

# ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS APLICADA PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE MINERAIS EM DIFERENTES ESPÉCIES DE FORRAGEIRA

Maria José A. Armelin\*, Paulo E. Cruvinel\*\*, Ricardo M. Piasentin\*, Marcos P. de Souza\*

\*Supervisão de Radioquímica  
Caixa Postal 11049  
05422-970, São Paulo, SP, Brasil  
IPEN - CNEN/SP

\*\*Centro de Instrumentação  
Caixa Postal 741  
13560-970, São Carlos, SP, Brasil  
EMBRAPA-CNPDIÁ

## RESUMO

Análise por ativação com nêutrons instrumental foi aplicada para a análise de 6 espécies de plantas forrageiras pertencentes à família das leguminosas. As condições experimentais estabelecidas permitiram a determinação dos elementos Ca(%), K(%), Mg( $\mu\text{g/g}$ ), Mn( $\mu\text{g/g}$ ), Na( $\mu\text{g/g}$ ), Ti( $\mu\text{g/g}$ ) e V( $\text{ng/g}$ ) num tempo aproximado de 30 minutos. A exatidão do método foi avaliada por meio da análise de materiais de referência. A precisão dos resultados ficou abaixo de 10%, com exceção do Ti e em alguns casos do Na foi da ordem de 20%.

## INTRODUÇÃO

Os resultados analíticos da composição química das pastagens nas diferentes unidades de mapeamento de solos são subsídios importantes para avaliar as condições de produção pastoril na região. Os animais dependem das pastagens e da água para a obtenção da energia, proteína, vitaminas e minerais necessários para atender suas demandas fisiológicas. Na área de nutrição animal, é muito frequente a ocorrência de desequilíbrios nutricionais nos quais, os minerais estão envolvidos. Estas desordens comprometem a eficiência produtiva dos animais, gerando, como consequência, perdas econômicas relevantes. As diferentes espécies de plantas forrageiras, que compõem o pasto, apresentam grande variação na absorção de minerais e, por conseguinte a concentração dos minerais no tecido vegetal também varia[1]. Assim o conhecimento da concentração de minerais nas forrageiras é importante para promover o equilíbrio mineral na alimentação dos animais.

A análise por ativação com nêutrons seguida da espectrometria gama é um método analítico que tem sido empregado com frequência para a análise de minerais em matrizes biológicas[2-4]. Uma das características marcantes deste método é a capacidade de análise multielementar. Por esse motivo o presente trabalho teve por objetivo explorar ao máximo essa característica, analisando 6 espécies de plantas forrageiras pertencentes à família das leguminosas.

## EXPERIMENTAL

**Preparação da amostra.** Vinte e duas amostras de 6 espécies de leguminosas selecionadas para este estudo foram obtidas na EMBRAPA, Campo Experimental de São Carlos. As amostras foram secas em estufas com circulação de ar forçado (Temperatura: 38,5°C) e moídas, formando um conjunto homogêneo.

Para a irradiação, pesaram-se alíquotas da ordem de 200mg e, transferiram-se para envelopes de polietileno, previamente tratados com HNO<sub>3</sub> P.A. 1:5, para eliminação de possíveis impurezas.

**Preparação de padrões.** Os padrões foram preparados a partir de soluções obtidas pela dissolução dos elementos ou de seus compostos espectroscopicamente puros. Alíquotas de 25 $\mu\text{l}$  ou 50 $\mu\text{l}$ , dependendo da concentração dessas soluções foram transferidas, por meio de micropipetas, para papel de filtro Whatman n° 41, de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> de área.

Como a sensibilidade do método para a determinação de Ca é baixa, o padrão de Ca foi preparado pesando-se diretamente o carbonato de cálcio da Riedel de Haën A.-G., e transferindo para envelope de polietileno.

Os padrões preparados apresentavam as seguintes massas: Ca (40mg); K (395 $\mu\text{g}$ ); Mg (550 $\mu\text{g}$ ); Mn (4,49 $\mu\text{g}$ ); Na (67,44 $\mu\text{g}$ ); Ti (50 $\mu\text{g}$ ); V (25 $\mu\text{g}$ ).

Para efeito de medida da radiação dividiram-se os padrões em dois grupos: grupo a) Ca, Mg, Ti e V; grupo b) K, Mn, Na.

**Irradiação e medida da radiação gama.** Cada amostra juntamente com os padrões (Ca, K, Mg, Mn, Na, Ti, V) foram irradiados juntos dentro de um recipiente de nylon sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $0,43 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , por um período de 3 minutos, no reator IEA-R1.

Após a irradiação, amostra e padrões foram transferidos para recipientes adequados para a medida da radiação gama (contagem).

O espectro da radiação gama da amostra foi medido duas vezes. Na primeira vez, a amostra foi medida por 4 minutos após um tempo de resfriamento de 3 minutos, para a medida nos fotopicos correspondentes aos seguintes radionuclídeos:  $^{49}\text{Ca}$  em 3083 keV,  $^{27}\text{Mg}$  em 1014 keV,  $^{51}\text{Ti}$  em 320 keV,  $^{52}\text{V}$  em 1434 keV. Em seguida, mediram-se os padrões do grupo a por 3 minutos e, os padrões do grupo b durante 6 minutos.

A segunda medida da amostra foi feita depois de um tempo de resfriamento aproximado de 15 minutos. Nesta etapa a amostra foi contada por 12 minutos para a medida dos fotopicos correspondentes à radiação gama do  $^{42}\text{K}$  em 1525 keV,  $^{56}\text{Mn}$  em 1811 keV e  $^{24}\text{Na}$  em 1368 keV.

Uma vez terminada as contagens, as áreas sob os fotopicos dos radionuclídeos de interesse da amostra foram comparadas com as respectivas áreas sob os fotopicos dos padrões para a determinação das concentrações dos elementos analisados.

O equipamento usado para as medidas da radiação gama foi um detector de Ge hiperpuro da EG & ORTEC, modelo 20195, com resolução de 1,95 keV para o fotopico de 1332 keV do  $^{60}\text{Co}$ . Acoplado ao detector tinha-se um sistema eletrônico constituído de BUFFER - 918A de 8000 canais, marca EG & ORTEC, amplificador, fonte de alta tensão e microcomputador. A função do microcomputador era analisar os dados armazenados na memória do multicanal, através de um programa em linguagem "Turbo Basic".

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para conferir a validade do método, analisaram-se os seguintes materiais de referência, Oyster Tissue (NIST-1566a) e Soil-7 (IAEA). Os resultados obtidos neste trabalho e os valores apresentados nos certificados de análise [5,6] são mostrados na Tabela-1.

As concentrações dos elementos Ca, K, Mg, Na, Ti e V encontrados nas amostras de leguminosas analisadas são apresentadas na Tabela-2. Os valores apresentados são resultados individuais seguido do erro estatístico de contagem.

Nas condições experimentais de análise foi possível determinar o Ti em apenas 4 amostras. O limite de detecção do Ti para essas amostras variou de 25 a  $70 \mu\text{g Ti/g}$ . Este limite foi calculado segundo a literatura [7], que considera a condição mínima para que o elemento seja detectado, a um nível de confiança de 99%, que a contagem no fotopico esteja acima da radiação de fundo 3

vezes o desvio padrão da radiação de fundo. Essa variação é esperada porque embora as matrizes sejam semelhantes, verifica-se uma diferença considerável de concentração entre os outros 6 elementos determinados nas amostras analisadas, cujo efeito vai incidir na radiação de fundo. Da mesma forma o Na não foi detectado nas amostras: 6993, 6999 e 7022 porque a concentração, nestes casos, deve estar abaixo do limite de detecção para o Na que está variando entre 3 e  $9 \mu\text{g Na/g}$ .

**Tabela-1** Resultados obtidos para materiais de referência: Oyster Tissue (NIST - 1566a)<sup>[5]</sup> e Soil-7 (IAEA)<sup>[6]</sup>.

Elemento	concentração unidade	N ° de determinações	Média +DP Presente Trabalho	Valor Publicado
Ca <sup>a</sup>	mg.g <sup>-1</sup>	3	202±45	196±19
K <sup>a</sup>	mg.g <sup>-1</sup>	3	861±52	790±47
Mg <sup>a</sup>	mg.g <sup>-1</sup>	3	100±13	118±17
Mn <sup>a</sup>	μg.g <sup>-1</sup>	4	12.4±0.2	12.3±1.5
Na <sup>a</sup>	mg.g <sup>-1</sup>	3	420±8	417±13
Ti <sup>b</sup>	μg.g <sup>-1</sup>	3	2809±41	3000
V <sup>a</sup>	μg.g <sup>-1</sup>	3	4.54±0.32	4.68±0.15

a Oyster Tissue (NIST - 1566a)<sup>[5]</sup>

b Soil-7 (IAEA)<sup>[6]</sup>

## CONCLUSÃO

Dos elementos determinados no presente trabalho, com exceção do Ti, todos são comprovadamente essenciais ao metabolismo animal.

Era esperada variação nas concentrações dos minerais entre espécies e dentro da mesma espécie como mostra a Tabela-2. Segundo Conrad<sup>(1)</sup>, as concentrações de minerais nas forragens dependem da interação de vários fatores, entre os quais inclui o solo, a espécie e estado de maturidade da planta, manejo da pastagem e o clima. Por esse motivo é importante o levantamento de níveis minerais nas forrageiras das várias regiões do Brasil com o objetivo de preparar suplementações minerais adequadas para cada região.

Os resultados do presente trabalho mostram que o método de análise por ativação com nêutrons instrumental responde satisfatoriamente às variações nas concentrações das várias amostras com precisão, na maioria dos casos menor que 10%; além do que é um método não destrutivo e rápido, aproximadamente 30 minutos para análise dos 7 elementos. Sendo assim, este método torna-se um bom instrumento para a área de nutrição animal, quando se necessitar conhecer a concentração dos elementos: Ca, K, Mg, Mn, Na, Ti e V em plantas forrageiras

Tabela -2 Resultados das análises das leguminosas

Espécie	Amostra	Ca (µg/g)	K (µg/g)	Mg (µg/g)	Mn (µg/g)	Na (µg/g)	Ti (µg/g)	V (ng/g)
Crotalaria Spectabilis	7013	12462 ± 241	24419 ± 2669	2318 ± 193	55 ± 2	8 ± 1		797 ± 60
	7014	15403 ± 443	22811 ± 2019	3704 ± 339	71 ± 2	17 ± 3		994 ± 109
	7016	12504 ± 426	22028 ± 1525	3421 ± 389	402 ± 10	13 ± 3	191 ± 57	1260 ± 180
	7017	6272 ± 301	28671 ± 2876	1344 ± 227	389 ± 11	13 ± 3		1510 ± 190
Crotalaria Juncea	7009	9264 ± 232	10405 ± 833	2947 ± 245	88 ± 2	15 ± 2		39 ± 33
	7010	6371 ± 184	15596 ± 1326	2191 ± 180	82 ± 2	13 ± 2		304 ± 51
	7012	7770 ± 217	12295 ± 1037	3319 ± 305	70 ± 1	11 ± 1		719 ± 55
Mucuna Cinza	7018	6479 ± 156	14728 ± 1586	1672 ± 138	70 ± 1	10 ± 2		380 ± 37
	7019	4105 ± 118	11680 ± 1194	1341 ± 134	33 ± 1	11 ± 1		230 ± 27
	7021	9566 ± 376	17549 ± 1728	3303 ± 421	681 ± 4	11 ± 5		1155 ± 164
	7022	5585 ± 263	2760 ± 319	965 ± 163	608 ± 12			1125 ± 141
Mucuna Preta	6995	7877 ± 220	21036 ± 2258	1708 ± 134	36 ± 1	415 ± 11		910 ± 64
	6996	12260 ± 326	18779 ± 2477	2490 ± 296	111 ± 3	15 ± 3		514 ± 97
	6998	6396 ± 166	11133 ± 1205	1696 ± 159	235 ± 6	15 ± 2		629 ± 62
	6999	8245 ± 306	9965 ± 693	1828 ± 217	535 ± 10			1219 ± 136
Feijão de porco	6990	18313 ± 321	18866 ± 1197	3253 ± 331	69 ± 3	9 ± 2	95 ± 20	754 ± 77
	6991	13566 ± 262	23199 ± 2422	1513 ± 131	68 ± 2	13 ± 2		989 ± 64
	6993	12221 ± 343	20540 ± 1795	2411 ± 416	469 ± 11			1322 ± 132
Lablab	8985	14433 ± 265	17693 ± 1589	2570 ± 242	37 ± 1	15 ± 2		592 ± 51
	6986	11685 ± 295	15347 ± 1178	3127 ± 306	65 ± 2	15 ± 3	111 ± 24	1060 ± 100
	6988	9099 ± 352	16724 ± 963	2607 ± 335	510 ± 8	17 ± 4	303 ± 85	3265 ± 220
	6989	6027 ± 282	10761 ± 882	1146 ± 269	482 ± 3	21 ± 3		6899 ± 358

## AGRADECIMENTO

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido do CNPq, FAPESP e EMBRAPA/Projeto: 12.094.090.

## REFERÊNCIAS

[1] Conrad, J. H. **Predição de deficiências minerais em ruminantes baseado em solo, planta e tecido animal.** In: Simpósio Latino-Americano sobre pesquisa em Nutrição Mineral de Ruminantes em Pastagens. Belo Horizonte, 1976. Anais, p.251.

[2] Al-Jobori, S.M.; Shihab, K.M.; Jalil, M.; Saad, A.; Mohsin, A. **Multielement determination in rice, wheat, and barley by instrumental neutron activation analysis.** Biol. Trace Elem. Res., V. 26/27, p.637-645, 1990.

[3] Armelin, M. J. A.; Maihara, V. A.; Vasconcellos, M. B. A.; Fávaro, D. I. T.; Nascimento, V. F. **Application of neutron activation analysis to estimate the distribution of inorganic elements among five varieties of Brazilian corn.** J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 164(4), 265-274, 1992.

[4] Moribe, M.; Armelin, M. J. A. **Aplicação de análise por ativação com nêutrons instrumental para determinar alguns minerais de interesse nutricional em**

**forragens.** 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu-MG, 25-28/5/1993.

[5] Nat. Inst. Stand. Techn. (U.S.), Certificate of Analysis, SRM- 1566a, 1986.

[6] Toro, E. C.; Parr, R. M.; Clements, S.A. **Biological and Environmental Reference Materials For Trace Elements, and Organic Microcontaminants Nuclides.** IAEA/RL/128 (Rev 1), 48-49, Vienna, 1990.

[7] Keith, L. H.; Crummet, W; Deegan Jr, J.; Libby, R. A.; Taylor, J. K.; Wentler, G. **Principles of Environmental Analysis.** Anal. Chem., 55, 2210-2218, 1983.

## ABSTRACT

Six varieties of forages were analyzed by instrumental neutron activation analysis. The experimental conditions allowed the determination of Ca(%); K(%); Mg (µg/g); Mn(µg/g); Na(µg/g); Ti(µg/g) and V(ng/g) in 30 minutes, approximately. The accuracy of the method was evaluated by means of reference material analysis. The precision of the results was lower than 10%, except for Ti and some cases for Na was near 20%.