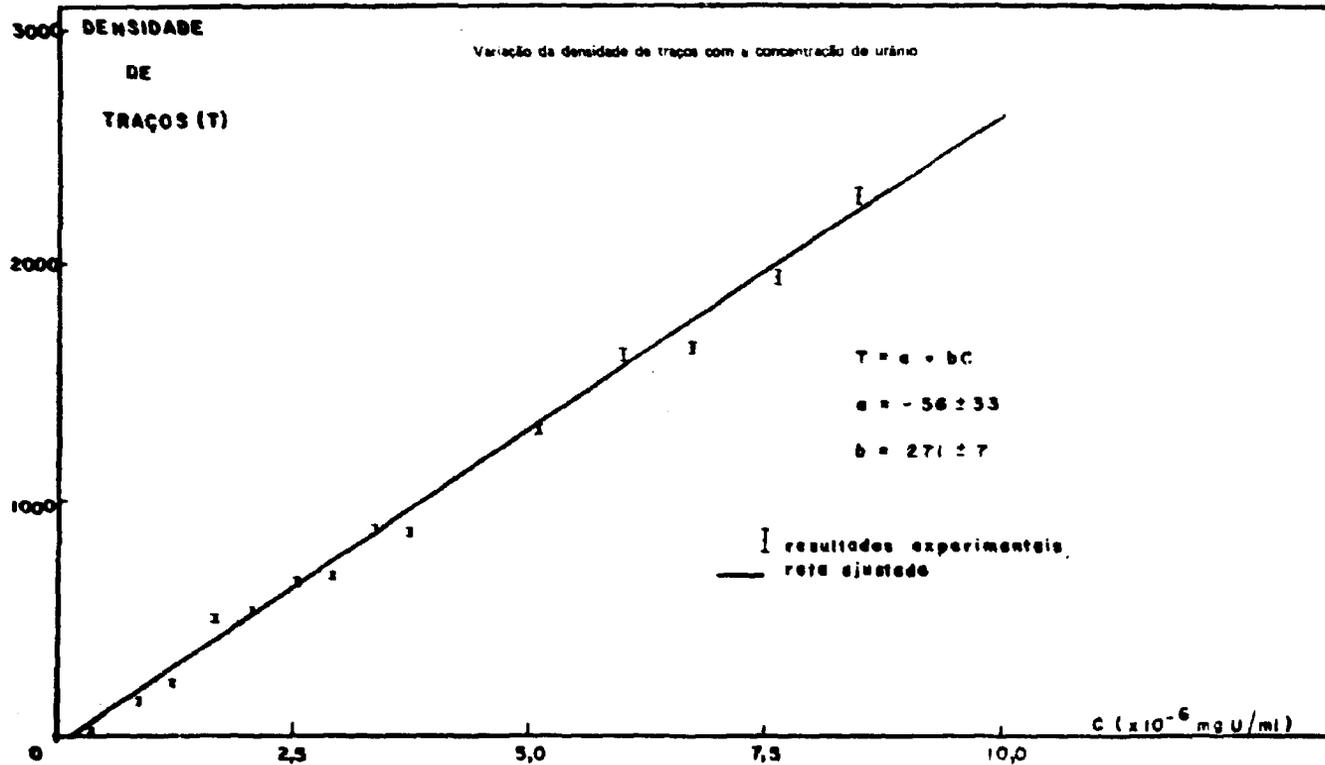


Gráfico 4.1.2 – Para Irradiações de 30 Minutos e Revelação Química de 12 Minutos

IV.2 – Discussão

Com o objetivo de melhorar o erro estatístico na densidade de traços referente ao "background", foi feita uma irradiação, durante 30 minutos, de uma amostra de HNO_3 (2%), concentrada por evaporação 10 vezes. O resultado obtido para esta amostra foi de 210 traços/unidade de área. Comparando este valor com aquele encontrado (116 traços/unidade de área) para a amostra não concentrada, verifica-se que a maior contribuição para o "background" advém dos danos por radiação, tornando portanto sem efeito a redução do erro estatístico por concentração.

A primeira curva é a forma usual encontrada na literatura. Os autores não se preocupam com os efeitos dos danos por radiação, possivelmente por trabalharem em fluxos de nêutrons menores que os empregados neste trabalho. Isto é justificado pelo uso, em sua maioria, do método a seco. Este método, consistindo da análise de amostras secas, na forma sólida original ou de pastilhas (pó compactado) ou de gotas evaporadas, necessita menores tempos de irradiação, em relação ao método em solução.

Apesar dos erros serem relativamente grandes, o comportamento linear da curva inicial foi mantido, ou seja, a melhor curva que ainda se ajusta aos pontos experimentais é uma reta, conforme ensaio de linearidade efetuado pela distribuição F ou de Fischer.

Quanto ao gráfico 4.1.2 foram feitos ajustes teóricos com e sem peso, a fim de se verificar a influência do erro estatístico no ajuste teórico. Observou-se que os resultados foram os mesmos e portanto as influências, se existiram, são provenientes de erros sistemáticos. Logo, o comportamento não nulo (dentro de 1σ) desta reta, quando a concentração em urânio é zero, não se explica pela má estatística dos pontos inferiores.

No ajuste teórico sem os dois últimos pontos o coeficiente linear obtido foi menor que o seu desvio padrão, indicando assim a passagem da segunda reta pela origem (dentro de 1σ). O que se pode deduzir é que, possivelmente houve perdas mais acentuadas de urânio por adsorção nas duas últimas soluções, uma vez que além de apresentarem uma densidade de traços menor que a esperada pelo ajuste, essas perdas são mais sensíveis em soluções de urânio menos concentradas. Porém, tanto o ensaio de linearidade (pela distribuição F) como o estudo de correção de métodos analíticos direto (por mínimos quadrados), onde se verifica que o coeficiente linear é bem próximo de zero, indicam que os pontos discutidos acima estão dentro dos limites estatísticos previstos.

Verificando os resultados, observa-se que 64% dos pontos da segunda curva de calibração, apresentam um erro menor do que o menor erro dos pontos da primeira curva.

A priori pode se dizer que é vantajoso sacrificar a estatística, em benefício de um controle melhor dos danos provocados pela radiação. Porém, precisa ser levado em conta que a primeira curva foi construída com um número menor de pontos. Para isto, fez-se o cálculo do erro total para o primeiro ponto da segunda reta, considerando apenas nove soluções. O resultado obtido foi de 4,4%, que é ainda bem menor do que o 6,4% apresentado pelo ponto correspondente na primeira reta.

Considerando ainda que no primeiro gráfico as concentrações em urânio foram relativamente grandes, que o número de traços referente ao "background" praticamente não existiu e que os erros apresentados são bem maiores em relação aos do segundo gráfico, pode-se concluir que, possivelmente, a maior fonte de erro é causada pelos danos por radiação.

A primeira curva foi construída no sentido de estudo comparativo, contudo não deixa de ser útil em análises menos precisas.

A sensibilidade do método é proporcional ao tempo de irradiação. O detector Makrofol suporta um fluxo de até $\sim 10^{18}$ nêutrons/cm²(1) e assim concentrações da ordem de 10^{-8} mgU/ml, poderiam ser determinadas com boa estatística. Contudo, neste trabalho, o fator limitante é a resistência aos danos por radiação do suporte (lucite) e recipiente (poliestireno) que é crítica em 30 minutos de irradiação.

Devido às condições em que foi desenvolvida a técnica de registro de traços de fissão, concentrações da ordem de 4×10^{-7} mgU/ml, só poderiam ser determinadas com erros menores, concentrando as soluções.

Ainda pelos resultados conseguidos com a calibração do detector, pode ser verificada a existência de uma boa homogeneidade, nas soluções de nitrato de urânio empregadas.

CAPÍTULO V

APLICAÇÃO DO MÉTODO

V.1 – Obtenção das Amostras

Como aplicação do método, foram feitas determinações das concentrações de urânio em diversas águas, recolhidas em sua maioria, no Estado de São Paulo, cujos locais podem ser vistos na Figura 5.1.1.

As amostras analisadas foram de águas fluviais, do mar, minerais, encanadas e da jazida de urânio de Cercado (Poços de Caldas). A escolha dessas águas e dos locais de recolhimento foi arbitrária, apenas para verificação da viabilidade de utilização prática do método desenvolvido, sem levar em consideração quaisquer características geológicas da região.

Tomou-se o cuidado de se fazer o recolhimento em locais de correnteza, a fim de se ter sempre uma melhor representatividade de cada tipo de água.

As amostras foram armazenadas por pouco tempo (de 3 até 30 dias) em recipiente de vidro (1 litro) e acidificadas no ato do recolhimento com ácido nítrico concentrado, na proporção de 20 ml por litro d'água. No caso das águas minerais, isto não foi possível, por serem obtidas no mercado de consumo.

A acidificação, o grande volume recolhido e o pouco tempo de estocagem tiveram como propósito a minimização das perdas de urânio por adsorção. Sabe-se que em soluções neutras e alcalinas, o urânio tende a formar partículas coloidais, com alta atividade de adsorção nas paredes do recipiente.

V.2 – Preparo das Amostras

De cada amostra retirou-se 80 ml, com excesso de algumas, nas quais se esperava maiores quantidades de urânio, quando um volume de 40 ml foi suficiente. Este volume foi totalmente evaporado e em seguida adicionado 20 ml de ácido nítrico (4 M) a quente. Isto foi feito, levando em consideração que a maior parte do urânio deve existir em água na forma de um ânion complexo uranil – carbonato^(6,19) $UO_2(CO_3)^{-2}$ ou $UO_2(CO_3)^{-4}$. Com a adição do ácido, o dióxido de carbono é eliminado, resultando uma solução de nitrato de urânio. No final o volume foi levado à 40 ml, acrescentando ácido nítrico (2%), para se ter um pH (~ 1) igual ao das soluções de urânio empregadas na calibração do detector.

Uma amostra branca também foi preparada, com a mesma quantidade de reagentes utilizados.

A fim de se verificar a dissolução dos compostos de urânio em HNO (4M) a quente, fez-se inicialmente a análise de uma amostra d'água, sem o emprego de nenhum reagente químico. O resultado pode ser visto nas Figuras 5.2.1 e 5.2.2, representando campos de visão diferentes de uma mesma área de

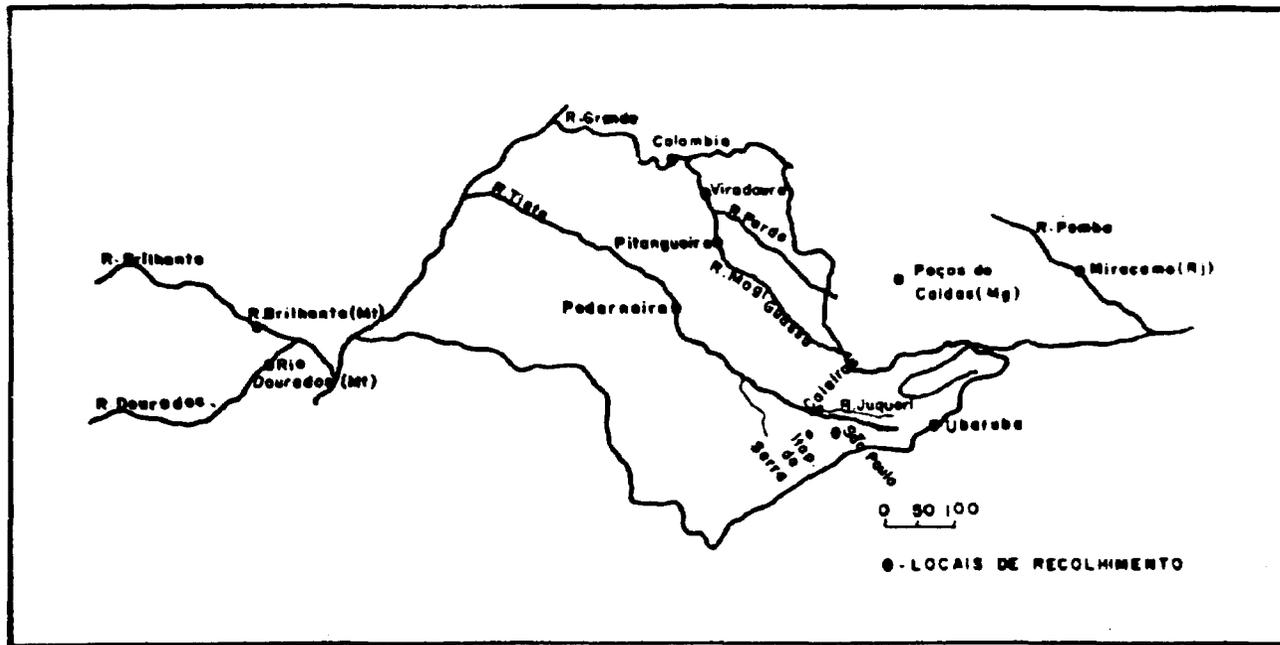


Figura 5.1.1 – Locais de Recolhimento das Amostras de Águas

Makrofol, após a revelação química. Os aglomerados (clusters) de traços presentes, são conseqüências da natural distribuição não homogênea do urânio em águas. Isto é muito prejudicial ao método, pois torna-se difícil a contagem dos traços, principalmente quando se usa a Câmara de Descarga Automática.

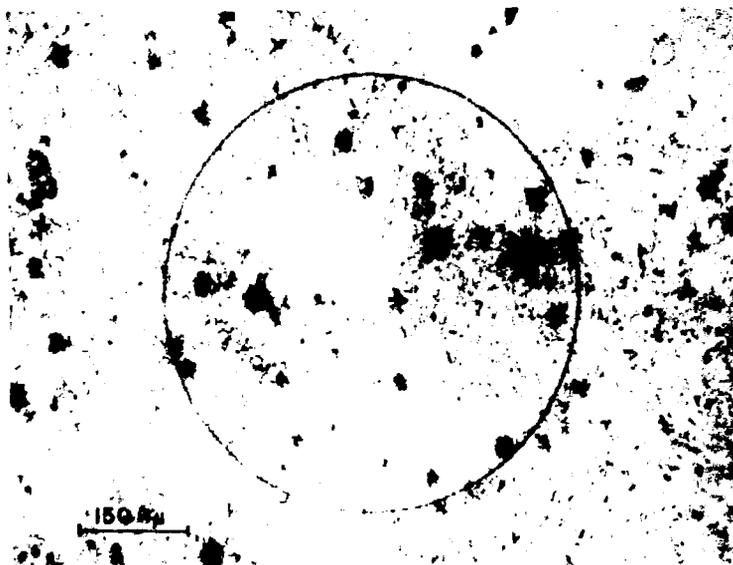


Figura 5.2.1 – Aglomerados de Traços de Fissão no Makrofol Revelado, Referentes à Análise de uma Amostra de Água sem o Emprego de Nenhum Reagente Químico



Figura 5.2.2 – O Mesmo Makrofol na Figura 5.2.1 em um Campo de Visão Diferente

Fleischer⁽⁶⁾ empregando o método a seco e contagem visual dos traços, também observou estes aglomerados, quando determinava a quantidade de urânio dissolvido e não dissolvido, em águas recolhidas em diversos locais dos Estados Unidos.

Preparou-se em seguida a mesma amostra de água, na forma de nitrato de urânio, analisando-a nas mesmas condições usadas anteriormente. Como é visto na Figura 5.2.3 uma boa distribuição de traços pode ser conseguida pelo método de dissolução com HNO_3 (4 M) a quente.

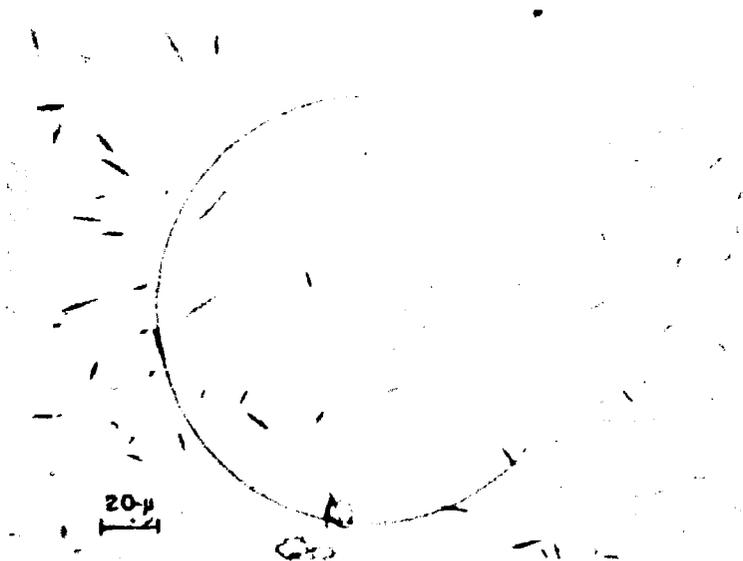


Figura 5.2.3 — Traços de Fissão no Makrofol Revelado, Referentes à Análise da Mesma Amostra de Água da Figura 5.2.1, empregando o Método de Dissolução com HNO_3 a Quente

V.3 -- Resultados Obtidos

a) Água da Mina de Urânio de Cercado (Poços de Caldas)

Devido a alta concentração de urânio nesta água, fora dos intervalos considerados na calibração do detector, obteve-se o resultado pelas duas retas:

1ª reta: $(425 \pm 22) \mu\text{gU/l}$

2ª reta: $(400 \pm 23) \mu\text{gU/l}$

Dentro do erro estatístico, estes valores são praticamente iguais, mostrando assim uma boa correspondência entre as duas curvas de calibração.

b) Água Desionizada e Encanada

Estas águas, recolhidas no Instituto de Energia Atômica, foram concentradas por evaporação 10 vezes, a fim de se obter um nível de urânio dentro do intervalo da curva de calibração.

Os valores encontrados foram:

Água desionizada: $(0,04 \pm 0,01) \mu\text{gU/l}$

Água encanada: $(0,42 \pm 0,01) \mu\text{gU/l}$

A análise de urânio em água desionizada foi feita, a fim de se saber qual o nível mínimo de urânio que pode ser determinado pelo presente método. Ela é o fator limitante inferior do mesmo, como de qualquer outro método empregando-a no preparo das amostras.

O resultado obtido para a água encanada está dentro do intervalo de $0,11 - 640 \mu\text{gU/l}$, encontrado em águas encanadas de diversas cidades americanas, por diferentes métodos⁽⁵⁾ e bem abaixo do limite máximo permissível de $150 \mu\text{gU/dia}$ ou, supondo que o homem beba 1 litro de água por dia, $150000 \mu\text{gU/l}$, adotado pela IAEA (International Atomic Energy Agency)⁽¹¹⁾, em função do efeito tóxico do urânio.

c) Águas de Rios

Quanto às águas de rios os valores encontrados estão na tabela:

Tabela V.3.1

Rio Brilhante	$(0,29 \pm 0,06) \mu\text{gU/l}$
Rio Pardo	$(0,53 \pm 0,06) \mu\text{gU/l}$
Rio Grande	$(0,55 \pm 0,06) \mu\text{gU/l}$
Rio Miracema	$(0,65 \pm 0,06) \mu\text{gU/l}$
Rio Dourados	$(0,81 \pm 0,06) \mu\text{gU/l}$
Rio Mogi Guassu	$(0,88 \pm 0,06) \mu\text{gU/l}$
Rio Pomba	$(0,99 \pm 0,06) \mu\text{gU/l}$
Rio Tiête	$(1,17 \pm 0,07) \mu\text{gU/l}$
Rio Juqueri	$(1,67 \pm 0,08) \mu\text{gU/l}$

Na Tabela II é apresentado os intervalos de variação da concentração de urânio em alguns rios japoneses e americanos, juntamente com o encontrado por este método.

Tabela V.3.2

Rios	Varição $\mu\text{gU/l}$	Método
Japoneses ⁽¹⁹⁾	0,34 - 1,23	absorção espectrofotométrica
Americanos ⁽²⁾	0,01 - 1,22	traços de fissão em Lexan
Brasileiros	0,29 - 1,67	este trabalho

Considerando que tanto as amostras como os métodos utilizados foram diferentes, há pouca discrepância nas medidas de concentrações de urânio destas águas fluviais.

As quantidades de urânio em águas de rios, dependem das características geológicas das regiões que os mesmos atravessam, e, portanto, não é esperado que sejam constantes.

A maior concentração de urânio no Rio Juqueri pode ser explicada pelo local de recolhimento. De acordo com um trabalho de Luciano de Moraes⁽²⁰⁾, há ocorrência de urânio nesta área.

d) Águas Minerais

As amostras de águas minerais foram obtidas no mercado de consumo de São Paulo (SP) e na fonte de Itapeperica da Serra a 150 m de profundidade. Os resultados das análises destas águas encontram-se na Tabela III.

Tabela V.3.3

1) Do Mercado de Consumo

Água Prata	(0,45 ± 0,12) µgU/l
Água Minalba	(1,17 ± 0,13) µgU/l
Água Lindóia	(2,30 ± 0,14) µgU/l

2) Da Fonte de Itapeperica da Serra

Poço 1	(2,04 ± 0,13) µgU/l
Poço 11	(0,79 ± 0,12) µgU/l

Os valores obtidos para as águas minerais do mercado de consumo são praticamente incomparáveis, pois, além da Companhia de Recursos Minerais não especificar o conteúdo de urânio nestas águas, há um tempo grande de estocagem nos mercados e assim perdas de urânio por adsorção devem ter ocorrido.

Quanto às águas de Itapeperica da Serra, os valores encontrados correspondem mais aos originais na fonte, pois foram tomadas as devidas precauções para minimizar as perdas de urânio por adsorção.

As concentrações de urânio determinadas tanto para as águas do mercado de consumo como para as da Fonte de Itapeperica da Serra, estão dentro do intervalo de 0,1 – 120 µgU/l encontrado em águas subterrâneas nos Estados Unidos, empregando o método fluorofotométrico⁽²⁷⁾.

Como nas águas de superfície, os níveis de urânio em águas minerais dependem das condições geológicas do local de extração, podendo então variar muito. Isto pode ser confirmado pelo trabalho de Mastinu⁽¹⁸⁾ onde foram analisadas 16 amostras de águas minerais italianas, recolhidas em uma região com características geológicas aproximadamente iguais. A concentração média de urânio encontrada foi relativamente grande (9 µgU/l) e com pouca variação em torno desta média.

e) Águas do Mar

Determinações iniciais do conteúdo de urânio em águas do mar, por diversos métodos, mostraram grandes variações entre amostras de diferentes lugares e profundidade, contrariando as previsões de que a concentração de urânio nestas águas deveria assumir um valor constante dentro dos erros experimentais⁽²⁹⁾. Esta previsão surgiu em consequência dos resultados obtidos por Koczy em 1950⁽¹⁸⁾ analisando 36 amostras de águas do mar, selecionadas entre uma grande quantidade de locais de extração de uma vasta área da superfície da terra e em profundidade variando de 0 a 7500 m. Foi observado que havia um erro constante no método fluorimétrico empregado, porém, os 36 resultados estavam dentro de um intervalo de 1 – 1,4 µgU/l.

Na Tabela V.3.4⁽²⁹⁾ pode ser visto o quanto diferenciam os resultados entre autores e métodos.

Tabela V.3.4

Autor	Método	Varição Conc. U ($\mu\text{g/l}$)
Hernegger	Fluorimétrico	0,36 – 1,00
Koczy	Fluorimétrico	1,0 – 1,4
Miyake	Calorimétrico	1,6 – 4,7
Stewart	Extração com DBP contagem de Fissão	2,49 (média)
Harwell	Fluorimétrico	2,5 – 3,0

Devido a grande discrepância de valores, Rona⁽²⁵⁾, Wilson⁽³¹⁾ etc., empregando equipamentos mais especializados e análises mais cuidadosas, obtiveram concentrações de urânio praticamente constantes, independente do local e profundidade, reforçando-se assim a previsão inicial.

Na Tabela V.3.5 encontram-se os valores obtidos neste trabalho, referentes às análises de 6 amostras diferentes de água do mar, da região de Ubatuba (SP).

Tabela V.3.5

Local	Concentração de urânio ($\mu\text{g/l}$)
Enseada do Flamengo	2,89 \pm 0,15
Praia Vermelha	2,89 \pm 0,10
Praia do Tenório	3,36 \pm 0,12
Ens. Flamengo (10 m de profundidade)	3,39 \pm 0,11
Praia do Tenório	3,49 \pm 0,11
Praia Vermelha	3,57 \pm 0,12
Média	3,27 \pm 0,12

A concentração média de urânio encontrada está em boa concordância com as obtidas por outros autores e métodos (Tabela V.3.6) e que são aceitas internacionalmente como referências de concentração de urânio em águas do mar.

Tabela V.3.6

Autor	Método	Conc. média de urânio em águas do mar ($\mu\text{g/l}$)
Hashimoto ⁽¹⁰⁾	traços fissão em muscovita	3,40 \pm 0,12
Rona et alii ⁽²⁵⁾	diluição isotópica (espect. massa)	3,39
Wilson et alii	fluorimétrico polarográfico	3,33 \pm 0,08
Este trabalho	diluição isotópica traços fissão em Makrofol	3,27 \pm 0,12

A confirmação da existência de uma concentração de urânio praticamente constante e maior do que às determinadas anteriormente veio aumentar as possibilidades de extração econômica deste elemento em águas do mar no futuro.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

O método de registro de traços de fissão, desenvolvido no Instituto de Energia Atômica, mostrou-se de uma forma geral bastante conveniente aos propósitos deste trabalho.

É um método destrutivo, pois exige o preparo das amostras na forma de nitrato de urânio, porém, nas análises são empregados pequenos volumes e, no caso de amostras sólidas, pequenas massas, principalmente se a quantidade de urânio nestas amostras for significativa. Isto é importante, quando se pretende aplicar o método em análises onde pequenas quantidades de materiais são fornecidas para ensaios, como por exemplo, no controle de manufatura de elementos combustíveis e em materiais altamente ativos etc..

Como aplicação, para se verificar a viabilidade do emprego prático do método, foram feitas análises de águas recolhidas ao acaso, sem quaisquer considerações geológicas sobre as áreas. Os resultados estiveram em boa concordância com os de outros autores e métodos, em análises de águas da mesma espécie. Esta concordância é mais evidente no caso de águas do mar, onde a concentração de urânio é aceita como sendo constante, independente do local e profundidade.

No caso de mapeamentos de águas fluviais, visando a prospecção de urânio, um número maior de análises deveria ser efetuado, para um mesmo rio e diferentes locais de recolhimento, de tal forma que pudesse ser obtida uma curva de distribuição log normal de frequência. Os pontos que apresentarem concentrações de urânio maior que o limiar de anomalia, ou seja, acima de dois desvios padrões da média, serão os indicadores das áreas com grande probabilidade de ocorrência de jazidas de urânio⁽²⁷⁾.

Com o presente método, poderia ser feito ainda, a determinação de contaminação de urânio em amostras biológicas, tais como: urina, sangue, cabelo etc.. O conhecimento da quantidade de urânio nestas amostras é importante para o Serviço de Proteção Radiológica, em áreas de trabalho onde o urânio é manuseado em grande escala, como nas minas de urânio, na fabricação de elementos combustíveis, nas usinas de reprocessamento etc..

Os níveis de urânio encontrados em algumas amostras biológicas podem ser vistos na Tabela VI.1 e os resultados mostram que estes níveis também poderiam ser determinados, convenientemente, pela técnica de registro de traços de fissão.

Tabela VI.1

Cabelo ⁽¹¹⁾	Análise por ativação	~ 23 – 10700 µgU/l
Urina ⁽¹⁴⁾	Fluorimétrico	0 – 50 µgU/l
Sangue ⁽³⁾	Traços fissão (Lexan)	~ 86 µgU/l

Outra aplicação seria na análise de urânio em tubérculos (cenoura, mandioca etc.) recolhidos em áreas próximas às jazidas de urânio. Nestes alimentos, altamente absorvedores de minérios, poderia estar sendo ultrapassado o máximo permissível estipulado pela I.A.E.A.

Como controle de rotina em reatores, o método também poderia ser empregado para verificação de possíveis rompimentos do encamizamento do combustível, fazendo monitorações periódicas do conteúdo de urânio na água do circuito primário.

Na Tabela VI.2 encontra-se um estudo comparativo do método desenvolvido neste trabalho, com três outros retirados da literatura⁽³¹⁾, em função da análise de amostras de águas do mar.

Considerações sobre a Tabela VI.2

- 1) O tempo mínimo de análise é o intervalo entre o recebimento da amostra até a obtenção dos resultados. A grande discrepância com o tempo de emprego humano deve-se a não participação do homem em certas etapas do processamento. Por exemplo, os três primeiros métodos precisam no mínimo de um dia para que o equilíbrio isotópico se estabeleça, após a adição do traçador. Quanto ao último método, pelo menos um dia de espera é necessário, para decaimento do recipiente de poliestireno, após a irradiação.
- 2) Não foi levado em conta o tempo de calibração dos traçadores e nem o tempo de preparo da solução de urânio, isto porque tanto a calibração como o preparo de solução de urânio são efetuados para um grande número de análises.
- 3) O tempo gasto na medida do "background" também não foi incluído, pois, nos três primeiros a taxa de contagem é feita em longos períodos e portanto outros trabalhos podem ser efetuados. Quanto ao quarto, a medida de "background" é feita em função dos reagentes químicos empregados, logo é válida para todas as análises. Pelo estudo comparativo da Tabela VI.2, algumas vantagens do emprego do método de registro de traços de fissão, para determinações de baixas concentrações de urânio ($\mu\text{g/l}$), podem ser consideradas tais como:
 - i) Com apenas uma análise por amostra se consegue uma precisão comparável ao método fluorimétrico. Um maior número de análises, contudo, não melhoraria muito esta precisão, já que a mesma é limitada pela curva de calibração e reprodutibilidade.
 - ii) Não exige no preparo das amostras nenhum processo de purificação ou extração química, mas tão somente uma simples dissolução à quente com ácido nítrico.
 - iii) Necessita de um tempo menor tanto para análise como de emprego humano. Isto considerando que o tempo de análise por amostra, poderia ser diminuído utilizando recipientes de materiais mais puros e/ou trabalhando em locais apropriados (capelas, altas blindagens etc.) para manuseio de amostras ativas.
 - iv) Não exige o emprego de aparelhos eletrônicos especializados.
 - v) Facilidades de manuseio, processamento e cálculos.
 - vi) Tendo um reator à disposição é o de mais baixo custo.

Como pode ser notado na Tabela VI.2, as concentrações médias de urânio obtidas em águas do mar, foram iguais dentro do erro estatístico (3σ) para os quatro métodos.

A escolha de um ou outro método vai depender basicamente do que se tem à disposição e da precisão desejada.

Tabela VI.2

Métodos	Pulso Polarográfico	Diluição Isotópica (Esp. Massa)	Fluorimétrico	Registro Traços Fissão (este trabalho)
Precisão	0,7%	0,52%	3%	3,3%
N ^o análise para cada amostra	tantas quantas foram necessárias para se obter uma ótima precisão.			1
Volume necessário de amostra	4000 ml	100 ml	100 ml	80 ml
Formas de comparação	Traçador U237	Traçador U235	Traçador U237	Solução de Nitrato de Urânio
Tempo mínimo de análise por amostra	3 dias	2 dias	1,5 dias	1,5 dias
Tempo do emprego humano	15 horas	6 horas	6 horas	1 hora
Concentração média de U ($\mu\text{g/l}$) dentro de 3σ	$3,41 \pm 0,17$	$3,31 \pm 0,17$	$3,25 \pm 0,23$	$3,27 \pm 0,36$
Preparo da amostra	Extração do urânio com 8-hidróxiquinoline			Dissolução à quente com HNO_3 (4 M)

ABSTRACT

In this work the technique of fission track register was developed for the determination of micrograms of uranium. The Makrofol KG, a synthetic plastic made by Bayer, was used as the detector and the wet method was utilized.

The detector calibration curve allows the determination of the uranium concentration in a sample within an interval from 8.0 to 0.4 $\mu\text{gU/l}$, the total error ranging from 3.3% to 29.0% respectively.

The method was used in the determination of the uranium content in various water samples, obtained from various sources like rivers, sea etc. in the state of São Paulo, Brazil. Results were compared with those obtained by other authors using different methods. The average concentration found in sea waters ($3.27 \pm 0.12 \mu\text{gU/l}$) by this method is compatible with the international average accepted value of 3.3 $\mu\text{gU/l}$, irrespective of location and depth.

The determination of the uranium content by fission track counting has proved to be very convenient. (200)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. ATTALA, L. T. *Estudo de determinação de urânio por análise por ativação com nêutrons epitérmicos*. São Paulo, 1973. (Tese de doutoramento. Universidade de São Paulo).
2. BERTINE, K. K.; CHAN, L. H.; TURBLACK, K. K. Uranium determinations in deep sea sediments and natural waters using fission tracks. *Geochim. cosmochim. Acta*, 34:641-8, 1970.
3. CARPENTER, B. S. Trace determination of uranium in biological material by fission track counting. *Analyt. Chem.*, 42(1):121-3, 1970.
4. CROSS, W. G. & TOMMASINO, L. A. A rapid reading technique for nuclear particle damage tracks in thin foils. *Radiat. Eff.*, 5:85-9, 1970.
5. EDGINGTON, D. N. Thorium and uranium in the natural environment. A review of present knowledge. In: ARGONNE NATIONAL LABORATORY. *Physics division annual report, July 1964 - June 1965*. Argonne, Ill., sem data. p.73-6.
6. FLEISCHER, R. L. Determination of suspended and dissolved uranium in water. *Analyt. Chem.*, 48(4):842-5, 1976.
7. FLEISCHER, R. L.; ALTER, H. W.; FURMAN, S. C.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M. Particle track etching. *Science (New York)*, 178:255-63, Oct. 1972.
8. FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M. *Nuclear track in solids*. Berkeley, Calif., University of California, 1975.
9. FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M. Tracks of charged particles in solids. *Science (New York)*, 149(3682):383-93, Jul. 1965.
10. HASHIMOTO, T. Determination of the uranium content in sea water by a fission track method with condensed aqueous solution. *Analytica chim. Acta*, 56:347-54, 1971.

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IEA foram revistas e enquadradas na NB-66 da ABNT.

11. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Basic safety standards for radiation protection*. 1967. (IAEA-SS-09/1967).
12. IYER, R. H. Solid state track detectors. A novel tool for the study of fission phenomena. *J. chem. Educ.*, 49(11):742-5, 1972.
13. 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.
14. KARAJOVIC, D.; KILIBARDA, M.; PANOV, 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*. Vienna, 1964. p.443-50. (Proceedings series).
15. KHAN, H. A. An important precaution in the etching of solid state nuclear track detectors. *Nucl. Instrum. Meth.*, 109:515-9, 1973.
16. KOCZY, G. *Oesterr. Akad. Wiss. Math-Naturwüs. Kl. Sitzber. Abt. IIa*, 155:113, 1950 apud SPENCE, R. The uranium content of sea-water. *Talanta*, 15: 1307, 1968.
17. MAFRA, O. Y.; CESAR, M. F.; GERALDO, L. P.; TANAKA, E. M.; RENNER, C. Determination of the ^{235}U content in enriched samples by the fission track registration technique. *Nucl. Instrum. Meth.*, 143:117-9, 1977.
18. MASTINU, G. G. Quantitative analyses of fissile elements in water samples with a spark replica counter. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Nuclear techniques in comparative studies of food and environmental contamination: proceedings of a symposium on . . . held in Otaniemi, Finland, 27-31 August 1973*. Vienna, 1974. p.497-501.
19. MIYAKE, Y.; SUGIMURA, Y.; TSUBOTA, H. 2-Content of uranium, radium and thorium in river waters in Japan. In: ADAMS, J. A. F. & LOWDER, W. M. *The natural radiation environment*. Chicago, Ill., University of Chicago, 1964. p.219-25.
20. MORAES, L. J. de Known occurrences of uranium and thorium in Brazil. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference on . . . held in Geneva, 8 August - 20 August 1955, V.6: Geology of uranium and Thorium*. New York, N. Y., 1956. p.134-9.
21. PAI, H. L. & PHILLIPS, C. R. Use of the thin dielectric track detector as particle discriminator. *Rev. scient. Instrum.*, 48(2):61-3, 1977.
22. PRICE, P. B. & WALKER, R. M. A simple method of measuring low uranium concentrations in natural crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2:23-5, 1963.
23. REIN, J. E. & METZ, C. F. The application of isotope dilution mass spectrometry to the determination of uranium and plutonium in nuclear fuels. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel on . . . held in Vienna, 13-17 July, 1970*. Vienna, 1972. p.97-109. (Proceedings series).
24. RENNER, C.; LOURENÇO, A. P.; MAFRA, O. Y. *Makrofol as fission fragments detectors*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jan. 1974. (IEA-Pub-323).
25. RONA, E.; GILPATRICK, L. O.; JEFFREY, L. M. Uranium determination in sea water. *Trans. Am. geophys. Un.*, 36(6):697-701, 1956.

26. SANDRU, P. & DANIS, A. Determination of U and Th impurities in mica by fission track method in order to use this mineral as a detector of heavy particles. *Rev. roum. Phys.*, 16(1)95-103, 1971.
27. SCOTT, R. C. & BARCKER, F. B. Radium and uranium in ground water of the United States. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the second on . . . held in Geneva 1 September - 13 September 1958, V.2: Survey of raw material resources*. Geneva, 1958. p.153-7.
28. SILK, E. C. H. & BARNES, R. S. Examination of fission fragment tracks with an electron microscope. *Phil. Mag. Ser.*, 18(4)970-2, 1959.
29. SPENCE, R. The uranium content of sea-water. *Talanta*, 15:1307-9, 1968.
30. STONE, D. R. Identification of fission fragment tracks in Lexan after pre-irradiation to high doses of alpha-particles. *High Phys.*, 16:772-3, 1969.
31. WILSON, J. D.; WEBSTER, R. K.; MILNER, G. W. C.; BARNETT, G. A.; SMALES, A. A. A comparison of three methods of determining the concentration of uranium in sea water. *Analytica chim. Acta*, 23:505-14, 1960.



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 - Pinheiros
CEP 06608
01000 - São Paulo - SP

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