

**UTILIZAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA
NÃO DESTRUTIVA PARA DETERMINAÇÃO DE ALGUNS
ELEMENTOS EM FOLHAS DE FEJÓEIROS
(*Phaseolus vulgaris* L.) TRATADOS COM HERBICIDAS.**

ELIAS AYRES GUIDETTI ZAGATTO

Engenheiro Agrônomo

Dissertação apresentada à Escola Superior
de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Uni-
versidade de São Paulo, para obtenção do
título de Mestre

DR. EPAMINONDAS SANSÍGOLO DE BARROS FERRAZ

Orientador

PIRACICABA

São Paulo

Brasil

1974

À memória de meu pai, à minha mãe

e à Cecilia

ofereço

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, de uma forma ou outra, me auxiliaram neste trabalho, e especialmente:

- ao prof. Fausto de Lima, Chefe da Divisão de Radioquímica do IEA, pela permissão da realização desta pesquisa nos laboratórios sob sua responsabilidade e pela supervisão científica.
- ao eng^o agr^o Virgilio Franco do Nascimento Filho, pela valiosa colaboração técnica e científica.
- aos eng^{os} agr^{os} Robert Deuber e Reynaldo Forster, pelo fornecimento do material a ser estudado.
- aos profs. Rômulo Ribeiro Pieroni e Ruy Ribeiro Franco respectivamente, Superintendente e Chefe da Divisão de Ensino do IEA, que permitiram a realização do estágio do qual resultou este trabalho.
- ao prof. Admar Cervellini, Diretor do CENA, pelas oportunidades oferecidas.
- à CNEN, pelo financiamento desta pesquisa.
- à Janete L.B. de Moura, bibliotecária chefe do CENA, - à Cassilda Piazzentin, pela colaboração quando da redação e datilografia deste trabalho, ao Benedito Merculano Davanzo e Edivaldo Ivo Galesi pela impressão.
- ao Prof. Epaminondas Sansígolo de Barros Ferraz, pela orientação recebida.

Í N D I C E

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Análise por ativação neutrônica não destrutiva aplicada a tecidos vegetais	3
2.2. Absorção de alguns nutrientes influenciada por herbicidas.....	6
3. TEORIA DO MÉTODO	8
3.1. Generalidades	8
3.2. Bases teóricas	8
3.3. Erros envolvidos	11
4. MATERIAL E MÉTODO	13
4.1. Amostras	13
4.1.1. Coleta e preparo	13
4.1.2. Massa utilizada para irradiação	14
4.2. Irradiações	14
4.2.1. Sistema de irradiação	14
4.2.2. Recipiente de irradiação	16
4.2.2.1. Irradiações de duração inferior a 30 minutos	16
4.2.2.2. Irradiações de 8 horas	17
4.2.3. Montagem para irradiação	17
4.3. Contagens	17
4.3.1. Sistema contador	17
4.3.2. Geometria de contagem	18
4.3.3. Calibração	20
4.3.4. Compensações devidas ao tempo morto do espectrômetro.....	21

4.3.5. Programa de computação	21
4.3.5.1. Descrição	21
4.3.5.2. Operação	23
4.3.6. Tempos de esfriamento e de contagem utiliza- dos	23
4.3.7. Canais utilizados	24
4.4. Preliminares	24
4.4.1. Preparo de padrões e fluxômetros	24
4.4.2. Irradiações de padrões e fluxômetros	25
4.4.2.1. Fluxômetros	25
4.4.2.2. Padrões	26
4.4.3. Irradiações de amostras isoladas	27
4.4.3.1. Obtenção de espectros	27
4.4.3.2. Determinação de meias vidas físi- cas	27
4.4.3.3. Utilização da energia de 846,9 keV para análise do manganês	29
4.4.3.4. Determinação do tempo de irradia- ção para análise simultânea de Mn, Cl e K	30
4.4.4. Irradiações de amostras acompanhadas de pa- drões	30
4.5. Cálculos	31
4.5.1. Procedimento	31
4.5.2. Interferências nucleares	32
4.5.3. Correção do decaimento durante a contagem..	33
4.5.4. Valores CPM/ μ g e eficiência do processo de análise	34

4.5.5. Determinação das porcentagens de atividades de saturação	36
4.6. Análises e avaliações	36
4.6.1. Discussão dos espectros	36
4.6.2. Análises realizadas	37
4.6.3. Precisão das análises	37
4.6.4. Efeitos dos herbicidas	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. Amostras	39
5.1.1. Processamento	39
5.1.2. Massa utilizada nas irradiações	39
5.2. Irradiações	40
5.3. Contagens	41
5.3.1. Geometria de contagem	41
5.3.2. Calibração	42
5.4. Procedimento	44
5.4.1. Irradiações de fluxômetros	44
5.4.2. Irradiações de padrões	47
5.4.3. Irradiações de amostras isoladas	50
5.4.3.1. Determinação de meias vidas físicas	50
5.4.3.2. Utilização da energia de radiação de 846,9 keV para a análise do Mn.	53
5.4.3.3. Escolha do tempo de irradiação para análise simultânea de Cl, Mn e K	54

5.5. Valores CPM/ μg e eficiência do processo de análise	54
5.6. Análises e avaliações	57
5.6.1. Discussão dos espectros	57
5.6.1.1. Espectro relativo à tabela X e figura 1	57
5.6.1.2. Espectro relativo à tabela XI e figura 2	57
5.6.1.3. Espectro relativo à tabela XII e figura 3	58
5.6.2. Precisão das análises	62
5.6.3. Análises de variância	64
6. CONCLUSÕES	67
7. RESUMO	69
8. SUMMARY	70
9. BIBLIOGRAFIA	74

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA I - Tratamentos e dosagens	13
TABELA II - Dados relativos a algumas reações nucleares <u>o</u> corridas durante a irradiação	35
TABELA III - Eficiências relativas entre diversas pratelei <u>ra</u> ras	41
TABELA IV - Dados para calibração do espectrômetro	43
TABELA V - Determinação dos valores de k para os fluxô <u>me</u> tros	46
TABELA VI - Padrões utilizados	47
TABELA VII - Dados referentes à análise de padrões	48
TABELA VIII - Identificação de alguns picos presentes nos espectros obtidos	51
TABELA IX - Valores CPM/ μ g relativos aos elementos anali- sados	55
TABELA X - Espectro 1	59
TABELA XI - Espectro 2	60
TABELA XII - Espectro 3	61
TABELA XIII - Precisão das análises	62

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Espectro 1, relativo à tabela X	71
Figura 2 - Espectro 2, relativo à tabela XI	72
Figura 3 - Espectro 3, relativo à tabela XII	73

1. INTRODUÇÃO

O método da análise por ativação é, sem dúvida, um dos exemplos mais significativos do uso da energia nuclear para fins pacíficos.

Como é evidenciado pela revisão bibliográfica realizada pelo National Bureau of Standards (1969), o número de trabalhos publicados neste campo e suas implicações, está duplicando a cada três anos, em virtude das inúmeras peculiaridades favoráveis que esta técnica de análise apresenta, entre estas, a possibilidade de determinação analítica não destrutiva e simultânea de vários elementos. Estudos que envolvem determinações de elementos em vegetais tem mostrado que análises por ativação neutrônica, não destrutivas, são extremamente vantajosas em muitos casos. Desde que o Brasil conta atualmente com equipamento capaz de realizar tais análises e considerando as vantagens do emprego da análise por ativação em material de origem vegetal e a sua crescente utilização, cogitou-se da realização deste trabalho.

Nesta pesquisa foram avaliadas as diversas condições para análise não destrutiva de Al, Cl, Mn, K e Na em folhas de feijão. Características analíticas de cada determinação, possibilidades de determinações simultâneas e viabilidade de análises de outros elementos por esta mesma técnica foram estudadas.

A escolha do material a ser analisado se prendeu ao fato de existirem poucos dados referentes à sua composição elementar não obstante ser a cultura do feijão, de enorme importância para o país. Os elementos acima foram escolhidos porque, além de apresentarem boas características para serem submetidos a este tipo de análise, são de grande importância agrícola.

Procurou-se com este trabalho, principalmente, o desenvolvimento de uma metodologia ainda nova em nosso meio científico-agronômico. Todas as técnicas que envolvem o preparo das amostras

vegetais e seus respectivos comparadores, irradiação, detecção e interpretação de dados foram estudadas com detalhes, considerando-se que a análise por ativação neutrônica terá, num futuro próximo, grande importância em pesquisas agrícolas, graças às amplas possibilidades que oferece. Toda a experiência conseguida nesse trabalho pioneiro poderá ser de grande utilidade para a orientação de pesquisas futuras.

Como aplicação desta técnica, foi verificada a influência ou não do emprego de alguns herbicidas no teor daqueles elementos em folhas de feijão. Os resultados são simplesmente apresentados, porém não discutidos, podendo, entretanto, virem a se tornar dados úteis a serem aproveitados em estudos de fisiologia vegetal.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Análise por ativação neutrônica não destrutiva aplicada a tecidos vegetais.

A técnica de análise por ativação resultou, segundo EHMANN, (1970) do trabalho pioneiro realizado por HEVESY e LEVY (1936) que estudaram reações de neutrons com terras raras. Esta técnica, porém, só foi largamente utilizada após 1950, quando começou um período de crescimento rápido no número de publicações, principalmente em campos relacionados à metalurgia, à medicina, à gequímica.

Segundo BOWEN (1967), a primeira aplicação agrônômica da análise por ativação é atribuída a SMALES e PATE (1952), que dosaram As em grãos de Vicia faba L.. Esta determinação foi, entretanto destrutiva, desde que, após a irradiação foi incorporada à amostra uma quantidade de As, sendo posteriormente realizada uma separação radioquímica desse elemento, a fim de se proceder à determinação quantitativa do mesmo a partir da detecção do ⁷⁷As com tubo GM.

As primeiras análises foram, em sua maioria, destrutivas visto que os detectores de radiação utilizados, principalmente contadores GM e cristais cintiladores de NaI(Tl), em geral não eram adequados para análises não-destrutivas e as técnicas de medidas de radiações ainda eram precárias. Assim, BOWEN (1959), na determinação de Ga e Mo em tomate, procedeu à separação radioquímica daqueles elementos após a irradiação, a fim de que os radioisótopos a serem analisados pudessem ser isoladamente detectados com auxílio de um contador Geiger Müller de janela.

Com a evolução das técnicas de medidas de radiações desenvida principalmente, à ampliação do número de canais nos circuitos analisadores dos gama-espectrômetros, à utilização de circuitos de

coincidência e anticoincidência nos gama-espectrômetros e ao aparecimento dos detectores de estado sólido, com capacidade de resolução aproximadamente 25 vezes maior do que aquela dos detectores de cintilação, puderam ser realizadas com mais frequência análises por ativação neutrônica não destrutivas. Assim BORG et alii (1961) determinaram Mn em material biológico contendo alto teor de Na, não destrutivamente, com emprego de cristal cintilador de NaI(Tl) e circuitos de coincidência.

As potencialidades da técnica de análise por ativação neutrônica multielementar e não destrutiva podem ser sumarizadas ao se verificar o trabalho de FILBY et alii (1970) que, empregando um detector de Ge (Li) e fluxo de $8 \cdot 10^{12}$ neutron/cm².seg., determinaram simultaneamente 32 elementos em rochas.

Atualmente, pensa-se em aplicações da análise por ativação rotineira de elementos, mesmo quando estes se apresentam em altas porcentagens na amostra, como indica LIMA (1968) ao descrever a determinação de Ca em calcários, nos quais a ocorrência é acima de 10%. Isto está levando a indústria nuclear à construção de pequenos reatores de alto fluxo, geradores de neutrons, aceleradores de partículas e à fabricação de fontes isotópicas de neutrons com maiores atividades, tornando o método da análise por ativação (neutrônica, principalmente) competitivo com outros métodos analíticos tendo em vista que é caracterizado pela rapidez e exatidão, podendo ainda, ser empregado para análises multielementares, simultâneas não destrutivas, bem como análises de composição isotópicas.

Apesar de suas características, são relativamente poucos os trabalhos utilizando o método não destrutivo da análise por ativação no campo agrônômico, quando da determinação de elementos em plantas, água, solo, fertilizantes, amostras de origem animal, resíduos de pesticidas, etc., Isto talvez porque existe um conceito um tanto errôneo de que, para a realização destes trabalhos, haja a necessidade de se utilizar reatores nucleares de alta potência

(quando não fontes caras de projéteis) e que a análise por ativação deva ser aplicada somente quando o elemento em estudo ocorrer em quantidades traço na amostra.

Entretanto, as possibilidades de utilização da análise por ativação neutrônica não destrutiva em plantas são boas, desde que os tecidos vegetais são constituídos principalmente por C, H, O e N, que pouco interferem na análise de outros elementos.

Assim, alguns dos principais trabalhos que utilizaram, com sucesso, a análise por ativação neutrônica não destrutiva, em tecidos vegetais, podem ser comentados;

- CASTRO e SCHMITT (1962) determinaram Br, Cl, Mn e Na em frutas cítricas.
- BUCHANAN e GUINN (1963) salientaram Cl, Br, Na, Mn, K, Cu, Al, Sb, V e Se como elementos de boas características para serem analisados por este método, quando presentes em tecidos vegetais.
- FOURCY et al (1966) determinaram Mn e Cu em plantas vitícolas. Erros analíticos de 4% e 2,2% foram encontrados quando as concentrações dos elementos eram, respectivamente, 62,66 ppm e 465 ppm.
- FOURCY et al (1967) determinaram os teores de K e Mn em raízes, folhas, colmos, cotilédones e sementes de amendoim, com erros analíticos inferiores a 3%.
- DIECKERT et al (1967) dosaram Mn e K em diversos materiais de origem vegetal, verificando que os resultados das análises estavam em concordância com aqueles obtidos por outros métodos de análise.
- WAINERDI e MENON (1967), empregando neutrons rápidos e térmicos, analisaram 18 elementos em folhas de couve.
- GIRARDI et al (1967) determinaram o teor de Br em amostras de solos e plantas.

- BOWEN (1967) citou vários pesquisadores que afirmavam serem boas as condições de análise por ativação não destrutiva em materiais vegetais, com utilização de reator, dos elementos Cu, K, Na, Mn, Cl e Br. O autor mencionou ainda, Ca, Fe, Se e Zn.
- FOURCY (1967) comentou as vantagens da utilização desta técnica quando da análise de Cl, Br, Mn, Na, K e Cu.
- HALLER et al (1968) determinaram simultaneamente Mn, Cu, Na, As, Br, P, Rb, Cr, Fe, Hg, Se, Cs e Co em tecidos vegetais.
- GEISMAN et al (1969) dosaram As em solos e tomateiros tratados com arsenito de sódio.
- BLOTCKY et al (1973) indicaram um ótimo procedimento para determinação de Se em vegetais, utilizando radiações do ^{77m}Se para a análise.

No Brasil, a análise por ativação já foi utilizada para determinação de Hg em tomates, visando estudar o problema de contaminação pelo emprego inadequado de pesticidas mercuriais (SILVA-1970). Tratou-se entretanto, de análise destrutiva.

Até o momento, a literatura científica nacional não menciona qualquer trabalho de análise por ativação neutrônica não destrutiva em plantas.

2.2. Absorção de alguns nutrientes influenciada por herbicidas.

Em 1965, RIES e GAST constataram que a adição de simazina ao milho levava a um aumento no teor de N neste vegetal, sendo que este efeito era bastante modificado por condições climáticas. Os autores verificaram, também que as plantas utilizavam mais eficientemente os nitratos quando em presença de níveis baixos de simazina.

FRENEY, (1965) verificou que a utilização de baixos ní-

veis de simazina em milho fazia com que as plantas apresentassem maior crescimento e absorção de nutrientes.

Igualmente, WIEDMAN e APPLEBY (1972) verificaram que diversos herbicidas aplicados a baixos níveis estimulavam o crescimento de plantas.

HAAG e BLANCO (1972) afirmaram que KURAMOTO et al (1968) observaram que o tratamento de plantas de café com diuron resultava em um aumento no crescimento e teor de nutrientes em plantas, sendo que a utilização de níveis mais altos deste herbicida colaborava para inibir o crescimento das plantas.

O emprego de herbicidas pode levar, também a um acúmulo de resíduos nas plantas, como constataram McKONE et al (1971) ao verificar o acúmulo de ácido benzóico e metabólitos em frutas de groselha tratados com clortiamida e diclobenil.

3. TEORIA DO MÉTODO

3.1. Generalidades.

Análise por ativação é um termo geral que envolve um grupo de técnicas utilizadas para análises elementares qualitativas e quantitativas, bem como determinações de relações isotópicas, cujos princípios são baseados ou na medida de propriedades de radiações gama ou partículas resultantes prontamente de reações nucleares induzidas em núcleos estáveis, ou na medida de propriedades das radiações emitidas pelos produtos daquelas reações.

Nestas considerações, serão abordadas apenas análises baseadas na medida de radiações gama emitidas por radioisótopos formados na irradiação de elementos estáveis por neutrons. Tais análises são denominadas análises por ativação neutrônica.

Dados numéricos que indicam as potencialidades desta técnica (bem como comparações entre as diversas técnicas de análise) não serão citados nesta teorização desde que tais valores são variáveis com diversos fatores, entre os quais: intensidade e homogeneidade do fluxo neutrônico, características do equipamento de contagem utilizado, amostra em foco, elementos em análise.

3.2. Bases teóricas.

Quando um isótopo X é colocado sob um fluxo de neutrons térmicos, pode ocorrer a absorção de neutrons por átomos deste elemento, que se tornam radioativos por reação (n,γ). O número de átomos radioativos (N*) formados por unidade de tempo é:

$$\frac{\partial N^*}{\partial t_i} = N\sigma \phi - \lambda N^* \dots\dots\dots (3.1.)$$

sendo:

- t_i = tempo de irradiação
 N = número de átomos do isótopo X
 σ = secção de choque para a reação considerada
 ϕ = fluxo de neutrons térmicos
 λ = constante de desintegração do nuclídeo formado.

A partir da equação (3.1.), pode-se obter uma outra, aproximada, que exprime a atividade atingida pelo isótopo em formação (A), após a irradiação.

$$A = N \sigma \phi (1 - e^{-\lambda t_i}) \dots\dots\dots (3.2.)$$

Considerando o decaimento radioativo durante o tempo de esfriamento e desejando-se exprimir N em função da massa m do elemento X, chega-se à seguinte equação, que exprime a atividade de um radioisótopo formado por irradiação, a um dado instante:

$$A = \frac{N_0 m}{M} f \phi \sigma (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda \cdot t_r} \dots\dots\dots (3.3.)$$

sendo

- N_0 = número de Avogadro
 M = massa atômica do elemento X
 f = abundância isotópica do nuclídeo considerado no elemento X
 t_r = tempo de esfriamento, usualmente considerado como o tempo entre a remoção da amostra do reator e o tempo médio do período de contagem (BLOTCKY et alii - (1973)).

A possibilidade de utilização da equação (3.3.) para determinação de elementos por meio de um método absoluto, ou direto, foi considerada por GIRARDI et alii (1965), que concluíram que tal procedimento ainda não era competitivo em acuracidade com o método relativo, mesmo se utilizassem fluxos relativamente homogêneos de neutrons provenientes de geradores.

No método relativo, padrões são irradiados conjuntamente com as amostras.

Em geral, os padrões são constituídos dos mesmos elementos a serem analisados na amostra. Desta forma, se se considera os valores N_0 , M , f , σ , ϵ (eficiência absoluta de contagem) e ϕ como constantes, é válida a equação:

$$m_{Xa} = \frac{R_{oXa}}{R_{oXp}} \cdot m_{Xp} \dots\dots\dots (3.4.)$$

sendo

R_{oXa} = taxa de contagem inicial relativa ao elemento X presente na amostra.

R_{oXp} = taxa de contagem inicial relativa ao elemento X presente no padrão.

m_{Xa} = massa do elemento X na amostra.

m_{Xp} = massa do elemento X no padrão.

taxa de contagem inicial = é a taxa de contagem relativa ao tempo inicial, considerado como o instante da remoção da amostra do reator (BLOTCKY et alii-1973).

Em alguns casos, outro elemento é utilizado como padrão em análises por ativação. Tal ocorre quando a própria matriz da amostra serve como padrão, quando a amostra não pode ser irradiada conjuntamente com o padrão, ou quando se deseja análise multielementar rotineira com facilidades de computação de dados (GIRARDI et alii-1965).

Quando da utilização de outros elementos como padrão, fatores de correção devem ser empregados. Assim, na determinação de Al com utilização de fluxômetros de alumínio com impurezas de ouro homogêneamente distribuídas, deve-se estimar um valor k que rela-

cione as taxas de contagens do ^{28}Al e ^{198}Au extrapoladas para um mesmo instante. Então, o valor R_{oXp} da equação (3.4.) é substituído pelo produto do valor k pela taxa de contagem inicial do ^{198}Au . O valor m_p , neste caso, não é corrigido, desde que as impurezas presentes no fluxômetro não levam a uma discrepância significativa entre a massa de Al presente no fluxômetro e a massa do próprio fluxômetro.

3.3. Erros envolvidos.

SMALES (1957) classificou as limitações da análise por ativação neutrônica em três grupos, de acordo com a natureza das causas que as produzem: nucleares, físicas e químicas.

As limitações nucleares, também chamadas interferências nucleares, ocorrem em função da existência na amostra de outros elementos que, por meio de reações nucleares diversas, podem dar origem ao mesmo radionuclídeo base da análise. Assim, quando da análise de impurezas de Na em Mg metálico por meio da detecção do ^{24}Na formado após reação (n,γ) , deve-se levar em conta a formação do mesmo radionuclídeo a partir do Mg, após reação (n,α) . (ATALLA e LIMA - 1968).

As limitações físicas são devidas aos diversos fenômenos que influem na atividade medida do radionuclídeo principal, em virtude de:

- perturbação do fluxo neutrônico pelas amostras e comparadores;
- modificações ocorridas nas amostras e padrões pelo bombardeamento, principalmente radiólises e volatilizações.
- utilização de geometrias de irradiação e de contagem diferentes, relativamente a amostras e comparadores.
- problemas de detecção das radiações.

As limitações químicas resultam da formação de outros ra dioisótopos a partir de elementos diferentes daquele que é objeto de análise, mas que emitem radiações que interferem na detecção do nuclídeo a ser analisado. Neste caso, é imprescindível o uso de técnicas de separação químicas, o que, conseqüentemente, não permite a realização de análises não destrutivas.

Processamento analítico inadequado, contaminações, etc., não foram citados como limitações desta técnica por serem limitações gerais de Fisicoquímica Analítica. Deve-se frisar, entretanto, que sob este aspecto a análise por ativação, particularmente a não destrutiva, é extremamente vantajosa desde que o processamento das amostras é mínimo e a adição de reagentes, que poderia aumentar significativamente as quantidades dos elementos em análise, não é necessária.

4. MATERIAL E MÉTODO

4.1. Amostras.

Para condução do experimento, foram utilizadas amostras de folhas de feijoeiro, provenientes de pesquisa realizada no Instituto Agronômico de Campinas, por ROBERT DEUBER e REYNALDO FORSTER, integrante do Ensaio Nacional de Herbicidas em Feijão, 1972-1973.

Nesta, os tratamentos constaram da aplicação de cinco herbicidas em uma cultura de feijão, sob condições de campo, em solo argiloso. Como critério de escolha dos herbicidas utilizados, os referidos pesquisadores avaliaram suas características físico-químicas e sua utilização em culturas de feijoeiro no Brasil.

O delineamento estatístico foi em blocos inteiramente casualizados com seis tratamentos e cinco repetições. Os herbicidas utilizados indicados por seu nome comum (CAMARGO et alii -1972), bem como as respectivas dosagens empregadas, encontram-se na tabela I.

TABELA I - Tratamentos e dosagens.

tratamento	herbicida	Kg principio ativo/ha
1	Fluoradifen	4,00
2	EPTC	2,88
3	Nitralina	1,50
4	DCPA	8,00
5	Trifluralina	0,71
6	-	0,00

4.1.1. Coleta e preparo.

Folhas da variedade Carioca foram coletadas quan-

do as plantas estavam em início de florescimento. De cada parcela, retiraram-se seis folhas completas, de aparência sadia e com aproximadamente mesmo desenvolvimento (a terceira folha a partir do ápice de plantas ainda não apresentando flores).

As folhas foram lavadas durante dois segundos em água deionizada e, a seguir, colocadas em câmara climática sob temperatura de 33°C e umidade relativa 80% no início, decrescendo de forma a atingir 60% após seis dias. Findo este período, as amostras foram bombardeadas com 1 Mrad de radiação gama proveniente de uma fonte de ^{60}Co , sendo posteriormente, colocadas em vidros hermeticamente fechados e guardadas sob temperatura aproximada de 0°C durante 4 meses.

Tres dias antes das análises, as amostras foram trituradas em gral de ágata, até homogeneização adequada, confirmada por meio de irradiações e espectrometria gama de porções retiradas da amostra em preparo. Imediatamente antes das irradiações, as amostras tiveram sua umidade determinada.

4.1.2. Massa utilizada para irradiação.

Para as irradiações fixou-se em 40 mg a massa de amostra a ser irradiada.

4.2. Irradiações.

4.2.1. Sistema de irradiação.

Foi utilizado o reator existente no Instituto de Energia Atômica da USP, cujo fluxo térmico e, aproximadamente 5.10^{12} neutrons/cm². seg.. As amostras e padrões foram irradiadas de duas maneiras distintas.

Para irradiações de duração inferior a 30 minutos, colocou-se o material a ser irradiado no interior de um coelho plás-

tico* de forma cilíndrica, apresentando diâmetro interno de 26 mm diâmetro externo de 30 mm e geratriz de 52 mm. As tampas superior e inferior eram rosqueadas ao corpo do coelho, sendo que a tampa superior apresentava uma alça de 20 mm de diâmetro, para facilidade de manuseio. Posteriormente, o coelho era fechado e enviado para irradiação por meio de um sistema de ar comprimido. A duração da irradiação podia ser controlada manual ou automaticamente. Após a irradiação, o coelho, que demorava 15 segundos para retornar, era aberto com auxílio de pinças apropriadas. Esta forma de irradiação permitia, entretanto, o envio de apenas um coelho de cada vez.

Para irradiações de 8 horas, amostras e padrões foram colocados no interior de coelhos de alumínio, de forma cilíndrica, apresentando diâmetro interno de 13 mm., diâmetro externo de 15 mm. e geratriz de 40 mm. Tais coelhos apresentavam, igualmente, tampas rosqueadas e eram colocados no interior do reator quando este não se encontrava em operação, permanecendo sob irradiação durante todo o período em que este estava em operação, ou seja, 8 horas. Após o desligamento, do reator os coelhos eram retirados e abertos depois de um dia e meio. Esta forma de irradiação permitia o envio de diversos coelhos, simultaneamente.

Por ocasião da redação deste trabalho, o reator apresentava-se em reformas, que irão possibilitar um regime contínuo de funcionamento, a fim de que sejam possíveis irradiações de duração superiores a 8 horas, bem como irradiações por períodos mais curtos.

* O termo coelho é de uso frequente entre o pessoal que trabalha com irradiações, e provém da palavra "rabbit", de uso frequente em trabalhos escritos em língua inglesa.

4.2.2. Recipiente de irradiação

4.2.2.1. Irradiações de duração inferior a 30 minutos.

Como as amostras, processadas manualmente após a irradiação, eram constituídas de material radioativo pulverulento, e como alguns radioisótopos a serem estudados, em virtude de sua meia vida física, precisavam ser analisados logo após a irradiação, procurou-se embalar as amostras e respectivos padrões em recipientes de irradiação constituídos de material que pouco interagisse com os neutrons e que pudesse, mercê de sua baixa atividade induzida, acompanhar as amostras e padrões por ocasião das contagens. Como materiais usualmente empregados para tal fim, estão o papel de filtro e o polietileno.

A fim de se determinar qual o melhor tipo de embalagem para irradiação, neste ensaio, prepararam-se dois envelopes de dimensões 20mm x 15mm, sendo um deles de papel de filtro (Whatman 401) dobrado e o outro, de polietileno lavado segundo HALLER et alii (1968) e lacrado termicamente, a fim de minorar perdas por volatilização de elementos a serem analisados, principalmente o Cl (GIRARDI et alii-1967). No interior de cada envelope foram colocados pedaços do próprio material constituinte, coletados aleatoriamente, de forma que, ao se fecharem os envelopes, ambos apresentavam uma massa de 40 mg. Tais envelopes foram irradiados durante trinta minutos e colocados para contagem na prateleira zero (V. 4.3.2.) com t_r de 20 minutos para o envelope de polietileno e de 45 minutos para o de papel de filtro. Para se verificar a formação ou não de radioisótopos com meia vida física de poucos minutos no polietileno irradiado, um outro envelope de polietileno foi preparado conforme o anterior, irradiado por 5 minutos e colocado para contagem nas condições de prateleira zero, tempo efetivo de contagem (t_1) de 5 minutos e t_r de 6 minutos.

4.2.2.2. Irradiações de 8 horas.

Neste caso, amostras e padrões foram colocados no interior de recipientes de polietileno, preparados conforme 4.2.2.1., visto que tal material se mostrou mais favorável como recipiente de irradiação, conforme será discutido em 5.2. Por ocasião da contagem, as amostras foram retiradas dos envelopes de forma não quantitativa, sendo por isso, pesadas após a contagem. Os padrões foram também, retirados do polietileno, mas de forma quantitativa, desde que não eram pulverulentos.

4.2.3. Montagem para irradiação

Amostras e padrões (ou fluxômetros) a serem submetidos a irradiações de duração inferior a 30 minutos, foram colocados nos respectivos recipientes de irradiação. Posteriormente, cada amostra foi colocada, juntamente com seu elemento comparador, em outro envelope de polietileno, cuja função era melhorar a geometria de irradiação e proteger o material a ser irradiado contra impurezas. O conjunto foi colocado no interior do coelho, o qual foi preenchido com espuma de polietileno, cuja função foi a de fazer com que amostra e padrão permanecessem no sentido longitudinal ao do eixo do coelho.

Amostras e padrões a serem irradiados durante 8 horas foram, também, colocados no respectivo recipiente de irradiação e envolvidos por lâminas de papel-alumínio, visto que, após oito horas de irradiação, porções de polietileno soldavam-se entre si, conforme se verificou em testes preliminares. A seguir, 5 a 6 amostras, acompanhadas de padrões, foram inseridas em cada coelho.

4.3. Contagens.

4.3.1. Sistema contador.

Foi utilizado um espectrômetro gama multicanal

constituído pelas seguintes partes principais:

- Detector de Ge(Li) de 27 cm³, apresentando resolução de 2,1 keV para radiações de 1332,49 keV do ⁶⁰Co.

- Sistema Hewlett-Packard 5402A, composto de um analisador multicanal (4096 canais, modelo 5401A), um computador 2100A (8K memórias, expandíveis a 32 K) e uma teleimpressora (modelo 2752 A).

- Equipamento anexo:

Gerador de pulsos ORTEC modelo 419.

Amplificador ORTEC modelo 440A.

Fonte de tensão ORTEC modelo 446A

Impressora Hewlett-Packard modelo 5050B.

Leitora de fitas perfuradas " modelo 2748A.

Perfuradora de fitas " modelo 2895A.

4.3.2. Geometria de contagem.

Os materiais submetidos a irradiações de duração inferior a 30 minutos foram colocados em tubos de contagem, constituídos de material plástico e apresentando forma cilíndrica, com 12mm de diâmetro interno e 10 cm da altura; os tubos de contagem apresentavam fundo plano de espessura 0,2 mm, e tampa. Em seguida um chumaço de algodão de aproximadamente 2 cm³ foi colocado sobre cada material a ser detectado, e o conjunto foi compactado com auxílio de bagueta de vidro, a fim de reduzir as variações de geometria de detecção entre as diversas contagens. Posteriormente, cada tubo foi fechado e conduzido ao detector.

As amostras e padrões submetidas a irradiações de 8 horas foram colocadas em frascos de contagem de características semelhantes às dos tubos de contagem, porém com diâmetro de 30mm. Dispensou-se o uso de algodão, desde que amostras e padrões se assentaram homogêneamente no fundo dos frascos. Análogamente, os

frascos foram fechados e levados ao contador.

Uma estrutura de alumínio e acrílico foi colocada sobre o conjunto detector, de modo a permitir que amostras diversas fossem detectadas a distâncias discretamente variáveis. Esta estrutura apresentava, inferiormente, uma camada de acrílico de 7 mm de espessura e, lateralmente, ranhuras que permitiam a colocação de discos de acrílico adequados para suportar tubos de contagem, frascos de contagem, tubos de ensaio, pastilhas, etc. Os locais passíveis de colocação de materiais a serem detectados se situavam a 0,33,58,88,118 e 155 mm da camada inferior de acrílico e foram denominados, por simplicidade, de prateleiras zero,1,2,3,4 e 5, respectivamente.

No presente ensaio, foram determinadas as eficiências de contagem das diversas prateleiras, relativamente às prateleiras zero e um, desde que poderia ocorrer necessidade de utilização de prateleiras diversas, para as detecções da amostra e seu respectivo comparador. Como teste rápido e preliminar, utilizou-se uma fonte de ^{57}Co , de atividade aproximada de 0,1 uCi, fornecida pela IAEA ao IEA, contida no centro de uma pastilha de alumínio com diâmetro de 25 mm e espessura de 1,5mm, a qual foi colocada, sucessivamente, nas seis prateleiras e detectada com t_j igual a 5 minutos. As rads γ utilizadas foram as de energia 121,97 keV. A escolha desta fonte se prendeu ao fato de que, entre as fontes existentes, no laboratório, esta era a que apresentava melhores condições de detecção em todas as prateleiras. Posteriormente, um fator de conversão entre as prateleiras zero e um, nas condições reais desta análise, foi determinado, conforme metodologia descrita, em 4.4.2.2.

As amostras e padrões relativos à análise simultânea de Mn, Cl e K, foram detectadas na prateleira um, a fim de que se houvesse uma disparidade muito grande entre as atividades medidas, se dispusesse da possibilidade de aproximar ou afastar o mate

rial irradiado do detector.

As amostras e fluxômetros utilizados para análise do Al foram detectadas na prateleira zero, a fim de que a atividade induzida necessária para a análise fôsse a menor possível, tendo em vista os problemas de proteção radiológica pessoal a serem comentados em 4.4.2.1..

Finalmente, as amostras e padrões irradiados por 8 horas foram detectados na prateleira zero, em virtude de sua baixa atividade.

4.3.3. Calibração.

Utilizaram-se fontes padrão fornecidas pela AIEA ao IEA. Tais fontes foram submetidas isoladamente à contagem, sendo os espectros de radiação gama acumulados em 2048 canais. A seguir, o canal que apresentava maior contagem no pico considerado, foi correlacionado à energia respectiva, a fim de se obter, por meio de regressão linear, características da reta que relaciona canal e energia, na faixa de energia compreendida entre 59,54 keV e 1836,13 keV. As energias utilizadas, bem como o nuclídeo emissor e o canal que apresentou maior contagem constam de tabela IV.

A fim de se avaliar a possibilidade de utilização de apenas duas energias de radiação para calibração do espectrômetro, foram tomados apenas os dados referentes a 661,63 keV e 1332,49 keV (^{137}Cs e ^{60}Co), determinando-se a equação da reta que passa pelos dois pontos considerados. A seguir, esta equação foi comparada com a equação de regressão obtida anteriormente. Uma comparação estatística não pode, entretanto ser realizada, por que u-

ma das equações a ser comparada fora obtida a partir de apenas 2 pontos e o número de parâmetros variáveis era também dois.

4.3.4. Compensações devidas ao tempo morto do espectrômetro.

A dilatação do tempo real de contagem, visando descontar o tempo em que o espectrômetro não pode detectar radiações, foi feita automaticamente, por meio de circuito eletrônico presente no analisador.

Para compensar as variações de contagem devidas a distorções no espectro em virtude de superposição de pulsos ("pile up") foi utilizado um gerador de pulsos acoplado ao detector de Ge(Li), operando na frequência de 3600cps e amplitude tal a produzir um pico artificial na região mais energética do espectro a ser computado. O método de compensação empregado foi o descrito por WYTTEMBACH (1971) segundo o qual é aceita a premissa de que a variação percentual de contagens ocorrida em virtude da superposição de pulsos é a mesma, tanto para picos artificiais como para picos relativos a radioisótopos, presentes no mesmo espectro. Logo, detectando-se inicialmente apenas os pulsos do gerador, para depois detectar-se o espectro de radiação mais os pulsos artificiais, determina-se um fator que corrige todas as contagens relativas aos picos de radiação.

4.3.5. Programa de computação:

Foi utilizado um programa de computação proposto por LIMA e ATALLA (1973).

4.3.5.1. Descrição:

Este programa realiza a aferição com utilização de dois picos de características conhecidas de energia e

posição no espectro, entrando, a seguir, na situação de pausa, a fim de que outro espectro de radiação gama possa ser acumulado no analisador.

Por ocasião da análise deste, o computador localiza os picos previamente selecionados, determinando, para cada um, sua centróide em unidades de número de canal, sua energia expressa em unidades de energia, sua área líquida expressa em CPM e o respectivo desvio padrão, sem assumir que a forma do pico seja uma gaussiana.

O programa é compatível com a técnica de WITTEMBACH (1971), citada anteriormente e apresenta ainda, facultativamente o recurso de suavizar o espectro em computação, fazendo com que a contagem acumulada em cada canal após a suavização (C^*) seja uma média ponderada das contagens obtidas nesse canal (C) e as dos canais anterior (C_a) e posterior (C_p) expressa pela relação

$$C^* = \frac{C_a + 2C + C_p}{4} \dots\dots\dots(4.1.)$$

Após a análise, o programa fornece o valor t_1 e uma informação sobre o número de canais usados na computação.

Finalmente, o programa deixa a critério do operador a escolha da região espectral a ser computada e do fator de sensibilidade (KEMPER e van KENPEN-1970) a ser empregado. Como complemento, o operador pode ainda, antes da computação, anotar características do espectro em análise.

Após a análise, o computador retorna à condição de pausa, sendo possível o armazenamento de outro espectro no analisador e sua computação sem a necessidade de nova aferi

ção.

4.3.5.2. Operação:

Optou-se pela utilização do recurso de suavização, desde que, em testes preliminares, notou-se que quando o computador analisava o espectro não suavizado, deixava às vezes, de reconhecer algum pico de radiação, necessário para a análise.

Para amostras concernentes à análise do alumínio, foi computada apenas a região do espectro compreendida entre 1400 keV e 1900 keV, aproximadamente. Para as outras amostras e padrões irradiadas com tempos inferiores a 30 minutos, a região de interesse se situou entre 500 keV e 2200 keV. Para os monitores de fluxo e para os materiais submetidos a irradiações de oito horas, a região computada se restringiu às partes do espectro onde se situavam os picos de interesse.

Foi empregado fator de sensibilidade igual a um, que, além de ser recomendado por KENPER e van KENPEN (1970), se mostrou adequado em testes preliminares. A utilização de fatores de sensibilidade menores do que um faria com que um maior número de picos fossem computados, além de reduzir a velocidade de análise. Por outro lado, emprêgo de fatores de sensibilidade maiores do que um, acarretaria maiores possibilidades de perda de dados por falta de computação.

4.3.6. Tempos de esfriamento e de contagem utilizados.

O tempo utilizado para as contagens foi o de 10 minutos, o qual se mostrou o mais adequado na ocasião. Como exceção, utilizaram-se t_1 de 5 minutos para a detecção do ^{28}Al , desde que sua meia vida física é de 2,31 minutos, e para detecções sucessivas visando determinações de meias vidas físicas correspondentes a diversas energias.

As amostras empregadas na análise do Al foram detectadas com t_r de aproximadamente 6 minutos, desde que a sua retirada do coelho e posterior preparo demandaram alguns minutos. Os fluxômetros foram detectados com tempos de esfriamento compreendidos entre 45 e 360 minutos. As amostras utilizadas para análises simultâneas de Mn, Cl e K foram detectadas com um tempo de esfriamento definido em 5.4.3.2., sendo os padrões contados 20 minutos após as respectivas amostras. O material irradiado durante 8 horas foi detectado com tempos de esfriamento variáveis entre 36 e 56 horas, desde que foram possíveis contagens sucessivas de amostras e padrões irradiados conjuntamente.

4.3.7. Canais utilizados.

Utilizaram-se para as diversas análises, os 4096 canais do espectrômetro. Para as determinações de meias vidas físicas, entretanto foram utilizados 2048 canais, desde que a análise dos espectros demandava alguns minutos e o decaimento ocorrido nos instantes iniciais era mais acentuado. Quando da calibração do espectrômetro, foram, igualmente, utilizados 2048 canais.

4.4. Preliminares.

4.4.1. Preparo de padrões e fluxômetros.

Como monitores de fluxo, ou fluxômetros, foram utilizadas porções de uma liga de alumínio-ouro, contendo aproximadamente 0,01% de ouro, em pêso. As massas dos fluxômetros situaram-se ao redor de 3 mg.

No preparo de padrões, foram utilizados balões de 50 ml, onde se estabelecia solução aquosa de compostos a serem utilizados como padrão, em concentração conhecida. A seguir, 25 μ l desta solução eram depositados em pedaços de papêl de filtro de di

mensões 4,0 x 1,5 cm, por meio de micropipeta; o papel de filtro, então era colocado para secagem, sob lâmpada infravermelha de 40 watt, colocada a 45 cm de distância, durante 5 minutos. A seguir, o papel de filtro era dobrado e colocado no interior de recipientes de irradiação preparados conforme 4.2.2.1.

4.4.2. Irradiações de padrões e fluxômetros

4.4.2.1. Fluxômetros.

Cinco fluxômetros foram irradiados com tempos de irradiação de 5;2;1;0,5; e 0,1 minutos. Por ocasião da chegada do material irradiado, a dose de radiação gama nas proximidades dos fluxômetros foi controlada com auxílio de monitor, desde que os fluxômetros deveriam ser processados pelo próprio operador. Após uma hora, o coeficiente de variação de contagem do ^{198}Au foi verificado. Desta forma, foi escolhido um tempo de irradiação tal que, por ocasião da manipulação dos fluxômetros, a dose de radiação recebida pelo operador não fôsse muito alta e que, por ocasião da detecção do ^{198}Au , o coeficiente de variação de contagem fôsse adequada. Verificaram-se, também, as condições de detecção do ^{28}Al presente em amostra irradiada durante o mesmo tempo.

A seguir tomaram-se seis fluxômetros. Cada um foi irradiado com tempo definido em 5.4.1., colocado na prateleira zero e submetido a duas detecções. Na primeira, foi detectado o ^{28}Al , com uma porcentagem de perdas de contagem por coincidência (t_m) de aproximadamente 13% e t_r ao redor de meia hora; na segunda, foi detectado o ^{198}Au , com o fluxômetro na mesma posição, porém com t_r de 1 hora e t_m aproximadamente nulo. As taxas de contagem assim obtidas foram extrapoladas ao tempo inicial e a relação entre elas, k , (V. 3.2.), com respectivo desvio padrão foi estimada.

4.4.2.2. Padrões.

Prepararam-se padrões vários, contendo compostos de Cl, Mn, K e Na, em várias concentrações. Estes padrões foram irradiados e detectados sob diferentes condições. A observação dos espectros obtidos foi um dos fatores preponderantes na escolha dos compostos a serem utilizados como padrões, ao lado de outros fatores que podem ser citados: características físico-químicas descritas no Merck Index 1968; quantidade de moléculas de água na estrutura do composto; impurezas especificadas nos rótulos dos frascos portadores dos compostos em questão; revisão bibliográfica.

A fim de que erros envolvidos no preparo e análise dos padrões pudessem ser quantificados, prepararam-se, segundo 4.4.1., sete padrões contendo, cada um, $3075,53 \mu\text{g KNO}_3$, visto que tal sal foi utilizado como padrão de potássio, conforme é indicado em 5.4.2. Em seguida, cada um foi submetido à contagem nas condições de prateleira zero e t_m de aproximadamente 12%, com tempos de esfriamento de 45, 60, 74, 88, 102, 115 e 130 minutos. Posteriormente, as taxas de contagem relativas ao ^{42}K foram extrapoladas ao tempo inicial, e uma estimativa da taxa de contagem média, com respectivo desvio padrão, foi obtida.

O fator de conversão entre as prateleiras zero e um, nas condições reais de análise, foi obtido a partir do último padrão citado acima, com utilização de prateleira um, com t_r de 154 minutos e t_m de aproximadamente 3%. Da mesma forma, a taxa de contagem medida foi extrapolada ao tempo inicial, a fim de que ambas as taxas de contagens relativas a esse padrão pudessem ser relacionadas.

Nos espectros obtidos foram observadas as taxas de contagens relativas a ^{56}Mn , ^{38}Cl e ^{24}Na . Isto porque a quantidade de KNO_3 utilizada era muito maior do que as quantida-

des dos outros componentes presentes no padrão múltiplo (V.5.4.2.). Portanto, impurezas contidas no KNO₃ poderiam alterar os resultados das análises de Cl, Mn e Na. Essas informações seriam úteis porque, a partir delas, poderiam ser processadas correções dos dados obtidos nas análises.

Os demais compostos não mostraram impurezas em quantidades capazes de influir nos resultados das análises.

4.4.3. Irradiações de amostras isoladas

4.4.3.1. Obtenção de espectros.

Obtiveram-se diversos espectros de radiação gama relativos a amostras submetidas a variadas condições de irradiação e contagem, a fim de se avaliar, qualitativamente, a possibilidade de determinação de outros elementos por meio desta técnica de análise, e também, para facilitar a interpretação dos espectros obtidos por ocasião das análises, constantes das figuras 1, 2 e 3.

4.4.3.2. Determinações de meias vidas físicas

Uma amostra foi submetida à irradiação de 15 minutos e, posteriormente, a contagens, na prateleira um, com t_r de 8,875; 19,275; 36,95; 53,4; 75,8; 107,6 e 134,66 minutos. A seguir, as meias vidas relativas às energias de 617; 1145; 1293,6; 1524,7; 1642,0 e 1810,7 keV foram determinadas adotando-se como válida a equação:

$$\log R = \log R_0 - \frac{\log 2}{T_{1/2}} \cdot t_r \dots\dots\dots(4.2.)$$

sendo

R = taxa de contagem relativa à energia considerada.

R_0 = taxa de contagem inicial, relativa à energia considerada.

$T_{1/2}$ = meia vida física relativa à energia considerada.

As estimativas dos parâmetros $\hat{a} = \log R_0$ e $\hat{b} = \frac{\log 2}{T_{1/2}}$, com seus respectivos desvios padrões foram obtidos a partir de análise de variância de regressão linear dos valores obtidos (cada par de valores era constituído do logaritmo decimal da taxa de contagens e do valor de t_r). Cada valor de $T_{1/2}$, com seu respectivo desvio padrão, foi calculado como sendo:

$$T_{1/2} \pm s(T_{1/2}) = \frac{\log 2}{\hat{b}} \left(1 \pm \frac{s_{\hat{b}}}{\hat{b}} \right) \dots\dots(4.3.),$$

conforme o método de cálculo de propagação de erros.

A fim de se confirmar que cada taxa de contagem medida era devida à presença de apenas um radioisótopo, foram observados os coeficientes de correlação determinados, além dos valores de $T_{1/2}$ estimados.

As energias citadas acima foram escolhidas por corresponderem aos picos mais significativos dos espectros de radiação. A energia de 846 keV não foi aqui estudada, por ser objeto de considerações posteriores (V. 4.3.3.3.). A energia de 1368,4 keV, correspondente ao ^{24}Na não foi, igualmente, aqui estudada, em virtude de existir a possibilidade de interferência do ^{77}Ge de meia vida física e energia semelhantes (ADAMS e DAMS-1969) e ser essa possibilidade muito remota (ATALLA-1968). As energias de 2166,8 keV e 2112,8 keV, correspondentes a ^{38}Cl e ^{56}Mn não foram, igualmente estudadas, desde que levariam a resultados semelhantes àqueles concernentes às energias de 1642 keV e 1810,7 keV, respectivamente.

4.4.3.3. Utilização da energia de 846,9 keV para análise do manganês.

Quando da análise por ativação do Mn a partir de seu isótopo ^{56}Mn , a radiação usualmente empregada é a de 846,9 keV, em virtude de a taxa de contagem nesse pico ser mais intensa que as taxas de contagem dos demais picos relativos ao ^{56}Mn (FILBY et alii -1970; ATALLA e LIMA-1968). Entretanto, quando da determinação de Mn em vegetais, utilizando a radiação de 846,9 keV tempos de esfriamento superiores a uma hora são recomendados (FOURCY-1967; FILBY et alii-1970), a fim de que outros radioisótopos formados durante a irradiação e que apresentam energias ao redor daquele valor e meias vidas físicas mais curtas que a do ^{56}Mn , particularmente o ^{27}Mg , decaiam significativamente. Porém, emprego de tempos de esfriamento superiores a uma hora levariam a piores condições de análise do cloro nesta pesquisa, já que a meia vida física do ^{38}Cl é de 37,29 minutos.

Como o tempo de esfriamento empregado neste caso, é função, principalmente, dos teores de Mn e Mg na amostra e do tempo de irradiação, e como se queria avaliar a possibilidade de utilização da energia de 846,9 keV para a análise de Mn nas condições deste experimento, irradiou-se uma amostra durante 15 minutos. Esta foi, em seguida, detectada seis vezes com geometria de contagem fixa (utilização da prateleira um) e t_r de 9,6; 15,575; 26,55; 34,05; 62,5 e 149 minutos. Posteriormente, os valores t_r foram correlacionados aos logaritmos decimais das taxas de contagem medidas, relativas às energias de radiação de 846,9 e 1810,7 keV, segundo a equação (4.2.). Esta outra energia de radiação (1810,7 keV) emitida pelo ^{56}Mn apresenta poucas possibilidades de sofrer interferências nesta análise. Finalmente, foram obtidas três equações de regressão linear, as duas primeiras utilizando todos os valores medidos relativos às energias de 846,9 keV e 1810,7

keV, respectivamente, e a última, utilizando todos os valores medi dos concernentes à energia de 846,9 keV, exceto aqueles obtidos por ocasião da primeira detecção.

As inclinações destas três retas foram comparadas estatisticamente, a partir de análise de variância dos valores \hat{b} e utilização de teste t , a fim de que se pudesse decidir qual a energia de radiação a ser utilizada na análise do Mn e qual o tempo de esfriamento a ser empregado para as análises simultâneas de Mn, Cl e K.

4.4.3.4. Determinação do tempo de irradiação para análise simultânea Mn, Cl e K.

Como critério para escolha do tempo de irradiação, optou-se pela utilização de um tempo tal que, por ocasião da detecção das amostras, o limite de 15% de t_m não fôsse superado, já que os valores de t_r , t_l e massa das amostras estavam definidos. Desta forma, a massa de amostra irradiada não se constituiu em fator limitante de contagens. O valor 15% foi estipulado, tendo em vista que DIECKERT et alii (1967) utilizaram t_m sempre menores que 20% e que não se conhecia a heterogeneidade entre as amostras.

4.4.4. Irradiações de amostras acompanhadas de padrões.

Foram irradiados, por tempo definido em 5.4.3.3., amostras e padrões, conjuntamente, a fim de se estimar grosseiramente os teores de Mn, Cl e K nas amostras, visando preparar um padrão múltiplo. Este deveria conter quantidades de Mn, Cl e K tais que amostra e padrão apresentassem espectros de radiação semelhantes e t_m aproximadamente iguais por ocasião de sua detecção; os tempos de esfriamentos utilizados foram definidos em 5.4.3.2.

Para a análise de K e Na com irradiação de 8 ho-

ras não foi necessário tal procedimento, desde que a quantidade de sódio a ser empregado não precisava ser definida com rigor já que o sódio não contribuía significativamente no t_m por ocasião da contagem. Além disso, o t_m , por ocasião destas contagens mostrou-se ao redor de 5%, em testes preliminares.

No tocante à análise do Al, uma amostra foi enviada juntamente com o fluxômetro e analisada. Desta forma, poder-se-ia verificar na prática as dificuldades desta análise e se obteria um valor aproximado do teor de Al nas fôlhas.

4.5. Cálculos

4.5.1. Procedimento.

Todos os calculos deste trabalho foram realizados sem arredondamento, isto é, utilizando-se toda capacidade dos computadores. Entretanto, em sua apresentação, (como nas tabelas, por exemplo), esses dados foram arredondados, permanecendo apenas os algarismos considerados significativos.

Em todos os cálculos, foram observadas as leis de propagação de erros, citadas por CHASE E RABINOWITZ (1968), a fim de se avaliar, em cada análise isolada, a magnitude do coeficiente de variação devido à aleatoriedade das desintegrações radioativas.

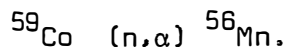
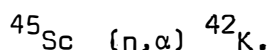
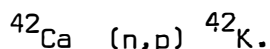
Os valores de energia de radiação e meias vidas físicas dos diversos nuclídeos foram obtidos a partir de trabalho realizado por ADAMS e DAMS(1969), com exceção das energias utilizadas em 5.3.2., que foram fornecidas pela IAEA juntamente com as respectivas fontes.

Os demais dados nucleares utilizados, exclusive os relativos a secções de choques para reações nucleares envolvendo neutrons de 14 MeV, foram retirados de compilação realizada por ATALLA (1968).

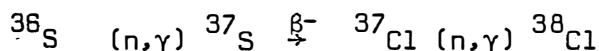
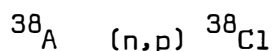
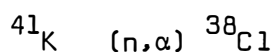
4.5.2. Interferências nucleares.

As interferências nucleares (3.3.) não foram descontadas nos cálculos, por terem sido consideradas como negligíveis.

Em diversos trabalhos relativos a análises destes elementos em vegetais, a influência dos interferentes não foi comentada (FINEMAN e WESTERMARK-1960; SCHMITT e CASTRO-1962; HALLER et alii-1968; FER e FOURCY-1969). Por outro lado, autores comentam a possibilidade de interferências nucleares no resultado das análises. Assim, na análise de Mn e K em tecidos vegetais, DIECKERT et alii (1967) consideram negligíveis as reações nucleares:



Da mesma forma, SOULIOTIS et alii (1966) consideram que as reações:



não interferem significativamente na determinação não destrutiva de Cl em polpa de papel.

A pequena influência destas reações interferentes nas análises realizadas neste trabalho pode ser avaliada da observação da tabela II, que indica algumas características relativas às reações utilizadas para a determinação dos cinco elementos objeto-

desta pesquisa, bem como às reações interferentes principais. Nesta tabela, os valores de secções de choque, concernentes às reações (n,p) e (n, α) foram compilados por TRAVESI (1973) e se referem a neutrons de 14 MeV; os valores que expressam as concentrações de elementos usualmente encontradas em tecidos vegetais foram relatados por FERRAZ e ZAGATTO (1971). Deve-se salientar ainda que ATALLA e LIMA (1968) consideraram como sendo de aproximadamente 10^{11} neutrons/cm².seg o fluxo de neutrons rápidos do reator utilizado - nesta pesquisa, frisando-se também que as reações (n, γ) são induzidas por neutrons térmicos, em geral.

Os demais tipos de reações interferentes não foram aqui comentados por que só tendem a se tornarem importantes, no tocante a interferências analíticas, quando o nuclídeo original é constituinte principal da matriz a ser analisada. No caso de material vegetal, os elementos C, H, O e N não dão origem a reações interferentes que alterem significativamente o resultado das análises de outros elementos, quando estas empregam reator de piscina como fonte de irradiação.

4.5.3. Correção do decaimento durante a contagem.

O tempo de esfriamento relativo ao ^{28}Al foi calculado segundo critério recomendado por BOWEN e GIBBONS (1963) tendo em vista que a média entre os instantes de início e término da contagem não podia ser considerada como o instante médio de contagem, desde que o ^{28}Al apresenta uma meia vida física de apenas 2,31 minutos e o intervalo de contagem era superior a 5 minutos. O intervalo de contagem foi determinado com auxílio de cronômetro. A influência deste decaimento durante a detecção, no desvio padrão de contagem não foi compensada por ser muito pequena. Já o tempo de esfriamento relativo ao ^{198}Au foi calculado da maneira usual (BLOTCKY et alii-1973) desde que sua meia vida física é muito longa comparada com o intervalo de contagem. As contagens concernen-

tes a ^{28}Al e ^{198}Au foram, então extrapoladas ao tempo inicial para posterior comparação.

O decaimento radioativo ocorrido durante a detecção do ^{38}Cl , ^{56}Mn , ^{24}Na e ^{42}K não foi compensado porque as respectivas relações $\Delta t^*/T_{1/2}$ eram, respectivamente, 0,27; 0,065; 0,011; e 0,013, aproximadamente. Segundo BLOTCKY et alii (1973), o erro resultante desta não compensação é de 2% e 0,6% quando a relação $\Delta t^*/T_{1/2}$ vale 1 e 0,5, respectivamente. Logo, nesta pesquisa, este erro será máximo quando da contagem de ^{38}Cl , porém inferior a 0,6%. Além disto, este erro pode ser desprezado, desde que ocorre nos padrões e respectivas amostras com aproximadamente mesma intensidade, em virtude de seus t_m semelhantes.

As contagens relativas a amostras e padrões a serem aproveitadas não foram relacionadas ao tempo inicial: optou-se por correlacioná-las aos tempos de esfriamento das respectivas amostras, para facilitar os cálculos. Evidentemente, tal procedimento não leva a nenhum erro adicional.

4.5.4. Valores CPM/ μg e eficiência do processo de análise.

Neste trabalho, a eficiência do processo de análise foi considerada como sendo a relação entre a taxa de contagem obtida e a taxa de desintegração calculada a partir da equação (3.3.), relativamente a um mesmo isótopo.

Em todas as análises realizadas, obtiveram-se os valores CPM/ μg dividindo-se as taxas de contagem obtidas relativas às diversas análises, em CPM, pela massa do correspondente elemento contida no padrão, expressa em μg . Utilizaram-se 10 repetições.

A eficiência do processo de análise foi determina

* Δt = intervalo de contagem.

TABELA II - Dados relativos à algumas reações nucleares ocorridas durante a irradiação.

nuclídeo resultante		^{28}Al	^{38}Cl	^{56}Mn	^{24}Na	^{42}K	
Reação nuclear	n,γ	elemento determinado	Al	Cl	Mn	Na	K
		ppm	1000	2000	100	1000	15000
		f%	100	24,5	100	100	6,91
		$\sigma(\text{mb})$	210	560	13300	530	1300
	n,p	nuclídeo origem	^{28}Si	^{38}A	^{56}Fe	^{24}Mg	^{42}Ca
		ppm	1000	-	300	3000	4000
		f%	92,3	0,06	91,7	78,6	0,64
		$\sigma(\text{mb})$	220	-	0,44	190	-
	n,α	nuclídeo origem	^{31}P	^{41}K	^{59}Co	^{27}Al	^{45}Sc
		ppm	2000	15000	0,1	1000	-
		f%	100	6,91	100	100	100
		$\sigma(\text{mb})$	146	31	35	116	<5

da para o Mn, relacionando-se sua taxa de contagem correspondente a 846,9 keV com a taxa de desintegração calculada com emprêgo da equação (3.3.), nas condições desta análise; posteriormente, essa relação foi corrigida por que essa radiação do ⁵⁶Mn em média é emitida em 99% das desintegrações. Para efeito de cálculos, considerou-se como sendo, de 5×10^{12} neutrons/cm².seg o fluxo de neutrons térmicos.

As eficiências para as demais análises não foram calculadas, desde que aquela relativa ao Mn é aproximada, e que, com utilização da tabela IX e com o conhecimento da variação da eficiência de detecção do Ge(Li) com a energia de radiação a ser detectada, tais eficiências podem ser grosseiramente avaliadas.

4.5.5. Determinação das porcentagens de atividades de saturação.

As porcentagens das atividades de saturação atingidas (%As) relativas a cada isótopo por ocasião de sua irradiação foram calculadas a partir da equação:

$$\% \text{ As} = (1 - e^{-\lambda t_i}) \times 100 \dots\dots\dots(4.4.)$$

4.6. Análises e avaliações.

4.6.1. Discussão dos espectros.

Os espectros constantes das figuras 1, 2 e 3 foram discutidos apenas no que tange à identificação de picos (considerados como tal de acôrdo com as condições fornecidas ao programa de computação utilizado) e suas características de medida (CPM e desvio padrão), com vistas à possibilidade de análise por ativação não destrutiva dos elementos que deram origem a êsses picos.

Como critério de identificação foram observadas as

energias calculadas relativas a cada pico, dados nucleares dos núclídeos prováveis e dos núclídeos que os originaram..

Foi considerada apenas a região espectral compreendida entre 300 keV e 2200 keV.

4.6.2. Análises realizadas.

Foram realizadas as seguintes análises:

- determinação simultânea de Na e K com irradiação de 8 horas e com utilização das energias de 1368,4 keV e 1524,7 keV;
- determinação de Al com emprêgo de fluxômetro de Al-Au e utilização das energias de 1778,9 keV e 411,8 keV;
- determinação simultânea de Mn, Cl e K com utilização das energias de 846,9; 1810,7 e 2112,8 keV (^{56}Mn); 1642,0 e 2166,8 keV (^{38}Cl) e 1524,7 keV (^{42}K).

Todas as análises foram baseadas na reação nuclear (n,γ) . Análises que empregam mais de um pico de radiação para detecção de um mesmo radioisótopo não foram aqui estudadas, por constituírem outro artigo, a ser publicado.

4.6.3. Precisão das análises.

A amostra codificada E7, que era a testemunha do bloco E, foi analisada repetidamente por cinco vezes, visando avaliar-se a precisão de cada análise, a qual foi especificada em termos de coeficiente de variação, desde que já se conheciam os teores aproximados de Al, Cl, Mn e K nas amostras (V. 5.6.2.) Os teores médios obtidos, relativos a diferentes análises visando mesma determinação não foram comparados estatisticamente por que DIECKERT

et alii (1967), estudando a determinação de Mn e K por meio de análise por ativação simultânea não destrutiva, concluíram que os teores médios daqueles elementos, obtidos a partir da utilização de diferentes tempos de esfriamento e energias diversas eram sempre, estatisticamente, os mesmos.

4.6.4. Efeitos dos herbicidas.

O efeito dos tratamentos e o efeito dos blocos, nos teores dos elementos nas folhas, foram avaliados por meio de análise de variância, com utilização de teste F.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Amostras

5.1.1. Processamento.

O processo de preparo de amostras descrito em 4.1. mostrou-se o mais adequado para o presente caso. Foram evitadas lavagens mais prolongadas, uso de detergentes e escovas para que as perdas de elementos por lixiviação fossem minimizadas. Igualmente, temperaturas altas foram também evitadas, pois provocam volatilização principalmente de Na, K e Cl (ABDULLAEV- 1972).

Por outro lado, o processamento de secagem das amostras foi satisfatório, pois a variação dos teores de umidade entre elas foi pequeno; nas determinações de umidades verificou-se a média de 13,4%, com desvio padrão de 1,4%.

5.1.2. Massa utilizada nas irradiações

A massa utilizada foi um pouco menor do que a usualmente empregada em análises por ativação de material vegetal seco (BROWN et alii - 1966; GRIMANIS - 1968; SOULIOTIS - 1966; FER e FOURCY - 1969). Como as amostras, por ocasião da irradiação, não estavam totalmente secas e sendo o poder de moderação de neutrons exibido pela água, bastante grande, optou-se por amostras menores, para diminuir a atenuação de neutrons pelas amostras.

Essa massa não foi fator limitante de contagens(V. 4.4.3.4.) e, além de não oferecer dificuldades no seu processamento, mostrou ser bem favorável no tocante à representabilidade das amostras, conforme será discutido em 5.6.2. Por sua vez, esta quantidade de amostra ocupava um volume tal que pode ser colocada nos recipientes de irradiação, de tal forma que:

- estes ficaram bastante delgados, minimizando erros devidos a geometrias de irradiação e contagem, bem como diminuindo a atenuação do feixe neutrônico pe las amostras.
- após a lacração destes, não ficaram grandes espaços contendo ar, que, além de piorar as condições de irradiação, levariam a um acréscimo prejudicial da atividade relativa a ^{41}A (DIECKERT et alii-1967)
- a geometria das amostras ficou semelhante à dos pa drões, cujo preparo é descrito em 4.4.1.

5.2. Irradiações.

O material que melhor se prestou como recipiente de irradiação, no tocante às características descritas em 4.2.2.1., e ainda às qualidades que facilitam o preparo e lacração dos envelopes e sua colocação em tubos de contagem foi o polietileno.

A espectrometria gama dos plásticos preparados, irradiados e detectados conforme 4.2.2.1. revelou a contribuição de algumas dezenas de CPM relativas às energias de 846,9, 1810,7, 1642,0 e 2166,8 ReV e de algumas CPM relativas às demais energias utilizadas para as análises. Por sua vez, o papel de filtro analisado deu origem a taxas de contagens semelhantes às originadas do polietileno, porém em intensidade um pouco maior. Tendo em vista, ainda que o papel de filtro não oferecia boas condições de preparo, lacração e colocação de envelopes em tubos de contagem, optou-se pelo emprego do polietileno para a confecção dos recipientes de irradiação. O papel de filtro, entretanto, pode ser usado no preparo de padrões sem maiores problemas, desde que a quantidade de papel a ser utilizada no preparo de padrões era de algumas mg.

Se se considerar que a massa de polietileno necessária para a confecção de um envelope foi de aproximadamente 10 mg, que as irradiações realizadas para as análises foram de duração bem menor do que as realizadas para controle de qualidade do plástico (e do papel de filtro) e, ainda, que o material utilizado para análise simultânea de Mn, Cl e K foi detectado na prateleira um, pode-se inferir que as atividades induzidas nos envelopes não interferiram significativamente nas análises. Frise-se, ainda, que esta interferência foi um inconveniente que ocorreu tanto nas amostras como nos respectivos comparadores.

5.3. Contagens

5.3.1. Geometria de contagem.

As eficiências de contagem das diversas prateleiras com relação às prateleiras zero e um, obtidas conforme metodologia descrita em 4.3.2., constam da tabela III.

TABELA III. - Eficiências relativas de contagens entre diversas prateleiras.

PRATELEIRA	0	1	2	3	4	5
efic. rel. à prateleira 0	1	0,281	0,131	0,076	0,050	0,037
efic. rel. à prateleira 1	-	1	0,464	0,271	0,177	0,120

Nas condições reais de análise, obteve-se, conforme 4.4.2.2., o fator 0,276 que converte taxas de contagem relativas à prateleira zero em taxas de contagem relativas à prateleira um.

Tais fatores foram obtidos a partir de ensaio realizado sem repetição e não poderiam, por isso, serem utilizados na computação dos dados. Entretanto fornecem indicações semi-quantitativas relativas às diversas eficiências relativas de contagem.

Se houvesse ocorrido uma discrepância muito grande entre as atividades das diversas amostras, estes fatores poderiam ser calculados com maior rigor, com utilização de estatística correta e com o estudo da variação da geometria de contagem com a energia a ser detectada. Entretanto, isso não ocorreu e os fatores não foram utilizados nos cálculos, vindo a se constituírem, entretanto, em dados úteis a serem empregados em pesquisas que usem equipamento semelhante.

5.3.2. Calibração.

Na região energética considerada, a curva que relacione energia e canal, nas condições deste ensaio, mostrou-se praticamente linear. A equação de regressão linear obtida a partir dos valores constantes da tabela IV, conforme metodologia descrita em 4.3.3. foi a seguinte:

$$Y = 1,0271707 X - 13,819423 \quad \dots\dots\dots (5.1.)$$

$$r = 0,9999979$$

$$n = 11$$

Esta regressão poderia, ainda, apresentar um coeficiente de correlação melhor, se para valores de X não se tomassem os números dos canais que, nos respectivos picos, apresentaram a maior taxa de contagem, mas sim, a centróide do pico calculada segundo LIMA e ATALLA (1973). Tal procedimento, entretanto não foi levado a efeito, tendo em vista que não se necessitava de uma definição extremamente rigorosa das energias a serem detectadas.

Em vista da linearidade observada e conhecendo-se a priori a curva característica dos detectores de Ge(Li), que é mais próxima de uma reta na porção relativa às energias utilizadas nesta pesquisa, cogitou-se da utilização de apenas duas energias de radiação para calibração: 661,63 e 1332,49 KeV.

TABELA IV - Dados para calibração do espectrômetro.

Nuclídeo	Energia utilizada (keV) (X)	Canal apresentado maior taxa de con- tagem no respecti- vo pico. (Y)
^{241}Am	59,54	71
^{57}Co	121,97	132
	136,33	146
^{22}Na	511,01	511
	1274,55	1254
^{137}Cs	661,63	657
^{54}Mn	834,81	825
^{88}Y	894,04	887
	1836,13	1800
^{60}Co	1173,23	1156
	1332,49	1311

A equação da reta que passa pelos dois pontos de-
finidos em 4.3.3. é:

$$Y = 1,0257798 X - 12,3073286 \dots\dots\dots(5.2.)$$

Optou-se pela utilização de apenas duas energias
para aferição do equipamento porque as equações (5.1.) e (5.2.) se
mostraram bastante semelhantes. Como X apresenta um valor máximo-
de 4096, a maior discrepância que ocorrerá entre as energias forne

cidas a partir da utilização deste ou daquele critério de aferição será de aproximadamente 3,2 keV, quando o espectrômetro operar a u ma relação keV/canal em torno de um e forem utilizados todos os ca nais para armazenamento de um único espectro de radiação. Esta pe quena discrepância de 3,2 keV não poderá, de forma alguma, causar dificuldades de identificação de radioisótopos a serem estudados nesta pesquisa.

O emprego de apenas ^{137}Cs e ^{60}Co para aferição do equipamento de contagem apresentou vantagens operacionais, desde que ambas as fontes utilizadas podiam ser detectadas conjuntamente; além disso, a memória do computador utilizado tinha capacidade para armazenamento de um programa que realizasse aferição a partir de dois dados e análise de espectros, mas não um programa que realizasse calibração a partir de regressão linear, com posterior análise de espectros.

5.4. Procedimento

5.4.1. Irradiações de fluxômetros.

Após as diversas irradiações dos fluxômetros descritas em 4.4.2.1., chegou-se à conclusão de que um tempo de irradiação adequado para análise do Al nas condições deste ensaio era o de 30 seg., desde que, com tal irradiação, a dose de radiação nas proximidades do fluxômetro imediatamente após a chegada do coelho era de aproximadamente 20 mR/h. Com este tempo de irradiação observou-se, para as amostras um t_m de aproximadamente 10% e um coeficiente de variação de aproximadamente 2% na contagem das radiações de 1778,9 keV do ^{28}Al . O coeficiente de variação de contagem obtido quando da contagem do ^{198}Au foi, entretanto, um pouco alto, situando-se ao redor de 3%, sendo que, por ocasião desta detecção, o t_m era quase nulo.

O coeficiente de variação de contagem do ^{28}Al po-

deria ser diminuído com a diminuição do t_r , o que se conseguiria com automação parcial ou completa do sistema de irradiação, preparo de amostra para contagem e contagem. Poderia ainda ser conseguido um abaixamento do coeficiente de variação através de um aumento da taxa de radiação a atingir o detector, através da utilização de tempo de irradiação, massa da amostra ou geometrias diferentes: tal entretanto, não seria vantajoso, porque acarretaria distorções maiores no espectro em virtude do incremento do t_m .

O coeficiente de variação de contagem do ^{198}Au poderia ser diminuído se se utilizasse uma liga com maior teor em ouro. A utilização de maior massa de fluxômetro e/ou maior tempo de irradiação, acarretaria o recebimento de dose de radioatividade muito elevada pelo operador, sendo que o emprego de tempo de irradiação maior acarretaria, ainda, em um aumento prejudicial do t_m quando da detecção da amostra. Um aumento do tempo de contagem dos fluxômetros não foi levado a efeito por razões de ordem prática.

Ao se medir a taxa de contagem de amostra com uma incerteza de 2% e a do fluxômetro, com uma de 3%, a relação entre estas medidas apresentaria um coeficiente de variação de 3,6%.

O valor k (4.4.2.1.) foi determinado a partir dos dados da tabela V, como sendo:

$$k = 2370,2669 \pm 83,4837.$$

Idealmente, k deveria ser constante. Tal não ocorreu em virtude da não homogeneidade perfeita dos fluxômetros, da diferença de t_m quando das detecções do Al e do Au, da atividade induzida no recipiente de irradiação, da absorção diferencial de radiações de diferentes energias pelo próprio fluxômetro e pelo meio a ser percorrido pela radiação até sua detecção, da variação ocorrida na instrumentação e, sobretudo, da aleatoriedade das de-

TABELA V - Determinação dos valores de K para os fluxômetros.

Flux.	^{28}Al				^{198}Au				K
	t_r (min)	taxa de conta- gem medida (CPM)	taxa de conta- gem inicial (CPM)	t_r (min)	taxa de conta- gem medida (CPM)	taxa de conta- gem inicial (CPM)	t_r (min)	taxa de conta- gem inicial (CPM)	
2	16,353	3635,11±51,20	491047±6916	30	209,65±5,00	211,28±5,03			2324,19 ±64,33
19	15,601	3914,50±50,85	421992±5482	27	167,26±4,64	168,47±4,68			2504,88 ±76,76
26	18,522	1733,99±35,98	449000±9315	27	197,82±4,37	199,26±5,01			2253,38 ±73,44
30	16,103	3703,23±49,99	464102±6264	27	195,23±5,00	196,65±5,03			2360,03 ±68,27
24	16,271	4018,86±52,07	529693±6863	27	219,46±5,22	221,04±5,26			2396,38 ±64,87
25	16,271	3901,05±50,79	514166±6694	27	214,25±5,07	215,79±5,11			2382,73 ±64,37

sintegrações radioativas.

5.4.2. Irradiações de padrões.

Os compostos utilizados, bem como a massa de cada um, presente nos padrões múltiplos, são indicados na tabela VI.

TABELA VI- Padrões utilizados.

Elemento	Composto empregado	Laboratório	massa do composto (μg) presente em cada padrão	massa do elemento (μg) presente em cada padrão
Cl	NH_4Cl	Allied Chemical Corporation	462,895	306,79615
Mn	MnO_2	Baker analysed reagent	9,965	6,29695
K	KNO_3	Merck	2282,935	882,87335
Na	NaNO_3	Allied Chemical Corporation	15,47	4,18415

Conforme a metodologia descrita em 4.4.1, sete padrões contendo KNO_3 foram processados. Os resultados obtidos constam da tabela VII.

A partir dos dados concernentes às taxas de contagem extrapoladas ao tempo inicial, referentes à energia de 1524keV obteve-se um valor médio (R_0) de:

$$R_0 = 3834,16 \pm 55,185 \text{ CPM} \quad (\text{CV} = 1,95\%).$$

Esse desvio padrão é devido principalmente a erros envolvidos no preparo dos padrões (diferenças de pipetagem, contaminações, embalagens utilizadas); é consequência, tam

TABELA VII - Dados referentes à análise de padrões.

Padrão	pratic. util.	t_r (min)	taxas de contagens obtidas (CPM)			
			1368,4keV	1524,7keV	1642,0keV	1810,7keV
1	0	46,0	802,6±22,5	2645,5±31,7	42,5±15,2	81,9±10
2	0	64,0	827,7±22,3	2702,4±32,2		
3	0	78,0	737,5±21,8	2681,0±31,9		
4	0	91,5	812,8±21,8	2657,9±31,2		
5	0	105,5	807,9±21,2	2553,2±31,1		
6	0	118,0	811,3±20,9	2478,2±30,1		
7	0	138,0	764,0±14,6	2519,8±21,5		
R7	1	158,0	-	658,2±13,5		

Padrão	taxas de contagens iniciais (CPM)		R_{oK}/R_{oNa}
	1368,4keV	1524,7keV	
1	831,6±23,4	2760,1±33,1	3,319±0,101
2	869,5±23,5	2866,7±34,2	3,297±0,097
3	783,1±23,1	2881,0±34,3	3,679±0,117
4	872,2±23,4	2891,9±34,0	3,316±0,097
5	876,3±23,1	2814,2±34,2	3,211±0,093
6	888,5±22,9	2763,2±33,6	3,110±0,088
7	849,7±16,2	2861,9±24,4	3,368±0,070
R7	-	761,5±15,7	-

bém, da própria aleatoriedade das desintegrações radioativas, além de variações das geometrias de irradiação e de contagem, das absorções das radiações e da instrumentação de medida. O coeficiente de variação calculado foi, entretanto, considerado como baixo, tendo em vista a quantidade dos demais erros envolvidos; deve-se salientar que o coeficiente de variação de medida de cada valor (relativo ao ^{42}K) era ao redor de 1,2%.

Da observação dos dados referentes ao padrão um, que foi detectado com o mesmo t_r a ser empregado quando das análises principais, e considerando-se que tais valores se referem à prateleira zero, e tempo de irradiação de 30 minutos, pode-se inferir que as atividades relativas a ^{38}Cl e ^{56}Mn não interferiram significativamente nas análises. Isto porque, por ocasião das análises, a prateleira um foi utilizada e tempo de irradiação bem menor do que 30 minutos foi empregado; além disso, os valores CPM/ μg nas condições de análise e os teores aproximados destes elementos encontrados nas folhas foram, respectivamente, $4,70769 \pm 0,21536$ CPM/ μg , $1203,53 \pm 52,61$ CPM/ μg , (V. 5.5.) e 8000 ppm e 100 ppm (V. Tabela XIV).

Já a atividade devida ao ^{24}Na se mostrou elevada, a ponto de alterar as análises subsequentes; isto já era esperado, desde que se sabia (Merck Index - 1968) que os sais de potássio contém, em geral apreciáveis quantidades de Na como impurezas.

Desta forma, foi determinada uma relação (s) entre as contagens de Na e K relativas ao tempo inicial. Obteve-se para a relação $R_{\text{OK}}/R_{\text{ONa}}$ um valor:

$$s = 3,318561 \pm 0,165889$$

Este valor indica claramente que o sal utilizado como padrão de potássio poderia intervir seriamente na análise do sódio. Este valor foi posteriormente corrigido, visto que se referia a tempo de irradiação de 30 minutos e a análise de Na e K uti-

lizou duração de irradiação de 8 horas. Igualmente, a variação desta relação com o decaimento radioativo de ^{24}Na e ^{42}K do padrão foi compensada. A seguir, das contagens relativas a ^{24}Na no padrão foram subtraídas aquelas devidas à presença de KNO_3 no mesmo padrão, antes da comparação amostra-padrão.

5.4.3. Irradiações de amostras isoladas.

5.4.3.1. Determinações de meias vidas físicas.

Segundo a metodologia descrita em 4.4.3.2 foram obtidos os dados necessários para as determinações das meias vidas físicas, que são mostrados na tabela VIII. A primeira coluna indica os valores de energia relativos aos picos selecionados, calculados conforme 5.3.2. As colunas seguintes mostram as estimativas dos parâmetros a e b das respectivas equações de regressão linear, os correspondentes coeficientes de correlação, o número de pares de valores computados, a taxa de contagem extrapolada para o tempo inicial e finalmente, os valores das meias vidas físicas calculados. Para efeito de comparação, a tabela VIII indica, ainda, o provável nuclídeo emissor com as respectivas energias e meias-vidas físicas, segundo ADAMS e DAMS (1969).

Observando-se os dados da tabela VIII, percebe-se que os picos estudados, correspondem aos nuclídeos indicados. Como os valores r , em geral, são altos, pode-se inferir que se trata de decaimento de único nuclídeo emissor na respectiva faixa de energia. Deve-se salientar, também, que os dados nucleares compilados apresentam algumas imprecisões (ADAMS e DAMS - 1969).

As discrepâncias entre as meias vidas físicas compiladas e as calculadas podem ser explicadas.

No caso do ^{42}K , a taxa de contagens inicial calculada foi de apenas 179,6931 CPM e o intervalo entre

TABELA VIII - Identificação de alguns picos presentes nos espectros obtidos.

energia calculada (keV)	dados provenientes das regressões lineares			
	\hat{a}	$\hat{b} \pm s\hat{b}$	r	n
616	2,998663	-0,021981 ± 0,000297	-0,99982	4
1145	2,558652	-0,008031 ± 0,000395	-0,99520	6
1293	2,542321	-0,004561 ± 0,000276	-0,99095	7
1524	2,254532	-0,000253 ± 0,000180	-0,70329	7
1642	3,704879	-0,008398 ± 0,000023	-0,99985	6
1810	3,136526	-0,002053 ± 0,000102	-0,99473	7

energia calculada (keV)	R ₀ (CPM)	t _{1/2} ± sT _{1/2} (min)	nuclídeo provável	T _{1/2} (min)	energia (keV)
616	996,8335	13,69 ± 0,19	⁸⁰ Br	17,6	617,0
1145	361,9531	37,48 ± 1,84	³⁸ Cl	37,29	2166,8 *
1293	348,5952	66,00 ± 4,00	⁴¹ A	110	1293,6
1524	179,6931	1191,9 ± 847,3	⁴² K	751,2	1524,7
1642	5068,493	35,84 ± 0,10	³⁸ Cl	37,29	1642,0
1810	1087,742	146,62 ± 7,31	⁵⁶ Mn	154,8	1810,7

* duplo escape.

as medidas foi muito pequeno, comparado com a meia vida física deste nuclídeo, que é de 12,52 horas; isto levou a grande imprecisão nas medidas o que é acusado pelo alto desvio padrão obtido e pelo baixo coeficiente de correlação observado. Como a taxa de contagens, neste caso, sofreu poucas variações, pode-se concluir que nuclídeos emissores nesta faixa de energia e apresentando meias vidas físicas da ordem de minutos, não chegam a interferir significativamente na taxa de contagem relativa ao ^{42}K . Observando-se a compilação realizada por ADAMS e DAMS (1969), pode-se afirmar com bastante exatidão, que a análise do potássio com utilização deste pico, é realizada sob condições favoráveis, no que concerne a interferências químicas.

No caso do ^{80}Br , o valor de $T_{1/2}$ foi determinado sob condições precárias. Apenas quatro pares de valores puderam ser obtidos porque a taxa inicial de contagem era de aproximadamente 1000 CPM e a meia vida física deste nuclídeo é de apenas 17,6 minutos. Além disso, este pico se situava em uma região espectral pouco favorável para a sua detecção.

No caso do ^{41}A , obteve-se um valor de $T_{1/2}$ menor do que o real, não obstante a alta correlação existente entre os dados. Isto leva a pressupor a ocorrência de vazamento, devido à falha da lacração do recipiente de irradiação, que conduziu a perda de ^{41}A .

Não foram dadas maiores atenções ao ^{80}Br e ao ^{41}A desde que tais nuclídeos não participaram das análises. Os demais valores calculados indicaram um processamento adequado de irradiação e contagem e confirmaram as qualidades do equipamento utilizado. Foram úteis na identificação dos picos e forneceram informações corretas acerca da origem dos diversos picos conforme pode-se verificar observando-se os valores de energias constantes nas tabelas X, XI e XII.

5.4.3.2. Utilização da energia de radiação de 846,9keV para a análise do Mn.

As equações de regressão linear obtidas segundo metodologia descrita em 4.4.3.3. apresentaram as seguintes características:

$$\text{equação 5.3.: } \hat{a}_1 = 4,0620 \quad \hat{b}_1 = - 0,0020 \quad r_1 = 0,9951 \quad n_1 = 6$$

$$\text{equação 5.4.: } \hat{a}_2 = 3,0365 \quad \hat{b}_2 = - 0,0021 \quad r_2 = 0,9927 \quad n_2 = 6$$

$$\text{equação 5.5.: } \hat{a}_3 = 4,0608 \quad \hat{b}_3 = - 0,0020 \quad r_3 = 0,9943 \quad n_3 = 5$$

O emprêgo do teste t para comparar os valores \hat{b}_1 mostrou que tais valores são estatisticamente iguais, ao nível de 99% de probabilidade. Logo, se \hat{b}_1 é igual a \hat{b}_3 , pode-se inferir que a primeira contagem não chegou a influir significante-mente na inclinação da reta representativa do decaimento radioati-vo do ^{56}Mn , ou seja, a presença de radioisótopos de meias vidas mais curtas que a do ^{56}Mn e emissores gama de energias próximas a 846,9 keV, não influiu na análise do ^{56}Mn no intervalo de t_r considerado. A presença de radioisótopos de meias vidas diferentes da do ^{56}Mn e energias semelhantes a 846,9keV pode ser considerada desprezível no tocante a interferências químicas, no intervalo de t_r considerado, desde que \hat{b}_1 é estatisticamente igual a \hat{b}_2 e a possibilidade de existência de nuclídeos gama emissores na energia de 1810 keV é nula (ADAMS e DAMS -1969).

Não obstante, afim de prevenir interfe-rências na determinação do Mn em todas as amostras, foi estipulado um t_r de 26 minutos a ser empregado nas análises principais. Isto porque algumas amostras poderiam ter maiores teores de ^{27}Mg (ou ou- tro nuclídeo interferente), conforme se observou em alguns espec-tros obtidos com t_r menores, onde o pico de radiação do ^{27}Mg relati-

vo à energia de 1014,1 keV apareceu com bastante nitidez. Com t_r de 26 minutos, a atividade do ^{27}Mg se reduziu a 14,9%, enquanto que as atividades do ^{56}Mn e ^{38}Cl não foram fatores limitantes desta pesquisa.

5.4.3.3. Escolha do tempo de irradiação para análise simultânea de Cl, Mn e K.

O tempo de irradiação que se mostrou adequado para esta análise foi o de 10 minutos, isto porque, por ocasião da detecção das amostras, os valores de t_m se situaram entre 9 e 15% e as porcentagens de atividades de saturação atingidas pelo ^{38}Cl , ^{56}Mn e ^{42}K foram, respectivamente: 16,959%; 4,378% e 0,918%.

Irradiações com tempos inferiores a 10 minutos não seriam recomendadas, pois tal procedimento poderia levar a uma pior estatística de contagem; além disso, detecções de radioisótopos com constantes de desintegração superiores à do ^{38}Cl não eram desejadas, (com exceção do ^{28}Al que seria analisado isoladamente). Por outro lado, irradiações por tempos mais longos, seguidas de tempos de esfriamento também mais longos, afim de diminuir o t_m por ocasião da detecção, levariam a uma diminuição da relação RC1/RMn , em virtude das meias vidas físicas apresentadas por esses isótopos e, ainda, por ser o ^{56}Mn dominante no espectro. Não se procurou melhorar as condições de análise do K, desde que uma análise simultânea de Na e K foi posteriormente realizada, com utilização de irradiação de 8 horas.

5.5. Valores CPM/ μg e eficiência do processo de análise.

Os valores CPM/ μg calculados, relativos aos elementos analisados, constam da tabela IX, que fornece, ainda, dados úteis para a interpretação dos mesmos.

TABELA IX - Valores CPM/ μ g relativos aos elementos analisados.

Elemento	T1/2(min)	t(min)	t _r (min)*	LT(min)	t _m *(%)	prate- leira utiliz.da	energia emprega (keV)
Na	900,0	480	1860	10	6	0	1368,4
K	751,2	480	1860	10	6	0	1524,7
Mn	154,8	10	26	10	12	1	846,9
Cl	37,29	10	26	10	12	1	1642,0
K	751,2	10	26	10	12	1	1524,7
Al	2,31	0,5	6	5	10	0	1778,9

Valores obtidos CPM/ μ g	CV %	Elemento
2785, 9047 \pm 248,4661	8,92	Na
18,35311 \pm 1,37338	7,50	K
1203,5353 \pm 52,6101	4,47	Mn
4,70769 \pm 0,21536	4,57	Cl
0,2359789 \pm 0,0176192	7,46	K
129,0499 \pm 12,4765	9,66	Al

* valor aproximado

Tais valores apresentam uma variação que é devida principalmente à variabilidade do fluxo neutrônico e à aleatoriedade das desintegrações radioativas, tendo em vista que o erro envolvido no preparo dos padrões é de apenas 1,95% (V. 5.4.2.). Esta afirmativa é confirmada quando se nota que os coeficientes de variação relativos a Mn e Cl e os relativos a Na e K submetidos a irradiações de 480 minutos, são semelhantes entre si, desde que o fluxo neutrônico, nestes casos, é o mesmo, porque se trataram de análises simultâneas.

Estes valores podem vir a serem úteis em pesquisas futuras, desde que indicam a sensibilidade do método. Assim, tomando-se como exemplo o Mn e calculando-se a massa necessária para induzir 100 contagens (10 CPM), chega-se à conclusão que a 0,008µg de Mn corresponde, nas condições de irradiação e detecção descritas, uma atividade induzida que pode ser detectada com um coeficiente de variação ao redor de 10% (CHASE e RABINOWITZ -1968).

Esta quantidade (8×10^{-9} g) se relaciona às condições acima; entretanto, pode ser bem menor quando se consideram tempos de irradiação de contagem, e de esfriamento diferentes, bem como utilização de prateleira zero.

Raciocínio análogo poderia ser desenvolvido com relação aos demais elementos constantes da tabela IX.

A eficiência do processo de análise foi calculada conforme 4.5.4. como sendo:

$$4,383 \pm 0,192\%$$

Este valor é aproximado, desde que os dados nucleares utilizados para seu cálculo apresentam incertezas (ADAMS e DAMS -1969) e, principalmente, a intensidade média real do fluxo neutrônico não era conhecida. O desvio padrão acima pode ser considerado menor do que o desvio padrão real, desde que foi calculado a partir da premissa de que o fluxo neutrônico era constante.

Este valor indica a eficiência do processo analítico utilizado, bem como uma idéia da eficiência absoluta de contagem. Pode, igualmente ser extrapolado a outras condições de análise, a partir dos dados da tabela IX; raciocínio análogo poderia ser desenvolvido com relação aos demais elementos constantes da tabela.

5.6. Análises e avaliações

5.6.1. Discussão dos espectros.

5.6.1.1. Espectro relativo à tabela X e figura 1.

Nêste espectro, notou-se os principais picos são devidos ao ^{28}Al , ^{38}Cl , ^{56}Mn , ^{52}V , ^{49}Ca , ^{80}Br e ^{27}Mg .

A determinação de V, por processo não destrutivo, mostrou ser bem viável, desde que o pico relativo a 1434,4 keV apresentou boas condições de medida e a possibilidade de interferências nucleares a partir de ^{52}Cr e ^{55}Mn é pequena, pois tais nuclídeos ocorrem, em plantas, em baixas concentrações (V. Tabela II). As condições de detecção do ^{52}V seriam melhores ainda, se se utilizasse um tempo de irradiação maior, escolhido conforme o critério empregado em 5.4.3.3.

As determinações de Cl, Mn, Ca, Mg e Br, nas condições citadas, poderiam ser realizadas, porém com resultados inferiores aos obtidos com tempos de irradiação e esfriamento mais longos, já que as meias vidas dos radioisótopos utilizados nessa análise eram superiores a 5 minutos.

5.6.1.2. Espectro relativo à tabela XI e figura 2.

Nêste espectro, os principais picos são devidos a ^{56}Mn , ^{38}Cl , ^{42}K , ^{80}Br , $^{116\text{m}}\text{In}$, ^{49}Ca , ^{27}Mg e ^{41}A .

Percebe-se que, por meio de análise similar à realizada para determinação de Mn, Cl e K, poderiam ter sido detectados ainda, o ^{80}Br , o ^{49}Ca e o ^{27}Mg , a fim de se obter, numa única análise não destrutiva, as determinações de Mn, Cl, K, Br, Ca e Mg.

Entretanto, para a dosagem de Br, Ca e Mg

via detecção de seus isótopos ^{80}Br , ^{49}Ca e ^{27}Mg , tempos de irradiação e esfriamento menores, seriam mais adequados, já que as suas meias vidas físicas são 17,6; 8,8 e 9,45 minutos, respectivamente.

Para a análise do Ca, poder-se-ia, ainda utilizar o pico de energia de 3083 keV, a fim de se obter melhores condições de contagem (FILBY et alii-1970). Para a análise do Br, via detecção do ^{80}Br , a energia utilizada deveria ser a de 617 keV, já que, no pico de radiação de 511 keV, a possibilidade de interferências é grande (EHMANN-1970); a análise de Br, entretanto, é feita, usualmente, a partir da detecção de ^{82}Br (HALLER et alii-1968; CASTRO e SCHMITT-1962; FOURCY et alii-1967) a fim de se obter melhores resultados analíticos.

Os elementos A e In, não foram aqui discutidos porque se observaram os seus respectivos picos em apenas alguns espectros. Isto leva a concluir que ambos não são constituintes das folhas, mas sim constituintes do ar (V. 5.1.2.) ou de impurezas.

5.6.1.3. Espectro relativo à tabela XII e figura 3

Neste espectro, verificou-se que os picos principais são devidos ao ^{82}Br , ^{140}La , ^{24}Na e ^{42}K .

Desta forma, verificou-se que, com a utilização da análise por ativação não destrutiva nestas condições, apenas quatro elementos poderiam ser determinados. Isto porque a alta atividade relativa ao ^{82}Br impede a detecção de radiações provenientes de outros radionuclídeos, em menor intensidade.

A fim de que outros elementos pudessem ser determinados, recomendar-se-ia a utilização de análises destrutivas para que as diversas atividades induzidas, pudessem ser detectadas convenientemente.

TABELA X - Espectro 1 - Dados provenientes do espectro 1, obtido nas seguintes condições: massa da amostra = 40 mg; $t_i = 0,5$ min; $t_r = 6,0$ min; $t_m \sim 9\%$; $t_1 = 5$ min; prat.0.

Energia calculada (keV)	Taxa de contagem (CPM)	Nuclídeo provável	Energia (keV)	OBS.
510,7	235,030 ± 32,41	β^+	511	
616	121,07 ± 32,6384	^{80}Br	617	*
757,7	257,456 ± 27,0296	^{28}Al	1778,2	duplo escape
846,8	879,977 ± 42,3052	^{56}Mn	846,9	possível contribuição do ^{27}Mg .
1014,11	122,313 ± 24,8076	^{27}Mg	1014,1	possível contribuição do ^{101}Mo .
1145,0	203,233 ± 26,3762	^{38}Cl	2166,8	duplo escape
1434,21	226,955 ± 28,523	^{52}V	1434,4	
1642,01	667,389 ± 28,9385	^{38}Cl	1642,0	
1778,2	2309,59 ± 42,0656	^{28}Al	1778,9	
1810	103,067 ± 16,0583	^{56}Mn	1810,7	
2060,7	114,861 ± 12,6126	^{49}Ca	3083	duplo escape
2112	49,081 ± 10,2241	^{56}Mn	2112,8	possível contribuição do ^{116m}In
2167,0	603,073 ± 22,3165	^{38}Cl	2166,8	

* A interferência do ^{190}Os , neste pico é negligível, dadas as características nucleares do ^{189}Os para irradiação neutrônica.

TABELA XI- Espectro 2 - Dados provenientes do espectro 2, obtido nas seguintes condições: massa da amostra = 40 mg; $t_i = 10$ min; $t_r = 26$ min; $t_m \sim 13\%$; $t_1 = 10$ min; prat.1.

Energia calc. (keV)	Taxa de contagem (CPM)	Nuclídeo provável	Energia (keV)	OBS.
417,2	50,281 \pm 20,321	^{116m}In	417	
510,699	409,085 \pm 29,9194	β^+	511,0	
616,824	260,07 \pm 32,571	^{80}Br	617,0	
621,418	40,085 \pm 15,274	^{38}Cl	1642,0	duplo escape.
788,842	65,851 \pm 20,4881	^{56}Mn	1810,7	duplo escape.
846,476	4525,07 \pm 42,4659	^{56}Mn	846,9	interferência desprezível do ^{27}Mg (V.5.4.3.3)
1014,08	100,33 \pm 18,8914	^{27}Mg	1014,1	possível interferência do ^{101}Mo .
1096,86	130,564 \pm 19,1592	^{116m}In	1097,1	*
1145,11	529,192 \pm 21,7271	^{38}Cl	2166,8	duplo escape.
1293,15	168,874 \pm 21,5836	^{41}A	1293,6	possível interferência do ^{116m}In .
1524,29	226,855 \pm 18,3402	^{42}K	1524,7	
1642,15	1894,36 \pm 28,7095	^{38}Cl	1642,0	
1655,66	141,124 \pm 16,13	^{38}Cl	2166,8	simples escape.
1810,13	470,377 \pm 19,5573	^{56}Mn	1810,7	
2062,01	83,039 \pm 9,4822	^{49}Ca	3083	duplo escape.
2112,66	201,28 \pm 11,2581	^{56}Mn	2112,8	possível interferência do ^{116m}In .
2167,05	1556,42 \pm 26,0437	^{38}Cl	2166,8	

* O ^{59}Fe não pode ser considerado como interferente significativo - por que o ^{58}Fe apresenta más características nucleares para reação (n, γ) com 10 minutos de irradiação.

TABELA XII - Espectro 3. - Dados provenientes do espectro 3, obtido nas seguintes condições: massa da amostra = 40mg; t_i = 8 horas; t_r = 59,4 h; t_m = 6%; t_l = 10 min; prat.0.

Energia calculada (keV)	Taxa de Contagem	Nuclídeo provável	Energia (keV)	OBS.
312,697	132,677 ± 20,9771	^{42}K	312,9	
328,59	106,608 ± 20,0491	^{140}La	328,6	
486,998	111,375 ± 16,8169	^{140}La	486,8	
502,624	59,4407 ± 15,8689	^{42}K	1524,7	duplo escape.
554,171	1047,11 ± 20,5854	^{82}Br	554,3	
618,947	533,343 ± 16,7872	^{82}Br	619,0	
698,231	299,232 ± 13,4048	^{82}Br	698,3	
776,381	720,897 ± 17,0556	^{82}Br	776,6	
815,568	30,1262 ± 11,159	^{140}La	815,5	
827,589	216,867 ± 12,668	^{82}Br	827,8	
1043,77	168,382 ± 12,235	^{82}Br	1043,9	
1317,3	108,434 ± 10,9497	^{82}Br	1317,2	
1368,26	81,6545 ± 8,99243	^{24}Na	1368,4	
1474,15	60,231 ± 18,4169	^{82}Br	1474,7	
1524,48	924,671 ± 17,3162	^{42}K	1524,7	
1595,9	51,2245 ± 4,5561	^{140}La	1595,4	

5.6.2. Precisão das análises

A tabela abaixo indica os coeficientes de variação obtidos a partir de metodologia descrita em 4.7., relativos a cada análise realizada. Fornece, ainda, os teores aproximados dos elementos em estudo, nas folhas, obtidos conforme 4.4.4.4.

TABELA XIII. Precisão das Análises.

análise realizada		elemento analisado	teor apro- ximado	CV(%)
energia utilizada(keV)	tempo de irrad. (min.)	(ppm)		
846,9	10	Mn	100	1,12
1810,7	10			3,92
2112,8	10			4,56
1642,0	10	Cl	8×10^3	6,34
2166,8	10			4,92
1524,7	10	K	$2,3 \times 10^4$	1,79
1524,7	480			1,96
1778,9	0,5	Al	2×10^3	6,20

Da observação dos dados da tabela XIII, pode-se notar que a precisão das análises foi boa, tendo em vista, ainda, que se tratava de análise não destrutiva. Pode-se dizer que a homogeneização das amostras foi satisfatória considerando-se, principalmente o baixo coeficiente de variação de análise do Mn com utilização da radiação de 846,9 keV.

Esta análise conduziu aos resultados mais favoráveis

veis, como, aliás já era de se esperar, visto que o ^{56}Mn era dominante no espectro e o pico correspondente a 846,9 keV e o seu pico mais expressivo. Este coeficiente de variação foi menor do que os observados por TRAVESI e LEE (1967) quando da análise de Mn em arroz, (onde este elemento ocorria em teores entre 6 e 45 ppm) com separação radioquímica. A utilização das energias de 1810 keV ou de 2113 keV para esta mesma determinação resultou em análises menos precisas, não obstante estas serem satisfatórias, já que FOURCY et alii (1967) encontraram erros analíticos de 4% quando da determinação de Mn em produtos vegetais contendo aproximadamente 60ppm deste elemento. Deve-se ser novamente frisado que as energias de 1810,7 keV e 2112,8 keV apresentam características favoráveis de medida e que a possibilidade de ocorrência de interferentes químicos em determinações utilizando estas energias é remota (ADAMS e DAMS-1969).

A análise do Cl se mostrou mais favorável quando a energia de 2166,8 keV foi utilizada. Isto já era esperado, desde que as energias de 1642,0 keV e 2166,8 keV são emitidas em cascata, e a de 2166,8 keV apresenta em geral, melhores condições de detecção. Entretanto, para utilização desta energia, o fundo de escaldado espectrômetro, precisa ser superior a este valor, o que, em geral, não é desejável.

O relativamente alto coeficiente de variação referente ao Al pode ser devido às variações das condições de irradiação e de contagem entre amostra e comparador, já que os fluxômetros apresentavam geometria física muito diferente da das amostras.

A análise do K com utilização de irradiação curta se mostrou mais favorável do que a utilizando irradiações de 8 h. Isto não era esperado, já que as condições de detecção eram melhores quando da contagem de materiais submetidos a irradiações de 8 h: os coeficientes de variação associados a uma única determinação de K foram de aproximadamente 2,8% e 10% quando se utilizava análise empregando irradiação de duração 8 h e 10 min, respectivamente.

Os resultados obtidos quando da utilização de irradiação curta provieram de reduzido número de repetições, desde que a taxa de contagem relativa ao ^{42}K era baixa, relativamente às demais. Resultados diversos poderiam ser obtidos se se utilizassem mais repetições.

As falhas em precisão observadas quando das análises de K com utilização de irradiação longa podem ter sido devidas a perdas de K, durante o processamento analítico, para que não chegaram a invalidar esta análise porque o teor de K nas folhas era ao redor de 2%.

Entretanto, a análise do Na foi seriamente influenciada pelos fenômenos que afetaram a análise do K com utilização de irradiação de 8 h, desde que estas determinações foram simultâneas, e o teor de Na calculado como a média entre estas sete medidas, foi de 34,096 ppm. O coeficiente de variação observado nestas análises foi de 32,7%.

HALLER et alii (1968) observaram, igualmente, alto coeficiente de variação de análise para Br, Rb, Na e K, comentando, que estas variações possivelmente ocorriam em virtude de estes elementos estarem usualmente em uma forma altamente móvel, sendo, então muito influenciados pelo processamento analítico. Também TRAVESI e LEE (1967) obtiveram coeficientes de variação de análise relativamente altos (ao redor de 10%) quando da análise de Na em sementes de arroz, que apresentavam teores deste elemento compreendidos entre 12 e 40 ppm.

5.6.3. Análises de variância.

A tabela XIV indica as análises de variância realizadas, relativamente a Mn, Cl, K e Al, fornecendo, ainda, os teores médios desses elementos entre todas as amostras e seus respectivos coeficientes de variação. A análise de variância relativa a Na não

TABELA XIV - Análises de variância.

K	-	m= 2,047%	CV = 14,17%			
		<u>Causa de variação</u>	<u>GL</u>	<u>SQ</u>	<u>QM</u>	<u>F</u>
		Blocos	4	1,34009	0,33502	3,9784 *
		Tratamentos	5	0,89276	0,17855	2,1203
		Resíduo	20	1,68437	0,08421	
		Total	29	3,91722		
A1	-	m= 1605,51 ppm	CV = 40,26%			
		<u>Causa de variação</u>	<u>GL</u>	<u>SQ</u>	<u>QM</u>	<u>F</u>
		Blocos	4	3090858	772714	1,7571
		Tratamentos	5	990661	198132	0,4505
		Resíduo	19	8355746	439776	
		Total	28	12372260		
Mn	-	m= 124,47 ppm	CV = 15,04%			
		<u>Causa de variação</u>	<u>GL</u>	<u>SQ</u>	<u>QM</u>	<u>F</u>
		Blocos	4	5337,8604	1334,4651	3,6192 *
		Tratamentos	5	2738,5137	547,7027	1,4854
		Resíduo	19	7005,7192	368,7221	
		Total	28	15082,0933		
C1	-	m= 0,6894%	CV = 30,48%			
		<u>Causa de variação</u>	<u>GL</u>	<u>SQ</u>	<u>QM</u>	<u>F</u>
		Blocos	4	0,51861	0,12965	2,7890
		Tratamentos	5	0,35292	0,07058	1,5184
		Resíduo	19	0,88324	0,04649	
		Total	28	1,75478		

consta desta tabela, porque a determinação deste elemento não apresentou precisão adequada - (V. 5.6.2.).

Os dados relativos a K foram os provenientes da análise de K com irradiação de 8 h e os referentes a Mn e Cl, foram obtidos a partir das análises baseadas nas energias de 846,9 keV e 2166,8 keV, respectivamente. Notou-se que outros tipos de análise constantes em 4.6.2., também poderiam ser utilizados, com resultados semelhantes.

Observando-se os dados constantes na tabela XIV, verifica-se que os coeficientes de variação associados a K e Mn podem ser considerado médios, desde que se trata de experimento de campo. Já o relativo ao Cl está um pouco alto, enquanto que o relativo ao Al pode ser considerado extremamente alto (GOMES,1970), refletindo uma amostragem inadequada, desde que a determinação do Al foi realizada com precisão razoável (V. 5.6.2.). Esta amostragem inadequada conduz a um valor F menor do que um, relativo ao Al.

Da observação dos valores F, não se pode concluir que os herbicidas chegaram a influir significativamente nos teores dos elementos estudados, nas folhas, desde que todos os valores de F apresentaram-se bem menores do que o indicativo de significância ao nível de 95% de probabilidade.

O efeito de blocos contribuiu, entretanto, para que houvesse uma variação significativa, ao nível de 95% de probabilidade, nos teores de K e Mn das folhas; o teste t , porém, não foi empregado, pois levaria a conclusões que não constavam dos objetivos desta pesquisa.

6. CONCLUSÕES.

O método não destrutivo da análise por ativação neutrônica, em folhas de feijão mostrou-se eficiente, principalmente quando da análise de Mn, Cl, K e Al. Verificou-se, também que existem boas possibilidades para aplicação desta técnica analítica para determinações não destrutivas de V, Ca, Na, Mg, Br e La no material estudado.

O caráter não destrutivo foi mais evidenciado quando as análises utilizaram tempos de irradiação inferiores a 30 minutos. Quando se empregaram irradiações de 8 h, notou-se uma forte interferência do ^{82}Br , que prejudicou a detecção de outros nuclídeos presentes no espectro e apresentando atividades menores. No caso de análise multielementar de folhas de feijão utilizando irradiações longas recomenda-se, portanto, a utilização de técnicas de separação radioquímicas, visando isolar os interferentes químicos e possibilitando a determinação de um número maior de elementos, com resultados analíticos superiores.

A análise estatística revelou que o efeito de blocos influenciou significativamente, ao nível de 95% de probabilidade, nos teores de Mn e K das folhas. O efeito dos tratamentos foi estatisticamente não significativo, ao nível de 95% de probabilidade.

A metodologia de coleta e preparo das amostras é tão importante como a da irradiação e detecção. O processamento analítico deve ser conduzido de tal forma que se evitem perdas de elementos, principalmente os mais voláteis.

A análise por ativação, apesar de suas características analíticas favoráveis, não deve ser considerada superior às demais técnicas de análise, mas sim, complementar a estas. Sua utilização é recomendada após terem sido ponderados os diversos fatores analíticos e econômicos envolvidos. Deve-se salientar que, neste trabalho, foi conseguida uma velocidade de análise superior a 20 amostras por dia

para as análises utilizando irradiações de 8 horas e de 30 segundos.

Finalmente, verificou-se que, para análise de elementos a partir da detecção de núclídeos apresentando meias vidas físicas superiores a 10 horas, é possível realizar-se no Instituto de Energia Atômica apenas as irradiações, sendo o preparo de amostras e padrões, separações radioquímicas e detecção, efetuados nos laboratórios do Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA.

7. RESUMO.

A análise por ativação neutrônica não destrutiva não tem sido empregada no Brasil, em pesquisas agronômicas, apesar de suas inúmeras características analíticas favoráveis. Tendo em vista as amplas possibilidades que oferece e sua crescente utilização neste campo, procurou-se, com este trabalho, mostrar a viabilidade do uso desta técnica de análise em tecidos vegetais.

Para isto, foram determinados os teores de Al, Mn, Cl, Na e K em folhas de Phaseolus vulgaris L. A metodologia de preparo de amostras e padrões, as condições de irradiação e detecção, e as possibilidades de ocorrência de interferências nucleares foram discutidas. Diferentes análises visando mesma determinação foram comparadas. O emprego desta técnica de análise para determinações de outros elementos de interesse agronômico foi comentado.

A análise por ativação neutrônica não destrutiva de Al, Mn, Cl e K mostrou-se viável nas condições desta pesquisa, tendo em vista as precisões e sensibilidades analíticas obtidas.

Como aplicação desta técnica, verificou-se que o emprego de herbicidas em feijões não levava a uma alteração nos teores daqueles elementos nas folhas.

8. SUMMARY.

The non-destructive neutron activation analysis has not yet been used in agricultural research, in Brazil, in spite of presenting many favourable analytical characteristics. The present work indicates the use of this analytical technique in plant tissues under Brazilian conditions, taking into consideration the advantages offered and the increasing utilization of this kind of analysis.

Therefore, Al, Mn, Cl, Na and K contents in leaves of Phaseolus vulgaris L. have been determined. The methodology of samples and standards preparation, the irradiation and detection conditions and the possibilities of the occurrence of nuclear interferences are discussed. Same content determination was made using different analytical conditions for comparison purposes. The use of this technique for the determination of other elements of agricultural interest are also commented.

Considering the accuracy and sensitivity obtained under above research conditions, the feasibility of the non-destructive neutron activation analysis of Al, Mn, Cl and K has been proved.

The above technique has been used to prove that the use of herbicides on beans, under field conditions, has not produced any modification in the contents of those elements in the leaves.

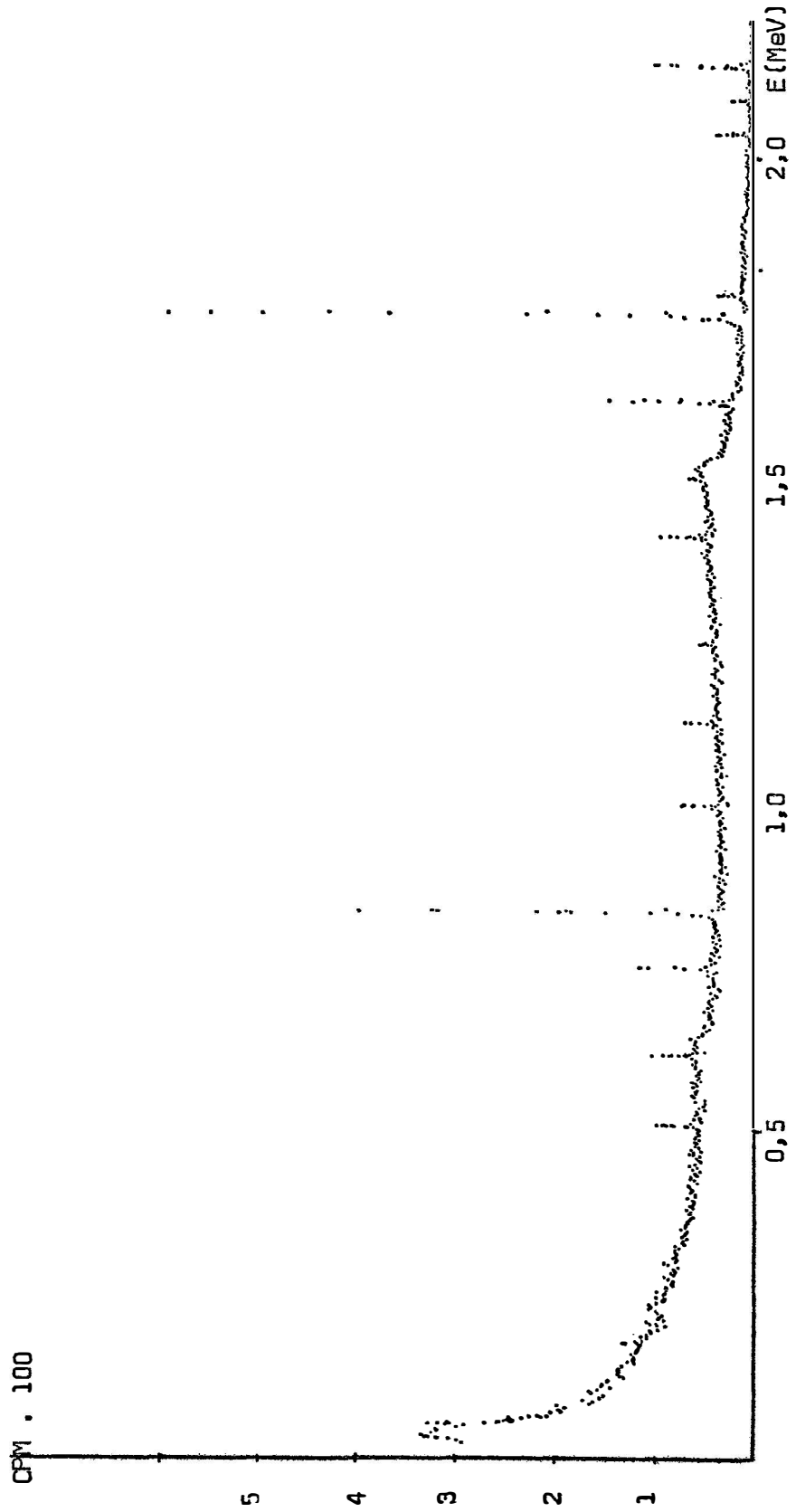


Figura 1 - Espectro 1.

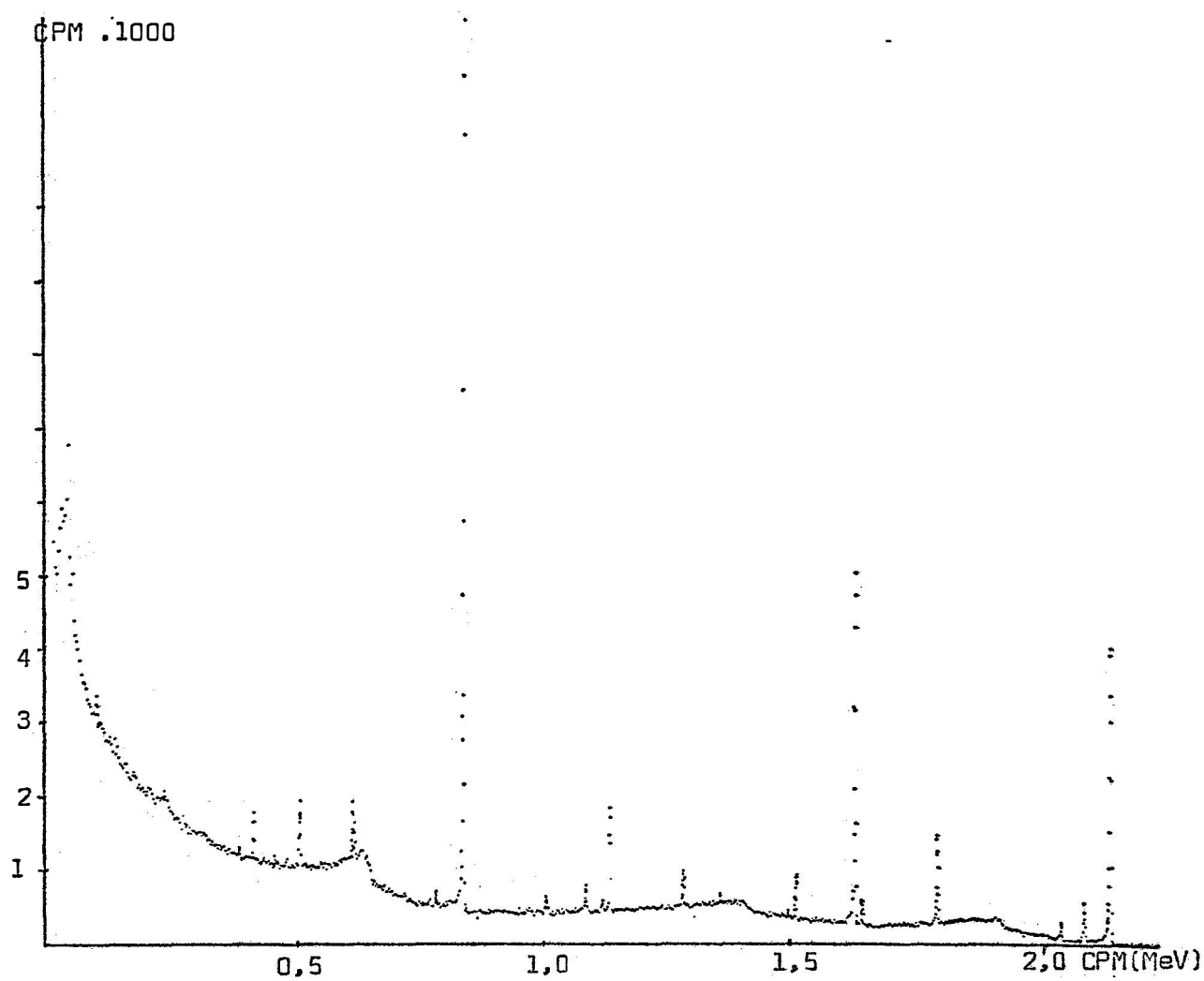


FIGURA 2 - Espectro 2

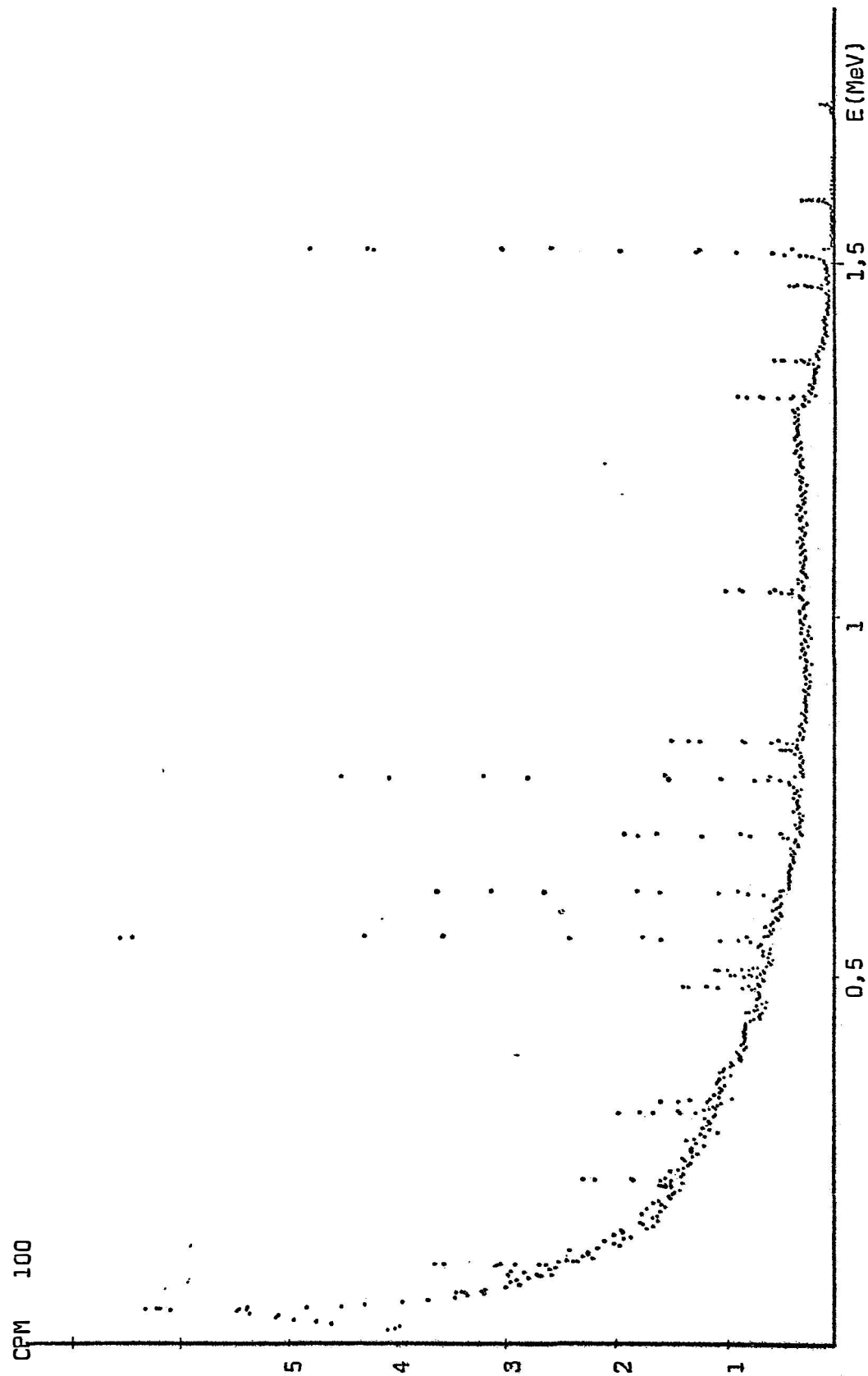


FIGURA 3 - Espectro 3

9. BIBLIOGRAFIA

- ABDULLAEV, Y.S. et alii. Sodium and potassium losses during calcination in correction with radioactivation analysis. Izv. Akad. Nauk Uzb., 5(2):69-72, 1972. (Resumo)
- ADAMS, F. & DAMS, R. A compilation of precisely determined gamma-transition energies of radionuclides produced by reactor irradiation. J. Radioanal. Chem., 3(1):99-125, 1969.
- ATALLA, L.T. Dados nucleares de alguns radioisótopos úteis em espectrometria de raios gama e em análise por ativação. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1968. 45 p. (Publicação IEA, nº10).
- ATALLA, L.T. & LIMA, F.W. Determinação de impurezas em magnésio metálico por análise por ativação. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1968. 23p. (Publicação IEA, nº167)
- BLOTCKY, A.J.; ARSENAULT, L.J.; RACK, E.P. Optimal procedure for the determination of selenium in biological specimens using ^{77}Se neutron activation. anal. Chem., 45(7)1056-1060, 1973.
- BORG, D.C.; SEGEL, R.E.; KIENLE, P.; CAMPBELL, L. Selective radioactivation and multiple coincidence spectrometry in the determination of trace elements in biological material. int. J. appl. Rad. Isot., 3(1):10-29, 1961.
- BOWEN, H.J.M. The determination of gallium and molybdenum in biological material by activation analysis. int. J. appl. Rad. Isot., 5(3):227-232, 1959.
- BOWEN, H.J.M. Activation analysis in botany and agriculture. In: NUCLEAR ACTIVATION TECHNIQUES IN THE LIFE SCIENCE, Amsterdam, 1967. Anais. Vienna, IAEA, 1967. p.287-299.
- BOWEN, H.J.M. & GIBBONS, D. Radioactivation analysis. London, Oxford University Press, 1963. 295p.

- BROWN, R.C.; WEAVER, M.L.; STEEN, H. Quantitative determination of copper in potato tissue using neutron activation analysis and eletrodeposition of copper. anal. biochem., 16(1): 119-131, 1966.
- BUCHANAN, J.D. & GUINN, V.P. Analysis of foods by neutron activation techniques. Food Tech., 17(1):17-22, 1963.
- CAMARGO, P. et alii. Texto básico de contrôles químicos de plantas daninhas. 4a. ed. São Paulo, USP, 1972. 431p.
- CASTRO, C.E. & SCHMITT, R.A. Direct elemental analysis of citrus crops by instrumental neutron activation: a rapid method for total bromide, chloride, manganese, sodium and potassium residues. Agric. Food Chem., 10(3):236-239, 1962.
- CHASE, G.O. & RABINOWITZ, J.L. Principles of radioisotope methodology. 3a.ed. Minneapolis, Minn., Burgess, 1968. 633p.
- CORBIN, F.T.; UPCHURCH, R.P.; SELMAN, F.L. Influence of pH on the phytotoxicity of herbicides in soil. Weed Sci., 19(3):233-239 1971.
- DIECKERT, J.W.; DERRICK, K.S.; DAVIS, R.C.; SINGH, J. The determination of potassium and manganese in plant tissues by neutron activation analysis. In: USE OF ISOTOPES IN PLANT NUTRITION AND PHYSIOLOGY, Vienna, 1966. Anais. Vienna, IAEA, 1967. p.81-93.
- EHMANN, W.D. Non-destructive techniques in activation analysis. Topics Current Chem., 14(1):49-91, 1970.
- FER, A. & FOURCY, A. Rapid simultaneous determination of traces of bromine and arsenic in plant materials using neutron activation and distillation. Nucl. appl., 16:360-364, 1969.
- FERRAZ, E.S.B. e ZAGATTO, E.A.G. Iniciação ao estudo do método não destrutivo da análise por ativação neutronica na determinação de alguns elementos em materiais de origem vegetal. Piracica

ba, S.P. 1971. 10p. (relatório mimeografado)

- FILBY, R.H.; HALLER, A.; SHAH, K.R. Determination of 32 elements in rocks by neutron activation analysis and high resolution gamma-ray spectroscopy. J. Radioanal. Chem., 5(2):277-290, 1970.
- FINEMAN, I. & WESTERMARK, T. Activation analysis of manganese in pulp. int. J. appl. Rad. Isot., 8:186-191, 1960.
- FOURCY, A.; DOGNIN, J.; FAURE, J.; NEUBURGER, M. Applications de l'analyse par activation au dosage du cuivre en viticulture et dans les produits viticoles. int. J. appl. Rad. Isot., 17(8):629-636, 1966.
- FOURCY, A. Biologie et rayonnements neutroniques. Les applications de l'analyse par radioactivation en agronomie. Industr. Atomiqu., 11/12:39-45, 1967.
- FOURCY, A.; FER, A.; BARBE, R.; NEUBURGER, M. Quelques applications de l'analyse par activation neutronique en biologie végétale et en agronomie. In: USE OF ISOTOPES IN PLANT NUTRITION AND PHYSIOLOGY, Vienna, 1966. Anais. Vienna, IAEA, 1967. p.57-68.
- FOURCY, A. & NEUBURGER, M. Contribution de l'analyse par activation à l'étude fine de la composition minérale des matières végétales. Application à la physiologie des éléments tracés au contrôle des traitements, aux pollutions et à la radio-écologie. Bull. Soc. Chm. France, (11): 4681-4686, 1968.
- FRENEY, J.R. Increased growth and uptake of nutrients by corn plants treated with low levels of simazine. Austr. J. Agr. Res., 16(3):257-263, 1965.
- GEISMAN, J.R.; CAREY, W.E.; COULD, W.A.; ALBAN, E.K. Distribution of arsenic residues by activation analysis. J. Food Sci., 34(2):295-298, 1969.

- GIRARDI, F. GUZZI, G.; PAULY, J. Reactor neutron activation analysis by the single comparator method. anal. chem., 137: 1085-1092, 1965.
- GIRARDI, F.; PAULY, J.; SABBIONI, E.; VOS, G. Elemental analysis of a biological standard reference material by non-destructive methods. In: NUCLEAR ACTIVATION TECHNIQUES IN THE LIFE SCIENCE, Amsterdam, 1967. Anais. Vienna, IAEA, 1967. p.229-246.
- GOMES, F.P. Curso de Estatística experimental - 4a.ed. Piracicaba, S.P., 1970. 430p.
- GRIMANIS, A.P. Rapid determination of copper in plants by neutron activation analysis. Talanta, 115:279-285, 1968.
- HAAG, H.P. & BLANCO, G.H. Efeitos dos herbicidas na nutrição mineral de plantas. In: CAMARGO, P. et alii. Texto básico de contrôlo químico de plantas daninhas. São Paulo, USP, 1972. p.267-270.
- HEVESY, G. & LEVI, H. The action of neutrons on the rare earth elements. Mathematish-Fysiske Meddelelser, 14(3):10-17, 1936.
- KEMPER, A. & KEMPEN, G.A. A simple computer program for high resolution gamma-ray spectra. J. Radioanal. Chem., 6(2):461-475, 1970.
- KURAMOTO, M. et alii. Influência do 3-(3,4 -diclorofenil)1,1-dimetil ureia no desenvolvimento e composição química do caféiro. Revista da Agricultura, 43:165-169, 1968.
- LIMA, F. Conferência Internacional sobre Ativação, 3a. São Paulo, IEA, 1968. 80p. (Relatório mimeografado).
- LIMA, F.W. & ATALLA, L.T. A program in basic language for analysis of gamma spectra, using on-line minicomputers. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1973, 13p. (Public.IEA, nº317).

- LUTZ, G.J. et alii. Activation analysis: a bibliography. Washington, National Bureau of Standards Technical Notes, 1969. 677p.
- McKONE, C.E.; HANGE, R.J.; BURCHILL, D.J. Herbicide residue and taint tests on fruit from gooseberries treated with chlorthalid and dichlobenil. Weed Res., 11(4):283-291, 1971.
- RIES, S.K. & GAST, A. The effect of simazine on nitrogenous components of corn. Weeds, 13(3):272-274, 1965.
- SILVA, C.M. Determinação de traços de mercúrio em vegetais por meio de análise por ativação. São Paulo, 1970. 60p. (Dissertação).
- SMALES, A.A. & PATE, B.D. The determination of arsenic in biological material. Analyst., 77:196-202, 1952.
- SMALES, A.A. Activation analysis. In: YOE, J.H. & KOCK, H.J. Trace analysis. New York, John Wiley, 1957. p.518-546.
- SOULIOTIS, A.G. Simultaneous routine determination of copper and zinc in plants by neutron -activation analysis. Analyst, 94:359-363, 1966.
- SOULIOTIS, A.G.; GRIMANIS, A.P.; TSANOS, N.A. Non-destructive neutron activation analysis for determining the chlorine content of paper-pulp. Talanta, 13:158-161, 1966.
- STECHER, P.G., ed. The Merck index. 8a.ed. Rahway, N.J., Merck, 1968. 1713p.
- TRAVESI, A. Limitaciones e interferencias en análisis por activación. Energ. Nucle., 17(82):99-112, 1973.
- TRAVESI, A. & LEE, Y.Y. Identificación y determinación de elementos trazas en semillas de arroz mediante análisis por activación neutronica. In: NUCLEAR ACTIVATION TECHNIQUES IN THE LIFE SCIENCE, Amsterdam, 1967. Anais. Vienna, IAEA, 1967. p.301-324.

- WAINERDI, R.E. & MENON, M.P. Comparison of nuclear activation methods for bromine. In: NUCLEAR ACTIVATION TECHNIQUES IN THE LIFE SCIENCE, Amsterdam, 1967. Anais. Vienna, IAEA, 1967. p.33-50.
- WIEDMAN, S.J. & APPLEBY, A.P. Plant growth stimulation by sublethal concentration of herbicides. Weed Res., 12(1):65-74 1972.
- WYTTENBACH, A. Coincidence losses in activation analysis. J. Radial. Chem., 8(2):335-343, 1971.