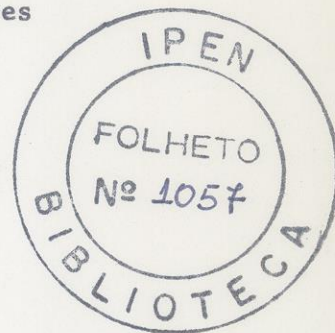


DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE ALGUNS ELEMENTOS NUTRIENTES EM  
CINCO VARIEDADES DE MILHO PELO MÉTODO  
DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM  
NEUTRONS INSTRUMENTAL

Maria José A. Armelin, Marina B.A. Vasconcellos,  
Virgílio F. Nascimento<sup>(\*)</sup>, Vera A. Maihara,  
Déborah I.T. Fávoro, Laércio M. Machado

Comissão Nacional de Energia Nuclear-SP  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Divisão de Radioquímica  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05499 - São Paulo - BRASIL

(\*) CENA - Caixa Postal 96, Piracicaba-SP



RESUMO

No presente trabalho, foram estudadas as condições experimentais mais adequadas que permitissem a aplicação do método de análise por ativação com neutrons seguida da espectrometria gama para a determinação do maior número de elementos nutrientes, em milho, no menor tempo possível.

O método foi aplicado a cinco variedades de milho para a determinação dos elementos: Ca, Cl, Cu, L, K, Mg, Mn, Na, S e V. As amostras foram submetidas a 5 minutos de irradiação sob um fluxo de neutrons térmicos de  $1,7 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. O tempo total de análise até a obtenção das concentrações dos elementos de interesse em uma dada amostra foi de cerca de 120 minutos.

Obtiveram-se no mínimo 4 determinações para cada elemento em cada amostra. Apresenta-se uma estimativa da precisão, sensibilidade e limite de detecção do método para cada elemento analisado. Discutem-se as possíveis interferências.

Título em inglês: Simultaneous determinations of some nutrient elements in five species of corn by instrumental neutron activation method.

Palavras chaves: - Corn  
- Instrumental neutron activation  
- Nutrient elements

DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE ALGUNS ELEMENTOS NUTRIENTES EM  
CINCO VARIEDADES DE MILHO PELO MÉTODO  
DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM  
NEUTRONS INSTRUMENTAL

Maria José A. Armelin, Marina B.A. Vasconcellos,  
Virgílio F. Nascimento<sup>(\*)</sup>, Vera A. Maihara,  
Déborah I.T. Fávoro, Laércio M. Machado

Comissão Nacional de Energia Nuclear-SP  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Divisão de Radioquímica  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05499 - São Paulo - BRASIL

(\*) CENA - Caixa Postal 96, Piracicaba-SP

In the present work, the most adequate experimental conditions for application of the neutron activation analysis method were studied for determination of nutrient elements in corn samples.

The method was applied to determine the elements: Ca, Cl, Cu, I, K, Mg, Mn, Na, S and V in five species of corn. Irradiations were carried out at a thermal neutron flux of  $1,7 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  for 5 minutes in the REA-R1 research reactor. After about 120 minutes it was possible to obtain all the elemental concentrations.

At least 4 determinations were obtained for each sample. The precision, sensitivity and detection limit of the method are evaluated for each element. The possible interferences of the method are discussed.

## I. INTRODUÇÃO

O conhecimento do teor de elementos nutrientes nos materiais biológicos é de interesse para estudos em áreas como nutrição e agricultura. As técnicas analíticas que são comumente usadas para determinação dos elementos são: espectrometria de emissão induzida por plasma de argônio, espectroscopia de absorção atômica e análise por ativação com neutrons. Embora cada uma das técnicas possam dar resultados para vários elementos em uma única amostra, nenhuma é capaz de proporcionar resultados para todos os elementos.

A análise por ativação com neutrons tem sido empregada com frequência para análise de materiais biológicos<sup>(1-4)</sup>. Uma das características marcantes desta técnica é a capacidade de análise multielementar. Por esse motivo o presente trabalho teve por objetivo explorar ao máximo essa característica. Para isso, estudaram-se as condições experimentais mais adequadas que permitissem a aplicação do método de análise por ativação com neutrons seguido da espectrometria gama para a determinação do maior número de elementos nutrientes no menor tempo possível, em amostras de milho.

O método permitiu a determinação simultânea dos elementos: Ca, Cl, Cu, I, K, Mg, Mn, Na, S e V em cada amostra, por um tempo de 120 minutos.

Obtiveram-se no mínimo 4 determinações para cada elemento em cada amostra, o que permitiu apresentar uma estimativa da precisão do método. Apresentam-se também os parâmetros analíticos: sensibilidade e limite de detecção para cada elemento analisado. Discutem-se as possíveis interferências do método.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### II.1 Coleta e Preparação da Amostra

Quatro das amostras de milho selecionadas para este estudo foram cedidas pelo Departamento de Genética da Escola de Agronomia Luiz de Queiroz (ESALQ), Piracicaba, e as duas outras foram obtidas através do plantio em 2 locais diferentes de sementes cedidas pela EMBRAPA.

Alíquotas de aproximadamente 60 g de cada variedade foram retiradas pelo processo de quarteamento de lotes que variaram de 0,5 a 3 kg. Cada alíquota constituiu a subamostra representativa de cada lote.

As subamostras foram lavadas com água desionizada e destilada para a remoção das impurezas externas, seguida de secagem em estufa a 45°C e, moagem até granulometria maior que 40 mesh.

Depois da moagem, pesaram-se alíquotas da ordem de 200 mg e, transferiram-se para envelopes de polietileno previamente limpos, para a irradiação.

## II.2 Preparação de Padrões

Os padrões foram preparados a partir de soluções obtidas pela dissolução dos elementos ou de seus compostos espectrometricamente puros. Alíquotas adequadas dessas soluções foram transferidas, por meio de micropipetas, para papel de filtro Whatman nº 41, de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> de área. Depois de seco o papel de filtro foi transferido para envelopes de polietileno, para irradiação.

Prepararam-se 2 grupos de padrões contendo cada um os seguintes elementos: - grupo a) Ca, Cu, I, Mg, S, V ; grupo b) K, Mn, Na, Cl.

## II.3 Irradiação e Medidas de Radioatividade (Contagens)

Cada amostra juntamente com os 2 grupos de padrões foram irradiados juntos dentro de um recipiente de nylon sob um fluxo de neutrons térmicos de  $1,7 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , por um período de 5 minutos, no reator IEA-R1.

Após a irradiação amostra e padrões foram transferidos para recipientes adequados para as medidas de radioatividade.

O espectro de raios gama da amostra foi medido duas vezes. Na primeira vez, a amostra era medida por 4 minutos após um tempo de resfriamento (decaimento) mínimo de 2,5 minutos, para a medida das áreas sob os fotopicos correspondentes aos raios gama dos seguintes radionuclídeos: <sup>49</sup>Ca em 3083 keV, <sup>38</sup>Cl em 1643 keV, <sup>66</sup>Cu em 1039 keV, <sup>128</sup>I em 442 keV, <sup>27</sup>Mg em 1014 keV, <sup>37</sup>S em 3102 keV e <sup>52</sup>V em 1434 keV. Em seguida, mediu-se os pa-

drões do grupo a por 4 minutos e, os padrões do grupo b durante 20 minutos.

A segunda medida da amostra era feita depois de um tempo de resfriamento mínimo de 90 minutos, para minimizar a interferência do fotopico do  $^{27}\text{Mg}$  (843 keV) sobre o fotopico do  $^{56}\text{Mn}$  (847 keV). Nesta etapa a amostra era contada por 20 minutos para a medida das áreas sob os fotopicos correspondentes aos raios gama do  $^{42}\text{K}$  em 1525 keV,  $^{56}\text{Mn}$  em 846 keV e  $^{24}\text{Na}$  em 1368 keV.

Uma vez terminada as contagens, as áreas sob os fotopicos dos radionuclídeos de interesse da amostra foram comparadas com as respectivas áreas sob os fotopicos dos padrões para a determinação das concentrações dos elementos analisados.

O equipamento usado para as medidas de radioatividade foi um detector de estado sólido de Ge(Li) da Ortec, modelo 8001-1521 W, com uma resolução de 2,8 keV para o pico de 1332 keV do  $^{60}\text{Co}$ . Acoplado ao detector tinha-se um sistema eletrônico constituído de multianalisador de raios gama de 4096 canais, marca Ortec, modelo 6240 B, amplificador, fonte de alta tensão, computador da marca Digital PDP 11/04, impressora Dec Writer II, da Digital.

O computador tinha como função analisar os dados, armazenados na memória do multicanal, através da sub rotina "GAMMA 2" do Programa "GELICAM", linguagem ORACL, modelo 6523FP.

#### II.4 Medida da Percentagem de Perda de Peso

Como objetivo é obter resultados de concentração relativos ao material seco, calcularam-se as percentagens de perda de pesos decorrente, basicamente, da perda de água para cada variedade de milho.

Para esse processo 1 grama de material foi transferido para cadinhos de porcelana, previamente tarados. Em seguida o cadinho foi levado para uma estufa à 105°C onde permaneceu até que se atingiu um peso constante da massa do material. Por meio da diferença entre o peso inicial e o peso final chegou-se ao valor de percentagem de perda de peso, valor esse que foi usado na obtenção dos resultados da análise.

### III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações dos elementos nutrientes encontrados nas amostras de milho analisados são apresentados na Tabela 1. Os valores apresentados são médias de no mínimo 4 determinações paralelas, com os seus respectivos desvios padrões.

Entre os objetivos do presente trabalho estava a discussão de como os parâmetros sensibilidade e limite de detecção, podem ser alterados de modo a melhorar a qualidade dos resultados da análise.

A Tabela 2 apresenta os valores de sensibilidade e dos limites de detecção do método para os elementos analisados, nas condições experimentais utilizadas.

Os limites de detecção foram calculados segundo o critério de Kaiser<sup>(5)</sup>, que considera a condição mínima para que um elemento seja detectado na amostra, a um nível de confiança de 95% é que: a contagem no fotopico seja igual a contagem da radiação de fundo (Branco) +  $3 \sigma_{Br}$  no fotopico.

Da forma como é calculado o limite de detecção é intuitivo que o limite depende da matriz. Segundo Pantony<sup>(6)</sup>, para os métodos analíticos baseados em contagem de radiação ou partícula, o limite de detecção depende mais do tempo de contagem que dos valores do BRANCO, isto é, da matriz.

Como os valores calculados para os limites de detecção foram praticamente iguais para todas as variedades de milho, visto que as matrizes são semelhantes como pode ser observado pelos resultados da Tabela 1 e, também como as condições experimentais foram as mesmas, os valores dos limites apresentados na Tabela 2 são as médias dos valores de limite obtidos para cada elemento em cada amostra.

O desvio padrão relativo que fornece uma estimativa da precisão do método variou de 4 a 27% como pode ser deduzido dos resultados da Tabela 2.

Uma das causas da precisão pouco satisfatória para os elementos Ca, Cu, I, Na, S, V pode ser decorrente da baixa taxa de contagem devido à baixa sensibilidade do método como é o caso do S e Ca ou, por estarem presentes em baixa concentração na amostra, no caso, dos elementos Cu, I, Na e V.

TABELA 1 - RESULTADOS DAS ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE LEITE

ELEMENTO	UNIDADE DE CONCENTR.	ESALQ: VD-2 (OPACO)		ESALQ: VF-1+ (NORMAL)		ESALQ: VF-1:02 (OPACO)		ESALQ: VF-1:02 (OPACO)		EMBARPA: BR-451 (NORMAL)		EMBARPA: BR-451 (BRANCO)	
		Nº DE DETERM.	CONCENTR. (MÉDIA+DP)	Nº DE DETERM.	CONCENTR. (MÉDIA+DP)	Nº DE DETERM.	CONCENTR. (MÉDIA+DP)	Nº DE DETERM.	CONCENTR. (MÉDIA+DP)	Nº DE DETERM.	CONCENTR. (MÉDIA+DP)	Nº DE DETERM.	CONCENTR. (MÉDIA+DP)
Ca	mg/kg	6	(76 ± 12)	5	(67 ± 11)	5	(46 ± 9)	5	(51 ± 3)	4	(68 ± 13)	6	(83 ± 6)
Cl	mg/kg	6	(657±87)	4	(929±185)	5	(474±71)	6	(761±77)	4	(2674±295)	5	(716±119)
Cu	mg/kg	4	(26 ± 5)	4	(12 ± 3)	4	(15 ± 3)	4	(13 ± 3)	4	(8 ± 1)	4	(17 ± 4)
I	µg/kg	4	(335±68)	4	(134±38)	4	(481±114)	4	(482±69)	4	(179±25)	4	(210±53)
K	g/kg	7	(4,4±0,2)	8	(3,7±0,2)	6	(4,1±0,2)	7	(3,3±0,2)	7	(4,5±0,4)	7	(3,9±0,2)
Mg	g/kg	7	(1,10±0,07)	8	(1,20±0,1)	6	(1,17±0,05)	6	(1,03±0,04)	5	(1,39±0,07)	6	(1,30±0,10)
Mn	mg/kg	7	(6,7±0,9)	7	(5,3±0,3)	5	(7,8±0,4)	6	(6,6±0,7)	6	(8,5±0,7)	6	(5,6±0,4)
Na	mg/kg	7	(6,9±1,2)	6	(4,4±0,9)	5	(4,7±0,8)	6	(3,8±0,5)	8	(2,7±0,4)	6	(2,7±0,5)
S	g/kg	6	(1,7±0,3)	7	(1,5±0,3)	5	(2,5±0,5)	5	(2,0±0,3)	5	(2,2±0,5)	4	(2,0±0,4)
V	µg/kg	4	(28 ± 6)	5	(31 ± 5)	4	(32 ± 4)	6	(23 ± 4)	6	(24 ± 4)	4	(16 ± 3)

TABELA 2 - SENSIBILIDADES E LIMITES DE DETECÇÃO PARA OS ELEMENTOS ANALISADOS

ELEMENTOS PARAMETROS	Ca	Cl	Cu	I	K	Mg	Mn	Na	S	V
SENSIBILIDADE contagens/mg	22	74	1331	13000	12	60	51000	412	0,38	138000
LIMITE DE DETECÇÃO mg/kg	2,5	2,5	0,35	0,04	6,1	6,1	0,002	0,18	122	0,005



Também para o caso do Cu, I, Na e V os fotopicos usados para a determinação desses elementos localizam-se numa região do espectro gama da amostra onde a contagem de fundo é alta, estando os fotopicos de interesse sujeitos à interferências espectrais. Uma alternativa para melhorar a precisão dos resultados nesses casos, seria diminuir a contagem de fundo e, conseqüentemente diminuir o limite de detecção. Assim, dependendo do grau de precisão requerido para as análises, para se obter a condição favorável seria necessário fazer separações radioquímicas dos elementos a serem determinados.

No caso do enxofre, por exemplo, uma alternativa para melhorar a precisão das análises seria aumentar a sensibilidade do método, usando para a medida um detetor mais eficiente ou um fluxo de neutrons incidentes mais favorável. Não sendo possível mudar as condições experimentais, a precisão do resultado final seria melhorada aumentando o número de determinações paralelas.

Para o caso do enxofre aumentar o número dessas medidas seria viável do ponto de vista de praticidade e tempo. Sendo a meia-vida do  $^{37}\text{S}$  de 5,1 minutos, é possível obter o resultado da análise em 15 minutos, considerando os tempos de irradiação e medidas da amostra e padrão. Além do mais, depois de 55 minutos é possível re-irradiar o padrão de enxofre, uma vez que pode ser considerado desprezível o consumo de enxofre a cada irradiação, devido a ocorrência da reação:  $^{36}\text{S} (n, \gamma) ^{37}\text{S}$ . É possível também re-irradiar as amostras para melhoria da precisão dos resultados, porque pode-se considerar homogênea a distribuição dos elementos na subamostra selecionada para o estudo, com base nos bons resultados obtidos quanto a precisão para os elementos K, Mg, Mn. Além disso, o fotopico utilizado para a medida do  $^{37}\text{S}$  encontra-se numa região do espectro gama da amostra onde a contagem de fundo é baixa.

Uma possível ocorrência de erro sistemático poderia acontecer na análise do Mg porque o  $^{27}\text{Mg}$  pode ser formado também a partir da reação  $^{27}\text{Al} (n, p) ^{27}\text{Mg}$ . No caso, do presente trabalho, verificou-se ao irradiar amostra e padrões de Al e Mg sob um fluxo total de neutrons e sob um fluxo de neutrons epitérmicos, que a formação do  $^{27}\text{Mg}$  a partir do  $^{27}\text{Al}$  era desprezível, de forma que não comprometeu os resultados obtidos para o magnésio, apresentados na Tabela 2.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Geraldo A. Tosello da ESALQ/USP e, ao Eng. Sidney Parentoni do Centro Nacional de Pesquisa de Milho e Sorgo da EMBRAPA.

#### FINANCIAMENTO

Este trabalho foi parcialmente financiado pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), pelo Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) e pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

#### REFERÊNCIAS

1. M. KASRAI, M.J. SHOUSHARIAN, M.H. BOZORGZADEH, J. Radioanal. Chem., 41 (1977) 73.
2. I.L. SZIKLAI, M. ORDOGH, E. MOLNAR, E. SZABÓ, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 122-2 (1988) 233.
3. R.M. PARR, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 110-2 (1987) 491.
4. V.A. MAIHARA, M.B.A. VASCONCELLOS, J. Radioanal. Nucl. Chem., 122-1 (1988) 161.
5. H. KAISER, Anal. Chem., 42 (1970) 26A.
6. D.A. PANTONY, Analyst, 97 (1972) 497.