

DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE ALGUNS NUTRIENTES MINERAIS EM SUBPRODUTOS DA AGROINDÚSTRIA PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

C.M. Teruya¹, M. J. A. Armelin^{1*}, J. C. Silva Filho², A. G. Silva³

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Divisão de Radioquímica, C.P. 01149 Cep:05422-970, fax (011) 816 9188, São Paulo, Brasil.

²CENA - Ciências Animais, C.P. 96 Cep: 13418-260 - Piracicaba -SP

³EMBRAPA- Centro de Pesquisa de Pecuária do Sudeste, C.P. 339 Cep: 13560-970 - São Carlos - SP

ABSTRACT

Instrumental neutron activation analysis was applied to estimate the concentration of Ca, Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ti e V in sixteen agroindustrial by-products utilized to feed animals. The experimental conditions allowed the determination of nine elements in approximately 40 minutes. The accuracy of the method was evaluated by means of reference material analysis. In most cases precision of the results was lower than 10%.

INTRODUÇÃO

Subprodutos agrícolas e agroindustriais são os resíduos para os quais já se desenvolveu algum tipo de uso rotineiro, que apresentam uma destinação definida e um valor de comercialização sustentado por uma demanda forte de mercado. A produção de resíduos e subprodutos do agronegócio brasileiro chega a ser da ordem de 300 milhões de toneladas anuais. Uma parte pequena deste material é usado na alimentação de animais, porém muito mais poderia ser utilizado. É importante o conhecimento da composição mineral deste material, pois muitos minerais são nutrientes para os animais enquanto que outros podem ter ação tóxica.

A análise por ativação com nêutrons tem sido empregada com frequência para análise de minerais em materiais biológicos^(1,2). Uma das características dessa técnica é a capacidade de análise multielementar. Por esse motivo o presente trabalho teve por objetivo explorar ao máximo essa característica. Para isso, estudaram-se as condições experimentais mais adequadas que permitissem a aplicação do método de análise por ativação com nêutrons seguido da espectrometria gama para a determinação do maior número de elementos nutrientes no menor tempo possível, em amostras de farelo de soja, farelo de algodão, farelo de trigo, penas e vísceras de aves, bagaço seco de laranja, casca de arroz, milho, pó de malte, sorgo, refinazil, resíduo de cevada, protenose e farinha de carne.

EXPERIMENTAL

Preparação de padrões: os padrões foram obtidos de soluções preparadas pela dissolução dos elementos de interesse ou de seus compostos, espectroscopicamente puros, com reagentes adequados. Aliquotas de 25 a 100 µl, dependendo da concentração das soluções, foram pipetadas em papel de filtro Whatman n.º 41 de aproximadamente 1 cm² de área. Depois de seco o papel foi dobrado e introduzido em envelope de plástico, que foi selado posteriormente.

As massas dos elementos nos padrões preparados foram as seguintes: Ca (1734,5 µg); Cl (252,125 µg); Cu (52,85 µg); K (999,7 µg); Mg (826,5 µg); Mn (3,24 µg); Na (163,475 µg); Ti (499 µg) e V (26,225 µg). Para efeito de medida da radiação dividiram-se os padrões em 3 grupos: grupo a) Cu, Ti e V; grupo b) Ca e Mg e grupo c) Cl, K, Mn e Na.

Preparação da amostra: as amostras de subprodutos da agroindústria analisadas foram coletadas em vários locais de produção dos mesmos. Embora as amostras obtidas encontrassem numa granulometria variando de 20 a 80 mesh, considerou-se o conjunto homogêneo. Neste caso, para a irradiação, pesaram-se cerca de 200 mg de cada material dentro de envelopes de plástico. O plástico usado para a confecção dos envelopes foi tratado com HNO₃ P.A. 1:5, para a eliminação de possíveis impurezas.

Através de alíquotas de 300mg de cada material, deixadas em estufa a 100° C, determinaram-se o teor de umidade dos subprodutos. A porcentagem de umidade foi descontada da massa pesada para irradiação, porque os valores de concentração obtidos na análise devem ser expressos em peso seco.

Irradiação e medida da radiação gama: cada amostra juntamente com os seus padrões (Ca, Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ti e V) foram embalados e acondicionados dentro de um recipiente de nylon para irradiação, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $0,43 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ por um período de 4 minutos, no reator IEA-R1.

Após a irradiação, amostras e padrões foram transferidos para plaquetas de aço inoxidável adequados para a medida da radiação gama. O espectro da radiação gama da amostra foi medido duas vezes. Na primeira vez, a amostra foi medida por 3 minutos após um tempo de resfriamento de 2 minutos, para a medida nos fotopicos correspondentes aos seguintes radionuclídeos: ⁴⁹Ca em 3083 keV, ⁶⁶Cu em 1039 keV, ²⁷Mg em 1014keV, ⁵¹Ti em 320 keV e ⁵²V em 1434 keV. Em seguida, mediram-se os padrões dos grupos a) e b) por 3 minutos cada e, os padrões do grupo c) durante 6 minutos.

Na segunda medida a amostra foi contada por 15 minutos, após um tempo de resfriamento aproximado de 15 minutos, para a medida nos fotopicos correspondentes à radiação gama do ³⁵Cl em 1642keV, ⁴²K em 1525 keV, ⁵⁶Mn em 1811 keV e ²⁴Na em 1368 keV.

Para a determinação das concentrações dos elementos de interesse compararam-se as áreas sob os fotopicos dos radionuclídeos da amostra com as respectivas áreas sob os fotopicos dos padrões.

As medidas da radiação gama foram feitas num detector de Ge hiperpuro da EG & ORTEC POP TOP, modelo 20190P, com resolução de 1,80 keV para o fotopico de 1332 keV do ⁶⁰Co. O detector foi conectado a um sistema composto por um cartão ACE, modelo 916 A MCB com 8192 canais, marca EG & ORTEC, amplificador, fonte de alta tensão e microcomputador. A função do microcomputador foi 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, Rice Flour (NIES-CRM 10C) e Buffalo River Sediment (NIST-SRM 2704). Os resultados obtidos neste trabalho e os valores certificados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados obtidos para materiais de referência: Rice Flour (NIES-CRM 10C)⁽³⁾ e Buffalo River Sediment (NIST-SRM 2704)⁽⁴⁾

Elemento	concentração unidade	n° de determinações	média + DP presente trabalho	Valor publicado
Ca (a)	µg/g	3	87±5	95
Cl (a)	µg/g	6	232±2	230
Cu (a)	µg/g	3	4,3±1,4	4,1
K (a)	µg/g	4	3130±289	2750
Mg (a)	µg/g	4	1309±121	1250
Mn (a)	µg/g	5	40±5	40,1
Na (a)	µg/g	5	16±5	14
Ti (b)	%	4	0,424±0,05	0,457±0,018
V (b)	µg/g	4	82±5	95

(a) Rice Flour (NIES-CRM 10C)⁽³⁾

(b) Buffalo River Sediment (NIST-SRM 2704)⁽⁴⁾

As concentrações dos elementos Ca, Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ti e V obtidas para as amostras de subprodutos analisadas são apresentadas na Tabela 2. Cada resultado representa a média de 4 ou 5 determinações acompanhado do desvio padrão. O Ti e o V não foram possíveis de serem determinados em algumas amostras, nas condições experimentais estabelecidas. Nestes casos, são indicados na Tabela 2 que a concentração é menor que o limite de detecção, para aquele

elemento na amostra. Este limite foi calculado de acordo com a literatura⁽⁵⁾ 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.

Tabela 2 - Resultados das análises dos subprodutos da agroindústria, em µg/g.

	Ca	Cl	Cu	K	Mg	Mn	Na	Ti	V
bag. laranja	2423±146	207±1	3,8±0,8	17123±879	917±66	4,8±0,1	10,0±0,5	< 7	0,04±0,01
casca arroz	136±17	597±79	< 11	3558±693	102±35	439±0,	26±4	< 42	< 0,16
far trigo	927±28	546±40	168±9	14984±544	5855±125	133±2	49±3	< 192	11±1
soja moida	2991±370	87±3	19±2	32789±3070	2981±547	47±6	13,6±0,8	89±14	0,90±0,04
arroz cru	251±84	194±9	< 29	10856±949	5093±522	123±21	172±9	1629±320	5,4±0,7
milho	62±8	620±81	1,14±0,08	4975±153	1008±20	5,6±0,1	4,1±0,4	< 6	0,04±0,00
malte+cevada	1039±77	1401±25	< 63	8883±725	1250±27	32±2	138±9	< 29	0,41±0,01
sorgo	298±33	857±56	2,1±0,5	3852±21	983±18	17±1	6,3±0,1	23±3	0,16±0,01
refinazil	283±31	3109±304	< 10	21166±182	6235±663	32±3	221±23	36±9	4,3±0,8
res. cevada	2889±528	141±25	9,6±0,3	891±125	< 72	45±6	72±2	< 32	0,24±0,03
protenose	14±7	518±33	15±2	1638±87	264±19	3,8±0,1	14±1	35±2	5,6±0,2
penas/ visceras	9605±258	2978±81	45±6	4510±147	868±176	26±4	2412±141	< 24	0,48±0,05
far. carne	147953±10	3231±21	< 54	2139±66	2587±90	4,9±0,4	7376±52	< 92	< 1
far. algodão	1413±153	478±27	9±2	18315±204	4207±733	20±4	30±3	20±4	0,061±0,0
far. soja	2185±127	52±14	13±1	27628±240	3306±191	36±3	3,9±0,7	23±3	0,37±0,09
canola	6184±334	588±82	5,4±0,8	16529±975	5717±314	72±6	125±17	35±2	0,50±0,08

CONCLUSÃO

Sabe-se que muitos dos subprodutos analisados são bastante utilizados na alimentação animal com resultados positivos em termos de produtividade. Dos elementos determinados no presente trabalho, com exceção do Ti, todos são comprovadamente essenciais ao metabolismo animal.

Verifica-se grande variação nas concentrações dos elementos entre os subprodutos analisados, o que é esperado porque o teor mineral desses materiais são basicamente determinados pela espécie de planta de onde foram originados, tipo de solo onde a planta foi cultivada e aos tratamentos a que foram submetidos até serem considerados subprodutos da agroindústria. Porém, em todos os casos, as concentrações desses elementos estão longe do nível considerado tóxico para os animais domésticos segundo a literatura⁽⁶⁾.

Os resultados do presente trabalho mostram que o método de análise 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 40 minutos para análise dos 9 elementos. Sendo assim, este método torna-se um bom instrumento para a área de nutrição animal, quando se necessita conhecer a concentração dos elementos Ca, Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ti e V em subprodutos da agroindústria utilizados para alimentação animal.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido da CNPq, FAPESP e EMBRAPA.

REFERÊNCIAS

- 1) Mannan, A ; Waheed, S.; Qureshi, I. H. Concentration and distribution of toxic elements in rice and husk. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 140 (1) 91-102,30 ref, 1990.

2) Al-Jobori, S. M.; Itawi, R. K.; Saad, A; Ali, K.E. **Determination of major, minor and trace elements in Iraqi vegetable samples by INAA.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 159 (1) 29-36, 8ref, 1992.

3) Cortes Toro, E.; Parr, R. M.; Clements, S.A . Biological and environmental reference materials for trace elements, nuclides and organic microcontaminants. IAEA/RL/128 (rev1), 39-40, Vienna, 1990.

4) Reed, W. P. National Institute of Standards & Technology. Certificate of Analysis, Standard Reference Material 2704, Buffalo River Sediment. pg. 2-3, 1990.

Deith, I. H.; Crummet, W.; Reegan Jr; Libby, R.A ; Taylor, J.K.; Wentler, G. Principles of Environmental Analysis. . Anal. Chem., 55, 2210-2218, 1983.

Cavalheiro, A C. L.; Trindade, D. S. Os minerais para bovinos e ovinos criados em pastejo. Boletim Informativo da Fundação Banco do Brasil, Porto Alegre, p. 54-57, 1992