AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO SOBRE DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS PELO
MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS**

AMANDA NOYORI

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:
Profa. Dra. Mitiko Saiki**

**São Paulo
2017**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO SOBRE DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS PELO
MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS**

AMANDA NOYORI

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:
Profa. Dra. Mitiko Saiki**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2017

Dedico aos meus pais e família

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Dra. Mitiko Saiki pela orientação, paciência e pelos ensinamentos.

Aos meus pais, Carlos e Zuleika, meu irmão Denis e minha avó Amélia, pelo suporte e incentivo.

Aos meus colegas e amigos do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq) Eliane, Vitor, Natália, Tatiane, Izabela, Caroline P., Carol T.; Carol A.; Nicole, Iberê, Uanda, Bruno, Renata, Matheus, Wellington, Regina e Edson Alves pelo companheirismo.

Aos professores do CRPq, Dra. Vera, Dr. Edson, Dr. Guilherme, Dra. Maria José, Dra. Marina, Dra. Déborah, Dra. Ana Maria e Dr. Frederico pela ajuda, sugestões, esclarecimentos e convivência durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus grandes amigos Bruno, Pedro, Ricardo, Iago, Franco, Lucas C., Lucas T. e Guilherme pelo apoio e pela amizade de longa data.

À Eliane do CRPq e ao Luís Amato da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo (FMUSP) por cederem as amostras de cascas de árvore.

Aos amigos da Proteção Radiológica pelos serviços de monitoração e do Centro de Operação e Manutenção do Reator (CRO) pela irradiação de amostras.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP pela oportunidade concedida para desenvolvimento deste trabalho.

À Fundação Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e à Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pela bolsa de mestrado concedida, cujo suporte financeiro permitiu a dedicação exclusiva à pesquisa.

ESTUDO SOBRE DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

AMANDA NOYORI

RESUMO

As determinações de alumínio são de grande interesse devido à sua toxicidade e sua ampla distribuição no meio ambiente. Além disso as determinações deste elemento por métodos analíticos convencionais apresentam dificuldades devido aos problemas da contaminação da amostra. O método de análise por ativação com nêutrons (NAA) para determinação de Al possui vantagens de rapidez na análise e de alta sensibilidade. Entretanto, neste método ocorrem os problemas de reações nucleares de interferência de P e Si. O Al na NAA é determinado pela medida do ^{28}Al formado na reação $^{27}\text{Al} (n, \gamma) ^{28}\text{Al}$, o mesmo radioisótopo formado nas reações nucleares $^{31}\text{P} (n, \alpha) ^{28}\text{Al}$ e $^{28}\text{Si} (n, p) ^{28}\text{Al}$. O objetivo deste estudo foi determinar Al pela NAA em amostras ambientais, fazendo a correção das interferências usando fatores de correção e dispondo das concentrações de P e de Si das amostras. Neste estudo foram analisados os materiais de referência certificados (MRCs) e amostras de biomonitorios (cascas de árvore e líquen). O procedimento experimental consistiu na irradiação curta de uma alíquota de amostra no reator IEA-R1 juntamente com o padrão de Al, seguida de espectrometria de raios gama. O P foi determinado pela medida da radiação beta do ^{32}P usando um contador Geiger-Müller. O Si foi determinado por meio da irradiação com nêutrons epitérmicos e medida do ^{29}Al formado na reação $^{29}\text{Si} (n,p) ^{29}\text{Al}$. Os resultados da determinação de Al, P e Si nos MRCs apresentaram uma boa precisão e exatidão com $|Z\text{-score}| \leq 2$. As concentrações de Al obtido nos biomonitorios variaram de 253 a 15783 $\mu\text{g g}^{-1}$ e no caso da determinação de P e Si as concentrações destes elementos variaram de 283 a

1946 $\mu\text{g g}^{-1}$ e de 0,11 a 7,8 %, respectivamente. Nos biomonitores analisados, as taxas de contribuição de interferência de P e de Si na determinação de Al foram da ordem de 2,0 % e esta contribuição depende das relações entre as concentrações dos interferentes e a do Al na amostra. Os limites de detecção de Al na análise dos biomonitores foram inferiores às suas concentrações demonstrando que procedimento de NAA proposto pode ser aplicado na determinação de Al neste tipo de matriz.

Palavras-chave: Alumínio, Análise por ativação com nêutrons, Reações nucleares de interferência, Amostras ambientais.

A STUDY ON ALUMINUM DETERMINATION IN ENVIRONMENTAL SAMPLES BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

AMANDA NOYORI

ABSTRACT

Aluminum determinations are of great interest since this element is toxic to humans and it is widely distributed in the environment. Besides, the determinations of this element by conventional analytical methods present difficulties due to sample contamination during the analyses. Neutron activation analysis (NAA) for Al determination presents advantages of fast analyses and of high sensitivity. However, NAA of Al does present problems of P and Si nuclear reaction interferences. Aluminum is determined by measuring ^{28}Al , formed in the reaction $^{27}\text{Al} (n, \gamma) ^{28}\text{Al}$, the same radioisotope formed in reactions $^{31}\text{P} (n, \alpha) ^{28}\text{Al}$ and $^{28}\text{Si} (n, p) ^{28}\text{Al}$. The purpose of this study was to determine Al in environmental samples by NAA correcting these interferences using correction factors, and determining P and Si concentrations in the samples. In this study, certified reference materials and biomonitor samples (tree barks and lichen) were analyzed. Experimental procedure consisted of irradiating an aliquot of the sample at the IEA-R1 nuclear research reactor together with Al standard, followed by gamma ray spectrometry. Phosphorus was determined by measuring beta radiation of ^{32}P using a Geiger-Müller counter. Silicon was determined by epithermal neutron activation analysis and measuring ^{29}Al formed in the reaction $^{29}\text{Si} (n, p) ^{29}\text{Al}$. Results obtained in the determination of Al, P and Si in the certified reference materials showed good precision and accuracy with $|Z\text{-score}| \leq 2$. Aluminum results in the biomonitor samples varied from 253 to 15783 $\mu\text{g g}^{-1}$. In the case of P its concentrations varied from 283 to 1946 $\mu\text{g g}^{-1}$. Silicon

determinations in biomonitors varied from 0.11 to 7.8 %. The interference contribution rates in the analyses of the biomonitor samples were of the order of 2.0 % and this contribution depends on the relation between concentrations of interfering elements and of Al in the sample. Detection limit values of Al in the biomonitor analyses were lower than their concentrations in the samples demonstrating that the proposed procedure of NAA can be applied in the Al determination in this kind of matrix.

Keywords: Aluminum, Neutron activation analysis, Interference nuclear reactions, Environmental samples.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral.....	17
2.2 Objetivos específicos	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Métodos analíticos de determinação de alumínio	18
3.2 Considerações sobre determinação do alumínio pela análise por ativação com nêutrons	21
4 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS	24
4.1 Princípio da análise por ativação com nêutrons	24
4.2 Análise por ativação com nêutrons epitérmicos.....	28
4.3 Vantagens e desvantagens da análise por ativação com nêutrons	28
4.4 Reações nucleares de interferência.....	29
5 PARTE EXPERIMENTAL.....	33
5.1 Materiais	33
5.1.1 Materiais de referência certificados	33
5.1.1.1 Determinação de umidade nos materiais de referência certificados	34
5.1.2 Amostras de cascas de árvores.....	35
5.1.3 Amostra de líquen.....	36
5.2 Determinação de impurezas de Al, P e Si nos invólucros de polietileno e no papel de filtro Whatman	38
5.3 Procedimento de análise por ativação com nêutrons	39
5.3.1 Preparo de padrões dos elementos	39

5.3.2	Pesagem dos materiais de referência certificados e das amostras	40
5.3.3	Procedimento de determinação de alumínio.....	41
5.3.4	Procedimento de determinação de fósforo	44
5.3.5	Procedimento de determinação de silício por meio da análise por ativação com nêutrons epitérmicos (ENAA).....	46
5.4	Cálculos	47
5.4.1	Fator de interferência e concentração real do Al	48
5.4.2	Determinação da taxa de contribuição dos interferentes.....	50
5.4.3	Tratamento dos dados obtidos	50
5.4.4	Valor de Z-score	50
5.4.5	Limites de detecção e de quantificação	51
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
6.1	Determinação de Al, P e Si no invólucro de polietileno e no papel de filtro.....	52
6.2	Determinação dos fatores de interferência de P e Si na determinação de Al.....	54
6.3	Determinação de fósforo em materiais de referência certificados e em amostras de biomonitorios.....	59
6.3.1	Resultados de fósforo em materiais de referência certificados.....	59
6.3.2	Resultados de fósforo em amostras de biomonitorios.....	59
6.4	Determinação de silício em materiais de referência certificados e amostras de biomonitorios.....	61
6.4.1	Resultados de silício em materiais de referência certificados.....	61
6.4.2	Resultados de silício em amostras de biomonitorios (casca de árvore e líquen).....	63
6.5	Determinação de alumínio em materiais de referência certificados e em amostras de biomonitorios.....	64
6.5.1	Resultados de alumínio em materiais de referência certificados	64
6.6	Resultados de alumínio nas amostras de biomonitorios.....	69

6.7	Limites de detecção e de quantificação de Al nos materiais de referência certificados e nas amostras de biomonitores	71
7	CONCLUSÕES.....	74
	APÊNDICE A – Resultados individuais das concentrações aparente e real de Al nos materiais de referência certificados	76
	APÊNDICE B - Resultados individuais das concentrações aparente e real de Al nas amostras de biomonitores	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Características das reações nucleares dos elementos Al, P e Si (IAEA, 1990).....	22
TABELA 2 – Materiais de referência certificados analisados	33
TABELA 3 – Percentagens de umidade nos materiais de referência certificados.....	34
TABELA 4 – Dados das amostras de biomonitores obtidas.....	37
TABELA 5 – Dados da massa, área e dimensões dos invólucros de polietileno ..	39
TABELA 6 – Dados das dimensões, área e massa de cada tira de papel de filtro Whatman nº 40	39
TABELA 7 – Dados das soluções padrão utilizadas e massas dos elementos irradiados	40
TABELA 8 – Concentrações e massas de Al, P e Si na tira de papel de filtro e no invólucro de polietileno.....	53
TABELA 9 – Fatores de interferência de P na determinação de Al (F_p) obtidos em diferentes datas de irradiação. Resultados em $\mu\text{g } \mu\text{g}^{-1}$	55
TABELA 10 – Fatores de interferência de Si na determinação de Al (F_{Si}) obtidos em diferentes datas de irradiação. Resultados em $\mu\text{g } \mu\text{g}^{-1}$	56
TABELA 11 – Fatores de interferência de Si e P reportados na literatura e os obtidos no presente trabalho $\mu\text{g } \text{mg}^{-1}$	57
TABELA 12 – Taxa de contribuição P em função da relação entre as quantidades de P e Al	58
TABELA 13 – Taxa de contribuição de Si em função da relação entre as quantidades de Si e Al	58

TABELA 14 – Concentrações de P em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtido nos materiais de referência certificados.....	59
TABELA 15 – Concentrações de P em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtida nas amostras de biomonitorios	60
TABELA 16 – Concentrações de Si, em porcentagens, nos materiais de referência certificados.....	62
TABELA 17 – Concentrações de Si obtido nas amostras de biomonitorios em porcentagens	63
TABELA 18 – Concentrações de Al nos materiais de referência certificados e os seus valores certificados em $\mu\text{g g}^{-1}$, a menos que seja indicado	65
TABELA 19 – Avaliação da contribuição de P e Si na determinação de Al nos materiais de referência certificados.....	68
TABELA 20 – Concentrações de Al, P, Si obtida nas amostras de biomonitorios em $\mu\text{g g}^{-1}$	70
TABELA 21 – Limites de detecção e de quantificação de Al na análise dos materiais de referência certificados pela NAA. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$	72
TABELA 22 – Limites de detecção e de quantificação de Al na análise de amostras biomonitorios em $\mu\text{g g}^{-1}$	73
TABELA A.1 – Resultados individuais das concentrações aparente e real de Al nos materiais de referência certificados em $\mu\text{g g}^{-1}$	76
TABELA B.1 – Resultados individuais das concentrações aparente e real de Al nas amostras de biomonitorios em $\mu\text{g g}^{-1}$	77

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Esquema do processo de captura de um nêutron pelo núcleo alvo seguida de emissão de raios gama (Fonte: Hamidatou et al., 2013)	25
FIGURA 2 – Foto das cascas de árvore antes e depois da limpeza. (a) cascas de árvore antes da limpeza; (b) cascas de árvore após a limpeza	35
FIGURA 3 – Foto do líquen <i>Usnea amblyoclada</i>	36
FIGURA 4 – Foto de amostras pesadas de TL4 e OT4 e do padrão sintético de Al, em invólucros de polietileno de dimensões 1,5 x 1,2 cm	41
FIGURA 5 – Foto do dispositivo de polietileno (coelho) de dimensões 6 cm de altura e 2 cm de diâmetro, utilizado na irradiação	41
FIGURA 6 - Foto da Estação Pneumática nº 4 do reator nuclear de pesquisa IEA-R1	42
FIGURA 7 - Foto do suporte de aço inoxidável de 3 cm de diâmetro	43
FIGURA 8 – Foto do sistema com detector Geiger-Müller	44
FIGURA 9 – Taxas de contagens em função do tempo de decaimento em uma amostra de casca de árvore	45
FIGURA 10 – Taxas de contagens em função do tempo de decaimento do material de referência NIST 1573a <i>Tomato Leaves</i>	46
FIGURA 11 – Foto da cápsula de cádmio de dimensões de 1,3 x 2,5 cm e espessura da parede da cápsula de 1mm	47
FIGURA 12 – Esquema do procedimento utilizado para determinação de Al, P e Si	49
FIGURA 13 – Valores de Z-score na determinação de alumínio nos materiais de referência certificados	66

1 INTRODUÇÃO

O alumínio (Al) é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre e onipresente, podendo ser encontrado no ar, na água, no solo, em plantas e em variados tipos de tecidos biológicos (CARDOSO et al., 2011; NANDA et al., 2014).

Os seres humanos estão frequentemente expostos a este elemento devido às suas inúmeras aplicações, como no tratamento de água, nas indústrias farmacêutica, alimentícia, aeronáutica, siderúrgica, entre outras (WHO, 1997; 2010). De acordo com Nanda et al. (2014) uma das principais formas de entrada do Al no corpo humano é por meio da ingestão de alimentos e de produtos alimentícios.

O Al é um elemento tóxico à saúde humana e ao meio ambiente. A quantificação deste elemento tem despertado muita atenção aos analistas, bem como a sua determinação tornou-se imprescindível para as investigações da área da saúde e a do meio ambiente. A ocorrência de Al no meio ambiente, nos medicamentos, nos alimentos contaminados, água e leite, é hoje, uma séria preocupação de entidades ligadas com a saúde das populações.

Atualmente há diversos estudos sobre a toxicidade de Al e de seus efeitos nocivos ao organismo. Entre as doenças decorrentes dos efeitos tóxicos deste elemento, tem-se a doença de Alzheimer (EXLEY, 2013; RONDEAU et al., 2000), a demência (WHO, 1997), a fibrose pulmonar (SJÖRGREN et al., 2007), a encefalopatia, a osteomalácia (KLEIN, 2005) e a anemia (EXLEY, 2013).

O Al vem sendo determinado por vários métodos analíticos, tais como a espectrometria de absorção atômica (AAS) (SUKHAREV et al., 2010), a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), a fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda (WD XRF) (HUA, et al., 2016), a espectrometria de massa com fonte de plasma acoplada indutivamente (ICP MS) (FRANKOWSKI et al., 2011), a espectrofluorimetria (SUN

et al., 2013), a análise por ativação com nêutrons (NAA) (SAIKI et al., 2002; YAMAMOTO et al., 2009) entre outros.

Por ser um elemento presente no ambiente, existe um sério problema de contaminação da amostra durante a sua coleta e preparação, principalmente em amostras com baixas concentrações. A contaminação de Al nas análises também pode ser proveniente de recipientes de armazenamento, materiais utilizados no preparo das amostras e de reagentes químicos, quando a metodologia requer dissolução ou separação química dos elementos da amostra.

Dentre as metodologias disponíveis para determinação de Al, neste trabalho foi utilizado o método de análise por ativação com nêutrons (NAA) na análise de amostras ambientais. Este método apresenta vantagens na determinação de Al devido à precisão, exatidão dos resultados, alta sensibilidade, rapidez na análise, simplicidade, redução da contaminação por ser um método instrumental, ou seja, não há necessidade de separação química ou dissolução da amostra (KUCERA et al., 2004; HAMIDATOU et al., 2013).

Entretanto a aplicação de NAA na determinação de Al apresenta interferência devido as reações nucleares, que ocorrem quando um mesmo radioisótopo é formado a partir de reações nucleares diferentes.

O Al é determinado por meio da medição do ^{28}Al ($T_{1/2} = 2,24$ min), formado pela reação nuclear $^{27}\text{Al} (n, \gamma) ^{28}\text{Al}$. No entanto, este radionuclídeo também pode ser formado por meio da ativação do fósforo e do silício, pelas reações $^{31}\text{P} (n, \alpha) ^{28}\text{Al}$ e $^{28}\text{Si} (n, p) ^{28}\text{Al}$, respectivamente. Estas reações de interferência ocorrem dependendo da relação entre as concentrações de Al e Si e de Al e P nas amostras e das energias dos nêutrons que interagem com a amostra (LANDSBERGER e ARENDT, 1989; SAIKI et al., 2002; STAMATELATOS et al., 1999).

Portanto para determinação de Al é necessário separar os interferentes do Al antes da irradiação, ou então, determinar a concentração real do Al aplicando um fator de correção da interferência, tendo as concentrações de P e Si previamente conhecidas nas amostras.

Devido à necessidade de quantificar Al presente em baixas concentrações em amostras ambientais como no caso de amostras de plantas, o

desenvolvimento de metodologias analíticas confiáveis e sensíveis para determinação deste elemento tem sido um desafio para diversos pesquisadores.

As amostras ambientais, como cascas de árvores, líquens e musgos, são hoje utilizadas no biomonitoramento da poluição atmosférica. O aumento do interesse pelos biomonitores é devido às suas vantagens, principalmente o baixo custo e a sua ampla disponibilidade geográfica (ROCHA, 2015; SANTOS e SAIKI, 2015). Além disso, trabalhos sobre determinação de Al pelo método de análise por ativação com nêutrons em biomonitores constituídos de vegetais são bastante escassos.

Nas cascas de árvores, os poluentes podem ser introduzidos pela raiz e pelo ciclo biológico da árvore ou processo de acumulação proveniente da água e do ar sobre a camada superficial da casca de árvore (NAREWSKI et al., 2000).

Face ao exposto, neste trabalho foi realizado o estudo da determinação de Al pelo método de NAA em amostras ambientais de biomonitores, avaliando a contribuição dos interferentes P e Si pela determinação experimental de fatores de correção de interferência.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi estabelecer um procedimento adequado de NAA para a determinação de Al em amostras ambientais, constituídas de biomonitores.

2.2 Objetivos específicos

Os seguintes objetivos específicos fazem parte desta pesquisa:

- Analisar as impurezas de Al, P e Si em invólucros de polietileno usados na irradiação e em tiras de papel de filtro usado como suporte para o padrão sintético;
- Determinar os fatores de correção da interferência de P e de Si na determinação de Al;
- Avaliar a precisão e a exatidão dos resultados de Al, P e Si em materiais de referência certificados (MRCs);
- Verificar a possibilidade de determinação de P e Si pela NAA;
- Aplicar o método de NAA na determinação de Al em amostras ambientais;
- Avaliar a taxa de contribuição da interferência de P e Si na determinação de Al em amostras ambientais.

Com o desenvolvimento deste estudo, espera-se disponibilizar a metodologia de NAA para determinação de Al em amostras de biomonitores com resultados confiáveis.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Métodos analíticos de determinação de alumínio

Neste Capítulo serão apresentados os métodos analíticos desenvolvidos e/ou aplicados para determinação de alumínio nos mais variados tipos de matrizes. O Al por ser um elemento tóxico tem sido determinado em amostras de alimentos, fluídos e tecidos biológicos, amostras ambientais geológicas e vegetais.

Os trabalhos da literatura mostram que para a determinação deste elemento têm sido utilizadas diversas técnicas analíticas. Entre estes trabalhos tem-se o de Nanda et al. (2016) que utilizaram os métodos de análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) e de emissão de raios gama induzida por partículas (PIGE) na determinação de traços de Al em amostras de arroz coletadas nos campos de agricultura. Os seus resultados permitiram concluir que o método de PIGE é uma alternativa ao método de INAA com relação à confiabilidade de seus resultados. Neste trabalho estes autores relataram que as contribuições das reações nucleares de interferência de P e Si foram desprezíveis.

Em um outro trabalho, Nanda et. Al. (2014) determinaram Al em amostras de alimentos selecionados também pelo método de INAA e verificaram que não houve a interferência de raios gama de outros radionuclídeo na determinação de Al. Portanto, a INAA foi bastante adequada para análise de suas amostras por não ser destrutivo e apresentar alta sensibilidade.

Landsberger e Arendt (1989) determinaram Al pelo método de NAA em materiais de referência biológicos bem como os fatores de correção da interferência. Neste trabalho, estes autores alertam sobre resultados incorretos de Al apresentados na literatura na análise de materiais biológicos devido ao fato de não ter sido considerada a interferência da reação nuclear de P. Neste trabalho, a

interferência do Si foi considerada desprezível e da quantidade de Al foi determinada por meio da irradiação com nêutrons com e sem absorvedor de boro. Seus resultados demonstraram a possibilidade de obtenção de resultados exatos e confiáveis para a determinação de Al.

No estudo de Yamamoto et al. (2009) foi determinado Al pelo método de NAA, em materiais de referência certificados e em amostras de tecido humano de japoneses, como: cérebro, coração, rim, pulmão, fígado, músculo, pâncreas e baço. Neste estudo foram obtidos fatores de interferência de P e Si, bem como, foi realizada a correção da contribuição da interferência na determinação do Al. Para avaliar o grau de interferência foi calculada a taxa de contribuição destes interferentes. Nos MRCs de tecidos de animais, não foi necessária correção para interferência do Si e a interferência P não foi considerada devido à alta sensibilidade da NAA na determinação de Al.

Santarossa et al. (2016), determinaram traços de alumínio em água usando um novo esquema de extração e um reagente quelante fluorescente para pré concentração, seguida de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS). A metodologia desenvolvida por estes pesquisadores foi uma grande contribuição para análises de rotina de laboratórios químicos e clínicos.

Sun et al. (2013) determinaram Al em amostras de água, antiácido, creme facial e loção corporal pelo método de espectrofluorimetria por meio da complexação com luteolina em álcool absoluto. Foram utilizados para quantificação os equipamentos de espectrometria ultravioleta visível, espectrometria infravermelho, fluorescência e espectrometria de massa. Os resultados obtidos demonstraram que o método de espectrofluorimetria foi adequado para estes tipos de amostras.

No estudo de Hua et al. (2016) o Al foi determinado em amostra de pão frito chinês denominado “youtiao” pelo método de fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda (WD XRF). O método demonstrou rapidez e simplicidade para análise de “youtiao” e estes pesquisadores concluíram que a WD XRF é um método candidato para substituir a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) na análise de produtos que contém farinha.

Zadeh et al. (2016) determinaram além do Al outros elementos maiores, menores e traço para o controle de qualidade em cimento iraniano. Foram utilizados os métodos de análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) e de fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda (WD XRF). Neste estudo não foi mencionado sobre a interferência do P e Si e os resultados de Al determinados por WD XRF foram concordantes com os de INAA.

Chao et al. (2005) determinaram Al em carbetos de silício (SiC) pelo método de análise por ativação com nêutrons epitérmicos (ENAA) em um reator de potência 1 MW. Embora a ENAA tenha demonstrado ser um método confiável e útil na determinação de Al em SiC, a determinação deste elemento em baixas concentrações ficou limitada para frações mássicas maiores que 10^{-3} g g^{-1} e as incertezas associadas a esta determinação de Al puderam ser reduzidas para menores que 12%.

Baidoo et al. (2013) determinaram Al, Si e Mg em amostras de matrizes geológicas utilizando análise por ativação com nêutrons térmicos baseado no método k_0 . Os resultados de Al obtidos pela ENAA e pela INAA foram inferiores aos reportados na literatura. Os autores discutem sobre os problemas na determinação simultânea de Al, Si e Mg, devido às interferências nucleares do ^{27}Mg formado por meio da reação $^{27}\text{Al} (n,p) ^{27}\text{Mg}$ e do Si formado na reação $^{28}\text{Si} (n,p) ^{28}\text{Al}$.

Frankoswki et al. (2011) determinaram Al em amostras de água de lençol freático por três métodos analíticos: espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP AES) e espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP MS). Pela análise estatística dos dados obtidos foi demonstrado que os resultados de Al obtidos pela GF AAS e pela ICP AES diferiram estatisticamente dos resultados obtidos pelo ICP MS, devido aos sistemas de injeção das técnicas analíticas.

No estudo de Sukharev et al. (2010), o Al foi determinado em amostras de água pelo método de espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ET AAS) e utilizando modificadores químicos. A técnica desenvolvida demonstrou características metrológicas satisfatórias.

Conforme mostra o levantamento bibliográfico realizado, a determinação de Al continua sendo um assunto importante para a avaliação dos seus teores nos diversos tipos de amostras.

3.2 Considerações sobre determinação do alumínio pela análise por ativação com nêutrons

A análise por ativação com nêutrons é um método de análise qualitativa e quantitativa de elementos químicos. É um processo nuclear utilizado para determinar a concentração de elementos em uma ampla variedade de materiais (HAMIDATOU et al., 2013).

A determinação de alumínio pelo do método de NAA pode apresentar três tipos de interferências, a saber, interferência das reações nucleares, interferência espectral e interferência devido à influência da alta taxa de desintegração do ^{24}Na e ^{38}Cl (ALFASSI e RIETZ, 1994; BAIDOO et al., 2013).

A interferência espectral é resultado do efeito Compton, da alta atividade de energia dos fótons do ^{24}Na e ^{38}Cl , quando o Na e o Cl estão presentes em altos teores nas amostras. O outro tipo interferência é a da interferência gama que ocorre durante a medida espectrométrica, resultado das interações gama com o meio detector. (ALFASSI e RIETZ, 1994; BAIDOO et al., 2013).

A interferência das reações nucleares ocorre devido à formação do mesmo radionuclídeo a partir do P e do Si presentes na amostra. A reação nuclear utilizada na determinação de Al é dada pela reação (1):

Entretanto, o ^{28}Al também pode ser formado a partir do fósforo e do silício, pelas reações (2) e (3).

As reações (2) e (3) são chamadas de reações nucleares de interferência. As interferências das reações nucleares na determinação de Al ocorrem dependendo da relação entre as concentrações de Al e Si ou P. Na TAB.1 estão as características nucleares dos radioisótopos de interesse do presente trabalho.

TABELA 1 – Características das reações nucleares dos elementos Al, P e Si (IAEA, 1990)

Elemento	Reação	Abundância Isotópica (%)	Seção de choque (mb)	Energia de Raios Gama (keV)	Meia Vida
Al	$^{27}\text{Al} (n, \gamma) ^{28}\text{Al}$	100	226	1778,99	2,24 min
P	$^{31}\text{P} (n, \gamma) ^{32}\text{P}$	100	180	β^- , 1710	14,28 d
P	$^{31}\text{P} (n, p) ^{31}\text{Si}$	100	-	1266,20	2,62 h
P	$^{31}\text{P} (n, \alpha) ^{28}\text{Al}$	100	1,9	1778,99	2,24 min
Si	$^{28}\text{Si} (n, p) ^{28}\text{Al}$	92,23	6,4	1778,99	2,24 min
Si	$^{30}\text{Si} (n, \gamma) ^{31}\text{Si}$	3,18	108	1266,20	2,62 h
Si	$^{29}\text{Si} (n, p) ^{29}\text{Al}$	4,68	3,01	1273,36	6,56 min

Para determinação de Al pela NAA, dependendo da amostra é necessário separar Al de P e também Al do Si antes da irradiação, ou então, determinar a contribuição da interferência destes dois elementos determinando fatores de correção da interferência e as concentrações dos interferentes na amostra.

Para evitar o uso de fator de correção ou de fazer a separação prévia do Al, para o caso da determinação de Al em amostras contendo alto teor de P, Van Dalsem et al. (1995) utilizaram duas estações pneumáticas de irradiação e

por meio de duas irradiações independentes estabeleceram duas expressões matemáticas que permitiram obter as concentrações de Al e de P.

O interferente P tem sido determinado pela análise por ativação com nêutrons epitérmicos (ENAA), isto porque a reação $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$ utiliza nêutrons rápidos, enquanto a reação $^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$ utiliza nêutrons lentos. Quando os absorvedores de nêutrons lentos são utilizados, grande parte da atividade do ^{28}Al é proveniente da reação do P podendo-se, assim, calcular a concentração do P (LANDSBERGER e ARENDT, 1989).

Em geral, em amostras biológicas o P é encontrado em altas concentrações e a sua contribuição da interferência deve ser considerada, enquanto a contribuição de Si pode ser considerada desprezível ou de baixa contribuição. Já o Si presente em amostras geológicas pode ocasionar interferência na determinação de Al (SAIKI et al., 2002).

4 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

A metodologia utilizada nesta pesquisa foi a análise por ativação com nêutrons (NAA) e neste Capítulo será apresentado de maneira bastante resumida, o princípio deste método.

4.1 Princípio da análise por ativação com nêutrons

A NAA baseia-se na conversão de isótopos estáveis em radioisótopos ou radionuclídeos artificiais, por meio da irradiação com nêutrons de uma amostra seguida da medição da radiação emitida do radioisótopo formado e sua identificação (KUCERA et al, 2004).

Na FIG.1 é ilustrado o esquema de eventos que ocorrem na irradiação de uma amostra com nêutrons. Na irradiação, o núcleo alvo do átomo interage com um feixe de nêutrons por meio de uma colisão inelástica e forma-se um núcleo composto em estado excitado. Este núcleo composto quase instantaneamente se desexcita emitindo um ou mais raios gama “pronto” característicos, de meia vida da ordem de 10^{-16} a 10^{-14} s. Em geral, esta nova configuração produz um núcleo radioativo que sofre desexcitação, emitindo um ou mais raios gama de decaimento ou atrasados e/ou também pode emitir uma partícula β .

FIGURA 1 – Esquema do processo de captura de um nêutron pelo núcleo alvo seguida de emissão de raios gama (Fonte: Hamidatou et al., 2013)

Na NAA é realizada a medição destes raios gama de decaimento ou atrasados por meio da espectrometria de raios gama usando um detector semiconductor de germânio hiperpuro (HPGe) conectado a um computador e a um analisador multicanal. Este método permite a análise qualitativa e quantitativa dos elementos e a identificação de cada radionuclídeo é realizada pela meia vida e pelas energias de raios gama.

Pelo princípio da análise por ativação com nêutrons, a atividade gama induzida de um elemento após certo tempo de irradiação é dada por meio da relação (4) (DE SOETE et al, 1972).

$$A = \{\epsilon \phi \sigma N m f [1 - e^{-0,693ti/t_{1/2}}]\} / [M] \quad (4)$$

Em que: A = atividade ; ϵ = coeficiente de detecção ou eficiência do detector; ϕ = fluxo de nêutrons, em $n \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$; σ = secção de choque em cm^2 ; N = constante de Avogadro; m = massa do elemento; f = abundância isotópica do

nuclídeo alvo; M = massa atômica do elemento; t_i = tempo de irradiação; $t_{1/2}$ = tempo de meia-vida do radionuclídeo considerado.

A massa da relação (4) pode ser obtida desde que todos os seus parâmetros nucleares (meia vida, peso atômico, abundância isotópica, secção de choque de nêutrons, intensidade de raios gama, etc.) sejam conhecidos. Para análises nas quais muitos elementos são procurados, o número de padrões pode facilmente exceder o número de amostras a serem analisadas. Como resultados alternativos existem os conhecidos métodos paramétricos e K_{zero} (HAMIDATOU et al, 2013). No entanto o método paramétrico e o de K_{zero} dependem da exatidão dos parâmetros nucleares e do fluxo de nêutrons. Para evitar o uso destes parâmetros, que nem sempre são disponíveis com uma boa exatidão, é frequente o uso do método comparativo, onde as amostras são irradiadas simultaneamente com os padrões dos elementos a serem determinados e após a irradiação, são medidos na mesma geometria.

Neste trabalho será utilizado o método de NAA comparativa e no caso a atividade de um radionuclídeo é considerada proporcional à massa do elemento que deu origem a este radionuclídeo.

Escrevendo a relação (4), para um mesmo elemento da amostra e do padrão, que foram irradiados e medidos na mesma geometria para tempo de decaimento $t = 0$, isto é no final da irradiação, tem-se as seguintes relações:

$$A_{a,0} = \{ \epsilon \phi \sigma N m_a f [1 - e^{-0,693ti/t_{1/2}}] \} / \{M\} \quad (5)$$

$$A_{p,0} = \{ \epsilon \phi \sigma N m_p f [1 - e^{-0,693ti/t_{1/2}}] \} / \{M\} \quad (6)$$

O $A_{a,0}$ e o $A_{p,0}$ são as atividades de um radionuclídeo na amostra e no padrão respectivamente para o tempo de decaimento $t=0$. Dividindo-se a relação (5) por (6), e para o tempo de decaimento $t = t_0 = 0$, tem-se:

$$A_{a,0} / A_{p,0} = m_a/m_p \quad (7)$$

Pela lei de decaimento radioativo tem-se (FRIEDLANDER et al., 1964):

$$A = A_0 e^{-0,693 \text{ td}/t_{1/2}} \quad (8)$$

Na relação (8) A e A₀ são as taxas de contagens para tempos de decaimento t_d e t=0, respectivamente. Escrevendo a relação (8) para amostra e padrão tem se:

$$A_a = A_{0a} e^{-0,693 \text{ tda}/t_{1/2}} \quad (9)$$

$$A_p = A_{0p} e^{-0,693 \text{ tdp}/t_{1/2}} \quad (10)$$

Substituindo equações (9) e (10) na equação (7), tem-se:

$$m_a = [m_p \cdot A_a \cdot e^{-0,693(\text{tdp})/t_{1/2}}] / [A_p e^{-0,693(\text{tda})/t_{1/2}}] \quad (11)$$

Sendo a concentração do elemento na amostra C_a = m_a/M_a, tem-se:

$$C_a = [m_p \cdot A_a \cdot e^{-0,693(\text{tdp})/t_{1/2}}] / [M_a A_p e^{-0,693(\text{tda})/t_{1/2}}] \quad (12)$$

ou

$$C_a = [m_p \cdot A_a \cdot e^{0,693(\text{tda} - \text{tdp})/t_{1/2}}] / [M_a A_p] \quad (13)$$

Em que os índices a e p se referem a amostra e padrão, respectivamente; A é a taxa de contagens, M_a: massa total de amostra; m_p: massa do elemento no padrão, C_a: concentração do elemento na amostra; t_{1/2}: meia vida do radioisótopo considerado e t_d: tempo de decaimento. O termo

e $0,693 (t_{da} - t_{dp}) / t_{1/2}$ da relação (13) permite o cálculo das taxas de contagens da amostra e do padrão para o mesmo tempo de decaimento.

4.2 Análise por ativação com nêutrons epitérmicos

Na análise por ativação com nêutrons epitérmicos (ENAA) a amostra é irradiada no interior de uma cápsula que pode ser de cádmio ou boro, e apenas os nêutrons epitérmicos ativam a amostra e os nêutrons térmicos são barrados pelo cádmio e o boro (ALFASSI e LAVI, 1984).

O Cd e o B absorvem os nêutrons térmicos, permitindo apenas que nêutrons epitérmicos e rápidos superiores a 0,5 eV possam ser usados na ativação (HAMIDATOU et al., 2013; LANDSBERGER e ARENDT, 1989).

Apesar dos nêutrons epitérmicos representarem apenas uma pequena fração dos nêutrons de um reator, os nêutrons epitérmicos as vezes são úteis na NAA para vários elementos, como: bromo, rubídio, estrôncio, molibdênio, bário, tântalo e urânio, que apresentam valores de integral de ressonância elevados em relação à secção de choque para nêutrons térmicos.

A ENAA apresenta vantagens para elementos que apresentam alta secção de choque para nêutrons epitérmicos, bem como para a obtenção de espectros de raios gama menos complexos e proporcionando um aumento da razão entre a área do fotopico e a radiação de fundo, ocasionando em melhores resultados dos limites de detecção (IAEA, 1990).

4.3 Vantagens e desvantagens da análise por ativação com nêutrons

As vantagens do uso da NAA são: obtenção de resultados com boa precisão e confiabilidade, alta sensibilidade, capacidade multielementar, rapidez na análise, simplicidade, necessidade de uma quantidade pequena de amostra a ser analisada e requer o mínimo manuseio da amostra (KUCERA et al, 2004, HAMIDATOU et al, 2013).

Entre as limitações da utilização do método de análise por ativação com nêutrons estão a necessidade de um reator nuclear, manuseio de material radioativo que necessita supervisão da radioproteção e em casos de uma irradiação longa o tempo de análise pode ser longo devido a necessidade de medições das atividades após um longo tempo de decaimento. Além disso, a NAA não pode ser usada para quantificar elementos como: chumbo, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e lítio. Os isótopos destes elementos não apresentam características favoráveis para ativação com nêutrons (MOREIRA, 2002). Também a determinação de alguns elementos requer alto conhecimento em técnicas de ativação e/ou mecanismos de decaimento para obtenção de bons resultados (BAIDOO et al., 2013).

Entre as desvantagens da NAA estão as interferências, que podem ser de quatro tipos (FIGUEIREDO, 1979):

- interferência quando um mesmo radioisótopo é formado por reações nucleares diferentes (reações nucleares de interferência de primeira ordem);
- interferência devido ao radioisótopo formado com secção de choque muito alta, dando origem a outro radioisótopo por reação (n, γ) (reações nucleares de interferência de segunda ordem);
- interferência devido à alta atividade de determinados radioisótopos que podem mascarar radioisótopos de menor atividade;
- interferência causada por radioisótopos gama emissores de energias muito próximas (interferência espectral)

4.4 Reações nucleares de interferência

Como neste trabalho será estudado a respeito do problema das reações nucleares de interferência será apresentado a seguir sobre a ocorrência dessas reações baseado em Tölgyessy e Krys's (1989).

As reações nucleares de interferência são uma fonte de erro na análise por ativação com nêutrons. A determinação de um dado elemento é baseada na reação de um núcleo alvo AX com nêutron (ou outra partícula) para formar o nuclídeo do elemento ^{A+1}X . O elemento ^{A+1}X pode ser idêntico ao elemento a ser determinado, que é o caso das reações (n,γ) e $(n,2n)$, ou diferente disso, como nas reações (n,p) , (n,α) , entre outras.

Quando a amostra a ser irradiada contém o radionuclídeo *X de um elemento X que não foi formado pela ativação do elemento de interesse, neste caso a interferência aumenta. Dois casos podem ser considerados: o radionuclídeo interferente é idêntico àquele formado na reação utilizada para determinação do elemento, ou um outro isótopo ou isômero de um elemento X que é formado por uma reação de interferência.

Quando um radionuclídeo formado é idêntico ao que foi induzido pela reação básica, não há procedimento laboratorial de irradiação de amostra capaz de mostrar ou eliminar a interferência.

As reações nucleares de interferência são divididas em 4 grupos principais.

- **Reações nucleares de interferência primária**

Este tipo de interferência ocorre quando um mesmo radionuclídeo é produzido por um outro elemento por meio de outra reação nuclear. As reações nucleares de interferência primária podem ser de primeira ordem e segunda ordem.

- Reação nuclear de interferência de primeira ordem (A), como é o caso ^{69m}Zn que é formado pela reação $^{68}\text{Zn} (n,\gamma) ^{69m}\text{Zn}$, porém também pode ser formado pelas reações $^{69}\text{Ga} (n,p) ^{69m}\text{Zn}$ e $^{72}\text{Ge} (n, \alpha) ^{69m}\text{Zn}$.

- Reação nuclear de interferência de primeira ordem (B), quando é formado de um radionuclídeo filho, como no caso do ^{46}Sc , que é formado pela

reação $^{45}\text{Sc} (n,\gamma) ^{46}\text{Sc}$ e também pode ser formado pela reação $^{48}\text{Ca} (n,\gamma) ^{46}\text{Ca} \xrightarrow{\beta^-} ^{46}\text{Sc}$.

- Reação nuclear de interferência de segunda ordem (A), como por exemplo, tem-se o caso do $^{60\text{m}}\text{Co}$ que é formado pela reação $^{59}\text{Co} (n,\gamma) ^{60\text{m}}\text{Co}$, mas este radionuclídeo formado pode interagir com os nêutrons e formar ^{61}Co por meio da reação $^{59}\text{Co} (n,\gamma) ^{60\text{m}}\text{Co} (n,\gamma) ^{61}\text{Co}$.

- Reação nuclear de interferência de segunda ordem (B), que ocorre devido a decaimento radioativo, como no caso do radionuclídeo ^{56}Mn , formado pela reação $^{55}\text{Mn} (n,\gamma) ^{56}\text{Mn}$. Porém o ^{56}Mn também pode ser formado após o decaimento do ^{55}Cr pela reação a seguir:

- **Reações nucleares de interferência secundárias por partículas secundárias**

Estas interferências ocorrem se a ativação envolver um fluxo de nêutrons contendo nêutrons rápidos, que interagem com outros elementos para ejetar outras partículas irradiadas, geralmente prótons, como por exemplo o ^{18}F , que pode ser formado pelas reações: $^{19}\text{F} (n,2n) ^{18}\text{F}$, $^{17}\text{O} (p,\gamma) ^{18}\text{F}$, $^{18}\text{O} (p,n) ^{18}\text{F}$ e $^{21}\text{Ne} (p,\alpha) ^{18}\text{F}$.

- **Interferências causadas pela radioatividade natural**

Este tipo de interferência não interfere nas determinações baseadas nas reações (n,γ) ou $(n,2n)$, desde que a relação entre a radioatividade natural e a radioatividade formada pela ativação seja a mesma para a amostra e o padrão. Quando reações diferentes de (n,γ) são utilizadas, este tipo de interferência pode ter um efeito mais grave. Como por exemplo, na determinação de baixas concentrações de cálcio em uma amostra com alta concentração de potássio.

Este tipo de interferência pode ocorrer na reação $^{42}\text{Ca} (n,p) ^{42}\text{K}$ e a separação química do K poderia eliminar também a radioatividade natural do ^{40}K .

- **Interferência devido à fissão do urânio**

Este tipo de interferência ocorre quando o produto de fissão do urânio é o mesmo radioisótopo daquele utilizado na determinação do elemento de interesse, como nos casos da determinação dos elementos: bário, cério, lantânio, molibdênio, neodímio, rutênio e zircônio (MOREIRA, 2002; RIBEIRO JR., 2014). Por exemplo, o ^{140}La formado na fissão do U é também formado na irradiação do La pela reação $^{139}\text{La} (n,\gamma) ^{140}\text{La}$.

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Materiais

5.1.1 Materiais de referência certificados

Os materiais de referência certificados (MRCs) foram analisados para avaliar a qualidade dos resultados analíticos. Neste trabalho foram selecionados MRCs de amostras ambientais de matriz geológica e biológica. Esta seleção foi feita verificando se as concentrações dos elementos Al, P e Si estavam certificadas. Entretanto, nem todos os MRCs escolhidos tinham em seu certificado as concentrações para P e Si, portanto foram determinados neste trabalho. As informações sobre os MRCs analisados estão na TAB.2.

TABELA 2 – Materiais de referência certificados analisados

Material de referência certificado	Código do material	Tipo de material	Referências dos certificados
Apple leaves	NIST 1515	biológico	NIST (1993a)
Constituent elements in coal fly ash	NIST 1633b	geológico	NIST (1993b)
Estuarine sediment	NIST 1646a	geológico	NIST (2004)
Fine fly ash	CTA-FFA-1	geológico	INCT (1990)
Mixed polish herbs	INCT-MPH-2	biológico	INCT (2002a)
Oyster tissue	NIST 1566b	biológico	NIST (2001)
Tea leaves	INCT-TL-1	biológico	INCT (2002b)
Tomato leaves	NIST 1573a	biológico	NIST (1995)
Trace elements in spinach leaves	NIST 1570a	biológico	NIST (1994)

INCT: *Institute of Nuclear Chemistry and Technology*; NIST: *National Institute of Standards and Technology*

5.1.1.1 Determinação de umidade nos materiais de referência certificados

Foram realizadas as determinações de umidade dos MRCs para calcular as concentrações dos elementos na sua base seca. Para isso cerca de 250 mg de cada material de referência foram pesados em pesa-filtro utilizando uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUW220D com precisão de $\pm 0,00001$ g, para posterior secagem.

Os MRCs de matriz geológica foram submetidos à secagem em uma estufa de secagem e esterilização modelo 315 SE da marca FANEM, a temperatura de aproximadamente 95°C, enquanto os MRCs de matriz biológica, em uma estufa de esterilização Universal modelo 219 da marca Fabbe Primar a uma temperatura de cerca de 85°C, conforme indicado nos respectivos certificados. Os materiais ficaram na estufa por cerca de 24 horas. Após a secagem, os pesa-filtros com os materiais foram colocados em um dessecador, esperou-se atingir equilíbrio térmico com a temperatura ambiente e depois foram pesados novamente.

Na TAB.3 encontram-se os resultados obtidos das porcentagens de umidade nos materiais de referência certificados. As porcentagens de umidade obtidas foram utilizadas para o cálculo da concentração dos elementos nos MRCs na base seca.

TABELA 3 – Percentagens de umidade nos materiais de referência certificados

Código do material	Material de Referência	Umidade (%)
NIST 1515	Apple leaves	5,95
NIST 1633b	Constituent elements in coal fly ash	0,0035
NIST 1646 ^a	Estuarine sediment	1,58
CTA-FFA-1	Fine fly ash	0,0041
INCT-MPH-2	Mixed Polish herbs	10,25
NIST 1566b	Oyster tissue	8,34
INCT-TL-1	Tea leaves	7,58
NIST 1573a	Tomato leaves	3,66
NIST 1570a	Trace elements in spinach leaves	9,21

5.1.2 Amostras de cascas de árvores

As cascas de árvores de diferentes espécies foram coletadas nas dependências do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) a uma altura de cerca de 1,5 m do solo e removidas com o auxílio de uma faca de aço inoxidável. Foram analisadas também as amostras de cascas já na forma de pó cedidas pelos colegas da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo (FMUSP) e do IPEN.

A limpeza das cascas de árvores foi realizada com uma escova dental com cerdas de nylon e uma faca de titânio. Um ralador de titânio foi utilizado para a remoção de cerca de 3 mm da camada superficial das cascas de árvores, que constituiu a amostra. As amostras foram moídas manualmente em um almofariz de ágata e depois em um micromoinho vibratório “Pulverisette 0” da marca Fritsch. Na FIG.2 está a imagem das cascas de árvore antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b).

FIGURA 2 – Foto das cascas de árvore antes e depois da limpeza. (a) cascas de árvore antes da limpeza; (b) cascas de árvore após a limpeza

5.1.3 Amostra de líquen

A amostra de *Usnea amblyoclada* (FIG.3) foi coletada na cidade de São Paulo, no dia 25 de outubro de 2015 e recebida em sua forma natural. A limpeza de seus talos foi realizada manualmente, para a remoção de outras espécies de líquens e insetos. Os seus talos foram cortados em pequenos fragmentos, usando uma tesoura com recobrimento de titânio e depois ficaram imersos em água purificada Milli-Q por cerca de 3 min para remoção de poeira.

FIGURA 3 – Foto do líquen *Usnea amblyoclada*

A amostra limpa foi armazenada em um freezer a -25°C para posterior secagem por liofilização utilizando um liofilizador da marca Thermo Electron, modelo Modulyod Freeze Dryer por 16 horas. A amostra seca foi triturada em um almofariz de ágata manualmente e depois em um micromoinho vibratório e o fino pó obtido foi armazenado em frasco plástico em dessecador. Na TAB.4 estão as informações destas amostras com os seus códigos, tipo de amostra, espécie, data da coleta, local da coleta e responsável pela coleta.

TABELA 4 – Dados das amostras de biomonitorios obtidas

Código da Amostra	Tipo de amostra	Espécie	Data da Coleta	Local de coleta	Localização		Responsável pela coleta
C1	casca de árvore	<i>Ligustrum vulgare</i>	2014	Pinheiros, SP	S 23° 33.846'	W 46° 41.541'	FMUSP
C2	casca de árvore	<i>Ligustrum vulgare</i>	2014	Lapa, SP	S 23° 43.280'	W 46° 31.253'	FMUSP
C3	casca de árvore	<i>Poincianella pluviosa</i>	2014	Jaguará, SP	S 23° 32.699'	W 46° 45.599'	FMUSP
C4	casca de árvore	<i>Ligustrum vulgare</i>	2014	Lapa, SP	S 23° 30.598	W 46° 41.594'	FMUSP
C5	casca de árvore	<i>Tipuana tipu</i>	19/11/2015	Butantã, SP	S 23° 33.50'	W 46° 44.8'	Amanda/Mitiko
C6	casca de árvore	<i>Jacaranda mimosifolia</i>	19/11/2015	Butantã, SP	S 23° 33.51'	W 46° 44.8'	Amanda/Mitiko
C7	casca de árvore	<i>Tipuana tipu</i>	19/11/2015	Butantã, SP	S 23° 33.882'	W 46° 44.136'	Amanda/Mitiko
C8	casca de árvore	-	02/09/2013	Butantã, SP	S 23° 33.613'	W 46° 43.529'	Mitiko Saiki
C9	casca de árvore	<i>Tipuana tipu</i>	22/02/2013	Butantã, SP	-	-	Eliane C. Santos
C10	casca de árvore	<i>Poincianella pluviosa</i>	18/07/2016	Presidente Prudente, SP	-	-	Eliane C. Santos
C11	casca de árvore	<i>Poincianella pluviosa</i>	18/07/2016	Marília, SP	-	-	Eliane C. Santos
C12	casca de árvore	<i>Poincianella pluviosa</i>	18/07/2016	Marília, SP	-	-	Eliane C. Santos
L1	líquen	<i>Usnea amblyoclada</i>	25/10/2015	Parelheiros, SP	-	-	Mitiko Saiki

FMUSP: Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo; SP: Cidade de São Paulo

- Dado não disponível

Foi realizada a determinação de umidade residual na amostra de líquen, conforme descrito no item 5.1.1.1 para o caso do MRCs. Foi obtida uma porcentagem de umidade de 5,57 % na amostra de líquen.

5.2 Determinação de impurezas de Al, P e Si nos invólucros de polietileno e no papel de filtro Whatman

Como as amostras são irradiadas em invólucros de polietileno e os padrões sintéticos dos elementos são preparados em tiras de papel de filtro, foi feita a determinação de impurezas de Al, P e Si nestes materiais. Estas determinações foram realizadas, porque após a irradiação, as amostras não são removidas do invólucro para as medições e as tiras de papel de filtro foram utilizadas como suporte para o preparo dos padrões sintéticos. A contribuição da impureza destes elementos nestes materiais poderia afetar nos resultados analíticos.

Os plásticos utilizados na confecção dos invólucros foram previamente desmineralizados usando uma solução diluída de ácido nítrico p. a. e água purificada, seguida de secagem a temperatura ambiente.

Foram analisados invólucros de polietileno os quais foram confeccionados utilizando folhas de polietileno de diferentes lotes, porém de mesma espessura. Para a confecção destes invólucros foram utilizadas uma seladora elétrica e folha de celofane. Na TAB.5 estão os dados destes invólucros analisados. Para a determinação de impurezas, o invólucro foi irradiado juntamente com os padrões de Al, P e Si, conforme os procedimentos que estão descritos nos itens 5.3.3, 5.3.4 e 5.3.5, respectivamente.

TABELA 5 – Dados da massa, área e dimensões dos invólucros de polietileno

Folha de polietileno	Invólucro	Massa (g)	Dimensões (cm)	Área (cm ²)
1	1	0,02513	2,5 x 2,1	10,50
	2	0,02504	2,5 x 2,1	10,50
	3	0,02483	2,5 x 2,1	10,50
2	1	0,02866	2,4 x 2,2	10,56
	2	0,02604	2,4 x 2,2	10,56
	3	0,02698	2,5 x 2,2	11,00

As tiras de papel de filtro Whatman nº 40 utilizadas como suporte para os padrões sintéticos de Al, P e Si foram analisadas e os dados das amostras de tiras de papel de filtro estão na TAB.6. As tiras foram dobradas e colocadas em invólucros de polietileno para a irradiação. Após a irradiação os invólucros foram removidos para a contagem no detector. Na determinação de P, a tira de papel de filtro e o invólucro de polietileno foram irradiados e medidos juntos, visto que o P não foi detectado no invólucro.

TABELA 6 – Dados das dimensões, área e massa de cada tira de papel de filtro Whatman nº 40

Código da amostra	Dimensões (cm)	Área (cm ²)	Massa (g)
P1	6,4 x 2,0	12,80	0,11727
P2	6,4 x 1,9	12,16	0,11300
P3	6,2 x 1,9	11,78	0,10240
P4	6,4 x 1,8	11,52	0,10670

5.3 Procedimento de análise por ativação com nêutrons

5.3.1 Preparo de padrões dos elementos

Para o preparo de padrões sintéticos de Al foram utilizadas alíquotas de 50 µL de solução padrão certificada adquirida da Spex CertiPrep, EUA. As alíquotas de solução padrão foram pipetadas em tiras de papel de filtro Whatman

nº 40, usando um pipetador da marca Eppendorf previamente verificado quanto a sua calibração. As tiras foram submetidas à secagem no dessecador a temperatura ambiente e posteriormente foram cortadas na sua base, dobradas com o auxílio de pinças envolvidas por fita Teflon, introduzidas nos invólucros de polietileno os quais foram selados.

Como padrão sintético de Si de massa 499,9 µg apresentou baixa taxa de contagens resolveu-se utilizar como padrão deste elemento cerca de 20 mg de lascas de Si metálico de pureza 99,999% da marca Alfa Aesar, pesados diretamente em invólucro de polietileno.

Também foi verificado que o padrão sintético de P com a massa 500,6 µg apresentava baixa taxa de contagens. Foi então utilizado como padrão de P, 40 mg de di-hidrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) da marca Alfa Aesar Puratronic, de pureza 99,998 %, bem como a sintético com maior massa de P. Na TAB.7 são apresentados os dados das soluções padrão de Al, P e Si utilizadas.

TABELA 7 – Dados das soluções padrão utilizadas e massas dos elementos irradiados

Elemento	Código do padrão	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Massa do elemento em 50 µL (µg)
Al	Al4	2006,20	-	100,31
Al	Al6	2005,077	-	100,25
P	P6	20002	-	1000,10
P	P6	20002	-	2000,20*
P	P4	10012	50	500,60
Si	Si4	9998	50	499,90

-: não disponível; * Massa para volume de 100 µL

5.3.2 Pesagem dos materiais de referência certificados e das amostras

Para a irradiação dos materiais de referência certificados, foram pesadas alíquotas de cerca de 150 mg de cada material de matriz biológica e de 60 a 100 mg de matriz geológica em invólucros de polietileno utilizando uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUW220D com precisão de

0,00001 g. As alíquotas de amostras ambientais foram de cerca de 180 mg. Os invólucros com as amostras foram selados e identificados com seus códigos. Na FIG.4 são mostradas as fotos das amostras pesadas em invólucros de polietileno e do padrão sintético.

FIGURA 4 – Foto de amostras pesadas de TL4 e OT4 e do padrão sintético de Al, em invólucros de polietileno de dimensões 1,5 x 1,2 cm

5.3.3 Procedimento de determinação de alumínio

Uma amostra e os padrões de Al e de P ou de Si preparados individualmente foram colocados em um novo invólucro de polietileno maior e inseridos em um dispositivo de polietileno denominado “coelho” (FIG.5).

FIGURA 5 – Foto do dispositivo de polietileno (coelho) de dimensões 6 cm de altura e 2 cm de diâmetro, utilizado na irradiação

A amostra e os padrões foram irradiados na Estação Pneumática nº 4 (FIG.6) do reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, sob fluxo de nêutrons térmicos de $1,9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, epitérmicos de $5,43 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e rápidos de $3,7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Para a determinação do tempo de decaimento, um cronômetro foi utilizado para registrar o tempo final da irradiação e os tempos inicial e final de cada medição. Os tempos de irradiação variaram de 5 a 30 s, dependendo da amostra. As irradiações foram realizadas sob a supervisão do técnico da Proteção Radiológica.

FIGURA 6 - Foto da Estação Pneumática nº 4 do reator nuclear de pesquisa IEA-R1

Após a irradiação, o material irradiado foi cuidadosamente manuseado com luvas e pinças. Os padrões e a amostra foram fixados individualmente, com

fita adesiva contendo suas identificações, em um suporte de aço inoxidável denominado “panelinha”, de cerca de 3 cm de diâmetro (FIG.7).

FIGURA 7 - Foto do suporte de aço inoxidável de 3 cm de diâmetro

As atividades gama da amostra e dos padrões dos elementos foram medidas na mesma geometria usando um detector semicondutor de Ge hiperpuro modelo CG3019 ligado a um sistema analógico digital DAS 1000, ambos da marca Canberra e a um microcomputador.

A verificação do funcionamento do sistema de medição foi feita contando uma fonte de $^{57}\text{Co} + ^{60}\text{Co}$. A resolução do sistema utilizado foi de 0,90 keV para o pico 122 keV do ^{57}Co e de 1,75 keV para o pico 1332 keV do ^{60}Co . Os espectros gama foram processados usando o programa de computação Genie 2000 Versão 3.1 da Canberra.

A medição da atividade gama do radionuclídeo foi feita após um tempo de decaimento de cerca de 2,4 min e o tempo de medição foi de 200 s. A identificação do ^{28}Al foi realizada por meio da meia vida ($T_{1/2} = 2,24$ min) e pela energia de raios gama de 1778,99 keV.

5.3.4 Procedimento de determinação de fósforo

Para a determinação de P, as amostras e o padrão de fósforo foram irradiados por diferentes tempos dependendo da amostra. A irradiação de 4 minutos foi realizada na Estação Pneumática nº 4 e a irradiação de 1 hora foi realizada no núcleo do reator sob o fluxo de nêutrons térmicos de $4,0 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. As amostras e o padrão foram individualmente colocados em um suporte de polietileno e foram medidos após 10 dias de decaimento em um sistema com detector Geiger-Müller (FIG.8). Para a verificação do funcionamento deste contador foi utilizado uma fonte de $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$.

FIGURA 8 – Foto do sistema com detector Geiger-Müller

O tempo de decaimento utilizado para determinação de P foi para evitar a interferência de radionuclídeos gama emissores de meias vidas curtas e intermediárias (^{24}Na ($T_{1/2} = 15 \text{ d}$), ^{38}Cl ($T_{1/2} = 37,24 \text{ min}$) e ^{56}Mn ($T_{1/2} = 2,58 \text{ h}$)), uma vez que o sistema com detector Geiger-Müller mede diferentes tipos de radiação ionizante. Os tempos de contagem utilizados no Geiger-Müller nas medições variaram de 6000 a 12000 segundos.

Para a verificação da presença destes radionuclídeos gama emissores foi realizada a espectrometria de raios gama das amostras e as contagens no contador Geiger-Müller foram realizadas após o decaimento dos radioisótopos gama emissores.

A identificação do ^{32}P , que emite partículas beta ($E_\beta=1710$ keV) e não emite raios gama, foi feita por meio da determinação da meia vida ($T_{1/2} = 14,28$ dias). Neste trabalho o P foi determinado em materiais sem valores certificados e em amostras de cascas de árvore e de líquen. Exemplo do resultado desta determinação de meia vida é apresentado na FIG.9 para ao caso da amostra de casca de árvore. O valor obtido para meia vida do ^{32}P foi de 14,85 dias e o valor tabelado é de 14,28 dias, portanto este resultado mostra que as taxas de contagens obtidas no contador Geiger-Müller são do ^{32}P .

FIGURA 9 – Taxas de contagens em função do tempo de decaimento em uma amostra de casca de árvore

Na FIG.10 é apresentada a curva de decaimento obtida para o caso do material de referência NIST 1573a Tomato Leaves contado no Geiger-Müller e o valor obtido da meia vida foi de 14,21 dias.

Foi também usado um absorvedor de alumínio de densidade $447,56 \text{ mg cm}^{-2}$ nas contagens no contador Geiger-Müller para evitar a contagem de radiações beta de outros radionuclídeos que emitem partículas beta com energias menores que a do ^{32}P . Entretanto o resultado da determinação de meia vida obtido apresentou valor muito superior à do ^{32}P .

FIGURA 10 – Taxas de contagens em função do tempo de decaimento do material de referência NIST 1573a *Tomato Leaves*

5.3.5 Procedimento de determinação de silício por meio da análise por ativação com nêutrons epitérmicos (ENAA)

A determinação de Si foi realizada por meio da irradiação epitérmica na Estação Pneumática nº 4. Para isso foi utilizada uma cápsula de cádmio com dimensões de cerca de 1,3 x 2,5 cm e 1 mm de espessura (FIG.11). A amostra e o padrão de Si colocados em invólucro de polietileno foram inseridos na cápsula de cádmio a qual foi colocado no “coelho” de polietileno. Uma espuma de nylon foi utilizada como calço para evitar a movimentação da cápsula de cádmio dentro do coelho.

FIGURA 11 – Foto da cápsula de cádmio de dimensões de 1,3 x 2,5 cm e espessura da parede da cápsula de 1mm

Ensaio preliminares foram realizados para a avaliação da dose de radiação emitida pela cápsula de Cd por um período de irradiação de 30 segundos. A dose emitida foi baixa, de modo que foi possível que as amostras fossem irradiadas em cápsula de Cd por até 60 segundos.

Após a irradiação, a amostra e o padrão foram fixados em um suporte de aço inoxidável. A determinação do tempo de decaimento e as medições foram feitas no mesmo sistema utilizado no item 5.3.3. O tempo de decaimento foi de cerca de 2,4 minutos e o tempo contagem foi de 300 segundos.

O Si foi determinado pela medição do ^{29}Al , formado pela reação $^{29}\text{Si} (n,p) ^{29}\text{Al}$. A identificação do ^{29}Al foi por meio da energia de raios gama 1273,36 keV e pela meia vida 6,56 minutos. A determinação de Si foi realizada em materiais de referência sem valores certificados para este elemento e em amostras ambientais analisadas neste trabalho.

5.4 Cálculos

As concentrações do Al, P e Si foram calculadas pelo método comparativo utilizando a relação (13) e uma planilha no Excel da Microsoft Office.

5.4.1 Fator de interferência e concentração real do Al

Para o cálculo da concentração real de Al foram utilizados fatores de interferência de P (F_P) e de Si (F_{Si}), determinados pela irradiação simultânea de padrões de Al e P ou Si. O fator de interferência (F_i) é a massa de alumínio produzida pela massa do elemento interferente. O fator de interferência foi calculado usando a relação (15) obtendo as atividades específicas para o ^{28}Al (para o mesmo tempo de decaimento), dada por (WASIM, 2013):

$$F_i = A_{Al} / A_i \quad (15)$$

Em que, F_i é o fator de correção para o interferente i ; A_{Al} é a atividade específica de ^{28}Al no padrão de Al; A_i é a atividade específica do ^{28}Al produzida pelo interferente i .

A concentração aparente do Al foi calculada pelo método comparativo e a concentração real do Al foi obtida por meio da equação (16), conhecendo-se as concentrações dos interferentes na amostra e os fatores de correção.

$$C_{real} = C_{ap} - [(F_P \times C_P) + (F_{Si} \times C_{Si})] \quad (16)$$

Em que: C_{real} : concentração real do Al;

C_{ap} : concentração observada ou aparente;

F_P : fator de correção da interferência do P;

C_P : concentração de P na amostra;

F_{Si} : fator de correção da interferência de Si;

C_{Si} : concentração de Si na amostra

Na FIG.12 está o esquema do procedimento de determinação de Al, P e Si pelo método de NAA.

FIGURA 12 – Esquema do procedimento utilizado para determinação de Al, P e Si

5.4.2 Determinação da taxa de contribuição dos interferentes

Uma vez determinadas as concentrações aparente e real do Al na amostra para avaliar o grau de interferência foi calculada a taxa de contribuição dos interferentes por meio da seguinte relação:

$$TC = \frac{(\text{Concentração aparente} - \text{Concentração real})}{\text{Concentração real}} \times 100 \quad (17)$$

Em que: TC = taxa de contribuição dos interferentes

5.4.3 Tratamento dos dados obtidos

Os resultados das determinações de Al, P e Si foram avaliados calculando os parâmetros estatísticos de média aritmética, desvio padrão relativo, erro relativo e valores de Z-score ou diferença padronizada (KONIECZKA e NAMIEŚNIK, 2009), taxa de contribuição dos interferentes, limites de detecção e de quantificação.

5.4.4 Valor de Z-score

Para avaliar a exatidão e precisão dos resultados obtidos na determinação de Al, P e Si foram calculados os valores de Z-score por meio da relação (KONIECZKA e NAMIEŚNIK, 2009):

$$Z\text{-score} = \frac{X_{lab} - X_{ref}}{\sqrt{SD^2 + u_{(X_{ref})}^2}} \quad (18)$$

Em que: X_{lab} é o valor da concentração média obtida; X_{ref} é o valor da concentração do certificado do MRC; SD é o desvio padrão obtido na análise; $u_{(X_{ref})}$ é a incerteza combinada do valor certificado do material de referência.

O desempenho do método é avaliado pelo seguinte critério (KONIECZKA e NAMIEŚNIK, 2009):

$|Z_{\text{score}}| \leq 2$ - resultado satisfatório;

$2 < |Z_{\text{score}}| < 3$ - resultado questionável;

$|Z_{\text{score}}| \geq 3$ - resultado insatisfatório;

5.4.5 Limites de detecção e de quantificação

O limite de detecção é a menor concentração de um analito detectável por um método. O limite de quantificação é a menor concentração que pode ser quantificada (KONIECZKA e NAMIEŚNIK, 2009). O limite de detecção (LDT) e o limite de quantificação (LQT), em taxas de contagens, foram calculados pelo critério de CURRIE (1999), utilizando o valor da radiação de fundo ou área sob o pico (BG) por meio das relações:

$$\text{LDT} = 3,29 \times \left(\frac{\sqrt{\text{BG}}}{\text{LT}} \right) \quad (19)$$

$$\text{LQT} = 10 \times \left(\frac{\sqrt{\text{BG}}}{\text{LT}} \right) \quad (20)$$

Em que, LDT = taxa de contagem correspondente à concentração mínima detectável; LQT = taxa de contagem correspondente à concentração mínima quantificável; BG = taxa de contagem da radiação de fundo ou área sob o pico; LT = tempo de contagem.

Uma vez obtidos os valores de LDT e LQT foram calculados os limites em concentrações do elemento pelo método comparativo.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho na seguinte sequência:

- Determinação de impurezas de Al, P e Si no invólucro de polietileno e na tira de papel de filtro;
- Resultados dos fatores de interferência de P e Si na determinação de Al;
- Resultados da avaliação da contribuição de P e Si na determinação de Al;
- Determinação de P nos materiais de referência certificados e em amostras de biomonitorios;
- Determinação de Si nos materiais de referência certificados e em amostras de biomonitorios;
- Determinação de Al nos materiais de referência certificados e em amostras de biomonitorios;
- Valores dos limites de detecção e de quantificação na determinação de Al.

6.1 Determinação de Al, P e Si no invólucro de polietileno e no papel de filtro

Como as amostras são irradiadas em invólucros de polietileno e os padrões sintéticos dos elementos são preparados em suportes de tiras de papel de filtro, foram feitas as determinações de Al, P e Si nestes materiais. Conforme abordado anteriormente estas análises foram realizadas para verificar se estes

elementos presentes nestes materiais não afetariam as análises dos MRCs e das amostras de biomonitorios. Para a obtenção da massa do elemento de interesse presente na amostra ou no material de referência foi utilizado valor de 150 mg e calculado utilizando a menor concentração obtida nestes materiais. Os resultados obtidos nestas determinações estão na TAB.8.

TABELA 8 – Concentrações e massas de Al, P e Si na tira de papel de filtro e no invólucro de polietileno

Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Massa (μg)			
	Papel de filtro (n)	Invólucro de polietileno (n)	Papel de filtro	Invólucro de polietileno	Padrão	Amostra
Al	$1,13 \pm 0,16$ (4)	$5,39 \pm 0,89$ (6)	$0,12 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,03$	100,31	45,15
P	n.d	n.d.	< 2,63		500,60	47,39
Si	n.d.	n.d	n.d	< 22,31	499,90	187,60

n: número de determinações; n.d.: não detectado

A massa de Al obtida no invólucro de polietileno foi de $(0,14 \pm 0,03) \mu\text{g}$ e na tira de papel de filtro Whatman nº 40 foi obtida uma massa de Al de $(0,12 \pm 0,02) \mu\text{g}$. Como no padrão de Al e nas amostras analisadas as quantidades de Al presentes estão em uma ordem de grandeza superiores às encontradas nestes materiais, a contribuição de Al do invólucro de polietileno e do papel de filtro foi considerada desprezível.

Na tira de papel de filtro e no invólucro de polietileno, não foi detectado o elemento P. As taxas de contagens de ^{32}P obtidas foram da mesma ordem de grandeza das taxas de contagens da radiação de fundo (background). O limite de detecção de P na análise da tira de papel de filtro no invólucro de polietileno foi menor que $2,63 \mu\text{g}$. Como as massas de P no padrão sintético e nas amostras foram superiores a 500 e $47,39 \mu\text{g}$, respectivamente, a quantidade deste elemento no invólucro de polietileno e em tira de papel de filtro foi considerada desprezível.

No invólucro de polietileno não foi detectado Si, ou seja, a quantidade deste elemento foi menor que seu limite de detecção de $22,31 \mu\text{g}$. Também neste

caso a contribuição do Si no invólucro foi considerada desprezível na quantificação deste elemento.

Estes resultados da determinação de impurezas mostram que as contribuições de Al, P e Si presente no papel de filtro e no invólucro de polietileno podem ser consideradas desprezíveis, dependendo da quantidade destes elementos presentes no padrão sintético ou na amostra.

6.2 Determinação dos fatores de interferência de P e Si na determinação de Al

Foram realizadas as determinações dos fatores de correção da interferência de P e Si na quantificação de Al em diferentes dias ou períodos do dia, para avaliar sua variação de uma irradiação para outra. Os tempos de irradiação utilizados foram de 20 s para o caso do P e de 5 a 30 s para Si. Na TAB.9 e TAB.10 estão os valores dos fatores de interferência de P e Si, expressos em μg de Al por μg de interferente.

Conforme mostram as TAB.9 e TAB.10 os resultados dos fatores de interferência de P e Si apresentaram desvios padrão relativos de 1,44 % e 0,94 %, respectivamente. Estes resultados indicam que há uma variação dos fatores de interferências dependendo da data e horário em que foram realizadas as irradiações. Estas variações nos fatores de interferência são provavelmente devido às variações dos fluxos de nêutrons térmicos e epitérmicos, dependendo do período do dia em que foram feitas estas determinações.

Diversos trabalhos da literatura (BODE et al., 1992; JACÍMOVIĆ et al., 2012; ROVNI, 2013) relatam sobre a variação temporal do fluxo de nêutrons, assim como dentro do dispositivo de irradiação do reator.

Para evitar os erros decorrentes da flutuação dos fluxos de nêutrons na determinação de fatores de interferências, além de mudanças na configuração dos reatores, é recomendável fazer a determinação destes fatores para cada irradiação.

TABELA 9 – Fatores de interferência de P na determinação de Al (F_p) obtidos em diferentes datas de irradiação. Resultados em $\mu\text{g } \mu\text{g}^{-1}$

Data da irradiação	Tipo de padrão de P	$F_p \pm I_p$
14/10/2015	Solução padrão, 50 μL	$(3,48 \pm 0,12) \times 10^{-3}$
20/10/2015	Solução padrão, 50 μL	$(2,72 \pm 0,07) \times 10^{-3}$
21/10/2015	Solução padrão, 50 μL	$(3,08 \pm 0,08) \times 10^{-3}$
27/10/2015	Solução padrão, 50 μL	$(3,54 \pm 0,08) \times 10^{-3}$
04/11/2015	Solução padrão, 50 μL	$(3,03 \pm 0,08) \times 10^{-3}$
11/01/2016	Solução padrão, 50 μL	$(2,74 \pm 0,10) \times 10^{-3}$
24/02/2016	Solução padrão, 50 μL	$(3,16 \pm 0,11) \times 10^{-3}$
16/03/2016	Sal de P	$(1,73 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
19/04/2016	Solução padrão, 100 μL	$(1,81 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
26/04/2016	Sal de P	$(1,86 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
10/05/2016	Sal de P	$(1,88 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
31/05/2016	Sal de P	$(1,80 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
14/06/2016	Sal de P	$(1,78 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
21/06/2016	Sal de P	$(1,80 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
28/06/2016	Sal de P	$(1,85 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
26/04/2016	Solução padrão, 100 μL	$(1,81 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
M $\pm$ DP		$(2,38 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
DPR		1,44 %

F_p : fator de interferência de P; I_p : incerteza do fator de interferência calculada considerando os erros nas medidas de taxas de contagens; M: média aritmética; DP: desvio padrão; DPR: desvio padrão relativo

TABELA 10 – Fatores de interferência de Si na determinação de Al (F_{Si}) obtidos em diferentes datas de irradiação. Resultados em $\mu\text{g } \mu\text{g}^{-1}$

Data da irradiação	Tipo de padrão de Si	$F_{Si} \pm I_{Si}$
24/06/2015	Solução padrão	$(5,38 \pm 0,26) \times 10^{-3}$
27/07/2015	Solução padrão	$(5,91 \pm 0,10) \times 10^{-3}$
11/09/2015	Solução padrão	$(5,17 \pm 0,10) \times 10^{-3}$
28/09/2015	Solução padrão	$(5,85 \pm 0,10) \times 10^{-3}$
29/09/2015	Si metálico	$(5,39 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
21/04/2016 ^a	Si metálico	$(5,09 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
14/06/2016 ^a	Si metálico	$(5,06 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
16/08/2016	Si metálico	$(5,69 \pm 0,07) \times 10^{-3}$
23/08/2016	Si metálico	$(5,21 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
06/09/2016	Si metálico	$(5,32 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
20/09/2016	Si metálico	$(5,41 \pm 0,07) \times 10^{-3}$
13/09/2016 ^b	Si metálico	$(5,11 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
30/08/2016	Si metálico	$(5,17 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
24/08/2016	Si metálico	$(5,18 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
27/09/2016	Si metálico	$(4,82 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
11/10/2016	Si metálico	$(4,86 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
M $\pm$ DP		$(5,29 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
DPR		0,94 %

a: tempo de irradiação de 5 segundos; b: tempo de irradiação de 20 segundos; F_{Si} : fator de interferência de Si; I_{Si} : incerteza do fator de interferência calculada considerando os erros nas medidas de taxas de contagens; M: média aritmética; DP: desvio padrão; DPR: desvio padrão relativo

Para se ter uma ideia dos fatores de interferência obtidos nos diversos reatores foi elaborada a TAB.11 com os fatores de interferência de P e Si reportados na literatura.

TABELA 11 – Fatores de interferência de Si e P reportados na literatura e os obtidos no presente trabalho $\mu\text{g mg}^{-1}$

Referência	F_{Si}	F_{P}	Fluxos de nêutrons ($\text{n cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)		
			$\emptyset$ térmicos	$\emptyset$ epitérmicos	$\emptyset$ rápidos
Este trabalho (2017)	$5,29 \pm 0,05$	$2,38 \pm 0,03$	$1,9 \times 10^{12}$	$5,4 \times 10^{10}$	$3,7 \times 10^{11}$
Landsberger e Arendt (1989)	1,8	0,6	8×10^{13}	$2,4 \times 10^{12}$	(*)
Saiki et al (2002)	$7,21 \pm 0,50$	$2,55 \pm 0,13$	$4,6 \times 10^{11}$	$1,4 \times 10^{11}$	(*)
Yamamoto et al (2009)	3,1	1,0	(*)	(*)	(*)
Wasim (2013)	$5,403 \pm 0,538$	$1,576 \pm 0,157$	$(1,05 \pm 0,0247) \times 10^{12}$	$5,04 \times 10^{10}$	$2,40 \times 10^{11}$

F_{Si} : fator de interferência de Si; F_{P} : fator de interferência de P; (*): valor não reportado

Os fatores de interferência têm sido determinados usando diferentes fluxos de nêutrons térmicos e epitérmicos. Wasim (2013) obteve fatores de interferência próximos aos deste estudo. Isto pode estar relacionado com os fluxos de nêutrons dos reatores utilizados. No reator PARR-2, utilizado por este autor, as irradiações foram realizadas sob os fluxos de nêutrons térmicos $1,05 \times 10^{12} \pm 2,47 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, epitérmicos $5,04 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e rápidos $2,40 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. O presente trabalho realizado no reator IEA-R1 os fluxos de nêutrons térmicos foi de $1,9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, epitérmicos de $5,43 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e rápidos de $3,7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Segundo Wasim (2013), de modo geral, a interferência depende do fluxo de nêutrons rápidos, seção de choque da reação nuclear de interesse e da massa do nuclídeo alvo.

Como as interferências de P e de Si na determinação de Al dependem das concentrações destes elementos na amostra em relação a do Al, foram calculadas suas taxas de contribuição para diferentes razões ou relações entre as massas destes dois elementos, cujos valores são apresentados nas TAB.12 e TAB.13, para P e Si, respectivamente. Para avaliação destas taxas de contribuição utilizou-se os valores médios dos fatores de interferência apresentados nas TAB.9 e TAB.10.

TABELA 12 – Taxa de contribuição P em função da relação entre as quantidades de P e Al

Massa de Al (µg)	Massa de P (µg)	$\frac{[P]}{[Al]}$	Taxa de contribuição de P na det de Al (%)	Concentração aparente de Al (µg)
100	0,1	0,001	0,000	100,000238
100	10	0,1	0,024	100,0238
100	100	1	0,24	100,238
100	200	2	0,48	100,476
100	500	5	1,19	101,19
100	700	7	1,67	101,666
100	1000	10	2,38	102,38
100	2000	20	4,76	104,76
100	5000	50	11,90	111,90

Fator de correção utilizado: $(2,38 \pm 0,03) \times 10^{-3} \mu\text{g } \mu\text{g}^{-1}$

TABELA 13 – Taxa de contribuição de Si em função da relação entre as quantidades de Si e Al

Massa de Al (µg)	Massa de Si (µg)	$\frac{[Si]}{[Al]}$	Taxa de contribuição de Si na det de Al (%)	Concentração aparente de Al (µg)
100	0,1	0,001	0,00	100,000529
100	10	0,1	0,053	100,0529
100	100	1	0,53	100,529
100	200	2	1,06	101,058
100	400	4	2,12	102,116
100	500	5	2,65	102,645
100	1000	10	5,29	105,29
100	2000	20	10,58	110,58
100	5000	50	26,45	126,45

Fator de correção utilizado: $(5,29 \pm 0,05) \times 10^{-3} \mu\text{g } \mu\text{g}^{-1}$

As taxas de contribuição apresentadas na TAB.12 e na TAB.13 mostram a contribuição da interferência para diferentes razões entre a concentração do interferente (P ou Si) e a do Al.

6.3 Determinação de fósforo em materiais de referência certificados e em amostras de biomonitores

6.3.1 Resultados de fósforo em materiais de referência certificados

Na TAB.14 estão os resultados das determinações de P nos MRCs NIST 1566b *Oyster tissue*, NIST 1573a *Tomato leaves* e NIST 1570a *Trace Elements In Spinach Leaves*, juntamente com os desvios padrão relativos, erros relativos, valores de Z-score e os limites de detecção e de quantificação.

TABELA 14 – Concentrações de P em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtido nos materiais de referência certificados

MRC	M $\pm$ DP (n)	DPR (%)	ER (%)	Valor do certificado	Z-score	LDc	LQc
NIST 1566b	6039 $\pm$ 789 (4)	13,1	(*)	(*)	(*)	45	137
NIST 1573a	2617 $\pm$ 324 (4)	12,4	21,2	2160 $\pm$ 40	1,41	31	96
NIST 1570a	5443 $\pm$ 319 (5)	5,9	5,1	5180 $\pm$ 110	0,81	35	106

(*): indica que não foi calculado ou que não há valor certificado; M: concentração; DP: desvio padrão; DPR: desvio padrão relativo; n: número de determinações; ER: erro relativo; LDc: limite de detecção; LQc: limite de quantificação

Os resultados obtidos na determinação de P em MRCs indicam boa precisão, com desvios padrões relativos inferiores a 13,1 %. Os valores de |Z-score| estão abaixo de 2, indicando boa exatidão dos resultados.

6.3.2 Resultados de fósforo em amostras de biomonitores

Os resultados da determinação de P nas amostras ambientais estão na TAB.15. Nesta tabela são apresentadas as médias, desvios padrão, desvios padrão relativo e os limites de detecção e de quantificação. As concentrações de P obtidas nas amostras de biomonitorios variaram de 283 a 1946 $\mu\text{g g}^{-1}$. Estes resultados de P serão utilizados para a obtenção da concentração real de Al nas amostras ambientais.

TABELA 15 – Concentrações de P em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtida nas amostras de biomonitorios

Amostra	M $\pm$ DP (n)	DPR (%)	LDc	LQc
C1	1946 $\pm$ 157 (2)	8,1	48	146
C2	1547 $\pm$ 38 (1) ^a	-	41	125
C4	1454 $\pm$ 72 (2)	5,0	45	138
C7	1720 $\pm$ 76 (1) ^a	-	30	91
C8	1364 $\pm$ 173 (2)	12,7	42	129
C9	458 $\pm$ 9 (2)	2,0	30	91
C10	283 $\pm$ 23 (2)	8,1	34	102
C11	336 $\pm$ 31 (2)	9,2	32	98
C12	324 $\pm$ 25 (2)	7,7	35	106
L1	1037 $\pm$ 45 (2)	4,3	32	97

a: valor da concentração $\pm$ incerteza da concentração obtida; M: média; DP: desvio padrão; n: número de determinações; LDc: limite de detecção; LQc: limite de quantificação

Em geral as concentrações de P nas amostras (C10, C11, C12) da região de Marília e Presidente Prudente (consideradas regiões controle) apresentaram concentrações mais baixas que as da cidade de São Paulo (amostras C1 a C9), devido provavelmente aos diferentes níveis de poluição.

Relativamente às concentrações de P determinadas em cascas de árvores convém salientar que há diversos trabalhos sobre a análise neste tipo de matriz e elas apresentam uma ampla variabilidade. Por exemplo, Narewski et al.

(2000) determinaram P em cascas de árvores de pinheiro e de carvalho coletadas em duas regiões de diferentes níveis de poluição e obtiveram concentrações de P abaixo de $200 \mu\text{g g}^{-1}$. Já Masunaga et al. (1998) obtiveram concentrações de P que variaram de 135 a $4923 \mu\text{g g}^{-1}$ em cascas de diversas espécies de árvores da Floresta Tropical da Indonésia.

As concentrações de P da literatura e as obtidas no presente trabalho apresentaram ampla variação uma vez que os teores de elementos dependem da espécie arbórea, nível de poluição onde as cascas foram coletadas e da estrutura da casca.

Os resultados obtidos de limites de detecção e de quantificação estão abaixo da concentração de P obtida, indicando que o procedimento de NAA pode ser aplicado para determinação de P em cascas de árvore.

6.4 Determinação de silício em materiais de referência certificados e amostras de biomonitorios

6.4.1 Resultados de silício em materiais de referência certificados

Os resultados obtidos na determinação de Si nos MRCs NIST 1633b *Constituent Elements in Coal Fly Ash*, CTA-FFA-1 *Fine Fly Ash* e INCT-MPH-2 *Mixed Polish Herbs* são apresentados na TAB.16 juntamente com os valores dos certificados. Nesta TAB.16 são apresentados os valores médios com os desvios padrão, desvio padrão relativos, erros relativos e valores da diferença padronizada ou Z-score, bem como os limites de detecção e de quantificação.

TABELA 16 – Concentrações de Si, em porcentagens, nos materiais de referência certificados

MRC	M $\pm$ DP (n)	DPR (%)	ER (%)	Z-score	LDc	LQc	Valor do certificado
NIST 1633b	22,17 $\pm$ 0,82 (4)	3,7	3,7	-1,04	1,2	3,7	23,02 $\pm$ 0,08
CTA-FFA-1	22,53 $\pm$ 0,22 (4)	1,0	0,2	0,09	1,3	4,0	22,48 $\pm$ 0,92
INCT-MPH-2	2,86 $\pm$ 0,21 (4)	7,3	(*)	(*)	0,3	0,8	(*)

M $\pm$ DP: média aritmética e o desvio padrão; n: número de determinações; DPR: desvio padrão relativo; ER: erro relativo; LDc: limite de detecção; LQc: limite de quantificação; (*): indica valor não calculado ou não certificado

Os resultados obtidos para Si nos dois MRCs NIST 1633b *Coal Fly Ash* e CTA-FFA-1 *Fine Fly Ash* apresentam boa exatidão e precisão, com erros relativos inferiores a 3,7 %, desvios padrão relativos inferiores a 3,7 % e os valores de |Z-score| obtidos são inferiores a 1,04. Verifica-se também que nestes materiais os limites de detecção foram muito inferiores em relação aos seus teores apresentados nos certificados, indicando que o procedimento de análise por ativação com nêutrons epitérmicos (ENAA) pode ser aplicado na análise deste tipo de materiais.

Já no INCT-MPH-2 *Mixed Polish Herbs* que é um material de matriz biológica, o resultado de Si obtido apresentou desvio padrão relativos de 7,3%, devido aos baixos teores de Si neste material.

Segundo Tomura e Tomuro (1999) e Baidoo et. al (2013), o ^{31}Si apresenta um pico de raios gama de energias 1266 keV e o de 1286 keV que é o pico de escape do ^{28}Al . Estes picos estão próximos do pico ^{29}Al de energia de 1273 keV, utilizado neste trabalho para determinação de Si. No entanto, neste trabalho os picos do ^{31}Si e o de escape do ^{28}Al não interferiram na medição do ^{29}Al .

6.4.2 Resultados de silício em amostras de biomonitores (casca de árvore e líquen)

O Si foi detectado nas amostras de cascas de árvores (amostras de C1 a C12) e na amostra de líquen (L1) (TAB.17). Nas cascas de árvores os teores de Si variaram de 0,11 a 7,8 %.

Os resultados de Si obtidos em amostras ambientais de biomonitor da TAB.17 serão utilizados na determinação da contribuição de Si na quantificação do Al. Nesta TAB.17 são apresentados também os valores de limites de detecção e de quantificação do método de ENAA na determinação de Si nestes biomonitores.

TABELA 17 – Concentrações de Si obtido nas amostras de biomonitores em porcentagens

Código da amostra	M $\pm$ DP (n)	DPR (%)	LDc	LQc
C1	4,25 $\pm$ 0,20 (4)	4,7	0,70	2,11
C2	5,29 $\pm$ 0,23 (4)	4,3	0,62	1,90
C3	7,80 $\pm$ 0,44 (5)	5,6	0,44	1,33
C4	4,33 $\pm$ 0,08 (3)	1,8	0,63	1,93
C5	0,62 $\pm$ 0,09 (2)	14,6	0,20	0,61
C6	1,84 $\pm$ 0,07 (2)	3,6	0,22	0,67
C7	1,10 $\pm$ 0,06 (2)	5,0	0,21	0,63
C8	1,61 $\pm$ 0,06 (2)	3,7	0,25	0,75
C9	0,12 $\pm$ 0,02 (3)	13,8	0,04	0,13
C10	0,20 $\pm$ 0,03 (3)	13,3	0,10	0,32
C11	0,107 $\pm$ 0,005 (2)	4,9	0,06	0,20
C12	0,124 $\pm$ 0,002 (2)	1,5	0,06	0,19
L1	0,38 $\pm$ 0,05 (4)	12,2	0,16	0,49

M: média da concentração; DP: desvio padrão; n: número de determinações; DPR: desvio padrão relativo; LDc: limite de detecção; LQc: limite de quantificação

As concentrações de Si nas amostras de casca de árvore de Marília e Presidente Prudente (C10, C11 e C12) foram inferiores as da cidade de São Paulo, provavelmente devido aos diferentes níveis de poluição.

Os limites de detecção de Si obtidos para as amostras ambientais foram, em geral, inferiores às suas concentrações nas amostras. Isto indica que o procedimento de ENAA proposto pode ser aplicado na determinação deste elemento neste tipo de amostra ambiental.

6.5 Determinação de alumínio em materiais de referência certificados e em amostras de biomonitores

6.5.1 Resultados de alumínio em materiais de referência certificados

Na TAB.18 estão os resultados da determinação de Al nos MRCs. São apresentados a média aritmética da concentração aparente (Cap) e real (Creal), com desvios padrão, desvios padrão relativos, erros relativos, valores de Z-score e valores dos certificados. Nesta Tabela as concentrações aparentes foram calculadas pelo método comparativo sem considerar as interferências devido a presença de P e Si nas amostras. Já as concentrações reais foram calculadas fazendo as correções devido às reações nucleares de interferência de P e Si. Para isso foram utilizados os fatores de correção determinados a cada irradiação e as concentrações de P e Si foram obtidas de seus respectivos certificados ou determinadas neste trabalho.

As médias das concentrações de Al obtido após as correções devido à interferência de P e Si, indicaram uma boa precisão com desvios padrão relativos variando entre 1,4 a 9,3 %, e boa exatidão com $|Z\text{-score}| < 1,09$, isto é, os resultados obtidos encontram-se dentro da faixa dos valores certificados, a um nível de confiança de 95%.

TABELA 18 – Concentrações de Al nos materiais de referência certificados e os seus valores certificados em $\mu\text{g g}^{-1}$, a menos que seja indicado

Material de referência certificado	n	Concentração aparente				Concentração real				Valor do certificado
		M $\pm$ DP	DPR (%)	ER (%)	Z-score	M $\pm$ DP	DPR (%)	ER (%)	Z-score	Al
NIST 1633b Constituent elements in coal fly ash	4	14,84 $\pm$ 0,73 *	4,9	1,4	-0,28	14,71 $\pm$ 0,74 *	5,0	2,3	-0,45	15,05 $\pm$ 0,27 *
NIST 1646a Estuarine sediment	4	2,476 $\pm$ 0,038 *	1,5	7,8	4,58	2,266 $\pm$ 0,041 *	1,8	1,4	-0,74	2,297 $\pm$ 0,018 *
CTA-FFA-1 Fine fly ash	4	14,99 $\pm$ 0,22 *	1,5	0,8	0,41	14,86 $\pm$ 0,21 *	1,4	0,07	-0,035	14,87 $\pm$ 0,39 *
INCT-MPH-2 Mixed polish herbs	4	798 $\pm$ 53	6,6	19,1	1,67	624 $\pm$ 53	8,5	6,9	-0,60	670 $\pm$ 111
NIST 1515 Apple leaves	6	275 $\pm$ 21	7,6	3,8	-0,51	271 $\pm$ 20	7,4	5,2	-0,73	286 $\pm$ 9
NIST 1566b Oyster tissue	4	212 $\pm$ 9	4,2	7,5	1,56	192 $\pm$ 9	4,7	2,6	-0,55	197,2 $\pm$ 6,0
INCT-TL-1 Tea leaves	4	2163 $\pm$ 126	5,8	5,5	-0,67	2158 $\pm$ 126	5,8	5,8	-0,70	2290 $\pm$ 280
NIST 1573a Tomato leaves	4	582 $\pm$ 27	4,6	2,7	-0,58	578 $\pm$ 27	4,7	3,3	-0,72	598 $\pm$ 12
NIST 1570a Trace elements in spinach leaves	4	296 $\pm$ 27	9,1	4,5	-0,51	281 $\pm$ 26	9,3	9,4	-1,09	310 $\pm$ 11

*: concentração em percentagem; n: número de determinações; M $\pm$ DP: média aritmética e o desvio padrão; DPR: desvio padrão relativo; ER: erro relativo

Uma das dificuldades na detecção do pico do ^{28}Al nos MRCs foi a interferência da alta atividade dos radioisótopos ^{38}Cl , ^{24}Na e ^{56}Mn formados na irradiação. A alta atividade destes três radionuclídeos ocasionou interferência devido ao efeito Compton (SHARIF et al., 2004). Em seu estudo, Sharif et al. (2004) também verificaram que em amostras com alta concentração de Na e Cl, a dificuldade de medição do ^{28}Al aumenta com o tempo de decaimento da amostra.

Os resultados das concentrações reais de Al estão ligeiramente abaixo dos valores dos certificados, principalmente nos MRCs: Apple Leaves, Spinach Leaves, Tea Leaves e o Mixed Polish Herbs. Nestes MRCs foram obtidas altas taxas de contagens do ^{56}Mn , ^{38}Cl e ^{24}Na , que ocasionaram no aumento do tempo morto.

Para melhor visualização, os valores de Z-score obtidos para os resultados das concentrações real e aparente de Al foram colocados no gráfico da FIG.13.

AP: Apple leaves; CF: Constituent elements in coal fly ash; ES: Estuarine sediment; FA: Fine fly ash; MP: Mixed polish herbs; OT: Oyster tissue; TL: Tea leaves; TO: Tomato leaves; SL: Trace elements in spinach leaves

FIGURA 13 – Valores de Z-score na determinação de alumínio nos materiais de referência certificados

Conforme mostrado na FIG.13, os valores de Z-score calculados utilizando as concentrações reais de Al para os materiais de referência *Estuarine Sediment*, *Mixed Polish Herbs* e *Oyster Tissue* são satisfatórios, ao contrário dos valores de Z-score calculados utilizando as concentrações aparentes de Al, isto é, sem a correção da contribuição dos interferentes.

Na TAB.19 são apresentadas as razões entre as concentrações dos interferente, do Al e a taxa de contribuição dos interferentes. Estas razões são utilizadas para avaliar a contribuição destes interferentes na determinação de Al nos MRCs, isto é, se poderão ser consideradas desprezíveis, de acordo com as condições estabelecidas neste trabalho no item 6.2.

Nos MRCs *Apple Leaves*, *Oyster Tissue*, *Tea Leaves*, *Tomato Leaves* e *Trace Elements in Spinach Leaves*, o Si não foi detectado e os valores de detecção de Si obtidas foram (em $\mu\text{g g}^{-1}$): 6510, 6413, 7313, 2185, 5328 respectivamente.

TABELA 19 – Avaliação da contribuição de P e Si na determinação de Al nos materiais de referência certificados

Material de referência certificado	Valor do certificado em $\mu\text{g g}^{-1}$			$\frac{[\text{P}]}{[\text{Al}]}$	$\frac{[\text{Si}]}{[\text{Al}]}$	TC (%)
	Al	P	Si			
Constituent elements in coal fly ash	150500 $\pm$ 2700	2300	230200 $\pm$ 800	0,015	1,5	0,88
Estuarine sediment	22970 $\pm$ 180	270 $\pm$ 10	400000 $\pm$ 1600	0,012	17,4	9,27
Fine fly ash	148700 $\pm$ 3900	725 $\pm$ 74	224800 $\pm$ 9200	0,005	1,5	0,87
Mixed polish herbs	670 $\pm$ 111	2500	28631 $\pm$ 2209 *	3,7	42,7	27,88
Apple leaves	286 $\pm$ 9	1590 $\pm$ 110	< 6510 ^a	5,6	-	1,48
Oyster tissue	197,2 $\pm$ 6,0	6039 $\pm$ 789 *	< 6413 ^a	30,6	-	7,29
Tea leaves	2290 $\pm$ 280	1810	< 7313 ^a	0,8	-	0,23
Tomato leaves	598 $\pm$ 12	2160 $\pm$ 40	< 2185 ^a	3,6	-	0,69
Trace elements in spinach leaves	310 $\pm$ 11	5180 $\pm$ 110	< 5328 ^a	16,7	-	5,34

TC: taxa de contribuição; * valor obtido neste estudo; ^a: limite de detecção

Os MRCs *Estuarine Sediment*, *Mixed Polish Herbs*, *Oyster Tissue* e *Trace Elements in Spinach Leaves* apresentaram maiores contribuições dos interferentes na determinação de Al, 9,27, 27,88, 7,29, 5,34 %, respectivamente. No *Estuarine Sediment* e *Mixed Polish Herbs*, a contribuição de Si foi maior, as relações entre as concentrações de Si e de Al foram 17,4 e 42,7, respectivamente, indicando que é necessário realizar a correção de Si na determinação de Al. Enquanto nos MRCs *Oyster Tissue* e o *Trace Elements in Spinach Leaves* predomina a contribuição de P, em que a relação entre a concentração de P e de Al foi superior a 7, indicando que a contribuição de P na determinação de Al deve ser considerada nestes materiais.

No *Mixed Polish Herbs*, a determinação de Al pode resultar na obtenção de resultados incorretos, uma vez que no certificado não há informações sobre a concentração de Si e conforme observado na TAB.19 a interferência de Si precisa ser considerada devido ao alto teor de Si em relação ao Al. O mesmo ocorreu para o *Oyster Tissue* em relação a interferência de P. Isto demonstra a importância da determinação de P e Si em amostras para a avaliação da contribuição dos interferentes na determinação de Al.

6.6 Resultados de alumínio nas amostras de biomonitorios

Na TAB.20 estão os resultados obtidos das concentrações aparente e real de Al, as de P e Si, as relações entre as concentrações de P e Al, Si e Al e a taxa de contribuição dos interferentes na determinação de Al nas amostras de biomonitorios. Os DPRs dos resultados de Al estão entre 2,0 e 10,5 %, demonstrando boa precisão.

A taxa de contribuição dos interferentes na determinação de Al foi na ordem de 2 % indicando que a interferência de P e Si pode ser considerada desprezível. Entretanto a amostra C3 apresentou maior taxa de contribuição, de 4,08 %. Na amostra C3 a relação entre a concentração do Si e do Al foi de 7,02 indicando a contribuição de Si na determinação de Al foi maior que a contribuição do P.

TABELA 20 – Concentrações de Al, P, Si obtida nas amostras de biomonitorios em $\mu\text{g g}^{-1}$

Código da amostra	C_{ap}	C_{real}		P	Si	$\frac{[\text{P}]}{[\text{Al}]}$	$\frac{[\text{Si}]}{[\text{Al}]}$	TC (%)
	M $\pm$ DP (n)	M $\pm$ DP	DPR (%)					
C1	14385 $\pm$ 600 (6)	14135 $\pm$ 600 (6)	4,2	1946 $\pm$ 157	42530 $\pm$ 2030	0,14	3,01	1,77
C2	16092 $\pm$ 860 (6)	15783 $\pm$ 860 (6)	5,4	1547 $\pm$ 38	52905 $\pm$ 2256	0,10	3,35	1,96
C3	11570 $\pm$ 1167 (5)	11116 $\pm$ 1167 (5)	10,5	900 ^a	77989 $\pm$ 4409	0,08	7,02	4,08
C4	14970 $\pm$ 925 (6)	14717 $\pm$ 925 (6)	6,3	1454 $\pm$ 72	43258 $\pm$ 763	0,10	2,94	1,72
C5	2894 $\pm$ 199 (2)	2858 $\pm$ 199 (2) ^b	7,0	-	6222 $\pm$ 910	-	2,18	1,26
C6	5280 $\pm$ 483 (2)	5174 $\pm$ 483 (2) ^b	9,3	-	18370 $\pm$ 661	-	3,55	2,05
C7	3654 $\pm$ 196 (4)	3585 $\pm$ 196 (4)	5,5	1720 $\pm$ 76	10977 $\pm$ 552	0,48	3,06	1,92
C8	5099 $\pm$ 501 (4)	5001 $\pm$ 500 (4)	10,0	1364 $\pm$ 173	16098 $\pm$ 641	0,27	3,22	1,96
C9	376 $\pm$ 38 (6)	369 $\pm$ 38 (6)	10,3	458 $\pm$ 9	1228 $\pm$ 169	1,24	3,33	1,90
C10	537 $\pm$ 46 (4)	526 $\pm$ 46 (4)	8,7	283 $\pm$ 23	2039 $\pm$ 271	0,54	3,88	2,09
C11	258 $\pm$ 12 (4)	253 $\pm$ 13 (4)	5,1	336 $\pm$ 31	1072 $\pm$ 53	1,33	4,24	1,98
C12	360 $\pm$ 15 (4)	353 $\pm$ 15 (4)	4,2	324 $\pm$ 25	1241 $\pm$ 18	0,92	3,52	1,98
L1	1460 $\pm$ 28 (4)	1434 $\pm$ 28 (4)	2,0	1037 $\pm$ 45	3841 $\pm$ 469	0,72	2,68	1,81

n: número de determinações; C_{ap} : média da concentração aparente; M $\pm$ DP: média e desvio padrão; C_{real} : concentração real; ^a: concentração de P determinado por espectrometria de fluorescência de raios X; ^b: concentração de Al considerando apenas a interferência de Si; TC: taxa de contribuição

Nas cascas de árvores as concentrações de P foram muito inferiores que as de Al, podendo ser considerada desprezível sua interferência na determinação deste elemento. Enquanto a contribuição de Si em amostras de biomonitores deve ser cuidadosamente avaliada.

Com relação aos resultados de Al obtidos nas cascas de árvores, as concentrações de Al variaram de 253 a 15783 $\mu\text{g g}^{-1}$. Os resultados apresentaram uma ampla variabilidade devido às coletas destas amostras terem sido realizadas em espécies arbóreas apresentando cascas com diferentes estruturas, em regiões de distintos níveis de poluição e em diferentes períodos do ano.

As concentrações de Al nas cascas de árvore das cidades de Marília e Presidente Prudente (C10, C11 e C12) diferem das concentrações nas amostras da cidade de São Paulo (C1 a C9), uma vez que o nível de poluição de Marília e Presidente Prudente (considerada uma região controle) difere do de São Paulo.

O Al tem sido determinado em cascas de árvores por diferentes pesquisadores (MASUNAGA et al., 1998; NAREWSKI et al., 2000; MOREIRA, 2015; COCCARO et al., 1999; SCHMITT et al., 2016). Estes resultados obtidos nestes trabalhos também apresentaram ampla variação das concentrações devido as diferentes condições de coleta e espécies arbóreas.

6.7 Limites de detecção e de quantificação de Al nos materiais de referência certificados e nas amostras de biomonitores

Na TAB.21 estão os limites de detecção (LDc) e de quantificação (LQc) de Al na análise dos materiais de referência, os quais indicam a alta sensibilidade do procedimento de NAA proposto para determinação deste elemento.

TABELA 21 – Limites de detecção e de quantificação de Al na análise dos materiais de referência certificados pela NAA. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$

Material de Referência Certificado	LDc	LQc	C _{real} de Al
CTA-FFA-1 Fine fly ash	667,6	2029,2	148591 $\pm$ 2148
INCT-MPH-2 Mixed polish herbs	10,5	31,8	624 $\pm$ 53
INCT-TL-1 Tea leaves	12,2	37,2	2158 $\pm$ 126
NIST 1515 Apple leaves	2,4	7,27	271 $\pm$ 20
NIST 1566b Oyster tissue	17,3	52,5	190 $\pm$ 9
NIST 1570a Trace elements in spinach leaves	53,4	162,4	281 $\pm$ 26
NIST 1573a Tomato leaves	15,7	47,9	578 $\pm$ 27
NIST 1633b Constituent elements in coal fly ash	337,3	1025,2	147074 $\pm$ 7416
NIST 1646a Estuarine sediment	72,8	221,1	22664 $\pm$ 406

LDc = limite de detecção; LQc = limite de quantificação

Os limites de detecção e de quantificação de Al das análises de amostras de biomonitorios são muito inferiores às suas concentrações. Isto demonstra a viabilidade da aplicação do procedimento de NAA na determinação de Al neste tipo de amostras de biomonitorios.

Na TAB.22 estão os limites de detecção e de quantificação de Al e as concentrações obtidas nas amostras de biomonitorios.

TABELA 22 – Limites de detecção e de quantificação de Al na análise de amostras biomonitores em $\mu\text{g g}^{-1}$

Código da amostra	Espécie	LDc	LQc	Concentração de Al
C1	<i>Ligustrum vulgare</i>	37,6	114,2	14135 $\pm$ 600
C2	<i>Ligustrum vulgare</i>	41,6	126,4	15783 $\pm$ 860
C3	<i>Poincianella pluviosa</i>	28,7	87,1	11116 $\pm$ 1167
C4	<i>Ligustrum vulgare</i>	34,9	106,0	14717 $\pm$ 925
C5	<i>Tipuana tipu</i>	11,1	33,9	2858 $\pm$ 199
C6	<i>Jacaranda mimosifolia</i>	15,5	47,2	5174 $\pm$ 483
C7	<i>Tipuana tipu</i>	12,2	37,2	3585 $\pm$ 196
C8	<i>Tipuana tipu</i>	23,0	70,0	5001 $\pm$ 500
C9	<i>Tipuana tipu</i>	9,4	28,6	369 $\pm$ 38
C10	<i>Poincianella pluviosa</i>	11,1	33,8	526 $\pm$ 46
C11	<i>Poincianella pluviosa</i>	11,4	34,8	253 $\pm$ 13
C12	<i>Poincianella pluviosa</i>	11,5	34,9	353 $\pm$ 15
L1	<i>Usnea amblyoclada</i>	4,9	14,8	1434 $\pm$ 28

LDc: limite de detecção; LQc: limite de quantificação

7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram concluir que é possível determinar Al em amostras de biomonitores pelo procedimento de análise por ativação com nêutrons, estabelecendo as condições adequadas e fazendo as correções da interferência de reações nucleares de P e Si.

Os resultados obtidos na determinação de impurezas de Al, P e Si nas tiras de papel de filtro e nos invólucros de polietileno demonstraram que as quantidades destes elementos nestes materiais são muito baixas, portanto puderam ser utilizados neste trabalho. Entretanto é conveniente analisar estes materiais, cuja sua concentração pode variar de um lote ou da sua origem.

As contribuições dos interferentes, P e Si, na determinação de Al dependem da concentração destes interferentes na amostra em relação a do Al e dos fatores de interferência. Para a determinação da contribuição da interferência na determinação de Al foram utilizados valores apresentados nos seus certificados ou determinados neste trabalho.

Os valores dos fatores de interferência de P e Si obtidos dependem da relação dos fluxos de nêutrons térmicos, epitérmicos e rápidos. Portanto é aconselhável fazer a determinação destes fatores de interferência uma vez que pode ocorrer flutuação dos fluxos de nêutrons durante determinados períodos do dia.

Na determinação de P nos materiais de referência certificados os resultados obtidos pela medida do ^{32}P indicaram boa exatidão, com $|Z\text{-score}| \leq 2$ e na análise de amostras de biomonitores os limites de detecção foram na faixa de 30 a 48 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Os resultados do Si em materiais de referência certificados e nas amostras de biomonitores permitiram concluir que este elemento pode ser determinado por meio da irradiação epitérmica pela medida do ^{29}Al . Nos materiais de referência certificados foram obtidos resultados com $|Z\text{-score}| \leq$

1, indicando boa exatidão dos dados obtidos. Os limites de detecção nas amostras de biomonitorios variaram de 0,04 a 0,70 % e como as amostras continham concentrações superiores a este limite, puderam ser quantificados.

No controle de qualidade dos resultados de Al utilizando materiais de referência certificado, o $|Z\text{-score}|$ foi inferior a 2 indicando boa exatidão e boa precisão com desvios padrão relativos inferiores a 9,3%.

Nas amostras de biomonitorios os seus resultados de Al apresentaram desvios padrão relativos menores que 10,5 % e as concentrações deste elemento variaram de 253 a 15783 $\mu\text{g g}^{-1}$. Esta variação das concentrações nas amostras pode ser devido a coleta de cascas de árvore de diferentes períodos, pontos de amostragem e estrutura da casca de cada espécie.

Neste trabalho a contribuição de P nas amostras de biomonitorios pode ser considerada desprezível na determinação de Al, devido às baixas concentrações deste elemento em relação ao do Al. Entretanto, as concentrações de Si em relação ao de Al foram mais altas e dependendo da amostra há a necessidade de fazer a sua correção. Portanto a contribuição de Si na determinação de Al pela NAA deve ser cuidadosamente avaliada.

APÊNDICE A – Resultados individuais das concentrações aparente e real de Al nos materiais de referência certificados

TABELA A.1 – Resultados individuais das concentrações aparente e real de Al nos materiais de referência certificados em $\mu\text{g g}^{-1}$

MRC	n	$C_{\text{aparente}} \pm I_c$	$C_{\text{real}} \pm I_c$
CTA-FFA-1	4	148888 ± 2284 ;	147557 ± 2284 ;
		149623 ± 1833 ;	148458 ± 1834 ;
		152998 ± 1482 ;	151631 ± 1482 ;
		148035 ± 1437	146718 ± 1437
INCT-MPH-2	4	847 ± 34 ; 763 ± 25 ;	675 ± 37 ; 589 ± 29 ;
		839 ± 60 ; 742 ± 25	665 ± 62 ; 569 ± 29
INCT-TL-1	4	2319 ± 35 ; 2011 ± 80 ;	2313 ± 35 ; 2004 ± 80 ;
		2170 ± 77 ; 2154 ± 84	2165 ± 77 ; 2148 ± 84
NIST 1515	6	283 ± 8 ; 282 ± 5 ;	279 ± 8 ; 277 ± 5 ;
		306 ± 11 ; 246 ± 8 ;	301 ± 11 ; 242 ± 8 ;
		273 ± 7 ; 260 ± 7	270 ± 7 ; 257 ± 7
NIST 1566b	4	218 ± 13 ; 208 ± 9 ;	197 ± 13 ; 187 ± 9 ;
		200 ± 7 ; 220 ± 7	182 ± 8 ; 201 ± 8
NIST 1570a	4	300 ± 12 ; 312 ± 15 ;	291 ± 12 ; 297 ± 15 ;
		313 ± 17 ; 256 ± 12	293 ± 17 ; 241 ± 12
NIST 1573a	4	589 ± 33 ; 597 ± 35 ;	585 ± 33 ; 593 ± 35 ;
		598 ± 15 ; 542 ± 13	594 ± 15 ; 538 ± 13
NIST 1633b	4	157761 ± 4137 ;	156516 ± 4138 ;
		46053 ± 961 ;	144807 ± 961 ;
		149614 ± 1701 ;	148228 ± 1702 ;
		140320 ± 1507	138745 ± 1507
NIST 1646a	4	25310 ± 307 ; 24497 ± 383 ;	23272 ± 308 ; 22473 ± 384 ;
		24719 ± 357 ; 24520 ± 205	22480 ± 358 ; 22430 ± 207

MRC: material de referência certificado; n: número de determinações; C_{aparente} : concentração aparente; C_{real} : concentração real; I_c : incerteza calculada considerando os erros das medidas das taxas de contagens

**APÊNDICE B - Resultados individuais das concentrações aparente e real
de Al nas amostras de biomonitorios**

TABELA B.1 – Resultados individuais das concentrações aparente e real de
Al nas amostras de biomonitorios em $\mu\text{g g}^{-1}$

Amostra	n	$C_{\text{aparente}} \pm I_c$	$C_{\text{real}} \pm I_c$
C1	6	15097 $\pm$ 148; 14489 $\pm$ 158;	14848 $\pm$ 212; 14239 $\pm$ 160;
		13636 $\pm$ 148; 14003 $\pm$ 149;	13386 $\pm$ 149; 13753 $\pm$ 150;
		14029 $\pm$ 150; 15055 $\pm$ 163	13779 $\pm$ 152; 14805 $\pm$ 165
C2	6	15770 $\pm$ 179; 14824 $\pm$ 164;	15461 $\pm$ 181; 14515 $\pm$ 166;
		16122 $\pm$ 170; 16850 $\pm$ 188;	15813 $\pm$ 172; 16541 $\pm$ 190;
		17231 $\pm$ 186; 15758 $\pm$ 167	16922 $\pm$ 189; 15448 $\pm$ 170
C3	5	11892 $\pm$ 147; 13431 $\pm$ 148;	11439 $\pm$ 153; 12978 $\pm$ 153;
		10451 $\pm$ 110; 11212 $\pm$ 114;	9997 $\pm$ 118; 10759 $\pm$ 121;
		10862 $\pm$ 107	10409 $\pm$ 115
C4	6	13944 $\pm$ 147; 14278 $\pm$ 149;	13691 $\pm$ 149; 14025 $\pm$ 151;
		15663 $\pm$ 163; 14186 $\pm$ 147;	15410 $\pm$ 165; 13933 $\pm$ 149;
		15949 $\pm$ 177; 15800 $\pm$ 162	15696 $\pm$ 178; 15547 $\pm$ 131
C5	2	3034 $\pm$ 37; 2753 $\pm$ 33;	2998 $\pm$ 38; 2717 $\pm$ 33;
C6	2	4939 $\pm$ 53; 5621 $\pm$ 56	4832 $\pm$ 54; 5515 $\pm$ 57
C7	4	3624 $\pm$ 38; 3436 $\pm$ 38;	3556 $\pm$ 39; 3367 $\pm$ 39;
		3644 $\pm$ 42; 3912 $\pm$ 45	3574 $\pm$ 42; 3843 $\pm$ 46
C8	4	5814 $\pm$ 60; 4922 $\pm$ 54;	5716 $\pm$ 61; 4825 $\pm$ 55;
		5010 $\pm$ 54; 4649 $\pm$ 45	4912 $\pm$ 55; 4552 $\pm$ 46
C9	6	357 $\pm$ 10; 443 $\pm$ 13; 341 $\pm$ 10;	350 $\pm$ 10; 435 $\pm$ 13; 334 $\pm$ 10;
		391 $\pm$ 11; 345 $\pm$ 10; 380 $\pm$ 10	384 $\pm$ 11; 338 $\pm$ 10; 373 $\pm$ 10
C10	4	533 $\pm$ 26; 479 $\pm$ 26;	522 $\pm$ 26; 468 $\pm$ 26;
		542 $\pm$ 28; 592 $\pm$ 28	531 $\pm$ 28; 581 $\pm$ 28
C11	4	265 $\pm$ 10; 241 $\pm$ 20;	260 $\pm$ 10; 234 $\pm$ 20;
		260 $\pm$ 22; 267 $\pm$ 25	254 $\pm$ 22; 265 $\pm$ 25
C12	4	376 $\pm$ 24; 369 $\pm$ 22;	370 $\pm$ 24; 362 $\pm$ 22;
		345 $\pm$ 21; 348 $\pm$ 23	339 $\pm$ 21; 341 $\pm$ 23
L1	4	1443 $\pm$ 15; 1502 $\pm$ 15;	1418 $\pm$ 15; 1476 $\pm$ 15;
		1444 $\pm$ 14; 1450 $\pm$ 14	1419 $\pm$ 15; 1424 $\pm$ 15

n: número de determinações; C_{aparente} : concentração aparente; C_{real} : concentração real;
 I_c : incerteza considerando os erros das medidas das taxas de contagens

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFASSI, Z. B.; LAVI, N. Simultaneous determination of sodium, magnesium, aluminum, silicon and phosphorus by instrumental neutron activation analysis using reactor and epithermal neutrons. **The Analyst**, v. 109, p. 959–962, 1984.

ALFASSI, Z. B.; RIETZ, B. Determination of aluminium by instrumental neutron activation analysis in biological samples with special reference to NBS SRM 1577 Bovine Liver. **The Analyst**, v. 119, n. 11, p. 2407-2410, 1994.

BAIDOO, I. K.; DAMPARE, S.B.; OPATA, N.S.; NYARKO, B.J.B.; AKAHO, E.H.K.; QUAGRAINE, R.E. Determination of aluminium, silicon and magnesium in geological matrices by delayed neutron activation analysis based on k(0) instrumental neutron activation analysis. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 82, p. 152-157, 2013.

BODE, P.; BLAAUW, M.; OBRUSNIK, I. Variation of neutron-flux and related parameters in an irradiation container, in use with k0-based neutron-activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 157, n. 2, p. 301–312, 1992.

CARDOSO, J. G. da R.; CARVALHO, P. S. L.; FONSECA, P. S. M.; da SILVA, M. M., ROCIO; M. A. R. **A indústria do alumínio: estrutura e tendências.** *BNDES Setorial*, 33, 43–88, 2011. Disponível em <<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2499>>. Acesso em: 21 nov. 2015.

CHAO, J. H.; SUN, Y. C.; CHEN, C. J.; TSENG, C. L.; YANG, M. H. Determination of trace Al in silicon carbide by epithermal neutron activation. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 62, n. 4, p. 561–567, 2005.

COCCARO, D. M. B.; SAIKI, M.; VASCONCELLOS, M. B. A.; MARCELLI, M. P. Estudo comparativo das concentrações de elementos presentes em diferentes espécies de liquens. In: VII CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 1999, Belo Horizonte. **Anais..** Belo Horizonte: MG, 1999. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/inac/1999/PDF/Cg16bs.pdf>>. Acesso em: 02 abr. 2017.

CURRIE L.A. International recommendations offered on analytical detection and quantification concepts and nomenclature. **Analytica Chimica Acta**, v.391, p.127-134, 1999.

DE SOETE, D., GIJELS, R; HOSTE, H. **Neutron activation analysis**, London, Wiley Interscience, 1972.

EXLEY, C. Human exposure to aluminium. **Environmental Science: processes & impacts**. v. 15, n. 10, p. 1807-1816, 2013.

FIGUEIREDO, A. M. G. **Determinação de elementos mutuamente interferentes em análise por ativação. Estudo dos grupos As-Sb-Br, Se-Hg e Sc-Zn.** 1979. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em <[http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Ana Maria Graciano Figueiredo_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Ana_Maria_Graciano_Figueiredo_M.pdf)>. Acesso em: 20 abr. 2017.

FRANKOWSKI, M.; ZIOLA-FRANKOWSKA, A.; KURZYCA, I.; NOVOTNY, K.; VACULOVIC, T.; KANICKY, V.; SIEPAK, M.; SIEPAK, J. Determination of aluminium in groundwater samples by GF-AAS, ICP- AES, ICP-MS and modelling of inorganic aluminium complexes. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 182, n. 1, p. 71-84, 2011.

FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J.W.; MILLER, J. M., **Nuclear and radiochemistry.** 2ª ed. London: John Wiley & Sons, p. 6, 1964.

HAMIDATOU, L.; SLAMENE, H.; AKHAL, T.; ZOURANEN, B. Concepts, instrumentation and techniques of neutron activation analysis. In: Faycal Kharfi (ed.). **Imaging and radioanalytical techniques in interdisciplinary research - fundamentals and cutting edge applications.** 1 ed. Croatia: InTech, 2013. cap. 6 p. 141-178. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/imaging-and-radioanalytical-techniques-in-interdisciplinary-research-fundamentals-and-cutting-edge-applications/concepts-instrumentation-and-techniques-of-neutron-activation-analysis>>. Acesso em: 12 ago. 2015.

HUA, H.; JIANG, X.; WU, S. Validation and comparable analysis of aluminum in the popular Chinese fried bread youtiao by wavelength dispersive XRF. **Food Chemistry**, v. 207, p. 1-5, 2016.

IAEA. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory.** IAEA-TECDOC-564, Vienna, 1990.

INCT. Institute of Nuclear Chemistry and Technology. Polish certified reference material, Fine Fly Ash (CTA-FFA-1). Poland. 4p. 1990.

INCT. Institute of Nuclear Chemistry and Technology. Polish certified reference material, Mixed Polish Herbs (INCT-MPH-2). Poland. 4p, 2002a.

INCT. Institute of Nuclear Chemistry and Technology. Polish certified reference material, Tea Leaves (INCT-TL-1). Poland. 4p. 2002b.

JACIMOVIĆ, R.; TRKOV, A.; STEGNAR, P. Error in k 0-NAA measurement due to temporal variation in the neutron flux in TRIGA Mark II reactor. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 294, n. 1, p. 155–161, 2012.

KLEIN, G. L. Aluminum: new recognition of an old problem. **Current Opinion in Pharmacology**, v. 5, n. 6, p. 637-640, 2005.

KONIECZKA, P.; NAMIEŚNIK, J. **Quality assurance and quality control in the analytical chemical laboratory: a practical approach**. Florida: CRC Press, 2009.

KUCERA, J.; BODE, P.; STEPANECK, V. Uncertainty evaluation in instrumental and radiochemical neutron activation analysis. In: IAEA (Internacional Atomic Energy Agency). **Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements (IAEA-TECDOC1401)**. Vienna: IAEA, 2004. Disponível em <http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1401_web.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2016

LANDSBERGER, S.; ARENDT, A. Non- destructive determination of aluminum in biological reference samples using neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters**, v. 137, n. 6, p. 443-454, 1989.

MASUNAGA, T.; DAISUKE, K.; HOTTA, M.; WAKATSUKI, T. Mineral composition of leaves and bark in aluminum accumulators in a tropical rain forest in Indonesia. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 44, n. 3, p. 347–358, 1998.

MOREIRA, E. G. **Aplicação da análise por ativação com nêutrons ao estudo da composição química de materiais metálicos**. 2002. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/41/035/41035622.pdf>. Acesso em: 01 mar. 2017.

MOREIRA, T. **Biomonitoramento intra-urbano da poluição de origem veicular: utilização da casca de árvore na identificação de fontes de poluição atmosférica**. 2015. Tese (doutorado) - Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/5/5144/tde-08042016-160957/pt-br.php>>. Acesso em: 25 abr. 2017.

NANDA, B. B.; BISWAL, R. R.; ACHARYA, R.; RAO, J. S. B.; PUJARI P. K. Determination of aluminium contents in selected food samples by instrumental neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 302, n. 3, p. 1471–1474, 2014.

NANDA, B. B.; RAO, J. S. B.; KUMAR, R.; ACHARYA, R. Determination of trace concentration of aluminium in raw rice samples using instrumental neutron activation analysis and particle induced gamma-ray emission methods. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 310, n. 3, p. 1241–1245, 2016.

NAREWSKI, U.; WERNER, G.; SCHULZ, H.; VOGT, C. Application of laser ablation inductively coupled mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the

determination of major, minor, and trace elements in bark samples. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 366, p. 167–170, 2000.

NIST. National Institute of Standards and Technology. Certificate of analysis. Standard reference material 1515 Apple Leaves. p. 1-5. 1993a.

NIST. National Institute of Standards and Technology. Certificate of analysis. Standard reference material 1633b Constituent Elements in Coal Fly Ash. p. 1-5. 1993b.

NIST. National Institute of Standards and Technology. Certificate of analysis. Standard reference material 1570a Trace Elements in Spinach Leaves. p. 1-5. 1994.

NIST. National Institute of Standards and Technology. Certificate of analysis. Standard reference material 1573a Tomato Leaves. p. 1-5. 1995.

NIST. National Institute of Standards and Technology. Certificate of analysis. Standard reference material 1566b Oyster Tissue. p. 1-8. 2001.

NIST. National Institute of Standards and Technology. Certificate of analysis. Standard reference material 1646a Estuarine Sediment. p. 1-4. 2004.

RIBEIRO JR., I. S. **Determinação de fatores de interferência de produtos de fissão do urânio na análise por ativação neutrônica**. 2014. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-22092014-144404/pt-br.php>>. Acesso em: 21 mar. 2017.

ROCHA, R. R. **Avaliação da poluição atmosférica de elementos químicos pela análise de líquen epifítico no campus da Cidade Universitária de São Paulo**. 2015. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-02122015-085541/pt-br.php>>. Acesso em: 08 mar. 2017.

RONDEAU, V.; COMMENGES, D.; JACQMIN-GADDA, H.; DARTIGUES, J. F. Relation between aluminum concentrations in drinking water and Alzheimer's disease: An 8-year follow-up study. **American Journal of Epidemiology**, v. 152, n. 1, p. 59-66, 2000.

ROVNI, I. Flux variation related uncertainty in neutron activation analysis. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 729, p. 360–364, 2013.

SAIKI, M.; DA SILVA, M. C.; FULFARO, R.; VASCONCELLOS, M. B. A. Study on instrumental neutron activation analysis of aluminium in geological and biological reference materials. **Journal of Trace and Microprobe Techniques**, v. 20, n. 4, p. 517-525, 2002.

SANTAROSSA, D. G.; TALIO, M. C.; FERNÁNDEZ, L. P. Aluminium traces determination in biological and water samples using a novel extraction scheme combined with molecular fluorescence. **Microchemical Journal**, v. 129, p. 274–280, 2016.

SANTOS, E. C.; SAIKI, M. A study on temporal variation of elemental composition in tree barks used as air pollution. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE. **Anais...**São Paulo: 2015.

SCHMITT, M.; BORAS, S.; TJOA, A.; WATANABE, T.; JANSEN, S. Aluminium accumulation and intra-tree distribution patterns in three *Arbor aluminosa* (*Symplocos*) species from Central Sulawesi. **Plos One**, v. 11, n. 2, p. 1–18, 2016.

SHARIF, A. A. M.; GHAFOURIAN, H.; AHMADINIAR, A.; WAQIF HUSAIN, S.; SABER-TEHRANI, M.; GHODS, H. Determination of aluminum levels in serum and red blood cells from long-term haemodialysis patients using instrumental neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 262, n. 2, p. 473-477, 2004.

SJÖRGREN, B.; IREGREN, A.; ELINDER, C.G.; YOKEL, R. A. Aluminum. In: NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. T. (Ed.). **Handbook on the toxicology of metals**. 3 ed. USA: American Press, 2007. Cap. 17. p.339-352.

STAMATELATOS, I.; KATOPODIS, E.; BERSOS, K.; KALEF-EZRA, Y.; LEFKOPOULOS, J.; SIAMOPOULOS, A. Serum aluminum determination by instrumental neutron activation analysis in long-term haemodialysis patients. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 241, n. 3, p. 483-486, 1999.

SUKHAREV, S. N.; DELEGAN-KOKAIKO, S. V.; SUKHAREVA, O. Yu. Atomic-absorption determination of aluminum in waters. **Journal of Water Chemistry and Technology**, v. 32, n. 4, p. 223-226, 2010.

SUN, J.; WU, Y.; XIAO, D.; LIN, X.; LI, H. Spectrofluorimetric determination of aluminum ions via complexation with luteolin in absolute ethanol. **Luminescence**, v. 29, n. 5, p. 456-461, 2013.

TÖLGYESSY, J.; KYRŠ, M. **Radioanalytical chemistry**. Chichester: Ellis Horwood, v. 2, 1989.

TOMURA, K.; TOMURO, H. Non-destructive determination of silicon in steel and steel-related samples by INAA using the ^{29}Si (n,p) ^{29}Al reaction. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 246, n. 1, p. 179–183, 2000.

VAN DALSEM, D. J.; ROBINSON, L.; EHMANN, W. D. A novel approach to aluminum determination in biological tissues using a pair of pneumatic tube irradiation facilities. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 192, n. 1, p. 131–138, 1995.

WASIM, M. Interferences in instrumental neutron activation analysis by threshold reactions and uranium fission for miniature neutron source reactor. ***Radiochimica Acta***, v. 101, n. 9, p. 601-606, 2013.

WHO. World Health Organization. **Aluminium**. (Environmental Health Criteria 194) Geneva: International Programme of Chemical Safety (IPCS), 1997.

WHO. World Health Organization. **Aluminium in drinking-water**: background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva, Switzerland: WHO Press. 15p. p. 2-3. 2010. Disponível em < <http://www.who.int> >. Acesso em: 18 nov. 2015.

YAMAMOTO, Y.; KATOH, Y.; SATO, T. Determination of aluminum in various biological materials using instrumental neutron activation analysis. ***Legal Medicine***, v. 11, p. S440-S442, 2009.

ZADEH, E. E.; FEGHHI, S. A. H.; BAYAT, E. Determination of the major, minor, and trace element mass fractions in Iranian cement by INAA and WDXRF. ***Radiochemistry***, v. 58, n. 2, p. 216–220, 2016.