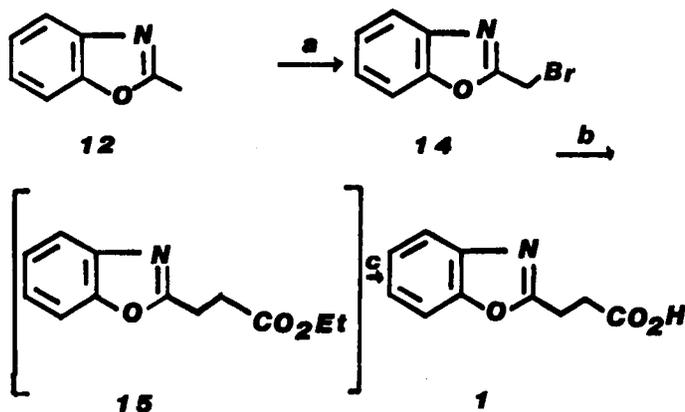


Efetivamente tem sido utilizado no laboratório a rota sintética descrita no esquema II para a preparação do ácido carboxílico 1, enquanto que aquela descrita no esquema I é utilizada para preparar-se o ácido  $\alpha,\beta$ -insaturado 2, substância de interesse potencial como agente anti-inflamatório<sup>19</sup>.

Finalmente ressalta-se a facilidade de execução de ambas vias sintéticas descritas, que permite obter-se os ácidos finais e derivados<sup>20</sup> em quantidades apreciáveis, utilizando-se reações simples de bons rendimentos com reagentes de fácil acesso. Os resultados de ensaios farmacológicos preliminares, realizados em camundongos, com o composto 1 atestam a existência de propriedades anti-inflamatórias para esta classe de ácidos aril-carboxílicos.

#### ESQUEMA II



#### ARTIGO

### ANÁLISE DE SOLOS POR MEIO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X NÃO-DISPERSIVA

C. Costa Dantas, H. da Silveira Dantas  
 Departamento de Energia Nuclear  
 Universidade Federal de Pernambuco  
 Recife, PE. 50.000 - BRASIL

L. Van't dack, R. Van Grieken  
 Departamento de Química  
 Universidade de Antwerp (U.I.A.)  
 B-2610 Wilrijk, BÉLGICA.

(Recebido 27/5/81)

#### INTRODUÇÃO

#### Princípios fundamentais da análise por meio de fluorescência dos raios-X.

A fluorescência de raio-X, ou simplesmente XRF (X-ray Fluorescence), embora sofrendo de sérios efeitos da matriz em

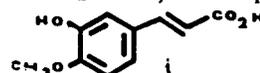
#### Agradecimentos:

Somos gratos ao CNPq e CEEG-UFRJ pelo apoio financeiro. Agradecemos ao CNPq (M.S.C.) e CAPES (R.T.M.) pela concessão de bolsas de estudos. Os autores agradecem ao Dr. Antonio J. Lapa (Escola Paulista de Medicina) pelos ensaios farmacológicos preliminares e ao Prof. Paulo Roberto R. Costa (NPPN-UFRJ) pelos valiosos comentários.

#### Bibliografia e Notas:

- 1<sup>a</sup>) Parte 2 da série: "Síntese de Potenciais Agentes Anti-inflamatórios", parte 1: E. J. Barreiro, R. R. Costa, P. R. V. R. Barros e R. T. de Mello, An. Acad. Bras. Ciências, no prelo.
- 2) Extraído em parte da Tese de Mestrado de RTM, IQ e NPPN-UFRJ em preparação.
- 3) Para uma recente revisão veja: Y. H. Chang, Ann. Repts. Med. Chem., 11, 138 (1976).
- 4) S. H. Ferreira e J. R. Vane, Ann. Rev. Pharmacol., 14, 57 (1974).
- 5) F. A. Kuehl Jr., J. L. Humes; R. W. Egan, G. C. Beveridge e C. G. van Armand, Nature 265, 170 (1977).
- 6) S. Moncada, S. Bunting, K. Mullane, P. Thorogood e J. R. Vane, Prostaglandins, 13, 611 (1977).
- 7) P. Gund e T. Y. Shen, J. Med. Chem., 20, 1146 (1977).
- 8) T. Y. Shen, U. S. Patent 3, 161, 654 (1974); Chem. Abstr., 64, 17555 (1966).
- 9) D. Evans, D. W. Dunwell e T. A. Hicks, Australian 506, 085 (13 dez. 1979); Chem. Abstr., 92, 169251 (1980).
- 10) T. Diperti, A. Vittoria e F. L. Pasini, Arzneim-Forsch 29, 104 (1979).
- 11) K. Niewiadomski e M. Rzewnski, Polish J. Chem., 52, 1805 (1978).
- 12) G. Linani e R. Spano, Arzneim-Forsch, 23, 100 (1973).
- 13) A. Arsault, E. LeBel e A. Lussier, J. Clin. Pharmacol., 16, 473 (1976).
- 14) Para uma revisão sobre PG veja: E. J. Barreiro, Química Nova, 99 (1979).
- 15) C. H. Cashim, W. Dawson e E. A. Kitchen, J. Pharm. Pharmacol., 29 330 (1977).
- 16) B. H. Migdalof, Ann. Repts. Med. Chem., 13, 196 (1978).
- 17) G. J. Vangiessen e D. G. Kaiser, J. Pharm. Sci., 64, 798 (1973).
- 18) R. Bentley "Molecular Asymmetry in Biology", vol. 1, cap. 6, Academic Press, 1969.
- 19) W. Theilacker, J. Prakt. Chem., 153, 54 (1939); Chem. Abstr., 33, 6307 (1939).
- 20) J. E. McMurry, W. A. Andrus e J. H. Musser, Synth. Comm., 8, 53 (1978).

O Ácido iso-féruico (i) possui propriedades anti-inflamatórias: citado por L. A. Mitscher e A. Al-Shamma, Ann. Repts. Med. Chem., 15, 255 (1980).



20) Tratando-se o ácido 2 por cloreto de tionila, em seguida por morfolina obtém-se a amida correspondente que pode ser considerada como uma pró-droga anti-inflamatória (cf. compostos 3, 8 e 9 do Quadro I).

alguns casos, apresenta diversas características que são ideais para análises técnicas de rotina. A princípio, todos os elementos do Na até U podem ser determinados em concentrações de uns poucos ppm até 100% e a sensibilidade não varia irregularmente com o número atômico. Para altos níveis de concentração uma reprodutibilidade de 0,1% é alcançável em certos casos. O método é inerentemente não destrutivo, em princípio aplicável a amostras sólidas, líquidas e gasosas e, frequentemente, não requer uma preparação complicada.

Ainda que os princípios fundamentais da XRF sejam conhecidos desde o princípio do século<sup>1</sup>, suas vantagens só foram reconhecidas depois de 1950, porque antes não existia um interesse tão grande em análise multielementar, e a tecnologia instrumental não era ainda suficientemente sofisticada.

### Tipos de excitação da XRF.

A excitação do raio-X característico pode ser realizada de diversas maneiras.

Excitação por meio de fluxo de elétrons foi aplicado no princípio e recentemente este modo de excitação está sendo revivida na moderna "Electron Probe Microanalysers". É aplicável a microamostras mas a excitação por elétrons produz um background importante, devido ao Bremsstrahlung, o qual reduz a sensibilidade. Excitação com partículas pesadas carregadas, de um acelerador, oferece sensibilidade de  $10^{-12}$  g ou menor<sup>2</sup>, mas é claro que não existe disponibilidade de aceleradores em muitos laboratórios que trabalham em análise de rotina. Excitação por meio de fótons está sendo usada ainda predominantemente e já percorreu diferentes estágios. Inicialmente tubos de raios-X foram usados para gerar espectro de Bremsstrahlung.

Depois foram utilizados isótopos que emitem raios-X ou raios- $\gamma$  de baixa energia: eles geralmente oferecem sensibilidade menos vantajosa, tem uma vida limitada e apresentam alguns problemas de radioproteção, mas não requerem corrente elétrica nem sistema de resfriamento, são estáveis e compactos. Finalmente os tubos de raios-X equipados com jogo de fluorescentes secundários foram propostos. Eles permitem uma excitação de raio-X praticamente monocromático, reduzem consideravelmente o espalhamento do "background" e permitem obter mais eficiente excitação pela escolha do mais adequado alvo-fluorescente-secundário. Tubos de raio-X com fluorescentes secundários são, por diversas razões, particularmente atrativos para a detecção do tipo energia-dispersiva como será discutido abaixo.

### Tipos de detecção da XRF.

Originalmente a detecção do raio-X característico foi do tipo de comprimento de onda dispersivo: o fluxo de raio-X fluorescente é induzido, colimado e sofre difração num cristal ou pseudocristal. Os diferentes fluxos de raio-X segundo a lei de Bragg são difratados em ângulos diferentes de acordo com seu comprimento de onda. A detecção é feita por meio de cintilação ou detectores proporcionais. Espectrômetros convencionais de raio-X podem ser do tipo sequencial ou simultâneo.

Os parâmetros instrumentais podem agora ser controlados por um computador, e a unidade de tratamento de dados é incluída com o espectrômetro.

Durante os últimos 10 anos o interesse pela XRF cresceu tremendamente, e isto, é ainda devido à crescente necessidade de análises multielementar (parcialmente devido à preocupação com o meio ambiente) e o desenvolvimento recente da capacidade de detecção para XRF. De fato depois que Bowman *et alii*<sup>3</sup> reconheceu que detectores semicondutores para radiação- $\gamma$  alcançaram um nível de resolução capaz de distinguir raios-X de elementos vizinhos, uma forma completamente nova de XRF tornou-se mais e mais conhecida nos últimos anos: a chamada XRF não-dispersiva ou XRF de energia dispersiva ou espectrometria de energia de raio-X.

Como é ilustrado na Fig. 1, na XRF não-dispersiva o feixe total de raio-X característico depois de colimado incide sobre um detector Si(Li) o qual produz um pulso proporcional a energia do fóton incidente. O espectro resultante é acumulado e ao fim do tempo de contagem, todos os raios-X foram medidos "simultaneamente" sem varredura mecânica de um pico para outro. Como fonte de excitação na XRF de energia dispersiva, se aplicam radioisótopos ou partículas carregadas ou mais comumente tubos de raios-X e com fluorescentes secundários (como mostra a Fig. 1), é preferida. XRF de energia dispersiva tem indubitavelmente algumas limitações inerentes. A resolução da energia é uma ordem de magnitude menos vantajosa do que para um, do tipo comprimento de onda dispersivo com espectrômetro de cristal. Por isso, ocorre muitas vezes superposição de picos necessitando de computador para avaliação do espectro. Particularmente para elementos de número atômico baixo, a sensibilidade é mais baixa e a precisão atingível é, estatisticamente limitada. No entanto, as vantagens da XRF de energia dispersiva são numerosas. Como em poucas outras técnicas, a XRF oferece a capacidade de análise quantitativa quase imediata. O detector e o sistema eletrônico são bastante insensíveis às variações de temperatura. A XRF de energia dispersiva tem um caráter inerentemente multielementar e acima de tudo é uma técnica de análise relativamente barata.

No presente trabalho, a XRF de energia dispersiva com excitação de fluorescente secundário foi utilizada para análise de solos e amostras geológicas.

### Efeitos de matriz na XRF.

Na absorção do raio-X pela amostra ocorre que o feixe de raio-X primário penetra, só até uma determinada profundidade, enquanto produz um feixe de raio-X secundário que será normalmente menos penetrante do que o feixe primário. A maior ou menor penetração de raio-X depende da sua energia e do coeficiente de absorção do material. Este coeficiente é proporcional ao coeficiente de absorção de cada elemento e da sua percentagem na composição da amostra.

Ocorrem também efeitos de amplificação, isto é, quando os raios-X fluorescentes de um elemento maior são capazes de excitações adicionais do elemento que está sendo analisado.

Métodos alternativos têm sido propostos para superar estes efeitos entre elementos, mas a maior parte conduz a obtenção de sensibilidades menos favoráveis e exige trabalho adicional.

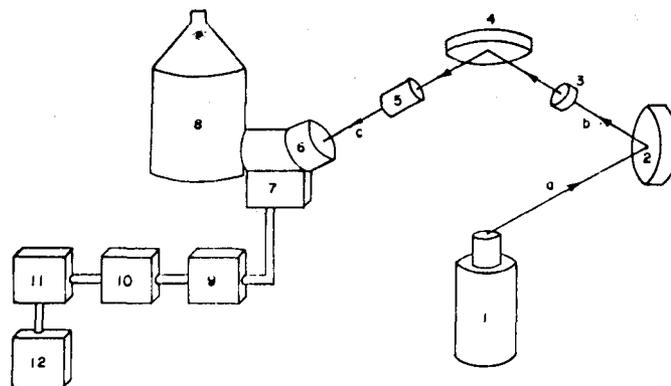


Fig. 1 - Esquema de equipamento da fluorescência de Raio-X não dispersiva. 1. Tubo de Raio-X; 2. Alvo secundário; 3. Filtro; 4. Amostra; 5. Colimador; 6. Detector Si(Li); 7. Preamplificador; 8. Dewar com nitrogênio líquido; 9. Amplificador linear; 10. Discriminador de pulsos (pile - up rejector); 11. Analisador multicanal; 12. Saída de dados; a. Espectro de raio-X policromático, b. Radiação-X monocromática, c. Raio-X característico da amostra.

Um método de diluição é muitas vezes usado no qual é produzida uma fusão homogênea com uma matriz de número atômico baixo<sup>4</sup> — a fim de reduzir a absorção, efeitos de amplificação e de tamanho de partícula — isto naturalmente às custas de uma sensibilidade menos favorável.

São conhecidos ainda como métodos alternativos a amostra é finamente pulverizada comprimida em pastilha e para cada tipo de amostra é requerido uma pastilha padrão; complexas aproximações numéricas são aplicadas para correção dos efeitos de matrix; padrões internos são adicionados ou o espalhamento da radiação primária na amostra é usada como padrão interno ainda com o propósito de corrigir os efeitos de matrix.

O último método foi sugerido primeiro por Andermann e Kemp<sup>5</sup>, que mostraram que, para uma concentração dada de um elemento traço, a razão da intensidade de uma linha de análise para a intensidade do background adjacente permanece relativamente constante, em XRF tipo dispersivo, para amostras de diferente coeficiente de massa de absorção. Kalmann e Heller<sup>6</sup> mostraram que este método é particularmente adequado para a determinação de traços de metal pesado em rochas e solos. O método usando XRF de energia dispersiva para amostras geológicas espessas foi apresentado por Giaque *et alii*<sup>7</sup> e se baseou parcialmente numa linha de raciocínio similar.

Além dos efeitos entre elementos, a intensidade, característica e concentração na XRF do material geológico depende também do tamanho e composição das partículas individuais. É sabido entretanto que a redução pela trituração da dimensão das partículas até o intervalo de micrômetro eliminará estes efeitos.

Trabalho realizado na preparação de amostras conseguiu provar que a trituração de material geológico, incluindo o solo, pode seguramente ser feito em um moinho do tipo "Mc Crone micronizing Mill" em ágata, o qual não introduz contaminação séria dos elementos traços metálicos.

#### Técnica de filme fino.

O método de filme fino de XRF consiste no uso de amostras as quais são relativamente finas, comparadas à profundidade de penetração do raio-X característico. Os efeitos de amplificação podem então ser desprezados nesta técnica. Para amostras de densidade homogênea  $\beta D$  (em  $\text{g.cm}^{-2}$ ), o fator de absorção,  $t$ , é dado por:

$$t = XD/[1 - \exp(-XD)] \quad (1)$$

onde  $X = \mu_1 \cos\Theta_1 + \mu_2 \cos\Theta_2$ ;  $\mu_1$  e  $\mu_2$  são coeficientes de atenuação (em  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) para a radiação característica e excitante, respectivamente;  $\Theta_1$  e  $\Theta_2$  são os ângulos de emergência do feixe característico e ângulo de incidência do feixe excitante, respectivamente.

Certamente, quando uma amostra mais leve for analisada o efeito de absorção é menos importante, a incerteza sobre o fator  $\mu$  terá menor influência no resultado final e a simplicidade e a exatidão da análise serão melhores.

O limite de detecção, também varia em função da espessura da amostra, é comumente definido em XRF pelo valor de três vezes a raiz quadrada do *background*.

Na fluorescência secundária da XRF de energia dispersiva a detecção incompleta do feixe excitante constitui a principal contribuição do *background*. Porque sendo a radiação excitante mais penetrante, aumentando-se a espessura da amostra — o *background* vai crescer mais rapidamente que a linha analítica causando um acréscimo no limite de detecção correspondente.

Segundo os cálculos com amostras de solos típicos, o limite de detecção é mínimo para espessuras de aproximadamente  $12.5 \text{ mg.cm}^{-2}$  para um elemento médio como o ferro. Neste Trabalho a espessura das amostras foi usualmente limitada para ca.  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$ . Os fatores de absorção  $t$ , foram somente 1,91, 1,40, 1,15, 1,09 e 1,03 para K, Ti, Fe, Zn e Rb, respectivamente, em amostras de solo típico, contra 8,0, 4,0, 1,97, 1,55 e 1,18 respectivamente; para amostras de  $12,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ ; e 225, 110, 42,8, 23,6 e 9,2 respectivamente para amostras de espessura típica ( $350 \text{ mg.cm}^{-2}$ ). Enquanto que uma incerteza de 20% no valor de  $\mu$  será quase completamente refletida nos resultados finais quando se utiliza um alvo espesso — no caso de um alvo com  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$ , resultou incertezas de só 8,9, 5,3, 2,3, 1,5 e 0,5% para K, Ti, Fe, Zn e Rb respectivamente.

A amostra de  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$  comparada a um alvo espesso vai apresentar um limite de detecção mais baixo para elementos mais leves do que o ferro (p. ex., por um fator de 3 para K e 2 para Ti), mas, mais alto para elementos mais pesados (p. ex., por um fator de 1,6 para Zn e 4,3 para Rb).

Os alvos finos ou de espessura intermediária são vantajosos porque, menos material é necessário para a análise e porque os efeitos de amplificação são usualmente desprezíveis e ainda são menos críticas as correções devidas a absorção.

Price e Angell<sup>9</sup> demonstraram que a XRF de comprimento de onda dispersivo poderia ser bem aplicado para rocha pulverizada sendo as amostras preparadas como filmes finos.

O principal problema da técnica de XRF de filme fino é exatamente a preparação de alvos adequados, isto é, filmes de metais ou de compostos. Na XRF de energia dispersiva a eficiência da excitação-deteção usualmente varia significativamente de ponto para ponto no plano de amostra<sup>10</sup> e filmes homogêneos de metais são usados para fins de calibração. Deverá ser usado, então, amostras de espessuras homogênea ou aplicar-se um método que permita o cálculo do "peso efetivo" da amostra para a excitação-deteção em cada ponto da amostra. Neste trabalho, foi utilizado o último procedimento.

## EXPERIMENTAL

### Equipamento

A unidade de fluorescência de raio-X consistiu de um gerador Kristalloflex Siemens de alta voltagem, um subsistema Kevez 0810 com um tubo de tungstênio, um jogo de fluorescentes secundários e filtros permutáveis, trocador de amostras automático com 16 posições, um detector Si(Li) conectado a um analisador 4096-canais e um gravador magnético para avaliação *off-line* por computador.

### Preparação das amostras

Foram pulverizadas amostras de solos (ca. 1g) com 7 ml de água bidistilada em um moinho (Mc Crone Micronizing Mill) de ágata durante um minuto ou manualmente em cadinho. Fotografias microscópicas mostraram que o tamanho das partículas fica inferior a  $10 \mu\text{m}$  no primeiro caso. A suspensão obtida com o moinho foi agitada vigorosamente para fazê-la tão homogênea quanto possível; foi então retirada uma fração de 0,5 ml e colocada sobre um filme Mylar ( $< 4 \mu\text{m}$  de espessura; Somar Laboratories, New York), colado um anel de teflon e ajustado ao trocador de amostras. A área do alvo dentro do anel de teflon era  $12,6 \text{ cm}^2$ . Com evaporação cuidadosa a  $80^\circ\text{C}$  se obteve um alvo de ca.  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$  de material de solo. A homogeneidade dos alvos ficou definida por um fator de correção que será no máximo igual a 2.

### Medida de XRF e análise do espectro.

A amostra preparada como está descrita acima foi medida durante 1000-3000s utilizando-se um fluorescente secundário de molibdênio e filtro.

O espectro de raio-X foi avaliado por um programa de computador baseado no ajuste não linear de mínimos quadrados<sup>11</sup>. O espectro da amostra de solo (veja por exemplo a Fig. 2) é usualmente muito complexo e exige um programa de análise igualmente complexo. As intensidades dos raios-X foram convertidas em quantidades ( $\text{mg.cm}^{-2}$ ) dos elementos correspondentes por meio de padrões, filmes finos homogêneos foram calculados para a eficiência da excitação-deteção em cada ponto.

O "peso efetivo por unidade de área" pesado exatamente do mesmo modo que a eficiência da excitação-deteção em cada ponto, é uma técnica recentemente desenvolvida por Van Espen *et alii*<sup>12</sup>. Este método é baseado no fato de que a intensidade do espalhamento incoerente e a razão do espalhamento coerente para incoerente, varia levemente com o número atômico médio da amostra. Depois da calibração com amostras de composição conhecida, o cálculo da razão espalhamentos coerente-incoerente conduz ao número atômico médio da amostra e a relação entre a intensidade específica do espalhamento incoerente e o número atômico pode ser usado para computar o peso efetivo da amostra.

A contribuição ao peso específico efetivo da amostra e a intensidade do espalhamento nos elementos de  $Z > 20$  são calculados separadamente das suas intensidades de raio-X. A exatidão desta técnica de determinação do peso efetivo é de 5% para amostras geológicas<sup>12</sup>. As vantagens deste método são as seguintes: peso efetivo da amostra no feixe de raio-X (em  $\text{g.cm}^{-2}$ ), é pesado para a eficiência da excitação-deteção em cada ponto do mesmo modo que a quantidade do elemento (em  $\text{g.cm}^{-2}$ ) é pesado; então resultados relativos (em ppm) são independentes, dentro de certos limites, da distribuição do material da amostra no feixe e qualquer heterogeneidade na espessura da amostra pode imediatamente ser analisada.

### Resultados e Discussões.

Na Tabela 1 estão listados alguns resultados representativos de amostras de solos coletados no estado de Pernambuco no Nordeste do Brasil. Amostras  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  são avermelhadas de solos podzólicos de textura média extraídos da superfície e em diferentes profundidades, próximo a Goiana, na região úmida do litoral. Os elementos maiores K e Ca (também  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  como foi observado em outras medidas) em alguns elementos traços estão em concentrações muito baixas: manganês é quase deficiente na camada  $A_1$ . Amostras  $B_1 - B_4$  foram extraídas de uma região de montes e bastante seca, perto de Aliança e são solos vermelhos eutróficos. Os níveis de V, Mn, Ca, Zn e Ba, são relativamente altos e Pb,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  parecem ser as bases permutáveis dominantes. Amostras de solos  $C_1 - C_3$  foram coletadas próximo ao litoral de Barreiros. Nestes "podzolos" marrom-avermelhados com textura argilosa, os níveis para diversos traços de metais são relativamente altos como era de se esperar para tais solos.

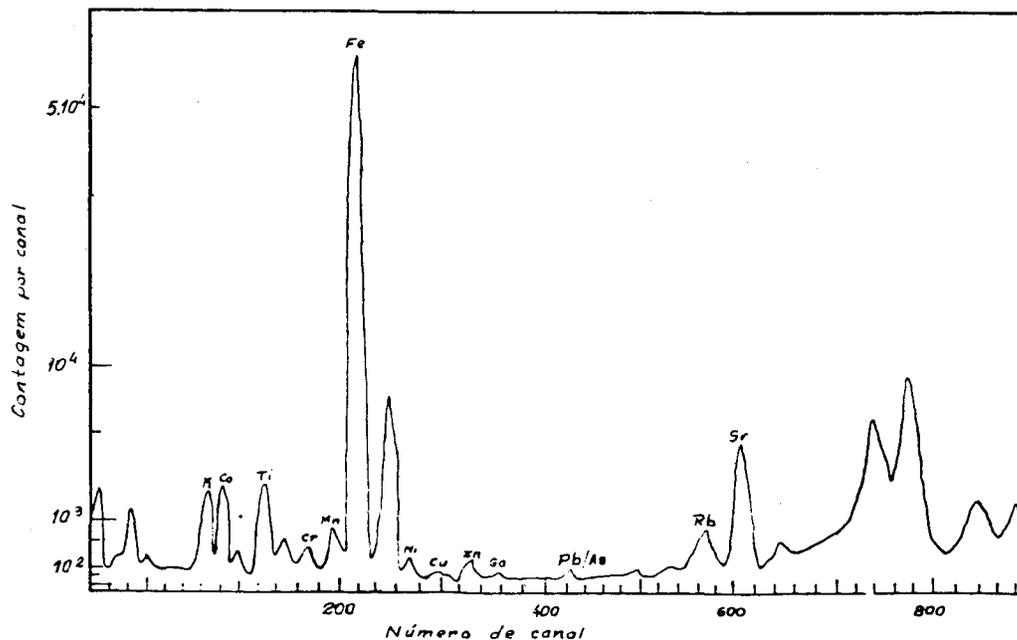


Fig. 2 - Espectro típico de uma amostra de solo.

Tabela 1 - Resultados típicos dos perfis do solo<sup>a</sup>.

Elemento	Concentração (ppm)									
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
K	278	303	347	9010	6040	7090	8090	5510	8470	4320
Ca	189	147	260	226	201	542	374	928	234	544
Ti	4400	5720	6820	5380	7200	7450	7600	11700	9070	7340
V	61	58	81	171	207	300	252	228	233	294
Cr	10	20	20	33	47	56	61	54	45	72
Mn	12	20	27	550	280	261	301	412	197	184
Fe	2710	4410	5510	37200	79000	70200	74300	26500	38300	59400
Ni	< 7	< 7	< 7	11	26	22	29	11	14	24
Cu	< 6	< 6	< 6	17	30	26	37	28	29	51
Zn	6.3	12	13	52	85	72	81	30	28	41
Ca	5.5	9.0	15	15	31	24	30	14	15	22
Rb	< 4	< 4	< 4	36	43	41	58	26	40	40
Sr	6.3	9.7	12	49	39	39	30	16	11	14
Ba	63	89	135	809	631	422	567	42	396	185
Pb	3.7	12	11	26	56	41	47	16	15	25
Th	< 10	10	< 10	10	12	12	10	< 10	19	12

<sup>a</sup>A, B e C referem-se a três amostras de diferentes sítios (Ver texto).  
1-4 correspondem a profundidades crescentes.

Uma interpretação detalhada destes e de mais 130 amostras coletadas no estado de Pernambuco e analisadas pelo método aqui descrito será publicado dentro em breve.

A exatidão e a precisão do método foram determinados pela análise de padrões internacionais de solos e rochas. Para cada padrão eram preparados seis alvos; a espessura efetiva da amostra oscilou de 0,9 a 2,3 mg.cm<sup>-2</sup>. Na Tabela 2 os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com os valores preferidos para os padrões<sup>13/14</sup>. Como uma medida de precisão global, é dado também o desvio padrão de cada análise. A concordância entre estes resultados parece ser bastante satisfatória, não há desvio sistemático. Algumas aberrações como p. ex., os resultados de cobre em baixas concentrações podem ser atribuídos a incertezas na análise dos espectros e na estatística das contagens.

Um teste adicional para a precisão da análise de 33 amostras de solo foi ainda realizado pela análise colorimétrica de Cu e Zn. Os resultados para Cu e Zn variaram dos resultados obtidos com XRF só para concentrações abaixo de 100 ppm. A análise por meio da regressão linear apresentou uma concordância satisfatória apesar das baixas concentrações:

$$(\text{ppm de Zn})_{\text{XRF}} = (-4 + 7 \text{ ppm}) + (1,11 + 0,15) (\text{ppm de Zn})_{\text{col. e}}$$

$$(\text{ppm de Cu})_{\text{XRF}} = (8 + 5 \text{ ppm}) - (0,87 + 0,09) (\text{ppm de Cu})_{\text{col. e}}$$

A precisão global pode ser avaliada pelos dados da Tabela 2. O coeficiente de variação médio em todos os padrões (exceto o NIM-P) para os elementos com alta intensidade de raio-X (K, Ca, Ti, Mn, Fe, An e Sr) é 4,6%.

Foi realizada uma análise de variância envolvendo 20 resultados de análises de padrões por meio de XRF.

Análise dos Padrões: Os resultados estão em ppm com o desvio padrão entre parênteses e são a média de 6 análises (17 para o IAEA solo-5). Para cada padrão foi utilizado um esquema de tríplice medida para cada alvo, três alvos eram preparados com a suspensão de cada amostra e tríplice amostragem para a suspensão de cada padrão foi também realizada. A análise da variância incluiu só os resultados que estavam pelo menos 10 vezes acima do limite de detecção (para excluir a contribuição da estatística de contagem) e foi derivado de picos de raio-X livres de interferência (para excluir maiores incertezas na análise do espectro) e com uma correção para absorção abaixo de 30% (para excluir maiores dúvidas no efeito da matrix).

Foram tiradas as seguintes conclusões:

a. O coeficiente médio de variação para medidas repetidas num intervalo de confiança 1,2 - 2,4% com 0,95 de probabilidade.

b. O coeficiente médio combinado de variação para preparações repetidas de alvos para cada amostra de suspensão e para cada medida de fluorescência de raio-X é 2,3% (intervalo de confiança 1,5 - 3,1%). Com um nível de probabilidade de 0,95 a incerteza não é significativamente maior do que a incerteza que é devida unicamente as medidas.

Assim pipetando-se parte de uma amostra de suspensão sobre um carregador (mylar) para preparar uma amostra fina não adiciona uma incerteza significativa.

TABELA 2 -- Análise de amostras de referência padrão. Os resultados dados no ppm com desvio padrão em parênteses, são as médias de seis análises (17 por IAEA Solo-5).

Elemento	Espécie											
	IAEA Solo-5 (Solo)		GSJ-JB-1 (basalto)		GRP6-GA (granito)		NIM-L (lujaurito)		NIM-N (norita)		NIM-P (piroxenita)	
	Dado <sup>a</sup>	Encontrado	Dado	Encontrado	Dado	Encontrado	Dado	Encontrado	Dado	Encontrado	Dado	Encontrado
K	18600±1500	16270(460)	11800	12900(660)	33500	33600(800)	46000	44500(1400)	2200	2360(370)	830	1060(510)
Ca	22000	23400(970)	65800	69600(3700)	17500	18000(500)	23600	22800(300)	82550	86000(3100)	19200	20200(1000)
Ti	4700	4890(400)	8030	8350(520)	2300	2080(70)	3060	2840(90)	1140	1270(60)	1200	1240(180)
V	151	196(32)	300	259(32)	36	44(24)	76	122(12)	225	244(8)	225	344(43)
Cr <sup>b</sup>	29±2.8	43(11)	417	515(47)	10	127(19)	20	476(12)	40	42(13)	22000	24100(1800)
Mn	852±37	830(26)	1240	1140(80)	700	650(25)	5500	5270(170)	1320	1310(60)	1630	1720(80)
Fe	44500±1900	43000(1000)	63000	60600(3560)	19800	20700(800)	68300	67000(3300)	62900	59300(2500)	86000	86200(5900)
Ni	13	20(2)	139	144(14)	7	83(6)	11	25(7)	78	124(6)	470	610(50)
Cu	77±4.7	93(7)	52	60(7)	14	28(6)	15	28(4)	13	20(4)	17	27(4)
Zn	368±8.2	390(26)	83	90(4)	75	68(4)	320	394(17)	80	61(4)	100	119(10)
Ga	18±1.6	18(1.9)	17	18(3)	16	16(2)	55	59(5)	19	19(4)	13	10(2)
As	94±7.5	87(6)	-	6(3)	-	5(2)	-	11(5)	-	< 4	-	< 8
Rb	138±7.4	126(5)	41	51(14)	175	169(2)	183	183(10)	9	7(2)	4	11(8)
Sr	330±	370(12)	438	488(22)	305	309(12)	4480	4480(180)	254	290(11)	40	36(10)
Y	21	28(2)	-	20(2)	18	19(3)	30	15(4)	7	6(2)	-	< 5
Ba	561±53	422(94)	400	535(80)	850	765(110)	448	290(100)	90	96(17)	56	220(110)
Ce	60	< 40	67	65(26)	-	< 35	240	220(60)	14	< 30	85	< 45
Pb	129±26	201(13)	14	< 8	-	34(15)	45	51(17)	< 10	< 7	< 10	< 10
Th	11±0.73	11(2.9)	9	< 8	15	13(5)	69	61(9)	0.5	< 7	1	< 9
U	3.0±0.51	< 6	1.8	< 7	-	< 6	13	< 10	0.5	< 7	0.5	< 9

<sup>a</sup> As incertezas são desvios nos padrões para todos os resultados de XRF apresentados.

<sup>b</sup> Os resultados de Cr estão sujeitos a alguma contaminação na pulverização.

c. O coeficiente médio total de variação para amostragem, para preparação de amostras e alvos e medida os raios-X é 5,2% (intervalo de confiança 2,4 - 7,1%). Isto é significativamente acima os 2,3% de incerteza na preparação de alvos e nas medidas. A diferença de 4,7% pode ser devido a heterogeneidades ao nível de 25 mg e amostragens não representativas do material dos padrões ou a contaminação na preparação das amostras.

Os limites de detecção foram definidos por valores iguais a 3 vezes a taxa de contagem do "background" assumindo-se que não existe interferência entre elementos.

Valores representativos: 150 ppm para K, 90 ppm para Ca, 30-10 ppm para Ti, V, Cr, Mn; 7-3 ppm para Fe, Ni, Cu, Zn, Ca, As, Rb, Sr, Y; e com a radiação-L 50-30 ppm para Ba, La, Ce e Ca -10 ppm para Hf, Pb, Th e U. Em espectro complexo com intersecções importantes entre as pias, o limite de detecção pode tornar-se menos favorável para alguns elementos.

#### BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup>C. G. Barkla, C. A. Sadler: *Phil. Mag.* 16: 550 (1908).
- <sup>2</sup>S. A. E. Johansson, T. B. Johansson: *Nucl. Instr. Methods* 137: 473 (1976).
- <sup>3</sup>H. H. Bowman, E. K. Hyde, S. G. Thompson, R. C. Jared: *Science*, 151: 562 (1966).
- <sup>4</sup>K. Norrish and J. T. Hutton, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33: 431 (1969).
- <sup>5</sup>G. Andermann and J. W. Kemp, *Anal. Chem.*, 30: 1306 (1958).
- <sup>6</sup>Z. H. Kalmann and L. Heller, *Anal. Chem.*, 34: 946 (1962).
- <sup>7</sup>R. D. Giauque, R. G. Garret and L. Y. Goda, *Anal. Chem.*, 49: 62 (1977).
- <sup>8</sup>R. Van Grieken, R. Van de Velde, H. Robberecht, *Anal. Chim. Acta.* 118: 137 (1980).
- <sup>9</sup>N. B. Price and G. R. Angell, *Anal. Chem.*, 40: 660 (1958).
- <sup>10</sup>J. Smits and R. Van Grieken, *Anal. Chim.*, 88: 97 (1977).
- <sup>11</sup>P. Van Espen, H. Nullens and F. Adams, *Nucl. Instr. Methods*, 142: 243 (1977).
- <sup>12</sup>P. Van Espen, L. Van't dack, F. Adams and R. Van Grieken, *Anal. Chem.*, 51: 961 (1979).
- <sup>13</sup>R. Dybczynski, A. Tugsavel and O. Suschny, Report on the intercomparison run Soil-5 for the determination fo trace elements in soil, Report IAEA/RL/46, January 1978.
- <sup>14</sup>F. J. Flanagan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 1189 (1973).

#### ARTIGO

##### RMN <sup>13</sup>C DE DITERPENOS COM ESQUELETO PIMARANO

Walmir S. Garcez, Anibal L. Pereira, Pedro P. S. Queiroz, Rosaly S. Silva,  
Ligia M. M. Valente, Edir M. Peixoto e Angelo C. Pinto

*Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Ciências da Saúde, Bloco H  
21941 - Ilha do Fundão - Rio de Janeiro - Brasil*

(Recebido em 04/06/1981)

#### I - INTRODUÇÃO

A espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13 (RMN <sup>13</sup>C) tem sido largamente empregada na Química de Produtos Naturais<sup>1-5</sup>, principalmente em elucidação estrutural e estudos biossintéticos<sup>6</sup>. O grande avanço na área de instrumentação, principalmente com a introdução da técnica de transformações de Fourier, permite a análise de pequenas quantidades de material e a obtenção de espectros com boa resolução, mesmo para substâncias com elevado número de átomos de carbono.

O espectro de RMN <sup>13</sup>C fornece as informações fundamentais sobre a estrutura das moléculas: número de carbonos e os respectivos graus de substituição e hibridação, grupos funcionais, etc. A elucidação de feições estruturais tem sido facilitada pela utilização de técnicas auxiliares, tais como: reagentes lantanídicos de deslocamento, marcação isotópica (principalmente deuteração) e efeito nuclear Overhauser<sup>7-9</sup>.

A análise comparativa dos dados de RMN <sup>13</sup>C de moléculas com pequenas variações estruturais tem levado à melhor compreensão dos fatores que afetam o deslocamento químico dos carbonos.

O objetivo deste trabalho é mostrar os efeitos causados pela introdução de alguns grupos substituintes e outras alterações estruturais no deslocamento químico dos carbonos, através da comparação de estruturas semelhantes.

#### II - DISCUSSÃO

As substâncias analisadas são diterpenos com esqueleto pimarano<sup>10</sup> (Fig. 1) isolados de plantas da família Velloziaceae<sup>11</sup>. A maioria das substâncias é inédita e tiveram suas estruturas elucidadas com base nos espectros de RMN <sup>13</sup>C, RMN <sup>1</sup>H, I.V., U.V. e massas (alta e baixa resolução). No entanto, apenas os dados de RMN <sup>13</sup>C serão discutidos neste artigo.