

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM PLANTAS POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Ana M.G.Figueiredo*, Sheila P. Maria*, Gregorio C.T.Ceccantini**

*IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, SP, Brasil
e-mail: grafigue@ih0.ipen.br
**Instituto de Biociências-USP
Caixa Postal 11461
05422-970, São Paulo, Brasil
e-mail: gregorio@usp.br

RESUMO

No presente trabalho, a análise por ativação com nêutrons instrumental foi empregada na determinação de elementos terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb and Lu) em plantas, para estudos biogeoquímicos. A precisão e exatidão do método foram verificadas pela análise dos materiais de referência Citrus Leaves (NIST 1572) and Pine Needles (NIST 1575). Com exceção do térbio, os resultados obtidos foram concordantes com os valores de referência, com erros relativos menores que 25 %. O método foi aplicado a diferentes espécies de plantas encontradas no complexo alcalino-carbonatítico de Salitre, MG, e os resultados obtidos foram comparados aos teores médios dos elementos terras raras em plantas.

INTRODUÇÃO

Não há, até o momento, muitas informações sobre a distribuição, o papel biológico e funções fisiológicas dos elementos terras raras (ETR) em sistemas biológicos [1,2]. Isso se deve, principalmente, às baixas concentrações desses elementos em sistemas biológicos, como plantas, animais e órgãos humanos, o que gera problemas analíticos na sua determinação direta, sem uma pré-concentração. Especialmente elementos como Lu, Tm e Ho, se apresentam sempre na faixa de ppb ou ppt [3].

Apesar de normalmente os teores de ETR em plantas serem muito baixos, já existem referências de espécies que apresentam teores excepcionalmente elevados. O gênero *Carya* sp, pode possuir teor de lantanídeos totais ao redor de 2300 ppm [4]. No Brasil, Lima e Cunha e colaboradores [5], analisando amostras de *Solanum lycocarpum*, no complexo alcalino-ultramáfico de Catalão I, Goiás, encontraram concentrações de ETR totais, nas cinzas, da ordem de 0,6%, além de um enriquecimento em ETR leves. Embora já existam alguns estudos sobre a concentração de ETR em plantas, ainda não estão disponíveis muitas informações sobre plantas tropicais, tampouco existe uma abordagem ampla sobre o comportamento dos ETR em ambientes tropicais. No

Brasil, somente uma espécie, *Solanum lycocarpum*, foi estudada [5].

A técnica de análise por ativação com nêutrons tem sido utilizada com sucesso para a análise de ETR e outros traços em plantas, devido à sua alta sensibilidade e exatidão [6,7]. A análise por ativação instrumental apresenta a vantagem de não requerer o processamento químico da amostra, eliminando o problema do branco analítico.

No presente trabalho, estudou-se as possibilidades do uso do método de análise por ativação com nêutrons instrumental na análise de ETR em plantas, com o objetivo de ser aplicado a estudos de seu comportamento biogeoquímico em ecossistemas tropicais. A precisão e exatidão do método foram verificadas pela análise dos materiais de referência Citrus Leaves (NIST 1572) e Pine Needles (NIST 1575). Foram analisadas amostras de folhas de doze espécies de plantas ocorrentes no complexo alcalino-carbonatítico de Salitre, MG que, devido à mineralogia particular da região, apresenta altos teores de ETR no solo.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostragem e Preparação do Material. O complexo ultramáfico-alcálico de Salitre localiza-se nas proximidades da região de Patrocínio, MG. Devido à mineralogia das rochas do complexo, o solo da região apresenta altos teores de ETR (até 5% Σ ETR₂O₃). A vegetação consiste de um mosaico de fisionomias de floresta estacional semi-decídua e cerrado, altamente modificado pela atividade humana (cafeicultura, pastagens). Foram selecionadas, para análise, plantas de famílias botânicas diferentes e que se apresentavam em grande frequência na região. A amostragem foi feita de maneira que pelo menos 1 g de cinzas fosse obtido por cada espécie. Assim, foram coletados 300 a 500 g de folhas (50-100g quando secas). As folhas foram lavadas várias vezes com água deionizada, para eliminação de partículas sólidas provenientes do solo ou acumuladas nas folhas, secas a 30°C e homogeneizadas em um liquidificador. As amostras trituradas foram colocadas em cápsulas de cerâmica, secas (105°C por 24h), pesadas e levadas a cinzas em um mufla a 450°C por 12 h [8].

Preparação dos Padrões. Prepararam-se soluções de concentração conhecida dos elementos terras raras, pela dissolução de seus óxidos de pureza espectroscópica em ácido nítrico diluído. Alíquotas convenientes dessas soluções foram pipetadas em papel de filtro Whatman 40, sob lâmpada de raios infra-vermelho. Os papéis de filtro assim preparados foram acondicionados em envelopes de polietileno para posterior irradiação. Foi utilizado também, como padrão de controle, o material geológico de referência DR-N (ANRT).

Preparação das Amostras e Padrões para Irradiação. Cerca de 200 mg do material foram pesados acuradamente em envelopes de polietileno que foram selados a quente. O mesmo procedimento foi aplicado aos materiais de referência Citrus Leaves, Pine Needles e DR-N, sendo que, deste último, foram tomados 50 mg.

Irradiação e Medidas. As amostras, os padrões e os materiais de referência foram inseridos em recipientes de alumínio especialmente desenvolvidos para uso no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, e irradiados por 16 h em um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n cm⁻² s⁻¹. As medidas da atividade gama induzida foram realizadas em um detector de Ge hiperpuro GMX, ligado a um analisador multicanal e a um microcomputador pessoal. A resolução (FWHM) do sistema foi de 1,90 keV para o pico de raios gama de 1332 keV do ⁶⁰Co. Os espectros de raios gama foram processados utilizando-se o programa VISPECT, desenvolvido na Supervisão de Radioquímica. Foram realizadas duas séries de medidas, uma cerca de 5 dias após a irradiação, para a determinação de La, Ce e Nd, e a outra cerca de 15 dias após a irradiação, para a determinação de Ce, Eu, Tb, Yb e Lu. Os tempos de contagem variaram de 3 horas (primeira série) a 10 horas (segunda série). Os radioisótopos utilizados na análise e suas características nucleares estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Características Nucleares dos Radioisótopos Utilizados

Elemento	Radioisótopo Formado	Energia (keV)	Meia-Vida
La	¹⁴⁰ La	328,6; 1595,4	40,27h
Ce	¹⁴¹ Ce	145,4	32,5d
Nd	¹⁴⁷ Nd	91,4; 531,0	11,06d
Sm	¹⁵³ Sm	103,0	47,1h
Eu	¹⁵² Eu	121,8; 1407,5	12,2a
Tb	¹⁶⁰ Tb	879,4	73,0d
Yb	¹⁶⁹ Yb ¹⁷⁵ Yb	177,0;197,8 396,1	30,6d 101h
Lu	¹⁷⁷ Lu	208,4	6,75d

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para os materiais de referência Citrus Leaves e Pine Needles, e os valores de referência para a concentração dos elementos analisados estão apresentados nas Tabelas 2 e 3. Pode-se observar que, para os ETR leves (La a Sm), os valores obtidos foram concordantes com os valores de informação fornecidos pelo National Institute of Standards (NIST) [9], com erros relativos inferiores a 17%. Nota-se um aumento no desvio dos resultados, conforme a concentração dos ETR diminui, como no caso do Tb e do Lu no Pine Needles. Deve-se ressaltar que não existem valores certificados para os ETR nos materiais de referência analisados, e sim valores de informação e valores da literatura [10]. A reprodutibilidade do método foi verificada pela análise em replicata de seis frações do material de referência. Os elementos que apresentaram os maiores desvios padrão foram novamente o Tb e o Lu (erros de 28 e 33%, respectivamente). Pode-se observar que, como esperado, esses elementos apresentaram uma maior dificuldade analítica, devido às baixas concentrações em que se encontram nas plantas.

TABELA 2. Concentração dos Elementos Terras Raras no Material de Referência Citrus Leaves (NIST 1572) (mg Kg⁻¹)

Elemento	Este trabalho	Valores de referência [9,10]
La	0,16 ± 0,01	(0,19)
Ce	0,31 ± 0,03	(0,28)
Nd	0,15 ± 0,03	0,16
Sm	0,060 ± 0,009	(0,052)
Eu	0,010 ± 0,001	(0,01)
Tb	0,010 ± 0,001	0,010
Yb	0,024 ± 0,003	0,027
Lu	0,003 ± 0,001	0,004

Os valores entre parênteses são valores de informação fornecidos pelo NIST

TABELA 3. Concentração dos Elementos Terras Raras no Material de Referência Pine Needles (NIST-1575) (mg Kg⁻¹)

Elemento	Este trabalho	Valores de referência [9,10]
La	0,18 ± 0,03	(0,2)
Ce	0,36 ± 0,08	(0,4)
Nd	0,16 ± 0,03	0,17
Sm	0,025 ± 0,007	0,030
Eu	0,0075 ± 0,0007	(0,006)
Tb	0,007 ± 0,002	0,005
Yb	0,013 ± 0,002	0,012
Lu	0,0015 ± 0,0005	0,002

Os valores entre parênteses são valores de informação fornecidos pelo NIST

TABELA 4. Concentração dos elementos terras raras em folhas de plantas da região de Salitre, MG (mg.Kg⁻¹)

Espécies	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
<i>Dalbergia mischobium</i>	0.368 ± 0.003	0.629 ± 0.007	0.24 ± 0.03	0.032 ± 0.002	0.0074 ± 0.0002	0.0026 ± 0.0003	0.0050 ± 0.0007	0.0007 ± 0.0002
<i>Blepharocalyx salicifolia</i>	0.146 ± 0.002	0.337 ± 0.005	0.09 ± 0.01	0.0157 ± 0.0003	0.0031 ± 0.0005	-	-	-
<i>Lamanonia ternata</i>	0.381 ± 0.007	0.95 ± 0.07	0.33 ± 0.02	0.043 ± 0.002	0.0102 ± 0.0002	0.0043 ± 0.0005	0.0128 ± 0.0005	0.0002 ± 0.0001
<i>Alibertia concolor</i>	0.2935 ± 0.0003	0.718 ± 0.007	0.13 ± 0.02	0.0348 ± 0.0002	0.0060 ± 0.0005	0.0016 ± 0.0002	0.009 ± 0.001	-
<i>Qualea grandiflora</i>	0.225 ± 0.002	0.59 ± 0.03	-	0.027 ± 0.001	0.0089 ± 0.0003	-	0.0119 ± 0.0007	0.0034 ± 0.0002
<i>Pteridium aquilinum</i>	0.28 ± 0.02	0.53 ± 0.02	0.30 ± 0.03	0.040 ± 0.002	0.0101 ± 0.0003	0.015 ± 0.003	0.0128 ± 0.0007	0.0025 ± 0.0002
<i>Diandrostachia chrysotrix</i>	1.36 ± 0.02	3.8 ± 0.1	1.10 ± 0.09	0.17 ± 0.01	0.034 ± 0.001	0.015 ± 0.001	0.014 ± 0.001	0.0027 ± 0.0002
<i>Gochnatia polymorpha</i>	0.34 ± 0.02	0.93 ± 0.03	0.22 ± 0.03	0.040 ± 0.003	0.0084 ± 0.0003	-	0.007 ± 0.001	0.0015 ± 0.0002
<i>Erythroxylon sp</i>	1.08 ± 0.02	2.17 ± 0.02	0.81 ± 0.03	0.135 ± 0.003	0.0271 ± 0.0005	0.0099 ± 0.0005	0.0108 ± 0.0003	0.0018 ± 0.0002
<i>Leandra aurea</i>	1.32 ± 0.02	2.77 ± 0.02	-	0.189 ± 0.009	0.0404 ± 0.0003	0.0114 ± 0.0003	0.0151 ± 0.0005	0.0025 ± 0.0003
<i>Bauhinia rufa</i>	0.146 ± 0.005	0.27 ± 0.02	-	0.016 ± 0.002	0.0038 ± 0.0002	0.0030 ± 0.0002	0.007 ± 0.001	-
<i>Stryphnodendron adstringens</i>	0.0441 ± 0.0001	0.061 ± 0.005	0.034 ± 0.002	0.0033 ± 0.0002	0.0006 ± 0.0001	-	-	-
Teor médio em plantas (Markert,1992)	0.15-0.25	0.25-0.55	0.1-0.25	0.02-0.04	0.005 -0.015	0.005 - 0.015	0.015 -0.030	0.0025 -0.005

Na Tabela 4, apresentam-se os resultados obtidos para as amostras de plantas analisadas, assim como os teores médios dos ETR em plantas, apresentados por Markert [11]. Pode-se ver que, em geral, os valores obtidos concordam com os teores médios em plantas. Algumas espécies, como *Diandrostachia chrysotrix*, *Erythroxylon sp* e *Leandra aurea* mostraram concentrações mais altas dos ETR, especialmente para os ETR leves (La a Eu) e a espécie *Stryphnodendron adstringens* apresentou menores teores. Lima e Cunha e colaboradores [5] estudaram a espécie *Solanum lycocarpum* em um ecossistema similar, o complexo alcalino-ultramáfico de Catalão, GO, e encontraram concentrações muito altas de ETR (600 a 6000 mg Kg⁻¹ nas cinzas), muito maiores do que as concentrações encontradas nesse trabalho (3-200mg Kg⁻¹).

Pelos resultados obtidos, pode-se concluir que, apesar dos altos teores de ETR no solo, os níveis de ETR nas plantas analisadas mostraram, em geral, valores da mesma ordem dos apresentados por Markert [11] como teores médios em plantas, não apresentando relação com a concentração no solo. Isso confirma a hipótese de Markert [4] que, analisando amostras de *Vaccinium vitisidae* e *Pinus sylvestris*, observou que a quantidade total dos ETR parece ser independente do solo em que se encontram.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro

REFERÊNCIAS

- [1] LAUL, J.C., WEIMER, W.C., and RANCITELLI, L, **Biogeochemical Distribution of Rare Earths and Other Trace Elements in Plants and Soils**. In: Ahrens, L.H. (ed) *Origin and Distribution of the Elements*. Pergamon Press, Oxford, 819-827, 1979.

- [2] KABATA-PENDIAS, A., and PENDIAS, H., **Trace Elements in Soils and Plants**, CRC Press, Boca Raton, California, 1984.
- [3] MARKERT, B., PIEHLER, H., LIETH, H. and SUGIMAE, A., **Normalization and Calculation of Lanthanide Element Concentration in Environmental Samples**, *Radiat. Environ. Biophys.*, vol. 28, p 213-221, 1989.
- [4] MARKERT, B., **The Pattern of Distribution of Lanthanide Elements in Soils and Plants**, *Phytochemistry*, vol. 26, p 3167-3170, 1987.
- [5] LIMA E CUNHA, M.C., FORMOSO, M.L. and PEREIRA, V.P., **Estudos Biogeoquímicos no Complexo Alcalino Ultramáfico de Catalão I, Goiás**, IV Congresso Brasileiro de Geoquímica, Resumos Expandidos, SBGq, p 286-289, 1993.
- [6] CAPLAN, J., LOBERSLI, E., NAEUMANN, R. and STEINNES, E., **A Neutron Activation Study of Trace Element Contents in Plants growing on Soils of Different Acidity**, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, vol. 114, p 13-19, 1987.
- [7] TOUT, R.E., GILBOY, W.B. and SPYROU, N.M., **Neutron Activation Studies of Trace Elements in Tree Rings**, *J. Radioanal. Chem.*, vol. 37, p 707-715, 1977.
- [8] BROOKS, R.R., **Geobotany and Biogeochemistry in Mineral Exploration**, Harper & Row Publishers, 1972.
- [9] NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, **Certificate of Analysis**, 1982.
- [10] MARKERT, B. and DE LI, Z., **Natural Background Concentrations of Rare-Earth Elements in a Forest Ecosystem**, *The Science of the Total Environment*, vol. 103, p 27-35, 1991.
- [11] MARKERT, B., **Presence and Significance of Naturally Occurring Chemical Elements of the Periodic System in the Plant Organism and Consequences for Future Investigation in Organic Environmental Chemistry in Ecosystems**, *Vegetatio*, vol. 103, p 1-30, 1992.

ABSTRACT

In the present work, instrumental neutron activation analysis was employed to the determination of rare earth elements (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu) in plants, aiming biogeochemical studies. The precision and accuracy of the method were verified by the analysis of the reference materials Citrus Leaves (NIST 1572) and Pine Needles (NIST 1575). With exception of terbium, the results obtained agreed with reference values, giving relative

errors less than 25%. The method was applied to different species of plants growing in the alkaline-ultramafic complex of Salitre, MG, and the obtained data were compared to the average content in plants.