

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS
À DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR DE AMOSTRAS
DE ALIMENTOS**

Vera Akiko Maihara

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear Básica".

Orientadora: Dra. Marina Beatriz Agostini Vasconcellos

SÃO PAULO
1986

ERRATA

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS À DETERMINAÇÃO MULTI-

ELEMENTAR DE AMOSTRAS DE ALIMENTOS

VERA AKIKO MAIHARA

<u>Página</u>	<u>Parágrafo</u>	<u>Linha</u>	<u>Onde se lê</u>	<u>Leia-se</u>
22	Figura II.1.a	-	σ_B	σ_B
23	Último	1. ^a	L_C e L_D	L_D e L_Q
41	2º	7. ^a	e antimônio.	, antimônio e cálcio.
43	3º	5. ^a	e ^{65}Zn .	, ^{65}Zn e ^{47}Sc (^{47}Ca).
43	3º	7. ^a	1115 keV.	1115 e 1297 keV.
44	Figura III.2	na ordenada	contagens/2000 segundos	contagens/1200 segun dos
60	Último	4. ^a	e ^{59}Fe	, ^{59}Fe e ^{47}Sc (^{47}Ca).
61	Figura III.9.	-	tempo de resfriamento: 46,3 horas	tempo de resfriamen- to: 56,3 horas
89 e 91	Na coluna D1(mg/kg) do Mé- todo de Girardi, na linha do elemento Zn		0,077	0,12
110	Apêndice I	Acrescentar os valores das características nucleares do radioisótopo ^{42}K .		

Radioisótopo	Produção	Meia-Vida	% do isó- topo Alvo	Energia dos raios- γ (inten- sidade)
^{42}K	$^{41}\text{K}(n,\gamma)$	12,51h	6,91	1524,7(100)
^{47}Sc	$^{46}\text{Ca}(n,\gamma,\beta')$	3,43d	0,0033	160,0; 1296,9

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÉUTRONS
À DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR DE AMOSTRAS
DE ALIMENTOS

Vera Akiko Maihara

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Mestre na Área de Concentração em
Tecnologia Nuclear Básica".

Orientadora: Dra. Marina Beatriz Agostini Vasconcellos

SÃO PAULO
1985

*Aos meus pais e
irmãs*

A G R A D E C I M E N T O S

Desejo expressar meus agradecimentos à Dra. Marina B.A. Vasconcellos, pela orientação, pelo interesse de monstrado durante a execução deste trabalho e pela amizade de monstrada;

Agradeço também ao Dr. Fausto Walter Lima, Diretor de Aplicações de Técnicas Nucleares, pela possibilidade oferecida para o desenvolvimento do presente trabalho;

Ao Dr. Durvaldo Gonçalves, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares;

Aos integrantes da Divisão de Operação e Manutenção do Reator, da Divisão de Monitoração Pessoal e da Divisão de Informação e Documentação Científica;

À Ana Maria de Almeida pelo excelente trabalho de datilografia,

Aos colegas Cyro T. Enokikara e Sergio Petruskas pela realização das figuras;

Aos colegas da Divisão de Radioquímica, em especial a Maria José A. Armelin e Rosemeire Petruskas, pelo congtante incentivo e apoio recebido.

O trabalho intitulado "APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS À DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR DE AMOSTRAS DE ALIMENTOS" que se constitui na Dissertação de Mestrado de VERA AKIKO MAIHARA foi parcialmente financiado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear. Por este motivo, a autora apresenta seus agradecimentos a essa entidade .

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS À
DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR DE AMOSTRAS DE ALIMENTOS

VERA AKIKO MAIHARA

R E S U M O

Estudou-se a aplicação do método de análise por ativação com nêutrons térmicos para a determinação de alguns elementos presentes em baixa concentração e ao nível de traços em amostras de pão e de leite em pó utilizando-se as técnicas de análise não destrutiva e análise com separação química.

As análises não destrutivas foram baseadas nas medidas de espectrometria de raios gama de amostras e padrões irradiados em tempos que variaram de alguns minutos a 8 horas, em fluxos de nêutrons térmicos da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Com o procedimento experimental adotado, foi possível determinar nas amostras de pão a concentração dos elementos Na, Cl, Mn, Br, Fe, Zn, Rb, Sb, Cr e Sc, em concentrações que variaram de partes por bilhão (Sc) até percentagens (Na e Cl). Nas amostras de leite em pó foram determinados os elementos Na, K, Ca e Cl, na faixa de percentagens, e Mg, Br, Al, Zn, Rb, Sb e Cr, na faixa de partes por milhão.

Nas análises destrutivas o radioisótopo ^{24}Na

foi separado por retenção em coluna de pentóxido de antimônio hidratado em meio HCl 8 N, após digestão da matéria orgânica. O pão foi dissolvido em HNO₃ concentrado e HClO₄ 70% e o leite em pó em HNO₃ conc e H₂O₂. Foi possível, por esse modo, determinar alguns radioisótopos como ⁶⁴Cu, ^{69m}Zn e ¹⁴⁰La, que não foram determinados pelo método puramente instrumental.

As concentrações obtidas para o leite em pó foram comparadas com os valores obtidos por outros autores de diferentes países. Para o pão essa comparação não foi possível, por não ter sido encontrada nenhuma referência sobre análise de traços em amostras de pão. Além disso, os resultados obtidos para as várias marcas de pão e de leite, pelas análises não destrutiva e destrutiva, foram comparados entre si empregando-se o critério t de Student.

Fez-se também algumas considerações básicas sobre o conceito de "Limite de Detecção", principalmente quanto à sua aplicação na técnica utilizada no presente trabalho. Determinaram-se os limites de detecção e determinação dos elementos traços analisados pelas técnicas não destrutiva e destrutiva para o leite em pó e o pão, empregando os métodos de Currie e de Girardi.

Discutem-se a precisão das análises e os resultados obtidos para os limites de detecção dos elementos traços analisados.

APPLICATION OF THE NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS METHOD TO THE
MULTIELEMENTAL DETERMINATION OF FOOD SAMPLES

VERA AKIKO MAIHARA

A B S T R A C T

The thermal neutron activation analysis method was applied to the determination of elements present at low concentrations and trace levels in samples of bread and milk powder using non-destructive analysis and analysis with chemical separation.

The non-destructive analysis were based on gamma ray spectrometric measurements of samples and standards irradiated for periods which varied from some minutes to eight hours in a thermal neutron flux of about $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The experimental procedure used allowed the determination of the elements Na, Cl, Mn, Br, Fe, Zn, Rb, Sb, Cr and Sc in concentrations ranging from parts per billion (Sc) to percents (Na and Cl) in bread samples. In the milk powder samples the elements Na, K, Ca and Cl were determined in the percent level and Mg, Br, Al, Zn, Rb, Sb and Cr, in the parts per million level.

In the destructive analysis, the radioisotope ^{24}Na was separated by retention on hydrated antimony pentoxide column from a 8 N HCl solution, after digestion of the organic

matter. The bread was digested with concentrated HNO_3 and 70% HClO_4 and the milk powder with concentrated HNO_3 and H_2O_2 . It was possible, in this way, to determine some radioisotopes such as ^{64}Cu , $^{69\text{m}}\text{Zn}$ and ^{140}La in the effluent solution. These radioisotopes could not be determined using the purely instrumental method.

The concentrations obtained for the milk powder were compared with the data obtained by other authors from different countries. For the bread that comparison was not possible, because data about trace analysis in bread samples were not found. Besides, the results obtained for the various brands of bread and milk by means of non destructive and destructive analysis were compared using Student's t criterion.

Some basic considerations about "Detection Limit" were done, mainly in relation to its application in the technique used in the present work. The detection and determination limits of the trace elements analyzed by destructive and non destructive techniques in bread and milk powder samples were determined using the Currie and Girardi methods.

The precision of the analysis and the results obtained for the detection limits of the analyzed trace elements are discussed.

SUMÁRIO

	<u>PÁGINA</u>
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - LIMITE DE DETECÇÃO	13
II.1 - Método de Girardi	18
II.2 - Método de Currie	20
II.2.1 - Determinação do Branco μ_B	24
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL	27
III.1 - Tratamento Inicial das Amostras.	27
III.2 - Padrões Utilizados	29
III.3 - Equipamentos Utilizados	32
III.4 - Identificação dos Picos	35
III.5 - Análise Não Destrutiva	36
III.5.1 - Análise Não Destrutiva das Amostras de Pão	36
III.5.1.1 - Irradiação de Amostras	36
III.5.1.2 - Determinação dos Ele - mentos Presentes no Pão	38
III.5.2 - Análise Não Destrutiva das Amostras de Leite em Pó.....	39
III.5.2.1 - Irradiação de Amostras	39
III.5.2.2 - Determinação dos Ele - mentos Presentes no Leite em Pó	40
III.5.3 - Análise dos Espectros.....	41
III.6 - Análise Destrutiva	50
III.6.1 - Regentes Utilizados	50

SUMARIO

	<u>PÁGINA</u>
III.6.2 - Preparação das Soluções de Carregadores	51
III.6.3 - Irradiação de Amostras de Leite em Pó e Pão	52
III.6.4 - Dissolução das Amostras.....	53
III.6.4.1 - Dissolução do Pão	53
III.6.4.2 - Dissolução do Leite em Pó.....	55
III.6.5 - Retenção de Sódio pela Coluna de HAP.....	56
III.6.5.1 - Tratamento Inicial do Trocador Inorgânico...	56
III.6.5.2 - Retenção de Sódio.....	58
III.6.6 - Contagens dos Efluentes e da Coluna de HAP.....	58
III.6.7 - Análise dos Espectros.....	59
CAPÍTULO IV - RESULTADOS	66
IV.1 - Resultados das análises do Pão e do Leite em Pó.....	66
IV.2 - Comparação entre os resultados obtidos nas análises das amostras de Pão e de Leite em Pó.....	81
IV.3 - Resultados para os Limites de Detecção e de Determinação de cada elemento traço analisado.....	88
CAPÍTULO V - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	93

SUMARIO

	<u>PÁGINA</u>
V.1 - Análise das Amostras de Pão e de Leite em Pó.....	93
V.1.1 - Macroconstituintes analisados (Na, Cl, K, Ca e Mg)....	93
V.1.2 - Elementos Traços analisados.	96
V.2 - Comparação entre as técnicas destrutiva e não destrutiva.....	102
V.3 - Discussão sobre os limites de detecção.....	103
V.4 - Comparação com os valores encontrados por outros autores.....	105
V.5 - Conclusões Gerais	105
APÊNDICE I - CARACTERÍSTICAS NUCLEARES DOS NUCLÍDEOS DE INTERESSE PARA O PRESENTE TRABALHO...	110
APÊNDICE II - COMPARAÇÃO DE DUAS MÉDIAS PELO CRITÉRIO-t.....	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

As formas vivas têm, ao longo da evolução biológica, incorporado em seus constituintes bioquímicos os elementos que possuem propriedades físicas e químicas adequadas à manutenção da vida.

Segundo Mertz ⁽²⁵⁾ um elemento é considerado essencial se sua deficiência no organismo resultar num enfraquecimento ou anomalia de uma determinada função. Assim sendo, os elementos essenciais são indispensáveis para o funcionamento adequado e efetivo dos sistemas biológicos.

Atualmente sabe-se que vinte e seis elementos são essenciais à saúde ⁽³⁶⁾, sendo que onze elementos aparecem nos tecidos vivos como macroconstituintes: carbono, nitrogênio, hidrogênio, oxigênio, sódio, cloro, potássio, fósforo, enxofre, cálcio e magnésio. Os outros quinze elementos ocorrem em quantidades muito pequenas, da ordem de partes por milhão, a saber: ferro, zinco, cobre, manganês, níquel, cobalto, molibdênio, selênio, crômio, iodo, flúor, estanho, silício, vanádio e arsênio.

Inúmeros estudos ^(33,40) têm revelado algumas funções básicas essenciais de certos elementos, como o Se, Cu e As, que anteriormente eram considerados tóxicos.

Por outro lado, cerca de 20 a 30 elementos que não são considerados essenciais à saúde humana são encontrados nos tecidos vivos. Entre esses podemos citar alguns como o antimônio, prata, bromo, rubídio, ouro e o bismuto. Acredita-se que esses elementos sejam adquiridos pelo organismo humano através do meio ambiente, seja na forma de ar, água ou alimentos.

Vários mecanismos de ação dos elementos traços nos organismos vivos não estão ainda bem esclarecidos e nos últimos anos está havendo um grande esforço dos pesquisadores para desvendar a participação desses elementos nos processos essenciais à vida.

É extremamente útil para esses estudos conhecer as concentrações dos elementos presentes nos alimentos, uma vez que esses elementos são introduzidos nos animais, principalmente no homem, a partir dos alimentos que constituem a sua dieta alimentar.

Há ainda outro grupo de elementos, conhecidos como elementos tóxicos, que possuem propriedades potencialmente tóxicas a concentrações relativamente baixas. Enquadram-se nessa classificação apenas os elementos mercúrio, cádmio e chumbo⁽³⁶⁾.

Não se pode, entretanto, classificar os elementos de acordo com as suas toxicidades de uma forma rígida, uma vez que qualquer elemento, mesmo aquele considerado essencial,

será tóxico se for inalado ou ingerido em quantidades suficientemente altas e por um período longo de tempo.

Com o aumento da atividade industrial, nas últimas décadas, muitos contaminantes têm sido introduzidos de uma forma crescente nos alimentos, no ar e nas águas. O uso de produtos químicos na agricultura e as mudanças na dieta dos animais têm também contribuído para as muitas alterações ocorridas nos alimentos.

Portanto é importante verificar se os alimentos, que constituem a dieta alimentar humana, apresentam quantidades adequadas dos elementos traços essenciais e se as concentrações dos elementos, que mostram efeitos prejudiciais, estão abaixo dos limites de segurança.

Por essa razão, o reconhecimento da importância que os elementos traços apresentam em relação à saúde humana tem conduzido à aplicação de métodos analíticos altamente sensíveis, precisos e exatos com o objetivo de se determinar com confiabilidade a concentração desses elementos nos alimentos.

Em alguns trabalhos realizados com o objetivo de se determinar as concentrações de elementos traços presentes nos alimentos, procurou-se determinar principalmente a presença de elementos considerados tóxicos, como o Hg e Cd^(2, 21). Entretanto, os pesquisadores observaram que para se fazer uma avaliação nutricional ou toxicológica da presença de certas quantidades de um determinado elemento é importante também ob

ter informações da presença simultânea de outros elementos, uma vez que os níveis de segurança dos elementos traços dependem da presença de outros que irão afetar na absorção ou retenção do elemento pelo organismo.

Isto se aplica a todos os elementos traços em diversos graus, porém alguns elementos, com o cobre⁽³⁶⁾, são muito afetados pela presença de determinados elementos, implicando em suas deficiências ou toxicidades nos organismos.

Os métodos analíticos empregados nas análises de alimentos devem ter o caráter de alta sensibilidade, sendo adequados, portanto, métodos como a espectrofotometria de absorção atômica, espectrometria de fluorescência de raios X, espectroscopia de emissão, análise por ativação e outros métodos altamente sensíveis.

A análise por ativação com nêutrons térmicos é um método dos mais eficientes para as análises multielementares de traços, e tem sido amplamente utilizado nas análises de diversos tipos de amostras geológicas, como amostras lunares e meteoritos, e biológicas, como sangue, órgãos e tecidos animais e vegetais.

Uma das principais razões para a utilização desse método é a sua alta sensibilidade, uma vez que um grande número de elementos pode ser determinado na faixa de partes por milhão (ppm) e muitos na faixa de partes por bilhão (ppb), com um fluxo de nêutrons da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Além da alta sensibilidade, a análise por ativação apresenta uma grande vantagem, em relação aos demais métodos, de que os problemas de contaminação das amostras com os próprios elementos que estão sendo analisados, durante o processo analítico, serem praticamente nulos, uma vez que a amostra tenha sido irradiada.

A precisão e a exatidão são evidentemente outros dois fatores de suma importância tanto na análise por ativação como em qualquer outro método analítico. Em inúmeros casos a análise por ativação tem sido usada ou como árbitro eventual para outros métodos instrumentais ou para efeito de padronização de vários materiais de referência.

Uma recente revisão feita por Gladney⁽¹²⁾ mostrou que dentre os inúmeros métodos utilizados para a determinação das concentrações dos elementos presentes nos materiais de referência biológica do National Bureau of Standards dos EUA (NBS), a análise por ativação contribuiu com mais de 50% dos valores para qualquer uma das amostras certificadas. Kosta e Byrne⁽¹⁹⁾, por sua vez, fizeram uma comparação dos diferentes métodos existentes para análises de materiais biológicos e verificaram que a análise por ativação apresentava uma melhor sensibilidade e exatidão para um grande número de elementos.

Com a introdução dos detectores de estado sólido de Germânio Lítio (Ge-Li) em substituição aos detectores de cintilação de NaI(Tl), medidas de espectros de raios gama complexos puderam ser efetuadas, abrindo assim inúmeras possibilidades de aplicação da análise por ativação instrumental.

A importância da determinação dos elementos traços presentes nos alimentos que constituem a dieta alimentar humana é tal que no período de 1965 a 1975 o Departamento da Administração de Alimentos e Drogas dos EUA (FDA) realizou um programa ⁽⁸⁾, intitulado "Dieta Total", que consistiu na coleta e análise de vários tipos de alimentos consumidos por crianças e adolescentes de várias regiões do País. Esse programa tinha a finalidade de monitorar os níveis de elementos traços e principalmente dos resíduos de pesticidas encontrados nos alimentos.

Tanner e Friedman ⁽³⁵⁾ participaram desse programa analisando alimentos coletados no período de 1972-1973, por meio do método de análise por ativação com nêutrons. Os alimentos (num total de 117 tipos) foram divididos em 12 diferentes grupos, onde nove desses grupos de alimentos foram analisados instrumentalmente. Os elementos foram determinados utilizando-se diferentes períodos de irradiação, bem como diferentes períodos de resfriamento após a irradiação. Assim é que a irradiação de 15 segundos, com nêutrons térmicos, seguida por um tempo de resfriamento de um minuto, permitiu a análise dos elementos alumínio, cloro, cálcio, cobre, magnésio, potássio, manganês e sódio. Irradiações por duas a seis horas, seguidas de resfriamento compreendido entre duas a quatro semanas, permitiram a determinação dos elementos: Fe, Co, Sb, Rb, Cs, Zn, Se, Cr, Sc e Ag. O elemento mercúrio foi determinado após separação química. Nessas análises foram usados fluxos de nêutrons da ordem de $6 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Vários outros autores^(31,18) utilizaram a análise por ativação instrumental com nêutrons térmicos (AAIN) para a determinação multielementar de elementos de interesse nutricional e toxicológico em diversos tipos de alimentos.

Rodrigues⁽³¹⁾ determinou o conteúdo de Hg, Cd e Co em alimentos da dieta do consumo diário dos habitantes de Porto Rico utilizando o método de análise por ativação instrumental.

Koch e Roesmer⁽¹⁸⁾ determinaram a concentração de vinte e sete elementos traços em quatro diferentes tipos de carnes: porco, boi, frango e presunto. Os dados analíticos demonstraram a aplicabilidade do método de AAIN na determinação dos constituintes inorgânicos nos alimentos em toda a faixa de concentração de interesse prático.

No entanto, a determinação de certos elementos não pode ser efetuada com uma simples análise instrumental, sem que para isso se recorram a separações químicas.

Devido à melhor capacidade de resolução do detector de Ge(Li), muitos esquemas simplificados de separação radioquímica em grupos têm sido desenvolvidos por vários autores, para resolver aqueles casos de análise multielementar que não podem ser solucionados pelo método puramente instrumental.

Do ponto de vista analítico, um sistema de separação em grupos será mais simples se for possível remover, no

início do procedimento, a matriz e/ou os principais componentes (ou atividades). Dessa forma, evitar-se-ia trabalhar por longos períodos com amostras altamente radioativas.

Nos materiais biológicos em geral, as concentrações de sódio, potássio e fósforo são muito elevadas. Os radio-nuclídeos ^{42}K , ^{32}P e principalmente ^{24}Na produzidos em tais amostras, após ativação com nêutrons térmicos, predominam no espectro gama em tal extensão que a determinação de certos elementos torna-se impossível, a menos que procedimentos especiais sejam aplicados para evitar este problema. Por este motivo, vários autores^(11,32) têm utilizado a técnica de retenção desses elementos em trocadores inorgânicos, tal como o pentóxido de antimônio hidratado, HAP, para remover o elemento sódio, cuja retenção é altamente seletiva a elevadas concentrações de ácido clorídrico.

Em alguns trabalhos^(5,14,26), empregou-se a AAN em análises de alimentos determinando-se alguns elementos pelo método puramente instrumental e outros elementos por meio de separações radioquímicas.

Sobre a análise por ativação de alimentos no Brasil, no entanto, praticamente nada pode ser encontrado. Apenas um estudo bastante interessante foi realizado, na Divisão de Radioquímica do IPEN, sobre o conteúdo de mercúrio em tomates, cujas sementes haviam sido tratadas com um inseticida contendo mercúrio⁽³⁴⁾.

Como a presença de uma série de elementos nos

alimentos é de interesse para inúmeros estudos em diversos campos da ciência, como a medicina, nutrição e o meio ambiente, e em vista das inúmeras possibilidades apresentadas pelo método de ativação, resolveu-se aplicar esse método de análise para determinar alguns constituintes inorgânicos presentes nos alimentos.

Neste trabalho, dois importantes alimentos da dieta alimentar humana, o pão e o leite, foram analisados empregando-se o método de análise por ativação com nêutrons térmicos.

Encontram-se inúmeros trabalhos analíticos, na literatura, sobre análise de leite. Há um interesse muito grande na determinação do conteúdo de elementos traços essenciais e não essenciais presentes no leite, devido ao papel fundamental que esse alimento desempenha na nutrição humana, especialmente para o crescimento das crianças.

Murthy, Rhea e Peeler⁽²⁷⁾ analisaram o conteúdo de cobre, ferro, manganês, estrôncio e zinco por espectrofotometria de absorção atômica em amostras de leite de mercado. Essa técnica foi também empregada por Juarez e Castro⁽¹⁶⁾, que determinaram as concentrações dos elementos sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, cobre, manganês e zinco em amostras de leite líquido e leite em pó. Esses autores observaram que não haviam diferenças significativas entre os valores médios obtidos para as concentrações dos elementos encontrados nas duas formas analisadas de leite.

A análise por ativação com nêutrons térmicos é também muito utilizada para se estudar o conteúdo inorgânico do leite. Lacroix e colaboradores⁽²⁰⁾ analisaram os elementos cobre, zinco e arsênio em amostras de leite após irradiações de 24 horas em fluxo de $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Após separações químicas, as atividades dos radioisótopos $^{69\text{m}}\text{Zn}$, ^{65}Zn , ^{64}Cu e ^{76}As foram medidas por espectrometria de raios gama.

Lo e Yeh⁽²²⁾ determinaram destrutivamente os elementos Co, Cu, Zn, As, Cd, Sn, Sb e Hg em amostras de leite em pó por análise por ativação com nêutrons. As amostras de leite, irradiadas por 12 horas em fluxo de 2×10^{12} nêutrons $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, foram digeridas sob refluxo em mistura de HNO_3 e H_2O_2 após 24 horas de resfriamento. Com a completa digestão da matéria orgânica e evaporação dos reagentes, o resíduo foi retomado em HCl 8N e submetido então ao processo de separação química, onde os elementos foram separados e analisados em diversos grupos.

No presente trabalho foram analisadas três diferentes marcas de leite em pó, comercializadas no País, e dois tipos de pão: o industrial e o fabricado em padarias, do "tipo francês". As amostras foram adquiridas em diversos supermercados da cidade de São Paulo, e não houve preocupação em fazer amostragem mais abrangente, pois o objetivo primeiro desse trabalho foi de aplicar o método de análise por ativação para a determinação dos elementos presentes nesse tipo de matriz biológica. Para tanto foram realizadas análises puramente instrumentais e análises destrutivas.

A análise puramente instrumental consistiu nas medidas obtidas após irradiações das amostras de pão e de leite em pó em tempos que variaram de alguns minutos a 8 horas. Com os tempos de irradiações curtos determinaram-se os elementos cujos radionuclídeos possuíam meias vidas curtas, tais como o ^{28}Al ($t_{1/2} = 2,31$ min), ^{38}Cl ($t_{1/2} = 37,29$ min), ^{27}Mg (9,5 min) e ^{56}Mn (2,58 horas). Nas irradiações longas, de 8 horas, determinaram-se os elementos que dão origem a radionuclídeos de meias vidas longas, como ^{82}Br , ^{65}Zn , ^{59}Fe , ^{86}Rb e outros.

Como foi mencionado anteriormente, um dos maiores problemas encontrados nesse método de análise é a presença de alto teor de sódio em alimentos. A alta atividade do ^{24}Na mascara as outras atividades, dificultando assim a determinação de outros radionuclídeos que apresentam meias vidas próximas da sua (15 horas). Essa interferência foi eliminada no presente trabalho utilizando-se o pentóxido de antimônio hidratado (HAP), para reter o ^{24}Na .

Optou-se assim por essa técnica de separação radioquímica que, embora sendo bastante simples, permite a determinação de um número razoável de elementos (sódio, potássio, cálcio, cobre, antimônio e outros), cuja determinação nos alimentos é de suma importância.

Uma especial atenção foi dada para o cálculo dos Limites de Detecção, uma vez que é importante ao se trabalhar com quantidades muito pequenas, da ordem de ppm, conhecer

as concentrações mínimas em que esses elementos traços podem ser determinados nas condições experimentais do trabalho.

Há muita controvérsia sobre esse tema, conforme pode ser observado nos trabalhos encontrados na literatura. Não há uma definição unânime para o termo, com os autores divergindo sobre a melhor forma de fazê-lo. No Capítulo seguinte, são feitas algumas considerações básicas a respeito desse assunto, principalmente quanto à sua aplicação em trabalhos radioquímicos.

No Capítulo III (Parte Experimental), descrevem-se os reagentes, equipamentos e as técnicas gerais empregadas na execução do trabalho. No Capítulo IV apresentam-se os resultados das determinações realizadas pelas análises Não Destrutivas e Destrutivas, bem como as determinações dos limites de detecção dos elementos traços analisados, empregando os Métodos de Girardi⁽¹⁰⁾ e de Currie⁽⁷⁾. Faz-se também uma comparação entre os resultados dos elementos determinados por ambas as análises e uma comparação entre as diversas marcas do pão e do leite em pó, empregando o critério t de Student⁽³⁾.

Finalmente, no Capítulo V discutem-se os resultados obtidos pelos métodos utilizados e apresentam-se as conclusões decorrentes do presente trabalho.

CAPÍTULO II

LIMITE DE DETECÇÃO

Para fazer uma avaliação correta de um método analítico, onde são quantificados elementos traços em matrizes biológicas, geológicas ou outras quaisquer, é importante conhecer os valores das concentrações mínimas em que esses elementos podem ser determinados. Esses valores são geralmente expressos em termos de seus limites de detecção.

Conforme pode ser observado na literatura, não existe uma definição única para o termo "limite de detecção". São encontrados inúmeros trabalhos que utilizam várias expressões matemáticas para melhor defini-lo^(7,17). Por outro lado, há autores que preferem recorrer a definições empíricas, como por exemplo, quando o limite de detecção é dado simplesmente em termos do background ou branco ou de seu desvio padrão⁽³⁹⁾. Assim sendo, o limite de detecção calculado para um elemento por um determinado método analítico pode variar em torno de algumas ordens de grandeza pelo uso das várias definições existentes.

Existe ainda o problema relacionado à terminologia empregada, que não é uniforme. O que é chamado de limite de detecção por Currie⁽⁷⁾, por exemplo, é denominado de limite de garantia de pureza por Kaiser⁽¹⁷⁾ e de limite de identi

ficação por Boumans ⁽⁴⁾, enquanto que o conceito de Kaiser sobre o limite de detecção é rejeitado por Currie.

Em vista desses inúmeros problemas, o termo "limite de detecção" é amplamente discutido. Existe ainda muita controvérsia em torno de uma definição apropriada e é difícil identificar as diferenças essenciais existentes nas definições encontradas na literatura.

Fundamentalmente, pode-se definir o limite de detecção como sendo um número, geralmente expresso em unidades de concentração (ou de massa) que descreve a concentração mínima (ou massa mínima) do elemento de interesse que pode ser determinada e que por sua vez deve ser estatisticamente diferente do branco analítico.

Embora essa definição possa parecer simples, existem diferenças significativas ao se expressar esses valores, devido a várias abordagens existentes para o termo "estatisticamente diferente", assim como as diferentes formas de se calcular o branco analítico.

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) ⁽²⁸⁾, o limite de detecção, expresso em unidades de concentração c_L , é calculado com base na menor medida, x_L , que pode ser detectada com uma certeza razoável para um dado procedimento analítico. O valor x_L é definido pela expressão:

$$x_L = \bar{x}_B + k s_B ,$$

onde

\bar{x}_B representa a média das medidas do branco,

s_B o desvio padrão do branco e

k um fator numérico, cujo valor é escolhido de acordo com o nível de confiança desejado

Tendo-se o valor de x_L , obtém-se a massa mínima detectável do elemento em questão, por meio da relação:

$$m_L = \frac{(x_L - \bar{x}_B)}{S}$$

onde S é a sensibilidade do método para o elemento de interesse.

A sensibilidade de um procedimento de medida é, em geral, definido como sendo um quociente diferencial dado pela inclinação de uma curva característica. Um procedimento analítico é denominado "sensível" quando uma pequena variação na concentração (ou na massa) causa uma grande variação na medida x de interesse.

Long e Winefordner⁽²³⁾, após examinarem a definição proposta pela IUPAC sob o ponto de vista do significado estatístico dos valores dos limites de detecção, admitem o valor de x_L como verdadeiro para k igual a 3, para um nível de confiança de 95%. Esse critério coincide com o proposto por Kaiser⁽¹⁷⁾.

Para Kaiser⁽¹⁷⁾ o conceito de limite de detec-

ção, quando é aplicado à química analítica, está relacionado ao sinal analítico correspondente ao valor de \underline{x} medido. O valor de \underline{x} está sempre sujeito a influência de flutuações não controladas. A intensidade dessas flutuações e o seu efeito sobre a medida de \underline{x} podem ser conhecidos somente em termos estatísticos. O conhecimento dessas flutuações pode ser obtido por meio das medidas do branco. Assim, da mesma forma que o estabelecido pelo critério da IUPAC, Kaiser define que um sinal x_L será aceito se o seu valor estiver acima do valor do branco (\bar{x}_B) k vezes o desvio padrão do branco (s_B), para que o valor de \underline{x} seja aceito como um sinal autêntico do elemento que se quer analisar.

Além do limite de detecção, Kaiser⁽¹⁷⁾ considera importante introduzir o conceito de "limite de garantia de pureza" do elemento.

O valor numérico mínimo do sinal analítico (x_G) que garante a presença do elemento de interesse é definido por Kaiser como:

$$x_G = \bar{x}_B + 2 k s_B$$

Esse conceito é equivalente ao conceito de limite de detecção proposto por Currie⁽⁷⁾. Segundo esse autor um sinal analítico menor que x_G , embora possa ser detectado, não pode ser considerado como confiável.

Os modelos propostos por Kaiser⁽¹⁷⁾ e pela

IUPAC⁽²⁸⁾, entretanto, não são muito empregados em trabalhos que utilizam técnicas radioquímicas. Conforme pode ser observado nesses trabalhos, os critérios de Girardi⁽¹⁰⁾ e principalmente de Currie⁽⁷⁾ são os mais utilizados para a determinação dos valores dos limites de detecção dos elementos analisados pela técnica de análise por ativação.

Segundo Girardi⁽¹⁰⁾ as atividades produzidas pelos radioisótopos formados pela ativação com nêutrons podem ser aumentadas ou diminuídas conforme a escolha conveniente das condições experimentais, possibilitando assim muitas vezes a solução de um determinado problema analítico. Entretanto, o modelo proposto por Girardi não leva em consideração os problemas que surgem com as possíveis interferências que podem ocorrer numa amostra complexa, onde as atividades de alguns radioisótopos predominam no espectro, impedindo a detecção de alguns elementos traços.

Recentemente, Guinn⁽¹³⁾ vem desenvolvendo um programa de computador que permite calcular os valores dos limites de detecção dos elementos traços analisados em matrizes complexas pelo método de análise por ativação instrumental. Além disso, esse programa fornece o espectro de raios gama aproximado da amostra, uma vez que suas atividades predominantes sejam conhecidas.

A seguir são apresentados os aspectos teóricos envolvidos nos métodos de Girardi⁽¹⁰⁾ e de Currie⁽⁷⁾, que foram empregados, no presente trabalho, na determinação dos valo

res dos limites de detecção dos elementos traços analisados nas amostras de pão e de leite em pó.

II.1. MÉTODO DE GIRARDI

Segundo Girardi⁽¹⁰⁾, o limite de detecção ou a quantidade mínima detectável D_1 de um determinado elemento pelo método de análise por ativação vai depender da atividade mínima detectável (A_1) e da atividade específica (A_s) do radioisótopo formado no instante da medida:

$$D_1 = \frac{A_1}{A_s}$$

No caso da espectrometria gama a atividade específica A_s é igual a taxa de contagem do pico de interesse por unidade de massa do elemento, medido num certo tempo por um equipamento de contagem.

Sendo c_1 a taxa de contagem total (elemento + background) e c_2 a taxa de contagem do background, então a taxa de contagem líquida do elemento será igual a:

$$c = c_1 - c_2$$

A taxa de contagem do background (ou contagem de fundo) c_2 , é expressa em unidades de área correspondente no espectro de raios gama ao intervalo de energia na qual o pico de interesse é medido.

Se c_1 for medido durante o tempo t_1 e c_2 a um tempo t_2 , o erro estatístico na avaliação da atividade líquida é dado pela relação:

$$\sigma = k \sqrt{\frac{c_1}{t_1} + \frac{c_2}{t_2}}$$

A atividade de um elemento será detectada se a taxa de contagem líquida for maior que o erro estatístico, que é igual à atividade mínima detectável:

$$A_1 = k \sqrt{\frac{c_1}{t_1} + \frac{c_2}{t_2}}$$

No limite de detecção c_1 é praticamente igual a c_2 e t_1 tende a ser igual a t_2 ($t_1 = t_2 = t$). Então a equação anterior se torna igual a:

$$A_1 = k \sqrt{\frac{2 c_2}{t}}$$

Portanto, a quantidade mínima detectável D_1 é dada por:

$$D_1 = \frac{k \sqrt{\frac{2 c_2}{t}}}{A_s}$$

O valor de k vai depender do nível de confiança desejado. Segundo Girardi⁽¹⁰⁾, para um nível de confiança de 95%, o valor de k é igual a 2.

II.2. MÉTODO DE CURRIE

Currie ⁽⁷⁾ procurou conceituar o limite de de te ç ã o em termos estatísticos mais elaborados. Para defini-lo, Currie acha necessário discutir três níveis específicos de li mi tes: Limite de Decisão (L_C), Limite de Detecção (L_D) e Limi te de D e t e r m i n a ç ã o (L_Q).

As expressões gerais que serão dadas para a de te ç ã o e d e t e r m i n a ç ã o admitem que as medidas obtidas e seus er ros seguem uma distribuição normal.

Em primeiro lugar, ao se discutir o problema de d e t e c ç ã o, devemos distinguir dois aspectos fundamentais:

1. Dado um sinal observado (resposta do ap a r e l h o de medida), deve-se decidir se indica ou não d e t e c ç ã o do que procura. Esse aspecto e s t a b e l e c e o Limite de Decisão (L_C), que é a p l i c a d o às análises isoladas, "a posteriori".
2. Dado um determinado método analítico, deve-se estimar o sinal mínimo observado que co n d u z i r ã ã d e t e c ç ã o. Isto estabelece o Limite de Detecção (L_D), que se aplica na e l a b o r a ç ã o de um método analítico, "a priori".

Na elaboração desses dois limites, L_C e L_D , de

vem ser levados em consideração dois tipos de erros a qual tal decisão está sujeita, ou seja, erro de primeira espécie (α), quando se decide que um elemento está presente quando na realidade não está, e o erro de segunda espécie (β), quando se afirma que um elemento não está presente quando na realidade ele está.

A Figura (II.1.a) mostra a distribuição normal a que o erro α está sujeito. O valor máximo aceitável para α , junto com o seu desvio padrão σ_B , do sinal líquido quando o elemento não está presente, estabelece o nível crítico L_C . Um sinal observado deve exceder L_C para levar à decisão de detectado.

Matematicamente, o nível crítico L_C é dado por:

$$L_C = k_\alpha \sigma_B$$

Vamos agora considerar o caso a priori. A Figura (II.1.b) mostra a probabilidade de distribuição do sinal líquido quando o seu valor verdadeiro é igual a L_D . O valor de L_D é definido por:

$$L_D = L_C - k_\beta \sigma_D$$

Os valores de k_α e k_β são escolhidos de acordo com o nível de confiança desejado.

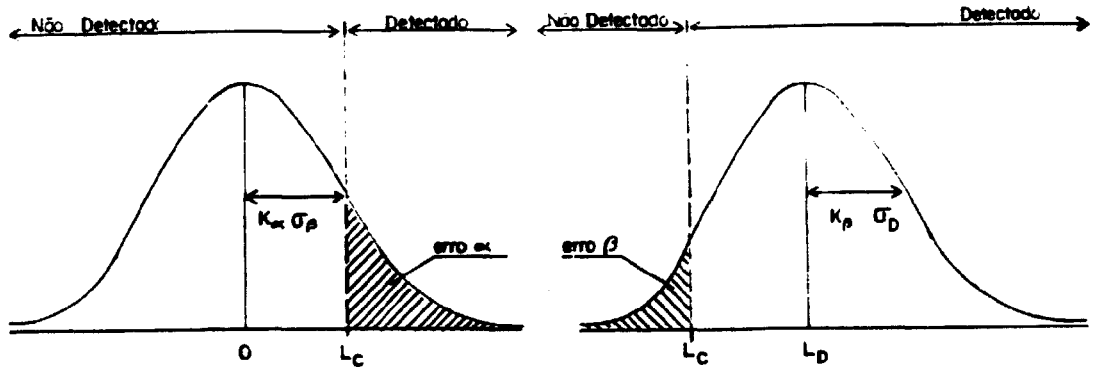


FIGURA II.1.a - Representação Esquemática de um caso "a posteriori"

FIGURA II.1.b - Representação Esquemática de um caso "a priori"

Para o cálculo de L_C e L_D , Currie⁽⁷⁾ considera os erros de 1ª e 2ª espécies iguais a 0,05 ($\alpha = \beta = 0,05$). Nesses casos os valores de L_C e L_D são expressos pelas relações:

$$L_C = 2,33 \sqrt{\mu_B} \quad \text{e} \quad L_D = 2,71 + 4,65 \sqrt{\mu_B}$$

onde μ_B é a contagem de fundo ou o branco.

O branco ou background μ_B é definido como o si

nal obtido no aparelho quando se examina uma amostra idêntica, em princípio, à amostra de interesse, exceto em que o elemento a ser analisado está ausente na amostra que constituirá o branco. O branco, portanto, leva em consideração as interferências causadas pelas atividades dos demais elementos presentes na amostra.

O terceiro conceito introduzido por Currie, Limite de Determinação, se refere ao nível na qual a precisão da medida obtida por um determinado procedimento será satisfatória para as determinações quantitativas.

Admitindo um desvio padrão, relativamente às contagens, igual a 10%, o Limite de Determinação é calculado pela relação:

$$L_Q = 50 \left\{ 1 + \left[1 + \frac{\mu_B}{12,5} \right]^{1/2} \right\}$$

Os valores de L_C e L_D , por sua vez, estão relacionados respectivamente com a massa mínima detectável e a massa mínima determinável quantitativamente por meio de uma constante de calibração K , que é dada pelo número de contagens (atividade) por massa do elemento de interesse.

$$L_D = K m_D \quad \text{e} \quad L_Q = K m_Q$$

II.2.1. Determinação do Branco μ_B

Para a determinação do branco é necessário que a área (ou atividade) de μ_B seja calculada na própria amostra real, uma vez que não é possível dispor de uma amostra idêntica à que está sendo analisada com exceção de não estar presente o elemento desejado.

As atividades dos radioisótopos usados nas análises são determinadas calculando-se a área total sob o pico e subtraindo dessa área aquela que corresponde ao trapézio situado na base do pico, de acordo com o indicado por Covell⁽⁶⁾.

Então para o valor do branco μ_B , determinado conforme descrito por Passaglia⁽³⁰⁾, obtém-se, em primeiro lugar, o espectro de um padrão do elemento (Fig. II.2.a) e calcula-se a relação f entre a área S_{tv} e a área S_p . Tem-se, então:

$$f = \frac{S_{tv}}{S_p} ,$$

sendo a relação f uma constante, isto é:

$$f = \frac{S_{tv}}{S_p} = \frac{S'_{tv}}{S'_p} = \frac{S''_{tv}}{S''_p} = \dots = \underline{cte}$$

Em seguida obtém-se o espectro da amostra real (Fig. II.2.b) e que contém o elemento de interesse. O branco μ_B é dado por:

$$\mu_B = S'_t - S'_{tv}$$

em que S'_t é a área do trapézio no pico de interesse no caso da amostra real (com interferências) e S'_{tv} é a contribuição à área do trapézio, na amostra real, dada somente pelo elemento. Portanto substituindo S'_{tv} na equação anterior obtêm-se:

$$\mu_B = S'_t - f S'_p$$

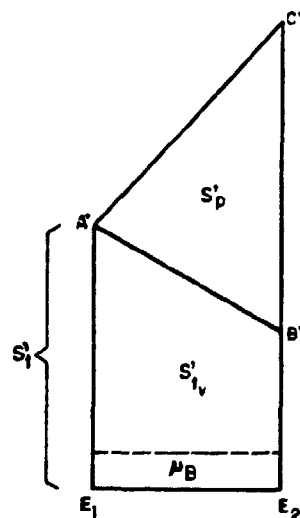
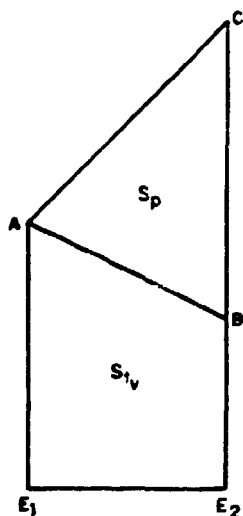


FIGURA II.2.a - Pico do Elemento no Padrão

FIGURA II.2.b - Pico do Elemento na Amostra Real

Para dar uma melhor visão dos conceitos citados anteriormente, estão resumidas na Tabela II.1 as principais expressões sobre o termo "Limite de Detecção".

TABELA II.1 - Principais Expressões Relacionadas com o Termo Limite de Detecção

Limite	Método		
	Girardi	Currie	Kaiser
de Detecção	$D_t = \frac{k \sqrt{\frac{2 c_2}{t}}}{A_s}$ $k = 2$	$L_D = 2,71 + 4,65 \sqrt{\mu_B}$	$x_L = \bar{x}_B + k s_B$ $k = 3$
de Determinação	---	$L_Q = 50 \left\{ 1 + \left[1 + \frac{\mu_B}{12,5} \right]^{1/2} \right\}$	---
de Garantia de Pureza	---	---	$x_G = \bar{x}_B + 2 k s_B$

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

No presente trabalho dois alimentos considera dos básicos para a dieta alimentar humana, pão e leite em pó, foram escolhidos para determinar seus constituintes inorgânicos utilizando a técnica de análise por ativação com nêutrons térmicos.

As amostras de pão constituíram-se de dois diferentes tipos: o industrializado (de duas marcas diferentes) e o fabricado em padaria (do tipo francês). Foram coletadas 09 amostras, sendo 6 do tipo industrial (3 de cada marca) e 3 do tipo francês, de padarias diferentes. Essas amostras foram coletadas em supermercados e padarias da cidade de São Paulo, no mês de agosto de 1982.

No caso do leite em pó, foram analisadas 3 marcas industriais, adquiridas em supermercados de São Paulo, nos meses de agosto e setembro de 1983. De cada marca de leite coletaram-se 2 latas e de cada lata foram retiradas alíquotas para as análises.

III.1. TRATAMENTO INICIAL DAS AMOSTRAS

Inicialmente procedeu-se à secagem das amostras de pão em estufa de baixa temperatura (aproximadamente 50°C) por 30

horas. A seguir, efetuou-se a moagem em almofariz de ágata, até obter uma granulometria suficiente para que o material passasse numa peneira de aço inox de 80 mesh.

Tentou-se no início moer as amostras de pão até obter uma granulometria suficientemente fina para passar em uma peneira de 150 mesh, que é uma das mais utilizada em análises de traços. No entanto, isso não foi possível pois a moagem tornou-se muito difícil a partir de uma granulometria de 80 mesh.

Portanto, resolveu-se moer o pão até essa granulometria, pois assim evitar-se-ia introduzir algum contaminante pelo processo prolongado de moagem e sucessivas peneirações.

Procurou-se homogeneizar bem as amostras de pão de modo a obter alíquotas representativas para as análises. Para conseguir essa homogeneização foi utilizado o método de espalhar o pó sobre uma folha de papel e levantar as pontas alternadamente.

No caso do leite em pó não foi necessário um tratamento prévio. Essas amostras, com granulometria de 80 mesh, foram analisadas na forma em que vieram nos recipientes.

Por se tratar de análises de traços procurou-se evitar ao máximo o contato das amostras com peças metálicas ou outros materiais que pudessem introduzir elementos indesejáveis antes da irradiação.

As amostras foram estocadas em recipientes adequados de vidro ou de plástico, que eram agitados na hora da retirada das amostras para a pesagem.

III.2. PADRÕES UTILIZADOS

Na análise por ativação, que usualmente é um método comparativo, é de fundamental importância o preparo dos padrões, que requer cuidados especiais, visto que a exatidão dos resultados obtidos dependerá da qualidade dos padrões. O ideal é que os padrões sejam preparados de tal forma que a massa de cada elemento neles contido seja da mesma ordem de grandeza daquela existente na amostra.

A obtenção dessas massas, uma vez que os elementos presentes nas amostras estão ao nível de traços, só é possível tomando-se alíquotas de soluções diluídas e de concentrações conhecidas. Para isto, costuma-se preparar soluções de concentrações adequadas dos elementos de interesse e transferir por meio de micropipetas um pequeno volume dessas soluções para um suporte conveniente.

Para a obtenção de padrões de alguns elementos, o procedimento usado neste trabalho foi a pipetagem de 100 microlitros de soluções padrões sobre papel de filtro Whatman nº 42, de aproximadamente 1,0 cm² de área, secando a seguir sob lâmpada de raios infra-vermelhos. Os padrões assim preparados foram colocados em envelopes de polietileno, previamente lavados com HNO₃ diluído e H₂O desionizada.

As soluções dos padrões foram preparadas a partir de sais dos elementos dissolvidos em algumas gotas de reagentes apropriados, todos de grau analítico, como mencionado na Tabela III.1. A diluição a um volume determinado foi feita com água desionizada e destilada.

TABELA III.1 - Soluções Padrões dos Elementos Analisados

Elementos	Sal	Dissolução com	Concentração Final da Solução Padrão
Na	NaCl	H ₂ O	6,64 mg Na/ml
Cl	NaCl	H ₂ O	9,93 mg Cl/ml
Mn	MnCO ₃	HNO ₃ dil	86,7 ug Mn/ml

Essas soluções padrões foram utilizadas nas análises efetuadas nas amostras de pão após irradiações curtas, de 15 minutos.

Por outro lado, quando um grande número de elementos são determinados simultaneamente, torna-se um problema irradiar um padrão para cada elemento numa mesma irradiação. Pode-se, então, irradiar uma solução contendo todos os elementos de interesse com concentrações adequadas. Porém muitas vezes não é fácil preparar esse tipo de solução, pois é necessário

tomar cuidado para que ela seja estável em relação a todos os elementos, isto é, para que não ocorram precipitações indesejáveis. Um outro problema possível é a existência de interferências que podem ser introduzidas pelos reagentes usados para a preparação dessas soluções padrões.

Nas análises multielementares de traços é possível ainda utilizar outro tipo de padrão, que consiste de materiais de referência certificados por instituições reconhecidas, como a Agência Internacional de Energia Atômica, AIEA, o National Bureau of Standards dos Estados Unidos, NBS, e o United States Geological Survey, U.S.G.S.. Esses materiais são homogêneos e estáveis e apresentam composições muitas vezes complexas, com valores certificados para um grande número de elementos-traços que normalmente estão presentes em matrizes reais.

Para as análises de matrizes biológicas encontram-se alguns padrões de referência. Entre eles, pode-se citar: folhas de vegetais (Orchard Leaves) e folhas cítricas (Citrus Leaves), fígado de boi (Bovine Liver) do NBS, músculo de animal (Animal Muscle), sangue de animal (Animal Blood) da AIEA e Couve (Bowen's Kale). Como se pode observar, vários tipos de matrizes biológicas são usadas como material de referência. Esses padrões têm sido analisados por inúmeros autores, por uma série de métodos analíticos. Essas análises visam a determinar com exatidão suficiente as composições desses materiais de modo a certificar a quantidade de vários de seus componentes.

O uso desse tipo de padrão apresenta uma série de vantagens, podendo-se mencionar as seguintes:

- possuem valores certificados para um grande número de elementos, o que é apropriado para uma análise multielementar;
- apresentam a mesma natureza física das amostras, o que garante uma boa geometria de irradiação e de contagem;
- com o seu uso evitam-se os problemas já mencionados que ocorrem durante a preparação dos padrões.

No presente trabalho foi utilizado o padrão biológico Bowen's Kale⁽³⁸⁾. Esse padrão é muito utilizado em análises multielementares de amostras de alimentos, sendo recomendado pela IUPAC como padrão de referência para investigações radioanalíticas de amostras biológicas. Apresenta cerca de 38 elementos com valores recomendados e indicados, estando alguns deles presentes ao nível de traços nas matrizes biológicas. Dentre esses pode-se citar alguns que normalmente são considerados essenciais, como o Fe, Zn, Co, K e outros, e os elementos não essenciais, como o Br, Sb, Hg entre outros.

III.3. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

- Multianalisador de raios gama de 4096 canais, marca Ortec, modelo 6240B

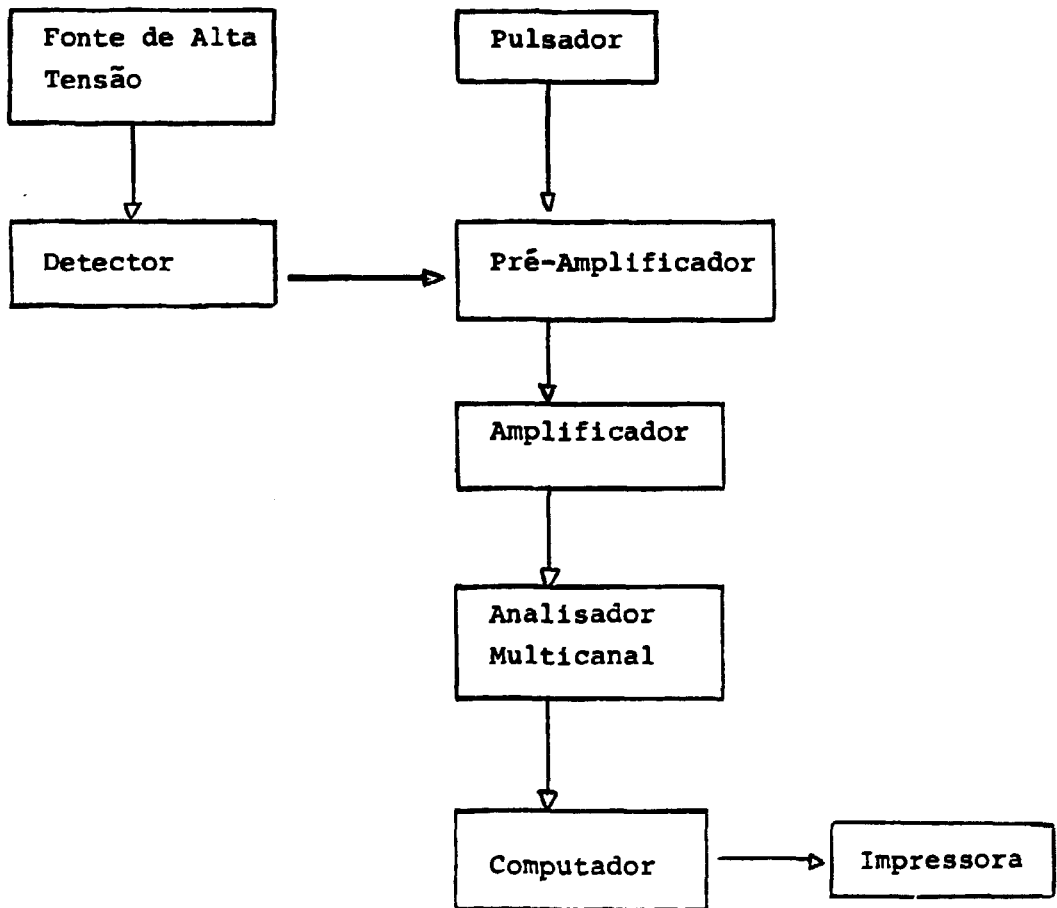
- Detector de Ge(Li), modelo 8001-1521 W
- Amplificador da Marca Ortec, modelo 451
- Fonte de Alta Tensão 0-5 KV, Ortec, modelo 459
- Computador da marca Digital PDP 11/04
- Impressora Dec Writer II, da Digital

O sistema de detecção consiste de um cristal de Ge(Li) que permite identificar energias entre aproximadamente 50 a 2000 keV, com alto poder de resolução, podendo distinguir energias bastante próximas. Entretanto, apresenta uma eficiência baixa relativamente aos cristais de cintilação de iodo de sódio, o que requer um tempo de contagem relativamente elevado.

O detector de Ge(Li) utilizado apresenta uma resolução de 2,6 keV para o pico de raio gama de 1332 keV do Co-60 e uma eficiência nominal de 15%. Acoplado ao detector tem-se o equipamento eletrônico esquematizado na Figura III.1.

O computador acoplado ao sistema tem como função analisar os dados, armazenados na memória do multicanal, através da sub rotina "GAMMA 2" do Programa "GELIGAM", Linguagem ORACL, modelo 6523 FP, versão de 30/01/78 do sistema Ortec 42. Esse programa fornece as energias dos picos de absorção total e as áreas líquidas (net areas), correspondentes a esses picos e que são obtidas subtraindo-se, da área total, a contagem de fundo (background).

FIGURA III.1 - Diagrama Esquemático do Espectrômetro de Raios Gama Utilizado no Presente Trabalho



Esse equipamento de contagem foi calibrado com fontes padrões de ^{182}Ta e $^{110\text{m}}\text{Ag}$, de modo a abranger o intervalo dos raios gama dos radioisótopos em estudo. Diariamente foi feito um controle com fonte de ^{60}Co para verificar se ocorriam variações das posições dos picos em relação aos números dos canais e das contagens da área do pico de 1332 keV do ^{60}Co .

III.4. IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS

Os espectros de raios gama foram obtidos pelas contagens das amostras no analisador de raios gama multicanal acoplado ao detector de Ge(Li) e a um minicomputador.

A identificação dos radioisótopos foi feita no presente trabalho comparando-se as energias dos picos do espectro de raios gama das amostras com as energias dos radioisótopos correspondentes, apresentados na Tabela de Adams e Dams⁽¹⁾ e na Tabela de espectros de Zaddach⁽⁴¹⁾, onde constam as energias dos radioisótopos formados por reações (n,γ) e os seus descendentes ativos.

A identificação de alguns radioisótopos foi realizada pelo seu pico mais intenso e confirmado por alguns picos secundários. Além disso, determinando-se a relação entre as alturas dos picos na amostra e padrão, foi possível verificar se existia alguma interferência por coincidência de energia de outro radioisótopo. Quando os radioisótopos apresentavam apenas um pico no espectro de raios gama ou quando se sus

peitou de alguma contaminação no pico que se pretendia usar para a análise, fêz-se então o acompanhamento da meia-vida, realizando-se diversas contagens com vários tempos de resfriamento.

As características nucleares dos radioisótopos considerados no presente trabalho são apresentados no Apêndice I.

III.5. ANÁLISE NÃO-DESTRUTIVA

A técnica da análise por ativação não-destrutiva consiste em irradiar simultaneamente amostras e padrões e comparar as atividades dos picos dos radioisótopos formados, após tempos de resfriamento adequados.

Nessas análises as amostras foram irradiadas em tempos que variaram de alguns minutos a 8 horas.

Com tempos de irradiações curtos pode-se determinar elementos que dão origem a radioisótopos de meias-vidas curtas, de alguns segundos a várias horas. Por outro lado, nas irradiações longas de 8 horas, determinam-se os elementos que dão origem a radioisótopos de meias-vidas que vão de horas até anos.

III.5.1. Análise Não-Destrutiva das Amostras de Pão

III.5.1.1. Irradiação das Amostras

Cerca de 100 mg de amostra de pão

foram pesadas em envelopes de polietileno com área de aproximadamente $1,5 \text{ cm}^2$, previamente limpos e livres da contaminação dos elementos que foram determinados. As amostras acondicionadas dessa maneira foram analisadas após as irradiações curtas de 15 minutos. O padrão utilizado nessas análises foi preparado a partir dos sais dos elementos a serem analisados, como já mencionado anteriormente. Foram realizados brancos do envelope de polietileno e do papel de filtro utilizados no preparo dos padrões e observou-se que não haviam problemas de contaminação dos elementos analisados nessas condições.

Nessas irradiações um conjunto de 2 amostras e um padrão foi irradiado em tubo de polipropileno com cerca de 7 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro e este era levado diretamente do laboratório para o reator por meio de um sistema pneumático de irradiação.

Nas análises efetuadas após irradiações longas, de 8 horas, foram usados recipientes de plástico de alta pureza, próprios para o uso em análise por ativação, para o acondicionamento das amostras e padrões. Esses recipientes foram fornecidos pelo Departamento de Biologia de Free University de Amsterdam. Os frascos são ideais para as análises instrumentais pois permitem que cada amostra seja irradiada

e contada no mesmo recipiente sem fazer transferências do pó radioativo.

Neste caso foram irradiados cerca de 100 mg de amostra de pão em recipientes de 8,7 mm de altura, e 50 mg de padrão biológico Bowen's Kale nos recipientes de 2,5 mm de altura. Vasconcellos⁽³⁷⁾ observou que a variação de fluxo era desprezível quando o padrão era colocado entre as duas amostras, pois a distância entre eles era muito pequena (2,5 mm entre os centros). Assim, para as irradiações longas, um conjunto de duas amostras e um padrão, colocado entre as amostras, foi irradiado dentro de um cilindro de alumínio de 7 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro, próprio para irradiação no reator IEA-R1.

Nas irradiações curtas as amostras de pão foram submetidas a um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de 10^{11} n cm⁻²s⁻¹, enquanto que nas irradiações longas as amostras e padrões foram irradiados num fluxo da ordem de 10^{12} nêutrons cm⁻²s⁻¹.

III.5.1.2. Determinação dos Elementos Presentes no Pão

Para a determinação dos elementos de meias vidas curtas foram irradiados por 15 minutos cerca de 100 mg de pão juntamente com padrão previamente

te preparado a partir das soluções padrões estoques. Após um período de decaimento, tempo decorrido entre o final da irradiação e o início da contagem, de 30 a 60 minutos, foram feitas contagens por vinte minutos no multianalisador acoplado ao detector de Ge(Li). Nessas condições foram determinados os elementos manganês (^{56}Mn , $t_{1/2} = 2,58$ horas), cloro (^{38}Cl , $t_{1/2} = 37,29$ minutos) e sódio (^{24}Na , $t_{1/2} = 15$ horas).

Nas irradiações de 8 horas, pode-se determinar o elemento bromo (^{82}Br , $t_{1/2} = 35,87$ horas), após um período de resfriamento de 6 a 7 dias, tempo suficiente para decair uma boa parte da atividade do ^{24}Na , e um tempo de contagem de 33,3 minutos.

Esperou-se um novo período de resfriamento, de aproximadamente treze dias, para fazer novas contagens (de 2,8 h). Nessas novas condições foram determinados os elementos de meias-vidas longas, como o zinco (^{65}Zn , $t_{1/2} = 245$ dias), antimônio (^{124}Sb , $t_{1/2} = 60,9$ dias), crômio (^{51}Cr , $t_{1/2} = 27,8$ dias), rubídio (^{86}Rb , $t_{1/2} = 18,66$ dias), ferro (^{59}Fe , $t_{1/2} = 45,1$ dias) e escândio (^{46}Sc , $t_{1/2} = 83,9$ dias).

III.5.2. Análise Não-Destrutiva das Amostras de Leite em Pó

III.5.2.1. Irradiação das Amostras

Cerca de 100 mg de amostras de

leite em pó e 50 mg do padrão biológico Bowen's Kale foram irradiados, tanto nas irradiações curtas (de 3 minutos) como nas irradiações longas (de 8 horas), nos recipientes de plástico de alta pureza.

Nas irradiações efetuadas por 3 minutos um conjunto de uma amostra e um padrão foi irradiado em tubos de polipropileno, que foram levados diretamente do laboratório para o reator, conforme já descrito no ítem III.5.1.1.

Nas irradiações longas do leite em pó foram obedecidas as mesmas condições já mencionadas para as irradiações de 8 horas do pão.

Em ambos os casos, as amostras de leite em pó foram submetidas a um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

III.5.2.2. Determinação dos Elementos Presentes no Leite em Pó

Os elementos alumínio, cloro, manganês e magnésio foram determinados após irradiações curtas, de 3 minutos das amostras de leite em pó.

As determinações dos radioisótopos ^{28}Al , ^{38}Cl e ^{27}Mg foram realizadas após tempos de resfriamento de cerca de 4 minutos e contagens de 3 minutos.

Para a determinação do magnésio foi usado o pico secundário de 1013 keV do ^{27}Mg , visto que o seu pico principal de 844 keV apresentava interferência do pico de 846 keV do ^{56}Mn presente nas amostras. Como as meias-vidas do ^{56}Mn e ^{27}Mg são bem diferentes, 2,58 h e 9,5 minutos respectivamente, esperou-se um tempo de resfriamento de duas horas e meia para determinar o manganês.

Já nas irradiações longas, pode-se determinar os elementos sódio, potássio e bromo, após um período de resfriamento de 4 a 5 dias e um tempo de contagem de 1 hora. Foram realizadas novas contagens de 2,78 h, com 13 a 15 dias de resfriamento onde foram analisados os elementos: crômio, rubídio, zinco e antimônio.

III.5.3. Análise dos Espectros

No presente ítem são apresentados os espectros obtidos após ativação com nêutrons térmicos das amostras de pão e de leite em pó. Escolheu-se um tipo de pão industrializado (marca A) e uma marca de leite em pó (marca G) para mostrar os espectros que foram registrados após as irradiações curtas e longas, com os seus respectivos tempos de resfriamento e contagem.

Em todos os espectros pode-se observar que

na região de baixa energia, de 0 a 250 keV, há uma forte interferência dos radioisótopos β emissores ^{32}P e ^{35}S presentes nas amostras de pão e principalmente nas amostras de leite em pó. Esses radioisótopos produzem uma indesejável interferência causada pela interação da radiação β emitida por esses radioisótopos, com o cristal do detector, seguida por emissão de raios-X, que é chamada de Bremsstrahlung. Essa interferência é bem acentuada quando são obtidas as contagens após um período longo de resfriamento, conforme pode-se observar nas Figuras III.4 e III.7.

A interferência provocada pelos β emissores não é muito prejudicial no presente trabalho, uma vez que os grandes responsáveis pelo aparecimento dos picos nessa região de baixa energia são os elementos de terras raras, que não apresentam grande importância para as análises de alimentos.

As Figuras III.2 e III.5 mostram os espectros obtidos após irradiações curtas das amostras de pão e de leite em pó, respectivamente. Nesses casos, como já mencionado, são determinados os radioisótopos de meias-vidas curtas, de alguns segundos a várias horas. Os radioisótopos ^{56}Mn , ^{24}Na , ^{38}Cl , ^{28}Al e ^{27}Mg foram determinados respectivamente pelos picos de 846, 1368, 1642, 1779 e 1013 keV, sendo esses dois últimos elementos determinados apenas nas amostras de leite em pó, conforme mostra a Figura III.5.

Verifica-se nos espectros obtidos após irradiações de 8 horas a predominância dos vários picos do ^{82}Br ($t_{1/2} = 35,87$ h) e do pico de 1368 keV do ^{24}Na ($t_{1/2} = 15$ horas), nos primeiros dias após a ativação (Figuras III.3 e III.6). O fato dos elementos Br e Na apresentarem uma secção de choque favorável à ativação com nêutrons e dos radioisótopos formados possuírem um espectro de radiação gama complexo faz com que seja aumentada a atividade de fundo (background) nas amostras de pão e leite em pó. Em consequência, outros elementos que não possuem essas propriedades ou que se encontram em concentrações menores foram mascarados.

A análise desses dois elementos foi feita pela determinação das áreas dos picos de 776 e 1368 keV, respectivamente para os radioisótopos ^{82}Br e ^{24}Na . O pico de 776 keV do ^{82}Br foi escolhido por estar livre de interferência.

Já na segunda contagem (Figuras III.4 e III.7), efetuada após o decaimento desses dois radioisótopos, surgem os picos dos radioisótopos de meias vidas mais longas, como o ^{51}Cr , ^{124}Sb , ^{46}Sc , ^{86}Rb , ^{59}Fe e ^{65}Zn . Esses radioisótopos foram determinados respectivamente pelos picos de 320, 603, 889, 1077, 1098 e 1115 keV.

O elemento ouro foi detectado nas amostras

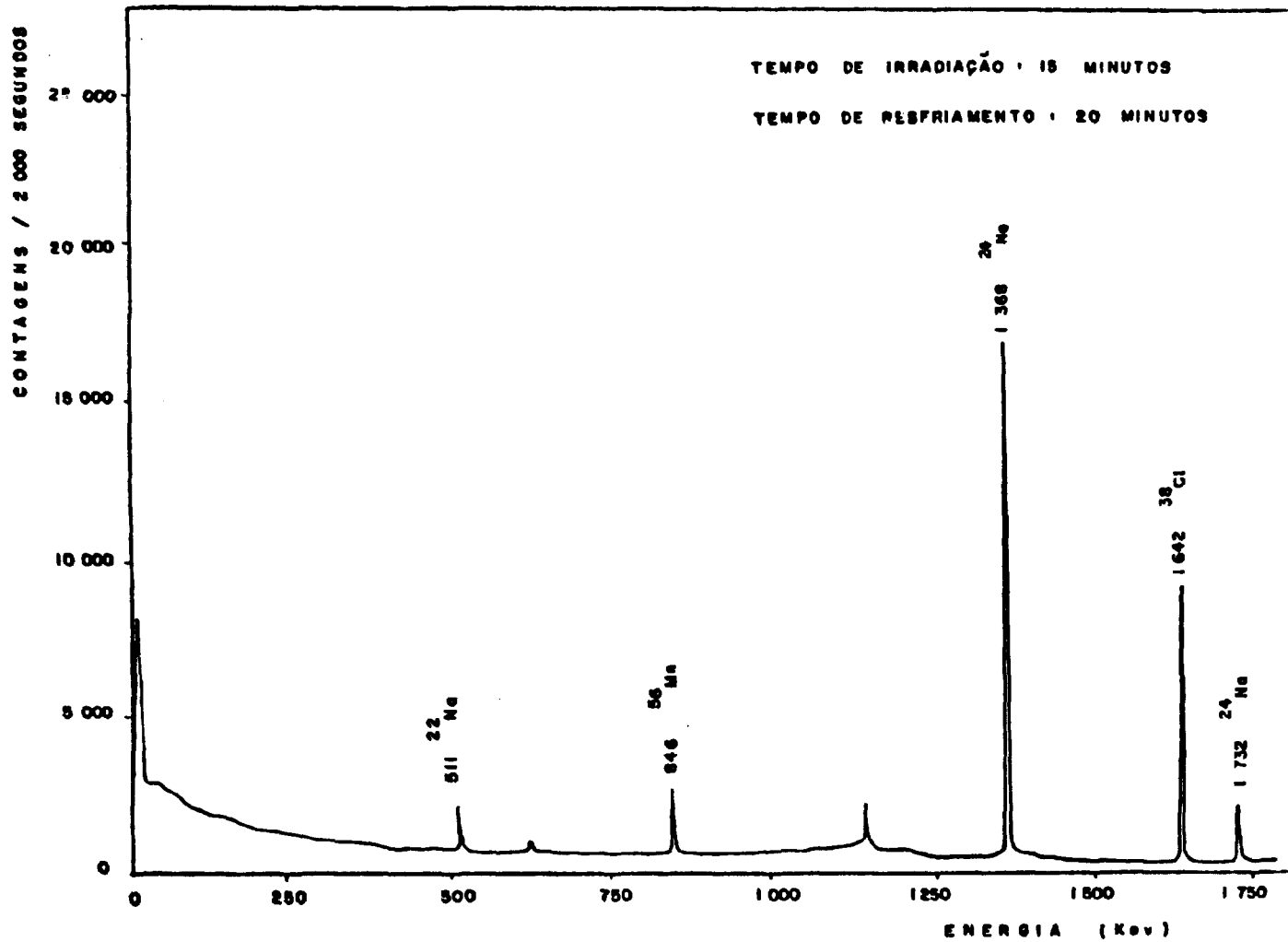


FIGURA III.2 - Análise Não Destrutiva - Espectro de Raios Gama de Amostra de Pão Irradia do

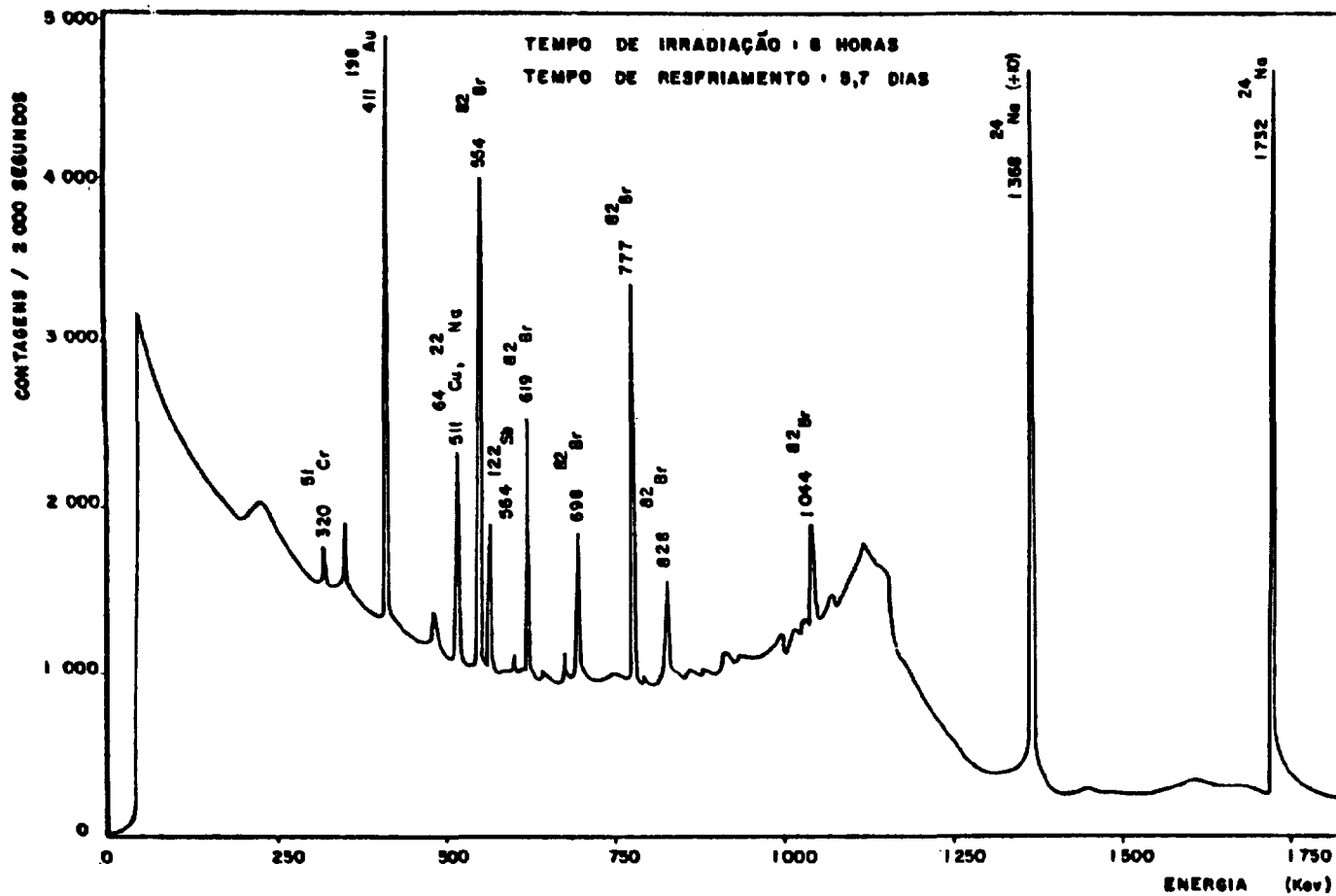


FIGURA III.3 - Análise Não Destrutiva - Espectro de Raios Gama de Amostra de Pão Irradia_{do}

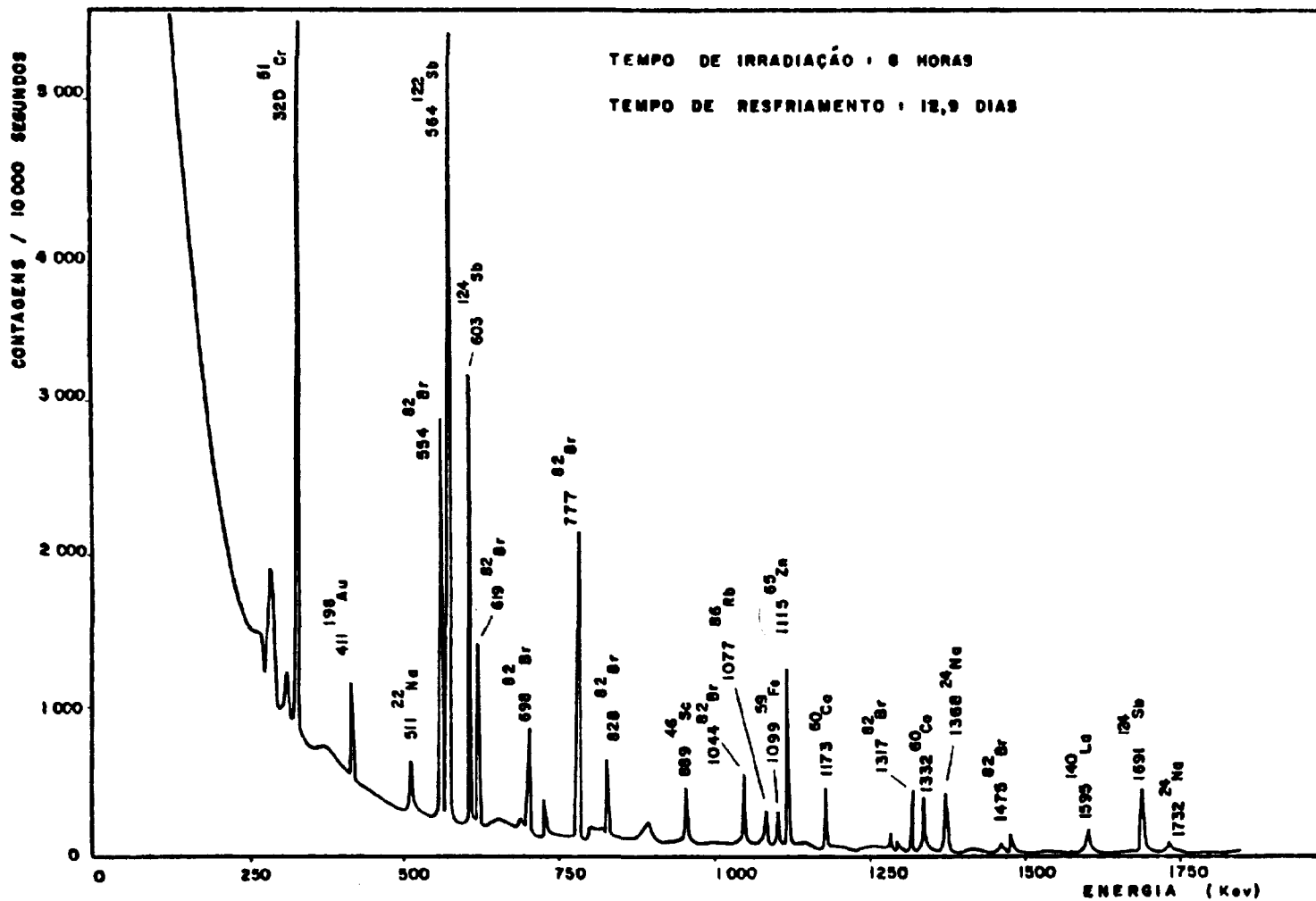


FIGURA III.4 - Análise Não Destrutiva - Espectro de Raios Gama de Amostra de Pão Irradiado

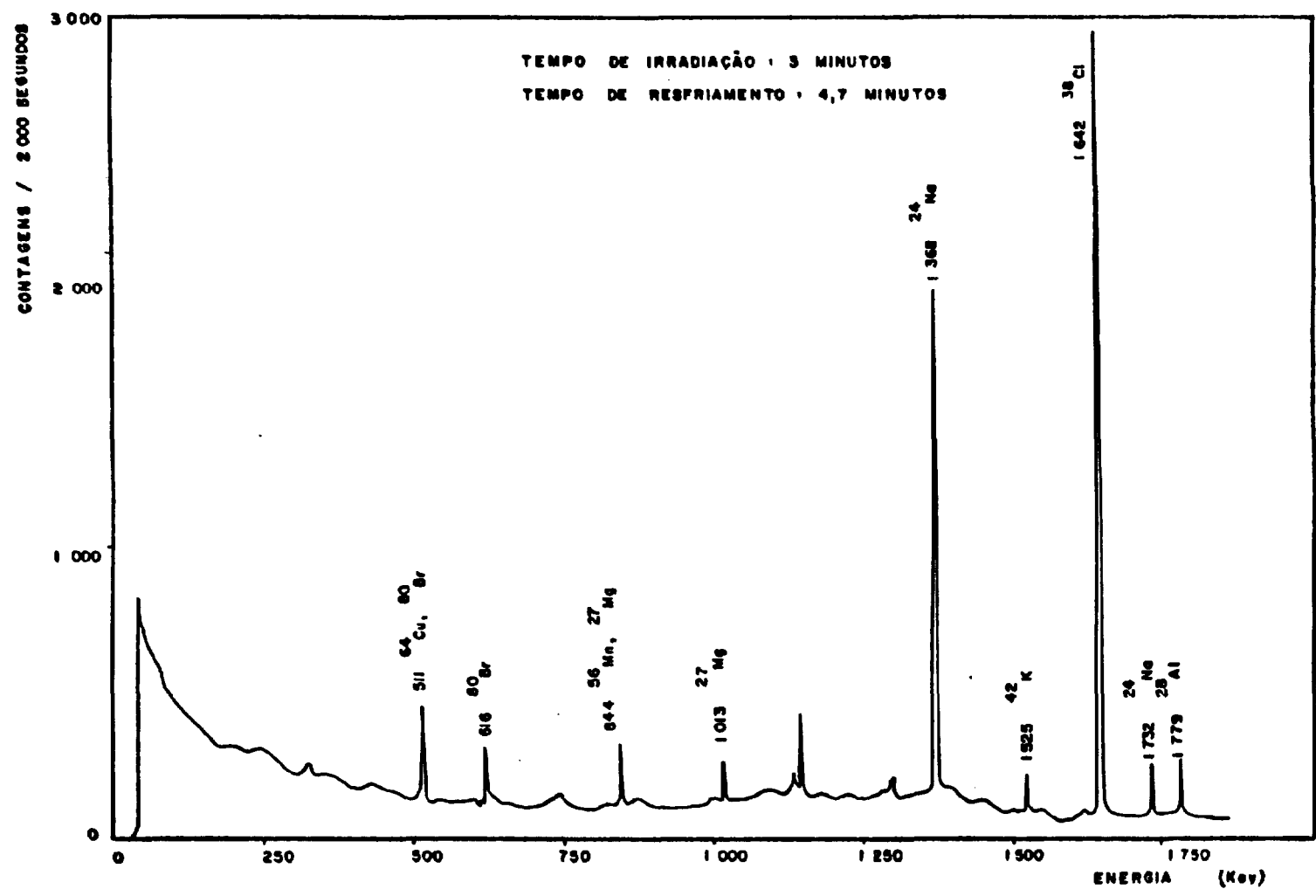


FIGURA III.5 - Análise Não Destrutiva - Espectro de Raios Gama de Amostra de Leite em Pó Irradia do

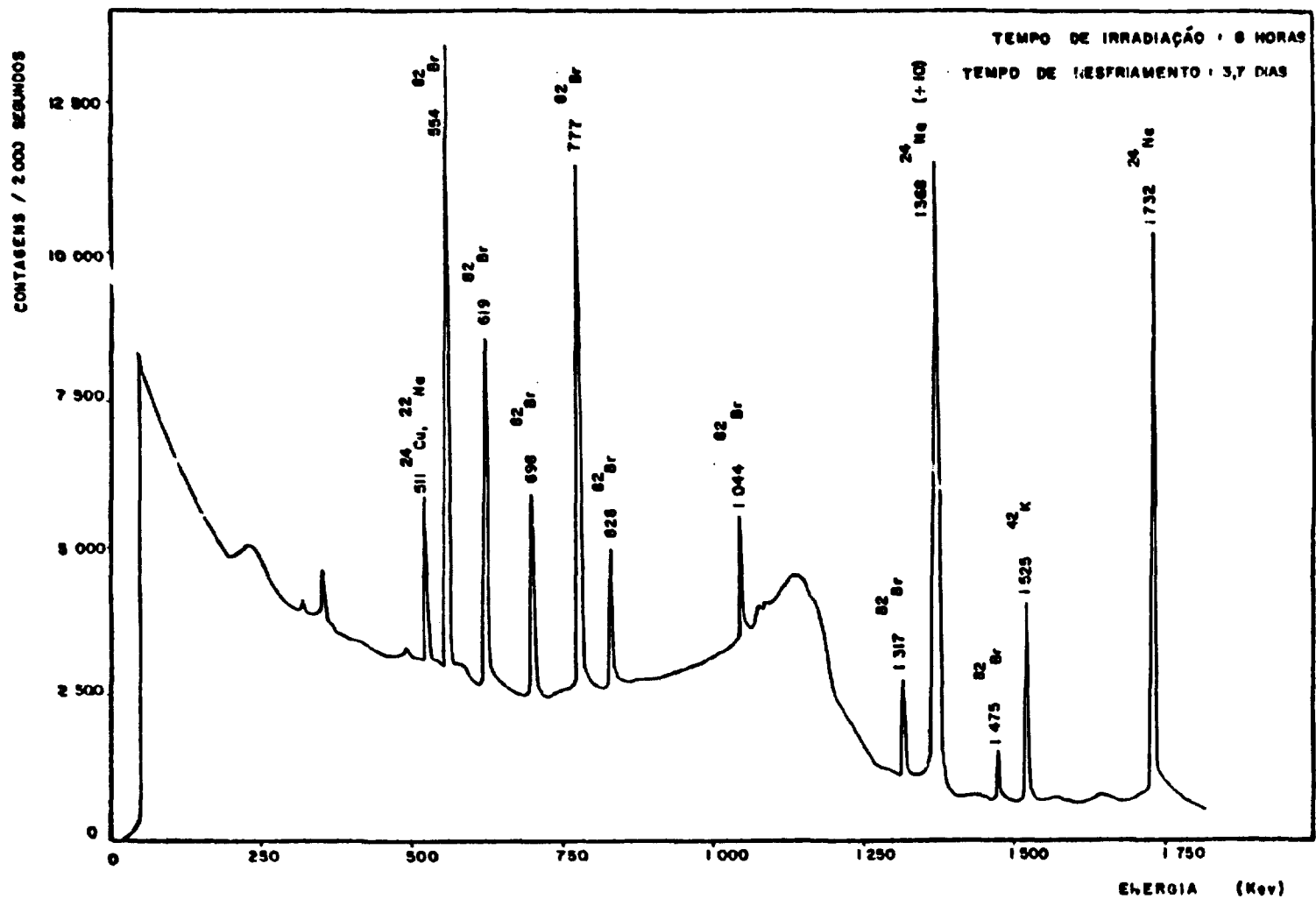


FIGURA III.6 - Análise Não Destrutiva - Espectro de Raios Gama de Amostra de Leite em Pó Irradiado

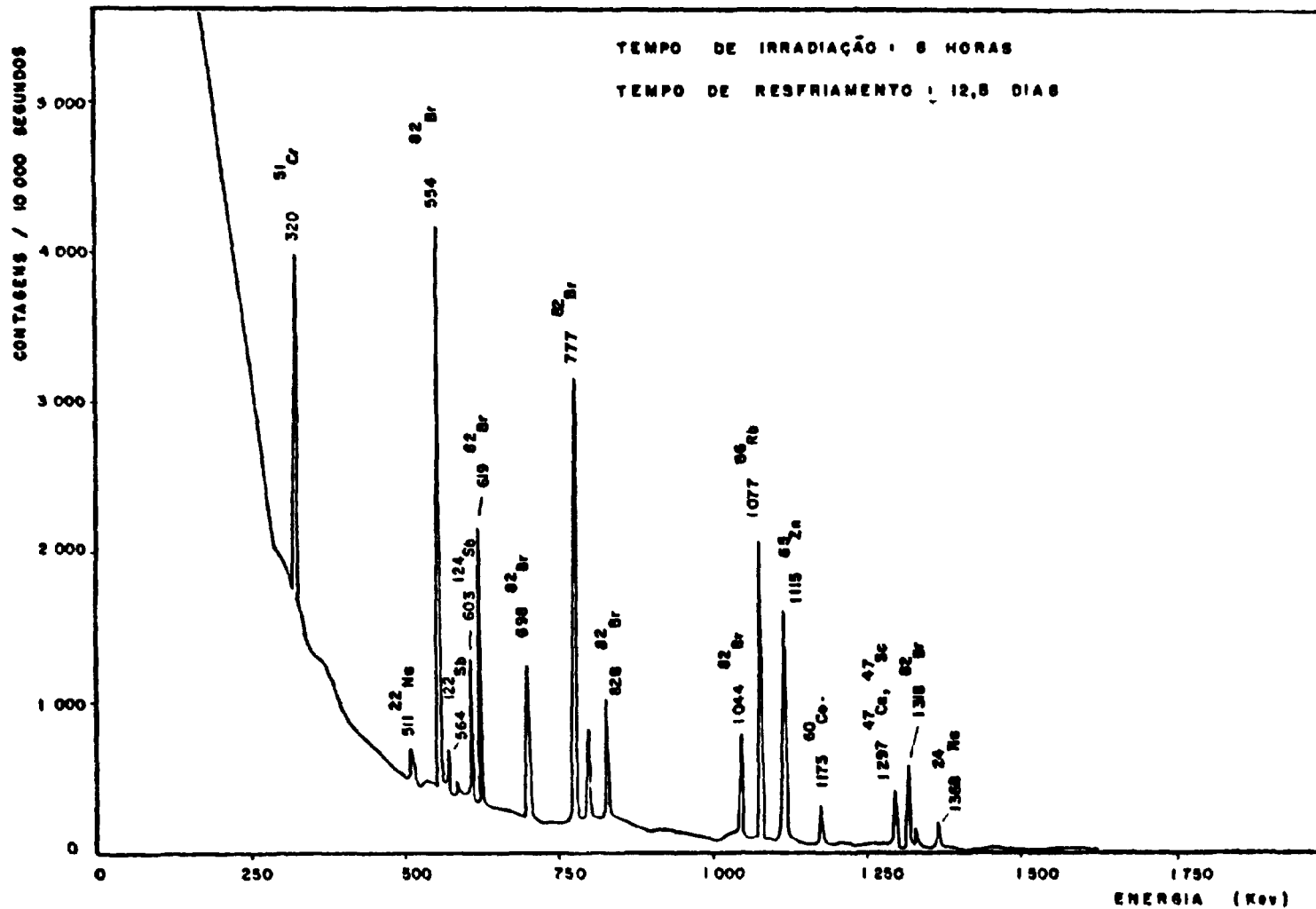


FIGURA III.7 - Análise Não Destrutiva - Espectro de Raios Gama de Amostra de Leite em Pó Irradiado

de pão (Figura III.3) pelo pico de 411 keV do ^{198}Au , porém não foi possível determinar sua concentração pelo fato de que o padrão utilizado não ter este elemento em concentração suficiente que pudesse ser detectado nas condições experimentais do presente trabalho.

III.6. ANÁLISE DESTRUTIVA

III.6.1. Reagentes Utilizados

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico:

- Ácido Nítrico
- Ácido Clorídrico 8N
- Ácido Perclórico 70%
- Água-Oxigenada 120%
- Acetona Pura
- Ácido Tartárico 10%
- Trocador Inorgânico: Pentóxido de Antimônio Hidratado (HAP) - Carlo Erba
- Antimônio Metálico em Pó
- Zinco em Pó
- Hidróxido de Lantânio
- Óxido de Escândio

III.6.2. Preparação das Soluções de Carregadores

- Solução de Zinco:

Dissolveu-se o zinco metálico em pó em HNO_3 concentrado a quente. O excesso do ácido foi eliminado e o resíduo retomado em água destilada.

- Solução de Antimônio:

Tomou-se o antimônio metálico e dissolveu-se em água-régia. Adicionou-se algumas gotas de ácido tartárico à solução para evitar a hidrólise do sal.

- Solução de Lantânio:

A solução de lantânio foi preparada dissolvendo o hidróxido de lantânio em ácido perclórico 70% com leve aquecimento.

- Solução de Escândio:

O óxido de escândio foi atacado com ácido clorídrico concentrado até a completa dissolução.

A Tabela III.2 fornece as concentrações finais das soluções de carregadores, obtidas após diluições a um volume determinado com água desionizada e destilada.

TABELA III.2 - Soluções de Carregadores Utilizados

Carregador	Sal	Dissolução com	Concentração Final
Zn	Zn _{metálico}	HNO ₃ conc	1,036 mg Zn/ml
Sb	Sb _{metálico}	água-régia	9,99 mg Sb/ml
La	La(OH) ₃	HClO ₄	711 µg La/ml
Sc	Sc ₂ O ₃	HCl conc	2,084 mg Sc/ml

III.6.3. Irradiação das Amostras de Leite em Pó e de Pão

Irradiou-se cerca de 100 mg de amostra e 50 mg de padrão Bowen's Kale em recipiente de polietileno da Holanda, os mesmos utilizados nas análises instrumentais. Para chegar à conclusão que esses recipientes eram os melhores para as análises destrutivas, no presente trabalho, foram realizadas irradiações de 8 horas acondicionando cada tipo de amostra em três diferentes recipientes: em invólucros de alumínio, em envelopes de plástico e nos recipientes de polietileno.

Observou-se que as amostras aderiram ao pa

pel de alumínio, impossibilitando assim uma transferência quantitativa do pó radioativo para o copo usado para a dissolução das amostras. Foi observado o mesmo problema quando se utilizou o envelope de plástico, e este ainda se mostrou quebradiço após irradiação de 8 horas.

Já nos casos em que se utilizaram recipientes de polietileno, foram obtidas transferências quantitativas das amostras para o béquer, sem ocorrer perdas significativas. Optou-se assim por esses recipientes também para as análises com separação química.

Procedia-se à irradiação de duas amostras com 100 mg cada e um padrão Bowen's Kale com cerca de 50 mg no mesmo tubo de irradiação. O conjunto das amostras foi acondicionado no tubo de irradiação de tal modo que a sua posição não sofresse alteração durante a irradiação.

As amostras foram irradiadas por um período aproximado de 8 horas, a um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

III.6.4. Dissolução das Amostras

III.6.4.1. Dissolução do Pão

Após a irradiação de 8 horas e um

tempo de resfriamento de cerca de 60 horas, as amostras de pão e o padrão biológico Bowen's Kale foram transferidos cuidadosamente dos recipientes de polietileno para os copos de dissolução. Para garantir a remoção completa das amostras e do padrão para os respectivos copos foram feitas lavagens dos recipientes de polietileno com cerca de 2 ml de solução de carregadores dos elementos lantânio, antimônio, zinco e escândio, sendo as massas desses elementos de aproximadamente 600 µg, 200 µg, 1 mg e 400 µg, respectivamente.

A seguir, as amostras de pão, foram dissolvidas em 2 mililitros de ácido nítrico concentrado e algumas gotas de ácido perclórico 70% a quente. O aquecimento foi feito em banho de areia até a completa digestão da matéria orgânica. O ácido nítrico e as fumaças brancas do HClO_4 foram eliminadas até quase a secura.

Os resíduos foram então retomados em 5 ml de ácido clorídrico 8 N com leve aquecimento. Obteve-se, para todas as amostras e para o padrão, uma solução perfeitamente límpida.

Nesse ponto, as soluções das amostras e do padrão estavam prontas para serem submetidas ao processo de separação.

III.6.4.2. Dissolução do Leite em Pó

Para a dissolução das amostras de leite em pó foi empregada água-oxigenada 120 volumes , no lugar de ácido perclórico. O uso de HClO_4 na dissolução do leite em pó não foi necessário, visto que, com o emprego da H_2O_2 , conseguia-se a completa dissolução do leite. O uso desse último reagente é preferível pela sua facilidade de evaporação.

As amostras de leite em pó e o padrão biológico, neste caso, foram dissolvidos em 2 ml de ácido nítrico concentrado e 10 gotas de água oxigenada 120 volumes, após um tempo de resfriamento de cerca de 46 horas. As amostras e o padrão foram transferidos para os respectivos copos de dissolução utilizando as soluções de carregadores, as mesmas utilizadas no item anterior.

Com a evaporação completa dos ácidos da digestão, adicionaram-se algumas gotas de acetona para dissolver as gotículas de gordura do leite que ficaram aderidas às paredes dos copos. Isto foi feito apenas para as soluções das amostras de leite.

Após a evaporação da acetona, os resíduos foram retomados em 5 ml de HCl 8 N, com leve aquecimento. Obteve-se novamente soluções límpidas, prontas para serem submetidas ao processo de separação.

III.6.5. Retenção de Sódio pela Coluna de HAPIII.6.5.1. Tratamento Inicial do Trocador Inorgânico

Foi constatado por Vasconcelos⁽³⁷⁾ que uma pequena coluna de pentóxido de antimônio hidratado, HAP, é suficiente para a retenção total de sódio quando se emprega uma quantidade pequena de amostra (em torno de 100 mg).

No presente trabalho utilizou-se o pentóxido de antimônio hidratado Carlo Erba, de granulometria entre 60 a 100 mesh. O trocador, antes de ser colocado na coluna, foi lavado diversas vezes para retirar as partículas finas do HAP e seco a 100°C por aproximadamente 1 hora.

Colocou-se cerca de 1,0 g de HAP na coluna plástica de 1,0 cm de diâmetro e 4,4 cm de comprimento. A coluna foi condicionada com HCl 8 N um pouco antes de se proceder à percolação da solução.

Na Figura III.8, está representado o sistema utilizado nas análises destrutivas. O conjunto era composto por uma coluna de plástico, onde o trocador HAP era sustentado por um pequeno disco de plástico poroso, e um sistema de vidro feito especial

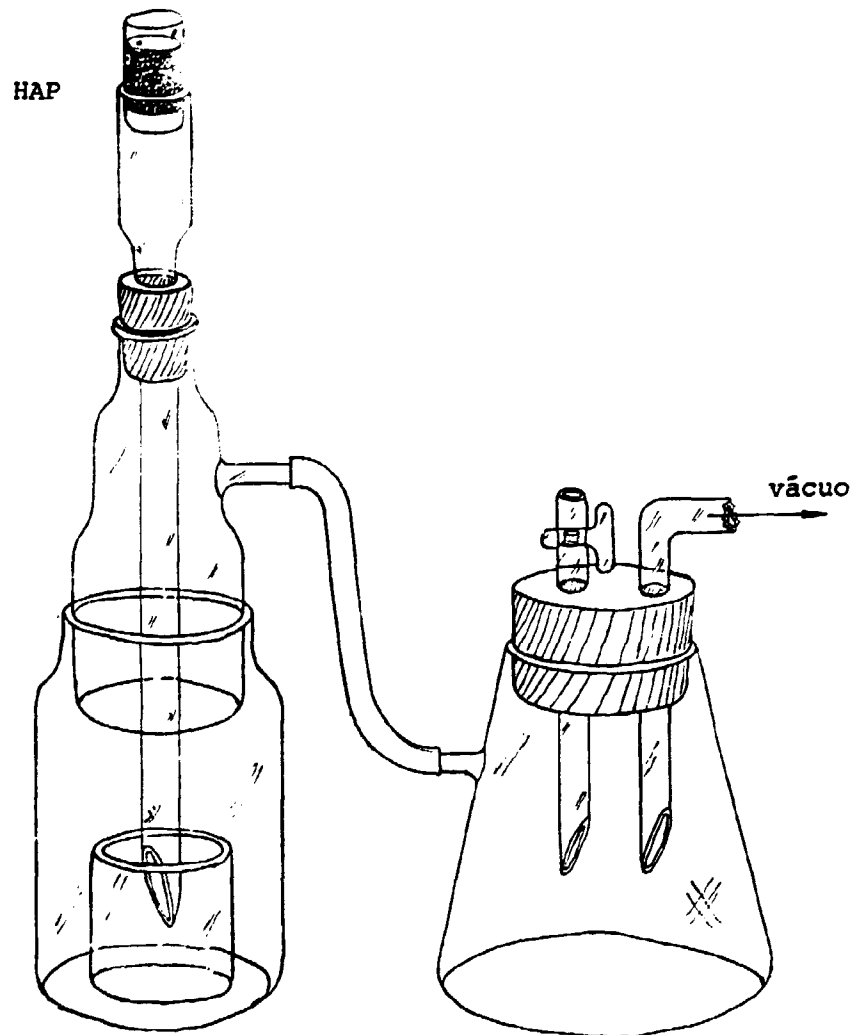


FIGURA III.8 - Sistema Utilizado para a Reten\u00e7\u00e3o do ^{24}Na em Coluna de HAP

mente para se adaptar à coluna e recolher o efluente diretamente ao frasco de contagem.

Esse conjunto era conectado a um sistema para controlar o vácuo de modo a produzir uma vazão apropriada.

III.6.5.2. Retenção de Sódio

A solução clorídrica da amostra foi percolada lentamente na coluna da HAP, a uma vazão aproximada de 0,5 ml/min.

Após a passagem de toda a solução amostra, procedeu-se à lavagem da coluna com 5 ml de HCl 8 N.

Completada a lavagem o sistema era desconectado, e o material da coluna transferido para um frasco de contagem, tipo penicilina, com auxílio de água destilada.

Foi feito o mesmo tratamento descrito para as soluções padrões, onde se tomou o cuidado de obter as mesmas condições de geometria de contagem.

III.6.6. Contagens dos Efluentes e da Coluna de HAP

As soluções efluentes das amostras e das pa

drões foram recolhidas diretamente nos próprios frascos de contagens, do tipo penicilina, com 3,5 cm de diâmetro. Obteve-se assim, soluções finais com volume de 10 ml.

As contagens das soluções efluentes foram realizadas nos próprios dias dos processamentos. Nessas contagens foram determinados os elementos de meias-vidas próximas às do ^{24}Na .

As colunas de HAP foram contadas de 3 a 5 dias após os processamentos.

Com um tempo maior de resfriamento (aproximadamente 13 dias) foram feitas novas contagens das soluções efluentes e das colunas para a determinação dos elementos que dão origem a radioisótopos de meias-vidas longas.

O processo de retenção do sódio foi o mesmo utilizado para as amostras de pão e de leite em pó.

III.6.7. Análise dos Espectros

Nas Figuras III.9, III.10, III.11 e III.12 são apresentados os espectros das soluções efluentes obtidos após o processamento químico das amostras de pão e de leite em pó, com os seus respectivos tempos de resfriamento e de contagem.

Pode se observar pelas Figuras III.9 e III.11 o aparecimento dos picos bem definidos dos radioisótopos ^{64}Cu , $^{69\text{m}}\text{Zn}$, ^{122}Sb , ^{140}La e ^{187}W (este último aparece somente nas amostras de pão). Esses radioisótopos são mascarados pelo radioisótopo ^{24}Na na análise não destrutiva.

O pico de 1368 keV do ^{24}Na ainda é detectado (Figura III.9) porém é muito pequeno. Os picos do ^{82}Br são ainda predominantes no espectro da solução efluente do leite em pó (Figura III.11), o que já não acontece no caso do espectro do pão (Figura III.9). Isto se deve ao fato do processo da dissolução do pão ser mais drástico, ocasionando assim uma perda maior do bromo.

O espectro referente a coluna de HAP (Figura III.13) é dominado pelos picos de 1368 e 1732 keV do ^{24}Na . Conforme o esperado, ocorreu a quase completa retenção do sódio (cerca de 99,9%) pela coluna de HAP na concentração de HCl usada. O pico de 1524 keV do ^{42}K é detectado na coluna. Para o cálculo da concentração desse elemento efetuou-se a soma das quantidades presentes na coluna e na solução efluente.

Pela segunda contagem efetuada das soluções efluentes (Figuras III.10 e III.12) são detectados novamente os picos dos radioisótopos de meias vidas longas: ^{124}Sb , ^{46}Sc , ^{115}Zn e ^{59}Fe .

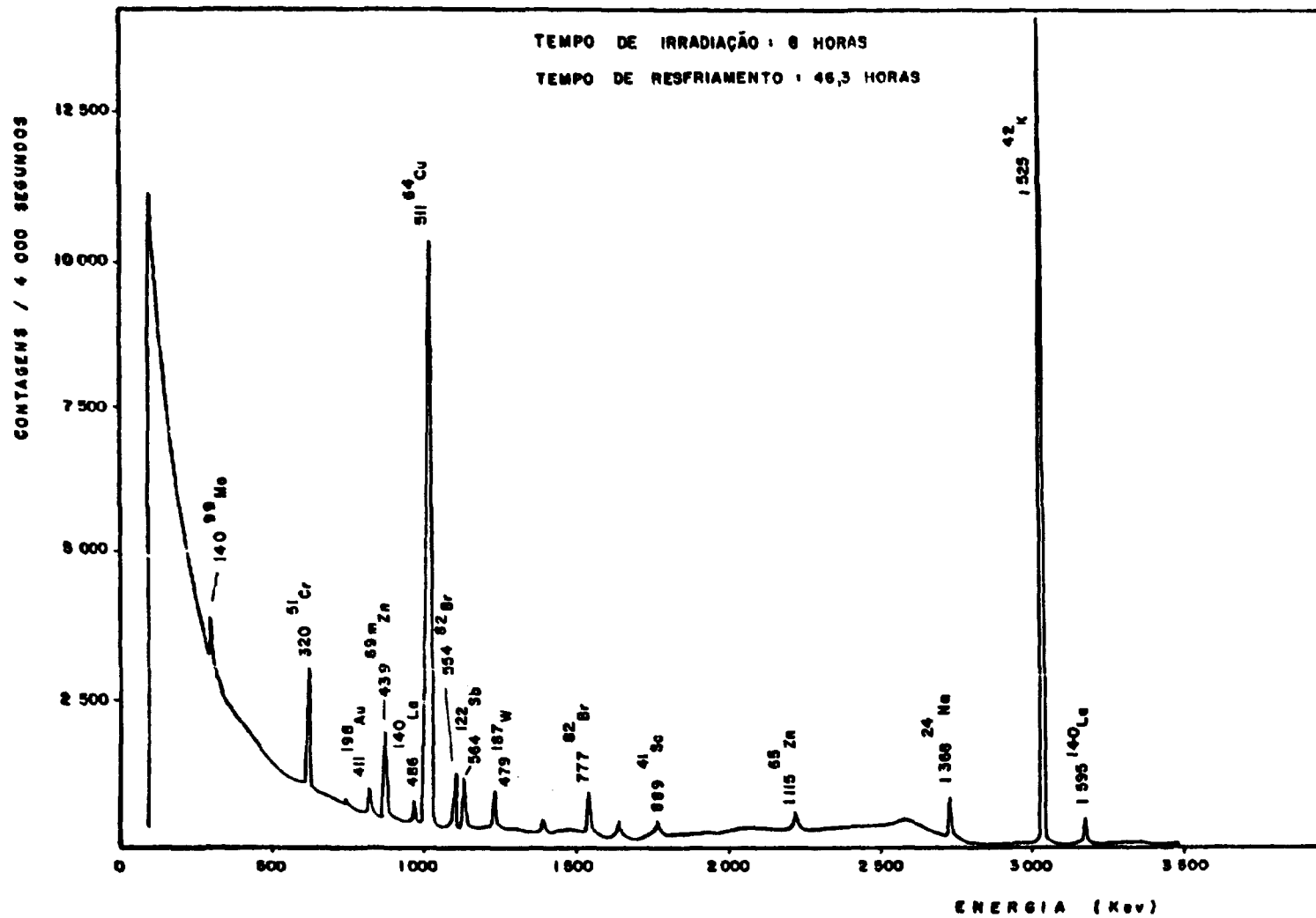


FIGURA III.9 - Análise Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Solução Efluente da Amostra de Pão

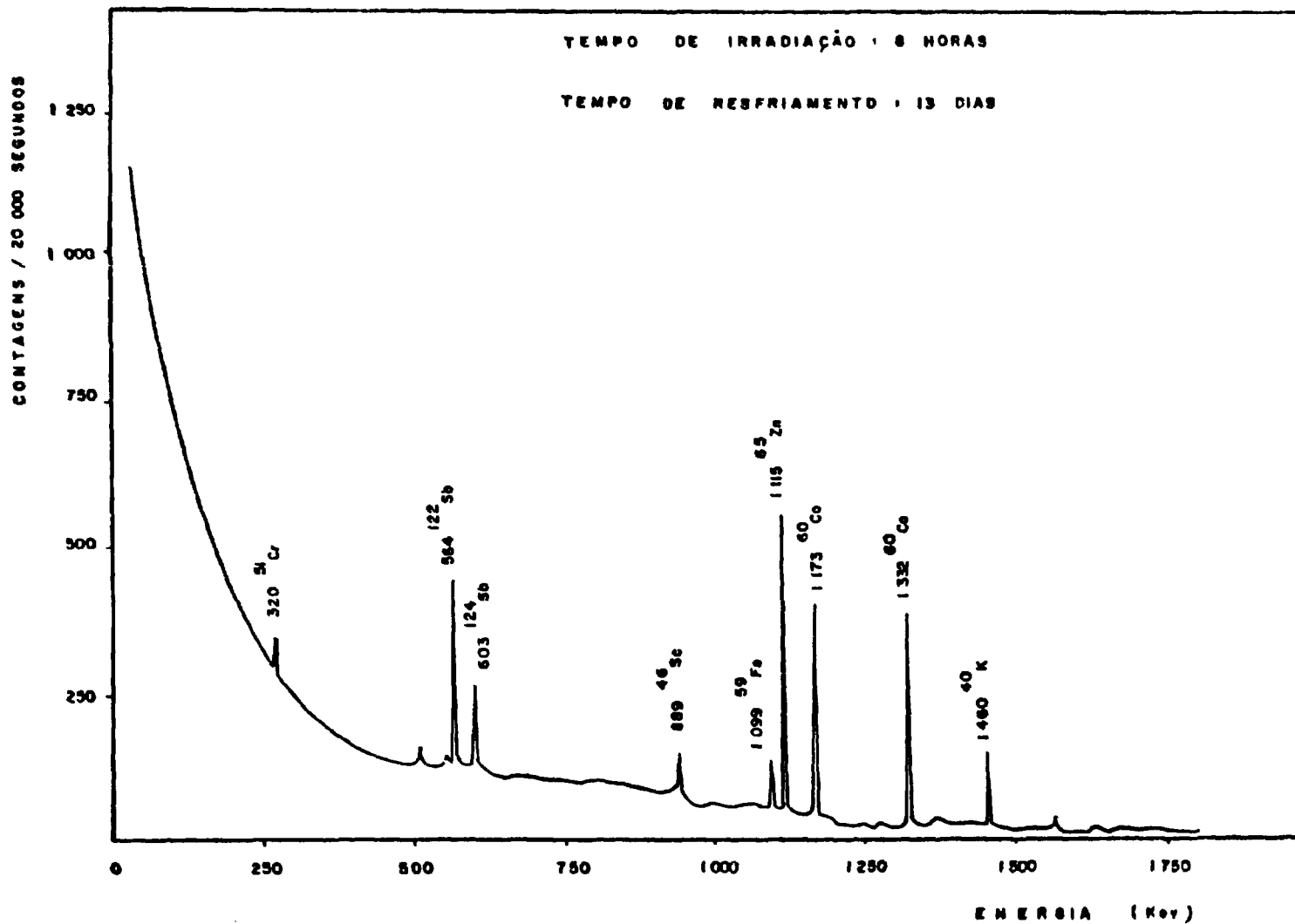


FIGURA III.10 - Análise Destrutiva - Espectro de Raios Gama de Solução Efluente da Amostra de Pão

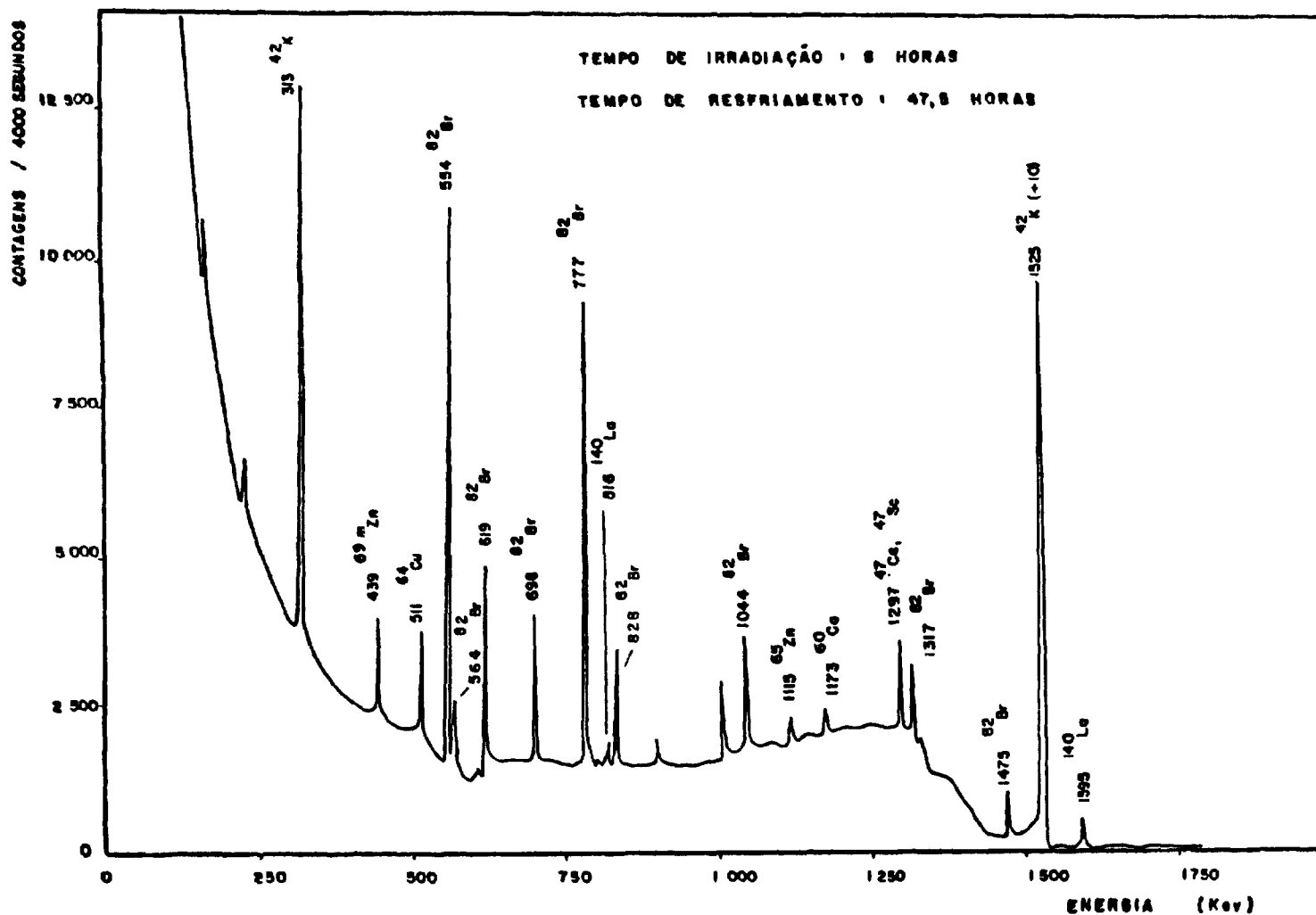


FIGURA III.11 - Análise Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Solução Efluente da Amostra de Leite em PÓ

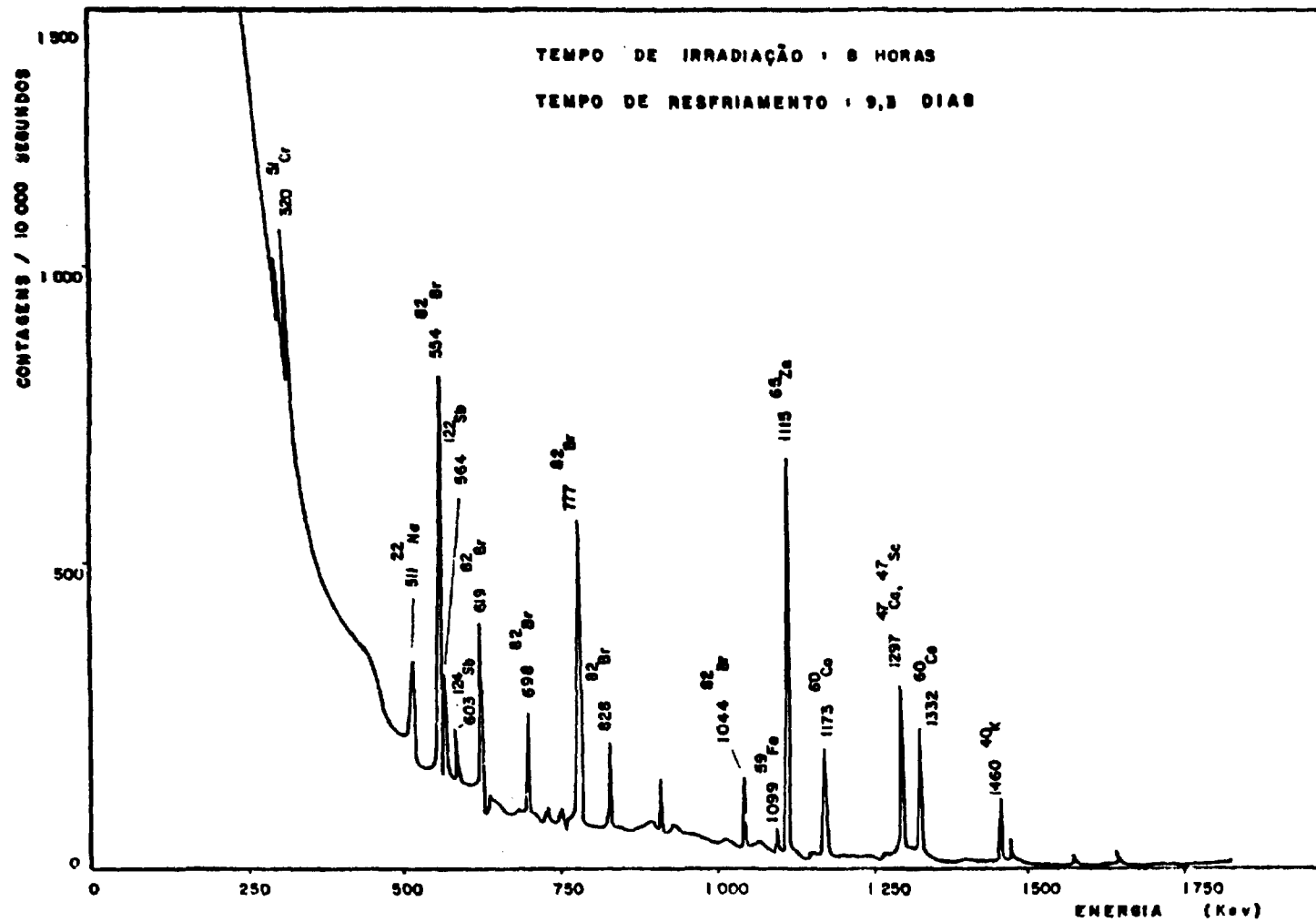


FIGURA III.12 - Análise Destrutiva - Espectro de Raios Gama da Solução Efluente da Amostra de Leite em Pó

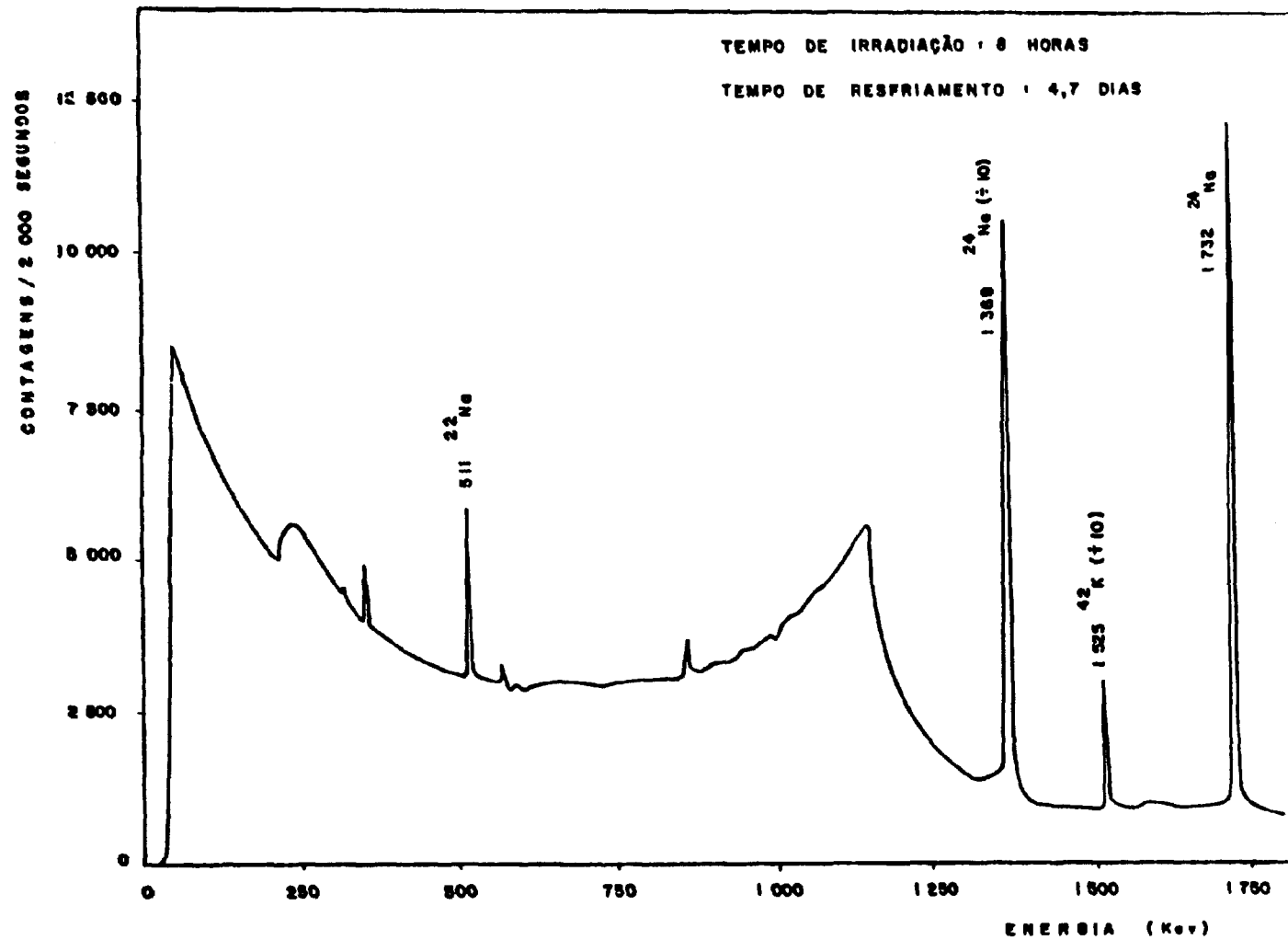


FIGURA III.13 - Análise Destrutiva: Espectro de Raios Gama da Coluna de HAP - Amostra de Leite em Pó

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

IV.1. RESULTADOS DAS ANÁLISES DO PÃO E DO LEITE EM PÓ

No presente Capítulo são apresentados os resultados obtidos para as análises efetuadas das amostras de pão e de leite em pó, tanto pela técnica não destrutiva como pela técnica destrutiva.

Os resultados foram obtidos, por ambas as técnicas, pela comparação da atividade do elemento na amostra com a atividade do elemento no padrão, irradiados nas mesmas condições. Essa comparação entre as atividades foi feita com os valores das contagens calculadas para o mesmo tempo de resfriamento da amostra e padrão, utilizando a relação clássica da Análise por Ativação:

$$\frac{m_a}{m_p} = \frac{c_a}{c_p} ,$$

no qual m_a e m_p são as massas do elemento na amostra e no padrão, respectivamente, e c_a e c_p são as taxas de contagens do elemento na amostra e no padrão.

Conhecendo-se a massa da amostra, determinou-se então a concentração do elemento.

Depois de obtidos de dois a três resultados para cada elemento, determinou-se a média, desvio padrão e o desvio padrão relativo.

A seguir são apresentados os resultados das análises não destrutivas das amostras de pão industrial (Tabelas IV.1.a, IV.1.b) e de pão francês (Tabela IV.1.c), onde foram determinados os elementos sódio, cloro, manganês, bromo, ferro, zinco, rubídio, crômio, antimônio e escândio. Nessas Tabelas estão registrados os valores individuais de cada alíquota, assim como a média desses valores com os seus respectivos desvios padrões e desvios padrões relativos.

Nas Tabelas seguintes (IV.2.a, IV.2.b e IV.2.c) são apresentados os resultados correspondentes a análise destrutiva das amostras de pão. Obteve-se resultados para onze elementos, sendo dois macroconstituintes, sódio e potássio e o restante elementos traços: ferro, zinco, cobre, antimônio, tungstênio, molibdênio, lantânio e escândio.

As Tabelas referentes aos resultados das análises não destrutivas das amostras de leite em pó foram designadas como Tabelas IV.3.a, IV.3.b e IV.3.c e para as análises destrutivas como Tabelas IV.4.a, IV.4.b e IV.4.c. Foram analisadas um total de doze elementos não destrutivamente e oito elementos após a separação química.

Nos conjuntos onde são apresentados resultados

de 3 análises individuais, aplicou-se o teste r_{\max} e r_{\min} ⁽³⁾, para um nível de significância 0,05 com $n - 2$ graus de liberdade. Este teste permite verificar a hipótese de homogeneidade de uma série de resultados, descartando os valores discrepantes.

TABELA IV.1.a - Análise Não Destrutiva das Amostras de Pão Industrial

MARCA	F A T I A	ALÍQUOTA	Concentração Total dos Elementos Analisados									
			%		mg/kg (ppm)							µg/kg (ppb)
			Na	Cl	Mn	Br	Fe	Zn	Rb	Cr	Sb	Sc
A	I	1	0,78	0,98	9,3	11,1	73,0	14,5	3,15	0,29	0,90	2,74
		2	0,75	1,10	10,7	10,7	77,6	15,3	3,68	0,30	0,89	1,95
		3	0,79	1,05	10,6	a	a	a	a	a	a	a
		Média	0,77	1,04	10,2	10,9	75,3	14,9	3,42	0,30	0,90	2,35
		Desv.Padrão	0,02	0,06	0,8	0,3	3,3	0,6	0,38	0,01	0,01	0,56
		D.P.Rel. %	2,6	5,8	7,8	2,8	4,4	4,0	11,1	3,3	1,1	23,8
		II	1	0,80	1,15	12,4	9,86	71,1	17,4	2,27	0,20	b
	2		0,76	1,14	13,7	9,20	73,2	21,8	2,15	0,16	0,24	b
	3		0,78	1,13	12,3	a	a	a	a	a	a	a
	Média		0,78	1,14	12,8	9,53	72,2	19,6	2,21	0,18	0,24	c
	Desv.Padrão		0,02	0,01	0,8	0,47	1,5	3,1	0,09	0,03	c	c
	D.P.Rel. %		2,6	0,88	6,3	4,9	2,1	15,8	4,1	16,7	c	c
	III	1	0,77	1,26	12,0	10,1	55,1	13,1	3,80	0,16	0,18	b
		2	0,76	1,12	13,3	10,7	53,2	17,3	4,37	0,19	0,23	2,60
		3	0,74	1,09	13,3	a	a	a	a	a	a	a
		Média	0,76	1,16	12,9	10,4	54,2	15,2	4,09	0,18	0,21	2,60
		Desv.Padrão	0,02	0,09	0,8	0,4	1,3	3,0	0,40	0,02	0,04	c
		D.P.Rel. %	2,6	7,8	6,2	3,9	2,4	19,7	9,8	11,1	19,1	c

Observações: a - Não foi realizada a análise
 b - Não foi determinado (o pico não foi detectado)
 c - Não se pode calcular os desvios

TABELA IV.1.b - Análise Não Destrutiva das Amostras de Pão Industrial

MARCA	F A T I A	ALÍQUOTA	Concentração Total dos Elementos Analisados									
			%		mg/kg (ppm)						ug/kg (ppb)	
			Na	Cl	Mn	Br	Fe	Zn	Rb	Cr	Sb	Sc
B	I	1	0,90	1,38	7,04	7,68	44,1	12,2	2,12	0,23	0,23	1,80
		2	0,83	1,32	6,89	8,06	38,2	10,3	2,19	0,24	0,20	2,24
		3	0,85	1,36	7,01	a	a	a	a	a	a	a
		Média	0,86	1,35	6,98	7,87	41,2	11,3	2,16	0,24	0,22	2,02
		Desv.Padrão	0,04	0,03	0,08	0,27	4,2	1,3	0,05	0,01	0,02	0,31
		D.P.Rel. %	4,7	2,2	1,2	3,4	10,2	11,5	2,3	4,2	9,1	15,4
	II	1	0,85	1,32	7,07	11,1	66,2	10,3	2,49	0,17	0,24	1,70
		2	0,86	1,43	7,10	11,6	54,3	10,9	2,23	0,21	b	b
		3	0,87	1,38	6,95	a	a	a	a	a	a	a
		Média	0,86	1,38	7,04	11,4	60,3	10,6	2,36	0,19	0,24	1,70
		Desv.Padrão	0,01	0,06	0,08	0,4	3,4	0,4	0,18	0,03	c	c
		D.P.Rel. %	1,2	4,4	1,1	3,5	13,9	3,8	7,6	15,8	c	c
	III	1	0,90	1,42	6,76	8,97	43,9	11,5	2,12	0,28	b	2,58
		2	0,88	1,45	6,90	8,37	b	10,1	2,17	0,23	0,21	2,16
		3	0,91	1,43	6,84	a	a	a	a	a	a	a
		Média	0,90	1,43	6,83	8,67	43,9	10,8	2,15	0,26	0,21	2,37
		Desv.Padrão	0,02	0,02	0,07	0,42	c	1,0	0,04	0,04	c	0,30
		D.P.Rel. %	2,2	1,4	1,0	4,8	c	9,3	1,9	15,4	c	12,7

Observações: a - Não foi realizada a análise
 b - Não foi determinado (o pico não foi detectado)
 c - Não se pode calcular os desvios

TABELA IV.1.c. - Análise Não Destrutiva das Amostras de Pão Francês

MARCA	F A T I A	ALÍQUOTA	Concentração Total dos Elementos Analisados									
			%	mg/kg (ppm)								µg/kg (ppb)
				Na	Cl	Mn	Br	Fe	Zn	Rb	Cr	
C	I	1	0,97	1,43	7,73	13,0	64,7	8,92	2,21	0,20	0,26	b
		2	0,95	1,48	7,24	12,0	55,0	10,4	2,56	0,22	0,32	2,63
		3	0,96	1,56	7,17	a	a	a	a	a	a	a
		Média	0,96	1,49	7,38	12,5	59,9	9,66	2,39	0,21	0,29	2,63
		Desv.Padrão	0,01	0,07	0,31	0,7	6,9	1,05	0,25	0,01	0,04	c
		D.P.Rel. %	1,0	4,7	4,2	5,6	11,5	10,9	10,5	4,8	13,8	c
	II	1	0,78	1,30	6,22	10,7	44,5	8,83	2,44	0,24	b	2,47
		2	0,75	1,24	6,62	10,2	b	10,6	2,85	b	0,28	b
		3	0,73	1,28	6,37	a	a	a	a	a	a	a
		Média	0,75	1,27	6,40	10,5	44,5	9,72	2,65	0,24	0,28	2,47
		Desv.Padrão	0,03	0,03	0,20	0,4	c	1,25	0,29	c	c	c
		D.P.Rel. %	4,0	2,4	3,1	3,8	c	12,9	10,9	c	c	c
	III	1	0,75	1,20	8,18	10,6	38,4	9,95	2,00	0,12	0,30	1,65
		2	0,71	1,13	9,31	10,8	35,4	b	2,27	0,13	0,34	b
		3	0,74	1,17	9,02	a	a	a	a	a	a	a
		Média	0,73	1,17	8,84	10,7	36,9	9,95	2,14	0,13	0,32	1,65
		Desv.Padrão	0,02	0,04	0,59	0,1	2,1	c	0,19	0,01	0,03	c
		D.P.Rel. %	2,7	3,4	6,7	1,0	5,7	c	8,9	7,7	9,4	c

Observações: a - Não foi realizada a análise
 b - Não foi determinado (o pico não foi detectado)
 c - Não se pode calcular os desvios

TABELA IV.2.a - Análise Destrutiva das Amostras de Pão Industrial

MARCA	F A T I A	ALÍQUOTA	Concentração Total dos Elementos Analisados										
			%		mg/kg (ppm)						µg/kg (ppb)		
			Na	K	Fe	Zn ^d	Zn ^e	Cu	Sb	W	Mo	La	Sc
A	I	1	0,75	0,379	69,1	12,6	18,4	7,12	1,20	0,70	1,31	b	3,56
		2	0,80	0,308	63,1	13,5	21,0	8,66	b	0,68	1,91	19,6	4,79
		Média	0,78	0,344	66,1	13,1	19,7	7,89	1,20	0,69	1,61	19,6	4,18
		Desv.Padrão	0,04	0,050	4,2	0,6	1,8	1,09	c	0,01	0,42	c	0,87
		D.P.Rel. %	5,1	14,5	6,4	4,6	9,1	13,8	c	1,5	26,1	c	20,8
	II	1	0,80	0,320	72,8	15,6	18,7	2,83	0,15	b	b	15,9	2,84
		2	0,78	0,340	70,5	13,7	17,5	3,17	b	b	b	b	3,00
		Média	0,79	0,330	71,7	14,7	18,1	3,00	0,15	c	c	15,9	2,92
		Desv.Padrão	0,01	0,014	1,6	1,3	0,9	0,24	c	c	c	c	0,11
		D.P.Rel. %	1,3	4,2	2,2	8,8	5,0	8,0	c	c	c	c	3,8
	III	1	0,82	0,238	59,6	12,9	19,9	3,64	b	b	b	b	2,35
		2	0,80	0,274	63,1	12,0	20,2	4,15	b	b	b	8,1	2,46
		Média	0,81	0,256	61,4	12,5	20,1	3,90	c	c	c	8,1	2,41
		Desv.Padrão	0,01	0,026	2,5	0,6	0,2	0,36	c	c	c	c	0,08
		D.P.Rel. %	1,2	10,2	4,1	4,8	1,0	9,2	c	c	c	c	3,3

Observações: b - Não foi determinado (o pico não foi detectado)

c - Não se pode calcular os desvios

d - Cálculo feito usando o pico de 439 keV do ^{69m}Zn

e - Cálculo feito usando o pico de 1115 keV do ⁶⁵Zn

TABELA IV.2.b - Análise Destrutiva das Amostras de Pão Industrial

MARCA	F A T I A	ALÍQUOTA	Concentração Total dos Elementos Analisados								
			%		mg/kg (ppm)				µg/kg (ppb)		
			Na	K	Fe	Zn ^d	Zn ^e	Cu	Sb	La	Sc
B	I	1	0,85	0,253	38,4	10,6	12,8	2,54	0,28	10,4	1,95
		2	0,82	0,247	47,1	11,2	12,4	2,44	0,40	12,5	2,60
		Média	0,84	0,250	42,8	10,9	12,6	2,49	0,34	11,5	2,28
		Desv.Padrão	0,02	0,004	6,2	0,5	0,3	0,07	0,09	1,5	0,46
		D.P.Rel. %	2,4	1,6	14,5	4,6	2,4	2,8	26,5	13,0	20,2
	II	1	0,89	0,213	58,2	10,8	13,2	b	0,22	32,6	b
		2	0,86	0,205	67,9	10,2	12,7	2,92	b	20,7	b
		Média	0,88	0,209	63,1	10,5	13,0	2,92	0,22	26,7	c
		Desv.Padrão	0,02	0,006	6,9	0,4	0,4	c	c	8,4	c
		D.P.Rel. %	2,3	2,9	10,9	3,8	3,1	c	c	31,5	c
	III	1	0,83	0,197	44,7	10,1	10,0	2,96	0,16	15,6	2,84
		2	0,89	0,202	b	11,1	11,3	2,53	0,14	11,9	2,25
		Média	0,86	0,200	44,7	10,6	10,7	2,77	0,15	13,8	2,55
		Desv.Padrão	0,04	0,004	c	0,7	0,9	0,27	0,01	2,6	0,42
		D.P.Rel. %	4,7	2,0	c	6,6	8,4	9,8	6,7	18,8	16,5

Observações: b - Não foi determinado (o pico não foi detectado)

c - Não se pode calcular os desvios

d - Cálculo feito usando o pico de 439 keV do ^{69m}Zn

e - Cálculo feito usando o pico de 1115 keV do ⁶⁵Zn

TABELA IV.2.c - Análise Destrutiva das Amostras de Pão Francês

MARCA	F A T I A	ALÍQUOTA	Concentração Total dos Elementos Analisados								
			%		mg/kg (ppm)				µg/kg (ppb)		
			Na	K	Fe	Zn ^d	Zn ^e	Cu	Sb	La	Sc
C	I	1	0,91	0,310	68,3	10,9	12,7	1,99	0,18	b	1,93
		2	0,99	0,280	56,1	11,3	11,5	2,15	b	13,2	2,36
		Média	0,95	0,295	62,2	11,1	12,1	2,07	0,18	13,2	2,15
		Desv.Padrão	0,06	0,021	8,6	0,3	0,9	0,11	c	c	0,30
		D.P.Rel. %	6,3	7,1	13,8	2,7	7,4	5,3	c	c	14,0
	II	1	0,73	0,308	51,4	13,6	10,9	2,40	0,25	12,5	2,04
		2	0,70	0,299	53,4	12,2	10,2	2,19	b	b	2,19
		Média	0,72	0,304	52,4	12,9	10,6	2,30	0,25	12,5	2,12
		Desv.Padrão	0,02	0,006	1,4	1,0	0,5	0,15	c	c	0,11
		D.P.Rel. %	2,8	2,0	2,7	7,8	4,7	6,5	c	c	5,2
	III	1	0,78	0,294	36,2	10,8	10,6	2,66	0,42	b	1,74
		2	0,72	0,327	b	12,4	11,0	2,30	b	b	b
		Média	0,75	0,311	36,2	11,6	10,8	2,48	0,42	c	1,74
		Desv.Padrão	0,04	0,023	c	1,1	0,3	0,26	c	c	c
		D.P.Rel. %	5,3	7,4	c	9,5	2,8	10,5	c	c	c

Observações: b - Não foi determinado. (o pico não foi detectado)

c - Não se pode calcular os desvios

d - Cálculo feito usando o pico de 439 keV do ^{69m}Zn

e - Cálculo feito usando o pico de 1115 keV do ⁶⁵Zn

TABELA IV.3.a - Análise Não Destrutiva das Amostras de Leite em Pó

MARCA	LATA	ALÍQUOTA	Concentração Total dos Elementos Analisados											
			%				mq/kg (ppm)							
			K	Cl	Na	Ca	Mg	Al	Mn	Br	Cr	Zn	Rb	Sb
N	I	1	1,13	0,71	0,320	0,93	1011	10,5	b	14,3	0,19	26,1	26,0	1,1
		2	1,17	0,75	0,327	0,98	1051	10,2	0,49	14,8	0,20	25,5	24,1	1,0
		3	1,16	0,81	0,322	1,14	1057	b	0,55	15,0	0,25	21,4	23,1	1,1
		Média	1,15	0,76	0,323	1,02	1040	10,4	0,52	14,7	0,21	24,3	24,4	1,07
		Desv.Padrão	0,02	0,05	0,004	0,11	25	0,2	0,04	0,4	0,03	2,6	1,5	0,06
		D.P.Rel. %	1,7	6,6	1,2	10,8	2,4	1,9	7,7	2,7	14,3	10,7	6,2	5,6
		II	1	1,13	0,70	0,309	0,97	1102	11,0	0,52	15,7	0,23	24,7	25,0
	2	1,11	0,63	0,301	0,95	1010	15,2 ^f	0,56	15,4	0,23	20,7	24,0	0,80	
	3	1,14	0,69	0,297	1,10	993	11,3	0,63	15,7	0,25	19,7	25,5	0,79	
	Média	1,13	0,67	0,302	0,97	1035	11,2	0,57	15,6	0,24	21,7	24,8	0,78	
	Desv.Padrão	0,02	0,04	0,006	0,12	59	0,2	0,06	0,2	0,01	2,7	0,8	0,03	
	D.P.Rel. %	1,8	6,0	2,0	12,4	5,7	1,8	10,5	1,3	4,2	12,4	3,2	3,9	

Observações: b - Não foi determinado (o pico não foi detectado)

f - Valor rejeitado pelo teste r_{\max} e r_{\min} ($p = 0,05$, $n-2$ GL)

TABELA IV.3.b - Análise Não Destrutiva das Amostras de Leite em Pó

MARCA	LATA	ALÍQUOTA	Concentração Total dos Elementos Analisados											
			%				mg/kg (ppm)							
			K	Cl	Na	Ca	Mg	Al	Mn	Br	Cr	Zn	Rb	Sb
G	I	1	1,16	0,65	0,312	0,74	984	b	0,43	34,3	0,18	21,8	37,4	0,66
		2	1,18	0,64	0,312	1,05	1041	11,6	0,60	33,9	0,18	21,8	40,2	0,69
		3	1,21	0,65	0,309	0,62	1062	10,2	0,57	34,4	0,19	22,4	36,1	0,58
		Média	1,18	0,647	0,311	0,80	1029	10,9	0,53	34,2	0,183	22,0	37,9	0,64
		Desv. Padrão	0,03	0,006	0,002	0,22	40	1,0	0,09	0,3	0,006	0,4	2,1	0,06
		D.P.Rel. %	2,5	0,93	0,6	27,5	3,9	9,2	17,0	0,9	3,3	1,8	5,5	9,4
		II	1	1,17	0,69	0,309	0,74	869	11,7	0,75	32,7	0,27	21,6	46,7
	2	1,15	0,71	0,306	0,68	843	10,0	0,66	32,3	0,20	23,4	48,7	0,77	
	3	1,17	0,65	0,305	0,58	979	11,8	0,76	30,8	0,21	23,2	48,7	1,3 ^f	
	Média	1,16	0,68	0,307	0,67	897	11,2	0,72	31,9	0,23	22,7	48,0	0,72	
	Desv. Padrão	0,01	0,03	0,002	0,08	72	1,0	0,06	1,0	0,04	1,0	1,2	0,08	
	D.P.Rel. %	0,9	4,4	0,7	11,9	8,0	8,9	8,3	3,1	17,4	4,4	2,5	11,1	

Observações: b - Não foi determinado (o pico não foi detectado)

f - Valor rejeitado pelo teste r_{\max} e r_{\min} ($p = 0,05$, $n-2$ GL)

TABELA IV.3.c - Análise Não Destrutiva das Amostras de Leite em Pó

MARCA	LATA	ALÍQUOTA	Concentração Total dos Elementos Analisados											
			%				mg/kg (ppm)							
			K	Cl	Na	Ca	Mg	Al	Mn	Br	Cr	Zn	Rb	Sb
M	I	1	1,25	0,83	0,390	0,89	886	12,0	0,59	18,5	0,19	25,4	36,8	0,65
		2	1,26	0,76	0,389	0,93	781	14,4	0,51	18,9	0,24	24,4	37,0	0,59
		3	1,27	0,78	0,384	0,82	854	13,5	0,54	18,4	0,21	b	35,2	0,55
		Média	1,26	0,79	0,388	0,88	840	13,3	0,55	18,6	0,21	24,9	36,3	0,60
		Desv.Padrão	0,01	0,04	0,003	0,06	54	1,2	0,04	0,3	0,03	0,7	1,0	0,05
		D.P.Rel. %	0,8	5,1	0,8	6,8	6,4	9,0	7,3	1,6	14,3	2,8	2,8	8,3
	II	1	1,25	0,83	0,381	b	1230	14,6	0,60	17,2	0,19	23,2	34,5	0,57
		2	1,21	0,90	0,371	0,80	1090	12,8	0,56	17,1	0,24	25,1	38,5	b
		3	1,28	0,84	0,378	0,74	1218	13,1	0,58	18,4	0,22	24,3	35,1	b
		Média	1,25	0,86	0,377	0,77	1179	13,5	0,58	17,6	0,22	24,2	36,0	0,57
		Desv.Padrão	0,04	0,04	0,005	0,04	78	1,0	0,02	0,7	0,03	1,0	2,2	c
		D.P.Rel. %	3,2	4,7	1,3	5,2	6,6	7,4	3,5	4,0	13,6	4,1	6,1	c

Observações: b - Não foi determinado (o pico não foi detectado)

c - Não se pode calcular os desvios

TABELA IV.4.a - Análise Destrutiva das Amostras de Leite em Pó

MARCA	LATA	ALÍQUOTA	Concentração Total dos Elementos Analisados								
			%			mg/kg (ppm)					ug/kg (ppb)
			K	Na	Ca	Zn ^d	Zn ^e	Cu	Rb	Sb	La
N	I	1	1,21	0,326	1,35	28,4	33,4	1,26	25,4	0,91	26,0
		2	1,18	0,331	1,29	27,1	35,7	1,27	23,9	b	b
		Média	1,20	0,329	1,32	27,8	34,6	1,27	24,7	0,91	26,0
		Desv.Padrão	0,02	0,004	0,04	0,9	1,6	0,01	1,1	c	c
		D.P.Rel. %	1,7	1,2	3,0	3,2	4,6	0,8	4,5	c	c
	II	1	1,15	0,314	1,31	27,6	28,4	1,32	25,8	0,76	b
		2	1,12	0,320	1,25	29,2	30,3	1,25	28,3	0,79	24,3
		Média	1,14	0,317	1,28	28,4	29,4	1,29	27,1	0,78	24,3
		Desv.Padrão	0,02	0,004	0,04	1,1	1,3	0,05	1,8	0,02	c
		D.P.Rel. %	1,8	1,3	3,1	3,9	4,4	3,9	6,6	2,6	c

Observações: b - Não foi determinado (o pico não foi detectado)

c - Não se pode calcular os desvios

d - Cálculo feito usando o pico de 439 keV do ^{69m}Zn

e - Cálculo feito usando o pico de 1115 keV do ⁶⁵Zn

TABELA IV.4.b - Análise Destrutiva das Amostras de Leite em PÓ

MARCA	LATA	ALÍQUOTA	Concentração Total dos Elementos Analisados							
			%			mg/kg (ppm)				
			K	Na	Ca	Zn ^d	Zn ^e	Cu	Rb	Sb
G	I	1	1,23	0,328	1,05	24,3	20,5	0,98	39,1	0,78
		2	1,19	0,292	0,70	28,9	23,3	1,13	42,7	0,67
		Média	1,21	0,310	0,88	26,6	21,9	1,06	40,9	0,73
		Desv.Padrão	0,03	0,026	0,25	3,3	2,0	0,11	2,6	0,08
		D.P.Rel. %	2,5	8,4	28,4	12,4	9,1	10,4	6,4	11,0
	II	1	1,18	0,334	1,07	31,7	24,5	1,54	46,7	0,53
		2	1,15	0,329	0,92	28,2	23,3	1,75	50,6	0,48
		Média	1,17	0,332	1,00	30,0	23,9	1,65	48,7	0,51
		Desv.Padrão	0,02	0,004	0,11	2,5	0,9	0,15	2,8	0,04
		D.P.Rel. %	1,7	1,2	11,0	8,3	3,8	9,1	5,8	7,8

Observações: d - Cálculo feito usando o pico de 439 keV do ^{69m}Zn
 e - cálculo feito usando o pico de 1115 keV do ⁶⁵Zn

TABELA IV.4.c - Análise Destrutiva das Amostras de Leite em Pó

MARCA	LATA	ALÍQUOTA	Concentração Total dos Elementos Analisados								
			%			mg/kg (ppm)					µg/kg (ppb)
			K	Na	Ca	Zn ^d	Zn ^e	Cu	Rb	Sb	La
M	I	1	1,18	0,382	0,81	26,5	34,4	0,787	30,9	0,59	b
		2	1,32	0,390	b	29,2	33,5	0,820	37,0	a	23,4
		Média	1,25	0,386	0,81	27,9	34,0	0,804	34,0	0,59	23,4
		Desv. Padrão	0,10	0,006	c	1,9	0,6	0,023	4,3	c	c
		D.P. Rel. %	9,0	1,6	c	6,8	1,8	2,9	12,7	c	c
	II	1	1,14	0,404	0,84	29,2	32,1	0,840	38,2	0,48	b
		2	1,30	0,364	0,79	30,0	33,4	0,930	35,9	0,55	b
		Média	1,22	0,384	0,82	29,6	32,8	0,885	37,1	0,52	c
		Desv. Padrão	0,11	0,028	0,04	0,6	0,9	0,064	1,6	0,05	c
		D.P. Rel. %	9,0	7,3	4,9	2,0	2,7	7,2	4,3	9,6	c

- Observações:
- b - Não foi determinado (o pico não foi detectado)
 - c - Não se pode calcular os desvios
 - d - Cálculo feito usando o pico de 439 keV do ^{69m}Zn
 - e - Cálculo feito usando o pico de 1115 keV do ⁶⁵Zn

IV.2. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS ANÁLISES DAS
AMOSTRAS DE PÃO E DE LEITE EM PÓ

Uma vez que foi possível no presente trabalho determinar vários elementos pelas técnicas não destrutiva e destrutiva, fez-se uma comparação dos resultados obtidos empregando o critério t de Student ⁽³⁾ (Apêndice II). Essa comparação permite decidir se os valores médios obtidos pelas duas técnicas analíticas podem ser considerados iguais.

Esse critério de comparação foi também aplicado para comparar os resultados obtidos para as concentrações dos elementos nas diversas marcas de pão e leite em pó analisadas.

Os valores numéricos dos parâmetros necessários para a aplicação do teste de comparação das marcas do pão estão reunidos nas Tabelas IV.5.a e IV.5.b, e das marcas de leite em pó nas Tabelas IV.6.a e IV.6.b.

Para a comparação das técnicas empregadas (destrutiva e não-destrutiva) os parâmetros necessários são apresentados nas Tabelas IV.7 e IV.8, respectivamente para o pão e para o leite em pó.

TABELA IV.5.a - Parâmetros Usados na Comparação entre as Diferentes Marcas do Pão - Análise Não Destrutiva

ELEMENTO	MARCAS DE PÃO											
	A x B				B x C				C x A			
	n ₁ ,n ₂	t _{calculado}	t _{tabelado}	Conclusão	n ₁ ,n ₂	t _{calculado}	t _{tabelado}	Conclusão	n ₁ ,n ₂	t _{calculado}	t _{tabelado}	Conclusão
Na	9,9	9,17	2,12	-	9,9	2,12 ^a	2,09	-	9,9	1,74 ^a	2,10	+
Cl	9,9	9,30	2,12	-	9,9	2,15 ^a	2,09	-	9,9	5,09 ^a	2,06	-
Mn	9,9	14,3 ^a	2,11	-	9,9	2,36 ^a	2,11	-	9,9	6,90	2,12	-
Br	6,6	1,90 ^a	2,13	+	6,6	2,40	2,23	-	6,6	1,34	2,23	+
Fe	5,6	2,76	2,26	-	5,5	0,24	2,31	+	5,6	2,89	2,26	-
Zn	6,6	6,23 ^a	2,16	-	6,5	2,29	2,26	-	5,5	6,39	2,18	-
Rb	6,6	3,93 ^a	2,18	-	6,6	1,25	2,23	+	6,6	3,16 ^a	2,13	-
Cr	6,6	0,35	2,23	+	5,6	1,65	2,26	+	6,5	0,97	2,26	+
Sb	3,4	0,18	2,57	+	5,4	4,47	2,37	-	3,5	3,59	2,45	-
Sc	3,5	1,21	2,45	+	3,5	0,51	2,45	+	3,3	0,46	2,78	+

a: nesses casos calculou-se o valor de t aproximado

+: as médias podem ser consideradas iguais

-: as médias não podem ser consideradas iguais

TABELA IV.5.b - Parâmetros Usados na Comparação entre as Diferentes Marcas de Pão - Análise Destrutiva

ELEMENTO	MARCAS DE PÃO											
	A x B				B x C				C x A			
	n_1, n_2	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}	Conclusão	n_1, n_2	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}	Conclusão	n_1, n_2	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}	Conclusão
Na	6,6	4,19	2,23	-	6,6	1,29 ^a	2,16	+	6,6	0,64 ^a	2,18	+
K	6,6	3,98	2,23	-	6,6	7,02	2,23	-	6,6	0,27 ^a	2,16	+
Fe	5,6	2,86	2,26	-	5,5	0,25	2,31	+	5,6	2,56	2,26	-
Zn (⁶⁵ Zn)	6,6	9,99	2,23	-	6,6	1,51	2,23	+	6,6	12,7	2,23	-
Zn (^{69m} Zn)	6,6	7,08 ^a	2,15	-	6,6	3,56 ^a	2,13	-	6,6	2,25	2,23	-
Cu	4,5	2,58	2,37	-	5,6	2,87	2,26	-	4,4	4,83 ^a	3,18	-
Sb	1,5	b	b	b	5,3	0,84	2,45	+	1,3	b	b	b
La	6,3	0,49	2,37	+	6,2	b	b	b	3,2	0,38	3,18	+
Sc	6,4	1,66	2,31	+	4,5	1,71	2,37	+	5,5	3,29	2,31	-

a: nesses casos calculou-se o valor de t aproximado

b: não se pode aplicar o critério t

+: as médias podem ser consideradas iguais

-: as médias não podem ser consideradas iguais

TABELA IV.5.a - Parâmetros Usados na Comparação entre as Diferentes Marcas de Leite em Pó - Análise Não Destrutiva

ELEMENTO	MARCAS DE LEITE EM PÓ											
	N x G				G x M				M x N			
	n_1, n_2	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}	Conclusão	n_1, n_2	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}	Conclusão	n_1, n_2	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}	Conclusão
K	6,6	2,68	2,23	-	6,6	6,16	2,23	-	6,6	8,47	2,23	-
Cl	6,6	1,84	2,23	+	6,6	6,86	2,23	-	6,6	3,40	2,23	-
Na	6,6	1,16 ^a	2,18	+	6,6	32,9 ^a	2,23	-	6,6	12,0	2,23	-
Ca	6,6	3,24	2,23	-	5,6	1,95	2,26	+	5,6	0,72	2,26	+
Mg	6,6	1,86	2,23	+	6,6	0,53	2,23	+	6,6	0,47 ^a	2,23	+
Al	5,4	0,62	2,37	+	6,5	4,10	2,26	-	6,4	4,91	2,31	-
Mn	6,5	1,31	2,26	+	6,6	1,74 ^a	2,16	+	5,6	0,51	2,26	+
Br	6,6	51,0 ^a	2,12	-	6,6	23,1	2,23	-	6,6	7,73	2,23	-
Cr	6,6	1,16	2,23	+	6,6	0,60	2,23	+	6,6	0,73	2,23	+
Zn	6,6	0,79 ^a	2,20	+	5,6	4,30	2,26	-	5,5	0,88 ^a	2,20	+
Rb	6,6	10,9 ^a	2,18	-	6,6	4,02 ^a	2,18	-	6,6	15,3	2,23	-
Sb	6,5	3,21	2,26	-	5,4	2,07	2,37	+	4,4	4,07 ^a	2,45	-

a: nesses casos calculou-se o valor de t aproximado

+: as médias podem ser consideradas iguais

-: as médias não podem ser consideradas iguais

TABELA IV.6.b - Parâmetros Usados na Comparação entre as Diferentes Marcas do Leite em Pó - Análise Destrutiva

ELEMENTO	MARCAS DE LEITE EM PÓ											
	N x G				G x M				M x N			
	n_1, n_2	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}	Conclusão	n_1, n_2	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}	Conclusão	n_1, n_2	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}	Conclusão
K	4,4	0,90	2,45	+	4,4	0,86	2,45	+	4,4	1,13	2,45	+
Na	4,4	0,14	2,45	+	4,4	5,03	2,45	-	4,4	13,7 ^a	2,20	-
Ca	4,4	6,00 ^a	2,37	-	3,3	4,08	2,78	-	4,3	17,7	2,57	-
Zn (⁶⁵ Zn)	4,4	4,94	2,45	-	4,4	10,8	2,45	-	4,4	1,17 ^a	2,37	+
Zn (^{69m} Zn)	4,4	0,18 ^a	2,31	+	4,4	0,26	2,45	+	4,4	0,73	2,45	+
Cu	4,4	0,53 ^a	2,37	+	4,4	3,96 ^a	2,37	-	4,4	12,5	2,45	-
Rb	4,4	9,93 ^a	2,23	-	4,4	3,14	2,45	-	4,4	5,23	2,45	-
Sb	3,4	1,41	2,57	+	4,3	0,89	2,57	+	4,4	2,72 ^a	2,37	-

a: nesses casos calculou-se o valor de t aproximado

+: as médias podem ser consideradas iguais

-: as médias não podem ser consideradas iguais

TABELA IV.7 - Parâmetros Usados na Comparação das Técnicas Destrutiva e Não Destrutiva para uma mesma Marca de Pão

ELEMENTO	TIPO INDUSTRIAL								TIPO FRANCÊS			
	MARCA A				MARCA B				MARCA C			
	n_1, n_2	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}	Conclusão	n_1, n_2	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}	Conclusão	n_1, n_2	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}	Conclusão
Na	6,9	1,96	2,16	+	6,9	1,03	2,16	+	6,9	0,22	2,16	+
Fe	6,6	0,18	2,23	+	5,5	0,27	2,31	+	5,5	0,73	2,31	+
Zn(⁶⁵ Zn)	6,6	2,00	2,23	+	6,6	1,99	2,23	+	6,5	2,73	2,26	-
Sb	2,5	0,48	2,57	+	4,4	0,61 ^a	2,37	+	3,3	0,33 ^a	2,23	+
Sc	6,3	1,31	2,37	+	4,5	1,19	2,31	+	3,5	0,75	2,45	+

a: nesses casos calculou-se o valor de t aproximado

+: as médias podem ser consideradas iguais

-: as médias não podem ser consideradas iguais

TABELA IV.8 - Parâmetros Usados na Comparação das Técnicas Não Destrutiva e Destrutiva para uma mesma Marca de Leite em Pó

ELEMENTO	MARCAS DE LEITE EM PÓ											
	N				G				M			
	n_1, n_2	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}	Conclusão	n_1, n_2	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}	Conclusão	n_1, n_2	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}	Conclusão
K	4,6	1,32	2,31	+	4,6	0,89	2,31	+	4,4	0,72 ^a	2,16	+
Na	6,4	1,43	2,31	+	4,4	1,54 ^a	2,31	+	4,4	0,33 ^a	2,31	+
Rb	4,6	1,35	2,31	+	6,4	0,51	2,23	+	4,6	0,46	2,23	+
Ca	6,4	5,49	2,31	-	4,6	1,84	2,31	+	5,3	0,49	2,45	+
Zn	4,6	4,71	2,31	-	4,6	0,68	2,31	+	4,5	14,8	2,37	-
Sb	6,3	0,76	2,31	+	4,5	0,83	2,37	+	3,4	1,35	2,57	+

a: nesses casos calculou-se o valor de t aproximado

+: as médias podem ser consideradas iguais

-: as médias não podem ser consideradas iguais

IV.3. RESULTADOS PARA OS LIMITES DE DETECÇÃO E DE DETERMINAÇÃO DE CADA ELEMENTO TRAÇO ANALISADO

Os resultados para os Limites de Detecção e de Determinação de cada elemento traço analisado foram obtidos empregando os critérios de Girardi e de Currie, conforme descritos anteriormente no Capítulo II.

Nas Tabelas IV.9.a e IV.9.b estão reunidos os valores calculados para os limites de Detecção e de Determinação para os elementos traços analisados nas amostras de pão, nas condições experimentais do presente trabalho, respectivamente pelas análises não destrutiva e análise destrutiva.

Nas Tabelas seguintes (IV.10.a e IV.10.b) são apresentados os resultados dos Limites de Detecção e de Determinação correspondentes aos elementos traços analisados nas amostras de leite em pó, por ambas as técnicas de análise.

TABELA IV.9.a - Limites de Detecção e de Determinação de Cada Elemento Analisado nas Análises Não Destrutivas das Amostras de Pão

Elemento	Método de Currie		Método de Girardi
	L_D (mg/kg)	L_Q (mg/kg)	D_1 (mg/kg)
Cr	0,18	0,88	0,056
Sb	0,028	0,089	0,0071
Br	1,1	3,3	0,051
Mn	0,47	1,5	0,018
Sc	0,0016	0,0051	0,00035
Rb	0,49	1,67	0,17
Fe	34,3	115	7,4
Zn	2,8	8,8	0,077

Tempo de irradiação: 15 minutos (Mn) ; 8 horas (Cr, Sb, Br, Sc, Rb, Fe e Zn)

Fluxo de nêutrons: da ordem de 10^{12} n cm^{-2} s^{-1}
e 5×10^{11} n cm^{-2} s^{-1} (Mn)

Tempo de resfriamento: 43 minutos (Mn); 5,7 dias (Br); 10 dias (Cr, Fe e Zn) ; 12 dias (Sb, Sc e Rb)

Tempo de contagem: 2000 segundos (Mn e Br) ; 10000 segundos (Cr, Sb, Sc, Rb, Fe e Zn).

TABELA IV.9.b - Limites de Detecção e de Determinação de Cada Elemento Traço Analisado nas Análises Destrutivas das Amostras de Pão

Elemento	Método de Currie		Método de Girardi
	L_D (mg/kg)	L_Q (mg/kg)	D_1 (mg/kg)
Cu	0,018	0,057	0,0043
Sb	0,027	0,087	0,0097
Sc	0,0017	0,0056	0,00075
Fe	12,1	43,6	7,2
Zn	2,1	7,1	1,1
La	0,0021	0,0081	0,00064

Tempo de irradiação: 8 horas (para todos os elementos)

Fluxo de nêutrons : da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Tempo de resfriamento: 41 horas (La) ; 46,3 horas (Cu) ;

13 dias (Sb, Sc, Fe e Zn) ; 19 dias (Rb)

Tempo de contagem: 4000 segundos (Cu e La)

10000 segundos (Sb, Sc, Rb, Fe e Zn)

TABELA IV.10.a - Limites de Detecção e de Determinação da Cada Elemento Traço Analisado nas Análises Não Destrutivas das Amostras de Leite em Pó

Elemento	Método de Currie		Método de Girardi
	L _D (mg/kg)	L _Q (mg/kg)	D ₁ (mg/kg)
Al	4,1	13,5	0,064
Mn	0,18	0,55	0,0073
Br	0,77	2,3	0,020
Cr	0,53	1,6	0,057
Sb	0,048	0,15	0,0051
Rb	0,23	0,82	0,16
Zn	1,8	5,6	0,077

Tempo de irradiação: 3 minutos (Al e Mn) ; 8 horas (Br, Cr, Sb, Rb e Zn)

Fluxo de nêutrons : $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Tempo de resfriamento: 4,5 minutos (Al) ; 3 horas (Mn) ;
3,7 dias (Br) ; 13 dias (Cr, Sb, Rb e Zn)

Tempo de contagem: 200 segundos (Al) ; 2000 segundos (Mn e Br);
10000 segundos (Cr, Sb, Rb e Zn)

TABELA IV.10.b - Limites de Detecção e de Determinação para Cada Elemento Traço Analisado nas Análises Destrutivas das Amostras de Leite em Pó

Elemento	Método de Currie		Método de Girardi
	L_D (mg/kg)	L_Q (mg/kg)	D_1 (mg/kg)
Cu	0,048	0,15	0,0040
La	0,024	0,116	0,00064
Sb	0,032	0,10	0,0097
Rb	0,33	1,2	0,16
Zn	2,4	8,3	1,1

Tempo de irradiação: 8 horas (para todos os elementos)

Fluxo de nêutrons : $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Tempo de resfriamento: 41,0 horas (La) ; 44,7 horas (Cu) ;
13 dias (Sb, Zn e Rb)

Tempo de contagem : 4000 segundos (Cu e La)

10000 segundos (Sb, Rb e Zn)

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Para facilitar a discussão, os resultados obtidos nas análises do pão e do leite em pó serão tratados ao mesmo tempo, uma vez que essas amostras tiveram comportamentos semelhantes frente às análises efetuadas no presente trabalho.

V.1. ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE PÃO E DE LEITE EM PÓ

No Capítulo IV, constam as Tabelas referentes aos resultados analíticos dos macroconstituintes e dos elementos traços, obtidos para as amostras de pão e de leite em pó, analisadas pelas técnicas não destrutiva e destrutiva.

V.1.1. Macroconstituintes analisados (Na,Cl,K,Ca e Mg):

Pelo teste t, de hipótese de igualdade entre duas médias, verificou-se que, na maior parte dos casos (Tabelas IV. 5.a, IV. 5.b, IV. 6.a e IV. 6.b), as concentrações dos macroconstituintes nas diversas marcas de pão e de leite em pó analisadas foram estatisticamente diferentes umas das outras.

O elemento sódio, por seu teor relativamente alto nos alimentos e associado com a sua seção de choque altamente favorável à ativação com nêutrons térmicos, consti -

tuiu-se numa importante interferência do método empregado . Essa interferência foi eliminada, conforme descrito no Capítulo Experimental, pelo uso do trocador inorgânico pentóxido de antimônio hidratado, em meio HCl 8N. A retenção do sódio pela coluna de HAP foi praticamente completa, encontrando-se cerca de 99,9% de sódio retido na coluna.

Aplicando o teste t, conforme descrito no Apêndice II, verificou-se que os resultados entre as alíquotas de uma mesma fatia de pão foram bastante concordantes ' entre si, o mesmo ocorrendo para as alíquotas de uma mesma ' lata de leite em pó. Isto pode ser verificado também pelos baixos valores dos desvios padrões relativos, menores que 5%, onde os valores mais elevados foram encontrados na técnica destrutiva. Este fato pode ser atribuído a uma boa homogeneização, tanto das fatias de pão quanto do leite em pó.

Nos casos dos elementos cloro e magnésio, determinados apenas pela técnica não destrutiva, a precisão ' também pode ser considerada boa (desvios padrões relativos menores que 5%). Para o magnésio não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas entre as diversas marcas de leite em pó, enquanto que para o cloro apenas as médias obtidas pelas marcas N e G podem ser consideradas iguais.

Nas análises puramente instrumentais das amostras de pão o elemento potássio não pôde ser determinado. Como estava em concentração relativamente baixa, a atividade do radioisótopo ^{42}K foi completamente mascarada pela atividade do ^{24}Na , presente em concentração elevada no pão (Tabe

las IV.1a, IV.1b e IV.1c). Porém, nas análises não destrutivas do leite em pó a atividade do ^{42}K foi detectada, uma vez que o teor de potássio nessas amostras era quatro vezes maior que o teor de sódio (Tabelas IV.3a, IV.3b e IV.3c).

A retenção do potássio na coluna de HAP não era esperada, na concentração do ácido empregada, porém verificou-se uma retenção de cerca de 60 a 80% no HAP. Como o radioisótopo ^{42}K ficou distribuído pela solução efluente e pela coluna, nas análises destrutivas do pão e do leite em pó, foi necessário, então, somar as atividades do ^{42}K distribuídas no efluente e na coluna, o que contribuiu para que os desvios padrões relativos obtidos na técnica destrutiva fossem superiores (em torno de 9%) em relação aos encontrados pela técnica não destrutiva (2,8%). Isto provavelmente justifica o fato das médias das concentrações de potássio obtidas pelas análises destrutivas serem consideradas estatisticamente iguais para as três marcas de leite em pó analisadas, o que não foi verificado nas análises não destrutivas, que por apresentarem desvios padrões relativamente pequenos, acarretam valores mais altos para t calculado do que para t tabelado.

Nas determinações do cálcio, obtidas apenas nas amostras de leite em pó, observa-se uma diferença estatisticamente significativa no teor desse elemento apenas entre as marcas N e G analisadas, para os resultados obtidos nas análises não destrutivas. Já no caso das análises destrutivas se observa pela Tabela IV.6.b que os teores de Ca em

todas as marcas de leite analisadas podem ser considerados estatisticamente diferentes.

V.1.2. Elementos Traços analisados

No que diz respeito aos elementos traços os resultados mostraram-se bastante variáveis. A faixa de concentração desses elementos foi relativamente larga, desde 75 ppm até 1 ppb, determinada tanto pela técnica puramente instrumental como pela técnica destrutiva.

Bromo - Dos elementos traços analisados nas amostras de pão e de leite em pó, o bromo foi um dos elementos aos quais mais favoravelmente pode ser aplicada a técnica de análise por ativação instrumental. Verificou-se por meio dos valores dos desvios padrões relativos, que a reprodutibilidade foi razoavelmente boa, da ordem de 3%.

Pela Tabela IV.5.a observa-se que os teores do bromo no pão podem ser considerados como estatisticamente iguais somente entre as marcas industriais A e B, e entre as marcas A e C (francês). Já no caso das análises de leite em pó foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre todas as marcas analisadas, conforme pode ser observado na Tabela IV.6.a.

Manganês - Como foi mencionado anteriormente, a presença de um excesso de magnésio não permite uma análise imediata de manganês, pois os radioisótopos desses elementos possuem picos principais muito próximos um do outro. Para as análises

do manganês no leite foi necessário esperar cerca de 2 horas, após a irradiação com nêutrons, para que toda a atividade do ^{27}Mg decaísse. Desse modo pôde-se determinar, sem interferência, o radioisótopo ^{56}Mn pelo pico principal de 846 keV.

Os desvios padrões relativos encontrados para o manganês nas análises do pão (menores que 10%) podem ser considerados aceitáveis, uma vez que se trata de análise de traços. Já no caso do leite em pó, os valores dos desvios padrões relativos foram superiores. Isto se justifica pela baixa concentração do elemento no leite, que em algumas vezes foi muito próxima ou até abaixo do limite de determinação de Currie.

Crômio - A concentração desse elemento foi determinada apenas pela análise não destrutiva (Tabelas IV.1.a, IV.1.b, IV.1.c, IV.3.a, IV.3.b e IV.3.c). Os teores encontrados nos dois tipos de alimentos analisados foram da mesma ordem de grandeza, e os valores dos desvios padrões relativos foram relativamente altos, em torno de 15%, o que pode ser justificado pela baixa concentração obtida.

Há algumas indicações ⁽²⁹⁾ que o crômio pode ocorrer como um composto orgânico volátil em materiais biológicos. Por essa razão, acredita-se que o crômio tenha-se volatilizado no processo da dissolução da matéria orgânica, impossibilitando assim a sua determinação pela técnica destrutiva.

Cobre - A determinação do cobre se deu por meio do pico de aniquilação de 511 keV do radioisótopo ^{64}Cu . Quando a concen-

tração do elemento é de partes por milhão, o pico de absorção total de 1345 keV é pequeno e, no presente trabalho, não foi detectado. O pico de 511 keV apresenta sérios problemas de interferência, visto que vários emissores de pósitrons (β^+), como o ^{58}Co , ^{74}As , ^{22}Na , ^{65}Zn , assim como qualquer raio gama de energia superior a 1,02 MeV, pode dar origem ao fenômeno de produção de par elétron-pósitron. Para verificar se havia alguma interferência desses radioisótopos no pico de 511 keV, fez-se então o acompanhamento da meia-vida, realizando diversas contagens com vários tempos de resfriamento. Encontrou-se o valor de 12,5 horas para o radioisótopo de 511 keV, que é muito próximo do valor tabelado para o ^{64}Cu (12,8 horas).

Nas análises não destrutivas não foi possível determinar o cobre, devido à atividade muito alta do ^{24}Na , que representa uma séria interferência na presente análise, e conseqüentemente teremos também a interferência do pico de 511 keV do ^{22}Na . Com a retenção do sódio pela coluna de HAP, onde praticamente nada desse elemento passa pelo efluente, pôde-se determinar o cobre, sem a interferência provocada pelo sódio. Porém, quando ainda se detectou uma pequena atividade do ^{24}Na e ^{22}Na no efluente, fez-se então a subtração da contribuição ao pico de 511 keV devida ao ^{22}Na , uma vez que foi determinada a relação entre esse pico e o pico principal de 1368 keV do ^{24}Na .

Os desvios padrões relativos encontrados mostraram que a precisão do método para esse elemento pode ser considerada razoável, uma vez que os valores foram menores

CAP. V

que 10%. O teste t aplicado mostrou que as médias obtidas nas marcas de pão e de leite em pó não podem ser consideradas iguais, exceto as médias das marcas N e G do leite em pó (Tabelas IV.5.b e IV.6.b). Para o cálculo de t os valores das concentrações de cobre da fatia I da marca A do pão não foram considerados (Tabela IV.1.a), uma vez que esses valores foram maiores em relação aos demais. Isto ocorreu porque essa fatia, durante a preparação inicial das amostras, foi peneirada com peneira de latão, o que teria provocado uma leve contaminação. Ao mudar para uma peneira de aço inox, observou-se uma queda na concentração desse elemento nas amostras de pão.

Ferro - Pelas Tabelas IV.5.a e IV.5.b observa-se que os valores das concentrações de ferro no pão, determinados tanto pela técnica não destrutiva como pela destrutiva, podem ser consideradas estatisticamente iguais apenas para as marcas B e C.

Embora o método de análise por ativação não seja um método analítico ideal para a determinação de ferro, uma vez que os isótopos de ferro não possuem características nucleares favoráveis à ativação com nêutrons, e apesar das concentrações obtidas se encontrarem abaixo do limite de determinação, embora acima do limite de detecção, a precisão pode ser considerada boa para o elemento, pois os desvios padrões relativos variaram entre 2,1 a 14,5%.

Zinco - O elemento zinco foi determinado pelo pico de 1115 keV do ⁶⁵Zn nas análises não destrutivas, que apresentaram uma

CAP. V

precisão razoavelmente boa (desvios padrões relativos em torno de 10%). A aplicação do teste t para a comparação das concentrações de zinco entre as marcas de pão mostrou que as médias encontradas não podem ser consideradas iguais. Já para o leite em pó apenas os teores de zinco das marcas N e G são diferentes estatisticamente.

Nas análises com separação química, o pico de 439 keV do ^{69m}Zn pôde ser detectado. Então foi possível determinar o elemento zinco por meio dos radioisótopos ^{69m}Zn e ^{65}Zn . Em algumas amostras de pão e de leite em pó, os valores das concentrações desse elemento determinados por meio do pico de 439 keV do ^{69m}Zn foram ligeiramente inferiores aos determinados pelo pico de 1115 keV do ^{65}Zn para a mesma alíquota (Tabelas IV.2.a, IV.2.b, IV.4.a e IV.4.c).

Rubídio - Apesar de sua baixa concentração nas amostras de pão, o rubídio pôde ser determinado nessas amostras após o decaimento quase total do ^{24}Na , pelo método instrumental, mostrando uma boa reprodutibilidade. No leite em pó, onde o teor de rubídio era bem mais elevado, encontrou-se em média a mesma precisão.

Nas análises destrutivas, a retenção do rubídio na coluna de HAP foi completa, na concentração de HCl em que se trabalhou. A reprodutibilidade obtida pela técnica destrutiva foi menor em relação à técnica não destrutiva.

A comparação pelo teste t entre as marcas dos alimentos analisados mostrou que nenhuma das médias en-

contradas nessas amostras podem ser consideradas estatisticamente iguais para o rubídio.

Antimônio - Esse elemento foi determinado pelo pico de 603 keV do radioisótopo ^{124}Sb , sem apresentar nenhum tipo de interferência. O pico de 564 keV do ^{122}Sb não foi utilizado para as análises devido à interferência do pico principal de 554 keV do ^{82}Br .

Nas análises destrutivas uma certa porcentagem (em torno de 28%) do antimônio ficou retida na coluna de HAP. A retenção ocorre por troca isotópica entre os átomos ativos do ^{124}Sb , usado para a análise, e os átomos inativos do trocador. Como foi necessário somar as atividades do ^{124}Sb distribuídas na coluna e no efluente, essa técnica se mostrou menos precisa que a técnica não destrutiva.

Escândio - A concentração de escândio determinada nas amostras de pão foi da ordem de 1,3 a 4,2 partes por bilhão, sendo inferior ao limite de determinação calculado. O radioisótopo ^{46}Sc , utilizado na determinação do elemento, apresentou taxas de contagens muito baixas, o que provocou a obtenção de valores menos favoráveis quanto à reprodutibilidade (5,2 a 36,4%).

Os teores de escândio mostraram-se estatisticamente iguais para todas as marcas de pão analisadas, nas análises não destrutivas, como pode ser observado na Tabela IV. 5.a.

Lantânio - A determinação do lantânio foi possível somente após a eliminação da atividade do ^{24}Na , porém essa determina-

CAP. V

ção não foi reprodutível, tendo sido os desvios padrões relativos da ordem de 20%. Em muitas análises o pico de 1595 keV do ^{140}La não foi detectado.

Os elementos tungstênio e molibdênio foram determinados em apenas algumas amostras. Suas presenças podem ter sido provocadas por alguma contaminação no manuseio dessas amostras durante as análises.

V.2. COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS DESTRUTIVA E NÃO DESTRUTIVA

De um modo geral, pode-se dizer que houve uma boa concordância entre as médias dos resultados obtidos pelas duas técnicas empregadas, tanto para as análises de pão como para as de leite em pó, como se observa nas Tabelas IV.7 e IV.8. As únicas exceções foram os elementos cálcio e zinco, provavelmente em decorrência de uma estatística de contagem pouco satisfatória.

Foi possível comparar os valores encontrados para os elementos Na, Fe, Zn, Sb e Sc, no caso do pão e K, Na, Rb, Ca, Zn e Sb no caso do leite em pó, visto que alguns elementos, como o Cl, Mn, Br, Cr, Al e Mg, puderam ser determinados apenas instrumentalmente.

A vantagem da técnica de separação radioquímica empregada constituiu na possibilidade de determinação de alguns elementos adicionais (Cu, La e K), que devido a altas atividades interferentes como as de ^{24}Na , são mascarados por

CAP. V

estas atividades não sendo possível analisá-los pela técnica puramente instrumental.

Para determinar alguns outros elementos considerados importantes para o estudo da composição de alimentos, como o Hg, Cd, As, Se, seria necessário empregar-se um método de separação mais complexo e com um número maior de etapas, como a destilação, a separação dos elementos por troca iônica e a precipitação (32,22,5).

V.3. DISCUSSÃO SOBRE OS LIMITES DE DETECÇÃO

Observando as Tabelas IV.9.a, IV.9.b, IV.10.a e IV.10.b, pode-se constatar que os limites de detecção calculados pelo método de Girardi foram sempre menores que os limites de detecção e de determinação calculados pelo método de Currie.

As diferenças encontradas foram muitas vezes de um fator de 10 ou até de 65 vezes em alguns casos. Essa constatação pode ser atribuída ao fato de que, no método de Girardi, os limites são calculados para padrões dos elementos puros, enquanto que no método de Currie considera-se as amostras reais, em que são levadas em conta as interferências de outros elementos presentes.

De qualquer forma, em ambos os casos os limites estiveram sempre na faixa de partes por milhão ou partes por bilhão, o que atesta a sensibilidade do método de análise por ativação empregado.

CAP. V

Por outro lado, verifica-se que, para os elementos cujos limites foram calculados para os métodos destrutivo e não destrutivo (antimônio, escândio, ferro e zinco no caso do pão e antimônio, rubídio e zinco no caso do leite em pó), não houve diferenças significativas entre os valores encontrados. Essa fato indica que a sensibilidade do método não foi grandemente aumentada ao empregar-se o método de separação radioquímica baseado na retenção do sódio em coluna de pentóxido de antimônio hidratado. Para que houvesse um acréscimo significativo na sensibilidade, seria necessária a aplicação de um método de separação mais elaborado, como já foi apontado no item V.2 deste Capítulo.

No caso de alguns elementos (Fe, Cr, Mn, Sc e La), verificou-se que as concentrações estiveram abaixo dos valores calculados para os limites de determinação pelo método de Currie. Isso pode significar que esse método leve eventualmente a valores pessimistas para a sensibilidade do método.

Comparando somente as análises não destrutivas do pão e do leite em pó (Tabelas IV.9.a e IV.10.a), verifica-se que os limites de determinação, L_Q , para os elementos Br, Sb e Zn foram próximos. No caso dos elementos Mn, Cr, Rb houve diferenças de um fator de 2 ou 3. De um modo geral, os limites de determinação para o pão e para o leite nas análises não destrutivas, foram da mesma ordem de grandeza, o que indica que os efeitos das matrizes e dos vários elementos interferentes não diferiram muito. Comentários semelhantes podem ser feitos com relação à análise destrutiva das amostras de pão e de leite em pó.

CAP. VV.4. COMPARAÇÃO COM OS VALORES ENCONTRADOS POR OUTROS AUTORES

Considerou-se interessante comparar os resultados obtidos no presente trabalho com os valores encontrados por outros autores. Isto foi possível realizar apenas com os resultados obtidos nas análises de leite em pó, uma vez que existem numerosos trabalhos que determinaram o conteúdo mineral de leite de diversos tipos e espécies.

Pela Tabela V.1 se observa que os níveis encontrados nesse trabalho para os macroconstituintes presentes nas amostras de leite em pó são comparáveis com os vários tipos de leite cujas análises são encontradas na literatura.

Já no caso dos elementos traços pode-se observar que para alguns elementos a faixa de concentração é relativamente ampla e os valores encontrados para os elementos cobre, zinco, manganês e antimônio foram superiores aos que figuram na literatura (Tabela V.2.) para leites de diferentes países.

V.5 CONCLUSÕES GERAIS

Pelo que foi exposto, pode-se concluir que o método analítico empregado é eficiente para a determinação de vários elementos, em amostras de alimentos em concentrações desde percentagens até ppb. Entretanto, deve-se observar que alguns elementos considerados importantes para o estudo da composição de alimentos não foram analisados: uns, como o Hg,

TABELA V.1. - Conteúdo dos Macroconstituintes Presentes no Leite Encontrado no Presente Trabalho e por Diferentes Autores

REFERÊNCIA	PAÍS	AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO g/l			
			SÓDIO	POTÁSSIO	CÁLCIO	MAGNÉSIO
Juarez e Castro (16) 1978 ^a	Espanha	Leite em pó	0,25-0,55	1,2-1,7	0,86-1,47	0,085-0,123
		Leite esterilizado	0,41-0,80	1,20-1,70	0,96-1,16	0,096-0,151
Murthy e Rhea(27) 1967	EUA	Leite de mercado	0,497	1,494	1,160	0,106
Rebman e Hóth 1967 ^b	Alemanha	Leite de mercado	0,46	1,65	1,25	0,10
Roux et al 1974 ^b	França	Leite in natura de 2 regiões	0,461 e 0,516	1,718 e 1,794	1,221 e 1,290	0,121 e 0,129
Mouillet et al 1975 ^b	França	Leite in natura	0,445±0,030	1,488±0,059	1,225±0,030	0,110±0,004
Boccia et al 1975 ^b	Itália	Leite in natura e de mercado	-	-	-	0,090-0,131
Mahieu et al 1977 ^b	França	Leite in natura	0,433-0,487	-	1,191-1,230	0,106-0,113
Jacob e Curtius (15) 1984	Brasil	Leite pasteurizado tipo C	0,363-0,498	1,390-1,535	0,772-1,291	0,100-0,126
		Leite pasteurizado tipo B	0,380-0,517	1,460-1,569	0,779-1,371	0,100-0,135
		Leite esterilizado	0,360-0,510	1,466-1,628	0,942-1,328	0,117-0,122
		Leite in natura	0,389-0,512	1,430-1,583	0,909-1,225	0,099-0,138
PRESENTE TRABALHO 1984	Brasil	Leite em pó ^a	0,302-0,455	1,15-1,42	0,52-1,32	0,084-0,121

a: concentração expressa em %.

b: Fonte: Juarez M. e Castro M. (16)

TABELA V.2. - Conteúdo dos Elementos-Traços Presentes no Leite Encontrado no Presente Trabalho e por Diferentes Autores

REFERÊNCIA	PAÍS	AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO mg/l				
			COBRE	ZINCO	FERRO	MANGANÊS	ANTIMÔNIO
Lo e Yeh (22) 1975	EUA	Leite em pó ^a	0,351	18,68	-	-	0,151
	Austrália	Leite em pó ^a	0,288 - 0,589	17,69-30,78	-	-	0,144-0,352
	Holanda	Leite em pó ^a	0,497	32,79	-	-	0,362
	Japão	Leite em pó ^a	0,126 - 0,606	17,49-18,45	-	-	0,112-0,707
	China	Leite em pó ^a	0,112 - 0,355	18,54-22,29	-	-	0,117-0,389
Juarez e Castro(16) 1978	Espanha	Leite em pó ^a	0,32 - 1,15	21,63-37,33	1,33-4,08	0,16-0,53	-
		Leite de mercado ^a concentrado e evaporado	0,040- 1,47	6,70-12,84	0,49-1,50	0,031-0,43	-
		Leite esterilizado	0,022-0,30	2,31-4,33	0,13-0,52	0,018-0,082	-
Murthy et al(27) 1972	EUA	Leite de mercado	0,044-0,190	2,30-5,10	0,20-1,51	0,33-0,211	-
Jacob e Curtius 1984	Brasil	Leite pasteurizado Tipo C	0,041-0,084	3,40-5,00	0,864-1,54	0,056-0,116	-
		Leite pasteurizado Tipo B	0,050-0,081	3,16-5,50	0,317-2,147	0,033-0,114	-
		Leite esterilizado	0,057-0,068	2,90-3,80	0,114-0,716	0,053-0,086	-
		Leite in natura	0,010-0,064	3,25-4,50	0,785-2,386	0,061-0,156	-
		Leite em pó ^a	0,804-1,65	21,7-34,6	-	0,485-0,720	0,49-1,07

a: concentração expressa em mg/kg

CAP. V

As, Se, porque o próprio esquema apresentado não favorece a sua determinação e outros, como o Pb e P, por não possuírem características nucleares favoráveis à ativação com nêutrons térmicos.

Quanto à reprodutibilidade, no que se refere aos desvios padrões calculados, pode-se afirmar que houve uma ligeira vantagem do método instrumental em relação ao método destrutivo. Isto se deve provavelmente ao fato de que ao mesmo tempo em que se elimina algumas atividades interferentes no processamento químico, diminui-se a contagem total dos picos, devido a alterações na geometria de contagem, onde houve necessidade de levar ao detector líquidos efluentes, com um volume bem maior do que o das amostras pulverizadas.

A aplicação do teste estatístico t (Apêndice II) mostrou que as concentrações dos elementos em diversas alíquotas de uma mesma fatia de pão ou de uma mesma lata de leite em pó podem, de forma geral, ser consideradas iguais.

O mesmo teste revelou que, entre as diversas marcas de pão e as diversas marcas de leite em pó, geralmente as concentrações dos elementos traços são estatisticamente diferentes, embora a diferença entre essas concentrações aparente ser pequena. Esse fato deve estar ligado aos valores encontrados para os desvios padrões que, por serem relativamente pequenos, acarretam valores mais altos para t calculado do que para t tabelado.

Quanto à comparação com as concentrações ele-

CAP. V

mentares encontradas para o leite em pó por diversos autores em diferentes países, verifica-se que os valores encontrados para os elementos cobre, zinco, manganês e antimônio foram um tanto mais altos no presente trabalho.

Os limites de detecção e de determinação, calculados pelos métodos de Girardi e de Currie, estiveram sempre na faixa de partes por milhão ou partes por bilhão, o que atesta a sensibilidade do método empregado.

Os limites de detecção obtidos pelo método de Girardi foram sempre bem menores do que os obtidos pelo método de Currie, o que pode ser atribuído ao fato de que, no método de Girardi, os limites são calculados para padrões dos elementos puros, sem levar em conta interferências da matriz ou de outros elementos presentes.

APÊNDICE I

CARACTERÍSTICAS NUCLEARES DOS NUCLÍDEOS DE INTERESSE PARA O PRESENTE TRABALHO^(1, 9)

RADIOISÓTOPO	PRODUÇÃO	MEIA VIDA	% DO ISÓTOPO ALVO	ENERGIA DOS RAIOS GAMA (keV) (INTENSIDADE)
²⁴ Na	²³ Na (n, γ)	15,0 h	100	1368,5 (90) ; 2753,6 (100)
²⁷ Mg	²⁶ Mg (n, γ)	9,45 min	11,29	844,0 (100) ; 1014,1 (40)
²⁸ Al	²⁷ Al (n, γ)	2,31 min	100	1778,9
³⁸ Cl	³⁷ Cl (n, γ)	37,29 min	24,6	1642,0 (100) ; 2166,8 (70)
⁴⁶ Sc	⁴⁵ Sc (n, γ)	83,9 d	100	889,4 (100) ; 1120,3 (100)
⁴⁷ Ca	⁴⁶ Ca (n, γ)	4,7 d	0,0033	160,0 (100) ; 1296,9 (90) ; 489,5 (8)
⁵¹ Cr	⁵⁰ Cr (n, γ)	27,8 d	4,31	320,0
⁵⁶ Mn	⁵⁵ Mn (n, γ)	2,58 h	100	846,9 (100) ; 1810,7 (25) ; 2112,8 (15)
⁵⁹ Fe	⁵⁸ Fe (n, γ)	45,1 d	0,31	192,5 (4) ; 1098,6 (100) ; 1291,5 (80)
⁶⁴ Cu	⁶³ Cu (n, γ)	12,8 h	69,1	511,0 ; 1345,5
⁶⁵ Zn	⁶⁴ Zn (n, γ)	245 d	48,89	1115,4
^{69m} Zn	⁶⁸ Zn (n, γ)	13,8 h	18,56	438,7
⁸² Br	⁸¹ Br (n, γ)	35,87 h	49,48	554,3 (80) ; 619,0 (50) ; 698,3 (33) ; 776,6 (100) ; 827,8 (30) ; 1043,9 (37) ; 1317,2 (38) ; 1474,7 (28)
⁸⁶ Rb	⁸⁵ Rb (n, γ)	18,66 d	72,15	1076,6
¹²² Sb	¹²¹ Sb (n, γ)	2,75 d	57,25	564,0 (100) ; 692,5 (5)
¹²⁴ Sb	¹²³ Sb (n, γ)	60,9 d	42,75	602,6 (100) ; 645,7 (8) ; 1690,7 (51)
¹⁴⁰ La	¹³⁹ La (n, γ)	40,27 h	99,91	328,6 (38) ; 486,8 (48) ; 815,5 (44) ; 1595,4 (100)
¹⁸⁷ W	¹⁸⁶ W (n, γ)	24,0 h	28,4	479,3 (85) ; 685,7 (100)
¹⁹⁸ Au	¹⁹⁷ Au (n, γ)	2,7 d	100	411,8 (100)

A P Ê N D I C E I I

COMPARAÇÃO DE DUAS MÉDIAS PELO CRITÉRIO-t

O teste-t⁽³⁾ permite verificar se duas médias diferem significativamente ou se, pelo contrário, as respectivas amostras podem ser consideradas como pertencentes à mesma população.

Em primeiro lugar verifica-se se as variâncias s_x^2 e s_y^2 dos conjuntos x e y não diferem significativamente uma da outra, pelo teste F:

$$F = \frac{s_x^2}{s_y^2} \quad , \quad \text{onde } s_x^2 > s_y^2$$

Procura-se então na Tabela⁽²⁴⁾ o valor de F para um nível de significância de 0,05 e $n_1 - 1$ e $n_2 - 1$ graus de liberdade (n_1 é o número de resultados obtidos pelo primeiro conjunto e n_2 o número de resultados obtidos pelo segundo). Portanto, devem ser considerados dois casos:

- 1) Se F calculado < F tabelado ($s_x^2 = s_y^2$)

Uma vez verificada a igualdade das variâncias, calcula-se a variância ponderada:

$$\bar{s}^2 = \frac{(n_1 - 1) s_x^2 + (n_2 - 1) s_y^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

e calcula-se o valor de t:

AP. II

$$t = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{\bar{s}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (f = n_1 + n_2 - 2)$$

Se o valor de t calculado for menor que o t tabelado para $(n_1 + n_2 - 2)$ graus de liberdade e num nível de significância de 0,05, pode-se concluir que as médias dos resultados são iguais.

2) Se F calculado $>$ F tabelado ($s_x^2 \neq s_y^2$)

Ao verificarmos que as variâncias não são estatisticamente iguais no nível de significância desejado, o critério t pode ser aplicado com aproximação. Então o valor de t aproximado será dado por:

$$t = \frac{|\bar{x} - \bar{y}| \sqrt{n}}{\sqrt{s_x^2 + s_y^2}}$$

onde n é o número total de determinações

$$(n = n_1 + n_2)$$

O número de graus de liberdade f nesse caso será:

$$f = \frac{n - 1}{c^2 + (1 - c)^2}$$

$$\text{onde: } c = \frac{s_x^2}{s_y^2 + s_x^2}$$

Este teste t aproximado só pode ser aplicado, quando o número de determinações é o mesmo para a obtenção de x e y.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMS, F. & DAMS, R. A compilation of precisely determined gamma-transition energies of radionuclides produced by reactor irradiation. J. Radioanal. Chem., 3:99-125, 1969.
2. ANAND, S.J.S. Determination of mercury in food by neutron activation. Radiochem. Radioanal. Lett., 27 (5-6):313-20, 1976.
3. ATALLA, L.T. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, maio 1978.(IEA-60).
4. BOUMANS, P.W.J.M. A tutorial review of some elementary concepts in the statistical evaluation of trace element measurements. Spectrochim. Acta, 33B:625-34, 1978.
5. CORTÉS, E.; GRAS, N.; MUÑOZ, L.; CASSORLA, V. A study of some trace elements in infant foods. J. Radioanal. Chem., 69(1-2):401-15, 1982.
6. COVELL, D.F. Determination of gamma-ray abundance directly from the total absorption peak. Anal. Chem., 31:1785-90, 1959.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. CURRIE, L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Anal. Chem., 40(3):586-92, 1968.
8. DUGGAN, R.E. & McFARLAND, F.J. Residues in food and feed. Pestic. Monit. J., 1(1):1-5, 1967.
9. FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J.W. Nuclear and Radio-chemistry. New York, John Willey, 1955. p.415-41.
10. GIRARDI, F.; GUZZI, G.; PAULY, J. Data handbook for sensitivity calculations in neutron activation analysis. Brussels, Commission of the European Communities, 1965. (EUR-1898e).
11. GIRARDI, F. & SABBIONI, E. Selective removal of radio-sodium from neutron activated materials by retention on hydrated antimony pentoxide. J. Radioanal. Chem., 1:169-78, 1968.
12. GLADNEY, E.S. Elemental concentrations in NBS biological and environmental standard reference materials. Anal. Chim. Acta., 118:385-96, 1980.
13. GUINN, V.P.; GARZANOV, E.; CORTÉS, E. Further studies in the advance prediction of gamma-ray spectra and detection limits in instrumental neutron activation analysis. J. Radioanal. Chem., 43:599-609, 1978.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

14. GUZZI, G.; PIETRA, R.; SABBIONI, E. Determination of 25 elements in biological standard referente materials by neutron activation analysis. Brussels, Commission of the European Communities. Dec. 1974. (EUR-5282e).

15. JACOB, S.C. Determinação de metais em leite por espectrometria de absorção atômica na chama e no forno de grafite. Rio de Janeiro, 1984. (Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica).

16. JUAREZ, M. & CASTRO, I.M. Determinación de sodio, potasio, calcio, magnesio, hierro, cobre, zinc y manganeso en leche del mercado por espectrofotometria de absorción atômica. Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment. , 19(1):45-54, 1978.

17. KAISER, H. Quantitation in elemental analysis. Anal . Chem., 42(4):26A-54A, 1970.

18. KOCH, R.C. & ROESMER, J. Application of activation analysis to the determination of trace-element concentrations in meat. J. Food. Sci., 27(3): 309-20 , 1962.

19. KOSTA, L. & BYRNE, A.R. Analytical evaluation of comparative data on trace elements in biological materials. J. Radioanal. Chem., 69(1-2):117-29, 1982.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

20. LACROIX, J.P.; STEINIER, J.; DREZE, P. Étude des tenuers en cuivre, zinc et arsenic dans la poudre de lait par activation neutronique. Anal. Lett., 6(6) : 565-75, 1973.
21. LENER, J. & BIBR, B. Determination of traces of cadmium in biological materials by atomic absorption spectrophotometry. J. Agr. Food Chem., 19(5):1011-3, 1971.
22. LO, J.G. & YEH, S.J. Determination of trace elements in powdered milk by neutron activation analysis. Ra-
dioisotopes, 25(4):206-9, 1976.
23. LONG, G.I. & WINEFORDNER, J.D. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. Anal. Chem., 55
(7):712A-24A, 1983.
24. MARQUES, R.M. Elementos de Estatística. Campinas, UNI
CAMP, Instituto Central de Matemática, 1969. (Tabela
distribuição F).
25. MERTZ, W. Some aspects of nutritional trace element research. Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol., 29(4):
1482-8, 1970.
26. MORRISON, G.H. & POTTER, N.M. Multielement neutron activation analysis of biological material using chemical group separations and high resolution gamma spectrometry. Anal. Chem., 44(4):839-42, 1972.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

27. MURTHY, G.K.; RHEA, U.S.; PEELER, J. Cooper, iron, manganese, strontium and zinc content of marked milk. J. Dairy Sci., 55(12):1666-74, 1972.
28. NOMENCLATURE, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-II. Data interpretation. Spectrochim. Acta, 33B:242, 1978.
29. PARR, R. M. Problems of chromium analysis in biological materials: an international perspective with special reference to results for analytical quality control samples. J. Radioanal. Chem., 39:421-33, 1977.
30. PASSAGLIA, A.M. Estudo da determinação de vanádio em petróleo e produtos relacionados por análise por ativação. São Paulo, 1972. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, USP).
31. RODRIGUES, B. Determination of metal contamination in Puerto Rican foods using instrumental neutron activation analysis. Porto Rico, 1972. (Dissertação de Mestrado, Universidade de Porto Rico, Mayaguez). (TID - 26452).
32. SCHELENZ, R. & DIEHL, J.F. A study into the accuracy of a remote-controlled system for multielement determination in foodstuffs using NAA. Washington, D. C. , National Bureau of Standards, 1976. p.1173-80. (NBS-Special Publ. 422).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

33. SCHWARZ, K. Elements newly identified as essential for animals. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Nuclear activation techniques in the life science : proceedings of a symposium on..., held in Bled, Yugoslavia, 10-14 April 1972. Vienna 1972. p.3-21.
34. SILVA, C.M. Determinação de traços de mercúrio em vegetais por meio de análise por ativação. São Paulo, 1970. (Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
35. TANNER, J.T. & FRIEDMAN, M.H. Neutronactivation analysis for trace elements in food. J. Radioanal.Chem., 37:529-38, 1977.
==
36. UNDERWOOD, E.J. Trace elements in human and animal nutrition. New York, Academic, 1977.
37. VASCONCELLOS, M.B.A. Estudo comparativo dos métodos destrutivo e não destrutivo em análise por ativação de rochas. São Paulo, 1977 (Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
38. WAINERDI, R.E. Reference material for trace analysis by radioanalytical methods: Bowen's Kale. Pure Appl.Chem., 51(5):1183-93, 1979.
==

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

39. WING, J. & WAHLGREN, M.A. Detection sensitivities in nuclear activation with a isotopic fast-neutron source. Anal. Chem., 39(1):85-9, 1967.
40. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Trace elements in human nutrition. Geneva, 1973. (WHO-Tech. Rep. Ser. 532).
41. ZADDACH, G. Katalog von Ge(Li)-gamma-spektren. Jülich, Kernforschungsanlage 1973. (JUL-914-DE).