

AValiação DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS K, Mn, Na, Ti E V EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO RIO TIETÊ, PELA TÉCNICA DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

TAPPIZ, Bruno; BONETTO, Nelson Cesar Fernando

brunotappiz2@gmail.com

Faculdades Oswaldo Cruz

Resumo: O rio Tietê possui quase seis mil quilômetros quadrados de área, sendo economicamente o mais importante rio do estado do São Paulo e de praticamente todo o sudeste brasileiro, considerado também um dos rios mais poluídos do mundo, devido à ação antrópica, oriunda dos mais diversos tipos de efluentes, que incluem despejo de esgoto doméstico, industrial e agrícola, em grande parte sem o devido tratamento. Toda informação sobre esse rio é de extremo interesse à coletividade, e a objetivação do presente trabalho foi a avaliação da concentração de elementos de meia vida curta de sedimentos superficiais do rio Tietê pela técnica de Análise por Ativação Neutrônica.

Palavras-chave: Análise por ativação neutrônica, Meia vida curta, Rio Tietê, Sedimento superficial

Abstract: The Tietê River has almost six thousand square kilometers of area; it is economically the most important river in the State of São Paulo and practically all Brazilian southeast, it's also considered one of the most polluted rivers in the world due to human actions, derived from various types of wastewater, including domestic, industrial and agricultural dump, largely without proper treatment. In this way, all information about this river is the extreme interest for the collectivity, and it was the objectification of the present work, assess mass fraction of the short half-life elements of surface sediments from Tietê river by Neutron Activation Analysis.

Keywords: Neutron activation analyses. Short half-life, Tietê River, Surface sediment

1 INTRODUÇÃO

O rio Tietê drena uma área composta por seis sub-bacias hidrográficas possuindo 5.775 quilômetros quadrados. É extremamente importante para o desenvolvimento do estado de São Paulo e também considerado o mais importante rio do sudeste brasileiro (FÁVARO et al, 2014).

Devido ao rápido crescimento de São Paulo, é natural que o rio começasse a ser influenciado por diversos tipos de efluentes, desde doméstico sem o devido tratamento, industriais com contaminação térmica e resíduos inerente dessas atividades, até agrícolas contendo pesticidas em geral. O resultado desse somatório de despejo é um rio com qualidade de água e sedimento impactada.

Os metais pesados estão entre os principais poluentes originários dessas atividades antrópicas, sendo que a determinação desses tem sido utilizado para um melhor entendimento

das cargas críticas e grau de toxicidade desses metais em função das influências antrópicas em bacias de drenagem, principalmente relacionados ao despejo dos diferentes tipos de efluentes (MORTATTI et al, 2010; FÁVARO et al, 2014).

O desenvolvimento econômico e a melhora dos padrões de vida da sociedade levam ao aumento a utilização de novas tecnologias, que incluem materiais e técnicas amparados por substâncias químicas. Os produtos químicos desempenham importante papel em setores como a da agricultura e indústria e têm contribuído significativamente para a melhoria do padrão de vida em todo o mundo. Entretanto, a utilização dessas novas tecnologias está associada à contínua liberação de substâncias como por exemplo: metais pesados, compostos orgânicos voláteis solúveis, sólidos suspensos, corantes, compostos nitrogenados e fosforados no ar, água e solo (BAIRD, 2011).

1.1 Definição de sedimento e a importância de sua análise

Sedimento é uma das matrizes mais complexas do ecossistema aquático, sendo responsável pelo transporte, liberação e acumulação dos compostos tóxicos e nutrientes. Assim, sedimento pode ser definido como a camada de material particulado encontrado no fundo dos corpos de água natural. Desta forma, o sedimento pode representar uma fonte potencial de contaminação para o meio aquático, comprometendo a biota e a população que utiliza suas águas para abastecimento (QUINAGLIA, 2006).

Os metais pesados são fixados nos sedimentos por três vias principais: adsorção, complexação e precipitação (BAIRD, 2011).

Nos estudos e gestão relacionados à recursos hídricos, a análise da qualidade do sedimento é essencial, pois é a fase principal de armazenamento e transformação dos poluentes emitidos por atividades humanas, podendo ser um meio absorvente ou fonte de contaminantes, dependendo de fatores físicos, químicos e biológicos (SALOMONS et al, 1987; SANTISCHI et al, 1990, BAUDO & MUNTAU, 1990).

2 METODOLOGIA

A disponibilidade tanto de isótopos naturais quanto artificiais torna possível o desenvolvimento de métodos analíticos que são ao mesmo tempo sensíveis e específicos. Esses procedimentos caracterizam-se, em geral, pela exatidão e larga aplicabilidade; além disso, alguns deles minimizam ou eliminam a necessidade de separações químicas que são requeridas em outros métodos. O método radioquímico de Análise por Ativação Neutrônica (AAN) possui atividade induzida por radiação com partículas adequadas, mais comumente nêutrons térmicos (IAEA 1990, SKOOG et al, 2002).

A AAN é um dos métodos mais importantes dentre os disponíveis para a análise de traços. A sua principal vantagem é a capacidade de determinação de muitos elementos com alta sensibilidade sendo possível a sua determinação em níveis de porcentagem até nanogramas por grama com exatidão e precisão. Além disso é uma técnica não destrutiva, que preenche dois requisitos básicos: a especificidade, que é a habilidade de correlacionar diretamente e de forma não ambígua o sinal emitido com o elemento procurado, e a seletividade, que vem a ser a possibilidade de medir o elemento em questão na presença de outros elementos químicos que emitem sinais de mesma natureza (LARIZZATTI, 2002).

Na AAN comparativa a amostra é irradiada juntamente com um padrão de composição o mais similar possível, nas mesmas condições. Após a irradiação, a amostra e padrão são medidas no mesmo detector de Germânio (Ge) hiperpuro, acoplados à analisadores multicanais e a microcomputadores (Figura 1), que permitem que a concentração desconhecida possa ser diretamente calculada a partir das taxas de contagens da amostra e do padrão, conhecendo-se a massa do padrão e da amostra (LARIZZATTI, 2002).

Na análise por ativação neutrônica curta, a amostra vai até o reator nuclear por meio de um sistema pneumático e lá permanece por pequenos períodos de tempo, formando então apenas radioisótopos de meia vida curta.

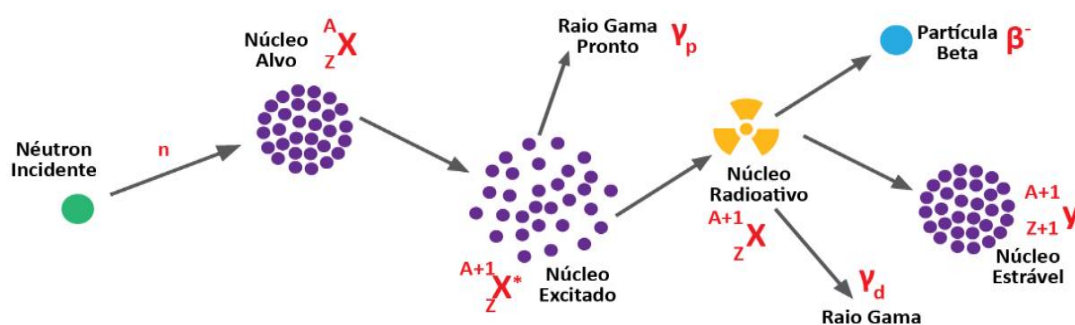
Figura 1 Detector de Ge hiperpuro acoplado à analisadores multicanais e a um microcomputador.



Fonte: Larizzatti, 2002.

A AAN é um método para determinação qualitativa e quantitativa de elementos baseados na medida da radiação característica de radionuclídeos estáveis (Figura 2) formados diretamente ou indiretamente pela irradiação com nêutrons no material (sendo essa a fonte mais adequada; podendo acontecer também por outros meios, como por exemplo fótons de alta energia). As principais características do método são: baixo limite de detecção para cerca de 30 a 40 elementos químicos dependendo das condições operadas, independência significativa da matriz, possibilidade de análise não destrutiva, uso de separação raquioquímica para solucionar interferências no espectro complexo de raios gamas e capacidade inerente para se obter altos níveis de precisão comparada à outras técnicas analíticas de elementos traço (LARIZZATTI, 2002).

Figura 2 Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo.



2.1 Cálculo do Z-Score

Para controle de qualidade dos resultados obtidos pela técnica de AAN, tem sido bastante utilizado o critério de Z-score (BODE, 1996). O cálculo da diferença padronizada ou valor de Z de um resultado é dado pela Equação 1:

$$Z_i = C_i - C_{ref,i} / (\sigma_i^2 + \sigma_{ref,i}^2)^{1/2} \quad (1)$$

Onde:

C_i = concentração do elemento i na análise do material de referência (MR)

$C_{ref,i}$ = valor certificado de concentração ou consenso do elemento i

σ_i = incerteza da concentração do elemento i na análise do MR

$\sigma_{ref,i}$ = incerteza do valor de consenso certificado para o elemento i

No caso da técnica de AAN, o uso do valor de Z para a provação dos resultados considera $|Z| < 3$; obtendo valores nesse intervalo, os resultados individuais das amostras controle, no caso os materiais de referência que estão sendo analisados, devem estar dentro de 99% do intervalo de confiança do valor esperado.

3 ÁREA DE ESTUDO

O projeto teve por objetivo avaliar a concentração dos metais possíveis de determinação por análise por ativação neutrônica curta (K, Mn, Na, Ti e V) presentes nos primeiros 20 centímetros de profundidade de sedimento superficial do rio Tietê, desde sua nascente no município de Salesópolis até a cidade de Porto Feliz. Segue a legenda dos pontos analisados:

- T1 – Reservatório Usina Parque Salesópolis (1A – entrada, 1B – meio e 1C – fim do reservatório)
- T2 – Reservatório Edgar de Souza (1A – entrada, 1B – meio e 1C – fim do reservatório)
- T3 – Reservatório Pirapora do Bom Jesus (1A – entrada, 1B – meio e 1C – fim do reservatório)
- T4 – Salto de Itú
- T5 – entre Salto de Itú e Porto Feliz
- T6 – Entre Salto de Itú e Porto Feliz (12 quilômetro ‘km’ abaixo do T5)
- T7 – Porto Feliz
- T8 – Entre Porto Feliz e Tietê
- T9 - entre Porto Feliz e Tietê (12 km abaixo do T8)
- T10 - entre Porto Feliz e Tietê (12 km abaixo do T9)
- T11 - Tietê

Tendo-se o primeiro ponto na nascente do rio Tietê e o segundo após o término do município de São Paulo, é possível caracterizar a ação antrópica desta metrópole para com o rio. Optou-se também pela análise de metais em sedimentos por essa apresentar uma

caracterização temporal, uma vez que os metais se depositam nos sedimentos e em camadas, em função da análise de águas, que possuem resultados mais pontuais, caracterizando a qualidade desse corpo d'água em um curto período de tempo, devido a vulnerabilidade de mudanças que esse sistema pode sofrer.

3.1 Coleta de amostragem

Para a amostragem de sedimentos, as coletas foram feitas em embarcação próprias (de alumínio) motorizada e adaptada com coletor do tipo Van Veen, (draga com alto poderio de penetração, utilizado para análise de sedimentos superficiais de corpos d'água) cedido pela empresa DIGIMED Ind. e Comércio. Após a coleta, as amostras de sedimento de superfície foram armazenadas em frascos de polipropileno previamente descontaminados e mantidos sob refrigeração até a chegada ao laboratório.

3.2 Preparação das amostras de sedimento

As amostras de cada ponto foram peneiradas com peneira de aço inoxidável e malha de nylon® com 2 milímetros de abertura, da Granulest, para retirada do material não inerente ao sedimento nas amostras.

As amostras de sedimento restantes (cerca de 100 a 200 gramas dependendo do local da amostragem) foram condicionadas separadamente em bandejas de plásticos e secas a 40°C em estufa de circulação mecânica até massa constante. Em seguida, foram maceradas em almofariz com auxílio de pistilo (ambos de ágata) e novamente peneiradas em peneiras de aço inoxidável com malha de nylon® de 115 mesh de abertura, também da Granulest. Após este procedimento, a fração total dos sedimentos (<115 mesh) estava pronta para análise.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para as amostras de sedimento analisadas por análise por ativação neutrônica, foram irradiados juntos materiais de referência de matrizes mais próximas possíveis, Lake Sediment 1 (SL-1) e BEN basalto, corroborando a escolha, esses ainda possuíam os metais de interesse nas análises efetuadas no presente trabalho. Para medir a qualidade das análises pelo método usado, avaliou-se a precisão e exatidão utilizando o critério de Z-score. Foram obtidos os resultados apresentados nas Figuras 3 e 4:

Figura 3 Resultados obtidos de Z-score para o material de referência BEN basalto, analisado por AAN.

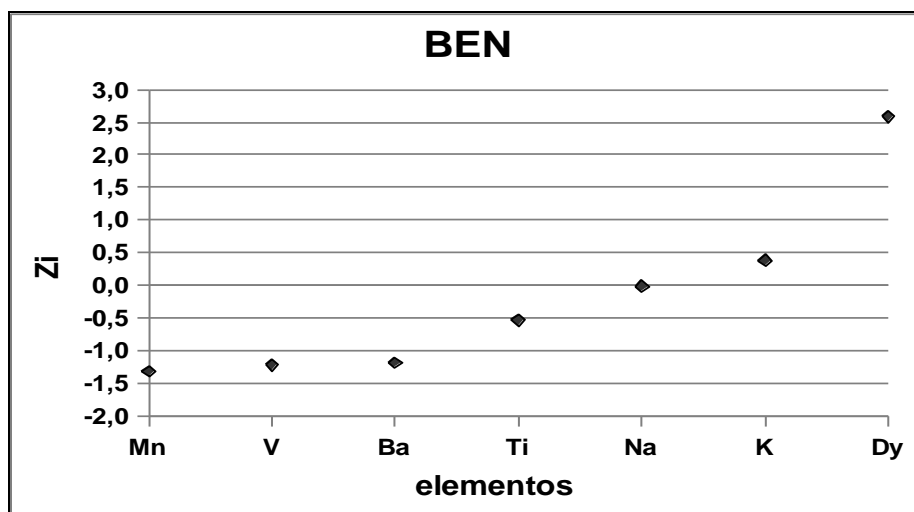
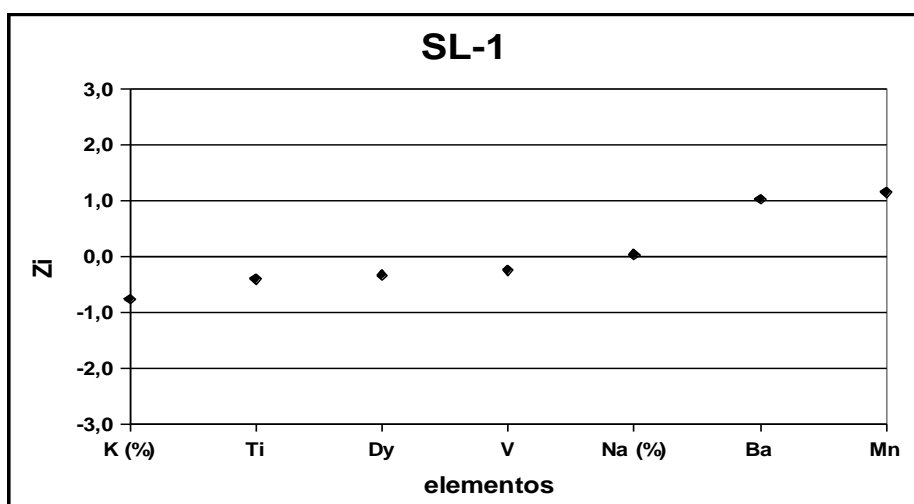


Figura 4 Resultados obtidos de Z-score para o material de referência SL-1, pela técnica de AAN.



Conforme apresentado nas Figuras 3 e 4, os valores de Z-score variaram de aproximadamente [-1,3; + 2,6] para os materiais de referência analisados, estando ambos em $|Z| < 3$. Isso demonstra que o resultado individual da amostra controle, sendo o material de referência analisado, esteve dentro de 99% do intervalo de confiança, comprovando assim, uma boa exatidão e precisão das análises por ativação neutrônica, para os elementos determinados nas amostras de sedimento e ambos os materiais de referência.

4.1 Cálculo do limite de detecção e quantificação pela técnica AAN

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) apresentados na Tabela 1, da técnica de AAN foram calculados tendo os dados dos materiais de referência SL-1 e BEN basalto, utilizados como padrões nas irradiações curtas realizadas.

Tabela 1 Valores de LD e LQ para elementos determinados por AAN.

Elementos	LD		LQ	
	Basalto	SL-1	Basalto	SL-1
K	171	188	512	565
Na	5	4,9	15	14,7
Ti	131	87	393	262
V	1,8	0,9	5,3	2,8
Mn	0,1	0,12	0,31	0,35

Os limites de detecção (LD), apresentado na Equação 2, representa a mais baixa concentração da amostra em ensaios que pode ser detectada, com certo limite de confiabilidade, utilizado um determinado procedimento experimental (Vieira, 2011).

$$LD = \left(\frac{3}{T_{vivo}} \cdot \sqrt{BG} \right) \cdot \frac{VC \cdot ma}{A} \quad (2)$$

Onde “BG” é o valor de contagem do background no fotopico do elemento de interesse no material de referência, “Tvivo” é o tempo vivo, que é igual ao tempo da contagem, “VC” é o valor da concentração no material de referência certificado, “ma” é a massa da amostra e “A” é a atividade do elemento de interesse.

Também se calculou o limite de quantificação como definido na Equação 3 que é o valor mínimo quantificável, com certo limite de confiabilidade dado pelo limite de quantificação (Vieira, 2011).

$$LQ = 3 LD \quad (3)$$

4.2 Resultados das análises das amostras de sedimento por análise por ativação neutrônica

Na determinação da concentração dos elementos K, Mn, Na, Ti e V, utilizando-se AAN-curta, foram obtidos os seguintes valores em microgramas por quilograma apresentados nas Figuras 5, 6 e 7 por faixa de concentração.

Figura 5 Concentração de Ti e Na, determinados por AAN curta, em sedimentos superficiais do rio Tietê.

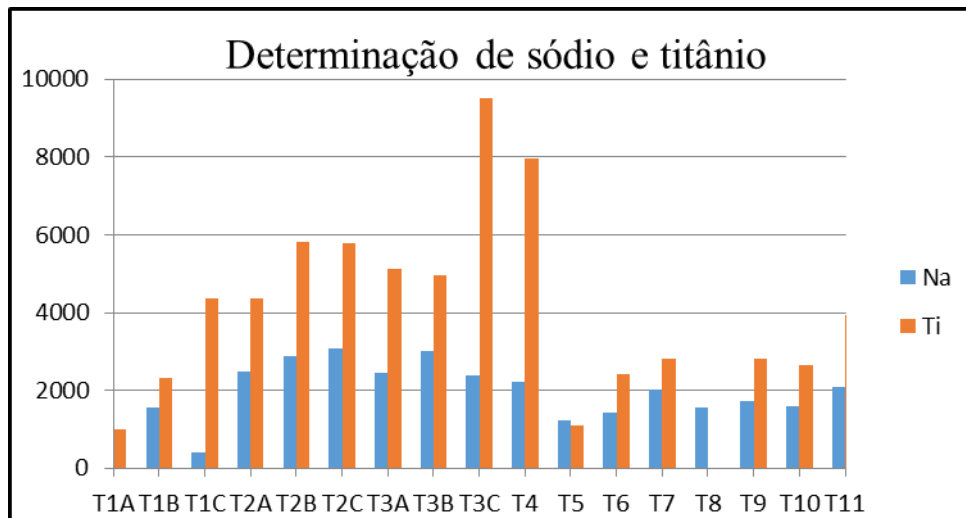


Figura 6 Concentração de Mn e V determinados por AAN curta, em sedimentos superficiais do rio Tietê.

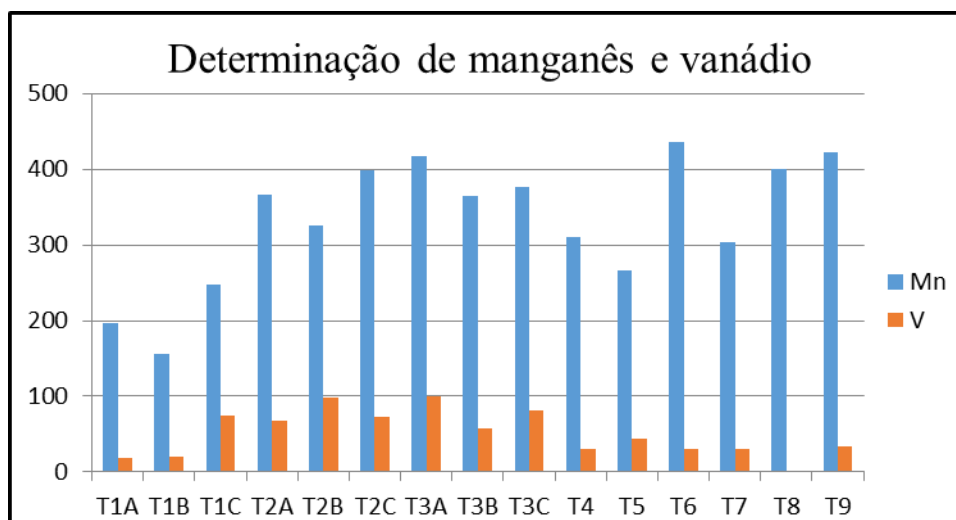
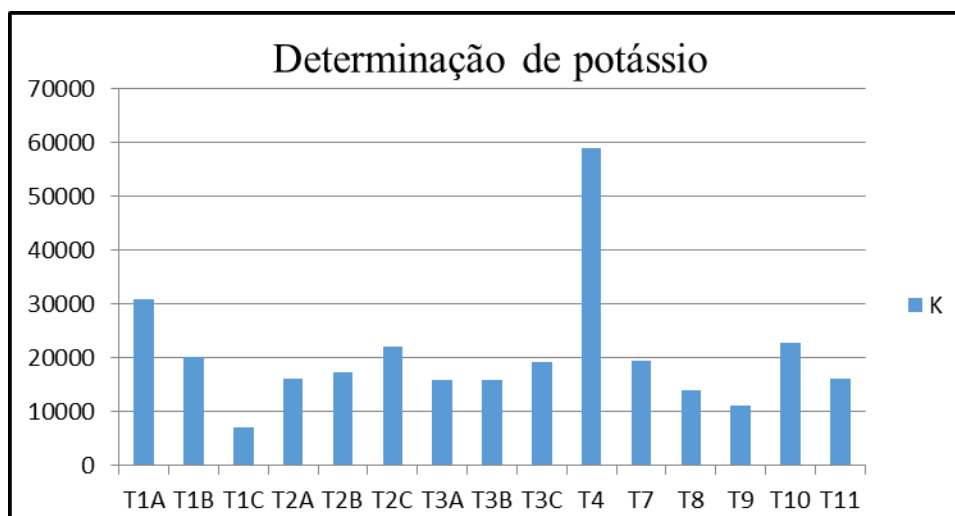


Figura 7 Concentração do elemento K, determinado por AAN-curta, em sedimentos superficiais do rio Tietê.



5 CONCLUSÕES

Por meio dos valores obtidos de Z-score, a metodologia de AAN apresenta boa exatidão e precisão para os elementos determinados nas amostras de sedimento.

A nascente apresentou, em todos os pontos, concentração inferior em relação aos demais pontos amostrados, com exceção do potássio.

Uma possível explicação para o alto teor de potássio no ponto de amostragem na nascente do rio Tietê - T1 (Reservatório Parque Salesópolis), pode ser atribuída à algumas características da região; como o fato de apresentar intensas atividades agrícolas e ser ambiente de represa, contendo alto conteúdo de matéria orgânica, devido a intensa presença de vegetação em seu interior. O comportamento do elemento em questão foi confirmado pela análise, da mesma amostra, pela técnica de fluorescência de raios X (FRX), publicada no artigo de Rocha et al.

Os pontos T2 (Reservatório Edgar de Souza) e T3 (Reservatório Pirapora do Bom Jesus) comprovam a influência antrópica de despejo de efluente doméstico, agrícola e industrial, apresentando maiores valores de concentração para os metais de vida curta (Na, Mn, Ti e V).

O metal manganês apresentou valores de concentração elevados em todos os pontos de amostragem quando comparado aos de sua nascente: T1 (Reservatório Parque Salesópolis).

Os pontos T3 (Reservatório Pirapora do Bom Jesus) e T4 (Salto de Itú) apresentam valores de concentração de titânio e potássio demasiadamente alta e diferentes dos demais pontos determinados, o que corrobora com a influência antrópica sobre o rio Tietê.

Mesmo se tratando de um rio extremamente importante para a economia e bem-estar da população de São Paulo, uma das maiores megalópoles do mundo, com toda legislação vigente, esforços do estado para seu tratamento e educação ambiental da população, o rio Tietê continua sendo um dos rios mais poluídos do mundo, sobretudo no trecho do município de São Paulo.

Agradecimentos: Ao CNPq pela bolsa concedida no período de bolsa, à Doutora Déborah Inês Teixeira Fávaro por todos os ensinamentos, oportunidade e confiança a mim creditados,

à banca examinadora de meu TCC composta pelos profs. Gilson Alves Quinaglia, Lilian Suzuki e Éder Gonçalves; esse último que me orientou desde o início do ano de 2015 em meu projeto, o amadurecendo e me apoiando. Gostaria ainda de agradecer à minha família, a Panificadora Santos Dummont e a Tatyane.

REFERÊNCIAS

BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Química Ambiental**. 4ª edição. Porto Alegre: Bookman. p.844-2011.

BAUDO, Renato; MUNTAU, Herbert. **Lesser known in-place pollutants and diffuse source problems. Sediments chemistry and toxicity for in-place pollutants**. s.l: Lewis Publishers. p.1-14-1990

BODE, PETER. **Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory** Netherlands: s.ed pg.147-1996.

FAVARO, Déborah Inês Teixeira., ALEGRE, Gabriel. Fonseca., BORRELY, Sueli. Ivone., VUKAN, W., VIEIRA, A.S., OLIVEIRA, Sonia. Maria. Oliveira. **Metal, major and trace element assessment of Tietê river sediments, São Paulo, Brazil**. V. 299. S.I: J. Radioanal. Nucl. Chem. p.797-805-2014.

QUINÁGLIA, Gilson. Alves. **Caracterização dos Níveis Basais de Concentração de Metais nos Sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista**. Tese (Doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006

IAEA, Internacional Atomic Energy Agency. **Collection and preparation of bottom sediment samples for analyses of radionuclides and trace elements** s.n.t. 2003

LARIZZATTI, Flávio. Eduardo. **Determinação de metais pesados e outros elementos de interesse por ativação neutrônica, em amostras de sedimentos da Laguna Mar Chiquita (Córdoba – Argentina)**. Tese de mestrado. IPEN-2001.

MORTATTI, Jefferson. et al. **Heavy Metal Distribution in the Bottom Sediments along Tietê River Basin**. V. 10, n.2. São Paulo: *Geol. USP, Ser. Cient*, São Paulo. p.3-11- 2010.

ROCHA, F. R.; SILVA, Paulo. Cardoso.; CASTRO, Lucas, Martins., BORDON, I. C. C. L.; OVILEIRA, S. M. B.; FÁVARO, Déborah. Inês. Teixeira. **NAA and FRX technique bottom sediment assessment for major and trace element. Tietê River, São Paulo State, Brazil**. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 306, pg. 655-665, 2015.

SALOMONS, Wim; N. M. ROOIJ; H. KERDIJK; J. BRIL. **Sediments as a source for contaminants? Hydrobiologia.** V.149. S.I: S.ed. p.13-30-1987.

SANTISCHI, Peter.; HOHENER, Patrick.; BERNOIT, Gaboury.; BRINK Marilyn. Buchholtz-ten. **Chemical processes at the sediment-water interface. Marine Chemistry.** V.30. s.I: s.eD. p. 269-315-1990.

SKOOG, Douglas. A.; HOLLER, James. F.; WEST, Donald. M.; CROUNCH, Stanley. R. **Fundamentos de química analítica.** Porto Alegre. Editora Bookman. 2002.

VIEIRA, André, Santos. **Avaliação da concentração de Cd, Cu, K, Mn, Mg, Na, Pb, Ti e V em amostras de sedimento da região do Complexo-Estuarino-Lagunar de Cananéia/Iguape – com ênfase à influência do Vale Grande.** 2011.