

**ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL APLICADA PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS EM DIFERENTES ESPÉCIES DE GRAMÍNEAS E LEGUMINOSAS**

*R.M. Piasentin<sup>1</sup>, M.J.A. Armelin<sup>1\*</sup>, O. Primavesi<sup>2</sup>, P.E. Cruvinel<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Supervisão de Radioquímica, IPEN-CNEN/SP, CP 11.049, CEP 05422-970, São Paulo-SP, Brasil

<sup>2</sup>Centro de Pesquisa de Pecuária do Sudeste - CPPSE/EMBRAPA, CP 339, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil

<sup>3</sup>Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária - CNPDIA/EMBRAPA, CP 741, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil

**ABSTRACT**

Six species of legumes and three of grasses were analysed by instrumental neutron activation analysis followed by gamma radiation spectrometry. The experimental conditions allowed the determination of the essential elements (K, Ca, Mg, Na, Zn, Fe, Mn, Mo and Co), besides the comparison of the mineral absorption of these elements in soils treated with limestone in different levels.

**INTRODUÇÃO**

A identificação dos sintomas de deficiência ou toxidez de nutrientes nas plantas auxilia a diagnosticar possíveis problemas no campo. A técnica para identificar sinais indicativos de carência ou excesso de nutrientes é indispensável para uma produção mais lucrativa e competitiva das culturas, bem como para permitir um monitoramento da qualidade ambiental, especialmente em sistemas intensivos de produção (1). Além disso, a existência de uma relação estreita entre solo, gado e a vegetação usada para nutrir os animais reforça a necessidade do conhecimento da concentração de minerais nas gramíneas e leguminosas, uma das principais fontes de energia, proteínas, vitaminas e minerais necessários para atender as demandas fisiológicas nos animais; e assim, promover a suficiência e o equilíbrio mineral na nutrição (2).

Uma apreciação dos fatores físicos, químicos e biológicos que determinam o suprimento, disponibilidade e movimento dos elementos traços nos ecossistemas solo-planta; junto com técnicas apropriadas para a medida da concentração é essencial para se entender os mecanismos e dinâmica dos transportes e suas implicações biológicas.

No presente trabalho a análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI), seguida pela espectrometria de radiação gama foi aplicada para determinar a concentração dos elementos essenciais (K, Ca, Mg, Na, Zn, Fe, Mn, Mo e Co) em amostras de diferentes espécies de gramíneas e leguminosas. Foram coletadas amostras de plantas inteiras com 90 dias de idade e cultivadas em Latossolo vermelho escuro corrigido com calcário, com objetivo de verificar a existência de diferença na absorção dos elementos entre as espécies.

**EXPERIMENTAL**

**Preparação da amostra** - Doze amostras de seis espécies de leguminosas e seis amostras de três espécies de gramíneas selecionadas para este trabalho foram cedidas pelo Centro de Pesquisa e Pecuária do Sudeste - CPPSE/EMBRAPA, São Carlos-SP. As plantas foram cultivadas em Latossolo vermelho escuro. Dividiram-se as plantas analisadas em dois grupos, sendo que, nove espécies foram cultivadas em solo tratado com calcário para atingir uma saturação por bases de 50 % (da capacidade de troca catiônica - CTC), e as demais, em solo tratado com 75 % de saturação. As amostras foram coletadas de plantas inteiras, com noventa dias de idade e deixadas secar em estufa com circulação forçada de ar, mantida à 60°C durante 48 horas, para a perda de água. Após este período, as amostras foram moídas e homogeneizadas.

Para a irradiação, pesaram-se alíquotas da ordem de 200 mg e, transferiram-se para envelopes de polietileno, previamente tratados com HNO<sub>3</sub> P.A. 1:5, para eliminação de possíveis impurezas.

**Preparação de padrões** - Os padrões foram preparados a partir de soluções obtidas pela dissolução dos elementos ou de seus compostos espectroscopicamente puros. Aliquotas de 25 µl ou 50 µl, dependendo da concentração dessas soluções, foram transferidas por meio de micropipetas, para papel de filtro Whatman nº 41, de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> de área.

Os padrões preparados apresentavam as seguintes massas: K (395 µg); Ca (1700µg); Mg (550 µg); Na (67,44 µg); Zn (25,17 µg); Fe (181 µg); Mn (4,49 µg); Mo (50,115 µg) e Co (1,115 µg).

Para efeito de medida da radiação gama dividiram-se os padrões em quatro grupos: grupo a-) Ca e Mg; grupo b-) K, Mn e Na; grupo c-) Mo e grupo d-) Fe, Zn e Co.

**Irradiação e medida da radiação gama** - As amostras e os padrões dos grupos a e b (Ca, K, Mg, Mn e Na) foram irradiados juntos, dentro de um recipiente de nylon, sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $0,43 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , por um período de 3 minutos, no reator IEA-R1.

Após a irradiação, amostras e padrões foram transferidos para recipientes adequados para a medida da radiação gama (contagem).

O espectro da radiação gama das amostras foi medido duas vezes. Na primeira vez, cada amostra foi medida por 4 minutos após um tempo de resfriamento de 3 minutos, para a medida dos fotopicos correspondentes aos seguintes radionuclídeos: <sup>49</sup>Ca em 3083 keV e <sup>27</sup>Mg em 1014 keV.

A segunda medida das amostras foi feita depois de um tempo de resfriamento aproximado de 15 minutos. Nesta etapa cada amostra foi contada por 17 minutos para a medida dos fotopicos correspondentes à radiação gama do <sup>42</sup>K em 1523 keV, <sup>64</sup>Mn em 1811 keV e <sup>24</sup>Na em 1368 keV.

Para a análise dos elementos dos grupos c e d (Mo, Fe, Zn e Co), irradiaram-se amostras e padrões juntos, em um recipiente de alumínio, sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $1,84 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , durante 8 horas, no reator IEA-R1. Após a irradiação, deixou-se o material resfriar por um período de, aproximadamente, 3 dias. Os espectros da radiação gama foram medidos por um período aproximado de 3 horas para cada amostra, para medida da atividade do <sup>99</sup>Mo em 140keV. Para a análise dos elementos restantes (grupo d), fez-se uma segunda contagem para cada amostra, após um tempo de resfriamento de 10 dias. Este tempo de resfriamento adicional é necessário para que se obtenha um espectro mais limpo, sem os radionuclídeos interferentes, como <sup>82</sup>Br, <sup>42</sup>K, <sup>24</sup>Na e outros, que apresentam valores de meia-vida de até 35 horas.

Sendo assim, as segundas contagens permitiram a medida dos fotopicos correspondentes aos seguintes radionuclídeos: <sup>59</sup>Fe em 1099, <sup>65</sup>Zn em 1115 keV e <sup>60</sup>Co em 1173 keV.

O equipamento usado para as medidas da radiação gama foi um detector de Ge hiperpuro da EG & ORTEC, modelo 20195, com resolução de 1,95 keV para o fotopico de 1332 keV do <sup>60</sup>Co. Acoplado ao detector tinha-se um sistema eletrônico constituído de BUFFER - 918A de 8000 canais, marca EG & ORTEC, amplificador, fonte de alta tensão e microcomputador. A função do microcomputador era analisar os dados armazenados na memória do multicanal, através de um programa em linguagem "Turbo Basic".

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As tabelas 1 e 2 apresentam as extrações pela planta dos elementos : Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na e Zn, e suas concentrações, na matéria seca, em valores percentuais; encontrados nas amostras de seis espécies de leguminosas e três espécies de gramíneas, respectivamente. Para cada uma das espécies de forrageiras foram analisadas 2 amostras, sendo uma delas cultivada em solo tratado com calcário até saturação por bases de 50% e a outra em solo tratado até 75%. Este processo de calagem é frequentemente utilizado para recuperar o solo, quando este apresenta um aumento de acidez, que prejudica a absorção dos elementos pelas plantas.

Dos elementos determinados, apenas o Mo apresentou valores de concentração abaixo do limite de detecção pelo método para cinco amostras. O limite de detecção do Mo para as amostras analisadas variou de 0,09 à 0,61 µg/g de Mo. Os demais elementos analisados, aparentemente, não apresentam diferenças significativas de concentração entre as amostras da mesma espécie, cultivadas em solos com diferentes teores de calcário. Mesmo quando se comparam os valores de concentração das diferentes amostras entre as várias espécies de leguminosas e gramíneas, observam-se valores relativamente semelhantes, ou pelo menos da mesma ordem de grandeza para cada elemento. Esta constatação pode ser explicada pelo fato que os metabólitos importantes são sintetizados em proporções mais ou menos fixas entre si, de acordo com a constituição genética da planta, dependendo, é claro, da disponibilidade de todos os elementos necessários no meio.

Contudo, de um modo geral, pode-se dizer que as espécies de gramíneas apresentam valores de concentração ligeiramente superiores para todos os elementos, com exceção do Ca e Fe; em comparação com os valores mostrados pelas leguminosas; assim como o milheto, entre as espécies de gramíneas, apresenta valores de concentração sensivelmente maiores que as outras duas espécies analisadas.

**BELA 1 - Resultados das extrações e as concentrações em valores percentuais dos elementos nas leguminosas.**

Espécie	Amostra	K	%	Ca	%	Mg	%	Na	% /10 <sup>3</sup>	Zn	% /10 <sup>3</sup>	Fe	% /10 <sup>3</sup>	Mn	% /10 <sup>3</sup>	Mo	% /10 <sup>3</sup>	Co	% /10 <sup>3</sup>
Lablab	6986	80	1,5	61	1,2	16	0,31	78	1,5	88	1,7	1,8	35	333	6,4	ND	ND	1,3	25
	6985	92	1,8	75	1,4	13	0,26	78	1,5	78	1,5	1,4	27	192	3,7	4,2	81	0,7	13
Feijão de porco	6991	79	2,3	46	1,4	5	0,15	44	1,3	41	1,2	1,2	35	231	6,8	1,6	47	0,5	15
	6990	64	1,9	62	1,8	11	0,33	31	0,91	61	1,8	0,70	21	235	6,9	ND	ND	0,8	24
Mucuna preta	6996	53	1,9	34	1,2	7	0,25	42	1,5	50	1,8	0,48	17	311	11	1,2	43	0,6	21
	6995	59	2,1	22	0,79	5	0,17	ND	ND	36	1,3	0,70	25	101	3,6	2,1	75	0,6	21
Mucuna cinza	7019	88	1,2	31	0,41	10	0,13	83	1,1	308	4,1	1,1	15	248	3,3	5,5	73	0,5	6,7
	7018	111	1,5	49	0,65	13	0,17	75	1,0	143	1,9	1,1	15	525	7,0	3,2	43	0,5	6,7
Crotalaria juncea	7010	97	1,6	40	0,64	14	0,22	81	1,3	99	1,6	0,60	9,7	508	8,2	ND	ND	1,3	21
	7009	65	1,0	57	0,93	18	0,30	93	1,5	112	1,8	0,80	13	546	8,8	6,8	110	1,8	29
Crotalaria spectabilis	7014	50	2,3	34	1,5	8	0,37	37	1,7	57	2,6	0,49	22	156	7,1	ND	ND	0,6	27
	7013	54	2,4	27	1,2	5	0,23	18	0,82	37	1,7	0,50	23	121	5,5	1,8	82	0,4	18

**TABELA 2 - Resultados das extrações e as concentrações em valores percentuais dos elementos nas gramíneas.**

Espécie	Amostra	K	%	Ca	%	Mg	%	Na	% /10 <sup>3</sup>	Zn	% /10 <sup>3</sup>	Fe	% /10 <sup>3</sup>	Mn	% /10 <sup>3</sup>	Mo	% /10 <sup>3</sup>	Co	% /10 <sup>3</sup>
Sorgo	7001	174	1,8	30	0,31	28	0,29	96	1,0	125	1,3	0,8	8,3	797	8,3	3	30	2,8	29
Forageiro	7000	180	1,9	20	0,21	18	0,19	134	1,4	86	0,9	0,5	5,2	451	4,7	10	100	2,0	21
Milheto	7005	451	2,8	39	0,24	43	0,26	508	3,1	328	2,0	1,6	9,8	2066	13	5	30	2,6	16
	7004	417	2,5	43	0,26	43	0,26	361	2,2	279	1,7	1,0	6,1	1115	6,8	14	84	6,9	42
Milho	8672	111	1,1	11	0,11	13	0,13	218	2,2	129	1,3	1,0	10	317	3,2	ND	ND	1,3	13
	8671	133	1,3	12	0,12	23	0,23	158	1,6	158	1,6	1,2	12	396	4,0	10	100	1,7	17

\* ND - Não detectado nas condições de análise.

\*\* As extrações de K, Ca, Mg, Fe, Mo e Co estão expressas em Kg/ha; enquanto que, as de Na, Zn e Mn estão em g/ha.

\*\*\* Para cada uma das espécies, a primeira amostra foi cultivada em solo tratado com calcário até 50 %; e a segunda, em solo tratado até 75 %.

## CONCLUSÃO

O método de análise por ativação com nêutrons instrumental mostrou-se bastante satisfatório para a análise dos minerais essenciais presentes em plantas forrageiras, fornecendo valores com precisão menor que 10 % na maioria dos casos; mesmo para os micronutrientes, cuja concentração é dada em ppb ou g/ha, quando se baseia nos valores de matéria seca. Além da possibilidade da análise multielementar para outros eventuais nutrientes que sejam de interesse para agricultura, pecuária ou outras áreas afins; o método analítico empregado possibilita a análise de um grande número de amostras, com o mínimo de manipulação e com tempos de duração aceitáveis.

A exatidão dos valores obtidos também pode ser confirmada pelo fato de que todos os elementos analisados apresentam concentrações que se encontram dentro do intervalo de valores necessários para que as forrageiras possam ser utilizadas na nutrição de animais jovens e adultos, bem como para recuperação do solo (3,4).

## AGRADECIMENTO

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido da FAPESP e EMBRAPA através do projeto 12.0.94.090.

## REFERÊNCIAS

- (1) Lopes, A. S.; Guilherme, L. R. G. **Uso eficiente de Fertilizantes - A interação Solos x Pastagens x Nutrição Animal**. XIV Semana de Zootecnia, p. 13, Fundação Cargill, Campinas, 1982.
- (2) Primavesi, A. **Manejo ecológico de pastagens em regiões tropicais e subtropicais**. p. 10, Editora Centaurus Ltda, Porto Alegre, 1982.
- (3) Epstein, E. **Nutrição mineral das plantas - princípios e perspectivas**. p.52-53, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, 1975.
- (4) McDowell, L. R.; Conrad, J. H.; Ellis, G. L.; Loosli, J. K. **Minerales para ruminantes en pastoreo en regiones tropicales**. p. 6, 1984.