O LABORATÓRIO DE RADIOCARBONO DO CENA/USP NO PROGRAMA INTERNACIONAL DE INTERCOMPARAÇÃO LABORATORIAL DE RESULTADOS

Luiz C. R. Pessenda, Plínio B. de Camargo, Maria V. L. Cruz, Cláudio S. Lisi e Edwin P. E. Valencia
Seção de Radionuclídeos Naturais - CENA - USP - Caixa Postal 96 - CEP 13400 - Piracicaba - SP

Recebido em 14/9/92; cópia revisada em 10/11/92

The participation is described of the C-14 laboratory of CENA/USP in an international program, coordinated by the International Atomic Energy Agency (IAEA), for intercomparison of results from five new materials. The analyzed materials, methodologies used and the consensus of results obtained by the participating laboratories are described.

Keywords: C-14, radiocarbon.

I. INTRODUÇÃO

Durante a XIII Conferência Radiocarbônica Internacional, realizada em Dubrovinic em junho de 1988, diversos laboratórios expressaram a necessidade de materiais de referência de C-14 natural em adição ao padrão ácido oxálico da National Bureau of Standard (NBS).

Um encontro de peritos foi efetuado na Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) em Viena em fevereiro de 1989, onde formulou-se o Programa de Qualidade de Resultados para C-14.

Em setembro de 1989 realizou-se em Glasgow, Escócia, um Workshop Internacional sobre a intercomparação de resultados entre laboratórios de C-14, sendo discutida e aceita a proposta da AIEA para o preparo e distribuição de cinco novos materiais para a intercomparação.

Os materiais foram distribuídos entre 137 laboratórios do mundo todo, sendo estabelecido o dia 20 de fevereiro de 1991 como o último dia útil para a emissão dos resultados.

Dentre os laboratórios consultados, 69 enviaram seus resultados, sendo 38 deles representados por contadores de cintilação líquida, 25 por contadores proporcionais gasosos e 6 por aceleradores de partículas. Todos juntos reportaram 441 análises de C-14 a AIEA, sendo que 8 não permitiram a divulgação de seus resultados no relatório final.

Os resultados finais foram apresentados durante a XIV Conferência Radiocarbônica Internacional, realizada em Tucson, Arizona, no período de 20 a 25 de maio de 1991, destacando-se que os obtidos pelo laboratório de radiocarbono do CENA, único representante brasileiro, apresentaram-se concordantes com a maioria dos laboratórios participantes.

Além do estabelecimento de novos padrões, que serão a partir de agora distribuídos pela AIEA e utilizados pela comunidade radiocarbônica de todo o mundo, este programa também apresentou o objetivo de avaliação da qualidade analítica dos laboratórios. Aqueles que porventura não tiveram seus resultados em concordância com a maioria, deverão receber apoio técnico da AIEA dentro de novo programa de intercomparação.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

II.1. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS[1]

A) Mármore de Carrara (C-1)

Utilizou-se uma placa de mármore de Carrara de aproximadamente 300 kg de uma pedreira de Carcaraia, na localidade de Acquabianca, município de Gorfigliano, província de Lucca, Itália. A categoria do material foi descrita como "Marmo Bianco P.", contendo 100% de $CaCO_3$.

O mármore foi mecanicamente pulverizado e moído a uma fração de 1.6 a 5.0 mm por uma empresa denominada IMEG de Viareggio e enviado a AIEA, que distribuiu cerca de 100 g aos laboratórios.

B) Mármore Travertino (C-2)

Esta amostra representa um carbonato de água doce. Este material encontrava-se depositado sobre cascalhos de terraços baixos (modernos) em uma região da Bavaria, aproximadamente 50 km ao norte de Munique, Alemanha. O material encontrava-se coberto por cerca de 5m de depósitos glaciais e foi fornecido pelo Instituto de Hidrologia GSF, Neuherberg, e homogeneizado pela AIEA. O material bruto foi mecanicamente moído e misturado. Após a adição de água, a suspensão foi misturada novamente, ocorrendo a secagem e moagem até a obtenção de pó. Cerca de 100 g de amostra foram recebidos pelos laboratórios.

C) Celulose (C-3)

O material foi fornecido em pedaços largos e finos por uma fábrica de papel em Bergum, Holanda e importado da Suécia. Foi originalmente produzido em 1989 de uma safra de árvores de cerca de 40 anos. As árvores foram cortadas e submetidas ao processo químico de obtenção da celulose. No Centro de Pesquisas Isotópicas de Groningen, encontrava-se $1m^3$ do material, onde parte foi cortada em pequenos pedaços de 50 g, acondicionados em plásticos, enviados a AIEA e posteriormente distribuídos.

D) Madeira "Waikato Kauri" (C-4)

Originária de pântanos ao Norte da Nova Zelândia. Estas árvores cresceram naturalmente durante os últimos 40 a 50.000 anos e encontravam-se preservadas em turfeiras profundas. Hoje os troncos preservados destas árvores são de valor comercial para a indústria madeireira. A Universidade de Waikato, juntamente com a Universidade Nacional Australiana e o Centro de Pesquisa da Indústria do Papel da Nova Zelândia, colaboraram na preparação de uma amostra homogênea. Da amostra bruta de aproximadamente 70 kg, pedaços de madeira de 3 a 4 g foram submetidos a alta pressão de vapor e temperatura, transformando-se em uma polpa que foi comprimida e seca. Cada um dos laboratórios participantes recebeu aproximadamente 50 g de material.

E) Madeira "Two Creeks"(C-5)

Material proveniente de uma floresta fóssil denominada "Two Creeks", que encontra-se exposta na parte oriental de Wisconsin, Estados Unidos, próximo a margem ocidental do lago Michigan e que formou-se durante o intervalo mais quente próximo ao final da última glaciação. A madeira (Picea sp.) consiste de árvores de até 250 anos, análises baseadas na contagem de anéis.

Para atender ao programa de intercomparação de resultados, pesquisadores da Universidade do Arizona realizaram algumas viagens a "Two Creeks", de maneira a selecionar as amostras de interesse. Aproximadamente 100 kg de madeira úmida foram coletados de um único local, selecionado em função de sua melhor preservação. Para minimizar a atividade microbiológica, as amostras foram secas ao ar por 30 dias em um ambiente de baixa umidade. Amostras de cerca de 20 a 50 cm foram enviadas a AIEA para pulverização e homogeneização.

As amostras foram cortadas em pedaços menores (cerca de 5 cm de comprimento) e misturados. A moagem final e homogeneização foi efetuada em moinho a alta pressão de vapor e cerca de 50 g distribuídos aos laboratórios.

II.2. ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS[1]

Todos os materiais encontram-se no Laboratório de Hidrologia Isotópica da AIEA, armazenados adequadamente para garantir a preservação dos níveis de atividade de C-14.

As seguintes recomendações foram feitas para o armazenamento:

a) Mármore de Carrara (C-1), aproximadamente 70kg - armazenado em atmosfera inerte, em tambores selados hermeticamente.

b) Mármore Travertino (C-2), aproximadamente 70 kg - armazenado em atmosfera inerte, em tambores selados hermeticamente.

c) Celulose (C-3) - armazenada em sacos de polietileno, mantida em atmosfera seca em tambores ou caixas de papelão.

d) Madeira Waikato Kauri (C-4), aproximadamente 80 kg - armazenada em sacos de polietileno, mantida em atmosfera seca em tambores ou em caixas de papelão.

e) Madeira Two Creeks, aproximadamente 50 kg - seca a 85°C, armazenada em sacos de polietileno, mantida em tambores ou em caixas de papelão.

II.3. METODOLOGIAS

De maneira semelhante a maioria dos laboratórios participantes, o laboratório de radiocarbono do CENA efetuou um pré-tratamento químico das amostras de madeira. O tratamento consistiu na retirada de óleos, resinas, ácidos fúlvicos e húmicos com sucessivas extrações com ácido clorídrico 4% a 80°C durante no mínimo 2 horas, hidróxido de sódio a 4% a 80°C durante no mínimo 2 horas e finalmente com ácido clorídrico 4% durante 1 a 2 horas. As demais amostras dispensaram qualquer tratamento inicial.

Três técnicas analíticas utilizadas pelos laboratórios na determinação de C-14 natural das amostras foram: espectrometria de cintilação líquida de baixa radiação de fundo[2], contadores proporcionais gasosos - CPG[3] e aceleradores de partículas - AMS[3], também denominados, "accelerator mass spectrometry".

Na cintilação líquida, utilizada pelo laboratório do CENA, efetuou-se a síntese benzênica da amostra em um sistema de vácuo, que consiste na transformação do carbono residual da amostra inicialmente em CO_2, adicionando-se ácido clorídrico 50% as amostras inorgânicas e efetuando-se a combustão no caso das amostras orgânicas. Posteriormente transformou-se o CO_2 em carbeto de lítio e após em acetileno (C_2H_2), efetuando-se a trimerização até benzeno (C_6H_6) com auxílio de um catalisador de cromo-vanádio-alumina[2].

Sintetizou-se 27,5g do padrão C-1, 27,5 g do C-2, 15 g do C-3, 12 g do C-4 e 12 g do C-5 para a obtenção de no mínimo 3 ml de benzeno (equivalente a aproximadamente 3 g de carbono da amostra) necessários para a análise. Utilizando-se de frascos especiais de contagem de vidro com capacidade de 7ml, adicionou-se 0,5 ml de solução cintiladora a amostra, efetuando-se a detecção do C-14 em espectrômetro de cintilação líquida de baixa radiação de fundo Packard LS-1550[2].

O tempo de contagem foi de 3000 minutos e os cálculos com correções necessárias basearam-se em procedimentos matemáticos descritos[4].

Na técnica CPG, aproximadamente 1g de carbono das amostras é transformado em C_2H_2, utilizando-se idênticas reações químicas como na síntese benzênica efetuada no CENA. O gás purificado é analisado em contadores proporcionais gasosos[3], sendo o tempo de contagem variável desde 2000 a 3000 minutos.

A técnica AMS requer que o carbono da amostra, aproximadamente 300 μg, esteja na forma sólida. Os passos analíticos até a obtenção do CO_2 purificado são idênticos a cintilação líquida utilizada no CENA, ocorrendo posteriormente a transformação da amostra em grafite, cujos átomos de carbono são ionizados, acelerados e analisados em detector apropriado[3].

III. CRITÉRIO DE AVALIAÇÃO DOS DADOS

Para cada uma das amostras foram calculadas as médias dos resultados enviados, sendo posteriormente selecionados os valores que se encontravam dentro de um desvio padrão igual a 3σ[1].

Tabela 1. Resultados de consenso obtidos no programa de intercomparação laboratorial coordenado pela AIEA. Os valores apresentam-se em PCM (Porcentagem de Carbono Moderno) e em anos AP (Antes do Presente), sendo os desvios padrões de ± 1 σ.

AMOSTRAS	Nº ANÁLISES	CONSENSO PCM	CENA/USP PCM	CENA/USP ANOS AP
Mármore C-1 (ITÁLIA)	36	0,04 ± 0,27	0,10 ± 0,17	> 40000
Carbonato C-2 (ALEMANHA)	64	41,18 ± 0,45	41,39 ± 0,40	7090 ± 80
Celulose C-3 (HOLANDA)	49	129,46 ± 0,81	129,27 ± 0,88	> MODERNO
Madeira C-4 (N.ZELANDIA)	36	0,32 ± 0,23	0,58 ± 0,15	> 40000
Madeira C-5 (E. UNIDOS)	49	23,05 ± 0,22	23,88 ± 0,30	11550 ± 100

Inicialmente foram analisados 73 resultados para a amostra C-1, 92 para C-2, 84 para C-3, 79 para C-4 e 75 para C-5. Após alguns estágios de seleção, foram definidos 36 resultados para a amostra C-1, 64 para C-2, 49 para C-3, 36 para C-4 e 49 para C-5 (Tabela 1).

IV. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Apresentam-se na Tabela 1 os valores de consenso obtidos para as amostras de mármore de Carrara (C-1), carbonato Travertino (C-2), celulose (C-3), madeira Waikato Kauri (C-4) e madeira Two Creeks (C-5), e os obtidos pelo laboratório do CENA, cujos valores representam a média de três sínteses para cada amostra.

Levando-se em consideração os desvios padrões estabelecidos, observa-se que exceto a amostra C-5 onde o resultado obtido pelo laboratório do CENA apresentou-se cerca de 1.4% superior ao valor de consenso calculado, todos os outros resultados apresentaram-se concordantes.

Além dos resultados em porcentagem de carbono moderno (PCM), calculou-se também a idade radiocarbônica convencional em anos AP (Antes do Presente), verificando-se que as amostras C-1 e C-4 foram as mais antigas (> 40000 anos), vindo a seguir a C-5 (11550) e C-2(7090). O resultado da amostra C-3 apresentou-se superior a 100% (129%), o que significa que a atividade da amostra foi superior a atividade do padrão moderno de referência, ácido oxálico NBS. Neste caso reporta-se convencionalmente o resultado como > Moderno[5].

Uma avaliação preliminar dos resultados disponíveis das amostras C-2, C-3, C-5, baseados nos critérios de avaliação de resultados, indicou que as médias obtidas apresentaram-se consistentemente em acordo estatístico com os métodos analíticos utilizados (cintilação líquida, proporcional gasoso e acelerador de partículas)[1].

A amostra C-4 exibiu a maior variabilidade de resultados e foi a única onde os valores médios determinados pelas três técnicas não apresentaram-se em acordo. A razão para este desacordo não foi determinada e deverá ser analisada futuramente. Uma das causas prováveis é que as alíquotas de 50 g distribuídas não apresentavam exatamente a mesma constituição, apesar de todos os cuidados estabelecidos durante a homogeneização da mesma.

Determinou-se consensualmente que a amostra C-1, mármore de Carrara, deve ser considerada como amostra padrão de radiação de fundo (background), não apresentando qualquer atividade de C-14 mensurável. Qualquer atividade determinada portanto, caracterizou-se como contaminação durante a análise.

REFERÊNCIAS

1. Rozanski, K.: "Consultants Group Meeting on C-14 Reference Materials for Radiocarbon Laboratories", IAEA; Vienna (1991).
2. Pessenda, L. C. R.; Camargo, P. B.; *Química Nova*, (1991), **14**, 98.
3. Edwards, T. W. D.; "Short Course 3: Examples and Critiques of Quaternary Dating Methods", University of Waterloo, Waterloo; Canadá (1990).
4. Gupta, K. S.; Polach, H. A.; "Radiocarbon Dating Practices at Australian National University", ANU; Canberra (1985).
5. Stuiver, M.; Polach, H. A.; *Radiocarbon*, (1977), **19**, 355.

Publicação financiada pela FAPESP