

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS À DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS

Figueiredo, A.M.G.⁽¹⁾; Fávoro, D.I.T.⁽¹⁾; Wasserman, J.C.⁽²⁾

⁽¹⁾IPEN-CNEN/SP - Caixa Postal 11049 - CEP 05422-970 - SÃO PAULO, SP.

⁽²⁾ Depto. de Geoquímica - UFF - Outeiro de São João Batista s/no, CEP 24020-007 - Niterói- RJ.

RESUMO

No presente trabalho, foi verificada a aplicabilidade da técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental para a determinação dos metais pesados Hg, As, Sb, Cr e Zn, em sedimentos aquáticos. A precisão e exatidão do método foram verificadas pela análise do material de referência Buffalo River Sediment (NIST). O método foi aplicado à análise de sedimentos do estuário do rio São João de Meriti, no sistema da Baía de Guanabara, e os resultados obtidos para mercúrio foram comparados a valores anteriores para a região estudada.

INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, a poluição de sistemas aquáticos com metais pesados, provenientes de resíduos industriais e outras atividades do mundo moderno, tem causado uma modificação no ciclo geoquímico natural desses elementos, aumentando sua dispersão no meio ambiente. A poluição de metais pesados merece especial atenção devido à sua alta toxicidade e persistência em ecossistemas aquáticos. O estudo da contaminação de áreas costeiras, principalmente estuários de regiões tropicais, tem despertado grande interesse, devido ao seu alto grau de degradação e ao pequeno conhecimento dessas áreas.[1].

A análise de sedimentos tem sido largamente utilizada para avaliar a qualidade de sistemas aquáticos em relação ao teor de metais pesados [2]. A análise de mercúrio, em sedimentos de áreas costais, foi utilizada com sucesso por vários pesquisadores [3]. Esse elemento é classificado como altamente tóxico devido à sua facilidade em se transformar em sua forma orgânica mais tóxica, o metilmercúrio.[4].

A necessidade de métodos analíticos sensíveis e exatos para a determinação de metais pesados em sedimentos, onde se encontram presentes em concentrações quase sempre da ordem de partes por bilhão, assume portanto importância fundamental, destacando-se como uma das técnicas analíticas utilizadas a análise por ativação com nêutrons, devido a seus baixos limites de detecção e alta exatidão [5].

O objetivo do presente trabalho foi verificar a aplicabilidade do método de análise por ativação com nêutrons instrumental, utilizando o reator IEA-R1 do IPEN, para a análise dos elementos Hg, As, Sb, Cr, e Zn em sedimentos aquáticos, estabelecendo parâmetros como radioisótopos utilizados, melhores energias dos raios gama para a análise e tempos de irradiação e contagem. A precisão, exatidão e limites de detecção do método foram determinados por meio da análise do material de referência Buffalo River Sediment (NIST-2704), que possui valores certificados para todos os elementos analisados.

O método foi aplicado à análise de amostras de sedimentos do estuário do rio São João de Meriti, no sistema da Baía de Guanabara, e os resultados para mercúrio foram comparados a alguns valores já obtidos para a região estudada [6]

PARTE EXPERIMENTAL

Descrição das amostras. Foram analisadas amostras coletadas no rio São João de Meriti, no sistema da Baía de Guanabara. O rio São João de Meriti, localizado na parte norte da Baía de Guanabara, é uma de suas principais fontes de poluentes. Cerca de 53 indústrias estão instaladas em sua bacia e não há plantas de tratamentos para efluentes domésticos na área, que são lançados diretamente no rio e seus afluentes. Foram analisadas três amostras coletadas no rio São João de Meriti, sendo duas delas da foz do rio, uma superficial (4SJ) e uma coletada entre 36-38 cm de profundidade (V23), e a outra coletada ao longo do rio (6SJ), conforme descrito em [6].

Preparação dos padrões. Como padrões, foram utilizados o padrão geológico de referência JB-1 (USGS), que não sofreu nenhum tratamento prévio, e também soluções de concentração conhecida dos elementos Hg, Sb, Cr e Zn, preparadas a partir de reagentes de pureza espectroscópica. Os reagentes utilizados, o modo de dissolução e as concentrações das soluções obtidas estão na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de Preparação das Soluções Padrão

ELEMENTO	REAGENTE	DISSOLUÇÃO COM	CONCENTRAÇÃO
Cr	Cr metálico	HF, H ₂ SO ₄ c/ aquecimento	9,7 mg/mL
Hg	HgO	HNO ₃ diluído a frio	28,7 µg/mL
Sb	Sb metálico	HNO ₃ , HF concentrados	61,7 µg/mL
Zn	Zn metálico	HNO ₃ diluído	13,9 mg/mL

Preparação das amostras e padrões para irradiação. Das soluções preparadas, tomaram-se 50 microlitros, que foram pipetados em pedaços de papel de filtro Whatman de cerca de 1cm², que foram acondicionados em envelopes de polietileno, previamente limpos com ácido nítrico diluído. No caso do padrão de mercúrio, tomou-se a precaução de pipetar sobre o papel de filtro uma solução diluída de tioacetamida, para evitar a volatilização do mercúrio durante a irradiação. Das amostras e dos materiais de referência, tomaram-se cerca de 100 mg em envelopes de polietileno idênticos aos utilizados para os padrões.

Irradiação e Contagem. Amostras, materiais de referência e padrões foram irradiados no reator IEA-R1 do IPEN por 8 horas, em um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de 10¹² n.cm⁻².s⁻¹.

As medidas da atividade gama induzida foram realizadas em dois sistemas de espectrometria gama, a saber:

-detector de Ge hiperpuro ENERTEC, acoplado a um analisador multicanal ORTEC, modelo 7450, e eletrônica associada, com resolução de 2,4 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co .

-detector de Ge hiperpuro ORTEC GEM 20190, ligado a um microcomputador IBM PS/2, contendo uma placa ACE 8K ORTEC e eletrônica associada.

Foram realizadas duas séries de contagem, uma cerca de 5 dias após a irradiação, quando foram determinados os elementos As, Sb e Hg, e outra cerca de 15 dias após a irradiação, para a determinação de Zn e Cr. Os tempos de contagem foram da ordem de 2 horas na primeira série e de 10 horas na segunda série. Os radioisótopos utilizados na análise e suas características nucleares se encontram na Tabela 2.

Tabela 2- Características nucleares dos radioisótopos utilizados

Elemento	Radioisótopo Formado	Energia (keV)	Meia-Vida
As	^{76}As	559	26,32h
Hg	^{197}Hg	77	64,1h
	^{203}Hg	279	46,6d
Sb	^{122}Sb	564	2,72d
Cr	^{51}Cr	320	27,7d
Zn	^{65}Zn	1115	243,7d

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para o padrão de referência Buffalo River Sediment, correspondentes a uma média de 4 determinações, estão na Tabela 3, assim como os valores certificados para a concentração dos elementos analisados, e os limites de detecção nas condições da análise. Pode-se observar que os resultados obtidos foram concordantes com os valores recomendados, com erros relativos variando de 0 a 9%, e desvio entre as réplicas inferiores a 8%, demonstrando a exatidão e precisão do método.

Na Tabela 4, encontram-se os resultados obtidos para as amostras, e os valores obtidos previamente para o mercúrio por Barrocas et al [6], pelo método de espectrometria de absorção atômica, após digestão ácida. Os resultados para Hg confirmaram os valores obtidos por Barrocas et al [6] e se encontram acima dos níveis de concentração considerados como normais para sedimentos aquáticos [4].

Pela Tabela 4, pode-se dizer que o método apresenta boas possibilidades para análise de As, Cr, Zn e, principalmente Hg, em sedimentos, com limites de detecção adequados, podendo ser muito útil na compreensão da geoquímica e partição desses metais pesados em ecossistemas costais, visando o controle de poluição ambiental.

Tabela 3 Resultados Obtidos na Análise do Material de Referência Buffalo River Sediment (NIST 2704) por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (ppm)

Elemento	Este trabalho	Valor certificado[7]	Desvio Padrão Relativo (%)	Erro Relativo (%)	Limites de Detecção (ng/g)
As*	25±2	23,4±0,8	8,0	6,8	20
Cr	135±1	135±5	0,7	0	80
Hg	1,44±0,09	1,47±0,07	6,3	2,0	30
Sb	3,87±0,02	3,79±0,15	0,5	2,1	57
Zn	476±5	438±12	1,1	8,7	300

* calculado em relação ao padrão geológico JB-1.

Tabela 4 Resultados das Análises de Sedimentos do Estuário do Rio São João de Meriti por Ativação Neutrônica (ppm).

Amostra	As	Cr	Sb	Zn	Hg	Hg[6]
V-23	4,3±0,4	397±8	1,43±0,09	791±4	27±2	26,1
4SJ	0,76±0,04	29,3±0,4	0,44±0,01	177±12	7,1±0,4	11,1
6SJ	3,9±0,4	171±5	2,13±0,08	848±4	3,1±0,2	2,9

REFERENCIAS

- [1] BARROCAS,P.R.; WASSERMAN,J.C. The mercury in Guanabara bay: a historical summary. In: **Proceedings of the International Symposium on Perspectives for Environmental Geochemistry in Tropical Countries**. (Niterói, RJ, Brazil, Nov 29-Dec 3, 1993). Niterói, Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica, 1993, p.454-460.
- [2] PRESLEY,B.J.; TREFRY,J.H.; SHOKES,R.F. Heavy metal input to Mississippi delta sediments. **Water, Air, and Soil Pollution**, 13:481-494. 1980.
- [3] BALDI,F.;DÁMATO,M.L. Mercury pollution in Marine Sediments Cores Near Cinnabar Deposits and a Chlor-Alkali Plant. **Sci. Total Environ.** 57: 111-120,1986.
- [4] MOORE,J.W.; RAMAMOORTHY,S. **Heavy Metals in Natural Waters**. Springer Verlag, 1984, 265p.
- [5] JAMES,W.D.; BOOTHE,P.N. Ocean-sediment analysis by neutron activation. **J. Radioanal. and Nucl. Chem., Articles**, 123(1): 295-308, 1988.
- [6] BARROCAS,P.R.; WASSERMAN, J.C.; JENNERJAHN, T. PIVETTA,F. Geochemistry of mercury in sediments of São João do Meriti in Guanabara Bay System. In: **Proceedings of the International Symposium on Perspectives for Environmental Geochemistry in Tropical Countries**. (Niterói, RJ, Brazil, Nov 29-Dec 3, 1993). Niterói, Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica, 1993, p. 143-147.
- [7] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY, **Certificate of Analysis Standard Reference Material 2704 Buffalo River Sediment**, 1990.

ABSTRACT

In this paper, the application of instrumental neutron activation analysis for the determination of heavy metals like Hg, As, Sb, Cr and Zn in aquatic sediments was verified. Analysis of the reference material Buffalo River Sediment (NIST) showed the accuracy and precision of the method. The method was applied to sediments of São João de Meriti estuary, in Guanabara bay system, and results obtained for Hg were compared to previous values obtained for this region.