

APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS INORGÂNICOS EM SUBPRODUTOS DA SOJA, ALGODÃO, MILHO, TRIGO, SORGO E ARROZ

Carla M. Teruya*, Maria José A. Armelin*, José Cleto Silva Filho**, Aliomar G. Silva***

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Divisão de Radioquímica
Caixa Postal 01149
05422-970, São Paulo, SP, Brasil.

**CENA – Ciências Animais
Caixa Postal 96
13418-260, Piracicaba, SP, Brasil

***EMBRAPA – Centro de Pesquisa de Pecuária do Sudeste
Caixa Postal 339
13560-970, São Carlos, SP, Brasil

RESUMO

No presente trabalho a análise por ativação com nêutrons instrumental foi aplicada para determinar a concentração de alguns elementos essenciais e tóxicos em seis diferentes subprodutos da agroindústria utilizados para alimentação animal. A precisão e exatidão do método foram avaliadas através da análise de materiais de referência. Em geral, a precisão do método foi menor do que 10% e a exatidão ficou em torno de 5%.

Palavras-Chave: Análise por ativação com nêutrons, subprodutos da agroindústria, nutrição animal, minerais.

I. INTRODUÇÃO

Os subprodutos do beneficiamento dos grãos de cereais e os resíduos das culturas são boas fontes de alimentos, freqüentemente empregados para a alimentação de ruminantes, principalmente na época seca do ano, quando os pastos naturais ou cultivados se apresentam escassos. Esses animais são capazes de transformar estes subprodutos em carne e leite, a custos razoavelmente baixos.

Os subprodutos, sendo disponíveis em todos os períodos do ano, são utilizados como suplemento em diversas condições de alimentação. Dentre os alimentos mais empregados, destacam-se os produtos derivados da cultura da soja, algodão, milho, trigo, sorgo e arroz.

Pela grande utilização desses subprodutos na alimentação animal, faz-se necessário o conhecimento do teor dos elementos inorgânicos nestes alimentos, pois muitos deles participam de importantes funções metabólicas no organismo animal, enquanto que outros

podem ter ação tóxica para o animal ou mesmo para o homem, através da cadeia alimentar.

O conhecimento da concentração dos elementos essenciais nos subprodutos é importante, também para fazer uma seleção e combinação criteriosa dos subprodutos disponíveis para alimentação, com a finalidade de proporcionar os nutrientes necessários para os animais em seus processos produtivos.

Os minerais apresentados como essenciais para os animais estão divididos em 2 grupos: macrominerais (Ca, P, Na, Cl, K, Mg e S) e elementos-traço (Co, Cu, I, Fe, Mn, Mo, Se e Zn). Muitos elementos como o F, Cr, Si, V, As, Ni, Pb e Sn, têm sido apresentados como essenciais para uma ou mais espécies de animais. Embora, normalmente, estes elementos não sejam considerados importantes na alimentação do gado leiteiro.

No organismo animal, são encontrados ainda outros elementos que não são considerados como essenciais e, muitas vezes, refletem a contaminação do ambiente. Nesse

grupo de minerais, encontram-se: Au, Ag, Al, Hg, Sb e outros.

O presente trabalho tem por objetivo apresentar o método de análise por ativação com nêutrons instrumental para determinar os elementos essenciais e/ou tóxicos presentes em seis amostras de subprodutos da soja, algodão, trigo, milho, sorgo e arroz. A análise por ativação com nêutrons é uma técnica de capacidade multielementar[1,2], e tem alta sensibilidade para a determinação de muitos elementos.

O método permitiu a determinação dos seguintes elementos: As, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Th, U, V, Zn nas amostras de subprodutos. A exatidão e a precisão do método para a análise desses elementos foram avaliadas por meio de análises de materiais de referência.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Coleta e Preparação da Amostra: As amostras foram coletadas nos respectivos locais de produção. Algumas já estavam com a granulometria adequada (> 80 mesh). Amostras na forma de grãos passaram por um processo de moagem, utilizando-se um multiprocessador de uso doméstico, com um copo de polietileno e adaptado com lâminas de titânio. Todas as partes metálicas (como parafusos) foram revestidas com teflon.

Preparação de Padrões: Os padrões foram preparados a partir de soluções obtidas pela dissolução dos elementos ou de seus compostos espectroscopicamente puros. Aliquotas de 25, 50 ou 100 μL , dependendo da concentração dessas soluções, foram pipetadas em papel de filtro Whatman n^o 41, de aproximadamente 1 cm^2 de área. Depois de seco, o papel de filtro foi dobrado e introduzido em envelope de plástico, previamente tratado, que posteriormente foi selado. Os padrões apresentavam as seguintes massas: As (7,6 μg), Br (10,625 μg), Ca (1734,5 μg), Cd (47,325 μg), Cl (252,125 μg), Co (1,115 μg), Cr (2,52 μg), Cu (52,85 μg), Eu (2,2 μg), Fe (181 μg), Hg (1,00 μg), K (999,7 μg), La (2,55 μg), Mg (826,5 μg), Mn (3,24 μg), Mo (50,115 μg), Na (163,475 μg), Rb (9,925 μg), Sc (0,25 μg), Se (9,94 μg), Ta (9,52 μg), U (9,97 μg), V(26,225 μg) e Zn (25,17 μg).

Irradiação e Medida da Radiação Gama.

Determinação de Ca, Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na e V. Cada amostra e padrões foram embalados e acondicionados em recipiente de nylon para irradiação no reator nuclear IEA-R1. O envio e o retorno do recipiente de irradiação foram feitos por meio de um sistema pneumático. No reator, amostras e padrões foram submetidos a um fluxo de nêutrons térmicos de $4,25 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, por um período de 4 minutos.

Após a irradiação, transferiu-se, rapidamente, amostra e padrões para plaquetas de aço inoxidável adequadas para medida da radiação gama. O espectro da radiação gama das amostras foi medido duas vezes. Na

primeira vez, a amostra foi medida por 4 minutos, após um tempo de resfriamento de 2 minutos, para detecção dos fotopicos correspondentes aos seguintes radionuclídeos: ⁴⁹Ca em 3083 keV; ⁶⁶Cu em 1039 keV; ²⁷Mg em 1013keV e ⁵²V em 1434 keV. A segunda contagem da amostra foi feita depois de um tempo de resfriamento de 90 minutos, para a detecção dos fotopicos correspondentes à radiação gama emitido pelo ⁴²K em 1525keV, ⁵⁶Mn em 846 keV e ²⁴Na em 1368 keV.

Determinação de As, Br, Cd, Co, Cr, Eu, Fe, Hg, La, Mo, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, U e Zn. Para garantir o mesmo fluxo de nêutrons incidentes para amostra e padrões, cada um foi envolvido em folha de alumínio. Esse pacote foi colocado dentro de um recipiente de alumínio para irradiação. A irradiação foi feita sob fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, durante 8 horas.

Após cerca de 3 dias de resfriamento, cada amostra e cada padrão foram transferidos para plaquetas de aço inoxidável para contagem. Neste caso, as amostras foram contadas por aproximadamente 3 horas, para as medidas dos seguintes radionuclídeos: ⁷⁶As (559 keV), ⁸²Br (775keV), ¹¹⁵Cd (336 keV), ¹⁹⁷Hg (279 keV), ¹⁴⁰La (1596 keV), ⁹⁹Mo (140 keV), ¹²²Sb (564 keV) e ²³⁹Np (277 keV).

Uma segunda contagem das amostras, durante cerca de 8 horas, foi feita com, no mínimo, 10 dias de resfriamento, para medida dos fotopicos correspondentes ao radionuclídeos: ⁶⁰Co (1332keV), ⁵¹Cr (320 keV), ¹⁵²Eu (1406 keV), ⁵⁹Fe (1098 keV), ²⁰³Hg (279 keV), ⁸⁶Rb (1076 keV), ⁴⁶Sc (889 keV), ⁷⁵Se 264 (keV), ¹⁸²Ta (1221 keV), ²³³Pa (311 keV) e ⁶⁵Zn (1115 keV).

As medidas da radiação gama foram feitas num detector de Ge hiperpuro da EG & ORTEC POP TOP, modelo 20190 P, com resolução de 0,80 keV, para o fotopico de 122 keV do ⁵⁷Co, e 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.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A precisão e a exatidão do método de análise por ativação com nêutrons instrumental foram avaliadas por meio da análise dos materiais de referência: Rice Flour[3] e Buffalo River Sediment[4]. As concentrações médias dos elementos, obtidas a partir de 4 determinações de cada elemento nos materiais de referência, apresentaram desvio padrão relativo variando de 1 a 19%. Uma concordância em torno de 5% foi verificada, para a maioria dos elementos, quando se compararam as concentrações médias obtidas com os valores de concentração certificados[3,4].

Na TABELA 1, são apresentadas as concentrações dos elementos nos subprodutos analisados; os resultados são médias de 4 determinações, acompanhadas do desvio-padrão. Foi apresentado o limite de detecção ($< \text{LD}$) para

os elementos em que não foi possível a sua determinação. O limite de detecção foi calculado segundo 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 1 Resultados das Análises dos Subprodutos

Elemento	Farelo de soja	Farelo de algodão	Farelo de milho	Farinha de Trigo	Sorgo	Casca arroz
As (µg/kg)	< 3	12±2	28±1	37±4	4,3±0,1	252±14
Br (mg/kg)	4,0±0,3	6,1±0,4	3,4±0,4	3,9±0,9	1,0±0,2	29±2
Ca (mg/kg)	2185±127	1474±80	62±6	927±28	259±45	678±52
Cd (mg/kg)	< 0,1	< 2,0	< 0,1	< 0,3	< 0,2	< 0,2
Cl (mg/kg)	52±14	478±27	597±70	546±40	856±56	597±78
Co (µg/kg)	197±12	227±17	41±5	161±29	41±4	554±12
Cr (µg/kg)	398±59	150±38	50±3	124±40	2224±145	293±75
Cu (mg/kg)	13±1	8,8±1,9	1,4±0,4	168±9	2,7±0,8	< 11
Eu (µg/kg)	1,4±0,3	2,3±0,1	1,0±0,4	2,2±0,2	2,1±0,5	0,58±0,04
Fe (mg/kg)	157±13	108±10	22±1	179±14	58±3	31±4
Hg (µg/kg)	186±13	144±30	90±4	134±33	118±32	91±14
K (mg/kg)	27628±2427	18315±2047	3860±756	14984±544	3801±169	2749±69
La (µg/kg)	34±3	35±3	7±1	52±8	19±3	11±3
Mg (mg/kg)	3306±291	4207±734	804±36	5855±125	1000±56	377±9
Mn (mg/kg)	36±3	23±4	5,6±0,2	133±2	17±1	439±51
Mo (mg/kg)	2,6±0,3	0,59±0,04	0,74±0,21	1,67±0,04	0,38±0,05	0,31±0,06
Na (mg/kg)	5,1±1,8	30±3	4,4±0,5	49±2	6,2±0,3	26±4
Rb (mg/kg)	27±1	25±2	6,9±1,3	9,0±0,5	7,4±0,8	25±2
Sb (µg/kg)	6,4±1,8	5,5±1,4	7,5±0,6	6,6±0,4	6,1±1,3	1,36±0,46
Sc (µg/kg)	11,9±0,1	10±2	2,8±0,1	23±3	12±2	1,8±0,1
Se (µg/kg)	< 0,2	200±1	59±2	175±24	57±1	21±2
Ta (µg/kg)	< 7,6	< 2,9	7,8±0,4	< 7,4	11±1	0,34±0,20
Th (µg/kg)	7,0±1,2	8,6±2,1	18±5	9,5±0,1	3,0±0,8	3,1±0,6
U (µg/kg)	247±4	38±1	22±1	< 16	20±3	23±1
V (µg/kg)	366±97	53±13	39±2	10±1	16±2	< 16
Zn (mg/kg)	45±3	45±3	19±2	78±2	7,8±0,3	12±2

IV. CONCLUSÃO

As concentrações dos elementos Cd, As e Hg não ultrapassaram o nível máximo tolerável para esses elementos na ração do gado leiteiro, segundo a literatura[6], que é: 0,5; 50 e 2 mg/kg de ração, respectivamente. Isto mostra que o método de análise por ativação pode ser aplicado para monitorar o nível de concentração desses elementos, nos subprodutos da agroindústria usados na alimentação animal.

Por ser um método não destrutivo e, com isso exigir o mínimo de manipulação da amostra, o método instrumental apresenta a vantagem de permitir a determinação dos elementos Ca, Cl, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Se, V e Zn, considerados essenciais[7] para

o metabolismo animal, com probabilidade praticamente nula de contaminação da amostra.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e à EMBRAPA.

REFERÊNCIAS

- [1] Demelj, M.; Stibilj, V.; Byrne, A R.; Benedik, L.; Slejkovec, Z.; Jacimovic, R. **Applicability of Neutron Activation Analysis (NAA) in Quantitative Determination of Some Essential and Toxic Trace**

Elements in Food Articles. Zeitschrift-fluer-Lebensmittel-Untersuchung; 202 (6) 447-450, 17 ref, 1996.

- [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] Amiel, S. **Nondestructive Activation Analysis.** Nuclear Chemistry Department, Israel Atomic energy Comission, Soreq Nuclear Research Center, Yavne 70600, Israel- 1981.
- [4] Reed, W. P. National Institute of Standards & Technology. **Certificate of Analysis**, Standard Reference Material 2704, Buffalo River Sediment. pg. 2-3,1990.
- [5] Keith, L. H.; Crummet, W.; Deegon Jr,J.; Libby, R.A.; Taylor, J.K.; Wentler, G. **Principles of Environmental Analysis.** Anal. Chem., 55,2210-2218, 1983.
- [6] **Nutrient Requirements of Beef Cattle** – National Research Council – Sixth Revised Edition – 1989.
- [7] Underwood, E. J. **Los Minerales en la Nutrición del Ganado.** 2^a edición, Acribia, Zaragoza-Espanha,1981.

ABSTRACT

In the present paper the instrumental neutron activation analysis was applied to determine some essential and toxic elements in six agroindustrial by-products utilized to feed animal. The accuracy of the method was evaluated by means of reference material analysis. In general, the precision of the method was lower than 10% and the accuracy near to 5%.