

**PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA  
DO IPEN  
DEVOLVER NO BALCÃO DE  
EMPRÉSTIMO**

QA-077

QA-078

**APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA À  
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM  
PLANTAS**

S. Fiorino - Maria<sup>1</sup> (IC), A.M.G. Figueiredo<sup>1</sup>(PQ), G. Ceccantini<sup>2</sup>(PG)  
<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
IPEN-CNEN/SP  
<sup>2</sup> Instituto de Biociências - Universidade de São Paulo

palavras-chave:  
terras raras  
plantas  
análise por ativação com nêutrons

**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. Isso se deve, principalmente, às baixas concentrações destes 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 (Markot et al., 1989). Torna-se, portanto, necessário o emprego de métodos analíticos sensíveis e exatos para a obtenção de resultados confiáveis na determinação dos ETR em plantas. Com o uso de metodologias analíticas sensíveis, como a Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA), tem sido possível aprofundar estudos nessa área.

No Brasil, até o presente, existem apenas dois trabalhos que abordam o conteúdo de ETR em plantas: o de Lima e Cunha et al. (1993), que estudou a espécie *Solanum Lycocarpum*, no complexo alcalino-ultramáfico de Catalão I, Goiás, e o de Ceccantini et al (1996), que estudou o teor de ETR em várias espécies de plantas em Salitre, em relação ao conteúdo do solo e das águas de percolação.

No presente trabalho, estudam-se as possibilidades do uso do método de análise por ativação com nêutrons instrumental na análise de ETR em plantas, utilizando como amostra a espécie *Solanum Lycocarpum* coletada na região de Salitre, MG, 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 biológicos de referência Pine Needles (NIST 1575) e Spruce Needles(BCR-101).

**PARTE EXPERIMENTAL**

O complexo ultramáfico-alcalino 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% IETR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A amostragem foi feita de modo que pelo menos 1g de cinzas fosse obtido por cada espécie. Assim, foram coletados 300 a 500 g de folhas, as quais foram lavadas várias vezes com água deionizada, secas a 30°C o homogeneizadas em um liquidificador. A seguir estas amostras trituradas foram colocadas em cápsulas de cerâmica, secas (105°C por 24h), e posteriormente levadas a cinzas em um mufla a 450°C por 12h.

Para a análise, cerca de 150 mg do material foram pesados acuradamente em envelopes de polietileno, que foram selados à quente. Como padrões, foram utilizadas alíquotas de soluções dos ETR de concentração conhecida e os materiais de referência Pine Needles e Spruce Needles. As amostras, os padrões e os materiais de referência foram irradiados por 16 h em um fluxo de nêutrons térmicos de 10<sup>12</sup> n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. As medidas da atividade gama foram realizadas em um sistema de espectrometria gama constituído de um detector de Ge hiperpuro GMX (CANBERRA), ligado a um analisador multicanal e a um microcomputador.

**RESULTADOS E CONCLUSÕES**

Analisando-se os resultados obtidos para os materiais de referência Pine Needles, pode-se observar que os valores obtidos para os ETR leves (La e Sm) foram concordantes com os valores informativos fornecidos pelo NIST. Resultados menos satisfatórios foram obtidos à medida que a concentração dos elementos diminui, como no caso do Tb e do Lu. Para o material Spruce Needles, não há valores informativos e portanto este trabalho constitui uma contribuição para a certificação. Nota-se também que os limites de detecção para análise de ETR em ambos os materiais de referência, (0,0001 a 0,071 ppm no Pine Needles e 0,0002 a 0,050 ppm no Spruce Needles), se mostram adequados à determinação destes elementos em plantas. Para as nove determinações de *Solanum Lycocarpum* analisados, o desvio entre as réplicas é da ordem de 10%, o que demonstra a precisão do método. Assim sendo, o método empregado mostrou-se adequado à análise de ETR em plantas.

**AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Markot T., B. Pehler H., Lieth H. and Sugimae A. Radiat. Environ. Biophys, vol. 28, p. 213-221, 1989.
2. Lima e Cunha M. C., Formoso M. L. and Pereira V.P., IV Congresso Brasileiro de Geoquímica, Resumos Expandidos, SBQG, p 286-289, 1993.
3. Ceccantini G., Figueiredo A.M.G., Sondag F., Soubiés F. (1996), Third International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Paris, 1995.

**DETERMINAÇÃO DE <sup>228</sup>Ra EM ÁGUA**

Cláudia de Vilhena Schayer Sabino(PQ), Sônia Maria Sepúlveda Kastner(PQ)

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN  
Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN

palavras-chave : <sup>228</sup>Ra, análises radiométricas, radioatividade natural  
**Introdução :** O <sup>228</sup>Ra é um isótopo intermediário da família radioativa natural do <sup>232</sup>Th. Apresenta meia vida de 6,7 anos e emite partícula β de energia 0,055 MeV decaindo no <sup>228</sup>Ac com meia vida de 6,13 h e energias β de 1,1 MeV (53%), 0,45 MeV (13%), 2,18 MeV (10%) e outras. De acordo com a Portaria 36/GM do Ministério da Saúde, que estabelece padrões de qualidade para água potável, este nuclídeo deve ser analisado sempre que a atividade β total for maior que 1 Bq/l e/ou a α maior que 0,1 Bq/l. A técnica apresentada neste trabalho consiste em coprecipitações sucessivas de rádio e bário, seguidas de tempo de espera suficiente para o crescimento do <sup>228</sup>Ac, então purificado. É feita a contagem β, que é proporcional a atividade inicial do <sup>228</sup>Ra nas amostras. Padrões e brancos acompanham as amostras em todas as etapas analíticas. O limite de detecção é 0,2 Bq/l.

**Equipamentos e Materiais :** As contagens são efetuadas em detector proporcional (Low Level System, CAMBERRA, Model 2200). Os reagentes necessários são : benzeno, metanol, n-heptano, ácido nítrico 0,1, 1, 3 M e concentrado, hidróxido de sódio 1,5 M, ácido bromídrico e clorídrico 1,5 M, mistura ácida de nítrico e perclórico 2:1 v/v, carbonato de sódio 3N, carbonato de amônio 40% p/p, sulfato de amônio 50% p/p, cloreto de bário 0,4% p/p, EDTA 10% p/p, DEPA 1,5 M em n-heptano. Esta solução deve ser preconicionada com ácido nítrico 1 M e carbonato de amônio 40%, sucessivamente. Por se tratar de reação de neutralização esta etapa deve ser realizada com extremo cuidado. Solução de ALIQUAT 336, 30% em benzeno, preconicionada com ácido bromídrico 1,5 M. A execução do procedimento analítico descrito neste trabalho requer a utilização de equipamentos de segurança e de radioproteção.

**Procedimento analítico :** Medir 500 ml da amostra e adicionar 6 ml da solução de sulfato de amônio, 20 ml de EDTA e 2 ml de cloreto de bário. Ajustar o pH para 4,6 com hidróxido de amônio e ácido clorídrico diluídos. Coagular o precipitado em chapa aquecedora e esperar 12 h. Decantar e transferir o precipitado para tubo de centrífuga. Centrifugar e desprezar o sobrenadante. Adicionar 25 ml da solução de carbonato de sódio, aquecer em banho-maria por 30 min, agitando com bastão de vidro. Esfriar, centrifugar e desprezar o sobrenadante. Dissolver o precipitado em ácido nítrico 1 M e levar a seco em banho-maria. Dissolver em 1 ml de ácido nítrico e transferir para funil de extração com água. Esperar 3 dias para crescimento do <sup>228</sup>Ac. Adicionar 25 ml de DEPA agitar e marcar o tempo t<sub>0</sub>. Lavar o DEPA três vezes com ácido nítrico 0,1 M desprezar as fases aquosas. Reextrair o actíneo duas vezes com ácido bromídrico. Adicionar ALIQUAT 336, agitar e transferir a fase aquosa para béquer. Lavar três vezes o ALIQUAT, com ácido bromídrico 1,5 M. Juntar as fases aquosas e secar em chapa aquecedora. Esfriar e adicionar 5 ml da mistura ácida. Levar a seco. Transferir com água para cápsulas de platina e efetuar as contagens β.

**Cálculos** São efetuadas n contagens (C<sub>i</sub>) de amostras, brancos e padrões, em diferentes tempos (t<sub>i</sub>) medidos a partir de t<sub>0</sub>. A partir destas é calculada para cada padrão e amostra, a contagem inicial do <sup>228</sup>Ac (C<sub>0</sub>).

$$C_0 = \exp \left( \frac{\sum_{i=1}^n t_i \sum_{j=1}^n \ln(C_j) - \sum_{i=1}^n t_i^2 \sum_{j=1}^n \ln(C_j)}{\left( \sum_{i=1}^n t_i \right)^2 - n \sum_{i=1}^n t_i^2} \right)$$

Definindo-se "A" como a contagem do branco e um fator de decaimento D<sub>i</sub>, pode-se obter, a partir de testes de hipótese, o limite de decisão Lc e o limite de detecção L<sub>0</sub>:

$$D_i = e^{-\lambda t_i} \quad Lc = 1,645 \sqrt{\sum_{i=1}^n D_i^2} \quad L_0 = \frac{2,71 D_i}{\sum_{i=1}^n D_i} + 3,29 \sqrt{\frac{A}{\sum_{i=1}^n D_i^2}}$$

Existe uma relação linear entre os valores de C<sub>0</sub> e o teor dos respectivos padrões. A partir desta expressão é possível encontrar os teores das amostras. Um exemplo está apresentado na Figura 1.

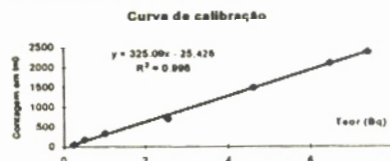


Figura 1 - Curva de calibração

**Conclusão** A técnica apresentada tem sido utilizada para determinação de <sup>228</sup>Ra em águas provenientes de diversas regiões do Brasil e em intercomparações de resultados. Devido a complexidade e custo, sua principal utilização é no controle da qualidade dos resultados de outras metodologias analíticas. É indispensável que um laboratório tenha diferentes técnicas para uma mesma determinação visando a aferição da qualidade e continuação do atendimento ao cliente, em caso de problemas com a metodologia padrão. A técnica apresentada neste trabalho é adequada, sensível e exata, podendo ser utilizada como metodologia alternativa em laboratórios radioquímicos que analisam amostras provenientes do meio ambiente.

IPEN-DOC- 4681