

# ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS DE AMOSTRAS DE SOLO COLETADAS EM DIFERENTES PONTOS DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO, SP.

Rodrigo Brandão Bunevich<sup>1,2</sup> e Mitiko Saiki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)  
Av. Professor Lineu Prestes, 2242  
05508-000 São Paulo, SP.  
[mitiko@ipen.br](mailto:mitiko@ipen.br)

<sup>2</sup> Instituto de Geociências – (IGc- USP)  
Rua do Lago, 562.  
0558-080 São Paulo, SP.  
[rbunevich@gmail.com](mailto:rbunevich@gmail.com)

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo analisar amostras de solo da região metropolitana de São Paulo (RMSP), visando posterior estudo da influência da sua composição elementar, nos elementos acumulados pelos líquens. Para isso solos coletados nos diversos pontos da RMSP e na região limpa do Parque Intervales, Mata Atlântica, SP foram analisados pelo método de ativação com nêutrons. As concentrações dos elementos As, Br, Co, Cs, Fe, Hf, K, Nd, Rb, Sb, Th, U, Zn e terras raras foram determinados e realizados estudos comparativos entre as concentrações obtidas para as amostras coletadas em diferentes pontos de amostragem. As amostras coletadas do IPEN e Congonhas apresentaram altas concentrações de La e Nd em comparação com as demais. As altas concentrações de Ce, Th e U foram obtidas para a amostra de solo do IPEN, além disso, As e Br apresentaram os mais altos teores nas amostras de Santo André – Capuava e Cerqueira César. As amostras da região limpa do Parque Intervales apresentaram concentrações inferiores em relação a maioria dos pontos de coleta da RMSP, com exceção dos elementos Sc e Rb. O controle da qualidade dos resultados foi avaliado pela análise dos materiais certificados de referência Soil 7 e Buffalo River Sediment.

## 1. INTRODUÇÃO

No trabalho anterior [1] com a finalidade de avaliar a qualidade do ar e identificar as origens dos elementos presentes na atmosfera da região metropolitana de São Paulo (RMSP) foram utilizados líquens como biomonitoradores, coletados de pontos próximos às estações de monitoramento da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) da RMSP e na região considerada limpa do Parque Intervales, Mata Atlântica, SP. Nestes mesmos pontos também foram coletadas amostras de solo para verificar a existência da relação entre os elementos encontrados nos líquens com aqueles presentes nos solos.

Este trabalho apresenta os resultados obtidos na análise por ativação com nêutrons (NAA) nos solos coletados na RMSP para posterior uso destas determinações no estudo da influência da composição de solo nos elementos acumulados pelos líquens. Trata se de um estudo de grande interesse, uma vez que os elementos presentes nos líquens podem ser originados do solo bem como das emissões veiculares e industriais.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental consistiu na NAA dos solos e de materiais certificados de referência, Soil 7 (IAEA) e Buffalo River Sediment (NIST 2704). Estes materiais de referência foram analisados para o estudo da exatidão e precisão dos resultados.

Os locais de coleta dos solos, com os respectivos códigos entre parênteses, foram os seguintes: Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN (IPEN), Cerqueira César (CC), Congonhas (CG), Diadema (DD), Mauá (MA), Parque Dom Pedro (PDP), Pinheiros (PIN), Santo André (SA), Santo André região central (SACen), Santo André Capuava (SACap), São Miguel Paulista (SMP) e Saúde Pública (SPub). Na região considerada limpa do Parque Estadual Intervales os solos foram coletados de dois pontos (PI1 e PI2) para comparação entre os solos da RMSP.

As amostras de solo foram coletadas a uma profundidade de até 10 cm, abaixo do nível de serrapilheira. Efetuou-se o quarteamento da amostra coletada, com a finalidade de se obter uma quantidade de amostra menor e representativa, e elas foram secas em uma estufa a 40 °C por um período de 24 h. A seguir estas amostras foram trituradas manualmente, e peneiradas obtendo-se um pó de granulometria menor que 250 mesh.

Cerca de 100 mg de cada amostra pesadas em invólucros de polietileno foram colocadas em um dispositivo de alumínio para irradiação juntamente com os padrões sintéticos. Estes padrões foram preparados pipetando alíquotas de 50 µL de soluções individuais ou multielementares as quais foram obtidas usando soluções padrão certificadas da Spex Certiprep. Após a secagem estas tiras foram dobradas e colocadas em invólucros de polietileno.

O dispositivo de alumínio contendo amostra e padrões foram irradiados por um período de 8 h e sob um fluxo de cerca de  $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  do reator IEA-R1. Após adequado tempo de decaimento, as medições da atividade gama foram feitas usando um espectrômetro de raios gama ligado a um detector de Ge hiperpuro e eletrônica associada. Os espectros foram analisados usando software adequado e as concentrações dos elementos foram calculadas pelo método comparativo.

## 3. RESULTADOS

Foram determinados nos materiais certificados de referência os elementos As, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Tb, Th, Yb, U e Zn, cujos resultados estão na Tabela 1 e 2, para os materiais Soil 7 e Buffalo River Sediment respectivamente. Os resultados apresentados nestas Tabelas são as médias de duas a quatro determinações. Estes resultados indicam uma boa concordância com os valores dos certificados, com percentagens de erros relativos menores que 15,0% para a maioria dos elementos. A precisão dos resultados também foi satisfatória, uma vez que a maioria dos valores obtidos apresentaram desvios padrão relativos inferiores a 15,0%.

Estes resultados também foram submetidos a um controle estatístico obtendo-se o índice Z-score ou da diferença padronizada [2]. Os índices de Z-score obtidos são apresentados na

Fig.1. A disposição dos valores de Z-score entre 1,5 e -1,5 indica que os resultados obtidos estão dentro da faixa dos valores certificados a um nível de confiança de 95%.

Nas análises de solos foram determinados os elementos Ca, Fe e K ao nível de porcentagem e As, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Hf, La, Lu, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Tb, Th, Yb, U e Zn ao nível de  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

**Tabela 1. Concentrações dos elementos no material de referência IAEA Soil 7. Valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$  a menos que esteja indicado.**

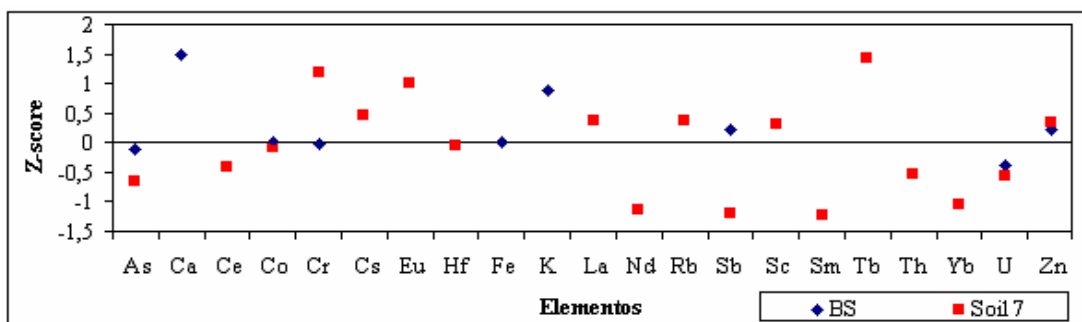
Elementos	Este Trabalho			Valores do certificado [3]
	Média $\pm$ s	DPR% <sup>b</sup>	ER% <sup>c</sup>	
As	12,32 $\pm$ 0,08	1,1	8,1	13,4 (12,5-14,2)
Br	8,54 $\pm$ 0,45	5,2		7 (3-10) <sup>d</sup>
Ca, %	16,38 $\pm$ 0,71	4,3		16,3 (15,7-17,4) <sup>d</sup>
Ce	57,9 $\pm$ 6,4	11,1	5,1	61 (50-63)
Co	8,82 $\pm$ 0,24	2,8		8,9 (8,4-10,1)
Cr	68,88 $\pm$ 0,33	0,5	14,8	60 (49-74)
Cs	5,7 $\pm$ 0,19	3,3	5,6	5,4 (4,9-6,4)
Eu	1,13 $\pm$ 0,14	12,0	13,0	1,0 (0,9-1,3)
Hf	5,06 $\pm$ 0,28	5,6	0,8	5,1 (4,8-5,5)
Fe, %	2,564 $\pm$ 0,074	2,9		2,57 (2,52-2,63) <sup>d</sup>
K, %	1,304 $\pm$ 0,076	5,9		1,21 (1,13-1,27) <sup>d</sup>
La	29,3 $\pm$ 1,8	6,3	4,6	28(27-29)
Lu	0,371 $\pm$ 0,038	10,1		0,3 (0,1-0,4)
Nd	25,8 $\pm$ 2,5	9,8	14,0	30 (22-34)
Rb	53,3 $\pm$ 2,5	4,6	4,5	51 (47-56)
Sb	1,446 $\pm$ 0,048	3,3	14,9	1,7 (1,4-1,8)
Sc	8,61 $\pm$ 0,38	4,4	3,7	8,3 (6,5-8,7)
Sm	4,31 $\pm$ 0,58	13,5	15,5	5,1 (4,9-5,5)
Tb	0,707 $\pm$ 0,062	8,8	17,8	0,6 (0,5-0,9)
Th	7,66 $\pm$ 0,56	7,3	6,6	8,2 (6,5-8,7)
Yb	2,09 $\pm$ 0,15	7,3	12,9	2,4 (1,9-2,6)
U	2,42 $\pm$ 0,32	13,1	6,9	2,6 (2,2-3,3)
Zn	108,4 $\pm$ 4,6	4,2	4,2	104 (101-113)

<sup>a</sup>. Incerteza calculada pela propagação de erros obtidos na contagem da amostra e padrão; <sup>b</sup> Desvio padrão relativo; <sup>c</sup> Erro relativo; <sup>d</sup> Valores informativos.

**Tabela 2. Concentrações dos elementos no material de referência Buffalo River Sediment. Valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$  a menos que esteja indicado.**

Elementos	Este Trabalho			Valores do certificado [4]
	Média $\pm$ s	DPR% <sup>b</sup>	ER% <sup>c</sup>	
As	23,1 $\pm$ 2,0 <sup>a</sup>	11,7	1,3	23,4 $\pm$ 0,8
Br	7,17 $\pm$ 0,35	1,0		(7) <sup>d</sup>
Ca, %	3,09 $\pm$ 0,25	7,2	18,8	2,6 $\pm$ 0,03
Ce	64,12 $\pm$ 0,66	4,0		(72) <sup>d</sup>
Co	14,01 $\pm$ 1,1	4,0	0,1	14 $\pm$ 0,6
Cr	134,6 $\pm$ 2,9	8,4	0,3	135 $\pm$ 5
Cs	5,77 $\pm$ 0,56	6,2		(6) <sup>d</sup>
Eu	1,42 $\pm$ 0,25	13,0		(1,3) <sup>d</sup>
Hf	7,492 $\pm$ 0,068	5,1		(8) <sup>d</sup>
Fe, %	4,118 $\pm$ 0,067	0,7	0,2	4,11 $\pm$ 0,1
K, %	2,222 $\pm$ 0,043	0,6	11,1	2 $\pm$ 0,04
La	31,30 $\pm$ 0,29	0,7		(29) <sup>d</sup>
Lu	0,483 $\pm$ 0,010	3,9		(0,6) <sup>d</sup>
Nd	28,4 $\pm$ 3,2	8,2		
Rb	112,0 $\pm$ 3,2	7,5		(100) <sup>d</sup>
Sb	3,896 $\pm$ 0,048	21,6	2,8	3,79 $\pm$ 0,15
Sc	11,68 $\pm$ 0,68	4,2		(12) <sup>d</sup>
Sm	4,91 $\pm$ 0,021	11,0		(6,7) <sup>d</sup>
Tb	0,883 $\pm$ 0,051	0,8		
Th	8,704 $\pm$ 0,076	2,1		(9,2) <sup>d</sup>
Yb	2,86 $\pm$ 0,17	4,4		(2,8) <sup>d</sup>
U	2,98 $\pm$ 0,14	3,6	4,8	3,13 $\pm$ 0,13
Zn	449,9 $\pm$ 6,1	0,7	2,7	438 $\pm$ 11

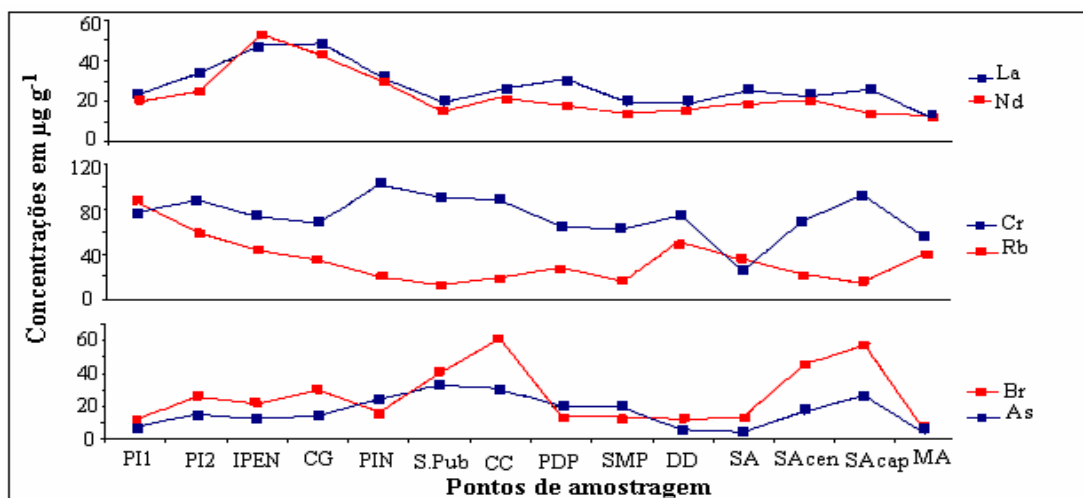
a, b, c e d. As legendas são as mesmas da Tabela 1



**Figura 1. Valores de Z-score obtidos para os materiais Soil 7 e Buffalo River Sediment (BS).**

Para uma comparação preliminar entre os resultados obtidos nas análises de solo de diferentes pontos de coleta foram elaborados os gráficos das Fig 2 e 3. Na Fig.2 estão as

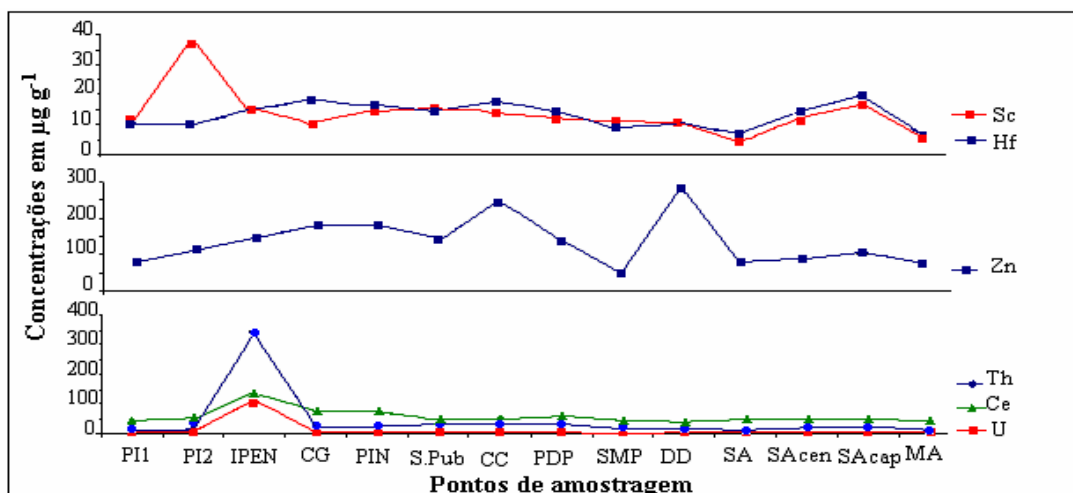
concentrações de As, Br, Cr, La, Nd e Rb. Estes resultados mostram que La e Nd apresentam comportamento semelhante e as concentrações mais elevadas foram obtidas para as amostras do IPEN e Congonhas. As concentrações de Cr foram em geral da mesma ordem de grandeza, variando entre 54 e 101  $\mu\text{g g}^{-1}$ , e a menor concentração obtida para este elemento foi para o solo de Santo André (25,4  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). No caso do Rb a mais alta concentração foi obtida na amostra do Pq Intervalas 1- P11 (86,1  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e as mais baixas foram para as amostras de Pinheiros, Cerqueira César, Saúde Pública, São Miguel Paulista e Santo André Centro e Capuava. As concentrações de Br variaram entre 8,2 e 57,0  $\mu\text{g g}^{-1}$ , e as suas mais altas foram obtidas para as amostras da Saúde Pública, Cerqueira César, Santo André centro e Santo André Capuava. Os teores de As também apresentaram comportamento semelhante ao Br e suas altas concentrações foram obtidas nos solos de Saúde Pública, Cerqueira César, Santo André Capuava ( $\geq 30 \mu\text{g g}^{-1}$ ).



**Figura 2. Concentrações de As, Br, Cr, La, Nd e Rb obtidas nos solos da RMSP e Parque Intervalas.**

Na Fig.3 estão os gráficos das concentrações de Ce, Hf, Sc, Th, U e Zn. Para solos de diferentes pontos de amostragem os teores de Sc variaram de 37,2  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Pq. Intervalas 2) a 4  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Santo André). Para o caso do Hf, os mais altos foram obtidos para as amostras de Santo André centro e Santo André Capuava. Os resultados obtidos para o elemento Zn mostraram que as amostras de Diadema e Cerqueira César apresentaram as mais altas concentrações. As determinações de Ce, Th e U mostraram que o solo coletado no IPEN apresentou os teores mais elevados para os três elementos em comparação com os dos demais pontos.

A comparação entre os resultados obtidos para Ca, Co, Cs, Eu, Fe, K, Lu, Sb, Se, Sm, Tb e Yb, para diferentes pontos de amostragem, não indicaram grande variabilidade da concentração. A análise dos solos de demais pontos da RMSP se encontra em andamento para posterior estudo da correlação com os dados analíticos obtidos para os liquens.



**Figura 3. Concentrações de Ce, Hf, Sc, Th, U e Zn obtidas nos solos da RMSP e Parque Intervales.**

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos materiais de referência permitiram concluir que o procedimento de NAA aplicado foi adequado para determinar diversos elementos presentes no solo. Os resultados obtidos nos materiais de referência indicaram uma boa precisão e exatidão. Os resultados preliminares das análises dos solos da RMSP permitiram concluir que os teores mais elevados de Ce, Th e U foram obtidos no solo do IPEN. Deve se provavelmente ao fato do solo ter sido coletado próximo ao antigo laboratório de processamento de urânio. Os solos da região limpa do Parque Intervales apresentaram teores dos elementos mais baixos ou da mesma ordem de grandeza quando comparados com os da RMSP. As únicas exceções foram para as amostras PI1 do Parque Intervales que apresentou o teor mais elevado para o Rb e o solo PI2 do Parque Intervales em que foi obtida a concentração mais elevada de Sc.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Fuga, *Uso de líquens epifíticos no biomonitoramento da poluição atmosférica da região metropolitana de São Paulo*. Dissertação, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, Brasil (2006).
2. J. E. Wyse, Report n. IAEA/AL/147, IAEA/MEL/75 (2004).
3. International Atomic Energy Agency. Reference Sheet. Reference Material IAEA Soil 7 (2000).
4. National Institute of Standards and Technology. Certificate of Analysis. Standard Reference Material 2074 Buffalo River Sediment (1999).