

# DETERMINAÇÃO DE MICROMINERAIS EM FONTES DE FÓSFORO FORNECIDAS A ANIMAIS POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Maria José A. Armelin, Clara S. Mori, José Cleto da Silva\*

Divisão de Radioquímica  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP  
Caixa Postal 11049, 05422-9770, São Paulo, SP, Brasil

\*Divisão de Ciências Animais  
Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA  
Caixa Postal 96, 13418-260, Piracicaba, SP, Brasil

## ABSTRACT

Instrumental neutron activation analysis (INAA) was applied to determine the elements Ca, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, P, Sb, Sc and Zn in four phosphatic supplementation samples. Analysis of variance, Tukey's and Sheffe's test were applied to certify the homogeneity of the sub-samples (200 mg). In general, the precision of the method was lower than 15%. The phosphatic supplementation samples analyzed can be considered adequate to feed into animals in relation to mineral composition.

## INTRODUÇÃO

A deficiência e o desequilíbrio mineral em solos e forragens têm sido considerados os maiores responsáveis pela baixa produção e problemas de reprodução animal nas regiões tropicais. (1).

Dentre essas deficiências a de fósforo é a que causa os maiores prejuízos econômicos. Por esse motivo, vários autores vem estudando o efeito da suplementação fosfática e a disponibilidade biológica do fósforo nos alimentos, visando aumentar os lucros da atividade agropecuária. Contudo é importante conhecer a composição mineral das fontes de fósforo utilizadas para amenizar essa deficiência, evitando que o fornecimento de uma fonte inadequada venha acarretar contaminação de outros minerais tanto no animal, como também, no meio ambiente.

No presente trabalho foram determinados, usando o método de ativação com neutrons instrumental, os elementos: Ca, Cr, Co, Cu, Eu, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, P, Sb, Sc, e Zn em quatro amostras de suplementação fosfática fornecidas junto com o alimento para um grupo definido de carneiros. Para análise, as amostras foram moídas até granulometria maior que 80 mesh. Para comprovar a homogeneidade das subamostras (~200mg) aplicaram-se a análise de variancia e os testes estatísticos propostos por Tukey e Sheffé (2-3)

## PARTE EXPERIMENTAL

**Preparação do Material para Análise.-** Quatro amostras de suplementação fosfática, designadas por: F1, F2, F3, F4, pesando aproximadamente 1,5Kg cada, foram fornecidas pela

Divisão de Ciências Animais do Centro de Energia Nuclear na Agricultura de Piracicaba (CENA), para a realização deste trabalho.

Cada amostra de suplementação fosfática foi moída através de um multiprocessador com lâminas de titânio até uma granulometria maior que 80 mesh e, posteriormente peneiradas em peneiras de nylon. Segundo Pietra e colaboradores<sup>(4)</sup> lâminas de titânio são mais utilizadas como instrumento cortante por quase não apresentarem contaminação com relação ao material a ser analisado.

Pesaram-se alíquotas de ~200mg de amostra em envelopes plásticos, previamente tratados com  $\text{HNO}_3$  (P.A. 1:5 para eliminar as impurezas externas) e, posteriormente selados.

**Preparação dos Padrões Sintéticos.**- Os padrões dos elementos de interesse foram preparados a partir de soluções obtidas pela dissolução do elemento ou seu composto espectroscopicamente puro. Alíquotas de 50 ou 100 $\mu\text{l}$  dessas soluções foram transferidas, por meio de micropipetas, para papel de filtro Whatman n° 41 de aproximadamente 1 cm de área.

Esses papéis foram secos sob lâmpada de raios infra-vermelho ou à temperatura ambiente, dependendo da volatilidade do elemento que vai compor o padrão. Depois de seco, o papel de filtro foi transferido para envelopes de plástico idêntico àqueles da amostra para a irradiação.

**Irradiação e Contagem.** - As irradiações foram efetuadas no reator IEA-R1.

Fizeram-se dois tipos de irradiação. Num primeiro caso, amostra e padrões de Cu, K, Mg, Mn, Na, P foram irradiados juntos em tubos de nylon, por um período de 5 min. ao fluxo de nêutrons de  $3 \times 10^{11} \text{n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , depois de um tempo de resfriamento de 2,5 min., mediram-se os seguintes radionuclídeos:  $^{28}\text{Al}$  (para determinação do P via reação  $^{32}\text{P}(\text{n},\alpha)^{28}\text{Al}$ ),  $^{66}\text{Cu}$ ,  $^{27}\text{Mg}$ , enquanto que os radionuclídeos  $^{42}\text{K}$ ,  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{24}\text{Na}$ , foram medidos após 90 min. Em outro caso, a amostra e padrões de Ca, Cr, Co, Eu, Fe, La, Sb, Sc, Zn foram irradiados juntos em tubos de alumínio, por um período de 8h., sob fluxo de nêutrons térmicos de aproximadamente  $5 \times 10^{12} \text{n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Fizeram-se as contagens após 4 dias de resfriamento para detectar  $^{140}\text{La}$  e  $^{47}\text{Ca}$ . Novamente contou-se a amostra após um período mínimo de resfriamento de 10 dias para detectar  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ .

Para a medida da radiação gama foi utilizado um detector de Ge hiperpuro modelo GMX da EG & ORTEC, com resolução de 1,9keV para o fotopico de 1332keV do  $^{60}\text{Co}$  acoplado a um sistema eletrônico.

**Teste da Homogeneidade do Material.** - Para verificar se o material preparado era homogêneo, quando se tomava 200mg deste para análise, adotaram-se os seguintes procedimentos: a) tomou-se uma das amostras (F1) e dividiu-se esta amostra aleatoriamente em cinco porções de aproximadamente 10g cada (designadas por G1, G2, G3, G4 e G5), depois pesou-se quatro subamostras de cerca 200mg de cada amostra do grupo G. b) Efetuou-se a análise das subamostras por meio da análise por ativação com neutrons, segundo descrito nos itens anteriores. As análises foram feitas com relação aos elementos cobalto, ferro e zinco que são elementos muito favoráveis para serem determinados por AAN. Este procedimento foi uma adaptação daquele usado por Kucera e colaboradores<sup>(5)</sup>.

Aos resultados das análises do grupo G aplicaram-se a análise da variancia (separadamente para cada elemento Co, Fe, Zn) para verificar se estes resultados eram estatisticamente iguais; teste de Tukey para comparar as médias dos resultados obtidos; teste de Scheffé para comparar os grupos de médias próximas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Teste da Homogeneidade do Material.** - A Tabela 1 apresenta um resumo dos valores calculados na análise da variancia aplicada aos resultados obtidos de análises realizadas, segundo o procedimento descrito para testar a homogeneidade, para os elementos Co, Fe e Zn.

Pela comparação dos valores de F calculado e tabelado, ao nível de significância 1%, considerou-se que não há diferença significativa entre os resultados das análises do grupo G, para os elementos Co e Fe. Embora o F calculado para o Zn esteja um pouco maior que o tabelado, considerou-se homogêneo os resultados para o Zn, visto que aplicando-se os testes de Tukey e de Scheffé a esses resultados, encontraram que as diferenças mínima significativa calculada em cada caso foram menores que as diferenças mínima significativa teórica ( F=14,98 para Tukey e F=11,03 para Scheffé), ao nível de significância 1%. Sendo assim, considerou-se os elementos Co, Fe e Zn distribuídos homogêneo na amostra F1.

TABELA 1 - Valores calculados na análise de variância, para os elementos Co, Fe e Zn

Fonte de Variação	Grau de Liberdade	Variância		
		Co	Fe	Zn
Total	20	7621	421	74
Entre	4	12400	500	200
Dentro	15	6347	400	40
$F_{cal} = \frac{\text{variância entre}}{\text{variância dentro}}$		1,95	1,25	5

$F_{tab(4,15)} = 4,89$  ao nível de significância de 1%.

Considerando-se que as outras três amostras (F2, F3 e F4) foram preparadas da mesma forma admitiu-se que as alíquotas de 200mg destas, utilizadas para a análise, estavam homogêneas para os elementos Co, Fe e Zn, dentro do nível de significância de 1%. E, que a granulometria de 80 mesh é adequada para a análise da composição mineral, neste tipo de material.

**Resultados das Análises.**- Os resultados das análises das amostras de suplementação fosfática, expressos em peso seco, são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2 - Resultados das análises das amostra de suplementação fosfática

Elemento	Unidade	Média ± Desvio Padrão			
		Amostra F1	Amostra F2	Amostra F3	Amostra F4
Ca	mg/g	0,6 ± 0,1	8,1 ± 0,7	9,8 ± 0,3	22,6 ± 0,3
Cr	ng/g	168 ± 76*	249 ± 74*	139 ± 46*	344 ± 89*
Co	ng/g	580 ± 14	516 ± 8	493 ± 1	906 ± 158
Cu	µg/g	9 ± 6*	24 ± 9*	30 ± 4	37 ± 6
Eu	ng/g	-	4,8 ± 0,8*	4,7 ± 1,7*	14,0 ± 0,5*
Fe	µg/g	407 ± 36	667 ± 85	470 ± 24	580 ± 86
K	mg/g	2,7 ± 0,2	2,8 ± 0,3	3,7 ± 0,5	2,7 ± 0,3
La	ng/g	72 ± 5	104 ± 23	145 ± 12	268 ± 17
Mg	µg/g	387 ± 84*	81 ± 5*	519 ± 99	715 ± 93
Mn	µg/g	236 ± 16	234 ± 18	182 ± 7	239 ± 13
Na	µg/g	6044 ± 236	4935 ± 71	218 ± 18	431 ± 38
P	mg/g	7 ± 1	47 ± 6	49 ± 4	129 ± 17
Sb	ng/g	16 ± 8*	26 ± 2*	28 ± 4*	33 ± 11*
Sc	ng/g	2,6 ± 0,1*	18,4 ± 0,8*	13,0 ± 0,2*	40,3 ± 3,6*
Zn	µg/g	352 ± 7	357 ± 31	207 ± 48	47 ± 17

\*Média de três determinações

Estes resultados são na maioria dos casos, média de quatro determinações com o respectivo desvio padrão; os casos que são exceções estão indicados na tabela. Uma análise dos resultados mostra que a precisão do método ficou abaixo de 15%, para essas matrizes, exceto para alguns elementos.

As "fontes de fósforo" analisadas, no presente trabalho, podem ser consideradas adequadas do ponto de vista de composição mineral, para serem fornecidas junto com o alimento para os animais, visto que a concentração dos elementos presentes estão dentro de níveis permissíveis para a ingestão.

Os resultados das análises mostraram que o método de análise por ativação com nêutrons instrumental é uma alternativa eficiente para monitorar a composição mineral de materiais que possam ser utilizados com suplementação fosfática para animais.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o financiamento parcial do CNPq para a realização deste trabalho.

### REFERÊNCIAS

- [1] McDowell, L.R., Conrad, J.H., Ellis, G.L., Loosli, J.K. Mineral for grazing ruminants in tropical regions. Bulletin. Gainesville, University of Flórida: 1983.
- [2] Graner, E.A., Estatística. 2.ed. Melhoramentos, 1966.
- [3] Miller, J.C., Miller, J.N. Statistics for analytical chemistry. 2.ed.. Ellis Horwood Limited, 1988.
- [4] Pietra, R., Sabbioni, E., Brossa, F., Gallorini, M., Faruffini, G., Fumagalli, E.M. Titanium nitrite as a coating for surgical instruments used to collect human tissue for trace metal analysis. Analyst. v.115, p.1025-1028, 1990.
- [5] Kucera, J., Soukal, L. Homogeneity tests and certification analyses of the Irant coal fly ash reference material eco by instrumental neutron activation analysis. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles. v.134, n.1, p.209-219, 1989.