AVALIAÇÃO DO TEOR DE SOLO EM CARREGAMENTOS DE CANA-DE-AÇÚCAR POR RADIOATIVIDADE INDUZIDA

ELISABETE A. DE NADAI FERNANDES

Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr.

EPAMINONDAS S. B. FERRAZ

Tese apresentada à Escola Superior
de Agricultura "Luiz de Queiroz",
da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em
Agronomia, Área de Concentração:
Solos e Nutrição de Plantas.

PIRACI CABA

Estado de São Paulo - BRASIL

Outubro - 1988

Fernandes, Elisabete A. De Nadai
F363a Avaliação do teor de solo em carregamentos de
cana-de-açúcar por radioatividade induzida. Pi
racicaba, 1988.
103p.

Tese - ESALQ
Bibliografia.

1. Análise por ativação neutrônica 2. Cana-de-
açúcar - Carregamento - Impureza 3. Cana-de-açú-
car - Teor de solo - Análise nuclear I. Escola
Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piraci-
caba

CDD 633.61

**AVALIAÇÃO DO TEOR DE SOLO EM CARREGAMENTOS DE
CANA-DE-AÇÚCAR POR RADIOATIVIDADE INDUZIDA**

ELISABETE A. DE NADAI FERNANDES

Aprovada em: 13.12.88

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Epaminondas S.B. Ferraz	ESALQ/USP
Prof. Dr. José Paulo Stupielo	ESALQ/USP
Prof. Dr. Virgílio F. do Nascimento F^o	ESALQ/USP
Prof. Dr. Rafael Roberto Aloisi	ESALQ/USP
Prof. Dr. Otaviano A.M. Helene	IF/USP

Prof . EPAMINONDAS S. B. FERRAZ
ORIENTADOR

AGRADECIMENTOS

Cada um contribuiu com parte de seu conhecimento, esforço pessoal e amizade na realização deste trabalho. Como mérito final, dedico-o integralmente a todos, com o mesmo respeito e dignidade. Seus nomes, com certeza, guardá-los-ei em minha lembrança.

Agradeço às instituições abaixo relacionadas por minha formação profissional, bem como pelas facilidades oferecidas para a execução desta pesquisa:

Universidade de São Paulo - USP

Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA

Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - ESALQ

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

Cooperativa de Produtores de Cana, Açúcar e Alcool do

Estado de São Paulo Ltda. - COPERSUCAR

Agência Internacional de Energia Atômica - AIEA

SUMARIO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	vi
RESUMO.....	viii
SUMMARY.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA : FUNDAMENTOS.....	10
3. METODOLOGIA.....	26
3.1. Primeira etapa.....	26
3.2. Segunda etapa.....	28
3.3. Terceira etapa.....	32
3.4. Irradiação das amostras.....	33
3.5. Detecção.....	34
3.6. Análise química.....	36
3.7. Instrumentação.....	37

3. 8. Determinação da eficiência do sistema detector	38
3. 9. Determinação da atividade inicial.....	40
3.10. Determinação do fluxo de nêutrons.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1. Calibração do sistema detector.....	44
4.2. Eficiência de detecção.....	45
4.3. Fluxo de nêutrons.....	48
4.4. Atividades e massas.....	55
4.4.1. Primeira etapa.....	57
4.4.2. Segunda etapa.....	64
4.4.3. Terceira etapa.....	68
4.5. Escândio como traçador.....	79
5. CONCLUSÕES.....	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	94

LISTA DE FIGURAS

Página

1. Correlação entre quantidades adicionadas de solo em porcentagem da matéria seca da mistura de cana e solo e os teores encontrados de escândio..... 73
2. Correlação entre quantidades adicionadas de solo em porcentagem da matéria seca da mistura de cana e solo e os teores encontrados de háfnio..... 74
3. Correlação entre quantidades adicionadas de solo em porcentagem da matéria seca da mistura de cana e solo e os teores encontrados de samário..... 76
4. Correlação entre quantidades adicionadas de solo em porcentagem da matéria seca da mistura de cana e solo e os teores encontrados de európio..... 77
5. Correlação entre quantidades adicionadas de solo em porcentagem da matéria seca da mistura de cana e solo e os teores encontrados de lantânio..... 78

6. Correlação entre os teores de escândio e de ferro encontrados nos dez solos analisados..... 81
7. Correlação entre os teores de escândio e os valores da fração argila nos dez solos estudados. 87

LISTA DE TABELAS

	Página
1. Coleta e identificação das amostras de solos, realizadas pela Copersucar.....	29
2. Resultados (em porcentagem) da análise textural das amostras de solo, efetuada pela Copersucar...	30
3. Valores de eficiência ($\epsilon \pm \sigma_\epsilon$) para o sistema detector, calculados para as energias dos radionuclídeos usados como padrões, segundo equações (3) e (4).....	47
4. Resultados dos teores de ferro das amostras de solo e de cana da segunda etapa.....	51
5. Valores calculados dos fluxos de nêutrons (10^{12} n.cm.s ⁻¹) através dos fotopicos de ⁵⁹ Fe, para as dez amostras de solo da segunda etapa, conforme item 3.10.....	54

6. Valores calculados dos fluxos de nêutrons (10^{12} n.cm.s ⁻¹) recebidos pelas amostras da curva de adição de solo da terceira etapa, com as respectivas massas irradiadas de ferro (μg).....	56
7. Teores obtidos dos elementos ($\mu\text{g.g}^{-1}$) nas amostras da primeira etapa.....	61
8. Análise da regressão entre o solo adicionado à cana e os teores dos elementos analisados nas amostras da primeira etapa.....	63
9. Teores dos elementos encontrados nas amostras de solos ($\mu\text{g.g}^{-1}$) da segunda etapa.....	65/66
10. Teores obtidos dos elementos ($\mu\text{g.g}^{-1}$) nas amostras da curva de adição de solo da terceira etapa.....	69/70
11. Análise da regressão entre o solo adicionado à cana e os teores dos elementos analisados nas amostras da terceira etapa.....	71

AVALIAÇÃO DO TEOR DE SOLO EM CARREGAMENTOS DE CANA-DE-AÇÚCAR POR RADIOATIVIDADE INDUZIDA

Autora: ELISABETE A. DE NADAI FERNANDES

Orientador: Prof. Dr. EPAMINONDAS S. B. FERRAZ

RESUMO

No processo de corte e carregamento da cana-de-açúcar, quantidade significativa de solo é carregada com os colmos. O aprimoramento tecnológico da colheita tem reduzido os teores de terra nos carregamentos para níveis da ordem de 1%. Para identificar esses baixos níveis de solo que acompanham a cana, estudaram-se os elementos presentes no solo mas ausentes na cana, de modo que atuassem como traçadores do nível de impurezas minerais.

Em dez usinas do Estado de São Paulo, com tipos variados de solos, foram amostradas a terra do horizonte superficial bem como os colmos de cana-de-açúcar da variedade SP 70-1143. As amostras foram irradiadas por nêutrons térmicos em reator nuclear e a radioatividade induzida medida por espectrometria gama de alta resolução, com detector de germânio hiperpuro. Para a avaliação das características analíticas do método, a amostra de solo com os mais baixos teores dos elementos

ix.
determinados foi misturada em proporções crescentes à cana
limpa, desintegrada e seca, sendo o material também
irradiado para posterior detecção.

Os resultados obtidos para as dez amostras de
solo indicaram grande variabilidade na concentração dos
elementos como escândio, európio, háfnio, lantânio,
samário, etc. Para as dez amostras de cana-de-açúcar os
teores de escândio situaram-se ao nível do limite de
detecção (≈ 3 ppb), demonstrando ser um elemento de
absorção não significativa pelas plantas.

A análise da regressão entre teores de solo
adicionados à cana e os elementos determinados mostrou
melhor correlação para o escândio. Utilizando-se este
elemento como traçador, é possível detectar o solo na
matéria-prima com precisão da ordem de 500 g por tonelada
de cana ou 0,05%. A reprodutibilidade obtida nas diversas
séries de detecção do escândio revelou que a determinação
do teor de solo na amostra pode ser feita após dez dias do
final da irradiação das amostras no reator.

Os teores de escândio no solo apresentaram
significativa correlação linear com a porcentagem de
ferro. Confrontado com o teor de argila, o escândio
resultou em correlação linear somente dentro de certos
limites, sugerindo pesquisas complementares.

EVALUATION OF SOIL CONTENTS IN SUGARCANE LOADING USING INDUCED RADIOACTIVITY

Author: ELISABETE A. DE NADAI FERNANDES

Adviser: Prof. Dr. EPAMINONDAS S.B. FERRAZ

SUMMARY

When sugarcane is cut and taken to the sugar and alcohol mills, a significant quantity of soil is loaded with the stalks. This content has been reduced to 1% due to improvement in harvesting methods. Elements present in soil but not in sugarcane have been studied to act as tracers in the determination of unwanted minerals.

Several different soil types at superficial horizon were sampled at ten sugar and alcohol mills in the State of São Paulo, as well as sugarcane stalks of the SP 70-1143 variety. The samples were irradiated by thermal neutrons in a nuclear reactor and the induced radioactivity measured by high resolution gamma ray spectrometry, with an hyperpure germanium coaxial detector. To evaluate the analytical characteristics of the method, the soil sample showing the lowest content of the determined elements was mixed, in increasing

proportion, to the clean sugarcane, and the material irradiated for further detection.

Results obtained with the ten soils samples indicate great variability in the concentration of elements, such as scandium, europium, hafnium, lanthanum, samarium, etc. Scandium levels of the ten sugarcane samples were at detection limit (≈ 3 ppb) showing that the absorption of this element by the plants is not significant.

In regression studies of soil levels and the measured elements the best correlation was found for scandium. Using this element as tracer in sugarcane it is possible to evaluate soil content with 0.05% accuracy (500 g per ton of cane). The reproducibility of measured radioactivity for Sc revealed that the assessment of soil in cane samples can be made ten days after irradiation.

Significant linear correlation was observed for Sc and Fe for the ten soil samples analysed. Correlation of Sc to clay amounts was linear only up to certain limits, suggesting that further research is necessary.

1. INTRODUÇÃO

Para fins industriais, a cana-de-açúcar vem sendo cultivada em praticamente todos os estados do país, porém 82% da área canavieira encontra-se distribuída em apenas cinco deles (São Paulo - 48%, Pernambuco - 12%, Alagoas - 11%, Minas Gerais - 6% e Rio de Janeiro - 5%). Pelo fato desta distribuição se dar em duas regiões climáticas distintas, a colheita de cana-de-açúcar é realizada nos meses de outubro a abril e de maio a novembro, nas regiões Norte-Nordeste e Centro-Sul, respectivamente, tornando o Brasil o único grande produtor mundial de açúcar e álcool durante o ano todo (FERNANDES & IRVINE, 1987).

A diversificação da indústria açucareira para a alcooleira foi intensificada no auge da crise do petróleo em 1973. Inicialmente, pelo aproveitamento do potencial de moagem das usinas de açúcar existentes, o

etanol era produzido e adicionado à gasolina na proporção de 20%. Posteriormente, a necessidade de grandes volumes exigiu a construção de destilarias autônomas, designadas à produção de etanol diretamente do caldo de cana-de-açúcar.

Nos últimos dez anos, a produtividade da cana-de-açúcar tem progressivamente aumentado, fato atribuído à introdução de novas variedades e ao desenvolvimento de moderna tecnologia agrônômica e industrial. O Brasil é atualmente um dos maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar. Apesar de produzir 25% da cana-de-açúcar mundial, esta abrangeu em 1986, apenas 8% dos 52 milhões de hectares cultivados, ocupando o quinto lugar entre as principais culturas. Anualmente, cerca de 250 milhões de toneladas de cana são processados, 30% destinado à produção de açúcar e 70% à de álcool. O Estado de São Paulo é o principal produtor, respondendo com 50% da lavoura canavieira brasileira, além de sediar também as usinas de maior produtividade agroindustrial.

A partir dos anos 60, a expansão da área de plantio, juntamente com alterações sociais desencadeadas no setor rural, resultou na intensa mecanização da cultura. A substituição do carregamento manual pelo mecânico, através de garra hidráulica, alterou substancialmente a quantidade de impurezas incorporadas à

matéria-prima. Os teores de terra elevaram-se de valores inferiores a 0,2% para 1 a 5% (BRAUNBECK & BANCHI, 1988).

Com o intuito de identificar e medir esses teores em áreas canavieiras de São Paulo e do Paraná, as cargas de 512 caminhões de cana carregados mecanicamente foram integralmente analisadas, procedendo-se à quantificação manual das impurezas presentes (FERNANDES & OLIVEIRA, 1977). Da amostragem total de aproximadamente 5000 toneladas de cana, quantidades entre 1,6 a 2,8% eram constituídas de impurezas minerais.

Processos de lavagem de cana tiveram que ser introduzidos no setor industrial para remoção das impurezas minerais, exigindo a criação de sistemas complementares de tratamento de água, com a finalidade de evitar poluição ambiental pelas águas residuais.

Por outro lado, o rendimento industrial das usinas de açúcar e destilarias de álcool tem como dependência primária a qualidade da matéria-prima processada. Torna-se evidente, então, que um dos fatores preponderantes no comprometimento desta qualidade é a quantidade de impurezas advindas do corte, carregamento e transporte da cana-de-açúcar da lavoura à usina.

Considerando-se que do total de cana industrializada durante uma safra no Brasil, 0,5% seja constituído de impurezas minerais oriundas principalmente do solo, tem-se 1,25 milhões de toneladas de terra que são transportadas e incorporadas ao processo.

Os custos de manutenção de uma usina são significativamente afetados pela presença de impurezas no fornecimento de cana indicados, entre uma série de fatores, pela alimentação reduzida e conseqüente perda de capacidade e eficiência de moagem, além da depreciação de parâmetros tecnológicos finais como alterações no brix, pol % cana, teor de fibra, recuperação de açúcar, etc. O bagaço, utilizado como combustível alternativo em caldeiras, pode não queimar adequadamente devido à presença de minerais que alteram o poder calorífico. Assim, um valor aparentemente satisfatório de fibra pode não ser realmente apropriado para manter vapor suficiente sem combustível complementar (LAMUSSE & MUNSAMY, 1979).

A fibra industrial, considerada como a fibra real mais impurezas, exerce grande influência no processo de fabricação do açúcar e do álcool. Quanto mais alto o seu índice, maior será o desgaste de equipamentos de preparação e moagem e menor a extração, vindo a resultar em depreciação da pol % cana, que é o parâmetro mais

relevante na sistemática do pagamento de cana pelo teor de sacarose (GONÇALVES, 1987).

Além disso, o solo aderido à cana pode provocar desgaste acentuado nas facas e martelos durante o estágio de preparação, nos cilindros das moendas na fase de extração do caldo, bem como de condutores e demais partes que entram em contacto com a matéria-prima em processamento.

Apesar do conhecimento de todos esses efeitos, o assunto ainda não foi suficientemente investigado sob condições industriais. Os métodos existentes para a quantificação destas impurezas requerem um exame físico do fornecimento de cana, amostragem e separação manual dos colmos dos constituintes restantes da amostra (ponteiros, palhas, solo, pedras, pedaços de metais, etc.) e posterior pesagem (FERNANDES & OLIVEIRA, 1977; BURGHER & NIX, 1979).

Na prática, areia e solo em cana não podem ser medidos como tais, então, assume-se que o valor cinzas % cana é uma medida da extensão de sua presença. É evidente que o conteúdo de cinzas do solo será menor que a massa de solo, devido a perdas de umidade e matéria orgânica durante a calcinação (LAMUSSE & MUNSAMY, 1979). Este método inferencial de cinzas dos vários fluxos do processo

dentro da usina tem sido bastante discutido (MULLER et alii, 1982; NEETHLING, 1982).

O método das cinzas foi também utilizado por BROKENSHA & MELLET (1977) para estimar níveis de solo em cana preparada. Com este procedimento, o conteúdo de solo da amostra de cana é tido como as cinzas residuais da incineração da amostra sob condições específicas, deduzindo-se o valor correspondente às cinzas da própria cana. Os valores encontrados de cinzas % cana livre de solo variaram de 0,4 a 1,2%, sendo dependentes de fatores como tipo de solo no qual a cana foi cultivada, uso de fertilizantes, teor de umidade, etc. Desse modo, a quantidade de solo em um carregamento de cana não pode ser obtida diretamente dos valores de cinzas % cana.

Entretanto, ambos os métodos descritos são operacionalmente laboriosos e extremamente lentos para serem implantados em controle de qualidade. Neste aspecto, técnicas nucleares mais avançadas vêm sendo empregadas com sucesso em vários pontos do sistema de produção. AYLMER & HOLMES (1981) desenvolveram um método para avaliar o conteúdo de solo em amostras de 10 kg de cana-de-açúcar desintegrada, procedentes de regiões com o mesmo tipo de solo. Pela ativação do silício e alumínio constituintes do solo com nêutrons rápidos e térmicos, respectivamente, de

uma fonte de 10 Ci de $^{241}\text{Am-Be}$ e detecção da radiação gama de 1,78 MeV do ^{28}Al formado em ambas as reações, teores de solo entre 0,3 e 2,5% por peso foram medidos com 0,1% de precisão. LOUGHRAN et alii (1983) tornaram este método automatizado, de forma que uma amostra era irradiada enquanto outra irradiada anteriormente já estava sendo detectada. Este arranjo experimental possibilitou a análise das amostras de cana-de-açúcar de forma contínua, reduzindo o tempo efetivo de análise de 12 para 7,5 minutos, com precisão aproximada de 1% em condições de rotina.

No Brasil, os trabalhos pioneiros relacionados à determinação de solo em cana-de-açúcar por meio de técnicas nucleares foram desenvolvidos por NASCIMENTO FQ et alii (1986 a), através da ativação neutrônica de amostras de cana (24 g) contendo 2% de solo, com fonte radioativa de ^{252}Cf (6,27 mCi; 11,7 μg ; $2,69 \cdot 10^7$ nêutrons. $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e detecção da atividade induzida no alumínio constituinte da matriz do solo, pela reação $^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$.

O emprego da análise por fluorescência de raios X com dispersão de energia e excitação por tubo de raios X (anodo de tungstênio, alta tensão 30 kV, corrente elétrica 34 μA ; filtro de cobre) mostrou-se eficaz na

detecção não destrutiva, instrumental e simultânea de Fe e Ti em amostras de cana preparada, contaminadas com 2% de solo (NASCIMENTO FQ et alii, 1986 b).

Nas últimas duas décadas tem-se visto rápido desenvolvimento dos métodos instrumentais de análise, os quais vêm substituindo os tradicionalmente em uso nos mais diferentes campos científicos, tornando possível a automação de determinações anteriormente impraticáveis de serem realizadas em caráter de rotina. A rapidez com que estas técnicas instrumentais têm se incorporado aos laboratórios relacionados à agricultura e ambiente, nos quais se focalizam principalmente as amostras de solos e plantas, é influenciada em grande parte pelos altos custos de implantação de tecnologia mais avançada, além da vigência de certas leis que regem que determinadas análises devem ser realizadas de um modo particular.

No que se refere à quantificação do teor de impurezas minerais, especialmente terra, que acompanha a matéria-prima às usinas de açúcar e álcool, ainda não se tem um método especificado e recomendado, que possa ser rotineiramente utilizado, avaliado pelas características de custo, simplicidade, velocidade e sensibilidade.

Recentes avanços no desenvolvimento de tecnologias alternativas de carregamento para redução de terra na matéria-prima incluem novos tipos de carregadoras mecânicas como, por exemplo, a carregadora contínua e a carregadora tradicional com garra rotativa. Com esse aprimoramento, os teores de terra foram gradativamente reduzidos a valores inferiores a 1%, semelhantes aos observados no carregamento manual (BRAUNBECK & BANCHI, 1988). Para atender às necessidades analíticas de níveis assim reduzidos, há que se trabalhar com um método que diferencie teores mínimos de terra, permitindo avaliar com precisão as características individuais dos novos tipos de carregadoras introduzidas.

A proposição deste trabalho relaciona-se ao desenvolvimento de metodologia capaz de quantificar a presença de solo incorporado à cana-de-açúcar, usando a técnica analítica nuclear de ativação neutrônica, mais sensível que as convencionais. Pela irradiação da matéria seca, resultante de amostras de cana-de-açúcar com impurezas, por nêutrons térmicos de um reator nuclear, pretende-se detectar a radioatividade induzida nos nuclídeos ativáveis que caracterizam proporcionalmente o solo na matéria-prima.

2. ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA : FUNDAMENTOS

Assim como todos os métodos físicos de análise elementar, a ativação neutrônica depende da medida de uma propriedade específica que é única ao elemento e cuja magnitude é confiavelmente relacionada à quantidade do elemento presente na amostra. O princípio consiste simplesmente em induzir radioatividade no material constituinte da amostra e medir, então, a radiação específica aos nuclídeos dos elementos.

Quando um material é bombardeado com nêutrons, partículas carregadas ou fótons, parte dos constituintes pode se converter por reações nucleares a nuclídeos radioativos do mesmo ou de outro elemento. No caso da irradiação neutrônica, normalmente, a conversão se efetua para um nuclídeo do mesmo elemento e o excesso de energia

é liberado sob a forma de raios gama "prontos", conforme esquematizado a seguir:

O novo nuclídeo é quase sempre radioativo e a medida de sua atividade proporciona uma estimativa da quantidade do elemento X presente no material irradiado.

Cada nuclídeo do elemento tem probabilidade específica para capturar nêutrons de determinada energia. Esta probabilidade de captura tem a dimensão de área e é chamada seção de choque de absorção, expressa em barn, unidade correspondente a 10^{-24} cm². A atividade induzida ao final da irradiação pode ser calculada pela equação:

$$A_0 = m \cdot \theta \cdot \sigma \cdot N \cdot \Phi \cdot (1 - e^{-\ln 2 \cdot t/T}) / M \quad \dots(1)$$

onde

A_0 = taxa de desintegração, em becquerel (dps)

m = massa do elemento irradiado (grama)

θ = abundância isotópica natural do nuclídeo (fração)

σ = seção de choque de absorção (cm²)

M = átomo-grama do elemento (grama)

N = número de Avogadro

Φ = fluxo de irradiação ($\text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

t_i = período de irradiação

T = meia-vida física do nuclídeo formado, na mesma
unidade que t_i

Decorrido um período de decaimento ou resfriamento t_r , a atividade induzida decresce exponencialmente de acordo com a equação:

$$A = A_0 \cdot e^{-\ln 2 \cdot t_r / T} \quad \dots(2)$$

Uma consequência da relação mostrada na equação 1 é que a radioatividade induzida aumenta linearmente para baixos valores de t_i com referência à meia-vida T, sendo limitada à atividade de saturação para um valor infinito de t_i , quando as taxas de produção e de decaimento da atividade estão em equilíbrio. Após um período de irradiação igual a uma meia-vida, haverá metade da atividade de saturação.

Para se ter idéia da sensibilidade alcançada pela análise por ativação, pode-se considerar um nuclídeo hipotético com alguns parâmetros nucleares típicos. A

atividade induzida em um nanograma de um elemento monoisotópico de átomo-grama $M \approx 100$ g e seção de choque de 0,1 barn, quando irradiado por período equivalente a uma meia-vida, em fluxo de nêutron de 10^{14} n.cm⁻².s⁻¹, é de aproximadamente 30 becquerel ($\approx 0,8$ nCi). Se este nuclídeo emitir raios gama com energia de 800 keV e intensidade de emissão de 100% e a eficiência de um detector de germânio para este fotopico for de 2%, então, serão obtidas 37 contagens por minuto, valor bastante diferenciado da radiação de fundo. Dessa forma, este nível de radioatividade seria discriminado e medido através da técnica instrumental, com considerável precisão e sensibilidade, sem necessidade de recorrer a métodos radioquímicos de separação.

A maior parte dos elementos do sistema periódico possui nuclídeos com propriedades de ativação e decaimento, de tal forma que a técnica de ativação por nêutrons pode ser utilizada na análise de uma variedade ampla de matrizes, não somente para a determinação de elementos traços como também dos demais constituintes. Análises ao nível de ultratraços (menores que 0,01 µg.g⁻¹ ou equivalente) são particularmente suscetíveis a erros por contaminação, mostrando-se a análise por ativação adequada a esta finalidade.

Neste meio século de existência, a análise por ativação tem sido aplicada em estudos ambientais, geológicos e geoquímicos, ciências biológicas, médicas e correlatas, especialmente quando pequenas amostras são disponíveis, empreendimentos industriais, investigações arqueológicas, criminalística e outros (HEYDORN, 1988).

A ativação neutrônica é também empregada como método de avaliação independente de outros métodos instrumentais ou mesmo com propósitos de padronização de técnicas rotineiramente empregadas. Suas características de exatidão, capacidade multielementar, habilidade para avaliar eficientemente a homogeneidade, alta sensibilidade e natureza essencialmente livre de "branco", tornam-na uma ferramenta extremamente útil para certificar materiais de referência (GREENBERG, 1987).

A escolha das partículas ativadoras não tem mostrado desenvolvimento significativo, com nêutrons ainda dominantes sobre prótons, dêuterons, partículas alfa e raios gama (HEYDORN, 1988). Efetivamente, nos processos de ativação descritos na literatura, nêutrons, e em especial os térmicos, têm sido utilizados. Esta particularidade está principalmente relacionada ao fato de grande número de núcleos possuir alta seção de choque para nêutrons

térmicos, além do que a indução de atividade por nêutrons não apresenta dificuldades especiais.

O interesse em elementos ao nível de traços e ultratraços em biologia, pesquisas ambientais, geologia e tecnologia tem aumentado a necessidade por análises multielementares de grande número de amostras. Face aos recentes desenvolvimentos das técnicas analíticas e à crescente competição entre elas, esta demanda aumentou o valor da análise por ativação instrumental não destrutiva. Devido à relativa simplicidade e inerente seletividade e sensibilidade, a análise por ativação neutrônica ocupa uma das mais importantes posições entre os vários métodos analíticos. Embora o espectro gama resultante das amostras irradiadas seja normalmente complexo, o advento dos detectores de alta resolução de germânio, analisadores multicanais de quatro a oito mil canais e computadores "on-line" proporcionaram a possibilidade de análise multielementar sem separação química em muitos casos.

O princípio da análise por ativação instrumental consiste em se evitar separações químicas e fazer uso de uma propriedade nuclear, a energia dos raios gama associados, como fator discriminante. Sua aplicação fica, portanto, limitada a matrizes em que a maior parte da ativação ocorre entre os elementos menores e traços

presentes. Um exame das seções de choque de ativação dos nuclídeos dos elementos na tabela periódica mostra pouca relação entre eles e as propriedades químicas, ao contrário dos parâmetros normalmente encontrados nos métodos de discriminação química (SALMON & CAWSE, 1986).

No presente estágio da espectrometria gama, grande variedade de materiais pode ser analisada não destrutivamente com um número limitado de irradiações e medidas, fornecendo resultados quantitativos para 10 a 35 elementos e limites de detecção para os restantes. Relativamente à ativação de amostras de solo, os constituintes maiores de baixo número atômico como carbono, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio e silício apresentam baixa suscetibilidade à ativação por nêutrons térmicos, produzindo pouca atividade, enquanto que o alumínio propicia a formação de apenas um nuclídeo, com meia-vida de 2,3 minutos. Contudo, muitos elementos menores e traços têm características favoráveis, sendo facilmente ativados.

Embora a relação linear entre massa e atividade induzida seja mostrada na equação 1, o estabelecimento das constantes de proporcionalidade requer conhecimento dos parâmetros experimentais e nucleares. Após a detecção das atividades induzidas, as equações 1 e

2 permitem em teoria o cálculo da massa (m) do elemento presente na amostra. No caso da análise absoluta, isto é realmente feito, contanto que alguns parâmetros sejam perfeitamente conhecidos, como valor absoluto do fluxo térmico, tempo exato de irradiação, meia-vida, esquemas de decaimento, seção de choque de ativação térmica e calibração do detector (De SOETE et alii, 1972).

O método direto de análise por ativação baseado na determinação das massas por meio da equação de ativação, considerado como um método semiquantitativo, apresenta poucos exemplos na literatura. Os problemas geralmente apontados se relacionam às incertezas inerentes às constantes nucleares e às dificuldades em se medir com exatidão fluxos de nêutrons e taxas de desintegração. Por outro lado, em referência ao procedimento relativo normalmente adotado, são relatadas vantagens como simplificação do trabalho experimental e eliminação de erros devidos à não homogeneidade do fluxo de nêutrons no interior da cápsula de irradiação.

O conhecimento mais preciso das constantes nucleares, associado ao aprimoramento das técnicas e da instrumentação de detecção nuclear, levou GIRARDI et alii (1964) a avaliarem a competitividade do método direto com o relativo. Treze elementos foram irradiados e suas

atividades medidas por espectrometria gama absoluta, as massas sendo calculadas pela equação de ativação e comparadas às massas reais dos elementos. Os erros estatísticos não foram maiores do que os obtidos pelo método relativo, porém os sistemáticos chegaram a 10% para a maioria das amostras, sendo especialmente atribuídos às incertezas dos esquemas de decaimento e seções de choques de ativação.

A exatidão da determinação da massa pela utilização da taxa de desintegração depende da exatidão dos valores absolutos da seção de choque, da integral de ressonância e das variáveis do esquema de decaimento. Um número importante deles não é ainda suficientemente conhecido, de modo a permitir seu uso em cálculos absolutos precisos (ADAMS & DAMS, 1975).

Na prática, a maneira mais usual de se proceder à análise por ativação compreende a irradiação simultânea da amostra e referência. Neste método comparativo, uma quantidade conhecida do elemento a ser determinado é irradiada sob condições similares às da amostra. Assim sendo, todos os parâmetros nucleares e de irradiação podem ser tomados como constantes entre amostra e referência e a razão das atividades induzidas na amostra e referência, A_a e A_r , pode ser considerada igual à razão

das respectivas massas, m_a e m_r , de acordo com a relação:

$$A_a / A_r = m_a / m_r$$

Quando se procede à análise de amostras de solos, por exemplo, a normalização se refere somente à correção para diferenças nos tempos de decaimento entre amostra e referência, de tal modo que a razão entre a massa de um determinado elemento na amostra de solo e a massa do mesmo elemento na referência seja igual à razão entre as atividades normalizadas do referido elemento no solo e na referência. Para isso, assume-se que tanto amostra e referência foram submetidas a idênticas taxas de nêutrons e que não tenha ocorrido efeito de sombreamento durante a irradiação.

A análise multielementar, portanto, nem sempre é viável por ativação neutrônica em sua forma clássica, isto é, irradiação e medida de um padrão para cada elemento a ser determinado. Este procedimento apresenta obviamente algumas desvantagens como preparo, irradiação e detecção de um grande número de padrões, efetuado apenas para os elementos cuja presença é de antemão esperada, constituindo-se em tarefa demorada e que pode introduzir erros nas diversas etapas do procedimento. Neste caso, a análise quantitativa bem como o cálculo dos limites de

detecção ficam impossibilitados para aqueles elementos cujos padrões não foram providenciados.

É algumas vezes difícil assegurar condições de irradiação idênticas para amostras e padrões. Problemas podem advir da não homogeneidade do fluxo de nêutrons ao longo da cápsula de irradiação, de efeitos de sombreamento nos padrões, falta de espaço na cápsula de irradiação, variação do fluxo de nêutrons durante repetidas irradiações, etc. (SIMONITS et ali, 1975).

As dificuldades mencionadas podem ser parcialmente eliminadas pelo emprego de materiais bem caracterizados como padrões certificados. O uso destes materiais como padrões é vantajoso somente em casos limitados e sua aplicação restrita ao tempo e custos envolvidos na preparação e análises intercomparativas. Algumas vezes, suas propriedades físicas e químicas tornam seu manuseio inviável, além do que a faixa de concentração dos elementos de interesse pode estar ocasionalmente distante daquela da amostra em análise. Para a extensa variedade de amostras analisadas por ativação neutrônica, este tipo de padronização, embora continuamente em desenvolvimento, não encontra aplicação generalizada.

Deve-se entender por método do comparador único a técnica segundo à qual a análise multielementar é realizada pela irradiação e medida de um único elemento (comparador), ao invés de padrões preparados a partir de massas conhecidas dos elementos a serem determinados. As atividades específicas dos padrões são calculadas pela multiplicação da atividade específica medida do comparador por fatores k experimentais. Na prática, o comparador constitui-se de pequena folha delgada ou mesmo de alguns milímetros de fio de um elemento selecionado ou de uma liga do elemento que, devido às suas pequenas dimensões, pode ser colocado bastante próximo à amostra durante a irradiação assegurando, dessa forma, que a razão dos fluxos para amostra e comparador seja igual à unidade.

Este método foi primeiramente avaliado por GIRARDI et ali (1965), que observaram exatidão e precisão similares àquelas do método relativo. Embora necessário um trabalho experimental laborioso e preciso para se determinar os fatores k , uma vez avaliados, fica eliminada a preparação de padrões em análises subseqüentes. Os autores assumiram a constância desses fatores, isto é, não ocorrem variações nos parâmetros da equação de ativação entre o momento da determinação desses valores e aquele da análise da amostra. O método pode ser usado em reatores operacionalmente estáveis e bem termalizados, com controle

periódico das condições de irradiação e de medidas. Apesar de terem investigado os efeitos de possíveis variações na razão dos fluxos térmico e epitérmico sobre os fatores k , nenhuma correção foi apresentada para se utilizar as demais posições de irradiação.

Estendendo a aplicabilidade deste método a outras posições de irradiação, De CORTE et alii (1969) introduziram a conversão dos valores de k com relação à seção de choque efetiva, demonstrando que os fatores determinados na posição tomada como referência (onde a razão dos fluxos térmicos e epitérmicos é bem conhecida) podem ser reavaliados para qualquer posição analítica.

SIMONITS et ali (1975) avaliaram os diferentes métodos comparadores até então utilizados. O método baseado em fatores k experimentalmente determinados parece ser o mais conveniente e exato para usos gerais. Com a finalidade de simplificar o trabalho experimental, mantendo exatidão similar, introduziram valores k_0 , independentes das condições de irradiação e de medidas, considerados como constantes nucleares compostas. É um método alternativo ao absoluto, eliminando muitas incertezas introduzidas pelo uso de dados nucleares absolutos ambíguos, além de combinar a simplicidade dos métodos absolutos com aproximadamente a mesma exatidão

obtida pelos relativos. Uma vantagem adicional se refere à possibilidade de utilização de qualquer elemento como comparador, para as condições mais variadas de irradiação.

Na avaliação final da exatidão do método de padronização *ko* proposto, a incerteza total nos resultados da análise ocasionada pelos parâmetros de relevância é menor que 4%, em condições não muito extremas de irradiação e detecção para reações (n,γ) . O método é comprovadamente eficaz quando comparado à padronização relativa clássica, onde problemas práticos também estão presentes, como o preparo de padrão de composição exatamente conhecida, erros sistemáticos devido à não estequiometria dos compostos ou mesmo pela pipetagem de pequenos volumes (De CORTE et alii, 1987).

Outro método padrão de relevância compreende o uso de um elemento constituinte da amostra como padrão interno. Um procedimento de radioativação com padronização interna foi proposto por LELIAERT et alii (1958), para a determinação de vanádio em amostras de aços por ativação com nêutrons térmicos. O manganês presente na amostra, cujo teor era exatamente conhecido, foi usado como padrão interno, permitindo correções com exatidão das irregularidades dos fluxos de nêutrons entre amostra e referência. Qualquer diferença na atividade do manganês

por unidade de massa da amostra pode ser atribuída à não homogeneidade do fluxo de nêutrons ou a diferente sombreamento de nêutrons. É óbvio que a atividade específica do vanádio na amostra correspondente diferirá da mesma fração. A exatidão do método foi testada em padrões de referência, apresentando excelente concordância com os valores certificados. Para pequenas quantidades de vanádio, a precisão foi comparável às obtidas em análises químicas. A eficácia da padronização interna foi também demonstrada por HOSTE et alii (1961) na determinação de manganês em ligas metálicas, utilizando-se o ferro e o cobalto presentes na amostra como padrões internos.

De forma generalizada, a literatura mostra que o desenvolvimento da análise instrumental multielementar gerou necessidade crescente de se evitar padronizações demoradas, este fato excluindo o uso de padrões individuais para cada elemento a ser determinado. Um dos caminhos se refere ao uso de monitores de fluxos, incluindo dois ou três nuclídeos para avaliação dos fluxos térmicos e epitérmicos. Para tal, há exigência da exatidão dos dados de medida da eficiência do detector, estabilidade temporal do fluxo de nêutrons, além de controles periódicos (SIMONITS et alii, 1987). Outra possibilidade é a utilização de uma mistura de elementos como padrão multielementar. Diversas substâncias naturais

como rochas e materiais biológicos têm sido propostas, após homogeneização e cuidadosa análise interlaboratorial (NADKARNI & MORRISON, 1978). Entretanto, estes padrões são de interesse em análises de amostras similares, não encontrando aplicação universal.

Ainda com referência ao uso de padrões em ativação neutrônica, é comum perder-se precisão na medida do fotopico de interesse por estar situado em região de alta radiação de fundo, inerente à matriz do próprio padrão, ou superposto a outro fotopico. Para contornar tais dificuldades, têm sido introduzidos padrões sintéticos multielementares, cuja composição é otimizada para se obter espectros com o mínimo de erros sistemáticos e estatísticos. Matrizes metálicas (alumínio) e polímeros orgânicos (fenolformaldeído) têm sido utilizados como material básico na produção de padrões multielementares (ROUCHAUD et alii, 1987).

A literatura analisada mostrou controvérsia quanto à utilização do método absoluto ou do relativo em análises por ativação neutrônica. Desde a década de 50, quando as discussões concernentes ao assunto foram mais amplamente difundidas, até presentemente, ainda não se chegou a um procedimento de uso generalizado.

3. METODOLOGIA

A parte experimental foi conduzida em três etapas consecutivas, sendo que a primeira serviu para delinear as subseqüentes.

3.1. Primeira etapa

Nesta etapa, foram escolhidas três amostras de solo da camada superficial de 0 a 20 cm, tendo como parâmetro de diferenciação entre elas a variabilidade textural (argila, barro-argiloso e barro-arenoso). Depois de secas ao ar, as amostras foram destorroadas, moídas e passadas em peneiras de 2 mm (9 mesh), sendo a seguir acondicionadas em recipientes vedados. Uma alíquota de 100 mg de cada amostra foi pesada diretamente nas cápsulas de irradiação (item 3.4).

Foram coletados vinte colmos de cana-de-açúcar da variedade SP 71-1406, descartando-se a parte terminal do internódio basal e os ponteiros. Antes de se proceder à desintegração, procurou-se retirar toda a matéria estranha aderida à superfície dos colmos. Da amostra desintegrada, parte foi destinada à obtenção do teor de umidade e o restante separado em quatro porções de 1000 g. A cada uma dessas subamostras foram adicionados e distribuídos uniformemente 5, 10 e 20 g do solo de textura barro-argiloso, ficando uma sem adição de solo. Após a homogeneização e secagem em estufa a 105 °C até massa constante, o material foi pulverizado em moinho Wiley (20 mesh). Foram pesados 100 mg diretamente nas cápsulas de irradiação, com dimensões de 9,2 mm de diâmetro e 8,7 mm de altura, vedadas hermeticamente.

Durante a detecção da radioatividade induzida, a amostra composta unicamente de cana desintegrada (sem adição de solo) indicou a presença de determinados elementos constituintes do solo, evidenciando a não eficácia do procedimento de limpeza adotado. Desse modo, na segunda etapa, foi dispensada maior rigorosidade à limpeza das amostras de cana.

3.2. Segunda etapa

Um levantamento das áreas canavieiras efetuado a nível regional possibilitou o planejamento dos locais de coleta de amostras para esta etapa. A variedade SP 70-1143 foi escolhida por ser amplamente disseminada no Estado de São Paulo (MACHADO Jr., 1986). Em 1987, alcançou o segundo lugar em área plantada da região centro-sul do país, com tendência a ocupar o primeiro em 1988. Este fato permitiu amostragem significativa dos diferentes tipos de solos cultivados com cana-de-açúcar.

A amostragem de solos foi efetuada em três regiões distintas do Estado, compreendendo as Usinas Santa Cruz (Município de Capivari), São Luiz (Município de Piraçununga) e Porto Feliz (Município de Rafard), totalizando dez tipos de solos, classificados de acordo com BARBIERI & POLI, 1984 (Tabelas 1 e 2). Amostras representativas do solo superficial, sem cobertura morta, foram retiradas até cinco centímetros de profundidade, em torno dos colmos amostrados. Além do tratamento usual de secagem, moagem e peneiragem, as amostras foram finamente pulverizadas em almofariz de ágata até atingir granulometria inferior a 250 μ m (60 mesh) sendo, então, uma parcela destinada à irradiação e outra à análise química elementar (item 3.6).

Tabela 1. Coleta e identificação das amostras de solo, realizadas pela Copersucar.

Amostra	Solo	Usina	Fazenda	Talhão
1	CB	Santa Cruz	Matão	31
2	PVA	Santa Cruz	Monte Alegre	76
3	PVE	Porto Feliz	Barnabé	C12
4	LVA	Porto Feliz	Boa Vista	C29
5	LVA	Porto Feliz	Sobradinho	D17
6	LR	São Luiz	São Luiz	17
7	LVE	São Luiz	São Luiz	108
8	LVA	São Luiz	Santa Maria	155
9	TRE	São Luiz	Lavrinha	31
10	PVA	Porto Feliz	Barnabé	C4

Localização no Estado de São Paulo:

Usina Santa Cruz entre Piracicaba e Capivari

Usina Porto Feliz entre Rafard e Porto Feliz

Usina São Luiz entre Piraçununga e Santa Cruz das
Palmeiras

Tabela 2. Resultados (em porcentagem) da análise textural das amostras de solos, efetuada pela Copersucar.

Amostra	Areia Fina	Areia Grossa	Areia Total	Limo	Argila	Classificação Textural
1	26,98	19,02	46,00	36,85	17,15	Barro
2	44,99	32,46	77,45	8,60	13,95	Barro Arenoso
3	22,55	8,96	31,51	18,69	49,80	Argila
4	17,56	34,21	51,77	9,72	38,50	Argila Arenosa
5	42,53	21,02	63,55	23,40	13,05	Barro Arenoso
6	16,80	9,43	26,23	30,82	42,95	Argila
7	31,91	7,30	41,21	19,04	39,75	Barro Argiloso
8	37,23	39,99	77,22	4,08	18,70	Barro Arenoso
9	18,69	4,58	23,27	21,03	55,70	Argila
10	25,77	14,19	39,96	18,19	41,85	Argila

Para minimizar o efeito do tempo morto do detector devido às altas atividades induzidas nas amostras, conforme observado na detecção da etapa preliminar, a massa de amostra de solo a ser irradiada foi reduzida à metade, ou seja, 50 mg pesados em cápsulas de 9,2 mm de diâmetro e 5,7 mm de altura (item 3.4).

Em cada local de amostragem de solo foram coletados dez colmos da variedade SP 70-1143, onde tomou-se o cuidado de não permitir qualquer contacto dos mesmos com o solo, após o corte. Apesar disso, os colmos foram individualmente lavados para se eliminar toda partícula aderida à superfície e, em seguida, secos e desintegrados. As primeiras porções desintegradas de cada conjunto foram desprezadas, para não haver contaminação entre amostras. Feita a homogeneização, quatro subamostras de 200 g de cada amostra foram retiradas e levadas à estufa de circulação forçada, a 80 °C, até massa constante. Uma vez secas, foram moídas e recolhidas para recipientes adequados e mantidas em dessecador. Parte dessas amostras foi destinada à análise química elementar para se avaliar os teores de macro e micronutrientes da planta (item 3.6).

Para se aumentar a sensibilidade do método de detecção, a quantidade utilizada de matéria seca de cana foi o dobro relativamente à etapa anterior, ou seja, foram

pesados 200 mg em cápsulas de irradiação, com dimensões de 9,2 mm de diâmetro por 11,7 mm de altura.

3.3. Terceira etapa

Com a finalidade de se estimar o limite de detecção e sensibilidade do método proposto, foram preparadas amostras de cana com quantidades crescentes de solo. A amostra de solo LVA (número 5, da segunda etapa) foi especialmente selecionada por ter apresentado os mais baixos teores dos elementos escolhidos como traçadores.

Para este estudo, foram pesados 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80 e 1000 mg da amostra de solo (TFSA), em frascos apropriados de pesagem e homogeneização, aos quais foram posteriormente adicionadas quantidades suficientes da matéria seca da cana-de-açúcar vegetada sobre o solo em questão, para completar 1000 mg. Após a mistura desses materiais pela agitação repetida dos frascos, com o propósito de evitar a deposição das partículas mais densas com o decorrer do tempo, 100 mg foram transferidos para as cápsulas de irradiação. A primeira amostra não continha solo e a última, somente solo.

3.4. Irradiação das amostras

As cápsulas de plástico de alta pureza, especiais para análise por ativação (ATALLA, 1976), permitiram que se fizesse a irradiação da amostra e posterior detecção da radioatividade induzida, sem a necessidade de transferência e manipulação de material radioativo. Estas cápsulas preenchidas com as amostras foram envoltas em folhas de alumínio e inseridas em tubos especiais de alumínio denominados "coelhos", de aproximadamente 4,5 cm de altura por 1,8 cm de diâmetro. Os espaços vazios dentro dos tubos também foram preenchidos com folhas de alumínio, para não variar a posição das amostras durante a irradiação ou mesmo no trânsito do "coelho" até ao núcleo do reator.

As amostras foram irradiadas com nêutrons térmicos no reator de pesquisa IAE-R1, IPEN - São Paulo. As amostras da primeira etapa foram irradiadas por um período aproximado de oito horas (13/07/87), sendo submetidas a fluxo da ordem de $5 \cdot 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. As amostras de cana e de solos da segunda etapa foram irradiadas simultaneamente por um período de 7 h e 18 min (08/07/87) e as da terceira, por 7 h e 27 min (07/10/87), ambas as séries com fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

3.5. Detecção

Para a calibração do sistema detector na faixa de energia de 40 a 1600 keV, foram seleccionados dois nuclídeos emissores de raios gama de energias conhecidas, ^{137}Cs (661,645 keV) e ^{60}Co (1332,501 keV). Apenas estes dois pontos foram utilizados, porque o amplificador usado mostrou-se, em ensaio preliminar, suficientemente linear. O posicionamento dos fotopicos de calibração na escala desejada foi efetuado pelo ajuste do fator de amplificação, sendo a seguir coletado um espectro de cada padrão, por período de tempo suficiente para produzir fotopicos bem definidos e resolvidos. Estabelecidas as regiões de interesse, realizou-se a correspondência entre canal e energia através do programa interno do analisador multicanal, fornecendo-se os parâmetros exigidos.

Uma vez conhecidas as energias dos fotopicos dos espectros das diversas amostras, foi possível a identificação dos radionuclídeos correspondentes através de tabelas de energias dos catálogos de raios gama (HEATH, 1985; EKSTROM & ANDERSSON, 1985; EKSTROM et alii, 1985).

Após um período de resfriamento de três dias, as cápsulas de irradiação foram retiradas do envoltório de folha de alumínio antes de se proceder à detecção. O

alumínio comercial contém várias impurezas ativáveis, tendo sido constatada no material utilizado a presença de háfnio, ferro, cobalto e outros radionuclídeos. ATALLA & REQUEJO (1982) relataram a presença de urânio em folhas de alumínio usadas para o mesmo objetivo.

Em seguida, as cápsulas foram colocadas no centro de frascos cilíndricos especiais de detecção (3 cm de diâmetro por 4 cm de altura), com baixa radiação de fundo. Estes frascos foram centralizados sobre o detector de germânio pela utilização de um suporte de acrílico projetado para esta finalidade. Desta forma, foi possível manter inalterada a geometria de detecção para todas as amostras, permanecendo constante a distância entre amostra e superfície do detector, de apenas 2 mm, correspondente às espessuras das paredes do frasco e da cápsula de irradiação.

Na primeira etapa, foram efetuadas seis séries de contagens por amostra, iniciando com um tempo de detecção de 30 min e alcançando até 240 min na última série. Na segunda etapa, foram realizadas quatro séries de contagens para cada amostra, a última sendo três meses após a irradiação. O tempo de detecção inicial foi de 30 e 60 min e o final de 60 e 120 min, para solos e canas, respectivamente. Já na terceira etapa, apenas três séries

foram efetivadas, com o tempo de detecção variando de acordo com a atividade das amostras, de 30 a 240 min.

A coleta de dados referentes às áreas e centróides dos fotopicos foi efetuada através do programa interno do analisador multicanal e, paralelamente, com arquivo de dados em discos, pelo programa desenvolvido em linguagem BASIC (8 bits) por NASCIMENTO F^o et alii (1988).

3.6. Análise química

Os teores de ferro das dez amostras de solo da segunda etapa foram determinados quimicamente por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em argônio, empregando-se o sistema FIA-GSAM (GINE, 1986).

Para esta determinação, 250 mg de amostra de solo, em três repetições, foram digeridos em bomba de teflon com 3 ml de ácido nítrico concentrado. Após um período de repouso de duas horas, foram adicionados 2 ml de ácido clorídrico concentrado e 3 ml de ácido fluorídrico, permanecendo no bloco de digestão por duas horas e, em seguida, 3 ml de ácido perclórico até a evaporação, a 210 °C. O resíduo foi retomado com 5 ml de

ácido clorídrico 1 N e o volume completado a 100 ml com água deionizada.

Para se avaliar a exatidão desta determinação, o mesmo procedimento foi seguido para amostra padrão de solo, "Soil 5", da Agência Internacional de Energia Atômica, com teor certificado de ferro.

No caso das amostras de cana, os teores de ferro foram avaliados por espectrometria de absorção atômica nos solubilizados resultantes da digestão nitroperclórica de 750 mg do material finamente pulverizado (item 3.1), preparados em triplicata. Encontra-se detalhadamente descrita na literatura a análise de ferro em material vegetal, compreendendo a técnica utilizada no preparo das amostras e padrões (KRUG et alii, 1977) e o método de determinação empregado (ZAGATTO et alii, 1981).

3.7. Instrumentação

O sistema de detecção de radiação gama é composto pelo detector semicondutor coaxial de germânio hiperpuro de alta resolução, de 65 cm³ (EG&G ORTEC, modelo GEM-10195), envolto em cápsula de alumínio e circundado

por blindagem de 5,5 cm de chumbo e 5,5 cm de ferro, com revestimento interno de cobre, módulo amplificador (ORTEC, modelo 472), módulo de alta tensão ("bias supply", ORTEC modelo 459) e analisador de pulsos de 4096 canais (EG&G ORTEC, modelo 7450).

Através da saída serial 2, o analisador multicanal foi ligado à interface serial RS-232 C de um microcomputador de 8 bits e a saída serial 1 conectada à impressora gráfica, obedecendo a comandos diretos do microprocessador interno do analisador multicanal.

3.8. Determinação da eficiência do sistema detector

Para a determinação da eficiência do sistema detector de germânio no arranjo geométrico definido, foi empregado um conjunto de emissores gama calibrados, de fabricação New England Nuclear, modelo NES-101-S, série 230-035. Essas fontes pontuais, sob forma de pastilhas, foram colocadas diretamente sobre o suporte anteriormente especificado, com tempo de detecção variando de modo a permitir contagem acumulada no fotopico, com valor mínimo previamente estabelecido de 2000 contagens e tempo morto inferior a 1%. A geometria foi a mesma daquela usada no

item 3.5, devido à similaridade construtiva e de dimensões entre as cápsulas dos padrões e das amostras.

A contagem foi determinada através do cálculo da área na região de interesse sob o fotopico, pelo método interno do analisador multicanal, e denominada I, ou seja, número total de eventos contados. As atividades das fontes na data de detecção (A) foram calculadas em desintegrações por segundo (dps), a partir dos valores certificados de atividades (A_0) e das intensidades de emissão de raios gama (θ).

A partir desses parâmetros, a eficiência (ϵ) para o fotopico foi calculada da seguinte forma:

$$\epsilon = I / t_d \cdot A \cdot \theta \quad \dots (3)$$

lembrando que

$$A = A_0 \cdot e^{-\ln 2 \cdot t_r / T}$$

sendo

I : número de eventos detectados

t_d : tempo de detecção

θ : intensidade de emissão de raios gama

T : meia-vida física

O erro relativo da eficiência foi obtido pelo método de propagação de erros (BRUNE et alii, 1984), com a equação:

$$\sigma\epsilon/\epsilon = [(1/\sqrt{I})^2 + (\sigma\theta/\theta)^2 + (\sigma A_0/A_0)^2 + (\sigma T/T)^2]^{1/2} \dots (4)$$

onde $\sigma I = \sqrt{I}$ e $\sigma t_d \approx 0$ são obtidos experimentalmente e $\sigma\theta$, σA_0 e σT , fornecidos por tabelas (IAEA, 1978).

No intervalo de energia selecionado (40-1600 keV), foi traçada uma curva correlacionando o logaritmo da eficiência e a energia. Além disso, estabeleceu-se uma equação para a faixa de energia compreendida entre 120 e 1400 keV.

3.9. Determinação da atividade inicial

A atividade inicial de cada radionuclídeo, ou seja, a atividade obtida ao término da irradiação, foi estimada pela média das atividades corrigidas para os tempos de resfriamento considerados. Conforme já visto (item 2), a equação $A = A_0 e^{-\ln 2 \cdot t_r/T}$ representa o decaimento radioativo da atividade (A) em função do tempo

de resfriamento (t_r), sendo A_0 a atividade no final da irradiação ($t_r = 0$) e T a meia-vida do radionuclídeo.

A atividade atual (A), em desintegrações por segundo, foi calculada a partir da taxa líquida de contagem, em contagens por segundo, da eficiência do sistema detector para a energia considerada (ϵ) e da intensidade de emissão do raio gama (θ), conforme a equação 3, descrita para o cálculo da eficiência.

A taxa líquida de contagem resultou da divisão da área delimitada sob o fotopico (I) pelo tempo real de contagem (t_a). Os parâmetros referentes à eficiência foram obtidos pela curva preliminarmente estabelecida e os valores de intensidade de emissão de raios gama retirados das tabelas mencionadas (item 3.5).

3.10. Determinação do fluxo de nêutrons

Uma vez que o fluxo de nêutrons não foi monitorado e que comparadores não foram irradiados juntamente às amostras, sua obtenção foi indiretamente realizada pelo teor de ferro das amostras obtido via química, através do método de padronização interna (LELIAERT et alli, 1958).

O elemento ferro foi escolhido pelo fato de estar normalmente presente nos solos e por ser determinado quimicamente com alta precisão e exatidão. Desse modo, através da solubilização das amostras de solo conforme procedimento anteriormente descrito (item 3.6), o ferro foi determinado por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em argônio.

A partir das taxas líquidas de contagem dos raios gama principais do ^{59}Fe , 1099,22 e 1291,56 keV, medidas nos vários tempos de resfriamento, da eficiência do sistema nas energias consideradas e da intensidade de emissão dos raios gama, foram calculadas as atividades atuais e iniciais do radionuclídeo para cada amostra, em desintegrações por segundo.

Conhecendo-se a concentração de ferro das amostras e, conseqüentemente, as massas ativadas do elemento, os fluxos foram calculados através da equação 5, originada da equação 1 (item 2):

$$\Phi = A_0 \cdot M / 6,02 \cdot 10^{-23} \cdot \sigma \cdot \theta \cdot m \cdot (1 - e^{-\ln 2 t_i / T}) \dots (5)$$

onde

$$\Phi = \text{fluxo de nêutrons (n.cm}^{-2}\text{.s}^{-1}\text{)}$$

A_0 = atividade inicial em ^{59}Fe (dps)
 M = átomo-grama do elemento (57,933277 g)
 σ = seção de choque do nuclídeo alvo ^{58}Fe (1,26 b)
 θ = abundância isotópica natural do ^{58}Fe (0,28%)
 m = massa irradiada de ferro, determinada
quimicamente (g)
 t_i = tempo de irradiação (dias)
 T = meia-vida do radionuclídeo formado ^{59}Fe (44,51 dias)

Segundo esse procedimento, na segunda etapa, o fluxo de nêutrons que cada amostra recebeu teve sua intensidade estimada pela média de oito valores encontrados de fluxos, correspondentes aos dois fotopicos selecionados em quatro tempos de resfriamento.

Para a terceira etapa, o fluxo de nêutrons de cada amostra foi estimado pela média de seis valores de fluxos, relativamente aos dois fotopicos do ^{59}Fe , em três tempos de resfriamento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Calibração do sistema detector

As diferenças entre os valores de energia assinalados pelas centróides calculadas pelo programa do analisador multicanal e aqueles constantes das tabelas consultadas variaram no máximo 0,5 keV, para as energias abaixo de 100 keV.

Pequenos desvios da linearidade foram observados devidos, principalmente, ao equipamento de amplificação, obtendo-se exatidão de 0,2 keV para os fotopicos mais importantes do espectro de raios gama, demonstrado pelo teste de linearidade efetuado com uma amostra irradiada de solo. Tal exatidão foi, em geral, suficiente para permitir identificação direta de um

nuclídeo, sem demais conhecimentos concernentes às propriedades de decaimento. Dessa maneira, foi possível identificar confiavelmente os radionuclídeos, ainda mais que grande número deles apresenta dois ou mais fotopicos. Este fato serviu como confirmação da presença de um dado radionuclídeo, pela determinação das taxas líquidas de contagem relativas dos fotopicos, uma vez identificado o fotopico principal.

O conhecimento e acompanhamento das meias-vidas foram de importância nos casos em que o radionuclídeo apresentava somente um fotopico bem definido ou, então, quando havia sobreposição de fotopicos de energias muito próximas de radionuclídeos distintos.

4.2. Eficiência de detecção

A eficiência de detecção de um dado fotopico é função da eficiência intrínseca do detector, a qual depende da energia do raio gama e da geometria entre fonte e detector, e da razão fotopico/total, que é a razão da área medida sob o fotopico pela área total do espectro. Esforços têm sido feitos para calcular as eficiências de detecção dos fotopicos de detectores de germânio, mas

ainda é preferível medi-las experimentalmente (BRUNE et alii, 1984).

A determinação da curva de eficiência relativa foi de particular importância, sua exatidão influenciando diretamente o resultado final. Devido a dificuldades associadas ao cálculo teórico da eficiência de um detector, procedimentos experimentais são normalmente adotados e, nesse caso, utilizou-se a prática mais comum, a dos emissores gama calibrados. Entretanto, deve-se considerar que a exatidão das medidas é limitada à exatidão com a qual a atividade das fontes foi obtida e de erros inerentes às demais medidas físicas empregadas.

Neste trabalho, as taxas de contagem dos raios gama do ^{241}Am , ^{109}Cd , ^{57}Co , ^{133}Ba , ^{137}Cs , ^{54}Mn e ^{60}Co foram medidas com o propósito de se traçar a curva de eficiência relativa. A série de medições foi repetida três vezes. A taxa de desintegração para as fontes padrões foi corrigida pelas meias-vidas. Na Tabela 2, encontram-se as energias e respectivas eficiências, obtidas a partir dos valores certificados de atividade e das taxas líquidas de contagem, bem como das intensidades de emissão dos raios gama selecionados.

Tabela 3. Valores de eficiência ($\epsilon \pm \sigma\epsilon$) para o sistema detector, calculados para as energias dos radionuclídeos usados como padrões, segundo equações (3) e (4).

Nuclídeo	Energia (keV)	Eficiência (%)
^{133}Ba	$53,155 \pm 0,016$	$2,81 \pm 0,066$
^{241}Am	$59,537 \pm 0,001$	$4,41 \pm 0,017$
^{133}Ba	$80,997 \pm 0,021$	$9,53 \pm 0,054$
^{109}Cd	$88,032 \pm 0,080$	$11,51 \pm 0,131$
^{57}Co	$122,063 \pm 0,003$	$15,75 \pm 0,117$
^{57}Co	$136,476 \pm 0,003$	$15,62 \pm 0,287$
^{133}Ba	$160,605 \pm 0,010$	$13,42 \pm 0,275$
^{133}Ba	$223,250 \pm 0,010$	$6,28 \pm 0,209$
^{133}Ba	$276,397 \pm 0,012$	$5,81 \pm 0,061$
^{133}Ba	$302,851 \pm 0,015$	$5,45 \pm 0,041$
^{133}Ba	$356,005 \pm 0,017$	$4,66 \pm 0,025$
^{137}Cs	$661,645 \pm 0,009$	$2,38 \pm 0,021$
^{54}Mn	$834,827 \pm 0,021$	$1,95 \pm 0,060$
^{60}Co	$1173,238 \pm 0,004$	$1,30 \pm 0,011$
^{60}Co	$1332,501 \pm 0,005$	$1,10 \pm 0,010$

Para o cálculo da eficiência na região de maior concentração de fotopicos, foi preferível estabelecer, pelo ajuste dos quadrados mínimos, uma equação que expressa a eficiência como função da energia do raio gama, de modo que uma estimativa dos erros pode ser obtida (Tabela 3). O erro relativo da eficiência foi calculado conforme o descrito no item 3.8, equação 4.

Para energias compreendidas entre 120 e 1400 keV foram usados os valores obtidos pela equação de regressão linear ($r = 0,9987$):

$$\ln \epsilon (\%) = 7,694 - 1,051 \ln E (\text{keV}) \quad \dots (6)$$

4.3. Fluxo de nêutrons

Os erros introduzidos no processo de irradiação resultam de múltiplos fatores como reações nucleares interferentes, não homogeneidade do fluxo, efeitos de ressonância e sombreamento, ocasionando atenuação do fluxo de nêutrons (ADAM & DAMS, 1975).

Quando métodos comparadores são utilizados, a fonte principal de erro é devida ao fato de que amostra e referência não são expostas ao mesmo fluxo de nêutrons,

por variações ocorridas em função do tempo (necessidade de irradiação simultânea de amostra e padrão), da posição de irradiação (por esta razão, amostra e padrão devem ser irradiados juntos no mesmo "coelho") e da profundidade (atenuação diferenciada do fluxo de nêutrons pelas próprias amostras e padrões, tornando o interior da amostra ou do padrão menos ativo que a parte exterior). Como ambos, amostra e padrão, podem estar separados por alguns centímetros dentro da cápsula de irradiação, erros consideráveis são possíveis, uma vez que gradientes da ordem de 10% por centímetro foram relatados para irradiações efetuadas em determinadas posições de reatores moderados à água (De SOETE et alii, 1972).

Estas restrições podem ser grandemente reduzidas pelo uso de um padrão interno. O método é apropriado, requerendo como condição única a presença de um segundo elemento na amostra que possa ser ativado e medido independentemente do elemento a ser determinado e que origine uma atividade medida com boa exatidão (LELIAERT et alii, 1958; HOSTE et alii, 1961).

Além dos diversos elementos comumente utilizados como monitores de fluxos (cobalto, ouro, prata, zircônio), o emprego de fios de ferro tem sido recomendado em análise de amostras de solo, para irradiações de longa

duração com nêutrons térmicos (KOONS & HELMKE, 1978; SALMON & CASE, 1986).

A escolha do elemento químico ferro como padrão interno para a determinação do fluxo de nêutrons térmicos relativo a cada amostra foi devida aos fatores considerados a seguir:

- ser um elemento de importância na constituição dos solos, em concentrações na ordem de porcentagem. No presente trabalho, os teores de ferro de dez diferentes solos variaram de 0,85 a 18,49% (Tabela 4);

- apresentar seção de choque favorável para nêutrons térmicos, que associada à alta concentração do elemento na amostra, resulte em taxas líquidas de contagem com valores suficientes para minimizar os erros estatísticos de contagem;

- estar homogeneamente distribuído na matriz do solo. Neste particular, deve-se levar em conta que testes de avaliação da homogeneidade de padrões certificados, tais como o "Soil-5", são baseados na determinação dos teores de alguns elementos químicos (Fe, Cs, Co) através de análise por ativação neutrônica instrumental (IAEA, 1978);

Tabela 4. Resultados dos teores de ferro das amostras de solo e de cana da segunda etapa.

Amostra	Solo	Cana
	Fe (%)	Fe ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
1	2,340 $\pm$ 0,042	50
2	0,887 $\pm$ 0,010	45
3	4,834 $\pm$ 0,069	25
4	2,709 $\pm$ 0,039	20
5	0,850 $\pm$ 0,014	33
6	18,487 $\pm$ 0,365	24
7	5,629 $\pm$ 0,077	48
8	1,794 $\pm$ 0,036	27
9	15,401 $\pm$ 0,253	23
10	3,920 $\pm$ 0,079	23

- apresentar pelo menos dois raios gama (1099,22 e 1291,95 keV) situados além da região de baixa energia, que sofre mascaramento por radiações intensas e de altas energias;
- o radioisótopo resultante da reação $^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$ apresenta constantes físicas favoráveis, como meia-vida de 44,51 dias, compatível com o experimento.

Os teores de ferro total das amostras de solo selecionadas para o segundo experimento, determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em argônio (item 3.6), situaram-se em uma faixa analítica abrangente, de 0,5 a 20% (Tabela 4). Para o padrão de referência certificado "Soil-5" (IAEA, 1978), obteve-se um teor de ferro de $4,57 \pm 0,09\%$, média de três replicatas, em concordância com o valor recomendado de $4,45 \pm 0,19\%$. Em decorrência disso, os resultados de concentração de ferro podem ser considerados corretos. A precisão do método de determinação foi avaliada (GINE, 1986), sendo seu desvio padrão relativo menor que 2%.

Com os oito valores de taxas líquidas de contagem obtidos por amostra, correspondentes aos fotopicos de 1099,22 e 1291,56 keV nas quatro séries de detecção, das eficiências do sistema detector (conforme item 3.8) e das intensidades de emissão dos raios gama,

foram calculadas as atividades iniciais em ^{59}Fe para as dez amostras de solo. A partir dessas atividades, expressas em becquerel, das constantes físicas do nuclídeo alvo ^{58}Fe (seção de choque, abundância isotópica natural, átomo-grama), do tempo de irradiação e das massas irradiadas de ferro avaliadas quimicamente, foram estimados os fluxos de nêutrons que cada amostra recebeu (Tabela 5), através da equação 5 (item 3.10). Observa-se que o fluxo variou de 9,7 a $11,5 \cdot 10^{12}$ nêutrons. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, refletindo a ocorrência de gradientes de fluxos entre amostras, da ordem de 30%. Esta variação pode ser justificada pelos diferentes posicionamentos das cápsulas com as amostras durante a irradiação, pois as mesmas foram arranjadas em três "coelhos" distintos.

Deve ser enfatizado que as médias dos valores de fluxos obtidos para cada fotopico do ^{59}Fe não mostraram diferenças significativas entre si. Apesar de haver sido verificada a presença de tântalo nas amostras de solos, observada pelos vários fotopicos do ^{182}Ta nos espectros, o de 1289,13 keV não interferiu na detecção do fotopico de 1291,56 keV do ^{59}Fe .

No cálculo do fluxo de nêutrons para os pontos da curva de adição de solo da terceira etapa, foram

Tabela 5. Valores calculados dos fluxos de nêutrons (10^{12} n.cm.s⁻¹) através dos fotopicos do ⁵⁹Fe, para as dez amostras de solo da segunda etapa, conforme item 3.10.

Amostra	Fotopico		Média
	1099 keV	1291 keV	Geral
1	9,5 ± 0,13	9,8 ± 0,20	9,7 ± 0,18
2	10,2 ± 0,07	10,3 ± 0,10	10,3 ± 0,10
3	10,4 ± 0,17	10,5 ± 0,14	10,4 ± 0,15
4	11,3 ± 0,17	11,7 ± 0,25	11,5 ± 0,27
5	8,4 ± 0,25	8,5 ± 0,43	8,5 ± 0,18
6	10,2 ± 0,25	10,4 ± 0,51	10,3 ± 0,40
7	9,6 ± 0,11	9,7 ± 0,17	9,6 ± 0,16
8	10,5 ± 0,14	10,6 ± 0,15	10,5 ± 0,14
9	10,6 ± 0,21	10,7 ± 0,20	10,7 ± 0,19
10	10,1 ± 0,10	10,2 ± 0,11	10,2 ± 0,11

considerados os teores de ferro dos componentes da mistura, ou seja, solo e cana finamente pulverizados, preparados como descrito em 3.1 e 3.2. Desse modo, os valores das massas de ferro resultaram da média ponderada das quantidades de solo e de cana relacionadas às respectivas concentrações de ferro, correspondentes a 8500 e 33 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Tabela 6).

4.4. Atividades e massas

Uma vez obtida a eficiência do sistema detector em condições idênticas àquelas estabelecidas para análise das amostras, foram calculadas as taxas de desintegração ou atividades dos radionuclídeos formados durante a ativação, para os tempos de resfriamento adotados em cada etapa. Com os valores de atividade inicial corrigidos para o término da irradiação, do fluxo de nêutrons específico para cada amostra, do tempo de irradiação e demais parâmetros da equação 1, retirados da literatura, foi possível estimar as massas irradiadas de cada elemento ativado na matriz do solo.

Tabela 6. Valores calculados dos fluxos de nêutrons (10^{12} n.cm.s⁻¹) recebidos pelas amostras da curva de adição de solo da terceira etapa, com as respectivas massas irradiadas de ferro (μ g).

Amostra	Solo %	Massa de Ferro		Fluxo médio
	MS*	Solo	Cana	
1	cana	0	3,3	5,7
2	0,5	4,25	3,28	5,6
3	1,0	8,5	3,27	5,5
4	1,5	12,5	3,25	6,4
5	2,0	17,0	3,23	5,5
6	3,0	25,5	3,20	5,5
7	4,0	34,0	3,17	7,3
8	6,0	51,0	3,10	8,4
9	8,0	68,0	3,04	5,7
10	solo	850	0	7,6

* matéria seca da cana com o solo

4.4.1. Primeira etapa

Tendo sido encontrado um valor de 71,87% para umidade % cana, os pontos da curva de adição de solo da primeira etapa, anteriormente expressos como 0, 0,49, 0,97 e 1,87 de solo % matéria úmida, correspondem a 0, 1,75, 3,43 e 6,64 de solo % matéria seca. Tanto estas amostras como as três de solos irradiadas simultaneamente foram detectadas em seis tempos de resfriamento, correspondendo a aproximadamente 4, 11, 18, 27, 90 e 103 dias da data de irradiação. Para os cálculos foram considerados os tempos corretos em segundos.

Os espectros de energias gama obtidos nas primeiras medidas apresentavam-se bastante complexos, com existência de muitos fotopicos, alguns sobrepostos, o que dificultava sobremaneira a identificação e quantificação dos mesmos. Entretanto, mediante comprovação do decaimento pelo acompanhamento das meias-vidas, foi possível uma avaliação qualitativa segura dos radionuclídeos formados. Observou-se a presença de alguns elementos da série dos lantanídeos tais como o lantânio (^{140}La), európio (^{152}Eu), cério (^{141}Ce), samário (^{153}Sm) e itérbio (^{169}Yb) e outros da série dos actinídeos como o tório (^{233}Pa) e urânio (^{239}Np). Desses elementos, apenas o lantânio e o európio apresentaram atividade suficiente para serem detectados

com precisão compatível aos parâmetros adotados no experimento. Dos elementos maiores, situados na faixa de porcentagem, foi detectado apenas o ferro (^{59}Fe e ^{54}Mn) e dentre aqueles normalmente caracterizados como elementos menores a traços, o escândio (^{46}Sc), o háfnio (^{181}Hf) e o cobalto (^{60}Co).

Pela análise dos vários espectros obtidos para as amostras, percebeu-se a predominância do fotopico de 1368,6 keV do ^{24}Na nas primeiras séries de medidas, além da presença de outros como os de 312,60 e 1524,6 keV do ^{42}K e mais uma dezena de fotopicos do ^{82}Br , todos com alta atividade. Somando-se a esses os vários fotopicos do ^{140}La , distribuídos em praticamente toda a abrangência de energia do espectro, desde 109,6 a 1596,17 keV, os de 69,674 e 103,180 KeV do ^{153}Sm e diversos do ^{187}W , ^{72}Ga , ^{239}Np , pode-se avaliar a dificuldade de se proceder à identificação dos radionuclídeos presentes na amostra.

Uma análise comparativa das três amostras irradiadas de solos, diferenciadas entre si pela classe textural, evidenciou acentuada variabilidade entre as atividades induzidas de alguns elementos. Dessa maneira, para uma escolha efetiva dos melhores traçadores de solo, na segunda etapa, foram coletadas amostras representativas dos solos canavieiros do Estado de São Paulo.

Para o elemento ferro, os dados resultaram da média de doze valores de atividades corrigidas para o término da irradiação, correspondendo aos dois fotopicos de maior intensidade do ^{59}Fe , 1099,22 e 1291,56 keV, nos seis tempos de resfriamento. O fotopico de 142,65 keV não foi utilizado devido à interferência verificada do fotopico de 145,4 keV do ^{141}Ce .

Da mesma forma que para o ferro, as atividades de escândio foram obtidas da média de doze valores, relativos aos fotopicos de 889,25 e 1120,51 keV do ^{46}Sc .

Dentre os fotopicos do ^{181}Hf foi escolhido unicamente o de 482,00 keV, apesar da proximidade do fotopico de 487,01 keV do ^{140}La , presente na primeira detecção. Embora o fotopico de 132,94 keV seja o mais facilmente detectado, ao se considerar a eficiência do sistema detector ($\epsilon = 15,8$) e a intensidade de emissão do raio gama ($\theta = 36\%$), ele não foi utilizado devido à interferência sofrida pelo posicionamento na faixa de baixa energia do espectro. O fotopico de 345,83 keV tem energia muito próxima à do 344,27 keV do ^{152}Eu , não sendo recomendável a sua utilização.

Devido à meia-vida curta do ^{140}La (40,28 h), só foi possível coletar dados na primeira série de

detecção. Foram escolhidos os fotopicos de 487,01, 815,77 e 1596,17 keV, resultando em três pontos para a obtenção do valor da atividade de cada amostra.

Embora o ^{152}Eu apresente vários fotopicos de considerável intensidade, apenas os de 121,78 e 344,27 keV apareceram em condições de serem aproveitados. Entretanto, este segundo não foi utilizado devido à interferência causada pelo fotopico de 345,83 keV do ^{181}Hf por haver sobreposição parcial de ambos. Mesmo para o fotopico de 121,78 keV, observou-se interferência acentuada nas taxas líquidas de contagem da primeira série, não tendo sido inclusive utilizadas no cálculo da média. Este fato evidenciou a presença de algum radionuclídeo emissor gama de mesma energia, porém de meia-vida curta, possivelmente o próprio ^{152}Eu metaestável, com decaimento por captura de elétron e meia-vida de 9,32 h.

A atividade em ^{60}Co de cada amostra resultou da média de doze valores, correspondentes aos fotopicos de 1173,21 e 1332,47 keV.

Os valores encontrados para os elementos analisados nas quatro amostras encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7. Teores obtidos dos elementos ($\mu\text{g.g}^{-1}$) nas amostras da primeira etapa .

Elemento	Solo % cana	Número dados	Média ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Desvio padrão	CV (%)
Hf	0	5	0,125	0,008	6,8
	0,5	6	0,184	0,003	1,8
	1	5	0,175	0,005	3,0
	2	6	0,240	0,012	5,0
Sc	0	10	0,041	0,003	6,8
	0,5	12	0,222	0,007	3,2
	1	12	0,352	0,008	2,3
	2	12	0,656	0,024	3,6
Fe (%)	0	10	36,64	1,58	4,3
	0,5	12	51,97	1,30	2,5
	1	12	61,51	1,47	2,4
	2	12	92,73	2,70	2,9
Co	0	10	3,968	0,145	3,7
	0,5	12	4,013	0,180	4,5
	1	12	4,413	0,240	5,4
	2	12	5,420	0,312	5,7
La	0	3	0,439	0,014	3,2
	0,5	3	0,593	0,193	3,2
	1	3	0,628	0,041	6,5
	2	3	0,104	0,014	1,3
Eu	0	3	0,005	0,001	13,0
	0,5	4	0,007	0,001	8,7
	1	5	0,008	0,001	16,3
	2	4	0,016	0,002	12,7

Estabelecendo-se comparação entre teores de solo adicionados à cana (solo % matéria seca) e atividades calculadas, foram obtidas as regressões lineares para cada elemento (Tabela 8). O escândio e o ferro foram os elementos que apresentaram melhor correlação entre os pares de dados e, conseqüentemente, menores coeficientes de variação entre teores esperados e calculados.

Independentemente do elemento em questão, o valor recuperado para a amostra com adição de 3,43% de solo apresentou-se sistematicamente menor, o que pode sustentar duas alternativas. A primeira seria a de que a massa de solo adicionada estivesse situada em um valor abaixo do considerado, possivelmente devido à perda de solo por falta de aderência e retenção das partículas à superfície das fibras de cana desintegrada. A deficiência no preparo da amostra pode ter sido ocasionada pela deposição preferencial das partículas densas do solo durante o processamento da amostra, nas fases de secagem e moagem. Uma segunda hipótese recai na não uniformidade do fluxo de nêutrons recebido pelas amostras, o qual, para efeito de cálculos, foi considerado constante nessa etapa (5.10^{12} n.cm⁻².s⁻¹). Dessa maneira, variações ocorridas podem ter induzido atividades diferenciadas e, então, os resultados não podem ser simplesmente comparados entre si, sem que se proceda à correção desses valores.

Tabela 8. Análise da regressão entre o solo adicionado à cana e os teores dos elementos analisados nas amostras da primeira etapa.

Elemento	Número dados	Coefficiente r	Teste t	Erro (solo%MS*)
Háfnio	22	0,9239	10,79**	0,99
Escândio	46	0,9974	91,60**	0,18
Ferro	46	0,9918	51,36**	0,32
Cobalto	46	0,9022	13,87**	1,07
Lantânio	12	0,9679	12,19**	0,67
Európio	16	0,9317	9,60**	0,90

* Matéria seca da cana com solo

** Significativo ao nível de 0,1% de probabilidade

4.4.2. Segunda etapa

Para aqueles radionuclídeos que apresentam mais de um fotopico em seu esquema de decaimento e que tiveram condições de serem detectados, os valores finais de massa apresentados (Tabela 9) são médias dos valores parciais encontrados, nas séries de corridas efetuadas.

Dessa maneira, pela utilização dos dois fotopicos do ^{46}Sc , os valores finais dos teores de escândio dos solos resultaram da média de oito medidas. Mesmo tendo sido verificada a presença de ^{182}Ta , com um fotopico de proeminência em 1121,27 keV, o segundo em probabilidade de emissão de raios gama ($\theta = 35,0\%$) em seu esquema de decaimento, não houve diferença significativa entre os teores encontrados, relativamente aos fotopicos de 889,25 e 1120,51 keV. Assim sendo, pode-se considerar insignificante a interferência do tântalo sobre a determinação do escândio, com referência ao segundo fotopico do ^{46}Sc .

O radionuclídeo formado ^{140}La só pode ser medido nas duas primeiras séries de detecção e, mesmo assim, com taxas líquidas de contagem bastante reduzidas na segunda série, o que prejudicou razoavelmente a estatística de contagem. A média foi resultante de seis

Tabela 9. Teores dos elementos encontrados nas amostras de solos ($\mu\text{g.g}^{-1}$) da segunda etapa.

Amostra	Sc	Hf	Eu
1	9,25 $\pm$ 0,06	10,41 $\pm$ 0,26	0,36 $\pm$ 0,04
2	4,44 $\pm$ 0,03	11,30 $\pm$ 0,26	0,18 $\pm$ 0,02
3	17,34 $\pm$ 0,16	11,12 $\pm$ 0,06	0,26 $\pm$ 0,04
4	9,99 $\pm$ 0,10	8,50 $\pm$ 0,05	0,15 $\pm$ 0,02
5	4,23 $\pm$ 0,05	11,09 $\pm$ 0,03	0,19 $\pm$ 0,02
6	65,45 $\pm$ 1,50	9,33 $\pm$ 0,27	0,95 $\pm$ 0,09
7	28,89 $\pm$ 0,48	21,62 $\pm$ 0,54	0,27 $\pm$ 0,05
8	8,42 $\pm$ 0,07	8,89 $\pm$ 0,24	0,20 $\pm$ 0,03
9	54,06 $\pm$ 1,08	10,05 $\pm$ 0,21	0,56 $\pm$ 0,08
10	16,04 $\pm$ 0,18	13,95 $\pm$ 0,40	0,25 $\pm$ 0,03

(cont.)

Tabela 9. Teores dos elementos encontrados nas amostras de solos ($\mu\text{g.g}^{-1}$) da segunda etapa.

Amostra	La	Co	Cs	Sm
1	22,13 $\pm$ 1,00	10,90 $\pm$ 0,26	2,28 $\pm$ 0,19	4,35
2	11,90 $\pm$ 0,23	0,89 $\pm$ 0,06	0,67 $\pm$ 0,08	2,41
3	13,40 $\pm$ 0,49	6,01 $\pm$ 0,22	8,14 $\pm$ 0,44	2,76
4	8,36 $\pm$ 0,70	1,19 $\pm$ 0,05	1,04 $\pm$ 0,11	1,58
5	9,46 $\pm$ 0,27	1,62 $\pm$ 0,10	1,51 $\pm$ 0,12	1,95
6	18,69 $\pm$ 0,91	31,18 $\pm$ 0,92	0,70 $\pm$ 0,13	6,14
7	9,31 $\pm$ 0,57	9,42 $\pm$ 0,21	4,06 $\pm$ 0,41	2,68
8	7,42 $\pm$ 0,41	1,81 $\pm$ 0,13	1,10 $\pm$ 0,13	1,78
9	15,11 $\pm$ 0,91	57,86 $\pm$ 2,05	0,54 $\pm$ 0,11	3,71
10	17,16 $\pm$ 0,67	3,54 $\pm$ 0,11	5,85 $\pm$ 0,44	2,30

valores, correspondendo aos fotopicos de 328,76, 487,01 e 1596,17 keV em dois tempos de resfriamento.

O fotopico de 121,78 keV do ^{152}Eu é o que tem maior probabilidade de ocorrência de eventos ($\theta = 28\%$) e de registro deles ($\epsilon = 15,75\%$). Entretanto, apesar destas características favoráveis intrínsecas, sua quantificação fica prejudicada devido à componente Compton dos raios gama de alta energia de outros nuclídeos presentes. Com o decorrer do tempo, a interferência foi sendo minimizada e os valores das taxas líquidas de contagem foram se aproximando dos reais. Por conseguinte, as atividades calculadas por este fotopico somente foram comparáveis àquelas obtidas para os demais fotopicos, a partir da quarta série em diante. O fotopico de 344,27 keV sofrendo sobreposição do fotopico de 345,83 keV do ^{181}Hf tem sua área líquida subestimada, ao se considerar o procedimento matemático executado pelo programa interno do analisador multicanal.

Foi efetuada para o ^{152}Eu uma quinta série de detecção, após um período de resfriamento de 120 dias, sendo detectados os fotopicos correspondentes às energias de 121,78, 344,27, 443,96, 778,87, 964,04, 1085,83 e 1408,02 keV. Utilizando-se os dados de todos os fotopicos no cálculo das médias das atividades, observou-se que os

referentes ao fotopico de 1408,02 keV foram os que mais se aproximaram dos valores médios encontrados para as dez amostras de solos estudadas.

Também para o cobalto, ambos os fotopicos do ^{60}Co foram usados no cálculo final da atividade, não tendo sido constatadas divergências entre os valores relativos a cada fotopico.

Por considerações já discutidas anteriormente (item 4.4.1), para o háfnio foram empregados somente os valores concernentes ao fotopico de 482,00 keV do ^{181}Hf , pois as atividades calculadas pelo fotopico de 132,94 keV apresentaram-se constantemente inferiores.

4.4.3. Terceira etapa

De posse da estimativa dos fluxos individuais, das taxas líquidas de contagem, do tempo decorrido e demais parâmetros da equação 1, foram calculadas as massas dos elementos para as dez amostras da curva de adição. Os teores dos elementos analisados foram correlacionados às quantidades de solo adicionadas para obtenção das curvas de regressão linear (Tabela 10 e 11).

Tabela 10. Teores obtidos dos elementos ($\mu\text{g.g}^{-1}$) nas amostras da curva de adição de solo da terceira etapa.

Elemento	Solo % MS*	Número dados	Média ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Desvio padrão	CV (%)
Sc	0	4	0,0028	0,0004	13,9
	0,5	5	0,0252	0,0020	8,0
	1	8	0,0463	0,0016	3,5
	1,5	5	0,0802	0,0012	1,5
	2	6	0,1003	0,0016	1,6
	3	6	0,1590	0,0047	3,0
	4	6	0,1876	0,0033	1,8
	6	8	0,2813	0,0063	2,2
	8	6	0,3885	0,0093	2,4
	100	6	4,6216	0,1114	2,4
Hf	0,5	4	0,0579	0,0083	14,4
	1	7	0,0606	0,0085	14,1
	1,5	6	0,1740	0,0129	7,4
	2	6	0,2297	0,0289	12,6
	3	6	0,4782	0,0400	8,4
	4	6	0,3922	0,0243	6,2
	6	6	0,7374	0,0918	12,5
	8	8	0,9697	0,1100	11,3
	100	6	13,4207	1,4334	10,7
Eu	0,5	1	0,0013		
	1	1	0,0016		
	1,5	1	0,0026		
	2	2	0,0088	0,0001	0,7
	3	2	0,0050	0,0020	39,2
	4	2	0,0068	0,0014	20,4
	6	2	0,0137	0,0011	7,7
	8	2	0,0152	0,0018	11,7
	100	2	0,1643	0,0339	20,6

(cont.)

Tabela 10. Teores obtidos dos elementos ($\mu\text{g.g}^{-1}$) nas amostras da curva de adição de solo da terceira etapa.

Elemento	Solo % MS*	Número dados	Média ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Desvio padrão	CV (%)
La	0,5	4	0,1388	0,0186	13,4
	1	4	0,1462	0,0074	5,0
	1,5	4	0,2921	0,0232	7,9
	2	4	1,6119	0,1125	7,0
	3	4	0,3314	0,0237	7,1
	4	4	0,5403	0,0542	10,0
	6	4	0,7535	0,0527	7,0
	8	4	1,1629	0,0787	6,8
	100	4	13,652	1,006	7,4
Sm	0,5	1	0,0275		
	1	1	0,0251		
	1,5	1	0,0448		
	2	1	0,2544		
	3	1	0,0699		
	4	1	0,0995		
	6	1	0,1483		
	8	1	0,2214		
	100	1	2,6126		

* Matéria seca da cana com solo

Tabela 11. Análise da regressão entre o solo adicionado à cana e os teores dos elementos analisados nas amostras da terceira etapa.

Elemento	Número dados	Coefficiente r	Teste t	Erro (solo % MS*)
Escândio	54	0,9980**	114,48	0,162
Háfnio	49	0,9752**	28,22	0,588
Európio	13	0,9656**	11,14	0,722
Lantânio	32	0,9783**	24,07	0,553
Samário	8	0,9916**	17,11	0,394

* Matéria seca da cana com solo

** Significativo ao nível de 0,1 % de probabilidade

A regressão para o escândio é resultante de nove pares de dados, sendo cada ponto oriundo da média de seis valores de atividade, relativos aos fotopicos de 889,25 e 1120,51 keV do ^{46}Sc , em três tempos de resfriamento (Figura 1).

O teor médio de escândio encontrado para a amostra sem adição de solo foi equivalente ao desvio padrão ($0,002 \mu\text{g.g}^{-1}$) obtido para a amostra com a menor adição de solo (0,5 % de solo na matéria seca). Dessa forma, poderia ser adotado o valor zero para o primeiro par de pontos da regressão linear entre escândio e solo adicionado, sem causar alterações reais nos resultados.

Este fato já havia sido anteriormente constatado quando, nas análises das dez amostras de cana da segunda etapa, os teores encontrados de escândio foram inferiores a $0,003 \mu\text{g.g}^{-1}$, independentemente do solo onde foram cultivadas.

A Figura 2 apresenta a curva para o háfnio, elaborada a partir das atividades do ^{181}Hf obtidas pelos fotopicos de 132,94 e 482,00 keV. Nesta etapa, foi possível utilizar o primeiro fotopico, por se encontrar diferenciado e resolvido.

Figura 1. Correlação entre quantidades adicionadas de solo em porcentagem da matéria seca da mistura de cana e solo e os teores encontrados de escândio.

Figura 2. Correlação entre quantidades adicionadas de solo em porcentagem da matéria seca da mistura de cana e solo e os teores encontrados de háfnio.

O ^{153}Sm (Figura 3), com meia-vida de 46,7 h, só foi medido na primeira série para os fotopicos de 69,674 e 103,180 keV. Entretanto, o primeiro fotopico não foi considerado por situar-se em uma faixa desfavorável de baixa eficiência e de emissão de raios X do material da blindagem. Por ser uma região de alta interferência, estas medidas foram indubitavelmente subestimadas. Este fato foi também notado para o fotopico de 121,78 keV do ^{152}Eu nas primeiras séries de detecção (Figura 4).

Para o lantânio, os valores de atividade utilizados na regressão resultaram da média dos fotopicos de 487,01 e 1596,17 keV, nas duas primeiras séries de detecção (Figura 5).

Como se verifica na Tabela 11, o escândio foi o elemento que apresentou melhor correlação linear ($r = 0,9980$), seguido do La ($r = 0,9783$), Hf ($r = 0,9752$) e Eu ($r = 0,9656$) e o menor desvio entre os valores esperados e os realmente obtidos.

Além desses, outro fator que deve ser levado em consideração na escolha do traçador é a quantidade mínima diferenciável, ou seja, o erro da estimativa da porcentagem de solo na matéria-prima (Tabela 11). Estes valores foram expressos como razão de massa de solo por

Figura 3. Correlação entre quantidades adicionadas de solo em porcentagem de matéria seca da mistura de cana e solo e os teores encontrados de samário.

Figura 4. Correlação entre quantidades adicionadas de solo em porcentagem de matéria seca da mistura de cana e solo e os teores encontrados de európio.

Figura 5. Correlação entre quantidades adicionadas de solo em porcentagem de matéria seca da mistura de cana e solo e os teores encontrados de lantânio.

massa de matéria seca (mg.g^{-1}). Considerando-se o teor de umidade da cana (73,0%) e transformando-se a massa de solo por cana-de-açúcar "in natura" (kg.t^{-1}), verificou-se que usando o escândio como traçador é possível diferenciar quantidades de cerca de 0,44 kg de solo em uma tonelada de matéria-prima. Em segundo lugar, apareceu o samário com $1,06 \text{ kg.t}^{-1}$, seguido do lantânio ($1,49 \text{ kg.t}^{-1}$), háfnio ($1,59 \text{ kg.t}^{-1}$) e európio ($1,95 \text{ kg.t}^{-1}$).

4.5. Escândio como traçador

As propriedades biogeoquímicas assim como a abundância na biosfera dos elementos traços e raros do Grupo III são bastante divergentes. Mais especificamente no Grupo III b, Sc e Y são muito raros no ambiente. Os outros elementos raros são subdivididos em lantanídeos (também chamados de metais de terras raras) e actinídeos, com radionuclídeos naturais e artificiais.

A abundância de Sc na litosfera mostra que este elemento é preferencialmente encontrado em rochas máficas (basaltos e gabros; 20 - 35 ppm) e em sedimentos argiláceos (12 - 15 ppm). O Sc ocorre em ambientes naturais predominantemente sob a forma de Sc^{3+} , podendo substituir Al^{3+} , Fe^{3+} , Y^{3+} e Ti^{4+} . Dessa forma, o elemento

está principalmente associado a minerais ferromagnesianos e biotita. Em solos de superfície, os teores de Sc variam de 0,5 a 45 ppm, sendo governados pelo material de origem. A concentração mínima foi encontrada em solos arenosos e fracamente orgânicos, enquanto que quantidades maiores foram relatadas em solos derivados de rochas graníticas e vulcânicas (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1985).

Neste trabalho, os teores encontrados de Sc variaram de 4,23 a 65,45 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para o latossol vermelho-amarelo de textura barro-arenoso e o latossol roxo de textura argila, respectivamente (Tabela 9). Os teores de ferro (0,85 e 18,49% Fe, Tabela 4) e de carbono (1,76 e 4,97 C%) relativos a esses solos acompanharam diretamente os de Sc, em concordância com a informação daqueles autores. Os teores de Sc foram significativamente correlacionados aos teores de carbono analisados pelo método colorimétrico ($r = 0,7245$, ao nível de 2%).

Constatou-se correlação linear significativa ao nível de 0,1% de probabilidade ($r = 0,9925$) entre os teores de escândio e de ferro para os dez tipos de solos analisados (Figura 6). Diversos autores também observaram correlação positiva entre teores de Sc e Fe em solos. KLINE et alii (1969) mostraram fortes indicações da relação Sc/Fe em solos glaciais de Wisconsin ($r = 0,99^{**}$).

Figura 6. Correlação entre os teores de escândio e de ferro encontrados nos dez solos analisados.

Parece que a associação existente é determinada pelas relações geoquímicas do material de origem, preservadas durante o subsequente processo de intemperismo.

Os espectros de raios gama de uma coleção de solos englobando diversas regiões do mundo (Líbano, Malásia, Nova Zelândia, Noruega, Japão, Brasil, Austrália, Estados Unidos, Rodésia e Havaí), obtidos após ativação com nêutrons térmicos, foram analisados para identificar e medir elementos traços e verificar a possibilidade de relacionar os solos com a origem geográfica (KLINE & BRAR, 1969). A aparente similaridade entre os espectros é resultado da razão constante observada entre Sc e Fe, a despeito das origens bastante diversificadas dos solos amostrados. Foi encontrada correlação logarítmica ($r^2 = 0,80$) entre as quantidades desses elementos nas treze amostras de solos. Este fato sugere ser o comportamento geoquímico de Sc e Fe bastante similar, independentemente das condições de intemperismo a que os solos foram submetidos.

Para os dez solos amostrados na região canavieira do Estado de São Paulo, a razão Sc/Fe do horizonte superficial situou-se entre $3,6$ a $4,9 \cdot 10^{-4}$, com valor médio de $4,2 \cdot 10^{-4}$ ($CV = 15\%$), resultado semelhante àquele obtido em Oregon, em condições totalmente diversas,

para solos originados de cinzas vulcânicas (BORCHARDT & HARWARD, 1971). Os autores encontraram perfeita correlação dos elementos traços dos horizontes C com o material de origem (erupção do Monte Mazama), salientando que nas cinco localizações de coletas de amostra, ao longo de 450 km de caminhamento, a razão Sc/Fe permaneceu constante, com valor médio de $4,1 \cdot 10^{-4}$ ($CV = 8\%$). Ressaltaram ainda que a razão Sc/Fe bem como as abundâncias de Hf, Th e elementos de terras raras permaneceram relativamente constantes com a profundidade nos perfis dos solos amostrados. Se esta condição for também válida para os solos em estudo, então, a preocupação quanto à representatividade da camada amostrada de solo (5 cm de profundidade) relativamente àquele aderido aos colmos deixa de ser relevante.

As quantidades de escândio das amostras de solos foram calculadas assumindo-se que todo o ^{46}Sc tenha sido originado unicamente pela reação $^{45}Sc(n,\gamma)^{46}Sc$. Esta hipótese foi baseada no fato de que a reação interferente $^{46}Ti(n,p)^{46}Sc$ tem baixa probabilidade de ocorrência, uma vez que as amostras foram submetidas a fluxo de nêutrons bem termalizados, com contribuição epitérmica desprezível na posição de irradiação, distante do caroço do reator. Neste aspecto, avaliando a composição elementar de nove unidades de solo do litoral de Pernambuco, DANTAS &

RUF (1975) observaram que as interferências provocadas por certas reações induzidas em macroelementos componentes das amostras de solo, como $^{51}\text{Fe}(n,p)^{51}\text{Cr}$, $^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$ e $^{48}\text{Ti}(n,p)^{48}\text{Sc}$, mostraram-se negligenciáveis em ativação com nêutrons térmicos, mesmo quando as amostras eram irradiadas em posições específicas do reator com fluxo relativamente alto de nêutrons rápidos.

Deve-se ter em consideração que o Ti está presente em solos ao nível de porcentagem, ao passo que o Sc, normalmente em ppm, além do que o ^{48}Ti apresenta seção de choque favorável para nêutrons rápidos (MURRMANN et alii, 1971). Assim sendo, solos derivados de rochas eruptivas básicas como, por exemplo, as amostras de terra roxa estruturada (solo 9) e latossol roxo (solo 6) podem apresentar altos teores de óxido de ferro e de titânio, características herdadas do material de origem. Realmente, valores significativamente altos de Fe_2O_3 foram constatados para estes solos, correspondendo a 22,02 e 26,43%, respectivamente. Entretanto, a avaliação dos teores de titânio em solos por ativação com nêutrons térmicos tem como comprometimento a meia-vida de 5,76 min do nuclídeo produzido pela reação $^{50}\text{Ti}(n,\gamma)^{51}\text{Ti}$, o que impossibilitou sua detecção nas condições experimentais adotadas neste trabalho.

Muitos dos nuclídeos dos elementos componentes dos solos que se tornaram radioativos devido à captura de nêutrons térmicos, resultando em radionuclídeos de meias-vidas apreciáveis, são membros ou da primeira série de metais de transição ou da série de terras raras. Estes elementos têm comportamento geoquímico parecido e suas quantidades nos solos deste estudo foram correlacionadas entre si.

Para os dez diferentes solos estudados, foi testada regressão linear entre escândio e cobalto, elemento da primeira série dos metais de transição, obtendo-se o coeficiente de correlação ($r = 0,8542$), significativo ao nível de 1% de probabilidade. A correlação entre estes elementos já havia sido relatada por KLINE & BRAR (1969), com r^2 igual a 0,96.

Algumas vezes o Sc é incluído nas discussões relativas aos elementos de terras raras, por ocorrer no mesmo grupo periódico. Embora HASKIN & FREY (1966) terem sugerido que seu comportamento é consideravelmente diferente, correlações entre Sc e Eu foram altamente significativas, com r^2 igual a 0,89 (KLINE & BRAR, 1969). Neste estudo, foi observada correlação significativa ao nível de 0,1% de probabilidade entre esses dois elementos ($r = 0,9137$). Correlação significativa ($r = 0,7658$) ao

nível de 1% de probabilidade foi também verificada entre os teores de Sc e de La nos solos amostrados.

A fração argila do solo é a que apresenta maior aderência aos colmos de cana-de-açúcar durante a colheita, quando em contacto com o solo, por suas características peculiares de grande área de superfície e reduzida granulometria. Entretanto, conforme salientado por BRAUNBECK & BANCHI (1988), quando a cana-de-açúcar é arrastada pela garra ou rastelo da carregadora mecânica sobre solos arenosos e, portanto, menos compactados na superfície, maior quantidade de terra é carregada com a matéria-prima. Este aspecto sugere pesquisas complementares entre o elemento traçador da porcentagem de impurezas, o escândio, e as frações dos componentes do solo.

Para os diferentes tipos de solos analisados, não foi observada regressão linear única entre os teores de escândio e toda a faixa de variação dos teores de argila. Efetivamente, parece existir um padrão de comportamento até certos limites, em torno de 20% de argila (Figura 7). KLINE et alii (1969) obtiveram correlações significativas entre teores de Sc e de argilas em perfis de solos ($r = 0,8892^{**}$). O Sc está associado às argilas pelo comportamento de intemperismo, podendo ser

Figura 7. Correlação entre os teores de escândio e os valores da fração argila encontrados nos dez solos estudados.

parcialmente influenciado pelos mesmos processos que atuam na formação do mineral de argila e sua translocação.

A habilidade das diferentes plantas em absorver elementos traços varia grandemente. Entretanto, fazendo-se uma comparação em grande escala, o índice de acumulação - calculado como a razão dos elementos traços em plantas pelas suas concentrações nos solos, baseados em dados de diferentes solos e plantas - ilustra alguns comportamentos generalizados. Alguns elementos como Cd, B, Br, Cs e Rb são de absorção extremamente fácil, enquanto que Ba, Ti, Zr, Sc, Bi, Ga e, em certa extensão, Fe e Se, são fracamente disponíveis às plantas (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1985).

Para as dez amostras de cana-de-açúcar analisadas da variedade SP 71-1406, não foi observado aumento sistemático na quantidade absorvida pelas plantas com o aumento das quantidades totais dos elementos encontradas nos solos. Neste aspecto, NADKARNI (1976) já havia evidenciado que o comportamento de extração dos metais dos solos é complexo e depende de uma série de fatores como fases minerais, condições da solução do solo, pH, população microbiana, constituintes orgânicos, etc.

Existem poucos dados na literatura a respeito da distribuição de Sc em plantas e, especialmente, em cana-de-açúcar. MOHAMED (1986), através da análise por ativação neutrônica instrumental multielementar determinou diversos elementos macro, traços e ultratraços em bagaço de cana-de-açúcar de cinco usinas (Aswan, Egito). Pela utilização de 2 g de amostra, foi possível detectar a presença de Sc em bagaços, cujos teores situaram-se na faixa de 1,109 a 5,170 ppb (≈ 2 ppb), em concordância aos dados encontrados neste trabalho (≈ 3 ppb). As variações nos resultados foram relacionadas a diferentes estruturas botânicas, composições diversas da cana-de-açúcar ou a alterações ecológicas no solo. Além disso, os autores afirmaram que a presença de elementos traços nos bagaços é, em grande parte, dependente dos elementos traços disponíveis no solo, fertilizantes e na água de irrigação.

Estudos relativos ao ciclo de elementos em ambientes naturais têm sido realizados, como a entrada de elementos oriundos da atmosfera em solos e lençóis freáticos e a influência da suspensão de poeira do solo na composição quali-quantitativa da atmosfera. Para se avaliar o impacto da poluição ambiental em locais de prospecção de metais, a análise multielementar de particulados do ar, solo e vegetação foi efetuada, tomando-se o escândio como elemento normalizador, por se

considerar que a única fonte desse elemento é o solo (SALMON & CAWSE, 1986).

Estes autores estabeleceram as razões de 23 elementos com Sc (ao invés dos elementos normalmente utilizados, como Al ou Fe), para comparar os padrões multielementares da deposição atmosférica total com o de gramíneas e os de solos de superfície. A escolha do Sc foi devida ao fato de que as plantas mostram desprezível retirada e translocação de Sc. Em consequência, qualquer incremento nas razões relativas dos elementos, tanto do solo como da deposição total, demonstrará a absorção ocorrida através das raízes ou folhas.

Em estudos de composição, enriquecimento e fontes de aerossóis, 20 elementos foram analisados por ativação neutrônica instrumental em solos de superfície, subsolo e profundos por GORDON (1975). O enriquecimento de particulados do ar relativamente aos solos foi avaliado por normalização dupla a um elemento, geralmente não utilizado na indústria, porém amplamente encontrado em solos. Então, com este procedimento, um fator de enriquecimento é obtido, normalmente baseado em um dos elementos normalizantes Al, Ce, Fe, Sc ou Ti.

A literatura demonstra que, no sistema solo-planta-atmosfera, o escândio está universalmente distribuído em solos e não é significativamente absorvido pelas plantas. A análise das dez amostras de solo de formações geológicas distintas mostrou que o escândio está sempre presente, tendo-se observado teores entre 4 e 66 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Paralelamente, as dez amostras de cana, procedentes desses mesmos solos, apresentaram teores inferiores a 0,003 $\mu\text{g.g}^{-1}$, independentemente da quantidade de escândio existente no solo. Portanto, no sistema solo-cana é perfeitamente viável o uso do escândio como traçador de solo, pela ativação do nuclídeo estável ^{45}Sc e subsequente análise do ^{46}Sc formado.

5. CONCLUSOES

Pode-se quantificar o teor de solo incorporado à cana-de-açúcar durante a colheita, através de ativação neutrônica das amostras com detecção da radioatividade induzida por espectrometria gama de alta resolução.

Dentre os elementos investigados, o escândio mostrou-se o mais adequado para ser usado como traçador. O nuclídeo ^{45}Sc apresenta características físicas favoráveis para ativação com nêutrons térmicos como seção de choque e abundância isotópica, enquanto que o radionuclídeo ^{46}Sc formado, dois fotopicos bem localizados no espectro, além da meia-vida adequada às condições experimentais adotadas.

Usando-se o escândio constituinte do solo como traçador, é possível diferenciar quantidades da ordem de 500 g de solo por tonelada de cana entregue às usinas ou

destilarias como matéria-prima. Este valor se refere à condição mais desfavorável, ou seja, para um solo bastante arenoso com o menor teor de escândio encontrado. Para solos com teores mais elevados desse elemento, o limite deve ser menor.

Devido à reprodutibilidade dos dados obtidos para o escândio, nas séries de detecção efetuadas em diversos tempos de resfriamento, concluiu-se que apenas uma determinação (em torno de 10 dias após a irradiação) é suficiente, não acarretando perda de precisão e reduzindo consideravelmente o tempo total da análise.

O método da padronização interna usando o próprio ferro constituinte do solo como referência foi viável para estimativa do fluxo de nêutrons, uma vez que a determinação desse elemento por via química é de alta precisão e exatidão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

ADAMS, F. & DAMS, R. Applied Gamma-Ray Spectrometry. 2nd ed. Great Britain, Pergamon Press, 753p, 1975.

ATTALA, L.T. Análise por ativação de aerossóis: comparação dos resultados por dois programas de computação. São Paulo, Instituto Energia Atômica, IEA-435, 36p, 1976.

ATTALA, L.T. & REQUEJO, C.S. Análise por ativação multielementar de carvões brasileiros. São Paulo, Instituto Pesquisas Energéticas e Nucleares, Pub-48, 20p, 1982.

AYLMER, J.A. & HOLMES, R.L. Soil determination in bulk shredded sugar cane. Int. Sug. J. 83(996):362-364, 1981.

BARBIERI, J.L. & POLI, D.M. Fertilidade dos principais solos cultivados com cana-de-açúcar. Reunião Técnica Agronômica "Manejo da adubação na cultura da cana-de-açúcar". Centro Tecnologia Copersucar, 11-18, 1984.

BORCHARDT, G.A. & HARWARD, M.E. Trace element correlation of volcanic ash soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35:626-631, 1971.

BRAUNBECK, O.A. & BANCHI, A.D. Carregamento mecânico-redução de impurezas minerais. Bol. Tecn. Copersucar 43:35-42, 1988.

BROKENSHA, M.A. & MELLET, P. Sampling and analysis of prepared cane for its ash content with reference to estimating soil levels in cane. Proc. South African Sug. Technol. Assoc., 51:97-100, 1977.

BURGER, W.R. & NIX, K.J. Harvesting and cane quality. Proc. Australian Soc. Sug. Cane Technol., p.33-39, 1979.

BRUNE, D.; FORKMAN, B. & PERSSON, B. Nuclear Analytical Chemistry. Chartwell-Bratt Ltd., Sweden. 557p., 1984.

DANTAS, C.C. & RUE, H. Determination of minor constituent elements in soils by instrumental neutron activation analysis. *Radiochimica Acta*, 22:192-198, 1975.

De CORTE, F.; SPEECKE, A. & HOSTE, J. Reactor neutron activation analysis by a triple comparator method. *J. Radioanal. Chem.* 3:205-215, 1969.

De CORTE, F.; SIMONITS, A.; De WISPELAERE, A. & HOSTE, J. Accuracy and applicability of the k_0 - Standardization method. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 113(I):145-161, 1987.

De SOETE, D.; GIJBELS, R. & HOSTE, J. *Neutron Activation Analysis*. London, Wiley & Sons. 836p. 1972.

EKSTROM, L.P. & ANDERSSON, P. *Catalogue of gamma rays from radionuclides*. Depart. Physics, University of Lund, Sweden, 2nd ed., 192p. 1985.

EKSTROM, L.P.; ANDERSSON, P. & SHEPPARD, H.M. *Catalogue of gamma rays radionuclides ordered by nuclide*. Depart. Physics, University of Lund, Sweden, 2nd ed., 250p. 1985.

FERNANDES, A.C. & OLIVEIRA, E.R. Sugarcane trash measurements in Brazil. Proc. XVI Cong. Int. Soc. Sug. Cane Tech., São Paulo, Brasil, 2:1963-1973, 1977.

FERNANDES, A.C. & IRVINE, J.E. The brazilian sugar and alcohol agroindustry. Copersucar Int. Sugarcane Breeding Workshop, Copersucar, Piracicaba/SP, p.233-248, 1987.

GINE, M.F.G. Análises de rochas por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido empregando sistema de injeção em fluxo e método generalizado das adições padrão. Tese de Doutorado, ESALQ/USP, 93p, Piracicaba, 1986.

GIRARDI, F.; GUZZI, G. & PAULY, J. Activation analysis by absolute gamma-ray counting and direct calculation of weights from nuclear constants. Anal. Chem., 36(8):1588-1594, 1964.

GIRARDI, F.; GUZZI, G. & PAULY, J. Reactor neutron activation analysis by the single comparator method. Anal. Chem., 37(9):1085-1092, 1965.

GONÇALVES, L.A.C. Influência da fibra e da pol da cana e da pureza do caldo no processo de fabricação de açúcar

e álcool. Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, 105(4,5 e 6): 49-64, 1987.

GORDON, G.E. Atmospheric Impact of Major Sources and Consumers of Energy. Progress Report, Univ. Maryland Dept. Chemistry, Maryland, 1975.

GREENBERG, R.R. The role of neutron activation analysis in the certification of NBS standard reference materials. J. Radioanal. Nucl. Chem. 113(1):233-247, 1987.

HASKIN, L.A. & FREY, F.A. Dispersed and not-so-rare earths. Science, 152(3720):299-314. 1966.

HEATH, R.L. Table of the Isotopes (1985 update). IN: CRC-Handbook of Chemistry and Physics. 66th ed. Boca Raton, Florida, CRC Press, p.B233-B454, 1985.

HEYDORN, K. Recent developments in nuclear activation analysis. Isotopenpraxis, 24(2):45-48, 1988.

HOSTE, J; BOUTEN, P. & ADAM, F. Minor-constituent analysis with neutron activation. Nucleonics 19(3):118-123, 1961.

IAEA- Information sheet. Certified Reference Material, Soil-5. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 7p., 1978.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace Elements in Soils and Plants. 3rd ed. Boca Raton, Florida, CRC Press. 315p., 1985.

KLINE, J.R. & BRAR, S.S. Instrumental analysis of neutron irradiated soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 33:234-238, 1969.

KLINE, J.R.; FOSS, J.E. & BRAR, S.S. Lanthanum and scandium distribution in three glacial soils of Western Wisconsin. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 33:287-291, 1969.

KOONS, R.D. & HELMKE, P.A. Neutron activation analysis of standard soils. Soil Sci. Soc. Amer. J., 42:237-240, 1978.

KRUG, F.J.; BERGAMIN FO, H.; ZAGATTO, E.A.G. & JØRGENSEN, S.S. Rapid determination of sulphate in natural waters and plant digests by continuous flow injection turbidimetry. Analyst, 102:503-508, 1977.

- LAMUSSE, J.P. & MUNSAMY, S. Extraneous matter in cane and its effect on the extraction plant. Proc. South African Sug. Technol. Assoc., 84-89, 1979.
- LELIAERT, G.; HOSTE, J. & EECKHAUT, J. Activation analysis of vanadium in high alloy steels using manganese as internal standard. Anal. Chim. Acta, 19:100-107, 1958.
- LOUGHRAN, J.; COWAN, G. & MASON, V. Application of a neutron activation method for routine determination of dirt content in prepared cane. Proc. XVIII Int. Sug. Soc. Cane Technol., 3:11-31, 1983.
- MACHADO Jr, G.R. Censo varietal 1985 das usinas cooperadas Copersucar e usinas da região centro-sul do Brasil. Bol. Tecn. Copersucar, 35:54-57, 1986.
- MOHAMED, A.E. Determination of trace elements in sugar cane refuse by instrumental neutron activation analysis. J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 107(2):121-128, 1986.
- MULLER, R.L.; PLAYER, M.R. & WISE, M.B. An examination of input, disposition and effect on dirt in Queensland sugar mills. Proc. Australian Soc. Cane Technol., Townsville, Queensland, 1-9, 1982.

MURRMANN, R.P.; WINTERS, R.W. & MARTIN, T.G. Determination of trace elements in soils and clay minerals by resonance neutron activation analysis. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35:647-652, 1971.

NADKARNI, R.A. Elemental availability to plants from soils solutions studied by neutron activation analysis. Radiochem. Radioanal. Letters, 26(2):139-150, 1976.

NADKARNI, R.A. & MORRISON, G.H. Use of standard reference materials as multielement irradiation standards in neutron activation analysis. J. Radioanal. Chem., 43:347-352, 1978.

NASCIMENTO FQ, V.F.; FERNANDES, E.A.N.; FERRAZ, E.S.B. & PESSEDA, L.C.R. Uso da análise por ativação neutrônica com fonte radioativa de ^{252}Cf na determinação do teor de solo em cana preparada. Anais do I Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 4p. 1986.

NASCIMENTO FQ, V.F.; MARQUES, D.A.; FERNANDES, E.A.N.; PESSEDA, L.C.R. & FERRAZ, E.S.B. Programa em Basic para microcomputador da linha Apple para interpretação de espectros de pulsos de raios gama em sistema detector de alta resolução. Anais do II Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 10p. 1988.

NASCIMENTO Fº, V.F.; MENDES Fº, M.; FERRAZ, E.S.B.;
FERNANDES, E.A.N. & PESSENDA, L.C.R. Possibilidade de
emprego de análise por fluorescência de raios X na
determinação do teor de solo em cana preparada. Anais
do I Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de
Janeiro, 5p. 1986.

NEETHLING, M.V. Different loading systems and their effect
on soil in cane. Proc. South African Sug. Tech. Assoc.
4-6, 1982.

ROUCHAUD, J.C.; DEBOVE, L.; FEDOROFF, M.; MOSULISHVILI,
L.M.; DUNDUA, V.Yu; KHARABADZE, N.E; SHONIA, N.I.;
EFREMOVA, E. Yu. & CHIKHLADZE, N.V. A comparison of
synthetic irradiation-resistant multielement standards
for activation analysis. J. Radioanal. Nucl. Chem.,
Articles, 113(I): 209-215, 1987.

SALMON, L. & CAWSE, P.A. Instrumental Neutron Activation
Analysis. IN: SMITH, K.A., Soil Analysis Instrumental
Techniques and Related Procedures. New York, Marcel
Dekker, Inc., cap.7, 299-346, 1986.

SIMONITS, A.; De CORTE, F. & HOSTE, J. Single-comparator
methods in reactor neutron activation analysis. J.
Radioanal. Chem. 24:31-46, 1975.

SIMONITS, A.; De CORTE, F.; De WISPELAERE, A. & HOSTE, J.

Nuclear data measurements for zirconium isotopes used for activation analysis and neutron metrology. J. Radioanal. Nucl. Chem. 113(1):187-197, 1987.

ZAGATTO, E.A.G.; JACINTHO, A.O.; REIS, B.F.; BERGAMIN Fº, H.; PESSEDA, L.C.R.; MORTATTI, J. & GINE, M.F. Manual de análises de plantas e águas empregando sistemas de injeção em fluxo. Piracicaba/SP, CENA/USP, 45p. 1981.