

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA

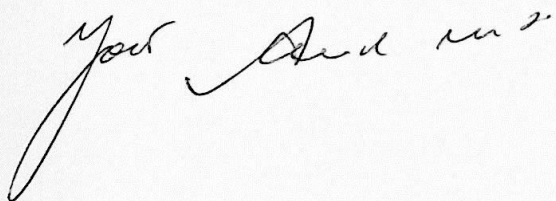
INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 4037 Ex. 1

PROJETO, CONSTRUÇÃO, TESTE E APLICAÇÃO DE  
UM CONTADOR DE TRAÇOS DE FISSÃO  
AUTOMÁTICO PARA AMOSTRAS BIOLÓGICAS.

JOSÉ WILSON PEREIRA FILHO  
ORIENTADOR: JOÃO DIAS DE TOLEDO ARRUDA NETO



Dissertação apresentada ao Instituto de  
Física da Universidade de São Paulo para a  
obtenção do Título de Mestre em Ciência.

**Banca examinadora:**

**Prof. Dr. João Dias de Toledo Arruda Neto – IFUSP**

**Prof. Dr. Alvaro Vannucci - IFUSP**

**Prof. Dr. Fermin de C. Garcia Velasco - UESC**

SÃO PAULO

2004



Prof. Armando Corbani Ferraz  
Presidente da Comissão de Pós Graduação

**FICHA CATALOGRÁFICA**  
**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação**  
**do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Pereira Filho, José Wilson

Projeto, Construção, Teste e Aplicação de um Contador de Traços de Fissão Automático para Amostras Biológicas. São Paulo, 2004.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo  
Instituto de Física - Depto. de Física Experimental

Orientador: Prof. Dr. João Dias de T. Arruda Neto  
Área de Concentração: Física

Unitermos:

1. Makofol-KG;
2. Contador Automático;
3. Traços Fissão;
4. SSNTD;
5. Urânio.

USP/IF/SBI-028/2004

SBI-IFUSP



305M810T4037



**“ De onde apreende todos os materiais da razão e do conhecimento?  
A isso respondo, numa palavra, da experiência.”  
(Locke)**

Agradecimentos

Prof. Dr. João Elias de Toledo Arruda Neto por seu apoio, dedicação e estímulo na construção deste trabalho.

Prof. Dr. Cassiano P. Faria pela amizade e apoio na elaboração e construção do sistema bibliográfico.

Prof. Dr. Álvaro Freire pelas importantes discussões e pela amizade.

Prof. Drs. Cláudio Lombardi pelo apoio.

Rosely Sanches pela paciência e colaboração oferecidas na elaboração deste trabalho.

Leite Eduardo por sugestões e comentários e todos os funcionários deste trabalho.

Cláudia T. C. pela paciência, compreensão e apoio incondicional, que está presente em tudo este trabalho.

Elisav. R. Leite por sugestões e comentários oferecidos.

RAP (IFUSP) pela amizade e importantes discussões.

Ana Costari pelo amizade e compreensão durante os anos de minha formação.

IFEN pelas instalações cedidas e apoio técnico.

IFUSP pelo apoio administrativo e pela oportunidade de realizar este trabalho.

LAI pelas instalações cedidas.

CAPES pelo apoio financeiro.

À minha esposa  
Cláudia

Por ser a minha família, minha de Cláudia e minha sobrinha Ana,  
compreensão, apoio e momentos alegres.

João Wilson



## **Agradecimentos**

**Prof. Dr. João Dias de Toledo Arruda Neto** por seu apoio, dedicação e incentivo na orientação deste trabalho.

**Prof. Dr. Lázaro E. Perez** pela amizade e apoio na elaboração e construção do sistema hidropônico.

**Prof. Dr. Airton Deppmam** pelas importantes discussões e pela amizade.

**Prof. Dra Cibele Zamboni** pelo apoio.

**Renato Semmler** pela amizade e colaboração efetiva para a realização deste trabalho.

**Tulio Eduardo Rodriguez** pela amizade e apoio em todos os momentos deste trabalho.

**Cláudia T. Cavalcanti Pereira**, companheira inseparável, por estar presente em mais esta etapa de minha vida.

**Eliana R. Lima Theodoro (IFUSP)** pela amizade e colaboração.

**Rita (IFUSP)** pelo apoio e importantes discussões.

**Ana Cestari** pela amizade e compreensão durante estes anos de minha formação.

**IPEN** pelas instalações cedidas e apoio técnico.

**IFUSP** pelo apoio administrativo e pela oportunidade de realizar este trabalho.

**LAL** pelas instalações cedidas.

**CAPES** pelo suporte financeiro.

Por fim, a minha família, minha tia Cacilda e minha sobrinha Amanda pela compreensão, apoio e momentos alegres.

José Wilson

## Resumo

Neste trabalho projetou-se e construiu-se um contador automático para se determinar a quantidade de urânio em materiais biológicos utilizando a técnica de registro de traços de fissão. Esse instrumento é constituído por três módulos: (1) fonte de alta tensão, (2) *scaler* (3) circuito de descarga. O sistema é de fácil operação, permitindo realizar contagens de traços de fissão em *Makrofol* em minutos.

A calibração foi determinada através da irradiação de alvos padrão de urânio, utilizando nêutrons no reator IEA-R1 do IPEN e depois revelados em solução básica de KOH 6,25M. A contagem foi feita em duas etapas. Primeiro é dada uma descarga de 1300 Volts para o rompimento dos traços e depois é feita a contagem com uma tensão de 650 Volts. Obteve-se duas curvas de calibração: uma com uma fonte de Califórnio e outra com padrões de urânio que variavam de 1 a 11 ppb.

Para verificar a aplicabilidade da técnica com material biológico projetou-se um sistema hidropônico onde tomateiros receberam nutrientes dopados com nitrato de urânio. As amostras de fruto, flor, caule e raiz foram colhidas durante um período de 68 dias semanalmente, incineradas e dissolvidas em ácido nítrico 2%. Após 68 dias constatou-se um acúmulo de urânio no fruto e no caule de 0,4% e 5,7% respectivamente em relação à concentração encontrada na raiz.

O método mostrou-se bastante adequado para o estudo de radionuclídeos em amostras biológicas com tempos de operação muito inferiores ao da técnica de microscopia ótica.



## Abstract

We have developed an automatic counter of fission traces for the measurement of uranium content in biological materials, based on the fission track technique. This device is constituted by the 3 following modules: (1) high-voltage source, (2) scaler and (3) discharging circuit. The system is easy operating, allowing the counting of fission tracks in Makrofol foils in times of the order of minutes.

The calibration was performed through the irradiation of uranium standard targets, using the neutron beam of IEA-R1 IPEN reactor and etched in basic solutions of KOH 6,25M. The scan was done in two phases. In the first scan the voltage was raised to 1300 Volts in order to open the fragments, and after the scan the voltage raised again to 650 Volts. Two calibration curves were obtained: one using a californium source and another using uranium standards between 1 and 11 ppb.

A hydroponic system was designed to test the applicability of the technique with biological samples, where tomatoes received nutrients doped with uranium nitrate. The fruit, flower, stem and root were picked up weekly during a period of 68 days, incinerated and dissolved in 2% nitric acid. After 68 days the uranium present in fruit and stem was 0.4% and 5.7% of the uranium concentration found within the root, respectively.

The method has proved to be very adequate to the study of trace radionuclides in biological samples, and in handling times much lower than the optical microscopy technique.

# Índice

<b>1. Introdução</b>	1
1.1) Características Gerais.....	2
1.2) Necessidade de estudar a biocinética e a distribuição de Urânio em seres vivos: animais e vegetais.....	3
1.3) Como é estudado?.....	6
<b>2. Materiais e Métodos</b>	8
2.1) Condições Gerais para desenvolver a técnica e o equipamento utilizado na detecção de Urânio em amostras biológicas.....	8
2.2) Procedimentos específicos:	10
2.2.1) Projetar, construir, instalar e testar um Contador automático de traços de fissão .....	10
2.2.2) Viabilidade e vantagens do aparelho em experimentos realizados com animais e vegetais.....	11
<b>3. Técnica de detecção de urânio em material biológico</b>	12
3.1) Reação (n,f) com microscopia óptica.....	17
3.2) Reação (n,f) com contador automático.....	18
3.3) Reação (n, $\gamma$ ) com GeLi.....	19
<b>4. Projeto e construção do contador automático</b>	22
4.1) Descrição.....	22
4.2) Calibração com a fonte de califórnio .....	24
4.2.1) Resultados.....	27
4.3) Calibração com padrões de urânio	28
4.3.1) Preparação dos padrões.....	28
4.3.1.1) Preparação de padrões 1mg/L e 10mg/L a partir da solução de 1g/L de urânio em ácido nítrico 2% .....	31
4.3.2) Confecção dos alvos e teste do alcance dos fragmentos em Makrofol KG.....	32



4.3.3) Irradiação.....	34
4.3.4) Revelação e evolução dos traços em função do "background"....	37
4.3.5) Determinação da melhor tensão de ruptura e varredura.....	39
4.3.6) Resultados.....	42
<b>5. Determinação da distribuição de urânio em microtomates</b>	<b>44</b>
5.1) Descrição do experimento.....	44
5.2) Resultados.....	48
<b>6. Conclusões</b>	<b>55</b>

**Anexos**

**Bibliografia**

## Lista de tabelas

- 1 Fosfato bicálcico: Quantidade de urânio em ppm a suas correspondentes atividades.....5
- 2 Variação da contagem em função do tempo de exposição do Makrofol KG à fonte de  $^{252}\text{Cf}$ . Os resultados evidenciam o bom funcionamento do contador, como pode ser visto na figura 10. Os erros estatísticos de cada medida estão entre parênteses .....27
- 3 Resultados obtidos com os mesmos padrões em diferentes situações. A coluna 3 apresenta os traços contados quando os nêutrons térmicos são atenuados em cádmio.....34
- 4 Resultados obtidos com padrões de urânio com um baixo fluxo de nêutrons .....36
- 5 Evolução do número de traços em função do tempo de revelação em KOH a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  .....38
- 6 Resultados obtidos variando-se a tensão de contagem em um mesmo alvo.....41
- 7 Resultados da irradiação de vários detectores (*Makrofol* KG) com padrões de urânio.....42
- 8 Solução Nutritiva de Hoagland usada em Hidroponia. O FeEDTA é uma solução que contém ferro .....46
- 9 Quantidades usadas de sulfato de ferro hidratado e  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ .....46
- 10 Períodos de coleta e respectivas decisões. Os períodos de coletas têm como referência o dia do transplante. O tempo total do experimento foi 92 dias .....47



## Lista de figuras

- 1 Danos como função da energia da partícula incidente. Há um valor crítico abaixo do qual traços não são formados.....6
- 2 Rendimentos nos produtos da cadeia de fissão do  $^{235}\text{U}$  em função do número de massa .....12
- 3 Evolução geométrica do traço durante a revelação. A partir da profundidade de  $L_T$  o traço passa a apresentar uma forma abaulada.....13
- 4 Ângulo de incidência limite para a detecção do traço.....14
- 5 Deslocamento dos átomos devido à repulsão coulombiana provocada pela ionização resultante da incidência de um fragmento.....14
- 6 Circuito de descarga. O Mylar forma com o Makrofol um capacitor que é carregado pela fonte de alta tensão juntamente com o capacitor de 100 pF através de  $R = 470 \text{ K}\Omega$ . Quando o potencial sobre o Mylar for suficiente para romper o dielétrico (*Makrofol*), uma descarga elétrica é produzida fazendo o capacitor de 100pF descarregar-se através do traço no *Makrofol* criando pulsos de tensão negativos no resistor de saída.....22
- 7 Variação da contagem em função da tensão de *scan* em volts.....25
- 8 Makrofol Kg com traços oriundos da colisão com os fragmentos de fissão. Os pontos escuros originaram-se da “queima” do detector quando submetido a uma tensão de 1300 volts.....26
- 9 Mylar usado para contagem do detector acima. À esquerda temos as marcas provocadas pelas descargas provenientes de um potencial de 650 volts e a direita de 1300 volts.....26
- 10 Número de contagens em função do tempo de exposição em minutos, do *Makrofol* à fonte de Califónio. A grande diferença entre a meia vida do Califónio (2,645 anos) e o tempo do experimento (3 horas e 37 minutos) nos permite desconsiderá-la para efeito do ajuste .....28

11	Comparação dos traços devidos ao fundo da lavagem, com o BG e com os danos e imperfeições do Makrofol. O BG está representado pela linha vermelha; é encontrado quando irradiamos 20 $\mu\text{L}$ de ácido nítrico 2% com 10 $\mu\text{L}$ de detergente cyastat. A linha em azul representa os traços devidos aos danos de radiação e às imperfeições do próprio Makrofol; neste caso, o detector foi irradiado sem qualquer amostra sobre sua superfície. Os alvos foram irradiados por 3 minutos na posição EIRA 24B, prateleira 05 do reator IEA-R1 IPEN.....	29
12	Características do nitrato de urânio hexahidratado. O peso molecular de 1 mol do urânio hexahidratado ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) é 502,1 gramas e sua impureza chega a 0,1613%.....	30
13	Área de deposição da amostra.....	33
14	Contagem nos detectores em função da posição que cada detector ocupa. Na posição 6, temos o detector com a solução de urânio. Imediatamente na posição 7, colocamos outro detector sem padrão e assim sucessivamente nas posições 2,3,4,5,8 e 9. Os fragmentos à medida que atravessam os detectores são freados, e pela figura pode-se concluir que são necessários dois detectores para blindar os fragmentos de fissão. A elevada contagem no detector da posição 7 se deve ao fato deste estar em contato direto com a solução de urânio. As setas indicam o "background".....	33
15	Contagem em função do volume da solução irradiada.....	35
16	Contagem em função dos padrões de urânio.....	37
17	Diferentes traços.....	37
18	Evolução da contagem do BG em função do tempo de revelação em KOH.....	39
19	Variação do número de traços em função da tensão inicial de descarga. Na figura percebemos uma região entre as linhas tracejadas onde o número de traços é constante com a tensão de descarga.....	40



20	Contagem em função da tensão de "scan". A partir de 650 volts a contagem fica constante até 800 volts.....	41
21	Reta de calibração de um contador automático de traços para urânio em amostras biológicas. Na figura temos contagens em função da concentração de urânio em ppb.....	43
22	Microtomateiros em sistema hidropônico. O isopor tem a finalidade de sustentar as plantas e evitar a formação de algas no interior dos recipientes.....	44
23	Surgimento de frutos, indicados pelas setas vermelhas.....	44
24	Variação da concentração de urânio em frutos.....	49
25	Partes de uma flor de tomateiro e sua evolução até a formação de um fruto maduro.....	50
26	Variação da concentração em flores do tomateiro.....	51
27	Variação da concentração de urânio na raiz.....	52
28	Variação da concentração de urânio no caule medial.....	53

# Capítulo 1

## Introdução

Neste trabalho a detecção do urânio em materiais biológicos foi feita através da técnica SSNTD (*Solid State Nuclear Track Detector*) com o uso do detector Makrofol KG e um sistema automático de contagem.

A técnica está baseada no fato de certos materiais (plásticos, mica, cristais, etc) serem capazes de sofrer danos permanentes, em escala atômica, quando são submetidos à irradiação com íons pesados. Esses danos são identificados como traços que, após uma revelação química, podem ser ampliados e contados em sistemas automáticos, ou então através de um microscópio ótico.

As amostras são incineradas e dissolvidas em ácido nítrico. Uma alíquota é depositada sobre o detector que é irradiado com nêutrons para fissionar o urânio contido na amostra; os fragmentos de fissão produzidos, ao colidirem com o detector, produzem traços que são contados em um sistema automático.

A técnica tem como vantagem, a alta sensibilidade, podendo ser aplicada na determinação de baixas concentrações de urânio porque as massas relativamente grandes dos fragmentos de fissão apresentam uma eficiência de 100% no registro de traços e rapidez na contagem. Por outro lado, a necessidade de uma distribuição homogênea da amostra sobre o detector é uma desvantagem já que um sistema automático de contagens tem baixo limite de detecção de traços por  $\text{cm}^2$ . Essa limitação é devida às interferências que podem ocorrer quando os traços estão demasiadamente próximos, fazendo com que o contador não seja capaz de identificá-los distintamente, pois a faísca elétrica dada através do traço interferirá na contagem do outro.

Basicamente a técnica está dividida em quatro etapas: preparação da amostra, irradiação, revelação e contagem. Todas estas etapas estão discutidas neste trabalho.



## 1.1) Características Gerais

O urânio natural é uma mistura de três radionuclídeos ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ ) com respectivas abundâncias isotópicas de 0,0054%; 0,72% e 99,274%, e ocorre nos estados de valência  $2^+$ ,  $3^+$ ,  $4^+$ ,  $5^+$  e  $6^+$ ; sendo o urânio hexavalente associado com oxigênio,  $\text{UO}^{2+}$ , o íon mais encontrado na natureza.

Ele é um dos principais elementos radioativos emissores de partículas alfa encontrado em água, ar, solo, plantas e animais caracterizado pelo alto LET (*Linear Energy Transfer*), isto é, diferentemente da radiação gama, a radiação alfa transfere sua energia para o meio de forma linear. Apesar da baixa capacidade de penetração dessas partículas, por exemplo, são incapazes de atravessar uma folha de papel sulfite, o urânio ao ser ingerido passa a apresentar riscos radiobiológicos à saúde, pois a partícula alfa pode atingir o núcleo da célula causando dano em seu material genético.

A mobilidade do íon  $\text{UO}^{2+}$  é similar à mobilidade do cátion  $\text{Ca}^{2+}$ , fazendo com que os ossos constituam o “órgão alvo” de agregação do urânio.

Basicamente 95% do urânio ingerido é eliminado pelas fezes e urina; do restante, aproximadamente 66% é absorvido pelos ossos, 16% armazenado no fígado, 8% em rins e 10% em outros tecidos.

Na forma de nitrato de uranila o urânio é muito nefrotóxico. De fato, em um estudo com ratos Wistar alimentados com rações dopadas com nitrato de uranila, foram verificados danos nos rins dos animais alimentados com concentrações superiores a 20ppm [1]. Os animais apresentaram sangue oculto na urina, decorrente de alguma hemorragia interna nos rins. Isto levou a um aumento na absorção de urânio em diversos órgãos.

## 1.2) Necessidade de estudar biocinética e a distribuição de urânio em seres vivos: animais e vegetais

A investigação do mecanismo de transporte de substâncias radioativas através de diferentes caminhos ambientais e a pesquisa dos mecanismos de transferência pelos quais essas substâncias alcançam o ser humano, são de particular importância na proteção radiológica da população em geral.

Um dos caminhos no qual se tem interesse é o da transferência e distribuição de traços radioativos do meio ambiente para os humanos na seqüência: alimentação → animal → homem, envolvendo diretamente a dieta humana [1].

No entanto, não encontramos informações suficientes sobre a ingestão dos radionuclídeos naturais pelo ser humano, sobre sua expulsão, distribuição e retenção no corpo humano. Esses mecanismos estão relacionados com o estudo da biodistribuição dos radionuclídeos naturais e os aspectos fisiológicos, anatômicos e metabólicos de sua incorporação no organismo humano.

Avaliações da presença de radionuclídeos no ser humano e em seu meio ambiente servem como base para cálculos mais eficazes de doses. Modelos dosimétricos existentes, utilizados para a avaliação dessas doses, têm como base os dados experimentais obtidos em experiências com animais e extrapolados ao ser humano. Por isso, é importante concentrar estudos sobre a contaminação radiológica que se encontra no meio ambiente de maneira natural, que nos permitam fazer uma avaliação de sua transferência e distribuição na cadeia alimentar. Por exemplo, fazendo uma avaliação das doses de radionuclídeos que são absorvidos por plantas, transferidos aos animais via alimentação e incorporados ao ser humano através de seu sistema biológico durante a digestão.

Dentre os radionuclídeos, importantes para estimarmos as doses de radiação interna, temos o urânio um dos elementos tóxicos mais pesado encontrado no solo e nas plantas. Esse elemento é um dos principais precursores de radionuclídeos naturais emissores de partículas alfa.

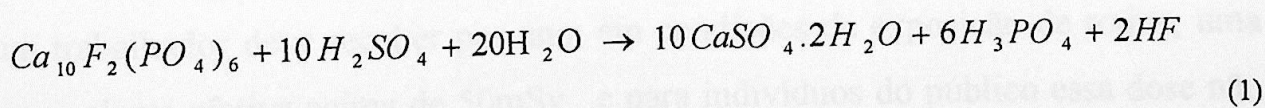


Agências de proteção ambiental têm proporcionado informações sobre a indução radioativa de câncer por isótopos emissores dessas partículas; isso porque podem provocar mutações gênicas e quebras em DNA, por ação direta ou indireta, através da formação de radicais livres ao interagirem, principalmente, com as moléculas de água. Esses radicais são altamente reativos, em decorrência da presença de átomos cuja última camada não apresenta o número de elétrons necessário para lhe conferir estabilidade. Estes radicais livres interagem quimicamente entre si produzindo uma outra molécula ou com moléculas que estejam próximas, danificando-as. Sabe-se que maior é a probabilidade de surgimento de câncer a partir de células irradiadas, pois a mutação é o primeiro passo do processo de cancerização e, quanto maior a dose absorvida pelo indivíduo, maior a probabilidade de se desenvolver a doença.

Sabe-se que o urânio se concentra em rochas de fosfato que são utilizadas de maneira extensiva como fonte de fósforo para fertilizantes e no complemento alimentício de animais [2]. Isso implica um risco adicional e direto, se levarmos em conta sua incorporação no ser humano através da cadeia alimentar.

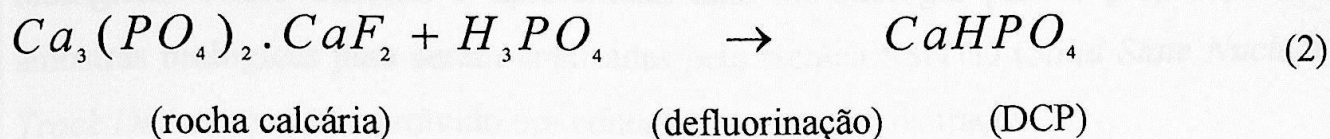
No Brasil, o cálcio utilizado como suplemento na alimentação de animais apresenta-se na forma de fosfato bicálcico (DCP), que é produzido na dissolução de rochas calcáreas com ácido fosfórico, e este contém urânio proveniente de rochas fosfáticas.

De fato, o ácido fosfórico é obtido a partir de rochas fosfáticas submetidas a ação do ácido sulfúrico. A reação resulta na produção de ácido fosfórico e sulfato de cálcio hidratado[2]:



Na reação anterior o  $^{226}Ra$  é precipitado com o sulfato de cálcio enquanto que o  $^{238}U$  e  $^{232}Th$  seguem o fósforo para o ácido fosfórico que será usado para manufaturar diversos fertilizantes.

Para isso, é necessário proceder-se à defluorinação para produzir o fosfato bicálcico, mas o processo de defluorinação deixa o fosfato bicálcico com quase todo o urânio[3]:



Arruda et al. investigaram a concentração de urânio em diversas marcas de fosfato bicálcico comercializadas no Brasil e usados como ração animal[3]. Os resultados apresentados pelo autor (Tabela 1) são preocupantes visto que a Organização Mundial da Saúde determina que a presença máxima de urânio em fertilizantes e complementos minerais não deve ultrapassar concentrações de 3 ppm.

Marcas DCP	U(ppm)	Atividade(Bq.Kg <sup>-1</sup> )
A	198,3	2444
B	174,7	2154
C	132,5	1633
D	84,6	1043
E	31,5	388
F	2,1	26

Tabela 1: Fosfato bicálcico: Quantidade de urânio em ppm e suas correspondentes atividades.

A Comissão Nacional de Energia Nuclear estipula limites anuais de dose equivalente efetiva para trabalhadores e indivíduos do público. Segundo a CNEN nenhum trabalhador deve receber por ano, em condições de exposição de rotina, uma dose equivalente efetiva acima de 50mSv, e para indivíduos do público essa dose não deve ser superior a 1mSv.



### 1.3) COMO É ESTUDADO?

Diversas são as técnicas usadas na determinação de urânio em materiais biológicos. Neste trabalho é apresentada uma metodologia para a preparação de amostras biológicas para serem analisadas pela técnica SSNTD (*Solid State Nuclear Track Detector*) e desenvolvido um contador automático de traços.

A técnica baseia-se no fato de que policarbonatos como o Makrofol KG são capazes de marcar traços provocados por fragmentos de fissão. Price e Walker em 1963 [4] mostraram a viabilidade de determinar urânio com detectores de traço, e Fleicher et al. [5] estabeleceram como critério para determinar se um traço é observável ou não, em um certo detector, o conceito de taxa crítica  $\left(\frac{dJ}{dx}\right)_c$  que considera somente a perda de energia por ionizações primárias.

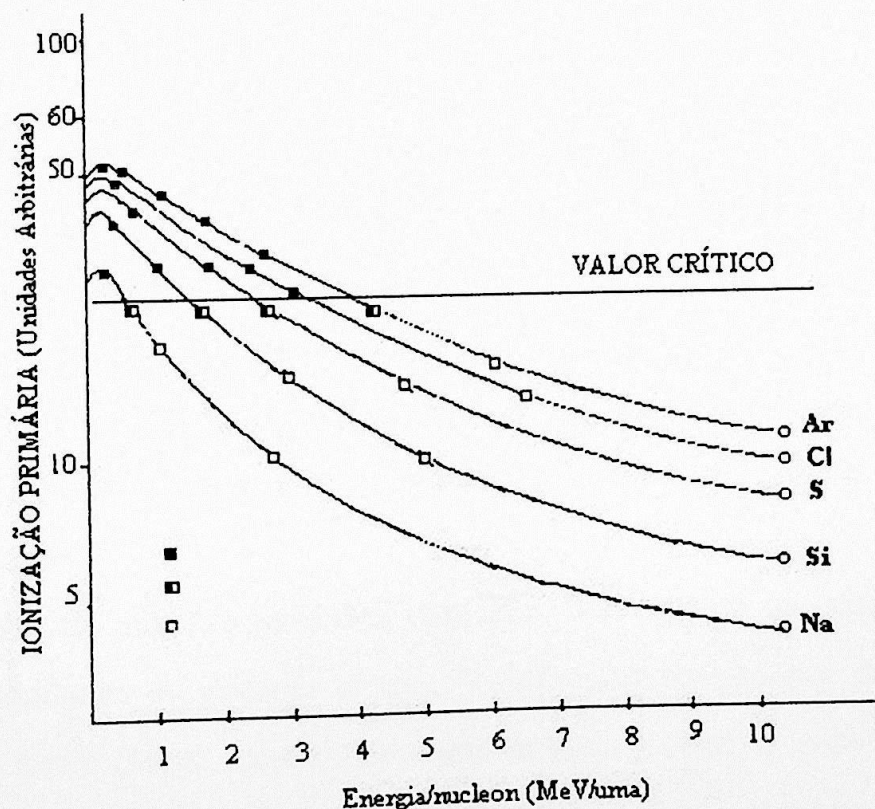


Figura 1: Danos como função da energia da partícula incidente. Há um valor crítico, abaixo do qual, traços não são formados.

O  $^{235}\text{U}$  é um elemento físsil com alta secção de choque para nêutrons térmicos, 582,6 barns e, quando irradiado, a energia de ligação do nêutron é suficiente para ultrapassar a barreira de fissão provocando, na maioria das vezes, o rompimento do núcleo em dois fragmentos.

Ao colidirem com o detector esses fragmentos provocam danos (traços) que são ampliados com uma revelação química em KOH 6,25M [6].

Os traços nos detectores podem ser contados em um contador automático, ou então em um microscópio óptico.

O propósito deste trabalho consiste em desenvolver a técnica de detecção de urânio em materiais biológicos por registro de traços de fragmentos de fissão utilizando detectores plásticos do tipo *Makrofol* KG e um sistema automático de contagem de traços, bem como, demonstrar as potencialidades da técnica em um experimento hidropônico.



## Capítulo 2

### Materiais e Métodos

#### 2.1) Condições Gerais para desenvolver a técnica e o equipamento utilizado na detecção de Urânio em amostras biológicas.

A técnica de detecção de urânio em amostras biológicas exige uma preparação química preliminar que possibilite a quantificação do urânio presente na mesma. Alguns parâmetros precisam ser determinados para o bom funcionamento da técnica, desde a preparação das amostras até a contagem a ser feita pelo detector.

Como parâmetros de preparação química das amostras temos:

- Temperatura de incineração. Neste trabalho a temperatura de incineração foi de 900 °C.
- Concentração e volume do ácido nítrico usado para dissolução. A amostra precisa ser dissolvida em ácido nítrico 2% para haver formação do nitrato de uranila a partir do urânio presente na amostra. A solução ácida é usada porque evita a formação de coloides e a adsorção do urânio pelas paredes dos recipientes [7]. O volume de ácido foi padronizado em 10 mL para todas as amostras.

Os parâmetros referentes à preparação dos alvos, que foram otimizados estão listados a seguir:

- Volume de amostra usado na detecção, dependendo da concentração, foi da ordem de unidades ou dezenas de  $\mu\text{L}$ . Volumes muito grandes de solução podiam provocar a formação de “anéis” ao redor da região onde a amostra fora espalhada provocando a saturação do detector.
- Volume do detergente “*cyastat*” foi da ordem de unidades de  $\mu\text{L}$ . Sem o uso do detergente era impossível espalhar a amostra sobre o detector.

- Área de deposição era de aproximadamente  $9 \text{ cm}^2$ . O tamanho do detector é limitado pelo tamanho do recipiente usado durante a irradiação. Há uma densidade de traços limite,  $1100 \text{ traços/cm}^2$ , [8] a partir do qual o contador não foi capaz de diferenciá-los, portanto, a área utilizada nos permitiu uma contagem de até 10.000 traços.

Como parâmetros de irradiação destacamos:

- Tempo de irradiação. A exposição do detector à irradiação no reator foi de 3 minutos. Períodos de exposição muito elevados podiam danificar o detector.
- Relação entre nêutrons térmicos e rápidos. A posição para irradiação escolhida no reator foi aquela onde tivéssemos um fluxo de nêutrons térmicos elevado e um baixo fluxo de nêutrons epitérmicos e rápidos, isso porque somente os nêutrons térmicos contribuem para a fissão do urânio, e qualquer outra irradiação só contribuiria para danificar o detector.

Como parâmetros para a revelação cito:

- Concentração de KOH. O uso de uma base forte se deve ao fato desta possuir uma velocidade de ataque muito maior `a região danificada quando comparada `a região não danificada. A concentração utilizada foi de 6,25M.
- Temperatura. Este é um fator muito sensível da técnica, pois variações de  $1^\circ\text{C}$  durante a revelação são suficientes para alterar o resultado. Para evitar esta interferência, utilizamos um banho termostaticado e revelamos simultaneamente todos os detectores. A temperatura de revelação era de  $60^\circ\text{C}$  [8,9].
- Tempo de revelação. Outro fator sensível da técnica é o tempo de revelação conforme pode ser visto na figura 18. Neste trabalho escolheu-se um período de 12 minutos porque períodos demasiadamente prolongados provocavam a contagem, além dos traços, de danos provocados pela irradiação.

Como parâmetros para contagem, cito:

- Tensão inicial de descarga. Essa descarga deve ser suficiente para romper os traços formados para que possam ser contados.



- Tensão de contagem dos traços. A melhor tensão de contagem está apresentada na figura 20. Esse parâmetro é de fundamental importância porque evita a contagem de um traço mais de uma vez.

No capítulo 4 está explicitado detalhadamente os procedimentos que foram usados na avaliação de alguns dos parâmetros anteriores.

## **2.2) Procedimentos específicos:**

### **2.2.1) Projetar, construir, instalar e testar um contador automático de traços de fissão**

Uma vez atingido por um fragmento, o detector é danificado permanentemente e é este dano que, após uma revelação química, será identificado como traço pelo sistema de contagem [10,11]. Como método de contagem usaremos um contador automático de traços, composto de uma fonte de alta tensão ajustável, um “*scaler*” e um circuito de descarga. A idéia consiste em transmitir através do traço uma faísca que possa ser detectada.

O circuito de descarga é bastante simples. O detector é colocado entre folhas de alumínio formando um capacitor; à medida que o potencial sobre este capacitor aumenta, descargas elétricas através dos traços ocorrerão criando um pulso de tensão que será transmitido ao “*scaler*”. O número de pulsos detectados corresponderá ao número de traços presentes no detector.

O sistema foi testado com uma fonte de califórnio  $^{252}\text{Cf}$ <sup>1</sup>. Diversos detectores foram irradiados e uma reta de calibração foi obtida comprovando o funcionamento do sistema. Os resultados estão apresentados no capítulo 4 deste trabalho.

---

<sup>1</sup> Fonte fornecida pelo IPEN. Atividade 477,92Bq em 27/04/93. Meia Vida 2,6450 anos.

### 2.2.2) Viabilidade e vantagens do aparelho em experimentos realizados com animais e vegetais.

A viabilidade do uso de detectores plásticos na detecção de traços de fragmentos de fissão foi demonstrada por Price e Walker em 1963, desde então, seu uso vem se intensificando em diversas aplicações, tais como: determinação de urânio em tabaco [12], sangue [13], água [14,15], vegetais [16] e ar [17].

Como vantagens do uso dos detectores plásticos podemos citar: a alta sensibilidade e eficiência na detecção de fragmentos de fissão, resistência a altos fluxos de nêutrons, estabilidade dos traços formados, resistência a temperatura, são isolantes e podem diferenciar várias partículas. Outra vantagem do uso de polímeros na detecção de urânio é, principalmente, a alta pureza que estes materiais possuem em relação a elementos físeis como tório e também o próprio urânio, o mesmo não ocorrendo com os detectores minerais (mica).

O uso do contador automático proporciona agilidade, pois em média leva-se aproximadamente 5 minutos para se fazer uma contagem, enquanto que a contagem visual com o uso de um microscópio ótico pode levar até vários dias. A praticidade e reprodutibilidade na obtenção dos resultados também são vantagens que este sistema proporciona.

Como limitação devemos destacar a resolução do sistema automático de contagens, pois caso tenhamos uma densidade de traços muito grande, isto é, traços muito próximos um do outro, a identificação de um traço poderá interferir na contagem de outro, saturando o sistema. A densidade limite de traços admitida em *Makrofol* KG está em torno de 1100 traços/cm<sup>2</sup>.



## Capítulo 3

### Técnica de detecção de urânio em material biológico

O material a ser analisado precisa ser incinerado e suas cinzas dissolvidas em 10mL de ácido nítrico 2%. Uma alíquota da solução formada é colocada sobre o detector e irradiada com nêutrons no reator IEA-R1 de pesquisas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

O nêutron por não possuir carga não sofre repulsão coulombiana e sua interação com a matéria se dá praticamente com o núcleo atômico. Essas reações podem ser de captura ou espalhamento. Quando a captura for pelo  $^{235}\text{U}$  o núcleo composto formado,  $^{236}\text{U}$ , decairá majoritariamente por fissão.

Na maioria das vezes a fissão do núcleo composto formado ocorre com a sua divisão em duas partes com números de massa ao redor de 95 e 140.

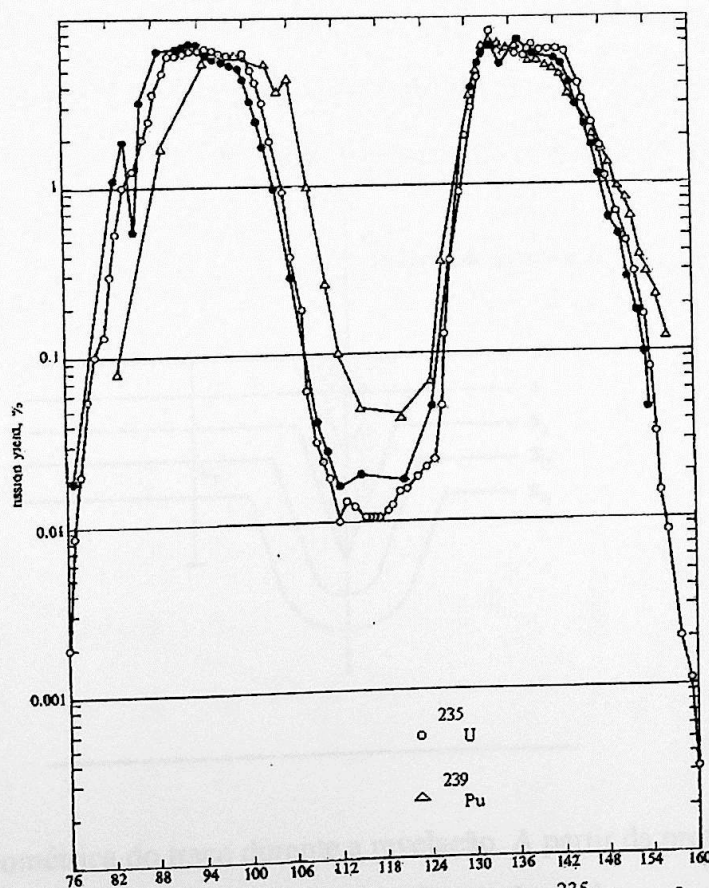
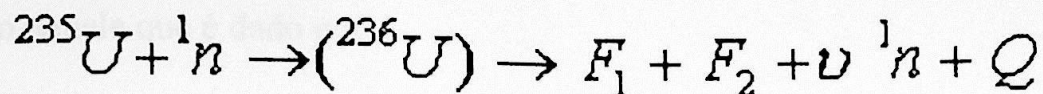


Figura 2: Rendimentos nos produtos da cadeia de fissão do  $^{235}\text{U}$  em função do número de massa

A reação de fissão do  $^{235}\text{U}$  é:



onde:  $F_1$  e  $F_2$  representam os fragmentos de fissão,

$\nu$  é aproximadamente 2,5, e

$Q$  é aproximadamente 200 MeV.

Os fragmentos de fissão do  $^{235}\text{U}$  marcam o detector plástico.

Depois de irradiados os detectores são revelados em uma solução de KOH por 12 minutos<sup>2</sup> para a ampliação dos traços, possibilitando serem contados ou por um contador automático ou no microscópio óptico. A região danificada passa a reagir mais rapidamente com a solução reveladora desenvolvendo-se segundo uma forma geométrica muito parecida com a do cone. O reagente, à medida que ataca a região danificada, vai desgastando o detector até que toda parede da cavidade não apresente mais danos por radiação. A partir daí, a velocidade de ataque do reagente dentro da cavidade formada e na superfície do detector passam a serem as mesmas [18].

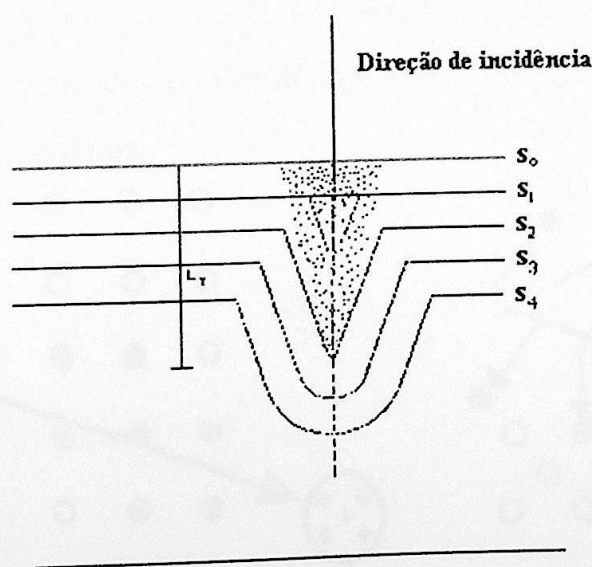


Figura 3: Evolução geométrica do traço durante a revelação. A partir da profundidade de  $L_T$  o traço passa a apresentar uma forma abaulada.

<sup>2</sup> O tempo de revelação depende do detector usado



Seja  $v_G$  a velocidade de ataque normal à superfície e  $v_t$  a velocidade de ataque à região danificada, Hencke e Benton [19] adotaram como ângulo limite para detecção aquele que é dado por:

$$\sin \theta = \frac{v_G}{v_t} \quad (3)$$

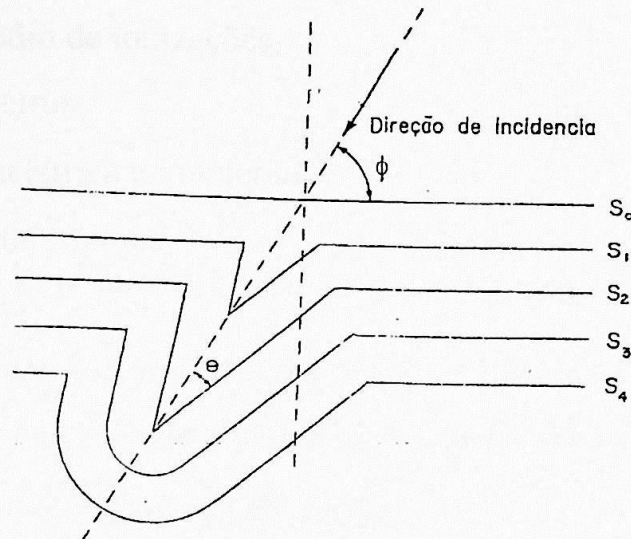


Figura 4: Ângulo de incidência limite para a detecção do traço.

Os traços formados pelos fragmentos no makrofol KG, por exemplo, ocorrem devido à ionização dos átomos do material detector [20]. Os átomos ionizados irão se deslocar devido à repulsão coulombiana para posições intersticiais, formando “vazios” nas posições iniciais.

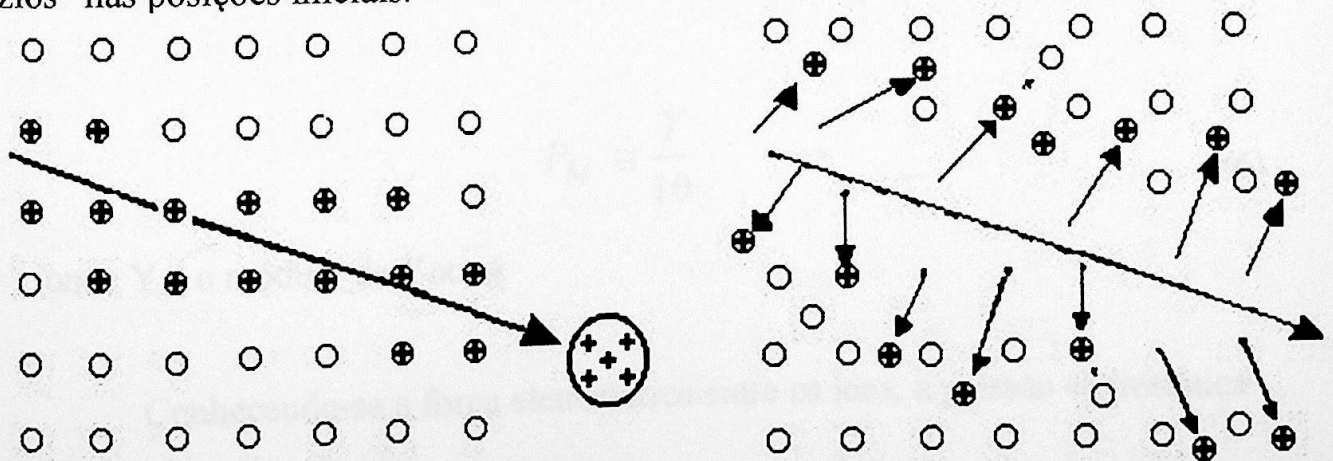


Figura 5: Deslocamento dos átomos devido à repulsão coulombiana, provocada pela ionização resultante da incidência de um fragmento.

A formação de traços ocorrerá quando a força coulombiana entre os átomos superar a força de ligação entre os mesmos. A força eletrostática entre os íons é dada por :

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

onde:  $n$  é o número médio de ionizações,

$e$  é a carga do elétron,

$\epsilon$  é a constante dielétrica do material, e

$a$  é a distância interatômica.

O detector deve possuir uma tensão mecânica inferior à pressão eletrostática devida às ionizações, como condição para a produção de traços. Isso porque os íons formados podem se recombinar, apagando o traço.

$$P_e = \frac{f}{a^2} = \frac{n^2 e^2}{\epsilon a^4} \quad (5)$$

A tensão mecânica ( $P_M$ ) do material é:

$$P_M \cong \frac{Y}{10} \quad (6)$$

onde  $Y$  é o módulo de Young

Conhecendo-se a força eletrostática entre os íons, a pressão eletrostática ( $P_e$ ) pode ser determinada por:



$$\frac{PM}{Pe_{(n=1)}} = \frac{Y\epsilon a^4}{10e^2}. \quad (7)$$

Sendo o coeficiente de relaxação

$$R = \frac{y\epsilon a^4}{10e^2}$$

A produção de traço ocorrerá se  $P_e > P_M$ , equivalendo a

$$n^2 > R, \quad (8)$$

O número total de traços (T) formados em um detector está diretamente relacionado com o número de fissões ( $N_f$ ) ocorridas na amostra. A constante de proporcionalidade (E) representa a eficiência de todo o sistema: detector, câmara de revelação e a câmara de contagem. Então,

$$T = E.N_f \quad (9)$$

Devido à grande diferença na seção de choque de captura de nêutron térmico entre  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ , praticamente somente o  $^{235}\text{U}$  sofrerá fissão. O número de fissões é dado por:

$$N_f = \frac{\theta A \sigma_f^{235} \Phi CV}{^{235}M} . t \quad (10)$$

onde:  $A$  é o número de Avogadro,

$^{235}M$  é a massa atômica do  $^{235}\text{U}$ ,

$\sigma_f^{235}$  é a seção de choque de fissão do  $^{235}\text{U}$ ,  $\sigma_f^{235} = 582,6$  barns,

$\Phi$  é o fluxo de nêutrons térmicos,

$t$  é o tempo de radiação,

$\theta$  é a porcentagem isotópica em massa do  $^{235}\text{U}$ ,  $\theta = 0,72\%$ ,

$C$  é a concentração da amostra, e

$V$  o volume da amostra irradiado.

Substituindo (10) em (9) [14]

$$T = E \frac{\theta \sigma_f^{235} A \Phi t}{^{235}M} C.V \quad (11)$$

A determinação do urânio em amostras desconhecidas é feita por comparações com um padrão [14]. Assim,

$$C_A = \frac{T_A}{T_P} C_P \quad (12)$$

onde:  $C_A$  é a concentração da amostra desconhecida,

$C_P$  é a concentração do padrão,

$T_A$  é o número de traços da amostra desconhecida, e

$T_P$  é o número de traços do padrão.

### 3.1) Reação (n,f) com microscopia ótica

Quando deseja-se medir ou verificar a distribuição de urânio em uma determinada área o detector comumente usado é o Makrofol E de  $200\mu\text{m}$  de espessura. Mas, para esta espessura os traços formados não podem ser avaliados em um sistema automático de contagem, sendo esta uma das desvantagens do uso este detector pois a contagem em um microscópio ótico pode levar dias. Por outro lado, o uso do Makrofol E tem como vantagem, em relação ao Makrofol KG, uma maior



capacidade de formação de traços por  $\text{cm}^2$ , permitindo uma determinação mais precisa quando se quer determinar a distribuição de urânio em uma seção transversal da amostra; como exemplo, a distribuição de urânio em ossos. Nas condições de nosso sistema automático, somente números de até aproximadamente 1100 traços/ $\text{cm}^2$  podem ser contados com o uso do Makrofol KG, enquanto que em contagens manuais com um microscópio ótico é possível contar 10 vezes mais.

Depois de irradiado o detector é revelado em solução 1M de hidróxido de potássio (KOH) a  $65^\circ\text{C}$  por 5 minutos.

Posteriormente os alvos são lidos em um microscópio ótico de projeção com lente de aumento 63 vezes que permite contar traços com varredura de campos com áreas de  $0,18 \times 0,18 \text{ mm}^2$ .

### **3.2) Reação (n,f) com contador automático**

Para que a contagem dos traços possa ser feita num contador automático é necessário a utilização de um detector com espessura que não pode ser maior que poucas dezenas de  $\mu\text{m}$ , pois no processo de determinação dos traços utilizam-se descargas elétricas que possam atravessá-los; seria preciso um potencial elétrico muito elevado para se conseguir uma descarga elétrica em detectores com centenas de  $\mu\text{m}$  como é o caso do Makrofol E, muito usado na determinação de urânio com microscopia ótica, como já foi mencionado antes. As descargas são contadas em um contador de pulsos.

O Makrofol usado neste experimento foi do tipo KG cuja espessura é de 10  $\mu\text{m}$ . A revelação química do detector foi feita a uma temperatura de  $60^\circ\text{C}$  em 6,25M de hidróxido de potássio (KOH) por 12 minutos.

### 3.3) Reação(n, $\gamma$ ) com GeLi

A técnica de ativação neutrônica se baseia no fato de um núcleo atômico ser capaz de absorver um nêutron pela ação da força nuclear forte, formando um núcleo composto. A energia do novo estado desta reação é dada por:

$$\Delta E = \Delta E_{Cn} + E_l \quad (13)$$

onde:  $E_l$  é a energia de ligação do nêutron e

$E_{cn}$  é a energia cinética do nêutron.

A equação (13) é válida quando a massa do nêutron é muito menor que a massa do núcleo em questão. Caso contrário, a energia do novo estado será:

$$E = E_{cn} \frac{M}{(M + m)} + E_l \quad (14)$$

onde:  $M$  é a massa do núcleo e

$m$  é a massa do nêutron.

Um nêutron pode interagir com a matéria de diferentes formas: dispersões elásticas, inelásticas e reação nuclear. Quando não há mudança do núcleo resultante e a energia cinética do sistema é conservada a dispersão é elástica, sendo considerada inelástica quando o sistema não conservar energia cinética, deixando o núcleo em um estado excitado. Se o núcleo decair emitindo uma partícula que não seja um nêutron, tem-se uma mudança do núcleo resultante e nesse caso dizemos ter ocorrido uma reação nuclear.



Existe um caso especial quando o resultado da captura do nêutron produz um isótopo do núcleo original e este decai emitindo um gama ( $\gamma$ ). Essa reação é muito utilizada em análise por ativação neutrônica e uma análise mais apurada é apresentada.

Suponha que um núcleo qualquer A absorva um nêutron produzindo um isótopo B.



O número de átomos ( $N$ ) do elemento B formados por unidade de tempo depende da secção de choque ( $\sigma$ ), do fluxo de nêutrons ( $\phi$ ), e do número de átomos ( $N_A$ ) do elemento A presentes na amostra. Então,

$$N = \sigma\phi N_A \quad (16)$$

Se o elemento B for radioativo, temos que desconsiderar os átomos que decaem ao mesmo tempo em que B é formado. Supondo  $\lambda$  como sendo a constante de decaimento, a velocidade de formação do elemento B dependerá do número de elementos B formados em (16) menos o número de elementos que decaíram.

$$\frac{dN_B}{dt} = \sigma\phi N_A - \lambda N_B \quad (17)$$

Esta equação diferencial é resolvida considerando, como condição inicial, a não existência de átomos radioativos no início do experimento, isto é, em  $t = 0$ ,  $N_B = 0$ . Resolvendo 17 e impondo a condição anterior tem-se:

$$N_B = \frac{\sigma\phi N_A}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (18)$$

onde  $N_B$  representa o número de átomos do elemento B formados no tempo  $t$ . A atividade  $A$  do elemento formado é determinada pela relação  $N_B\lambda$ .

$$A_t = \sigma\phi N_A (1 - e^{-\lambda t}) \quad (19)$$

O número de átomos estáveis  $N_A$  em uma amostra é determinado pela massa do elemento A presente na amostra, em gramas, e pela abundância isotópica  $\theta$  do isótopo que sofre a reação. Assim,

$$N_A = \frac{6,023 \times 10^{23} \cdot \theta \cdot C \cdot V}{M} \quad (20)$$

Onde:

$M$  é a massa atômica do elemento A,

$C$  é a concentração, e

$V$  é o volume da amostra.

A equação geral de ativação fica determinada substituindo a equação 20 na 19. A equação 21 representa a atividade imediatamente após o fim da irradiação de uma massa  $m = C \cdot V$  do elemento A.

$$A_t = \frac{6,023 \times 10^{23} \cdot \phi \cdot C \cdot V \cdot \theta \cdot \sigma (1 - e^{-t\lambda})}{M} \quad (21)$$

A técnica por ativação neutrônica apresenta a vantagem de proporcionar a detecção de vários elementos simultaneamente. Utilizando um detector de radiação gama tipo GeLi calibrado em energia pode-se identificar diversos elementos presentes na amostra, o que não ocorre com a detecção por traços.



## Capítulo 4

### Projeto e construção do contador automático

#### 4.1) Descrição

Para determinar o número total de traços registrados nos detectores de fissão, projetamos e construímos um contador automático composto de uma fonte ajustável de alta tensão, um módulo de contagem<sup>3</sup> e um circuito de descarga [8,21] que é apresentado na figura 6.

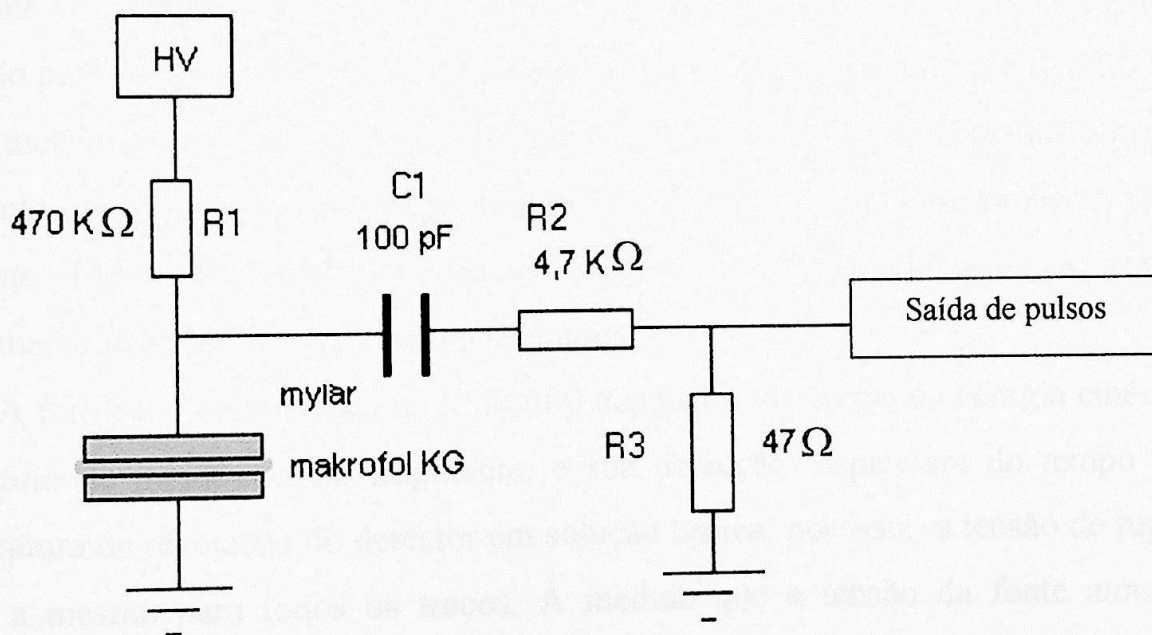


Figura 6: Circuito de descarga. O Mylar forma com o Makrofol um capacitor que é carregado pela fonte de alta tensão juntamente com o capacitor de 100 pF através de  $R = 470 \text{ K}\Omega$ . Quando o potencial sobre o Mylar for suficiente para romper o dielétrico (*Makrofol*), uma descarga elétrica é produzida fazendo o capacitor de 100pF descarregar-se através dos traços no *Makrofol* criando pulsos de tensão negativos no resistor de saída.

<sup>3</sup> Fonte: ORTEC e Scaler

O Makrofol, após a revelação é colocado entre duas laminas aluminizadas condutoras, fazendo papel de dielétrico, e uma máscara isolante é usada para limitar e manter constante a área de contagem em cada detector.

Ao ser ligada a fonte de alta tensão, o capacitor C1 juntamente com o sistema Mylar-Makrofol começa a carregar-se através da corrente que atravessa o resistor R1; ao atingir um potencial suficiente para romper os traços, descargas elétricas os atravessam pelo Makrofol fazendo com que o alumínio colocado acima e abaixo do detector evapore, dificultando uma nova descarga pelo mesmo. Esta tensão necessária para o rompimento dos traços denomina-se "tensão de ruptura dos traços". Quando uma descarga pelo Makrofol é executada, o potencial sobre o detector cai imediatamente, pois uma corrente o atravessa descarregando-o e descarregando o capacitor C1, fazendo com que um pulso negativo apareça sobre R1. O capacitor formado pelo sistema Mylar-Makrofol tem uma baixa capacitância [8], e isso faz com que o mesmo volte a se carregar rapidamente até atingir novamente um potencial suficiente para uma outra descarga através de um outro traço. Esse processo repete até que todos os possíveis traços sejam rompidos; chega-se a romper aproximadamente 9000 traços em 10 segundos.

A formação de um traço no Makrofol dependerá da carga, da energia cinética e do ângulo de incidência do fragmento, e sua detecção, dependerá do tempo e da temperatura de revelação do detector em solução básica; por isso, a tensão de ruptura não é a mesma para todos os traços. À medida que a tensão da fonte aumenta, percebe-se que a partir de 500 volts aproximadamente alguns traços são rompidos, aumentando o número de traços rompidos gradativamente à medida que o potencial sobre o detector cresce. Existe um patamar de tensão a partir do qual o número de traços rompidos não se altera mais, pois todos os traços possíveis de serem detectados foram rompidos [22].

Determinado o potencial para esta primeira descarga, a contagem dos traços deve ser feita com um outro valor de tensão, pois a tensão de ruptura não poderá ser usada pelo seguinte motivo: Suponha que um traço necessite para ser rompido de um



potencial 700 volts e que a tensão de ruptura utilizada seja de 1300 volts. Ao ligarmos a fonte o potencial na saída crescerá gradativamente por alguns segundos até atingir 1300 volts, mas, ao chegar a 700 volts teremos uma descarga através do traço em questão, contabilizando-o no contador e abaixando o potencial no detector. A tensão voltará a subir até atingir o potencial de 1300 volts podendo provocar uma nova descarga por este mesmo traço, já que a tensão anterior poderá não ter sido suficiente para evaporar todo o alumínio que está acima e abaixo deste, provocando assim uma nova descarga. Para evitar este fenômeno a contagem deverá ser feita com uma tensão menor, pois deseja-se que somente uma descarga atravesse cada traço.

#### 4.2) Calibração com a fonte de califórnio

Para testar o contador usamos uma fonte de  $^{252}\text{Cf}$ . Diversos detectores foram irradiados a uma distância de 2 mm da fonte de  $^{252}\text{Cf}$  com diferentes tempos de exposição que variavam entre 2 min e 60 min, e depois revelados em 6,25M KOH por 60 minutos. Uma descarga inicial de 1300 volts é dada para a abertura completa dos traços sem comprometimento do Makrofol [8,22]; em seguida, a contagem é feita com uma tensão de 550 volts que foi escolhida a partir dos resultados da figura 7. Este gráfico foi obtido fazendo-se contagens em um mesmo detector que fora irradiado por 30 min. com diferentes tensões de descarga. Podemos perceber a existência de um patamar a partir do qual o número de contagens passa a permanecer constante, já que a partir de 500 volts todos os traços possíveis são contados. Assim sendo, qualquer tensão entre 500 e 700 volts poderá ser usada sem comprometimento dos resultados.

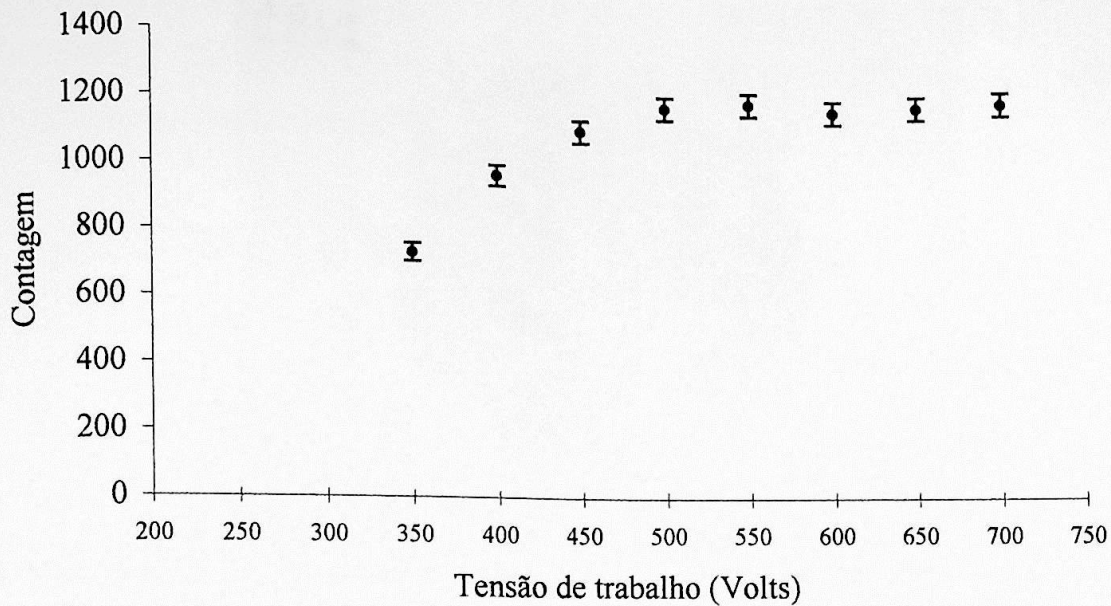


Figura 7: Variação da contagem em função da tensão de *scan* em volts

Nas figuras 8 e 9 são apresentados um detector já revelado e o Mylar usado para a sua ruptura e contagem. Repare a diferença nos diâmetros das marcas feitas no Mylar quando são usadas tensões de 650 e 1300 volts. Se a contagem fosse feita com tensões superiores a 800 volts (veja figura 20 item 4.3.5) a área de alumínio evaporado não seria suficiente para impedir que uma outra descarga ocorresse através do mesmo traço à medida que o potencial aumentasse.



2861

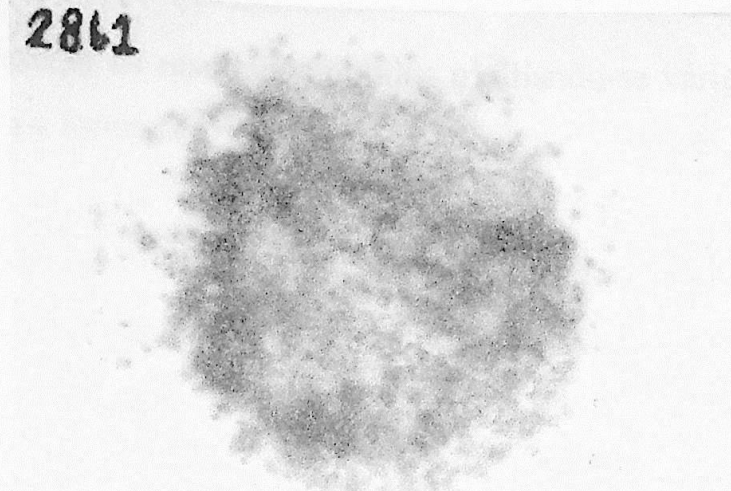


Figura 8: Makrofol Kg com traços oriundos da colisão com os fragmentos de fissão. Os pontos escuros originaram-se da “queima” do detector quando submetido a uma tensão de 1300 volts.

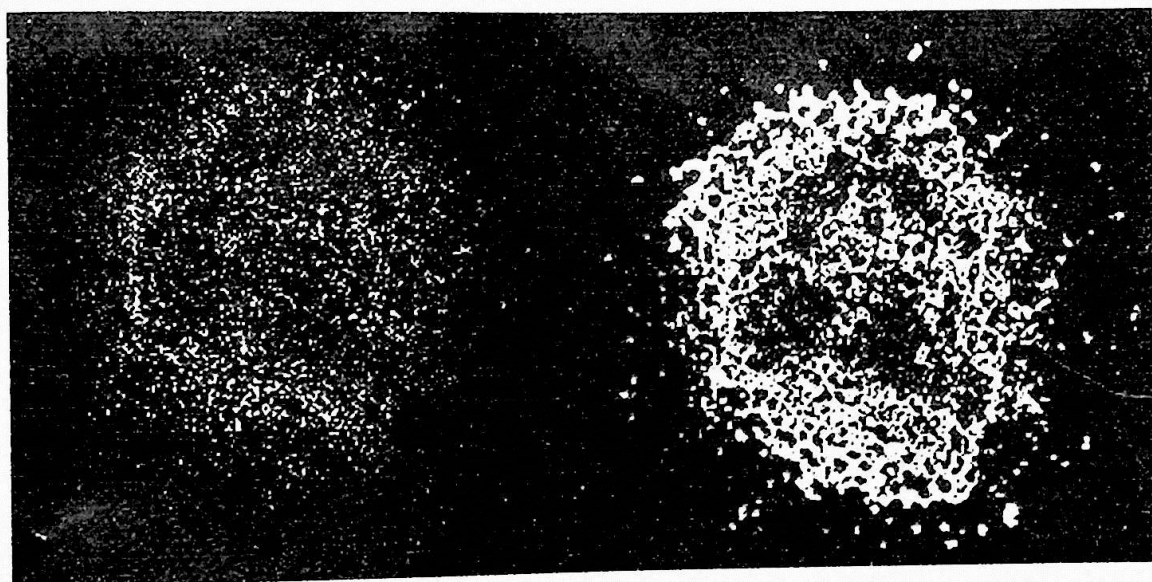


Figura 9: Mylar usado para contagem do detector acima. À esquerda temos as marcas provocadas pelas descargas provenientes de um potencial de 650 volts e a direita de 1300 volts.

#### 4.2.1) Resultados

A tabela 2 apresenta os resultados obtidos irradiando-se vários detectores por tempos diferentes com a fonte de  $^{252}\text{Cf}$ .

Tempo de exposição do Makrofol KG à fonte de $^{252}\text{Cf}$ em minutos	Números de traços obtidos com o contador
2	75(9)
5	198(14)
10	398(20)
20	834(29)
30	1198(35)
40	1614(40)
50	1928(44)
60	2253(47)

Tabela 2: Variação da contagem em função do tempo de exposição do Makrofol KG à fonte de  $^{252}\text{Cf}$ . Os resultados evidenciam o bom funcionamento do contador, como pode ser visto na figura 10. Os erros estatísticos de cada medida então entre parênteses.

Na figura 10 temos os resultados das contagens em função do tempo de exposição ao  $^{252}\text{Cf}$ . Os dados foram ajustados usando o método dos mínimos quadrados.



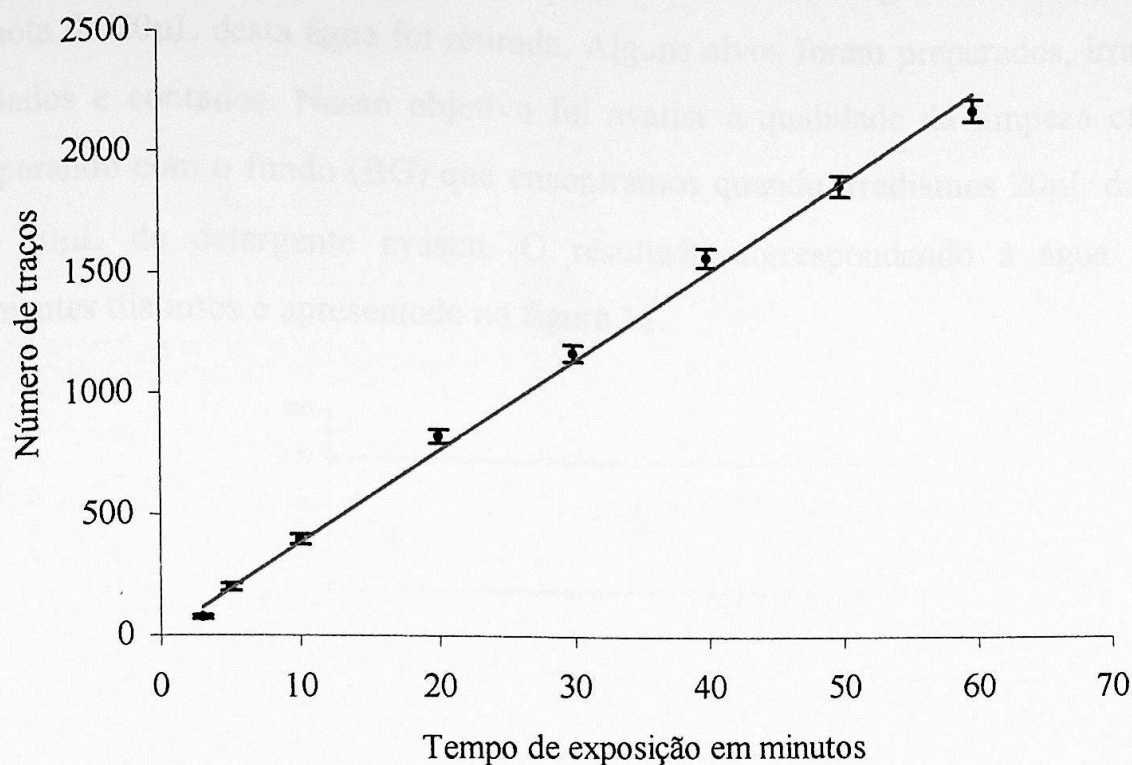


Figura 10: Número de contagens em função do tempo de exposição em minutos, do *Makrofol* à fonte de Califórnio. A grande diferença entre a meia vida do Califórnio (2,645 anos) e o tempo do experimento (3 horas e 37 minutos) nos permite desconsiderá-la para efeito do ajuste.

Pode-se perceber pelos resultados a qualidade do ajuste com  $y = ax$ , onde  $a=39,11(42)$ ,  $\chi_{\text{red}} = 1,6$  e probabilidade 13%. Neste experimento o “background” medido foi nulo, daí a opção do ajuste da reta com coeficiente linear nulo.

### 4.3) Calibração com padrões de urânio

#### 4.3.1) Preparação dos padrões

Frascos de vidro com capacidade volumétrica de 20mL foram devidamente lavados com água deionizada<sup>4</sup>, ficando em banho por uma semana. Depois de

<sup>4</sup> Os recipientes foram lavados com água ultrapura e depois permaneceram preenchidos por uma semana, sendo a água trocada a cada dia.

lavados, os frascos foram novamente preenchidos com água deionizada e uma alíquota de 20 $\mu$ L desta água foi retirada. Alguns alvos foram preparados, irradiados, revelados e contados. Nosso objetivo foi avaliar a qualidade da limpeza efetuada, comparando com o fundo (BG) que encontramos quando irradiamos 20 $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> com 10 $\mu$ L de detergente cyastat. O resultado correspondendo à água de três recipientes distintos é apresentado na figura 11.

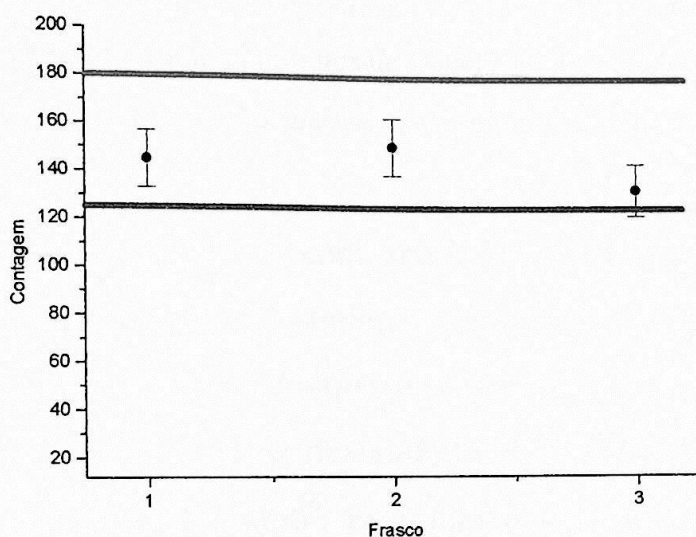


Figura 11: Comparação dos traços devidos ao fundo da lavagem, com o BG e com os danos e imperfeições do Makrofol. O BG está representado pela linha vermelha; é encontrado quando irradiamos 20 $\mu$ L de ácido nítrico 2% com 10 $\mu$ L de detergente cyastat. A linha em azul representa os traços devidos aos danos de radiação e às imperfeições do próprio Makrofol; neste caso, o detector foi irradiado sem qualquer amostra sobre sua superfície. Os alvos foram irradiados por 3 minutos na posição EIRA 24B, prateleira 05 do reator IEA-R1 IPEN.

Podemos perceber na figura 11 o baixo nível de contaminação devido aos recipientes.

Uma solução de  $1 \frac{g}{L}$  de urânio em ácido nítrico 2% foi preparada a partir de nitrato de urânio hexahidratado fornecido pela empresa J. T. Baker Produtos Químicos Ltda. As características deste sal podem ser vistas no rótulo seguinte:



**NITRATO DE URÂNIO**  
**Hexahidratado-Cristais**  
 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  P.M. 502,1

**'Baker Analyzed' REAGENTE**

ANALISE DO LOTE N.º: \_\_\_\_\_ SEQUE AS ESPECIFICAÇÕES A.C.S.

Dosagem( $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )...100,2%	Ferro(Fe)....	0,0003%
Matéria Insolúvel...0,001%	Cloreto(Cl).....	0,001 %
pH da solução 5% a 25°C..2,8	Sódio(Na).....	0,001 %
Sulfato(SO <sub>4</sub> )..0,003%	Metais Pesados(como Pb)..	0,005 %
Alcalis e Alcalinos Terrosos(como SO <sub>4</sub> ) .....		0,09 %
Substâncias redutoras de KMnO <sub>4</sub> (como Urânio(IV))<		0,060 %

**J.T.Baker Produtos Químicos Ltda.**  
FABRICA AV. DAS NAÇÕES UNIDAS, 21.661 - SAMARÁ - CEP 04795  
DISTRIBUIÇÃO R. FERREIRA VIANA, 351 - SOCORRO - CEP 04716  
FONE 247 9522 (PARX) - C.G.C. 49.729.725/0001-02

SOLUENTE PARA USO EM LABORATÓRIO

PROCEDÊNCIA  
**E. U. A.**  
**J.T.Baker**

**PERIGO!**  
**RADIOATIVO**  
**FORTE OXIDANTE**  
CONTATO COM OUTRO MATERIAL  
PODE CAUSAR INCÊNDIO, PREJU-  
DICIAL SE PENETRAR NA PELE

**PRIMEIRO SOGORRO:** Em caso  
de contato lave os olhos ou  
a pele com bastante água du-  
rante pelo menos 15 minutos.  
Chame um médico.

Figura 12: Características do nitrato de urânio hexahidratado. O peso molecular de 1 mol de urânio hexahidratado ( $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) é 502,1 gramas e sua impureza chega a 0,1613%.

Usamos uma balança analítica<sup>5</sup> com precisão de 0,1 mg para pesar 20mg de urânio a partir do sal. Levando-se em conta as impurezas, podemos dizer que o peso molecular do sal é 502,91g e, conhecendo-se o número de átomos de urânio presentes em cada molécula de nitrato de urânio hexahidratado, determinamos qual a massa de sal que corresponde a 20mg de urânio<sup>6</sup>. Essa massa é 42,3mg de  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , pois para cada 502.91g de sal temos 238g de U.

Com o objetivo de diminuir os erros na preparação do padrão, resolvemos usar o método gravimétrico. Ao invés de colocarmos a massa no recipiente de vidro e completarmos com ácido nítrico 2% até obtermos o volume de 20mL, que daria uma concentração de  $1 \frac{g}{L}$ , preferimos trabalhar com massa, isso porque o desvio padrão que encontramos usando um balão volumétrico de 10mL é  $\sigma = 0,5mL$ , muito superior ao erro gerado pela pesagem na balança.

<sup>5</sup> Marca Sartorius modelo BL120S

<sup>6</sup> Preparou-se 20mL de solução  $1 \frac{g}{L}$ .

Consultando um "handbook" de química e física<sup>7</sup> encontramos a densidade do nitrato de urânio hexahidratado,  $\rho = 2,807 \frac{g}{mL}$ . A densidade do ácido nítrico 2% foi calculada a partir da solução ácida 65%<sup>8</sup>, sendo o valor encontrado  $\rho = 1,012 \frac{g}{mL}$ .

Usando os dados acima, preparamos 20 mL de uma solução de nitrato de uranila em ácido nítrico 2% com concentração de  $1 \frac{g}{L}$ . No preparo da solução descontamos do volume final o volume ocupado por 42,3 mg de  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , que era de 15,1  $\mu L$ .

Portanto, tivemos que pesar 19,9849 mL de ácido que corresponde a uma massa de 22,2247 g. Primeiro pesamos 42,3 mg de  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e adicionamos o ácido até obtermos uma massa de 22,2670 g. Isso fornece uma concentração de um grama de urânio para cada litro de ácido nítrico a 2%.

#### 4.3.1.1) Preparação de padrões $1 \frac{mg}{L}$ e $10 \frac{mg}{L}$ a partir da solução de $1 \frac{g}{L}$ de urânio em ácido nítrico 2%

Usando a expressão (22), preparamos diversos padrões de urânio a partir da solução  $1 \frac{g}{L}$  de urânio.

$$V_1 C_1 = V_2 C_2, \quad (22)$$

onde:

$C_1$  : concentração do padrão  $1 \frac{g}{L}$ .

$C_2$  : concentração do padrão que desejo obter, por exemplo  $10 \frac{mg}{L}$ .

$V_1$  : volume da solução padrão  $1 \frac{g}{L}$  usado para preparar  $C_2$  com volume  $V_2$ .

$V_2$  : volume de 20mL do padrão que desejo preparar.

<sup>7</sup> Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide 73<sup>rd</sup>.

<sup>8</sup> Dados fornecidos pelo fabricante MERCK:  $\rho = 1,40 \frac{g}{mL}$



Por exemplo, para prepararmos um padrão de  $10 \frac{mg}{L}$  com 20 mL de volume procedemos da seguinte forma:

Com a equação (22) determinamos o volume que devemos tirar da solução  $1 \frac{g}{L}$  de urânio para prepararmos 20 mL com uma concentração de  $10 \frac{mg}{L}$ . Esse volume é 200  $\mu$ L. Pesamos 20,2400 g de ácido nítrico 2% que corresponde ao volume de 20 mL e com uma micropipeta<sup>9</sup> de alta precisão retiramos desse volume 200  $\mu$ L. Medimos 200  $\mu$ L da solução  $1 \frac{g}{L}$  e adicionamos ao ácido obtendo um padrão de 10mg de urânio por litro de ácido nítrico 2%. O outro padrão seguiu o mesmo procedimento.

A partir da solução de  $1 \frac{mg}{L}$  preparamos padrões de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75  $\frac{\mu g}{L}$ . Padrões de 1; 2; .....11  $\frac{\mu g}{L}$  foram preparados a partir da solução  $10 \frac{mg}{L}$ . O procedimento na preparação dessas soluções foi o mesmo usado anteriormente.

#### **4.3.2) Confeção dos alvos e teste do alcance dos fragmentos de fissão em Makrofol KG**

O detector foi cortado retangularmente com dimensões de 4,6 x 6,0 cm<sup>2</sup>.

Adicionou-se sobre cada detector um volume de 20  $\mu$ l da solução padrão e 10  $\mu$ l de detergente *Cyastat*, para facilitar o espalhamento da solução sobre uma área de 10,2 cm<sup>2</sup>.

Para evitar a saturação do sistema de contagens as gotas precisavam ser espalhadas sobre o círculo de detecção. Para espalhar essas gotas usou-se a própria micropipeta.

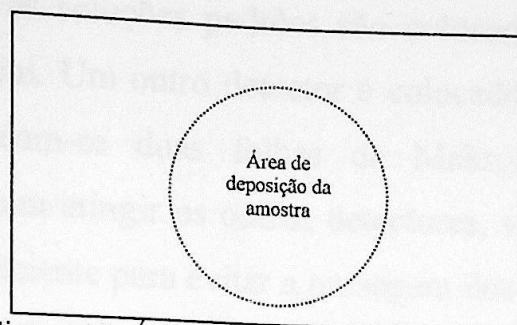


Figura 13: Área de deposição da amostra

Para se verificar o alcance dos fragmentos de fissão, foi preparado um alvo com 20  $\mu\text{l}$  de um padrão de nitrato de urânio com concentração de  $1 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$ . Atrás e sobre o detector que contém a amostra, foi colocada uma série de detectores Makrofol KG sem qualquer solução. Os resultados estão apresentados na figura 14.

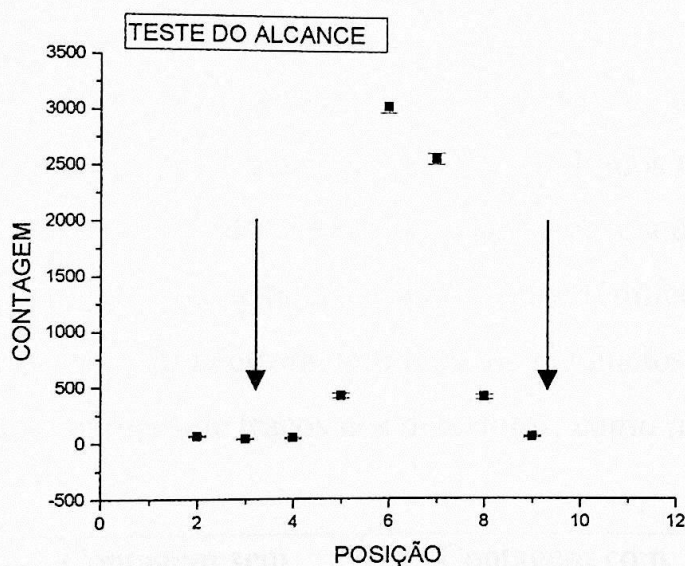


Figura 14: Contagem nos detectores em função da posição que cada detector ocupa. Na posição 6, temos o detector com a solução de urânio. Imediatamente na posição 7, colocamos outro detector sem padrão e assim sucessivamente nas posições 2,3,4,5,8 e 9. Os fragmentos, à medida que atravessam os detectores são freados, e pela figura pode-se concluir que são necessários dois detectores para blindar os fragmentos de fissão. A elevada contagem no detector da posição 7 se deve ao fato deste estar em contato direto com a solução de urânio. As setas indicam o "background".

<sup>9</sup> Micropipeta marca BOECO de volume ajustável com precisão de 0,74%



Os detectores com as soluções padrões são colocados sob uma lâmpada de infravermelho para secagem. Um outro detector é colocado como cobertura, e entre esses “sanduíches” colocam-se duas folhas de Makrofol para evitar que os fragmentos de fissão possam atingir os outros detectores, visto que uma única folha de Makrofol KG não é suficiente para evitar a passagem dos fragmentos de fissão.

As amostras são enroladas em um Makrofol E e colocadas em um cilindro de alumínio. O cilindro é lacrado e imerso em glicerina a 250 °C para a verificação de possíveis vazamentos que possam contaminar a piscina do reator. Se o detector estiver em contato com a parede do cilindro, esse aquecimento o danificaria. Com o intuito de evitar esse inconveniente, além de colocar-se a proteção do Makrofol KG, colocam-se dois anéis de borracha.

### 4.3.3) Irradiação

Os alvos foram irradiados por 4 minutos no reator IEA-R1 de 5MW do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). Os traços obtidos nos detectores são provocados pela fissão do  $^{235}\text{U}$  devido à sua alta secção de choque para nêutrons térmicos. Para verificar esse fato uma irradiação sem neutros térmicos foi feita, isto é, com cádmio blindou-se o fluxo de nêutrons térmicos; os resultados obtidos mostram uma queda significativa no número de traços nos detectores, como mostrado na tabela 3.

Volume ( $\mu\text{L}$ )	Contagem sem blindagem	Contagem com blindagem
10	815(29)	52(7)
30	1900(44)	128(11)
40	2478(50)	157(13)
50	2777(53)	185(14)

Tabela 3: Resultados obtidos com os mesmos padrões em diferentes situações. A coluna 3 apresenta os traços contados quando os nêutrons térmicos são atenuados em cádmio.

Na figura 15 apresentamos os resultados da tabela 3 com as retas de ajuste aos pontos. Verifica-se uma significativa diferença nos resultados, pois a alta seção de choque do cádmio para nêutrons térmicos impede que estes fissionem os átomos de  $^{235}\text{U}$  presente na amostra. Assim, a escolha da posição no reator para irradiação deve ser aquela onde há a maior relação entre neutros térmicos e rápidos, porque isso propiciará um menor tempo de irradiação e conseqüentemente menores danos ao detector.

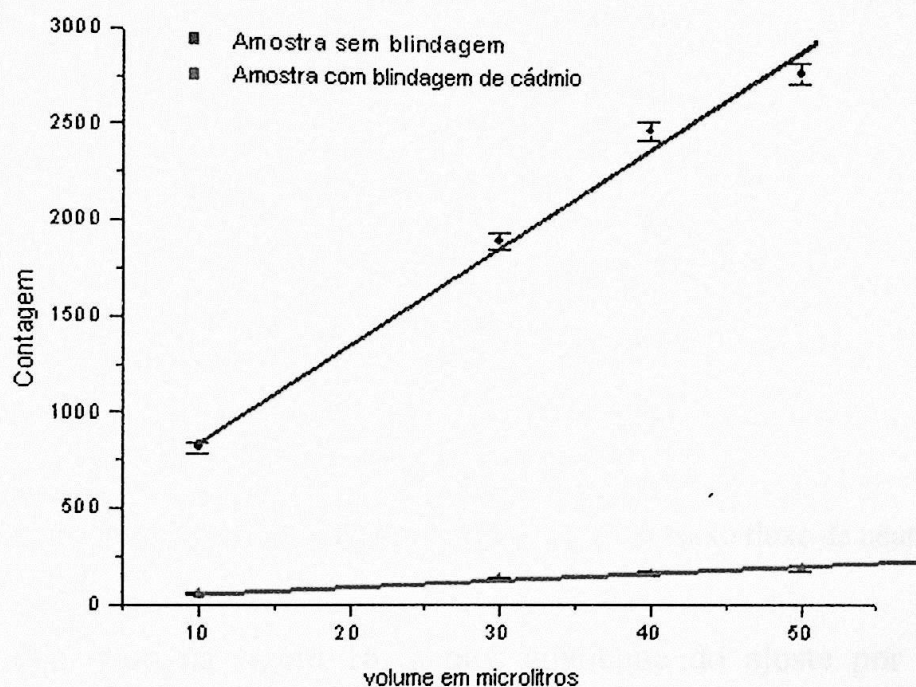


Figura 15: Contagem em função do volume da solução irradiada.

A sensibilidade da técnica está associada entre outras coisas à intensidade do fluxo de nêutrons. Como a irradiação é feita por períodos curtos, os danos ao Makrofol devem ser mínimos. Na detecção de baixas concentrações de urânio são necessários altos fluxos de nêutrons para obter-se uma contagem de traços razoáveis em relação ao “background” (BG). Em uma irradiação de 4 minutos com um fluxo de  $1.10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>.s o BG tem estado em 200 contagens. O problema está no fato do BG não ser o mesmo para todos os detectores, dependendo da manipulação, do fluxo de nêutrons e dos danos de fabricação.



Quando uma irradiação é feita em baixo fluxo, uma reta de calibração fica difícil de ser obtida. A tabela 4 e a figura 16 mostram um resultado obtido com padrões de urânio variando de 1 a 10  $\mu\text{g/L}$  que foram irradiados com um baixo fluxo de nêutrons.

Concentração em $\mu\text{g/L}$	Contagem
1	166(13)
2	191(14)
4	329(18)
5	392(20)
6	341(18)
7	363(19)
8	415(20)
9	479(22)
10	472(22)

Tabela 4: Resultados obtidos com padrões de urânio com um baixo fluxo de nêutrons.

De fato, fica claro na figura 16, a pior qualidade do ajuste por uma reta, comparativamente, às situações em que obtivemos contagens mais altas. Esta circunstância deve-se ao fato de que variações, principalmente no BG, devido aos danos por radiação e à contaminação do detector quando manipulado incorretamente, interfere de forma significativa nos resultados, sendo este um fator limitante da técnica.

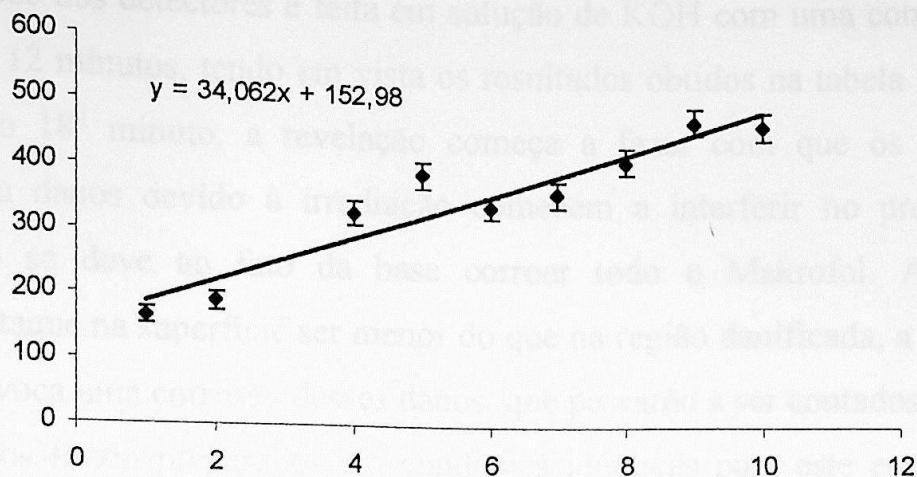


Figura 16: Contagem em função dos padrões de urânio.

#### 4.3.4) Revelação e evolução dos traços em função do “background”

Utilizando baixos tempos de irradiação é possível minimizar os danos no Makrofol e, sendo assim, uma verificação do tempo ideal de revelação é necessária. Fez-se então uma estimativa do número de traços em função do tempo de revelação, com o objetivo de determinar o tempo de revelação que permita a contagem de um maior número de traços provocados pelos fragmentos de fissão, e também evitar a contagem de “traços” originados por qualquer outro dano que não seja o provocado por um fragmento.

A distribuição angular dos fragmentos é isotrópica, por isso, quando o tempo de revelação é pequeno, somente os traços do tipo A são detectáveis, pois fica mais difícil romper o dielétrico através dos traços tipo B. Aumentando o tempo de revelação, as perfurações dos traços tipo B tornam-se possíveis de serem mensuráveis, como mostrado na figura 17.

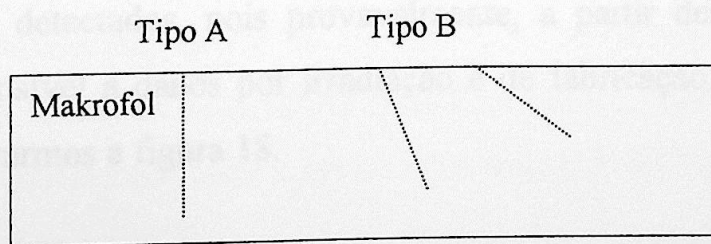


Figura 17: Diferentes traços



A revelação dos detectores é feita em solução de KOH com uma concentração de 6,25 M, por 12 minutos, tendo em vista os resultados obtidos na tabela 5 e figura 18. A partir do 18<sup>o</sup> minuto, a revelação começa a fazer com que os danos de fabricação, e/ou danos devido à irradiação comecem a interferir no processo de contagem. Isso se deve ao fato da base corroer todo o Makrofol. Apesar da velocidade de ataque na superfície ser menor do que na região danificada, a revelação prolongada provoca uma corrosão desses danos, que passarão a ser contados.

Doze alvos foram preparados em condições idênticas para este experimento. Usamos 10 µL de Cyastat e 10 µL de solução HNO<sub>3</sub> a 2%, a mesma utilizada na preparação dos padrões de urânio, e irradiamos por 3 minutos. Os alvos foram revelados em KOH 35% a 60 °C em tempos diferentes como apresentado na tabela 5.

Tempo de Revelação em minutos	Contagem
0	0
1	0
3	55(7)
6	76(9)
9	97(10)
12	152(12)
15	204(14)
18	214(15)
21	372(19)
24	457(21)
27	637(25)
30	1764(42)

Tabela 5: Evolução do número de traços em função do tempo de revelação em KOH a 60 °C.

Podemos perceber que a partir de 18 minutos há um aumento acentuado do número de traços detectados, pois provavelmente, a partir deste ponto, a técnica começa a ficar sensível a danos por irradiação e de fabricação. Esse resultado fica evidente ao observarmos a figura 18.

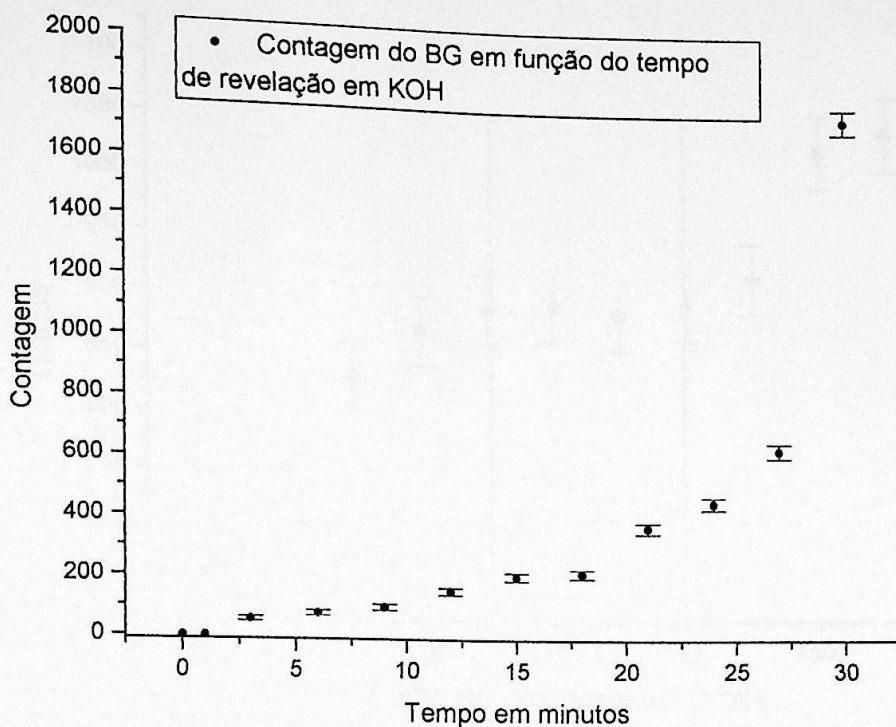


Figura 18: Evolução da contagem do BG em função do tempo de revelação em KOH.

#### 4.3.5) Determinação da melhor tensão de ruptura e varredura

Alguns parâmetros precisam ser ajustados para o bom funcionamento do contador: a tensão inicial de descarga, usada na ruptura dos traços presentes no Makrofol e a tensão de contagem, para que estejamos dentro das condições que permitam um funcionamento adequado do contador e, conseqüentemente, uma boa avaliação quantitativa do elemento que se deseja detectar em uma amostra biológica.

Em um mesmo alvo, descargas foram realizadas a partir de 650 volts foram dadas e os traços contados visualmente. Podemos perceber que a partir de uma descarga de 1300 Volts o número de traços fica constante e, por isso, escolheu-se a tensão de 1300 Volts como tensão de ruptura. Tensões acima de 1600 V criaram traços espúrios por danos ao Makrofol e com uma tensão inferior a 1300 V não se conseguiu romper satisfatoriamente a maioria dos traços formados.



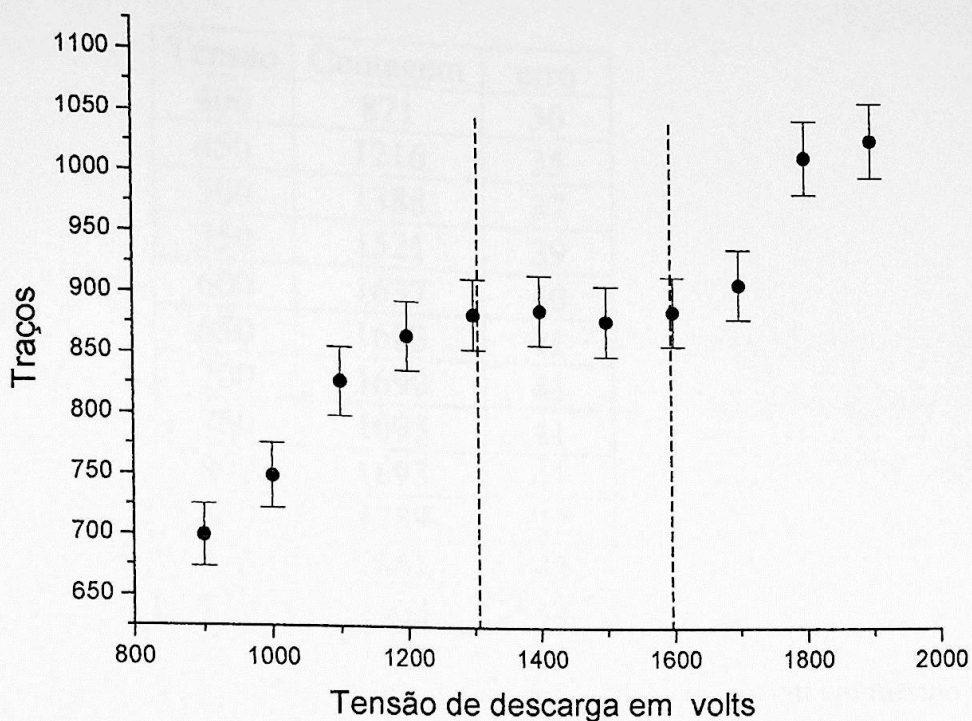


Figura 19: Variação do número de traços em função da tensão inicial de descarga. Na figura percebemos uma região entre as linhas tracejadas onde o número de traços é constante com a tensão de descarga

Como já mencionado antes, a tensão de contagem deve ser determinada de maneira a garantir uma única descarga através de cada traço e evitar interferências sobre outros traços que estejam próximos do local onde ela ocorreu. Ocorrida uma faísca, o alumínio presente no Mylar evapora evitando que uma nova descarga seja dada pelo mesmo lugar. Mas se a tensão for grande o suficiente, uma nova descarga pode ser produzida através desse mesmo traço, ou então, a área do alumínio evaporada pode atingir uma área respectiva a um outro traço que esteja próximo, prejudicando a descarga pelo mesmo. A tabela 6 mostra os resultados obtidos na contagem de um mesmo detector que foi revelado em KOH 35% por 12 minutos e submetido a uma tensão de 1300 volts para a ruptura dos traços. Podemos perceber que o número de contagens fica constante quando tensões entre 650 e 800 volts são utilizadas. Tensões superiores a 800 volts começam a provocar mais de uma descarga por alguns traços, o que explica o acréscimo observado no gráfico da figura 20. Tensões inferiores a 650 volts não são suficientes para contar todos os traços.

Tensão	Contagem	erro
400	871	30
450	1216	35
500	1388	37
550	1521	39
600	1637	40
650	1683	41
700	1690	41
750	1693	41
800	1693	41
850	1789	42
900	1861	43
950	1963	44

Tabela 6: Resultados obtidos variando-se a tensão usada na contagem em um mesmo alvo.

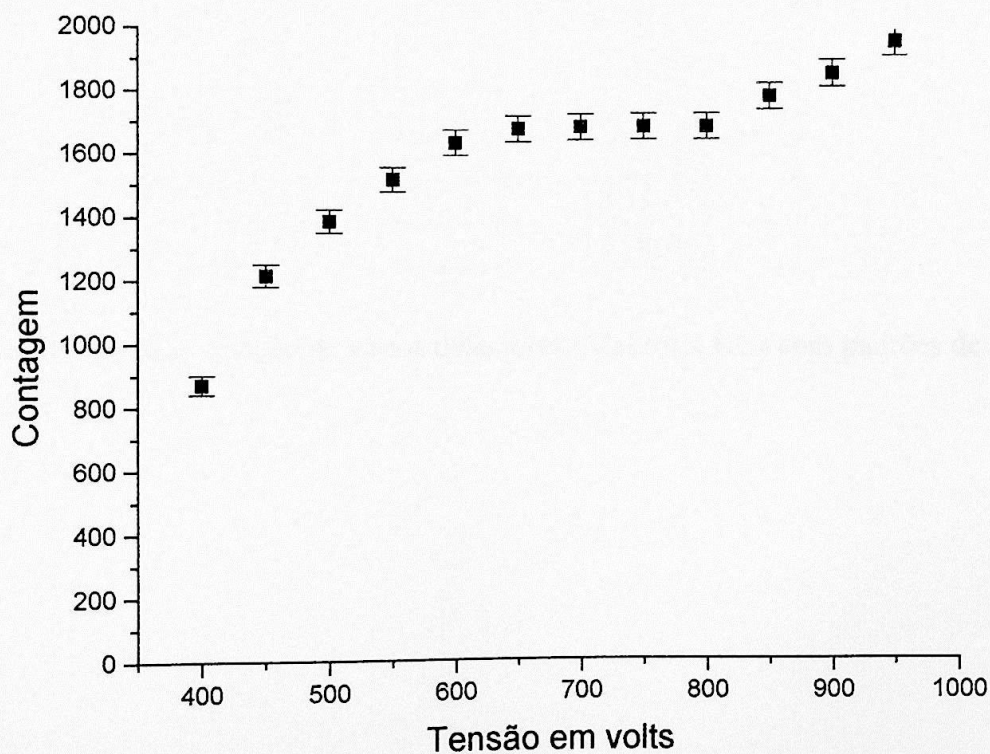


Figura 20: Contagem em função da tensão de "scan". A partir de 650 volts a contagem fica constante até 800 volts.

O número máximo de traços que podemos contar em uma determinada área do detector, sem que haja a sobreposição dos traços, é de 1100 traços/cm<sup>2</sup>. Mais que isto,



a saturação ocorre porque a área de alumínio evaporada pode atingir uma área que corresponde a um outro traço que esteja muito próximo.

#### 4.3.6) Resultados

A calibração do contador foi conseguida irradiando-se diversos padrões de urânio e utilizando todas as características da técnica determinadas anteriormente, isto é, a revelação por 12 minutos em KOH 6,25M, tensão de ruptura de 1300 volts e tensão de varredura de 650 volts. Os resultados estão na tabela 7 e na figura 21. Perceba a linearidade da curva demonstrada pelo ajuste.

Padrão de urânio em ppb	Número de traços
0	200(14)
1	308(18)
3	617(25)
5	945(31)
7	1139(34)
9	1401(37)
11	1718(41)

Tabela 7: Resultados da irradiação de vários detectores (Makrofol KG) com padrões de urânio.

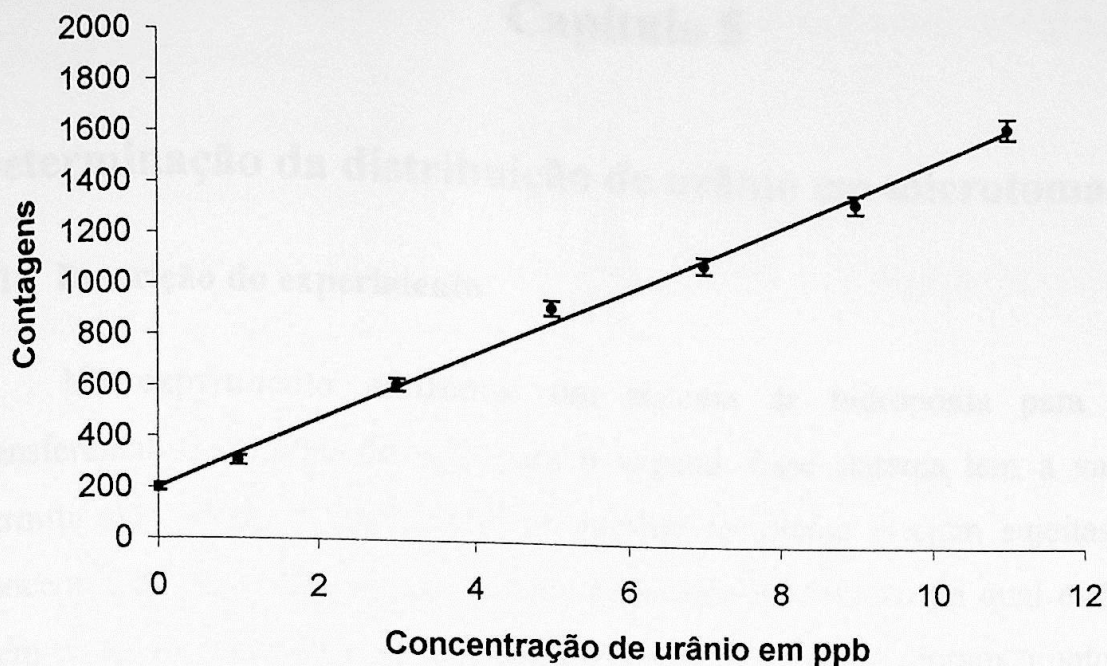


Figura 21: Retas de calibração de um contador automático de traços para urânio em amostras biológicas. Na figura temos contagens em função da concentração de urânio em ppb.

Pode-se perceber pelos resultados a qualidade do ajuste,  $y = ax + b$ , onde  $a = 138 (7)$  e  $b = 193 (11)$  com  $\chi_{red} = 1,5$  e probabilidade 19%.



## Capítulo 5

### Determinação da distribuição de urânio em microtomates

#### 5.1) Descrição do experimento

No experimento utilizamos um sistema de hidroponia para simular a transferência do urânio do solo para o vegetal. Esse sistema tem a vantagem de permitir que todas as plantas de um mesmo recipiente estejam sujeitas à mesma concentração de urânio devido à homogeneidade da solução na qual estão imersas, além da maior facilidade na dopagem da solução nutritiva. Foram montados quatro sistemas com capacidade de 5 litros, recebendo cinco plantas cada. As figuras 22 e 23 mostram o sistema utilizado.



Figura 22: Microtomateiros em sistema hidropônico. O isopor tem a finalidade de sustentar as plantas e evitar a formação de algas no interior dos recipientes



Figura 23: Surgimento de frutos, indicados pelas setas vermelhas

As sementes foram cultivadas em vermiculita esterelizada e água destilada, onde permaneceram por vinte dias quando, após germinarem, foram transplantadas para as cubas. Após os transplantes, as folhas começaram a apresentar ressecamento nas extremidades; isso ocorreu porque o pH da solução nutritiva era 4,7. Com KOH

ajustou-se o pH para 5,7, esse valor foi escolhido por maximizar a absorção de nutrientes pelo vegetal.

Cinco dias depois de efetuado o transplante (tomou-se o transplante como condição inicial do experimento, isto é  $t = t_0 = 0$ ), as cubas foram contaminadas com nitrato de uranila em respectivamente 5ppm, 20ppm e 60 ppm. Uma outra cuba não contaminada foi usada como controle.

A solução nutritiva foi oxigenada continuamente com bombas pneumáticas, a temperatura da sala foi controlada em  $23^{\circ}\text{C}$  e a iluminação foi feita com lâmpadas fosforescentes.

Após serem colhidas, as plantas foram seccionadas em 9 partes: folíolo, ráquis da folha, raiz, flor, ráquis da flor, fruto e caule, que era dividido em três partes: medial, apical e basal.

O experimento foi projetado para um período de 90 dias, tempo que o microtomateiro leva para completar um ciclo. A retirada dos compartimentos era feita semanalmente com exceção do caule, pois a sua retirada implicava na morte da planta e por isso, o mesmo era retirado a cada 15 dias.

Os nutrientes são elementos químicos considerados essenciais para a planta. Um elemento é considerado essencial quando o vegetal não consegue completar seu ciclo de vida, isto é, quando o vegetal não é capaz de produzir sementes viáveis. Atualmente foram determinados 17 elementos essenciais para as plantas, sejam elas quais forem. São eles: carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, fósforo, potássio, magnésio, cálcio, enxofre, ferro, boro, zinco, cobre, manganês, cloro, molibdênio e níquel.

A solução nutritiva usada é uma fórmula conhecida como "solução de Hoagland" [23], apresentada na tabela 8.



Macronutrientes	Concentração: $\left(\frac{g}{L}\right)$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,18
$\text{KNO}_3$	0,505
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,493
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,136
Micronutrientes	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,00008
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0,03
$\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,00009
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,00181
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,00022
FeEDTA	

Tabela 8: Solução Nutritiva de Hoagland usada em Hidroponia. FeEDTA é uma solução que contém ferro.

O FeEDTA foi preparado da seguinte forma: dissolveu-se  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  em 100mL de água quente e em outro recipiente dissolveu-se o  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Acrescentou-se 200mL de água à primeira solução, adicionando-se em seguida a solução de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; agitou-se e completou-se com água até a quantidade de 1 litro.

Desta solução final utilizamos 10mL para cada litro de solução de nutrientes.

Sais	Quantidade: $\left(\frac{g}{L}\right)$
$\text{Na}_2\text{EDTA}$	3,72
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,78

Tabela 9: Quantidades usadas de sulfato de ferro hidratado e  $\text{Na}_2\text{EDTA}$

Os cálculos da dopagem de urânio foram feitos com base na massa de nutrientes. Em cada cuba foram usados 3,5 litros da solução de Hoagland que corresponde a uma massa de 8,131g. As contaminações foram de 5, 20 e 60 ppm. A quantidade de nitrato de urânio adicionada a cada cuba foi:

$$5\text{ppm} = 5 \cdot 10^{-6} \times 8,131 = 0,0406 \text{ mg}$$

$$20\text{ppm} = 20 \cdot 10^{-6} \times 8,131 = 0,1620 \text{ mg}$$

$$60\text{ppm} = 60 \cdot 10^{-6} \times 8,131 = 0,4880 \text{ mg}$$

A retirada das partes da planta teve início 5 dias após o transplante. Com exceção do caule, as outras amostras foram retiradas de três plantas para ter-se uma média. Feita a primeira coleta, as amostras passaram a ser retiradas a cada 7 dias e, o caule, em períodos variados. Se a coleta das amostras fosse feita num período menor, seria impossível completar o ciclo de 90 dias do tomateiro, pois o experimento contou com cinco plantas em cada cuba. Os frutos apareceram 17 dias após o transplante. A tabela 10, a seguir, resume as etapas do experimento:

	Tempo em dias	
Semeadura	0	
Transplante	24	Início do experimento.
1ª coleta	5*	Sacrifício de uma planta de cada cuba
2ª coleta	12	
3ª coleta	19	Sacrifício de uma planta de cada cuba Aparecimento de frutos no 17º dia
4ª coleta	26	Troca da solução de nutrientes
5ª coleta	33	Sacrifício de uma planta de cada cuba
6ª coleta	40	
7ª coleta	47	As cubas foram lavadas. A partir daqui a solução de nutrientes usada não continha urânio. Somente amostras de folha foram coletadas.
8ª coleta	54	Sacrifício de uma planta de cada cuba
9ª coleta	61	
10ª coleta	68	Sacrifício de uma planta de cada cuba

Tabela 10: Períodos de coleta e respectivas decisões. \* Os períodos de coletas têm como referência o dia do transplante. O tempo total do experimento foi 92 dias.



Todas as amostras foram pesadas em uma balança analítica com sensibilidade de centésimo de milésimo de grama. A tabela com as respectivas massas está no anexo 1.

As amostras depois de pesadas foram incineradas a  $900^{\circ}\text{C}$  e suas cinzas dissolvidas separadamente em ácido nítrico concentrado, para recuperar-se o nitrato de uranila. Após a dissolução, a solução foi colocada em um bequer para evaporação, e o resíduo dissolvido em ácido nítrico a 2%, completando um volume de 10 ml para todas as amostras. Essa segunda dissolução é necessária para evitar a destruição do detector plástico pelo ácido concentrado.

## 5.2) Resultados

A evolução da absorção de urânio em frutos do tomateiro é apresentada abaixo. Os resultados estão normalizados para a massa de tomate.

Inicialmente a concentração de urânio no fruto é alta, caindo rapidamente até o  $33^{\circ}$  dia. Entre o  $19^{\circ}$  e o  $33^{\circ}$  dia tivemos um crescimento acentuado do fruto e isso pode explicar a queda na concentração de urânio. Se observarmos a tabela de massas em anexo, veremos um aumento de aproximadamente 7 vezes na massa do fruto. Além disso, a concentração de urânio diminuiu com o passar do tempo, à medida que as plantas o absorvia.

Com a adição de nova solução de urânio no  $26^{\circ}$  dia, e a estagnação no crescimento do fruto, percebemos um pequeno aumento na absorção de urânio entre o  $33^{\circ}$  e o  $54^{\circ}$  dia. No  $47^{\circ}$  dia a adição de urânio foi interrompido e uma diminuição na concentração é notada a partir do  $54^{\circ}$  dia.

### Varição da concentração de urânio em frutos de tomateiros dopados com 60ppm

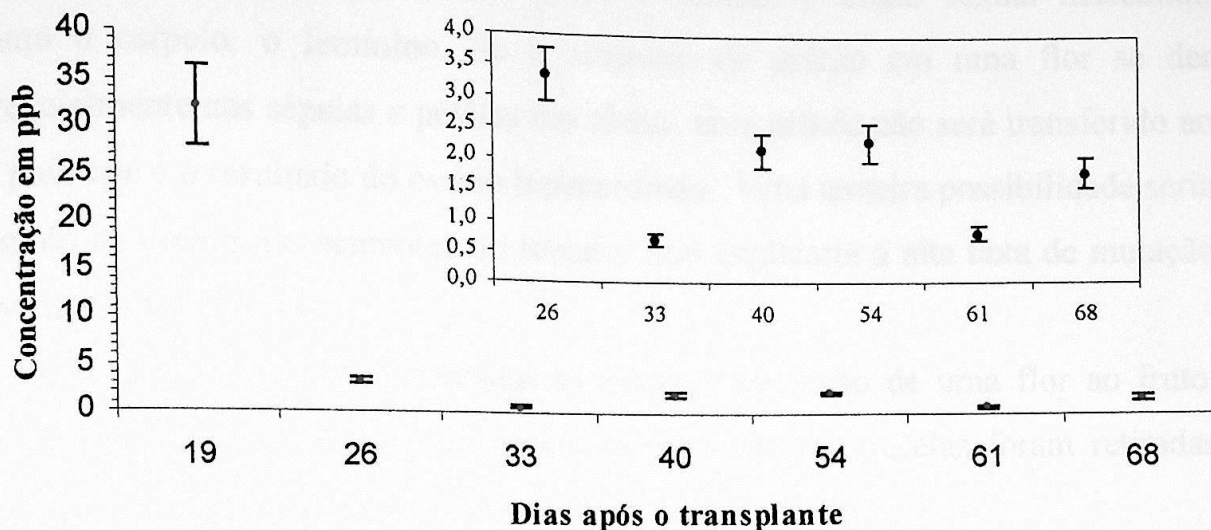


Figura 24: Variação da concentração de urânio em frutos.

A solução de nutrientes não manteve-se constante ao longo do experimento, podendo assim explicar parcialmente o comportamento visto na figura anterior. Uma outra questão está relacionada ao surgimento dos frutos. A fecundação das flores dava-se em momentos diferentes, por isso, os frutos apareciam em momentos distintos ao longo do experimento, provocando uma absorção tardia em relação aos frutos que surgiram anteriormente.

A absorção de urânio pelas flores segue um comportamento semelhante à absorção da raiz no mesmo período, veja as figuras 26 e 27. Vale ressaltar a alta concentração de urânio nas flores, muito superior aos frutos.

A flor do tomateiro após a fecundação transforma-se em fruto. Podemos nos perguntar onde foi parar todo o urânio presente nas flores visto que a concentração no fruto é muito inferior. Algumas hipóteses precisam ser investigadas. Primeiro podemos pensar em translocamento do urânio, isto é, a transferência de urânio de uma parte para outra da planta de acordo com a sua necessidade. Essa hipótese se confirmada estaria em desacordo com o fato já estabelecido do urânio mimetizar o cálcio e, definitivamente, o cálcio não transloca na planta. Outra hipótese é termos



uma baixa concentração de urânio nos órgãos reprodutores da flor; isso explicaria a baixa concentração encontrada nos frutos. A flor de um tomateiro está dividida em pétalas, sépalas, estames e carpelos, sendo o estame o órgão sexual masculino enquanto o carpelo, o feminino. Se o acúmulo de urânio em uma flor se der preferencialmente nas sépalas e pétalas das flores, esse urânio não será transferido ao fruto, pois este é o resultado do ovário hipertrofiado. Uma terceira possibilidade seria o acúmulo de urânio nas sementes do tomate; isso explicaria a alta taxa de mutação observada nos tomateiros.

Na figura 25 estão representadas as partes e evolução de uma flor ao fruto. Repare que as sépalas permanecem junto ao fruto, entretanto, elas foram retiradas quando preparou-se a dissolução deste em ácido nítrico.

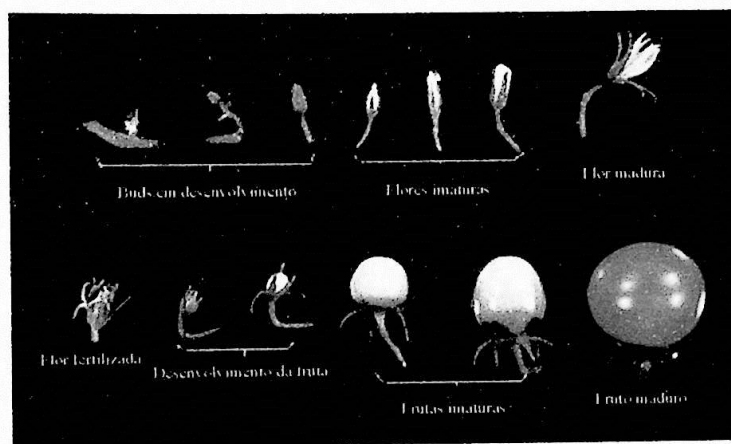
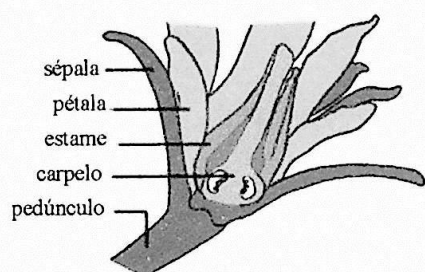


Figura 25: Partes de uma flor de tomateiro e sua evolução até a formação de um fruto maduro.

### Varição da concentração de urânio em flores de tomateiros dopados com 60ppm

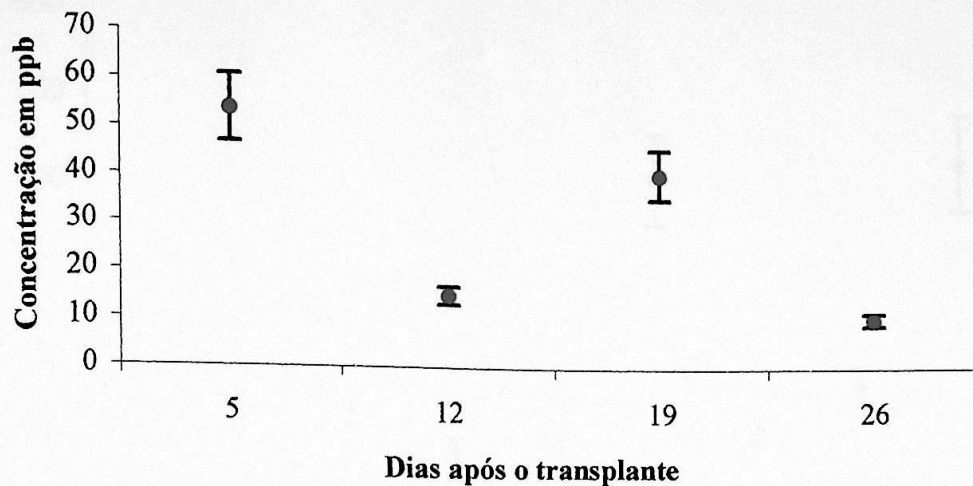


Figura 26: Variação da concentração em flores do tomateiro

A evolução da concentração de urânio na raiz pode ser vista na figura 27. A raiz pode funcionar como um reservatório de nutrientes para a planta. Por ficar mergulhada na solução nutritiva é esperada uma grande concentração nessa amostra. Comparando a evolução na concentração de urânio presente na raiz e nos frutos, verifica-se a existência de uma forte correlação entre ambas.



Variaco da concentrao de urnio em raizes de tomateiros dopados com 60ppm

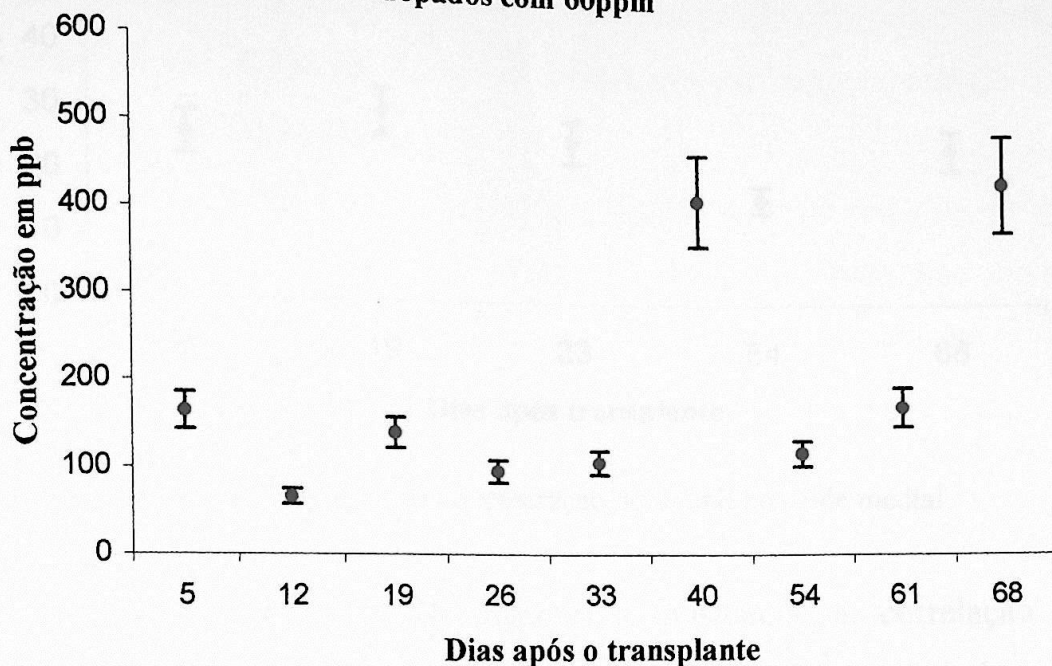


Figura 27: Variao da concentrao de urnio na raiz

A concentrao no caule, com exceo do resultado do 54<sup>o</sup> dia, manteve-se constante. Observando-se a evoluo ocorrida nos dias 33, 54 e 68 verifica-se um comportamento totalmente contrrio, levando-se em conta os resultados obtidos para o fruto.

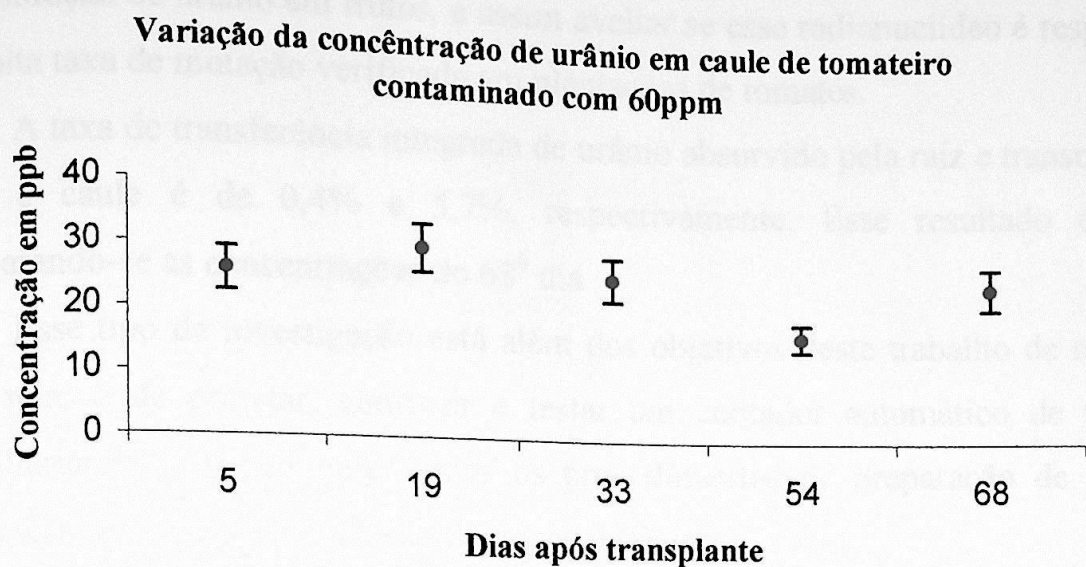


Figura 28: Variação da concentração de urânio no caule medial

As figuras 24, 26, 27 e 28 sugerem a existência de correlação entre os compartimentos, pois é evidente a dependência das concentrações de urânio em caule, flores e frutos, com a concentração presente na raiz. A variação da concentração de urânio nas flores segue exatamente o comportamento apresentado pela raiz nos primeiros 26 dias de experimento, e a variação da concentração nos frutos, com exceção do ponto referente ao 54<sup>o</sup> dia, também. Esta evidência contribui para comprovar a qualidade da técnica utilizada. Primeiramente poderíamos pensar que os resultados apresentados podiam ser apenas flutuações estatísticas e ou algum problema quanto à reprodutibilidade na obtenção dos resultados. Observados esses vínculos, provavelmente pode-se concluir que os comportamentos apresentados pelos gráficos de concentração devem ter ocorrido porque ocorreram variações na concentração de urânio presente na solução de nutrientes.

O futuro deste experimento consiste em avaliar a distribuição de urânio em outros compartimentos tais como folhas e ráquis e, assim, determinar se existem translocações do mesmo no vegetal. Pretende-se também determinar como se dá a evolução dos coeficientes de transferência, principalmente dos frutos, em função da concentração de urânio presente nos nutrientes. Um novo experimento deverá ser feito para verificar a hipótese levantada neste trabalho no que diz respeito à



concentração de urânio em frutos, e assim avaliar se esse radionuclídeo é responsável pela alta taxa de mutação verificada em plantações de tomates.

A taxa de transferência integrada de urânio absorvido pela raiz e transmitido ao fruto e caule é de 0,4% e 5,7%, respectivamente. Esse resultado é obtido comparando-se as concentrações do 68<sup>o</sup> dia.

Esse tipo de investigação está além dos objetivos deste trabalho de mestrado, qual seja, o de projetar, construir e testar um contador automático de traços e, subsidiariamente, desenvolver todos os procedimentos de preparação de amostras biológicas, irradiação e revelação de traços de fissão.

## Capítulo 6

### Conclusões

A técnica adotada neste trabalho se mostrou bastante conveniente aos propósitos deste projeto. Foi possível detectar concentrações de unidades de ppb que corresponde a uma massa de urânio da ordem de  $10^{-9}$  gramas em cada grama de solução. Essa sensibilidade pode ser melhorada aumentando-se o tempo de irradiação ou o volume da amostra irradiada.

O dano feito no detector é permanente, isso permite que se armazene os detectores, podendo eles serem revelados e contados em qualquer oportunidade, diferentemente da técnica de ativação, onde a amostra logo depois de irradiada precisa ser analisada.

O alcance dos fragmentos provenientes da fissão do urânio é de  $20\mu\text{m}$ , isto é, duas folhas de Makrofol KG são suficientes para barrar a passagem do fragmento, como mostrado na figura 14.

A técnica é muito sensível aos danos de radiação e à manipulação. Qualquer contaminação devido ao manuseio indevido do detector poderá contaminá-lo, principalmente no momento da pipetagem e do espalhamento da amostra na superfície Makrofol. Para diminuir os danos de irradiação usou-se tempos pequenos de irradiação, de 3 ou 4 minutos.

Os parâmetros usados para irradiação, revelação e descarga no contador, mostraram-se adequados, em vista dos resultados apresentados na figura 21.

Para verificar a aplicabilidade do aparato utilizamos um sistema hidropônico, com tomateiros, dopado com nitrato uranila. Foi possível detectar urânio em frutos, raízes, flores e caule. A taxa de transferência do urânio absorvido pela raiz para o fruto é de 0,4% e para o caule de 5,7%.



ANEXO 1

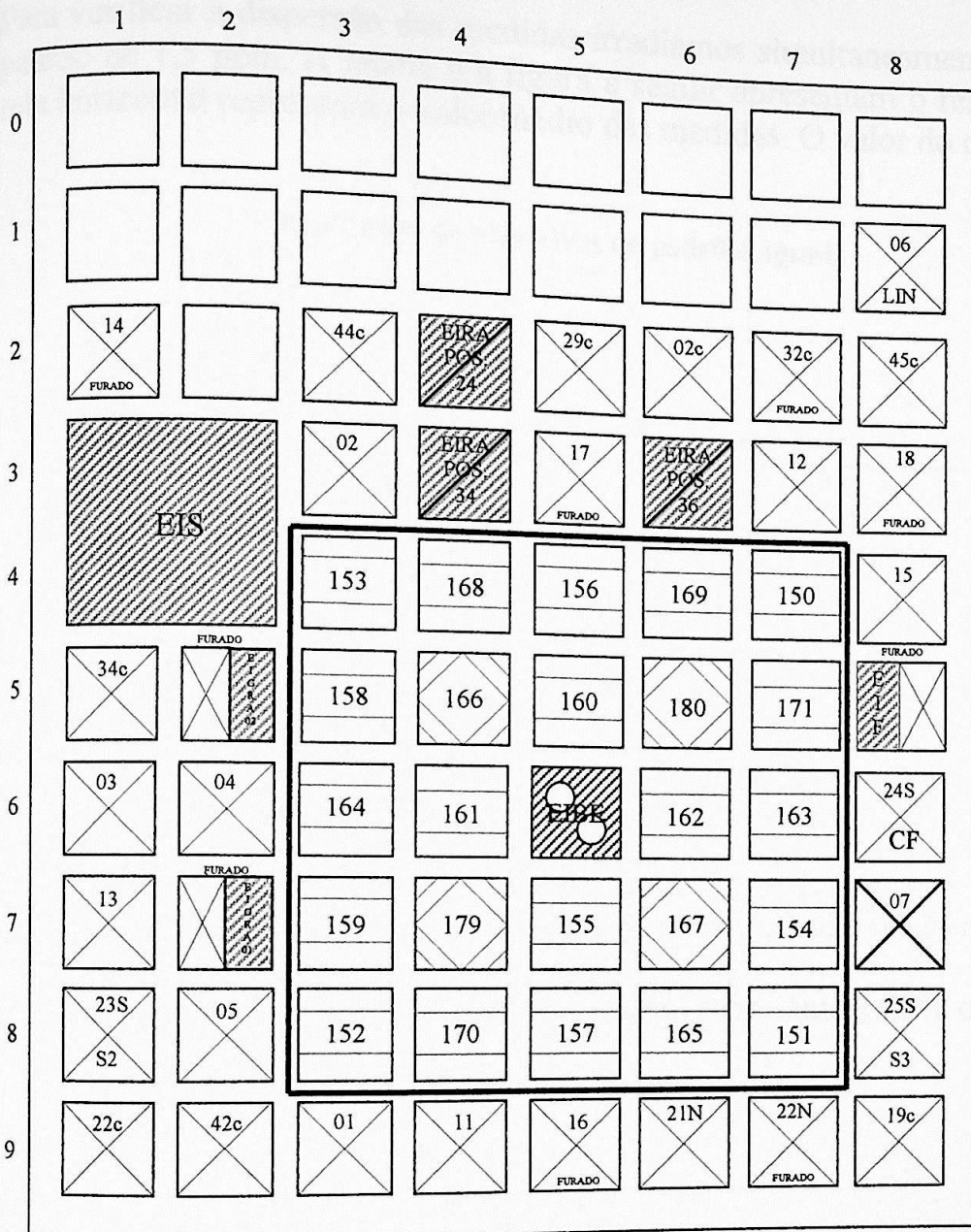
DIAS		5	12	19	26	33	40	47	54	61	68
ICONTROLE	folheto	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)
	Folha	1.60540	1.86220	2.60460	1.97411	3.31264	2.34871	2.39400	1.23955	0.95700	0.80636
	Raquis da folha	0.52722	0.73778	0.87023	0.63018	1.24947	0.94983	0.89572	0.38908	0.38380	0.26012
Raiz	raiz	0.54800	0.54375	2.13022	1.22504	2.08800	0.20023	-	0.72325	0.14500	0.47500
	botão floral	0.35959	0.25916	0.43532	0.38305	-	-	-	-	-	0.29884
	raquis da flor	0.12800	0.15169	0.69261	0.21147	0.52249	0.19754	-	0.76442	-	0.52021
Caulo	fruto	-	-	0.57430	2.35362	6.46448	6.25602	-	8.88005	-	3.44437
	basal (roxo)	0.27516	-	0.43150	-	0.67843	-	-	0.86462	-	0.46969
	medial	0.29300	-	0.43400	-	0.46131	-	-	0.99020	-	0.55449
CONJUNTO 1	apical (fino)	0.13700	-	0.74245	-	0.67846	-	-	0.67377	-	0.72083
	Folha	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)
	folheto	1.82900	2.33480	2.48042	2.44729	2.69361	3.45923	1.91000	1.43051	0.80700	0.79653
Raiz	raquis	0.72000	0.94041	0.85669	0.74353	0.84469	0.99178	0.62561	0.50667	0.18437	0.25568
	raiz	0.75700	1.57000	0.87900	1.10160	1.01900	0.17362	-	0.64776	0.13700	0.14500
	botão floral	0.40353	0.45510	0.33202	0.23057	-	-	-	1.02516	-	0.01455
Flor	raquis da flor	0.24820	0.30010	0.16368	0.09086	0.46164	0.14535	-	8.77450	-	0.41590
	fruto	-	-	0.99556	1.79322	7.23973	7.41406	-	0.49365	3.75882	6.71872
	basal (roxo)	0.21900	-	0.56781	-	0.46544	-	-	1.04611	-	0.39728
Caulo	medial	0.29687	-	0.94836	-	0.55900	-	-	0.61949	-	0.51958
	apical (fino)	0.23058	-	0.61454	-	1.04681	-	-	0.61949	-	1.06270
	CONJUNTO 2	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)
Folha	1.56909	1.87855	2.44330	2.58518	3.22591	4.07728	1.45900	1.90756	1.22638	0.74544	
Raiz	raquis	0.64000	0.73983	0.90417	0.87707	1.00224	1.28913	0.46300	0.58089	0.83963	0.27488
	raiz	0.83300	0.73200	1.37600	1.48629	1.13200	0.19578	-	0.98320	0.16700	0.03258
	botão floral	0.24630	0.50125	0.41321	0.34178	-	-	-	1.75828	-	0.20652
Flor	raquis da flor	0.13588	0.73983	0.34643	0.16665	8.38178	6.55305	-	8.01218	5.66400	0.85900
	fruto	-	-	1.36256	2.06629	0.51261	-	-	0.38644	-	0.66105
	basal (roxo)	0.11616	-	0.26368	-	0.51261	-	-	0.35984	-	0.66105
Caulo	medial	0.16734	-	0.48905	-	0.57831	-	-	0.53984	-	1.18403
	apical (fino)	0.14700	-	0.98640	-	1.13871	-	-	0.46331	-	0.73202
	CONJUNTO 3	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)	MASSA (g)
Folha	1.49315	2.10110	2.54416	2.20800	2.61069	3.27043	3.14000	1.86521	1.00900	0.77165	
Raiz	raquis	0.68603	0.96463	0.93039	0.76965	0.92038	1.15078	1.09100	0.66146	0.22624	0.26337
	raiz	1.22400	0.25428	0.78137	1.02524	0.97100	0.52550	-	0.96456	0.58400	1.06300
	botão floral	0.32859	0.34555	0.41500	0.17828	-	-	-	-	-	-
Flor	raquis da flor	0.14256	0.23695	0.45371	0.05390	0.46796	0.21247	-	0.90900	-	0.97662
	fruto	-	-	0.81820	1.52464	7.34787	4.98936	-	2.19367	-	4.36745
	basal (roxo)	0.15276	-	0.23304	-	0.67619	-	-	0.82603	-	0.67569
Caulo	medial	0.24113	-	0.45455	-	0.73121	-	-	0.85476	-	0.82053
	apical (fino)	0.20025	-	0.52039	-	1.25537	-	-	0.87132	-	0.59731

Tabela 4: Os erros das medidas são  $5 \cdot 10^{-5}$ , erro da balança utilizada. O conjunto 1 corresponde ao sistema contaminado com 60ppm, o 2 com 20ppm e o 3 com 5ppm.

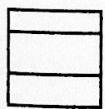
# ANEXO 2

## Configuração do Núcleo do Reator

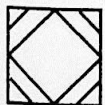
Configuração 210



16/09/99



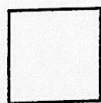
EC PADRÃO



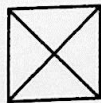
EC DE CONTROLE



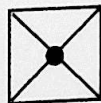
DISP. DE IRRADIAÇÃO



TAMPÃO



REFLETOR (grafite)



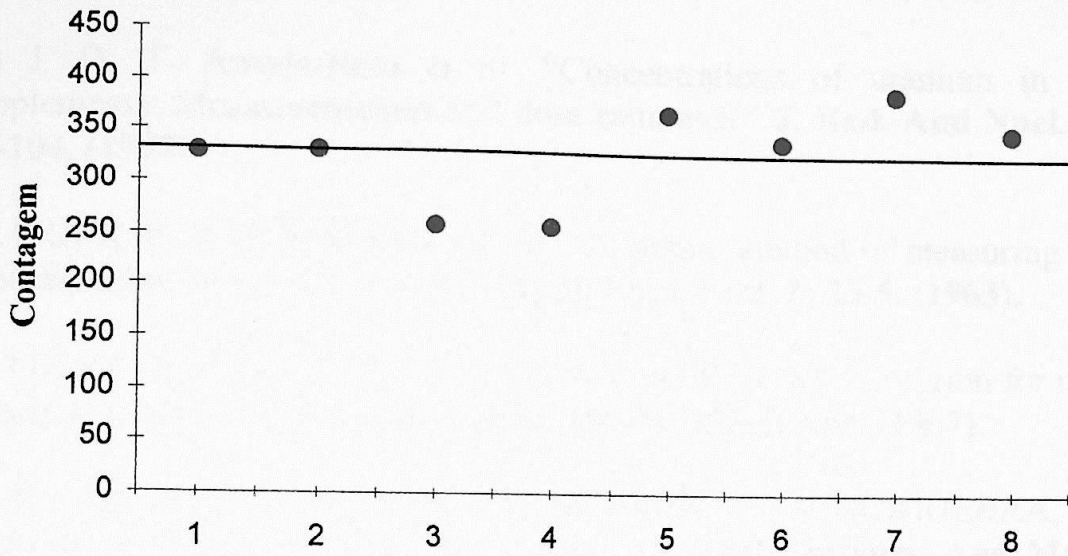
FONTE



### ANEXO 3

Para verificar a dispersão das medidas irradiamos simultaneamente 8 detectores com padrão de 1,5 ppm. A tabela e a figura a seguir apresentam o resultado. Na figura a reta horizontal representa o valor médio das medidas. O valor do desvio padrão é 48.

Irradiação de oito alvos de padrões iguais



Dispersão dos dados: Oito detectores foram irradiados simultaneamente.

O valor médio é 331, portanto o desvio padrão representa 14,5% deste valor.

## Bibliografia

- [1] J. D. T. Arruda-Neto et al. "Transfer coefficient measurements of uranium to the organs of Wistar rats, as a function of the uranium content in the food". **Appl. Rad. and Isotopes** **54: 947-949** **56, (2001)**.
- [2] C. Papastefanou. "Radiological impact from atmospheric releases of  $^{238}\text{U}$  and  $^{226}\text{Ra}$  from phosphate rock processing plants". **J. Environmental Radioactivity** **54: 75-83, (2001)**.
- [3] J. D. T. Arruda-Neto et al. "Concentrations of uranium in animal feed supplements: Measurements and dose estimates". **J. Rad. And Nucl. Chem.** **221: 97-104, (1997)**.
- [4] PRICE, P. B. & WALKER, R. M. "A simple method of measuring low uranium concentrations in natural crystals". **Appl. Phys. Lett.** **2: 23-5, (1963)**.
- [5] FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M. "Criterion for registration in dielectric track detectors". **Phys. Rev.**, **156(2): 353-5, Apr. (1967)**.
- [6] ILLARI, G.; LATTUADA, M.; MODICA, E.; VINCIGUERRA, D. "Etching behavior of Makrofol KG in KOH solution". **Nucl. Instrum. And Meth** **143 605-608, (1997)**.
- [7] 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)**.
- [8] RENNER, C., LOURENÇO, A.P, MAFRA, O. Y. "Makrofol as fission fragments detectors". São Paulo, Instituto de energia atômica, jan. (1974). (IEA-Pub-323).
- [9] KUMAR, A. and PRASAD, R. "A comparative study of track registration response of Makrofol (KG, KL & N) polycarbonate to  $^{40}\text{Ar}$  ions". **Radiation Measurements** **31 227-232, (1999)**.
- [10] CROSS, W. G. & TOMMASINO, L. A "A rapid reading technique for nuclear particle damage tracks in thin foils". **Radiat. Eff.**, **5:85-9, (1970)**.
- [11] 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)**.



- [12] RAWAT, A.; JOJO, P. J.; KUMAR, A.; PRASAD, R. "Analysis of trace uranium in indian tobacco samples". **J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters** **166(5)**365-372, (1992).
- [13] CARPENTER, B. S. & CHECK, C. H. "Trace determination of uranium in biological material by fission track counting". **Analyt. Chem.** **42(1)**:121-3, (1970).
- [14] GERALDO, L. P. "Determinação da concentração de urânio em águas pela técnica do registro de traços de fissão". São Paulo, (1977). (dissertação de mestrado).
- [15] FLEISCHER, R. L. & DELANY, A. C. "Determination of suspended and dissolved uranium in water". **Analyt. Chem.**, **48**:642-5, (1976).
- [16] KAUR, A.; SINGH, S. & VIRK, H. S. "A study of uranium uptake in plants". **Nucl. Tracks Radiat. Meas.** **15(1-4)**795-798, (1988).
- [17] HAMILTON, E. I. "The concentration of uranium in air from constricted natural environments". **Health Phys.** **19**:511-20, (1970).
- [18] KHAN, H. A. "An important precaution in the etching of solid-state nuclear track detectors". **Nucl. Instrum. Meth.**, **109**:515-9, (1973).
- [19] HENKE, K. P. & BENTON, E. V. "On geometry of tracks in dielectric nuclear track detectors". **Nucl. Instrum. Meth.**, **97**:483-9, (1971).
- [20] 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).
- [21] MONNIN, M. M. "Methods of automatic scanning of SSNTDs". **Nucl. Instrum. Meth.**, **173**:63-72, (1980).
- [22] CHEKIRINE, M. & AMMI, H. "On the use of Makrofol KG to study fission fragment angular distributions". **Nucl. Instrum. Meth. in Physics Research A**, **433**:614-618, (1990).
- [23] HOPKINS, W. G. "Introduction to Plant Physiology". New York, John Wiley & Sons, (1995).