

# DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO A SECO DE REGISTRO DE TRAÇOS DE FISSÃO A SER EMPREGADO NA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM DIVERSOS TIPOS DE AMOSTRAS BIOLÓGICAS E AMBIENTAIS

Ione Makiko Yamazaki \* e Luiz Paulo Geraldo \*\*

\*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP  
Caixa Postal 11049  
05422-970, São Paulo, Brasil

\*\*Instituto de Pesquisas Científicas IPECI/UNISANTOS  
Rua Piauí, 58  
11065-420, Santos (SP), Brasil

## RESUMO

No presente trabalho, desenvolveu-se um método relativamente rápido e reprodutível para determinação de urânio, em níveis de ppb, a ser empregado no estudo de amostras biológicas e ambientais diversas. A técnica utilizada foi a do registro de traços de fissão em um plástico policarbonato, comercialmente conhecido como Makrofol KG (método a seco), em conjunto com um sistema automático de contagem constituído por uma câmara de descarga com eletrodos de mylar aluminizado. Alíquotas de 5 µl de soluções padrões, na forma de nitrato de uranila, com concentrações de U variando no intervalo entre 12 e  $50 \times 10^{-6}$  g/l, foram depositadas sobre o filme Makrofol KG, juntamente com uma gota (2 µl) de solução detergente (1%) Cyastat, (agente umectante), para redução da tensão superficial do conjunto. Durante a deposição, a gota foi cuidadosamente espalhada com o objetivo de se obter áreas de depósitos grandes, em torno de  $7 \text{cm}^2$ . Após a secagem (7 minutos) em uma lâmpada (250W), o depósito foi recoberto com uma película, extremamente fina ( $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ), de collodion (pyroxylin) para a fixação do material no filme. Conjuntos de até 12 destes filmes foram irradiados simultaneamente com nêutrons produzidos no reator nuclear de pesquisa IEA-R1 (2 MW) do IPEN-CNEN/SP. A curva de calibração resultante é apresentada juntamente com uma discussão dos erros envolvidos.

Keywords: fission track, uranium, dry-method

## I. INTRODUÇÃO

Devido ao aumento das atenções ao risco potencial de exposição à radiação proveniente de radionuclídeos naturais, a presença de urânio em solos, águas, plantas e animais, tem sido estudada intensivamente na literatura. [1, 2, 3, 4]. Em rochas fosfáticas, por exemplo, o urânio aparece normalmente, como um importante constituinte elementar (ppm). Estas rochas são usualmente empregadas na produção de fertilizantes e rações para animais e os resultados experimentais divulgados na literatura têm mostrado relativamente altas concentrações de urânio nestes materiais, variando no intervalo entre 11 a 70 ppm [5]. Com a aplicação contínua destes fertilizantes na agricultura, uma certa quantidade de minerais é absorvida pelas plantas e animais e assim, o urânio passa a ser também um elemento constituinte da dieta alimentar humana. Isto é um fato preocupante pois a ingestão diária de urânio através do alimento e/ou da água, pode ser considerada como um tipo de ingestão crônica. Assim, a investigação da transferência de urânio dos fertilizantes para as plantas, animais, águas e

em seres humanos é particularmente importante pois o processo pode resultar em diferentes taxas de doses para diversos órgãos internos do corpo humano. Alguns dos mais significativos efeitos nocivos dos radionuclídeos no corpo humano são a indução de câncer nos pulmões e sistema gastrointestinal bem como danos nos órgãos genéticos, fígado e rins [1, 4].

Com o objetivo de estudar os processos de transferência de urânio nos diversos níveis tróficos da cadeia alimentar, desenvolveu-se neste trabalho um método, utilizando a técnica do registro de traços de fissão, a ser empregado na determinação de urânio em vários tipos de amostras biológicas e ambientais.

## II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No presente trabalho foi utilizada a técnica do registro de traços de fissão em um plástico policarbonato, comercialmente conhecido como Makrofol KG (10 µm de espessura), em conjunto com um sistema automático de

contagem constituído por uma câmara de descarga com eletrodos de mylar aluminizado.

O método utilizado, conhecido como método a seco (dry-method), consistiu em depositar sobre o filme de Makrofol KG, alíquotas de 5 µl de soluções padrões na forma de nitrato de uranila, com concentrações de urânio variando no intervalo entre 12 e 50 µg/l, juntamente com uma gota de 2 µl de solução detergente (1%) Cyastat, com o objetivo de se reduzir a tensão superficial. O conjunto foi espalhado, utilizando a própria micropipeta de deposição, de forma a se conseguir uma área de depósito grande, em torno de 7 cm<sup>2</sup>. Após a secagem, por um período de 7 minutos em uma lâmpada Osram 250W, Coatherm, o depósito de resíduos não voláteis nos detetores plásticos foi coberto com uma película, extremamente fina, com espessura da ordem de 20 microgramas/cm<sup>2</sup>, de collodion (pyroxylin, éter, álcool) para a fixação da amostra no filme. No final, os filmes plásticos foram empilhados, enrolados e fixados por um anel plástico de forma a permitir o alojamento do conjunto dentro de um cilindro de alumínio (coelho) com dimensões aproximadas de 2 cm de diâmetro por 7 cm de altura (vide Fig. 1), usualmente empregado para irradiações no reator nuclear de pesquisa 2 MW IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP.



Figura 1. Coelho de Alumínio de Irradiação e Conjunto de Filmes Plásticos

Conjuntos de até 09 amostras padrões juntamente com 03 brancos, que consistiram de depósitos contendo HNO<sub>3</sub> (2%), detergente Cyastat e a película de collodion, foram irradiados, simultaneamente, num fluxo de nêutrons térmicos da ordem de 10<sup>13</sup> n/cm<sup>2</sup>.s por um período de 3 minutos, a fim de induzir a fissão nuclear nos núcleos de <sup>235</sup>U presentes nas amostras padrões de nitrato de uranila. Os 12 depósitos sobrepostos foram separados entre si por 3 folhas de Makrofol KG (30 µm de espessura total) com o propósito de evitar a influência dos fragmentos de fissão de um depósito sobre o outro. Esta espessura é muito maior que o alcance de 20 µm previsto para os fragmentos de fissão no Makrofol KG [6]. Um total de 12 irradiações

foram efetuadas com o objetivo de se verificar a reprodutibilidade de todo o procedimento experimental.

Após as irradiações, os filmes foram revelados quimicamente numa solução 35% (em peso) de KOH a uma temperatura de 60°C durante 12 minutos. Em seguida os detectores foram colocados numa câmara de descarga automática para a contagem do número total de traços produzidos pelos fragmentos de fissão. Neste sistema, o Makrofol KG é colocado entre dois eletrodos de mylar aluminizado funcionando como um dielétrico. Inicialmente é aplicada uma descarga de 1300 V na área total do depósito para que todos os orifícios formados pelos fragmentos de fissão sejam completamente rompidos. Em seguida, é realizada a contagem dos traços de fissão em um contador eletrônico (scaler), aplicando-se uma voltagem de 550V entre os eletrodos [7].

Na Fig. 2 é apresentada como ilustração uma fotografia do depósito obtido no Makrofol KG, após a contagem dos traços de fissão na câmara de descarga.

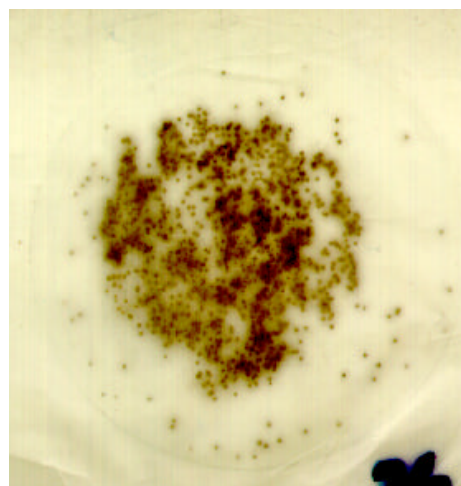


Figura 2. Vista do Depósito de uma Amostra Padrão de Nitrato de Uranila no Makrofol KG após a Contagem na Câmara de Descarga

### III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva de calibração resultante obtida neste trabalho é apresentada na Fig. 3. Os pontos experimentais correspondem a média ponderada obtida entre 5 medidas independentes realizadas para cada amostra padrão de urânio.

As incertezas nos pontos experimentais das 5 medidas, foram calculadas levando-se em consideração apenas a composição da flutuação estatística nas contagens obtidas para 3 depósitos distintos de cada solução padrão e para 3 brancos, irradiados simultaneamente no mesmo coelho. Para cada uma das amostras padrões e branco, foram realizadas 3 contagens na câmara de descarga. A linha sólida apresentada na figura 3 representa o resultado

do ajuste por mínimos quadrados efetuado aos pontos experimentais da reta

$y = a + bx$  e os coeficientes obtidos foram  $a = -20,1 \pm 23,6$  e  $b = 40,5 \pm 0,6$ . Com a presente curva de calibração, seria possível determinar, facilmente, concentrações de urânio no intervalo de 17 à 70 ppm, utilizando da ordem de 35 mg de amostra biológica ou ambiental em 50 ml de solução de  $\text{HNO}_3$  (2%). Este intervalo de teores de urânio é o usualmente encontrado em amostras de fertilizantes[5]. Entretanto, valores de concentrações acima ou abaixo deste intervalo poderiam ser determinados utilizando, respectivamente, massas menores ou maiores de material. O limite mínimo de detecção, referente à concentração de urânio no branco, é de aproximadamente  $0,80 \mu\text{g/l}$ . Este valor corresponderia à um teor de urânio na região de ppb, dependendo da quantidade de amostra a ser analisada.

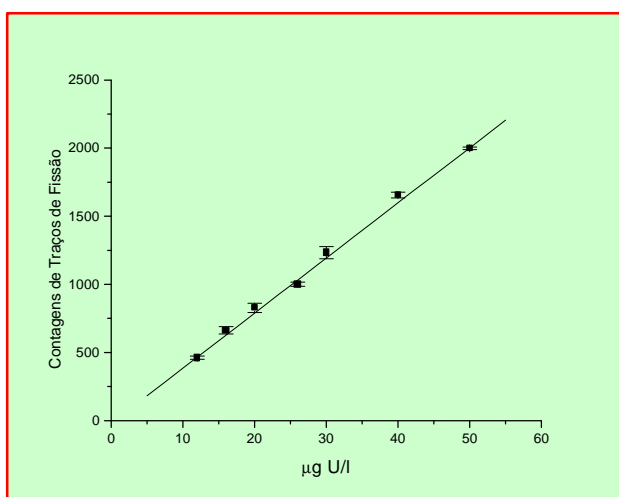


Figura 3. Curva de Calibração Contagem de Traços de Fissão versus Concentração de Urânio

Como pode ser visto, o método desenvolvido neste trabalho, mostrou ser reprodutível, relativamente rápido e pode ser aplicado para determinação de urânio em quaisquer amostras secas, preparadas na forma de soluções de nitrato de urânio.

O método a seco escolhido, em conjunto com um sistema de contagem em uma câmara de descarga automática, apresentam algumas vantagens em comparação com outros métodos a seco, que empregam microscópio ópticos para a contagem dos traços de fissão [1,2,3]. As contagens efetuadas na câmara de descarga abrangem todo o depósito, são rápidas (áreas de depósito em torno de  $7 \text{ cm}^2$  são contadas em tempos de alguns segundos) e muito reprodutíveis, em torno de 0,2% [7]. O inconveniente é que o sistema está limitado a contagens inferiores à 1100 traços/ $\text{cm}^2$  em virtude da sobreposição das áreas evaporadas no mylar aluminizado. No caso do emprego de microscópios ópticos, a área de contagem é extremamente pequena e geralmente, não se analisa toda a área de depósito da amostra. É fundamental, portanto, que o depósito neste caso seja homogêneo e esta condição é muito difícil de se conseguir na prática. Além disso, a contagem

dos traços em um microscópio óptico é muito mais cansativa e demorada.

O método do registro de traço de fissão a seco proposto neste trabalho, para estudo de amostras biológicas e ambientais, é mais uma ferramenta opcional para análise de urânio além das técnicas usuais como: espectrometria de massa[8], espectrometria alfa[9], fluorimetria[10], análise por ativação neutrônica[1], espectrofotometria UV-vis com arsenazo III[11], fluorescência de Raios-X[12] etc. As principais vantagens a serem destacadas na presente técnica são: limite mínimo de detecção na região de ppb, baixo custo operacional, desde que haja um reator nuclear disponível para as irradiações das amostras e simplicidade da instrumentação.

## REFERÊNCIAS

- [1] Qureshi, A. A., Khatak, N. U., Sardar, M., Tufail, M., Akram, M., Iqbal, T. and Khan, H.A., **Determination of Uranium Contents in Rock Samples from Kakul Phosphate Deposit, Abbotabad (Pakistan), Using Fission-Track Technique**, Radiation Measurements, vol. 34, p.355-359, 2001
- [2] Singh, A. K., Kumar, A., Jojo, P. J. and Prasad, R., **Microanalyses of Uranium in Indian Soil Samples Using Solid State Nuclear Track Detection Technique**, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 238, p. 21-24, 1998
- [3] Singh P., Rana, N. P. S., Azam A., Naqvi, A. H. and Srivastava, D. S., **Levels of Uranium in Waters from Some Indian Cities Determined by Fission Track Analysis**, Radiation Measurements, vol. 26, No. 5, p. 683-687, 1996
- [4] Linsley, G., **Radiation & the Environment: Assessing Effects on Plants and Animals**, IAEA BULLETIN, 39/1/1997, p. 17-20, 1997
- [5] En, Z., Jumaev, N. and Usmanova, M. M., **Application of Fission Track Detection Technique for Determination of Uranium in Liquids**, Radiation Measurements, vol. 25, p.389-390, 1995.
- [6] Tripier, J., Remy, G., Ralarosy, J., Debeauvais, M., Stein, R. and Huss, D., **Range and Energy Loss Rate for Heavy Ions in Makrofol and Cellulose Nitrate**, Nuclear Instruments and Methods, vol. 115, p. 29-46, 1974
- [7] Geraldo, L.P., Cesar, M.F., Mafra, O. Y. and Tanaka E.M. **Determination of uranium concentration in water samples by the fission track registration technique**, Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry vol. 49, p.115-126, 1979
- [8] Buchmann, J. H., Sarkis, J.E.S. and Rodrigues, C., **Determination of metals in plant samples by using a sector field inductively coupled plasma mass**

**spectrometer**, The Science of the Total Environment, vol. 263, p. 221-229, 2000

[9] Vargas, M.J., Tomé, F.V., Sánchez, A. M., Vázquez, M.T.C. and Murillo, J.L.G., **Distribution of uranium and thorium in sediments and plants from a granitic fluvial area**, Applied Radiation Isotopes, vol. 48, p. 1137-1143, 1997

[10] Ramdoss, K., Amma, B.G., Umashankar, V. and Rangaswamy, R., **Cold dissolution method for the determination of uranium in various geological materials at trace levels by laser fluorimetry**, Talanta, vol. 44, p. 1095-1098, 1997

[11] Rohwer, H., Rheeder, N. and Hosten, E., **Interactions of uranium and thorium with arsenazo III in an aqueous medium**, Analytica Chimica Acta, vol. 341, p. 263-268, 1997

[12] Carvalho, M.S., Domingues, M.L.F., Mantovano, J.L. and Filho, E.Q.S., **Uranium determination at ppb levels by X-ray fluorescence after its preconcentration on polyurethane foam**. Spectrochimica Acta Part B, vol. 53, p. 1945-1949, 1998

#### ABSTRACT

In the present work, it was developed a relatively quick and reproducible method for the determination of uranium content, in the ppb level, to be employed in the study of several biological and environmental samples. The technique employed was the fission-track registration in a polycarbonate plastic sheet, commercially known as Makrofol KG (dry-method), together with an automatic discharge chamber system for fission-track counting, using as electrode an aluminized Mylar foil. 5 $\mu$ l droplet of the standard sample solutions, in the form of uranyl nitrate, with U concentrations ranging from 12x10<sup>-6</sup> to 50x10<sup>-6</sup>g/l, were deposited on Makrofol KG plastic foils, together with 2 $\mu$ l of a 1% cyastat solution (wetting agent), in order to reduce the droplet surface tension. During the deposition, the whole droplet was carefully scattered in such way that large deposit areas, around 7cm<sup>2</sup> were obtained. After evaporation (7 minutes) under a bulb lamp (250 W), the samples were covered by an extremely thin layer (20  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>) of collodion (pyroxylin) in order to fix the dried deposits on the plastic foils. Sets of 12 piled up samples were simultaneously irradiated with neutrons produced by the IPEN IEA-R1 reactor, a 2 MW pool type research reactor. The calibration curve obtained is presented with a discussion of the experimental uncertainties involved.