

USO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS PARA A DETERMINAÇÃO DE AS, CO, CR, FE E ZN EM SOLOS PARA AVALIAÇÃO AMBIENTAL DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO

A.M.G. Figueiredo¹, S. P. Camargo¹, E.C. Ruby², Modesto, R.P.², Quinaglia, G.A.², Lemos, M.M.G²

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo, SP; anamaria@ipen.br

² CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Setor de Qualidade de Solo e Vegetação, Av. Prof. Frederico Hermann Jr, 345, CEP 05459-900, São Paulo, SP, Brasil; maral@cetesbnet.sp.gov.br

RESUMO

A análise por ativação com nêutrons, uma técnica analítica que fornece valores de concentração total, foi utilizada para a determinação de As, Co, Cr, Fe e Zn em amostras de solos da Região Metropolitana de São Paulo, coletadas pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB). A análise por ativação com nêutrons foi realizada no IPEN-CNEN/SP (LAN-IPEN). Nos laboratórios da CETESB as amostras foram analisadas pelos métodos para ICP OES e GF AAS, após extração ácida parcial. O trabalho objetivou uma comparação das duas metodologias analíticas dentro de um contexto de avaliação ambiental. Os resultados obtidos mostraram valores concordantes para Co e Fe. Já para os elementos As, Cr e Zn, foram encontradas diferenças significativas nas concentrações, indicando uma mobilidade parcial desses elementos nesses solos.

PALAVRAS CHAVE: análise por ativação com nêutrons, solos urbanos, metais

ABSTRACT

Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA), an analytical technique which provides total concentration, was employed to determine As, Co, Cr, Fe and Zn in soil samples collected from the Metropolitan Region of São Paulo by the Environmental Protection Agency of São Paulo (CETESB). The INAA analyses were performed at IPEN-CNEN/SP (LAN-IPEN). The soil samples were also analyzed in the laboratories of CETESB by ICP OES and GF AAS after a partial acid extraction. The objective of the work was to compare the results obtained by both analytical methodologies within the context of an environmental evaluation. The results obtained showed values in good agreement for Co and Fe. On the other hand, significant differences were obtained for As, Cr and Zn, indicating a partial mobility of these elements in these soils.

KEYWORDS: neutron activation analysis, urban soil, metals

INTRODUÇÃO

Desde 2001, a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) vem estabelecendo valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Foram definidos e estabelecidos para solo os Valores Orientadores de Referência de Qualidade, Prevenção e Intervenção (CETESB, 2001; CETESB, 2005). Os valores de referência de qualidade foram estabelecidos a partir da avaliação da qualidade dos solos paulistas em locais sem impactos antrópicos significativos. Com o objetivo de estender o conhecimento das características dos solos paulistas, visando ações de controle de poluição, atualmente estão em desenvolvimento estudos regionais, sendo o primeiro realizado na Unidade de Gerenciamento da Bacia do Alto Tietê (UGRHI 6) e na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), uma das regiões mais impactadas do Estado, devido às atividades sócio-econômicas decorrentes do intenso processo de industrialização e

urbanização por que tem passado desde o início do século XX (CETESB, 2008). Dentre as substâncias inorgânicas determinadas no solo, estão os elementos As, Co, Cr, Fe e Zn. As análises químicas foram realizadas nos laboratórios da CETESB. A metodologia analítica utilizada foi o procedimento de extração com base no método EPA 3051 do SW846 (EPA, 1994). As determinações foram realizadas por espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio (ICP OES) para Co, Cr, Fe e Zn e espectrometria de absorção atômica – forno de grafite (GF AAS) para As (CETESB, 2008).

O Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons do IPEN-CNEN/SP (LAN-IPEN), com o apoio do Departamento de Parques e Áreas Verdes da Prefeitura de São Paulo, vem realizando análises de metais em parques municipais da RMSP, utilizando as técnicas de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) e Fluorescência de Raios X (XRF), visando avaliar as concentrações, comportamento e possíveis origens desses metais nos solos dos parques de São Paulo. Deve-se levar em conta que, no caso da INAA e da XRF, são obtidos valores da concentração total do metal na amostra, uma vez que não há processo de dissolução ou solubilização da amostra. Os valores obtidos pela CETESB, entretanto, são baseados em análises realizadas após digestão ácida da amostra, segundo protocolo descrito em Quináglia (2001) não sendo extraído o metal ocluso no retículo cristalino.

Em vista disso, no presente trabalho, parcela das amostras que foram utilizadas para o estabelecimento dos Valores da Condição de Qualidade dos Solos da UGRHI 6/RMSP (CETESB, 2008) foi analisada no LAN-IPEN por INAA. Os resultados obtidos pelas diferentes técnicas são apresentados, e a possibilidade de comparação dos resultados é discutida.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem

As amostras de solo foram cedidas pelo Setor de Qualidade do Solo e Vegetação da CETESB. As coletas foram realizadas na profundidade de 0-20 cm, utilizando-se de metodologia semelhante àquela realizada no trabalho de estabelecimento de valores orientadores para o Estado de São Paulo, descritos em CETESB (2001). O procedimento de amostragem e os locais de coleta estão descritos em CETESB (2008).

Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental – INAA

Cerca de 100mg de cada amostra foram acondicionadas em envelopes de polietileno, limpos previamente por uma solução de ácido nítrico diluído, selados a quente posteriormente a pesagem. Como padrões foram utilizados os materiais geológicos de referência granito GS-N (IWG-GIT), basalto BE-N e Soil-7 (IAEA), preparados da mesma maneira que as amostras. Em um recipiente de alumínio, desenvolvido especialmente para uso no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, foram inseridos as amostras e os materiais de referência envolvidos com papel alumínio. As amostras foram irradiadas durante 8 horas, em um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Após cerca de 10 dias de decaimento, foram efetuadas as medidas da atividade induzida em um detector de Ge hiperpuro GM20190, com resolução de 1,9 keV para o pico de raios gama de 1332 keV do ^{60}Co . O programa utilizado para o processamento dos espectros de raios gama é o VISPECT, que localiza e calcula a área dos picos de energia.

A precisão e exatidão dos resultados foram verificadas pela análise do material de referência Soil-7 (IAEA). Os resultados obtidos apresentaram boa exatidão (erros relativos menores que 5% em relação aos valores certificados) e boa precisão (desvios padrão relativos menores que 10%).

RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para determinação de As, Co, Cr, Fe e Zn em 23 amostras de solo da RMSF obtidos pelas duas metodologias analíticas: CETESB (extração EPA 3051) e IPEN (INAA).

Tabela 1. Resultados obtidos pelas duas metodologias analíticas nas amostras de solos.

Local	As (mg kg ⁻¹)		Co (mg kg ⁻¹)		Cr (mg kg ⁻¹)		Fe (%)		Zn (mg kg ⁻¹)	
	LAN - IPEN	CETESB ^a	LAN - IPEN	CETESB ^a	LAN - IPEN	CETESB ^a	LAN - IPEN	CETESB ^a	LAN - IPEN	CETESB ^a
Mauá	4,7	2,2	2,30	<6,00	64	49,3	2,65	2,82	59	45,6
Mauá	3,0	1,89	1,83	<6,00	15	10,3	2,44	2,28	46	27
Suzano	3,7	2,2	4,3	<6,00	67	35,9	3,41	2,73	50	29,3
Suzano	21	18,8	2,1	<6,00	102	60,40	4,99	4,35	308	202
Itaquaquecetuba	13	9,48	1,81	<6,00	59	45	4,81	4,07	40	25,9
Suzano	14	14,9	3,09	<6,00	67	20,20	4,54	2,03	40	7,77
Suzano	1,9	1,3	2,68	<6,00	6,8	2,20	2,10	1,77	45	15,30
Suzano	15	7,91	3,03	<6,00	78	48,6	5,43	4,57	137	107,00
Pirapora do Bom Jesus	13	6,96	46,9	40,00	49	18,10	6,28	4,31	97,1	42,80
Pirapora do Bom Jesus	4,1	2,79	13,4	8,97	34	11,3	5,37	3,12	56,3	28,4
Santana de Parnaíba	2,8	1,91	5,39	<6,00	53	15,70	3,26	1,95	31,9	16,20
Itapevi	1,0	1,13	7,38	<6,00	6,2	2,33	2,31	1,53	38,2	18,30
Cotia	6,0	3,78	0,25	<6,00	53	30,10	4,31	3,19	29,7	20,10
Itapeverica da Serra	3,2	2,63	3,41	<6,00	37	23,90	1,75	1,34	115	91,20
Itapevi	1,2	0,95	8,6	<6,00	45	28,50	3,07	1,95	127	89,00
Caieiras	69	63,9	29	21,30	252	130,00	6,79	4,98	54	37,00
Franco da Rocha	1,1	7,56	4,3	<6,00	45	18,7	2,49	1,74	21	15,10
Franco da Rocha	1,8	1,18	4,9	<6,00	65	34,00	2,82	2,34	49	40,40
São Paulo	14,7	2,18	4,3	<6,00	107	66,10	7,78	6,29	59	36,90
Fco. Morato	2,0	6,62	10,0	6,22	41	25,80	3,04	2,66	42	23,50
Franco da Rocha	22,7	3,97	35	20,30	155	97,60	6,95	7,39	96	75,80
Santana de Parnaíba	2,4	3,97	10,00	6,61	43	40,60	3,21	2,80	51	40,80
Salesópolis	1,3	6,58	3,4	<6,00	17,3	9,11	2,24	1,19	29	21,10

^a Valores da Condição de Qualidade dos Solos (CETESB, 2008)

Observando-se a Tabela 1, vemos que os valores encontrados para o Co e para o Fe pelas duas metodologias são, em geral, concordantes. Isso mostra que esses elementos devem ser totalmente solubilizados no ataque ácido, demonstrando sua maior disponibilidade no solo. Nesses casos, os resultados indicam que pode ser viável uma comparação dos resultados obtidos pelas duas metodologias em estudos de poluição ambiental.

Por outro lado, no caso do Cr e Zn, vemos que há diferenças significativas entre os valores determinados pelas duas diferentes metodologias analíticas. Pode-se concluir, portanto, que a parte solúvel (potencialmente móvel) desses elementos é menor que a concentração total, o que é muito significativo em estudos de poluição ambiental. Este fato deve ser levado em conta quando se avalia o impacto da presença do metal no solo, uma vez que a solubilização desses metais, pode torná-los disponíveis para a biota ou para serem lixiviados através do perfil. Esta parcial solubilidade pode indicar maior mobilidade, que pode com o tempo acarretar a contaminação das águas subterrâneas. Deve-se levar em conta, porém, que, em áreas onde jardins públicos e parques estão expostos a significativos níveis de contaminação, a poeira do solo pode ter efeitos tóxicos como consequência da inalação ou ingestão pelos seres humanos. A ingestão do solo pode ocorrer de forma involuntária ou proposital. Inadvertidamente, pode-se ingerir solo aderido à pele ou aos dedos e, nesses casos, as crianças são especialmente vulneráveis devido ao seu sistema nervoso em desenvolvimento e alta taxa de absorção (Li et al., 2001). Isso

mostra que o conhecimento da concentração total do metal no solo é informação relevante em estudos de contaminação ambiental.

Já para o As, em várias amostras foram obtidos resultados concordantes entre as duas metodologias, chamando a atenção os valores obtidos na amostra de Caieiras, onde a concentração de As foi da ordem de 60 mg kg^{-1} , ultrapassando os valores de intervenção residencial de 55 mg kg^{-1} . Este valor está também muito acima do valor recomendado pela EPA região 9 (EPA, 2004), segundo o procedimento de avaliação de risco para área residencial, via de exposição por ingestão de solo, que considera um limite de ingestão de $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$. Em alguns casos, os valores de As total foram muito diferentes entre as duas metodologias. Deve-se considerar que fatores como pH e potencial redox influenciam a forma química do metal, e vão ser determinantes na sua mobilidade e biodisponibilidade. As condições redutoras do solo facilitam a mobilização e, desta forma, a lixiviação do As (III) no perfil, podendo alcançar a água subterrânea. Houve também em 6 casos de 23 amostras em que as concentrações de As obtidas pelo EPA 3051 e absorção atômica por forno de grafite foram maiores que as obtidas por INAA, o que não seria de se esperar. Essas diferenças parecem ser devidas a problemas analíticos.

CONCLUSÕES

A comparação entre os resultados obtidos para As, Co, Cr, Fe e Zn pela técnica de INAA (concentração total) e pela metodologia empregada pela CETESB, que é baseada em extração parcial (EPA 3051), mostrou que os valores obtidos para Co e Fe foram em geral concordantes, indicando que esses metais se encontram em uma forma disponível nos solos analisados. Já para os elementos As, Cr e Zn, foram observadas diferenças significativas, o que aponta para uma parcial mobilidade desses elementos através do perfil do solo. Esses resultados podem, portanto, ser considerados em avaliação ambiental, indicando, por exemplo, áreas que necessitam maiores investigações. Entretanto, a comparação com os valores orientadores da CETESB em estudos que utilizam métodos analíticos que fornecem as concentrações totais dos elementos pode incorrer em erros de interpretação, superestimando o risco ambiental.

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro e à CETESB pelo fornecimento das amostras.

REFERÊNCIAS

- CETESB 2001. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2001. 101p + APÊNDICES.
- CETESB 2005. Decisão de Diretoria No. 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005, Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. Diário Oficial do Estado de São Paulo, Poder Executivo, São Paulo, 3 dez. 2005. Seção 1, v.115, n. 227, p. 22-23. Retificação no DOE, 13 dez. 2005, v.115, n. 233, p.42.
- CETESB 2008. Valores da condição de qualidade dos solos da bacia hidrográfica do Alto Tietê – UGRHI 6 região metropolitana de São Paulo – RMSP / CETESB. Série Relatórios / CETESB.
- Li, X; Poon C., Liu, P.S. 2001. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. Appl. Geochem, 16: 1361-1368.
- Quinaglia, G.A. 2001. Protocolo Analítico de Preparação de Amostras de Solos para Determinação de Metais e Estudo de Caso. São Paulo, SP, 2001. 164p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, 2001
- UNITED STATES – EPA, United States Environmental Protection Agency 1994. SW 846: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils (method 3051).
- UNITED STATES – EPA, United States Environmental Protection Agency 2004. Users' guide and background technical document for USEPA region 9's preliminary remediation goals (PRG) table, PRG 2004 Table. <http://www.epa.gov/region09/waste/sfund/prg/index.html>.