

separata

USO DE MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS PARA ANÁLISE DE AMOSTRAS DE INTERESSE NO SETOR AGROPECUÁRIO

Zamboni, C.B.¹; Dalaqua, L. Jr.²; Medeiros, J.A.G.³; Medeiros, I. M.M.A.⁴; Genezini, F.A.⁵; Bressiane, A.H.⁶

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – CNEN/ SP, Rua A, 400, Caixa Postal 11049, 05422-970, São Paulo, SP, czamboni@net.ipen.br

(2) Promon Engenharia, Av. Juscelino Kubitschek, 1830, 04543-900, São Paulo, SP, leonardo.dalaqua@promon.com.br

ABSTRACT

This paper describes a methodology applied to the analysis of samples interesting to the agropecuario sector using spectroscopic methods: Energy Dispersive Spectroscopy and high resolution γ spectroscopy. This method is described by a useful application.

RESUMO

Este trabalho propõe uma metodologia para estudo de amostras de interesse no setor agropecuário usando métodos espectroscópicos: Espectroscopia de Energia Dispersiva de RX e Espectroscopia γ de alta resolução. A descrição do método é apresentada por meio de uma aplicação.

Palavras chave: espectroscopia- gama, espectroscopia de energia dispersiva, composição elementar, café

1 Introdução

Nos últimos anos o crescente uso de radiações no setor agropecuário requer a utilização de técnicas atômicas e nucleares que levem a progressos científicos tanto tecnológicos como instrumentais. Dentro deste contexto, a técnica de espectroscopia nuclear é de grande relevância pois pode ser utilizada para análise da composição elementar de fertilizantes, caracterização de solos e extratos de plantas medicinais, para determinação de micronutrientes em alimentos, etc. Trata-se de uma técnica apropriada devido a sua alta sensibilidade na identificação de produtos radioativos sem destruição do material. Da mesma forma, a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada a microscópio eletrônico de varredura, permite uma avaliação quali-quantitativa rápida e simultânea de elementos químicos com $Z > 5$ da camada superficial de amostras sólidas (penetração de $\sim 1\mu\text{m}$)

A combinação destas técnicas bem como a possibilidade de comparação entre os resultados constitui-se em uma ferramenta de alta precisão para análise de materiais diversos e complexos.

7766

1201

FD.

2 Métodos

A análise nuclear baseia-se na irradiação do material de interesse, utilizando-se diferentes reações nucleares geradas em reatores e aceleradores de partículas. Desta forma, o material irradiado dá origem aos isótopos radioativos dos elementos presentes. Estes radionuclídeos formados podem ser identificados por meio da determinação de parâmetros nucleares. A instrumentação utilizada consta de detectores semicondutores (HPGe, Si(Li), Ge(Li)) e/ou cintiladores (NaI(Tl), CsI(Tl), Ne 102) e eletrônica convencional, para análise em energia, constituída de um amplificador ORTEC 671 com rejeição de empilhamento, um multiplex ORTEC 476-4 e um multicanal ADCAM ORTEC 918-A com interface para microcomputador-PC, que permite visualizar os espectros para posterior análise de dados. O espectrômetro- γ é montado no interior de uma blindagem de Fe e Pb [Vanin, 1984] minimizando a interferência de radiação de fundo nas medidas. A calibração em energia e eficiência do espectrômetro é obtida utilizando-se fontes padrão (Co^{60} , Cd^{109} , Ba^{133} , Eu^{152})

Na análise atômica as amostras são preparadas por meio de dispersão ou deposição em suporte aderente e de baixo Z (como: fita dupla face) e recobertas com uma fina camada de ouro e carbono para evitar a formação de cargas eletrostáticas. São colocadas no microscópio eletrônico de varredura e bombardeadas com elétrons, causando a emissão de RX característico. Monitorando a energia destes RX é possível identificar elementos químicos, com precisão de 0,5% em peso, se estes estiverem finamente dispersos na camada superficial das amostra.

Em ambas as análises obtêm-se informações espectrais: da energia associada a transição γ (contagem por canal calibrado em energia), via análise nuclear, e dos elementos atômicos (contagens em função da energia do elétron incidente), via análise atômica.

3 Aplicação

Nos últimos anos, com o crescente conhecimento das funções dos elementos nos organismos, as determinações de microelementos em alimentos altamente consumidos necessitam de dados precisos, que por sua vez fornecem subsídios para análises nutricionais. Considerando tais necessidades, para ilustrar esta metodologia foram analisadas amostras de café em pó e solúvel. Particularmente, esta análise desperta interesse quando se considera seu elevado consumo pela população brasileira e seus efeitos no organismo humano, bem como a falta de dados à respeito de sua composição elementar constatada em uma recente pesquisa bibliográfica.

3.1 Preparo das amostras.

As amostras de café foram adquiridas em supermercados de São Paulo. Foram selecionadas três marcas (denominadas por A, B e C) que apresentam o produto (café) tanto na forma de pó como na forma solúvel e que são altamente consumidas pela população. Para a realização das análises as amostras foram primeiramente homogeneizadas utilizando-se um processador doméstico equipado com hélices de titânio para evitar qualquer contaminação, a seguir as amostras foram pesadas ($\sim 15\text{mg}$) e seladas em polietileno. As amostra de café em pó foram denominadas por: Ap, Bp e Cp; da mesma forma, atribui-se a denominação As, Bs, Cs e Cs* `as amostras de café solúvel, onde Cs*

diz respeito a marca C de café na forma solúvel descafeinado.

3.2 Espectroscopia gama.

Para o desenvolvimento desta análise as amostras de café, foram irradiadas com nêutrons térmicos e rápidos no reator IEA R1m do IPEN, por diferentes intervalos de tempo (minutos a horas) para posterior identificação da presença de núclídeos de meia-vida curta e longa. Os espectros em energia foram obtidos com o detetor de HPGe de 80cm³ em 4096 canais. A identificação dos isótopos radioativos produzidos foi feita determinando-se a energia dos raios gama e seu período de desintegração utilizando-se o programa de IDF [Gouffon, 1982]. Várias aquisições de dados de 1 minuto foram feitas dentro de um período de 2 horas, para identificação de elementos de meia-vida curta. Da mesma forma, várias aquisições de uma hora foram feitas dentro de períodos de horas a dias, para identificação dos elementos de meia-vida longa. Sistemáticamente , este procedimento foi repetido com todas as amostras gerando espectros γ com alta estatística. Um exemplo de espectro γ para isótopos de meia-vida curta e longa da amostra As, obtido em 1 hora de contagem, é apresentado na figura 1.

3.3 Análise por EDS.

Seguindo o procedimento estabelecido para preparo das amostras, foram realizadas as análises por EDS. Um exemplo de espectro gerado por esta análise, para a amostra A de café solúvel (As), é apresentado na figura 2.

4 Resultados e Discussão

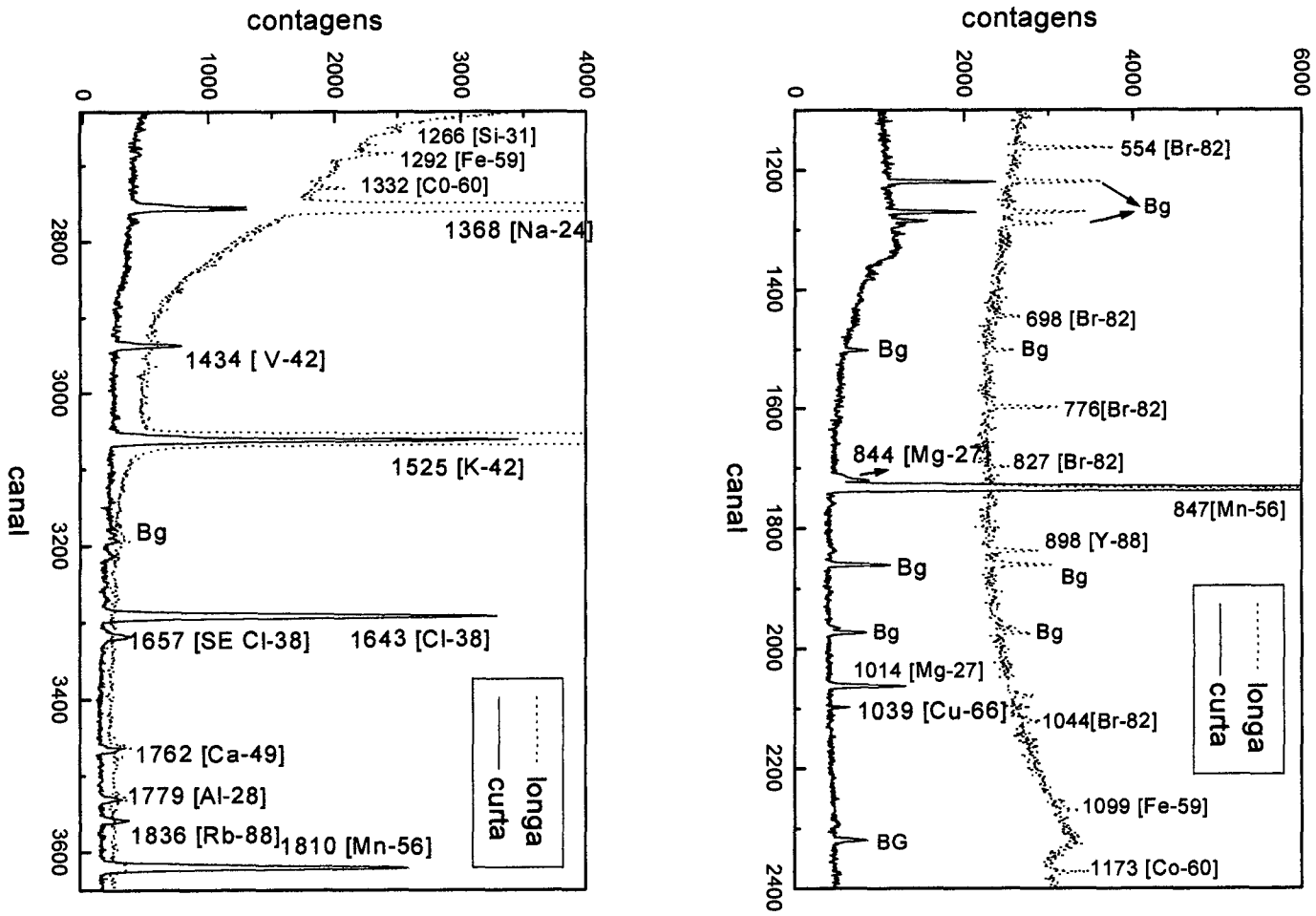
Os elementos identificados por espectroscopia- γ e espectroscopia de energia dispersiva são apresentados na tabela 1. Por meio dos gráficos 1 e 2 são apresentados os resultados quantitativos via EDS.

Tabela 1. Elementos atômicos identificados nas amostras de café nas análises espectroscópicas realizadas.

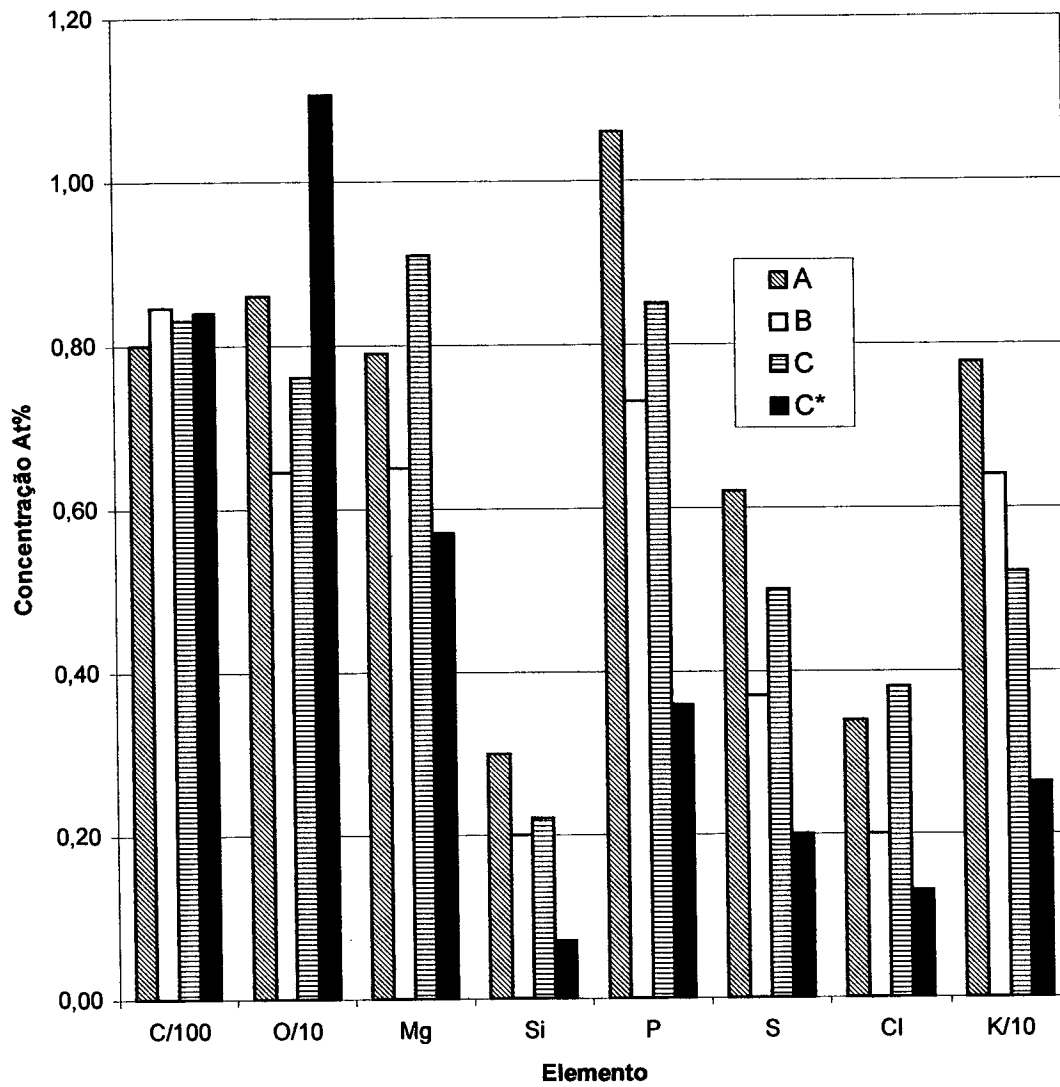
| Amostras de Café | Elementos Atômicos |
|--|---|
| Amostra A: Solúvel / pó (café tradicional) | C, O, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, V, Mn, Fe, Co, Cu, Br, Rb, Y |
| Amostra B: Solúvel / pó (tradicional) | C, O, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Cu, Mn, Br, Sb* |
| Amostra C: Solúvel / pó (café tradicional) | C, O, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Fe, Co, Br, Sb* |
| Amostra C* solúvel (descafeinado) | C, O, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Mn |

* observados só na forma de pó

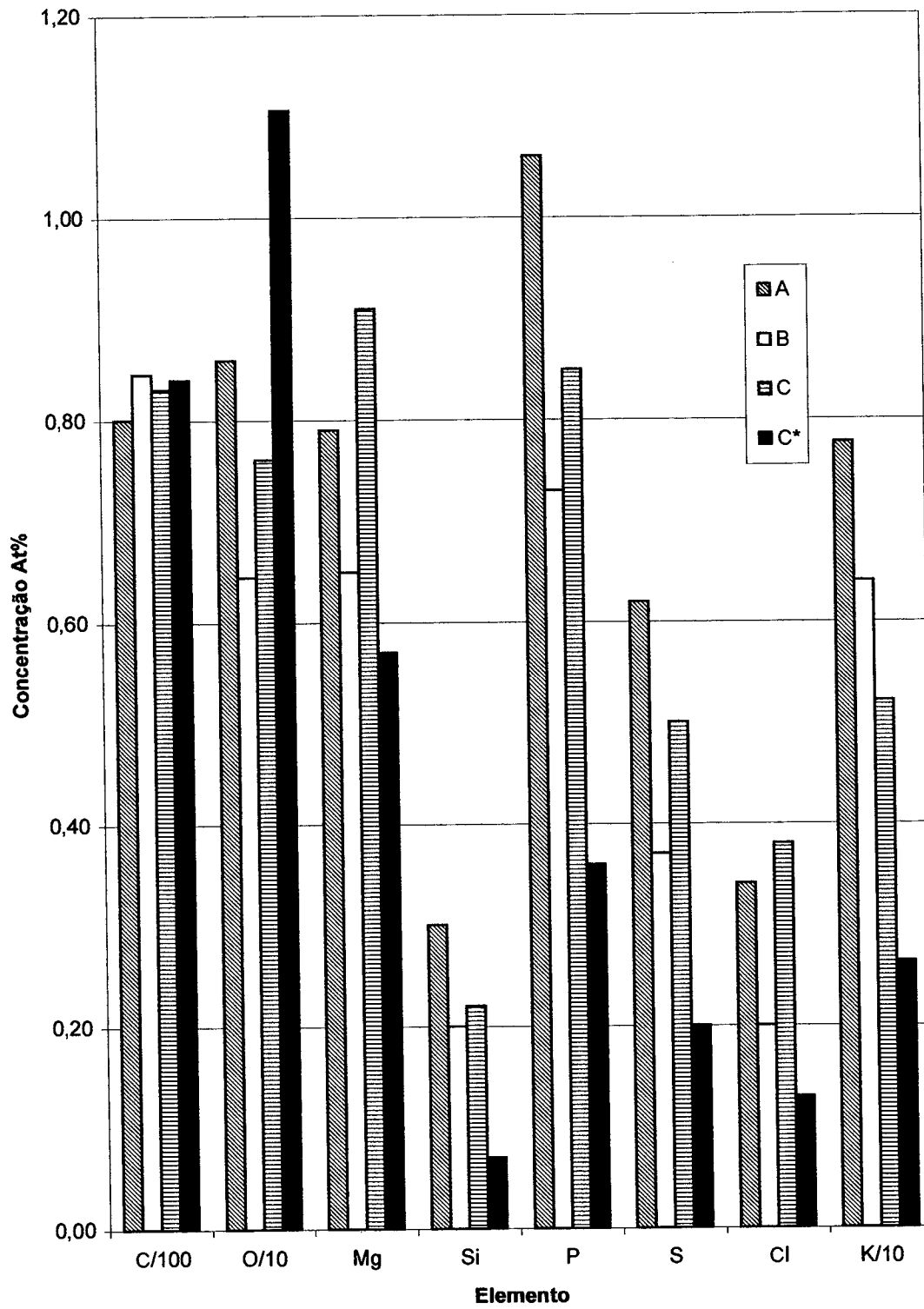
Figura 1. Espectro- γ para isótopos de meia-vida curta e longa da amostra de café solúvel (amostra As)



Concentração de micro nutrientes nas amostras de café pó



Concentração de micronutrientes nas amostras de café solúvel



Basicamente, a composição elementar das amostras de café em pó e solúvel analisadas são dadas predominantemente por: K, Mg, Si, Cl, P, Al, Na, Cu e Co identificados por ambas as técnicas. Dada a espessura das amostras e a alta taxa de espalhamento Compton, os elementos químicos mais leves, $Z < 10$ (C, O) só foram observados por EDS. No caso do Estanho sua determinação não foi possível, via espectroscopia γ , pois a reação com neutrões, a saber: $^{34}\text{S}(n,\gamma)$ gera o nuclídeo radioativo de ^{35}S que é emissor beta puro; no caso do nuclídeo radioativo de ^{37}S a baixa composição isotópica do ^{36}S (0,02%) não favorece a produção via reação (n,γ) .

Os elementos Na, Ca, Fe, Cu, Co, V, Rb, Y e Sb não estão presentes em todas as amostras (tabela 1) e sua baixa ocorrência, em algumas amostras, não permitiu sua quantificação por EDS.

Paralelamente foram obtidas as concentrações dos elementos utilizando-se a técnica de análise por ativação com neutrões (AAN) e os resultados obtidos, apresentados na tabela 2 [Zamboni et al, 1998], são compatíveis com os dados do presente estudo (gráficos 1 e 2) para $Z > 10$, isto é, amostras compostas predominantemente por K, Mg, Na e Cl, entretanto, por esta técnica (AAN) não foi possível obter as concentrações dos demais elementos devido à baixa estatística e interferência de outras transições γ de mesma energia, não sendo possível a comparação entre dados.

Tabela 2. Concentrações dos elementos obtidos por AAN para as amostras de café solúvel [Zamboni et al, 1998].

| Elementos | amostra A tradicional $\mu\text{g/g}$ | amostra B tradicional $\mu\text{g/g}$ | amostra C tradicional $\mu\text{g/g}$ | amostra C* descafeinado $\mu\text{g/g}$ |
|-----------|--|--|--|--|
| Mg | 3118 ± 351 | 3673 ± 174 | 3530 ± 301 | 3345 ± 111 |
| Na | 291 ± 32 | 1220 ± 42 | 1434 ± 107 | 179 ± 15 |
| K | 55128 ± 2419 | 46965 ± 2340 | 45595 ± 6896 | 39592 ± 2661 |
| Cl | 1333 ± 128 | 801 ± 59 | 1671 ± 143 | 857 ± 81 |
| V | $0,20 \pm 0,01$ | - | - | - |
| Cu | 31 ± 10 | 17 ± 11 | - | - |

5 Conclusões

Com o uso da técnica de energia dispersiva de RX e espectroscopia γ de alta resolução foi possível identificar e avaliar a concentração de microelementos em café em pó e solúvel. Os resultados obtidos fornecem dados de interesse na área de ciências da saúde e sugerem a necessidade de um estudo nutricional: estimativa de ingestão adequada bem como sua importância em compor a dieta.

A rapidez e a simplicidade das análises, a alta sensibilidade na identificação de produtos radioativos bem como de elementos leves ($Z < 20$) e estáveis, sem destruição das amostras e a possibilidade de fornecer uma estimativa quantitativa, mostram a viabilidade do

método. A limitação dá-se na análise de líquidos, sendo possível só por espectroscopia gama.

Por se tratar de uma análise de carácter multielementar, vários estudos já foram realizados em outras áreas de pesquisa, como caracterização de biomateriais [Camargo et al, 1997], de amálgamas dentárias [Zamboni et al, 1998], de terras raras e óxidos [Zamboni et al]. Atualmente esta metodologia esta sendo empregada na determinação de urânio em fertilizantes e em materiais biológicos .

6 Referências

Vanin, R.V. Estudo dos decaimentos do ^{101m}Rh e do ^{101f}Rh e estrutura nuclear do ^{101}Ru . São Paulo, 1984 (tese de doutoramento, Instituto de Física, Universidade de São Paulo).

Gouffon, P. Manual do programa IDF. São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Física, Laboratório do Acelerador Linear, 1982.

Zamboni C.B. et al. Spectroscopic analysis of soluble coffee using nuclear and atomic techniques. aceite: **VII Congresso Geral de Energia Nuclear**, Minascentro, October 27 - 30, Belo Horizonte, Brasil, 1998.

Camargo, S. P. et al. Determination of impurities of Ti used in dental implants by spectroscopic analysis. **Symposium on Globalization of Nuclear Activities**, 15-17 June, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997.

Zamboni, C.B. et al. Análises de ligas metálicas usadas em restaurações odontológicas por métodos nucleares. **Anais da XXI Reunião de Física de Trabalho sobre Nuclear no Brasil**, 08-12 setembro, Itatiaia, RJ, Brasil, pag.74, 1998.

Zamboni, C.B. et al. Characterization of Barium, Samarium and Titanium compounds for nuclear structure studies. aceite: **Proceedings of III Workshop on Nuclear Physics**, 28-30 October, Havana, Cuba, pag.110-2, 1997.