

DETERMINAÇÃO DE TERRAS RARAS E DE URÂNIO EM MATERIAIS BIOLÓGICOS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Laís H. P. Pereira^{1,2} e Mitiko Saiki²

¹Faculdades Oswaldo Cruz
Rua Brigadeiro Galvão, 540
01151 000, Barra Funda, São Paulo, SP
laispaciulli@gmail.com

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
mitiko@ipen.br

RESUMO

As terras raras (REEs) constituem um grupo de elementos com uma crescente aplicação na indústria moderna, bem como na alta tecnologia de semicondutores, supercondutores, fibras óticas e lasers. Também o urânio é um elemento de grande interesse comercial para seu uso na produção de energia nuclear, na manufatura de armas nucleares e na blindagem de fontes radioativas. Esta ampla aplicação destes elementos resulta na crescente exploração de seus minérios e consequente contaminação do meio ambiente e a exposição humana. Portanto torna-se de grande interesse estabelecer em procedimento analítico confiável da análise por ativação com nêutrons (NAA) para a determinação de (REEs) e de U em matrizes biológicas. O objetivo deste trabalho foi avaliar a precisão e exatidão das determinações de Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu e U nos materiais de referência certificados (MRCs). Para sanar o problema da interferência dos produtos da fissão de U na determinação de lantanídeos foram obtidos os fatores de correção desta interferência para ¹⁴⁰La, ¹⁴¹Ce, ¹⁴³Ce, ¹⁵³Sm e ¹⁴⁷Nd. O procedimento experimental da NAA consistiu em irradiar alíquotas de cada um dos MRCs juntamente com os padrões sintéticos de elementos sob fluxo de nêutrons térmicos do reator nuclear IEA-R1, seguida de espectrometria de raios gama usando um detector de Ge hiperpuro de alta resolução. As análises dos MRCs indicaram uma boa exatidão e precisão dos resultados, demonstrando a viabilidade da aplicação do procedimento estabelecido na NAA de elementos estudados em matrizes biológicas de vegetais.

1. INTRODUÇÃO

As terras raras (REEs) constituem uma classe de elementos com uma crescente aplicação na indústria moderna (metalurgia, refinaria de óleo, vidro, cerâmica, eletrônica, engenharia nuclear) bem com nas aplicações de alta tecnologia (semicondutores, supercondutores, fibras óticas e lasers). Também o urânio é um elemento de grande interesse comercial para uso na produção de energia nuclear, na manufatura de armas nucleares e na blindagem de fontes radioativas.

Esta ampla aplicação e mobilização de REEs e do U no meio ambiente resultam na possibilidade da sua entrada para a cadeia alimentar e problema da exposição humana. Consequentemente este fato requer a monitoração destes elementos em matrizes ambientais e biológicas nas quais eles estão presentes em níveis de traço.

Dentre os efeitos danosos de REEs, tem sido divulgada a ocorrência de pneumoconiose nos trabalhadores expostos às partículas contendo estes elementos por um longo período tais como nos projetistas de filmes, polidores de lentes e vidros, escultores/ esculpadores e mineradores [1-3]. Já o U apresenta toxicidade química e radiológica, mas, para o urânio natural, a principal preocupação é devido à sua toxicidade química. Sobre os efeitos tóxicos deste elemento convém salientar que no corpo humano, o urânio tende a concentrar-se em locais específicos e, devido à sua radioatividade, pode aumentar o risco de câncer nos ossos e fígado, além de doenças do sangue.

Conseqüentemente o desenvolvimento de métodos apropriados para determinação de REEs e de U em sistemas biológicos tem se tornado, nos últimos anos, assunto de grande interesse para o estudo da toxicidade ou essencialidade destes elementos nos organismos vivos bem como devido à dificuldade na sua detecção em matrizes biológicas. Ao contrário do que acontece em materiais geológicos, a análise de terras raras em matrizes biológicas ambientais é dificultada devido principalmente às suas baixíssimas concentrações e ao problema de interferências nas análises.

Face ao exposto o objetivo deste trabalho foi avaliar a exatidão e precisão dos resultados das determinações de REEs e de U por meio das análises de materiais de referência certificados pelo método de análise por ativação com nêutrons (NAA).

A NAA é uma técnica bastante apropriada para determinação de diversos elementos em matrizes biológicas devido ao seu caráter multielementar, alta sensibilidade, precisão e exatidão. Entretanto este método pode apresentar o problema de interferência dos produtos de fissão de U na determinação de elementos como La, Ce, Sm e Nd. Isto é, na fissão do U formam os mesmos radioisótopos utilizados na sua determinação destes elementos. Para eliminar o problema desta interferência foram determinados experimentalmente os fatores para correção para os produtos de fissão, ^{140}La , ^{141}Ce , ^{143}Ce , ^{153}Sm e ^{147}Nd .

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais de Referência Certificados

Os materiais de referência certificados (MRCs) analisados foram Polish Virginia Tobacco Leaves (PVT-6) e Oriental Basma Tobacco Leaves (OBLT-5), ambos procedentes do Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Poland.

Para expressar os resultados das concentrações de elementos na base seca foram determinadas as percentagens de umidade e para isso cerca de 0,250 g de cada um dos MRCs foram pesados em pesa filtros e submetidos a secagem numa estufa da marca FABBE-Primar a uma temperatura de 85°C por um período de 20 horas. Neste processo de secagem foram obtidas as percentagens de perda de 2,73 e 4,11% para Polish Virginia Tobacco Leaves e Oriental Basma Tobacco Leaves, respectivamente, as quais foram utilizadas no cálculo das concentrações dos elementos na base seca.

2.2. Procedimento para Análise por Ativação com Nêutrons (NAA)

2.2.1 Preparação de padrões sintéticos de elementos.

Os padrões sintéticos de elementos foram preparados pipetando alíquotas de 50 μL de soluções padrão simples ou multielementares sobre tiras de papel filtro Whatman N°40 de dimensões de 1,2 cm x 2 cm. Para pipetar estas soluções foi utilizado um pipetador previamente verificado quanto à sua calibração. Uma vez que estas soluções padrão estavam armazenadas na geladeira elas foram utilizadas após atingir o equilíbrio térmico com a temperatura do ambiente. As tiras de papel filtro foram colocadas entre dois suportes de vidro, manter na posição vertical e pipetar as soluções. Depois estas tiras foram colocadas em um dessecador para a secagem das alíquotas. Na Tabela 1 estão apresentados os códigos das soluções padrão utilizadas juntamente com os elementos presentes e suas concentrações e massas. Após a secagem estas tiras de papel de filtro foram colocadas em invólucros de polietileno os quais foram selados com ferro elétrico para solda. Os invólucros de polietileno foram confeccionados utilizando folhas de polietileno incolor previamente desmineralizada utilizando-se uma solução de ácido nítrico p. a. diluído e água purificada de Milliq. Para confecção dos involucros de polietileno foram utilizadas uma seladora elétrica para plástico e folha de celofane.

Tabela 1: Códigos das soluções padrão e elementos com suas concentrações e massas utilizadas.

Código do Padrão	Elemento	Concentração $\mu\text{g mL}^{-1}$	Massa do elemento no padrão, μg
C9	Ce	79,84	3,992
R9	Sc	2,00	0,100
	La	19,96	0,998
	Nd	40,04	2,002
	Sm	10,01	0,5005
	Eu	1,992	0,0996
	Tb	3,00	0,150
	Yb	5,994	0,2997
	Lu	2,988	0,1494
U1	U	200,6	10,03

2.2.2 Irradiação, Medição de Atividade e Cálculos.

Para análise, cerca de 0,180 g de cada material de referência foram pesados em invólucro de polietileno utilizando-se uma balança analítica da marca Shimadzu com precisão de 0,00001 g. Os padrões e amostras colocados em involucros de polietileno foram envoltos com folha de alumínio individualmente e depois todos juntos. Este conjunto de amostras e padrões foi colocado em um dispositivo de alumínio chamado “coelho” e irradiado por dezesseis horas sob fluxo de nêutrons térmicos de 4×10^{12} a 5×10^{12} n $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Depois de quatro dias de decaimento as amostras e os padrões foram montadas em um dispositivo de aço inoxidável para as medidas das taxas de contagens. Estas medições foram realizadas usando um detector de Ge hiperpuro modelo GC3020 da marca Canberra. Para aquisição dos dados espectrais e

processamento dos espectros gama foi utilizado o programa de computação Genie 2000 versão 3.1 também da Canberra.

Os tempos de contagem variaram de 5400 a 50000 s dependendo da meia vida do radioisótopo medido e das suas taxas de contagem. Foram feitas três séries de contagem para diferentes tempos de decaimento de 5, 11 e 18 dias. Na análise qualitativa, os radioisótopos foram identificados pelas energias dos raios gama e meia vida e as concentrações dos elementos foram calculadas pelo método comparativo [4]. Na Tabela 2 estão as características dos radioisótopos utilizados neste trabalho.

Os fatores de interferência da fissão do urânio F foram obtidos experimentalmente utilizando os dados as taxas de contagens obtidas nos padrões sintéticos dos elementos e por meio da relação $F = \frac{m_X A_U}{m_U A_X}$, onde os índices X e U se referem ao elemento X e U respectivamente. O m é a massa elemento e A é a taxa de contagens do mesmo radioisótopo medido para mesmo tempo de decaimento.

Tabela 2: Características nucleares dos radioisótopos utilizados neste trabalho[5]

Elementos	Radioisótopo medido	Meia Vida	Energias dos raios gama (keV)
Sc	⁴⁶ Sc	83,81 d	889,28
La	¹⁴⁰ La	40,27 h	1596,21
Ce	¹⁴¹ Ce	32,5 d	145,44
	¹⁴³ Ce	1,38 d	293,27
Nd	¹⁴⁷ Nd	10,98 d	531,0; 91,23
Sm	¹⁵³ Sm	46,27 h	69,67; 103,18
Eu	¹⁵² Eu	13,51 a	1408,0
Tb	¹⁶⁰ Tb	72,3 d	879,38
Yb	¹⁶⁹ Yb	32,02 d	177,21
	¹⁷⁵ Yb	4,19 d	396,33
Lu	¹⁷⁷ Lu	6,71 d	208,46
U	²³⁹ Np	2,36 d	277,60; 106,12

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 3 e 4 estão as concentrações de elementos obtidos nas análises dos materiais de referência certificados Polish Virginia Tobacco Leaves e Oriental Basma Tobacco Leaves, respectivamente. Nestas Tabelas são apresentadas as médias de pelo menos quatro determinações com seus desvios padrão, desvio padrão relativos, erro relativo e valores do certificado.

A comparação dos resultados obtidos com os valores do certificado indica uma boa concordância. Os erros percentuais variaram de 0,3 a 6,7 % com exceção do resultado obtido para o elemento Eu no material de referência Polish Virginia Tobacco Leaves devido ao

baixo teor deste elemento no material. Também os resultados obtidos apresentaram uma boa precisão com desvios padrão relativos inferiores 12 %.

Como os materiais de referência continham U na sua composição foram determinados os fatores de correção de interferência da fissão e, cujos resultados obtidos são apresentados na Tabela 5, juntamente com valores reportados na literatura.

Tabela 3: Concentrações de elementos de terras raras e de urânio no material (INCT PVTL-6) Polish Virginia Tobacco Leaves. Resultados em ng g⁻¹

Elementos	Este trabalho			Valor do certificado[6]
	M ± DP ^a	DPR ^b , %	ER ^c , %	
Sc	56,7 ± 1,7	3,0	4,7	59,5 ± 3,4
La	505,4 ± 7,0	1,4	6,6	540 ± 27
Ce	717 ± 64	8,9	3,5	743 ± 51
Nd	321 ± 17	5,3	0,3	322 ± 24
Sm	54,1 ± 3,0	5,5	6,7	58,0 ± 4,3
Eu	11,4 ± 0,37	3,2	18,6	14,0 ± 2,6
Tb	8,00 ± 0,19	2,4	1,2	8,1 ± 1,0
Yb	26,8 ± 2,8	10,4	5,3	(28,3) ^d
Lu	4,43 ± 0,23	5,2	-	-
U	24,8 ± 4,4	17,7	-	(22)

a. Média aritmética e desvio padrão; b. desvio padrão relativo; c. erro relativo percentual; d. dados entre parênteses indicam valores informativos

Tabela 4: Concentrações de elementos de terras raras e de urânio no material de referencia (INCT-OBTL5) Oriental Basma Tobacco Leaves. Resultados em ng g⁻¹

Elementos	Este trabalho			Valor do certificado[7]
	M ± DP ^a	DPR ^b , %	ER ^c , %	
Sc	624 ± 17	2,7	2,5	640 ± 27
La	1603 ± 47	2,9	5,1	1690 ± 90
Ce	2915 ± 110	3,8	2,5	2990 ± 180
Nd	1334 ± 159	11,9	0,3	1330 ± 110
Sm	246,8 ± 9,3	3,8	6,5	264 ± 13
Eu	57,1 ± 2,5	4,4	5,1	60,2 ± 4,1
Tb	34,35 ± 2,84	8,3	1,0	34,7 ± 2,3
Yb	111,9 ± 5,8	5,2	2,7	115 ± 23
Lu	18,2 ± 1,2	6,6	-	(16,7) ^d
U	97,5 ± 5,5	5,6	-	(113)

a. Média aritmética e desvio padrão; b. desvio padrão relativo; c. erro relativo percentual; d. dados entre parênteses indicam valores informativos

Os fatores de interferência obtidos foram aplicados para correção dos resultados das concentrações obtidas para La, Ce, Nd e Sm entretanto a contribuição dessa interferência foi muito pequena devido aos baixos teores de U nos materiais em relação aos dos lantanídeos. Na Tabela 5 o fator de interferência do produto da fissão do ^{140}La é dado em função do tempo de decaimento uma vez que o ^{140}La forma diretamente da fissão do U por meio da reação $^{235}\text{U}(n,f)^{140}\text{La}$ e também do decaimento do produto de fissão do ^{140}Ba com a meia vida de 11,7 dias por meio da reação $^{235}\text{U}(n,f)^{140}\text{Ba} \rightarrow ^{140}\text{La}$. Tshiahala [9] que calculou o fator de correção de interferência teoricamente recomenda efetuar as medidas das atividades de ^{140}La para um tempo de decaimento menor que 7 dias para minimizar a interferência devida ao decaimento do produto de fissão do ^{140}Ba .

Tabela 5: Fatores de interferência da fissão do urânio para ^{140}La , ^{141}Ce , ^{143}Ce , ^{147}Nd e ^{153}Sm e dados da literatura. Resultados em ng do elemento/ μg U

Radioisótopo	Energia gama (keV)	Este trabalho	Valores da literatura		
			Machado et al [8]	Tshiahala [9]	Landberger [10]
^{140}La	1597,21	$55,3 \pm 0,2^a$	17 ± 10^b	25	$(2,33 \pm 0,12)x^c$
^{141}Ce	145,44	$262,9 \pm 1,1$	290 ± 10	282	270 ± 20
^{143}Ce	293,27	1202 ± 13	-	-	-
^{147}Nd	91,23	$202,9 \pm 1,7$	240 ± 10	226	200 ± 10
^{153}Sm	103,18	$41,89 \pm 0,03$	68 ± 7	-	<1

a. Fator obtido para tempo de decaimento de 14 dias; b. Fator obtido para o tempo de decaimento de 5,34 dias; c. $x = [x = e^{(-\lambda_{\text{Ba}} m)} - e^{(-\lambda_{\text{La}} m)}]e^{\lambda_{\text{La}} t}$ onde λ_{Ba} e λ_{La} são constantes de decaimento de ^{140}Ba e de ^{140}La , respectivamente e m é o ponto médio de tempo de irradiação e t é o tempo de decaimento [10].

4. CONCLUSÕES

Os resultados dos materiais de referência certificados apresentaram uma boa precisão e exatidão e comprovaram que o procedimento estabelecido permite fornecer resultados confiáveis na determinação de terras raras e U em materiais biológicos de plantas.

Também os fatores da fissão de U determinados apresentaram, em geral, uma boa concordância com os valores da literatura.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro. Lais H.P. Pereira agradece pela bolsa PIBIC do CNPq.

REFERÊNCIAS

1. E. Sabbioni; R. Pietra; P. Gaglione, “Long-term occupational risk of rare earth Pneumoconiosis”. *Science of the Total Environment*, **26** pp. 19-32, (1982).
2. S. Porru, D. Placidi, C. Quarta, E. Sabbioni, R. Pietra, S. Fortaner, “The potential role of rare earths in the pathogenesis of interstitial lung disease: a case report of movie projectionist as investigated by neutron activation analysis” *Journal of Trace Element in Medicine and Biology*, **14**, pp. 232-236,(2000).
3. G. Vocaturo, F. Colombo, M. Zanoni, F. Rodi, E. Sabbioni, R. Pietra, “Human exposure to heavy metals. Rare earth pneumoconiosis in occupational workers”, *Chest*, **83**, pp 78-783(1983).
4. D. De Soete, R. Gijbels, J. Hoste, “*Neutron Activation Analysis*”, Wiley-Interscience, London, (1972).
5. IAEA, International Atomic Energy Agency, *Practical Aspects of Operating a Neutron Activation Analysis Laboratory* (IAEA – TEC DOC- 564), Vienna, (1990).
6. INTC. Institute of Nuclear Chemistry and Technology. *Polish Certified Reference Material. Polish Virginia Tobacco Leaves (INCT-PVTL-6)*, 4p, (2010).
7. INTC. Institute of Nuclear Chemistry and Technology. *Polish certified reference material. Oriental Basma Tobacco Leaves (INCT-OBTL-5)*, 4p, (2010)
8. C. N. Machado Jr; S. P. Maria; M. Saiki; A. M. G. Figueiredo, “Determination of rare earth elements in the biological reference materials Pine Needles and Spruce Needles by neutron activation analysis”. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **233**, pp. 59-61, (1998).
9. M. D. A. Tshiashala, “Instrumental neutrons activation analysis in geochemistry: Emphasis on spectral and uranium fission product interference”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **265**, pp. 511-514, (2005).
10. S. Landsberger. “Spectral interferences from uranium fission in neutron activation analysis”. *Chemical Geology*, **57**, pp 415- 421, (1986).