



***Aplicação das técnicas de PIXE e
PDMS para avaliação da influência do
tipo de cultivo na concentração de
metais em alimentos***

RELATÓRIO TÉCNICO

*João Luiz Almeida de Souza Ramos¹
Kenya Dias da Cunha²*



¹ Aluno de Graduação do curso de Engenharia da PUC-Rio.

² Física, DSc., Professor Adjunto do Departamento de Física da PUC-Rio.

Sumário

Capítulo	Página
Avaliação geral	3
Resumo das atividades	3
Introdução	4
Objetivo	5
Método Experimental	6
Resultados e Discussão	8
Trabalhos futuros	10
Referências	10
Anexo 1	11
Caracterização de utensílios usados por civilizações indígenas. Estudo de caso: Aplicação da técnica PIXE para caracterizar cerâmicas Tupinambás.	
Anexo 2	12
Trabalhos apresentado no XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço, Minas Gerais, 7-11 de Maio de 2007.	
2.1 PIXE APPLIED FOR VEGETABLES ANALYSIS	12
2.2 PIXE TECHNIQUE APPLIED TO CHARACTERIZE TUPINAMBÁ CERAMICS	13

1- AVALIAÇÃO GERAL

Este relatório refere-se às atividades de pesquisa desenvolvidas pelo aluno João Luiz Almeida de Souza Ramos, matrícula PUC: 0611284, no período de dezembro de 2006 até julho de 2007.

Durante este período o aluno participou com entusiasmo e dedicação em dois projetos em desenvolvimento por este grupo de trabalho:

- a) Aplicação das técnicas de PIXE e PDMS para avaliação da influência do tipo de cultivo na concentração de metais em alimentos; e*
- b) Caracterização de utensílios usados por civilizações indígenas. Estudo de caso: Aplicação da técnica PIXE para caracterizar cerâmicas Tupinambás.*

Em ambos os projetos, o aluno participou da análise e interpretação dos resultados das amostras. Durante este período o aluno aplicou e ampliou os conceitos de eletromagnetismo adquiridos no curso de Física ao participar do trabalho experimental para análise utilizando a técnica de PIXE (Particle Induced X rays Emmission), os prótons foram obtidos no acelerador van de Graaff. A técnica é descrita abaixo.

Os resultados preliminares de ambos os estudos, nos quais o bolsista participou ativamente, foram apresentados como painéis no XXX Encontro Nacional da Matéria Condensada (XXXENFMC), Maio de 2007 São Lourenço, Minas Gerais.

2-RESUMO DAS PRINCIPAIS ATIVIDADES

Número de amostras de alimentos analisadas por PIXE: 38

Número de amostras de cerâmicas analisadas por PIXE: 25

Trabalhos apresentados em encontros: 02

3- INTRODUÇÃO

O aumento populacional causou o desenvolvimento de técnicas agrícolas mais eficientes, contudo o aumento da produtividade pode não ser diretamente associado a qualidade nutricional do alimento. O uso de insumos para aumentar a produtividade pode indroduzir alimentos comentes que podem causar danos a saúde, áreas de cultivo próximas a grandes centros industriais ou urbanos também podem ser uma fonte poluentes que serão absorvidos pelo alimento entrando na cadeia alimentar humana.

O incremento de metais na dieta humana pode causar danos aos seres humanos. Estes danos dependem das propriedades físico-químicas destes elementos (Apostolli, 1998). Os efeitos causados ao homem são variados dependendo da toxicidade do metal e da sua especiação. A probabilidade de uma substância produzir efeito adverso está relacionada, primeiramente, com a sua potencialidade intrínseca de produzir efeitos tóxicos e, depois, com a susceptibilidade da população exposta. Os efeitos podem ser de dois tipos: sistêmicos e carcinogênicos. Os poluentes sistêmicos são aqueles que produzem efeitos tóxicos outros, que não sejam câncer ou mutação gênica. Os poluentes carcinogênicos são aqueles capazes de induzir uma modificação celular e iniciar um processo carcinogênico. Portanto, é necessário conhecer a contaminação potencial de seres humanos decorrentes de atividades humanas potencialmente poluidoras, como a agricultura.

Muitos fatores afetam a absorção de metais pelas plantas. Um destes fatores é o manejo adotado na produção agrícola. Os diferentes manejos utilizam fertilizantes de diferentes origens, que podem contribuir de maneira desigual para o incremento do teor de metais nas espécies vegetais e, conseqüentemente, na exposição, devido à ingestão de vegetais. Sabe-se que os fertilizantes químicos, principalmente os fosfatados, contém teores variáveis de metais. Desta forma contribuem para o aumento dos teores de metais nos vegetais e conseqüentemente ocasionam o aumento na ingestão de metais dos consumidores. Estima-se que o uso de fertilizantes fosfatados tenha pelo menos dobrado o nível de exposição humana a metais, uma vez que o uso destes fertilizantes pode aumentar os valores de concentração de metais e de isótopos radioativos naturais nos vegetais (ICRP 82, 1999).

Fertilizantes fosfatados são produtos manufaturados de rochas fosfáticas, as quais dependendo de sua origem contém concentrações variáveis de elementos traços. Vários estudos determinaram metais em rochas e nos seus produtos (fertilizantes). Como exemplo, as faixas de concentrações de metais considerados tóxicos em rochas

fosfáticas em depósitos no mundo variam entre 1 e 280 mg/kg de U, entre 2 e 300 mg/kg de As, entre 1 e 90 mg/kg de Cd e entre <1 e 90 mg/kg de Pb (Mortverdt, 1992, McLaughlin et al.,1996). Nos fertilizantes fosfatados, para efeito de comparação, as concentrações destes metais variam entre 184 e 362 mg/kg de U, entre 0,15 e 155 mg/kg de As, entre <1 e 200 mg/kg de Cd e entre <1 e 5425 mg/kg de Pb (EPA, 1999). A aplicação constante de fertilizantes fosfatados, durante vários ciclos de cultivo, pode contribuir para o aumento das concentrações de metais pesados no solo e para o aumento da concentração destes nas plantas (McLaughlin et al.,1996). Após a aplicação de fertilizantes, as concentrações de metais no solo podem ser maiores que as originais, e em consequência pode haver maior transferência para o vegetal cultivado com o uso desses fertilizantes. Além disto, a forma química sob a qual se encontra o metal no fertilizante pode aumentar a disponibilidade deste para a planta.

A incorporação de metais por ingestão deve ser avaliada através do estudo do comportamento biocinético do metal no trato gastrointestinal. O comportamento biocinético dos elementos depende de muitos fatores incluindo parâmetros bioquímicos, físicos e químicos. No trato gastrointestinal o comportamento dos metais é influenciado pela forma química dos elementos quando ingeridos, pela reação com os componentes do corpo (especiação) e pelas características do indivíduo (idade, condições de saúde, etc.). Os dados existentes na literatura sobre o comportamento biocinético dos metais baseiam-se em estudos com voluntários, vítimas de acidentes e principalmente com animais, sendo a especiação dos elementos determinada através de medidas indiretas.

Deste modo, para avaliar os riscos de incorporação de metais tóxicos através da dieta e é necessário identificar a influência do tipo de cultivo na concentração do metal no alimento e identificar a sua especiação química.

5- OBJETIVO

O objetivo principal deste estudo é avaliar a incorporação de metais por vegetais cultivados utilizando diferentes tipos de adubo.

6- MÉTODO EXPERIEMNTAL

6.1 Preparação das amostras

Nesta primeira etapa do projeto foram analisadas amostras de feijão cultivados no município de Paty do Alferes em um experimento no Campo Experimental de Avelar, unidade da Empresa de Pesquisa Agrícola do Estado do Rio de Janeiro (PESAGRO), no mesmo município anteriormente citado. No cultivo orgânico foi empregado adubo bovino e no cultivo convencional foi empregado fertilizante fosfatado e no plantio doméstico não foi empregado insumo.

As amostras coletadas de leguminosas, solo e adubos foram enviadas ao Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD).

As principais etapas de análise foram:

- a) Lavagem e secagem dos grãos e pesagem da massa úmida.
- b) Secagem em estufa seguida por calcinação por 24 h a 400 °C.
- c) Pesagem da cinza, homogeneização e separação em duas partes, uma para determinação dos isótopos de tório e urânio (análise radioquímica) e a outra para análise para identificação de metais (PIXE).
- d) Dissolução da amostra em ácido nítrico concentrado (ácido bi destilado).
- e) Redução do volume e retomada do volume para 5 mL com ácido nítrico 1 M.
- f) Desta solução é retirada uma alíquota de 2 μ L que é depositada sobre um filme de *Mylar*, sendo enviada ao Laboratório van de Graaff para análise por PIXE.

6.2 Técnica analítica

O método PIXE baseia-se na emissão de raios X característicos dos elementos presentes na amostra. Os raios X são induzidos pela colisão de prótons com o alvo. O feixe de prótons de 2 MeV foi obtido no acelerador eletrostático van de Graaff da PUC-RIO. Os espectros dos raios X emitidos pelas amostras foram detectados por detector de Si-PIN. A fotografia da câmara de espalhamento utilizada é apresentada na Figura 1.

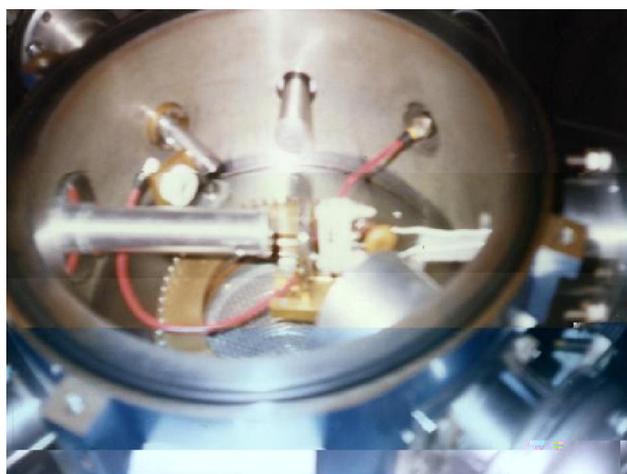


Figura 1 Fotografia da câmara de espalhamento onde as amostras foram analisadas pelas técnicas de PIXE e PDMS

7- RESULTADOS E CONCLUSÕES

A análise estatística dos valores de concentração de metais nas amostras de feijão cultivadas com diferentes técnicas de manejo mostrou que não existe diferença estatisticamente significativa entre elas. O elemento cobalto foi observado apenas nas amostras de feijão cultivado com adubo fosfatado.

K, Ca, Cr, Fe, Ni e Zn foram observados em todas as amostras de fertilizantes enquanto que o Ti e Co foi observado apenas em dois tipos de fertilizantes; esterco e cloreto de potássio, Sr e Zr foram observados apenas nos fosfatados. Na Figura 2 são apresentados os valores de concentração nas amostras de feijão.

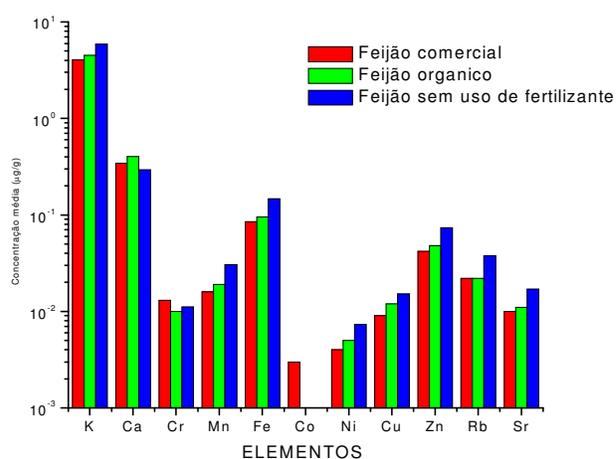


Figura 2 Composição elementar das amostras de feijão cultivadas com diferentes manejos.

Nas Figuras 3 e 4 são apresentadas as concentrações de metais nas amostras de solo e fertilizantes usados no manejo do feijão, respectivamente.

A análise das amostras de solo mostrou que os metais presentes nos fertilizantes não são absorvidos pelos solos, mas que a maioria dos metais presentes nos fertilizantes são absorvidos pelos alimentos.

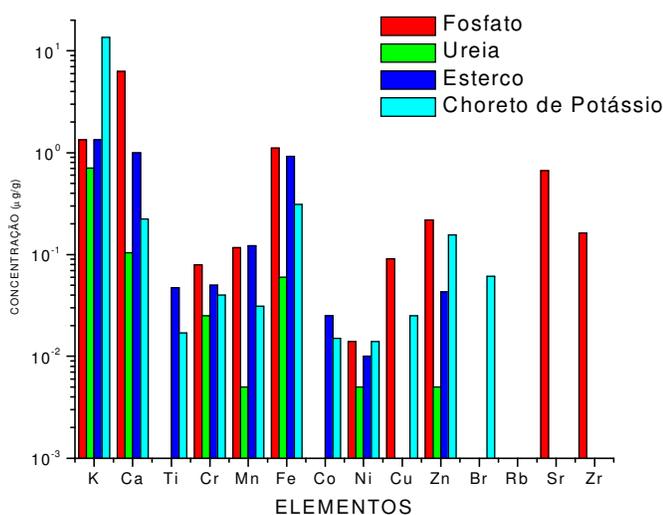
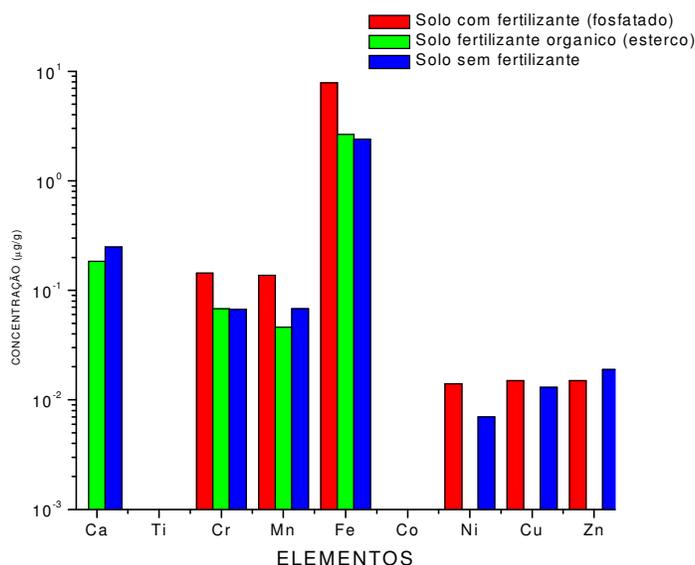


Figura 3 Composição elementar dos solos usado no cultivo do feijão.

Figura 4 Composição elementar dos fertilizantes usados no cultivo do feijão

Nas amostras de feijão foram identificados elementos que não estavam presentes nas amostras de solo ou de fertilizante, indicando que estas leguminosas podem absorver

metais de outras fontes, tais como água e/ou de partículas de aerossóis que se depositam sobre as folhas.

9-TRABALHOS FUTUROS

Baseando nos resultados preliminares serão analisadas amostras de água usada na irrigação e serão coletadas amostras de partículas transportadas pelo ar durante o cultivo das leguminosas.

As amostras de leguminosa, água, ar e solo serão analisadas pela técnica de 252Cf-PDMS para identificação dos compostos presentes.

Referências

- Azeredo, A. M. G. F. – Avaliação da exposição a níquel, nióbio, urânio e tório em áreas de mineração através de bioanálise *in vitro*. Tese de doutorado apresentada no Instituto de Biofísica da Universidade do Rio de Janeiro, 1998.
- EPA. Background report on fertilizer use, contaminants and regulations. United States Environmental Protection Agency Washington D.C., 1999. McLaughlin MJ, Tiller KG, Naidu R, Stevens DP. Review: the behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers. Aust. J. Soil Res. 1996; 34: 1-54.
- ICRP. International Commission on radiological protection ICRP Publication no.82. 1999. Oxford: Pergamon Press.

ANEXO 1

Gostaria de salientar que o aluno participou do projeto: ***Caracterização de utensílios usados por civilizações indígenas. Estudo de caso: Aplicação da técnica PIXE para caracterizar cerâmicas Tupinambás.***

O objetivo deste projeto é através da caracterização da composição dos materiais usados pelos indígenas e encontrados nos sítios arqueológicos de modo a identificar um elemento traço que forneça informação sobre os materiais por eles utilizados e encontrar uma assinatura (meio de identificação) para estas peças.

As amostras de cerâmicas, proveniente de sítios arqueológicos, foram gentilmente doadas por um pesquisador do Museu Nacional e as amostras de cerâmicas recentes foram adquiridas em Recife. Estas amostras foram levadas ao Laboratório de Caracterização de Aerossóis do IRD onde utilizando utensílios de plástico foram retiradas alíquotas das tintas e da argila usada na confecção de cada peça. As etapas de preparação foram: secagem em estufa, pesagem e montagem dos alvos para análise por PIXE. As composições elementares da argila, engobo e tintas usadas pelos Tupinambás foram comparadas entre si assim como a composição da argila indígena foi comparada a composição de uma cerâmica artesanal recente.

Os resultados deste estudo preliminar mostraram que eram utilizados na formação da argila indígena os componentes básicos da argila mineral, assim como os materiais antiplásticos, que são conhecidos pelos arqueólogos como sendo, entre outros, areia, lascas de conchas, fragmentos de cerâmicas quebrados, lascas de carvão vegetal e metal oxidado.

Estudos futuros utilizando a técnica de 252Cf-PDMS complementando a técnica de PIXE serão realizados para identificar uma assinatura na composição de cada grupo indígena na confecção de sua cerâmica.

ANEXO 2: Trabalhos apresentado no XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço, Minas Gerais, 7-11 de Maio de 2007.

2.1 Trabalho apresentado na forma de painel

PIXE APPLIED FOR VEGETABLES ANALYSIS

Ribeiro, F. C. A.¹; Lauria, D.²; Medeiros, G.²; Santos, M.²; Dias da Cunha, K.²; Lima, C.³; Ramos, J. L.; Barros Leite, C.V.³

¹Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN/CNEN)

²Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN) Av. Salvador Allende s/n, Rio de Janeiro, Brazil, CEP 22780-160.

Telephone 055-21-3411 8123

³Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO), Deprt. Física RJ, Brazil, CEP 22451-041.

Abstract

The food is the main way of metal incorporation by human beings. The chemical fertilizers, mainly the phosphate, may contain metals besides uranium and thorium. The aim of this work is to identify the elements present in vegetables and soils using PIXE (Particle Induced X rays Emission) technique in order to estimate the possible influence of agricultural techniques in the metal absorption by the vegetables. Vegetables have grown under different tillages. The soils and vegetables samples were analyzed by PIXE and by alpha spectrometry. The X rays spectra were obtained using a 2 MeV proton beam generated by a 4 MV Van de Graaff electrostatic accelerator at PUC-RIO. The X rays were detected using a Si-PIN detector. The X ray spectra were analyzed using an updated version of a custom designed software based on the stripping of a multi- elemental spectrum. A sequential analytical method was employed for radionuclide determination. In the rays X spectrum of vegetables (bean) samples were identified uranium beside K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu and Zn. For the culture of bean, the X rays spectra of samples of the subsistence handling, conventional and organic tillages, demonstrating that the vegetables (beans) cultivated by three processes show the same elemental mass composition however in different concentrations.

2.2 Trabalho apresentado na forma de painel

PIXE TECHNIQUE APPLIED TO CHARACTERIZE TUPINAMBÁ CERAMICS

Ramos, J. L.¹; Lima, C.¹; Barros Leite, C.V.¹; Magalhães, S. D.²; Medeiros, G.³; Dias da Cunha, K.³

¹Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO), Dept. Física RJ, Brazil, CEP 22451-041.

²Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Instituto de Física, Caixa Postal 68528, RJ, Brazil, CEP 21941-972

³Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN) Av. Salvador Allende s/n, Rio de Janeiro, Brazil, CEP 22780-160.
Telephone 055-21-3411 8123

Clay has been used to manufacture pottery since pre-historic times due to its excellent porosity, poor permeability and excellent refractory properties (melting point around 1500 - 1700°C). The aim of this study was to identify the elemental composition of the clay and pigments in archeological samples of Brazilian Tupinambá Indian pottery. This pottery has characteristic red and black line drawings made on a white basis. Four small fragments, belonging to a set which includes larger pieces, were collected by archeologists A. Buarque and M. Oliveira [1] in the site Abacateiro, located on the Paquetá Island (Guanabara Bay, state of Rio de Janeiro) and selected for this study. Very small samples of the clay and pigment materials were carefully taken using plastic tools. These samples were analyzed by in-vacuum PIXE (Particle Induced X ray Emission) technique using a 2 MeV proton beam generated by a 4 MV Van de Graaff electrostatic accelerator to identify their elemental compositions. Larger pieces of this set had been previously analyzed, only for pigment elemental composition, by external (or in-air) PIXE technique [1]. The X-Rays were detected by a Si-PIN detector, with a 0.2 mm - thick aluminum foil as an X-Ray absorber, and the spectra analyzed using an updated version of a custom-designed software based on the stripping of a multi-elemental spectrum. The clay samples show the presence of Ni, Zn, Mn, Cr, Ti, Sc and lower concentrations of Fe and Ca when compared with other samples. The elemental mass composition of the white basis shows the highest Ti concentration and also of Zr.

REFERENCES

1 - MAGALHÃES, S.D.; FARIA, N.V.C.; BUARQUE, A.; OLIVEIRA, M.D.G.B.-
Ciência Hoje, Rio de Janeiro - Brazil, 33 (2003) 65 - 67.