

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS À DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL E OUTROS ELEMENTOS DE INTERESSE EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DA REGIÃO DA SERRA DO NAVIO, NO ESTADO DO AMAPÁ

Déborah I. T. Fávaro*, Cristina Gonçalves*,
Marina B. A. Vasconcellos*, Sonia M. B. de Oliveira**

*Comissão Nacional de Energia Nuclear
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Travessa R, 400 - Cidade Universitária CP11049
05422-970 São Paulo - SP Brasil

**Instituto de Geociências - USP
Rua do Lago, 562 - Cidade Universitária
01498-970 São Paulo - SP Brasil

ABSTRACT

In this paper, the application of instrumental neutron activation analysis for the determination of Hg and As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, Mg, Mn, Na, Pr, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Tb, Th, U, W, Zn, Zr and rare earth elements in aquatic sediments was verified. Analyses of the reference materials showed the accuracy and precision of the method. The method was applied to sediments from Serra do Navio region, near a gold mining activity area. A radiochemical neutron activation method was developed to Hg determination in ng/g level. The results obtained for Buffalo River Sediment (NIST 2704) showed the accuracy and precision of the proposed radiochemical method.

INTRODUÇÃO

O ambiente tropical florestal vem sendo degradado por diversos processos fisico-químicos, tais como a poluição provocada pelo Hg⁽¹⁾, o único metal conhecido por sérios envenenamentos ambientais que resultaram em mortes^(2,3), provocando um desequilíbrio ambiental.

O ciclo natural do Hg vem sendo modificado nas últimas décadas, sobretudo em função das atividades ligadas ao garimpo de ouro. O impacto causado pelo lançamento de Hg no ecossistema pode ter resultado direto na poluição generalizada das águas, sedimentos, atmosfera e biota.

A introdução do Hg no ambiente acontece em duas fases do processo de garimpagem: na lavagem do sedimento, onde ocorrem as maiores perdas de Hg metálico para os rios, e na queima do amálgama, quando o Hg é volatilizado para a atmosfera na fase de vapor⁽⁴⁾. Diversos estudos sugerem que a perda de Hg para a produção de 1 Kg de Au deve variar entre 1,3 e 2,0 Kg⁽⁵⁾.

No Brasil, diversos estudos têm sido feitos sobre a poluição causada pelo Hg. Pfeiffer, Lacerda e colaboradores⁽⁴⁻⁷⁾ têm pesquisado a distribuição de Hg em sedimentos e peixes de diversas regiões brasileiras, tais como o Rio Madeira (Rondônia), o Rio Paraíba do Sul (Rio de Janeiro) e áreas da Amazônia, onde a atividade garimpeira encontra-se em pleno desenvolvimento. Os níveis de concentração de Hg atingiram valores acima do limite considerado como normal.

O presente trabalho, que faz parte do Projeto Estudo do Ciclo do Hg no Ecossistema da Floresta Amazônica (PADCT), apresenta o estudo de uma região de garimpos numa área da bacia do rio Cupixi, no Estado do Amapá, onde, no seio de um ambiente de floresta equatorial, ocorrem numerosos meios aluviais/eluviais da exploração de ouro e onde a utilização de Hg é intensa, devido a técnica extrativa empregada (amalgamação). Para servir de background para a realização de balanços quantitativos foi selecionada uma área localizada no Vale do rio Amapari, a montante da Serra do Navio, onde a floresta encontra-se totalmente preservada de qualquer tipo de contribuição antropogênica.

Amostras de sedimentos, separadas em frações de diferentes granulometrias, foram submetidas à análise por ativação neutrônica instrumental (AANI), com o propósito de avaliar o teor de Hg e de outros elementos de interesse. A concentração dos seguintes elementos foi determinada: As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Dy, Eu, Fe, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Pr, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, Ti, U, W, Yb, Zn, Zr e, em algumas amostras, foi possível a determinação de Hg, ao nível de ppm.

No entanto, o Hg está presente, em algumas amostras ao nível de ppb e, por isso, desenvolveu-se um método de separação radioquímica que permitisse a sua determinação. O método consistiu da lixiviação das amostras de sedimento com água régia e a posterior determinação do Hg, na extração com $Zn(DDC)_2$ (dietilditiocarbamato de zinco), e a medida de atividade dos isótopos ^{197}Hg e ^{203}Hg . O método foi testado pela análise do material de referência Buffalo River Sediment (NIST 2704), e os valores encontrados foram bastante concordantes com aqueles apresentados pela literatura, comprovando, desta forma, a precisão e exatidão do método.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Preparação dos Padrões Sintéticos

Os padrões sintéticos dos elementos a serem analisados foram preparados pipetando-se 50 μ l das soluções padrões dos elementos, em alguns casos soluções multielementares, sobre uma tira de papel de filtro Whatman n° 41, a qual foi deixada à temperatura ambiente para a sua secagem. Em seguida, essas tiras de papel foram acondicionadas em envelopes de polietileno, previamente limpos com ácido nítrico diluído e água destilada, e estes foram selados usando ferro de solda.

Estas soluções padrões foram preparadas dissolvendo-se os elementos na forma de sais ou óxidos, espectroscopicamente puros, em ácidos inorgânicos em concentrações adequadas.

No caso do padrão de Hg, tomou-se a precaução de pipetar sobre o papel de filtro uma solução diluída de tioacetamida, para complexar com o Hg e evitar a sua volatilização durante a irradiação.

Como padrões certificados, foram utilizados o padrão geológico JB-1 (USGS), Buffalo River Sediment (NIST 2704) e GSN (ARNT), que não sofreram nenhum tratamento prévio.

2. Descrição das Amostras

As amostras de sedimentos em suspensão e de fundo dos rios Vila Nova, Cupixi e Amapari foram coletadas a fim de avaliar o impacto ambiental causado pelo garimpo. Nos rios Amapari e Vila Nova, encontram-se atividades garimpeiras. Como área de referência, foi considerada a bacia do igarapé Pedra Preta, por estar totalmente afastada dos garimpos da região.

Foram coletadas cinco amostras de sedimento no Amapá: SDAP001 (sedimento de fundo, acima da Cachoeira Capivara - Rio Amapari), SDAP002 (sedimento de fundo de igarapé Pedra Preta - área de referência), SDAP003 (sedimento superficial do rio Vila Nova). Esta última amostragem de sedimento foi coletada em tubo e dividida em três frações: SDAPVN01 (sedimento em suspensão), SDAPVN02 (sedimento intermediário), SDAPVN03 (sedimento mais profundo).

As amostras coletadas foram congeladas e transportadas até o Departamento de Geologia Geral (IGUSP), onde foram tratadas.

As cinco amostras de sedimento foram separadas, por peneiramento, em duas frações de acordo com a granulometria. A fração maior que 2 mm foi descartada enquanto que a outra menor que 2 mm foi separada em duas outras frações: a fração SILTE, que compreende silte (entre 0.062 e 0.0039 μm) e argila (menor que 0.0039 μm) e a fração AREIA (entre 2 e 0.062 μm). Assim, obtiveram-se dez amostras distintas, a saber:

SEDIMENTO	FRAÇÃO SILTE	FRAÇÃO AREIA
SDAP001	SD001	ARSD001
SDAP002	SD002	ARSD002
SDAPVN01	SDVN001	ARVN001
SDAPVN02	SDVN002	ARVN002
SDAPVN03	SDVN003	ARVN003

3. Preparação das Amostras e Padrões para Irradiação

Das amostras e dos padrões de referência, tomaram-se cerca de 100 mg em envelopes de polietileno idênticos aos utilizados para os padrões e também o padrão sintético de Hg.

4. Irradiações e Contagens

Na análise por ativação com nêutrons instrumental, amostras, materiais de referência e padrões foram irradiados no reator IEA- R1 do IPEN por 16 horas, em um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Foram realizadas duas séries de contagens, uma cerca de cinco dias após a irradiação com um tempo de contagem de aproximadamente duas horas, quando foram determinados os elementos: As, Sb, Hg, Ho, Sm, La, Br, Ca, Lu, Nd, Na, K, Dy, Pr, U e W.

As segundas contagens foram feitas após um período de quinze a vinte dias e um tempo de contagem de aproximadamente doze horas. Os seguintes elementos puderam ser determinados: Ce, Yb, Eu, Th, W, Sb, Cr, Co, Se, Cs, Zr, Mn, Tb, Sc, Fe, Zn e Ta.

Os elementos foram determinados a partir da identificação dos seguintes radioisótopos: ^{76}As , ^{131}Ba , ^{82}Br , ^{47}Ca , ^{141}Ce , ^{60}Co , ^{75}Cr , ^{134}Cs , ^{165}Dy , ^{152}Eu , ^{59}Fe , ^{181}Hf , ^{197}Hg , ^{166}Ho , ^{42}K , ^{140}La , ^{177}Lu , ^{54}Mn , ^{147}Nd , ^{142}Pr , ^{86}Rb , ^{122}Sb , ^{46}Sc , ^{75}Se , ^{153}Sm , ^{182}Ta , ^{160}Tb , ^{233}Th , ^{239}U , ^{187}W , ^{169}Yb , ^{175}Yb , ^{65}Zn e ^{95}Zr .

No caso da separação radioquímica, cerca de 200 mg dos materiais de referência foram pesados em ampolas de quartzo limpas. Uma solução padrão de Hg, também em ampola, foi irradiada juntamente com as amostras, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ por 8 horas. Após irradiação, os materiais de referência e os padrões foram processados do mesmo modo.

As medidas da atividade gama induzida foram feitas em um sistema de espectrometria de raios gama de alta resolução com detector de Ge hiperpuro GEM 20190 ligado a uma placa ORTEC 4K e eletrônica associada, com resolução de 1,81 keV para o pico de 121.97 keV do ^{57}Co e de 2.28 keV para o pico de 1332.49 keV do ^{60}Co .

Utilizou-se o programa de computação VISPECT, em linguagem TURBO BASIC para processamento dos espectros.

5. Separação Radioquímica para Determinação de Mercúrio

Após 10 dias de resfriamento, as amostras foram transferidas para bombas de teflon e adicionaram-se cerca de 100 µg de carregador de Hg. Após adição de 4 ml de água régia, as bombas foram colocadas num forno de microondas doméstico por 60 segundos, sob potência média (200 MW). Após resfriamento, as bombas foram abertas e as amostras foram transferidas e filtradas para separar a amostra dissolvida do resíduo. O resíduo foi descartado.

Após o acerto de pH para 1,5 com NH₄OH, as amostras foram transferidas para funis de separação, onde o Hg foi extraído com 25 ml de Zn(DDC)₂ 5 · 10⁻³ M em clorofórmio, com um tempo de agitação de 5 minutos. A fase orgânica foi levada para contagem para a determinação do Hg, por meio da atividade do ²⁰³Hg e ¹⁹⁷Hg. O método foi estabelecido, anteriormente, utilizando-se traçador radioativo de ²⁰³Hg e amostra de sedimento não irradiado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas tabelas 1 e 2, encontram-se os resultados obtidos para as amostras de sedimentos, fração silte e areia. Pelos resultados, pode-se ver a potencialidade do método de análise por ativação para sedimentos, onde é possível determinar cerca de 25 elementos ou mais numa análise puramente instrumental.

Com relação aos resultados obtidos para Hg (tabela 3), pode-se verificar uma maior concentração deste elemento no sedimento da região do Rio Vila Nova, próximo ao garimpo. Esses níveis encontram-se acima de níveis de concentração considerados como normais para sedimentos aquáticos^[8]. Isso ocorreu tanto na fração silte como na fração areia. Esperava-se, pela literatura, valores de concentração maiores para Hg na fração silte

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. BRYAN, G. W. Proc. R. Soc. Lond., B77: 389-410, 1971.
- [2]. FORSTNER, U., WITTMAN, G. T. W. Metal Pollution in the Aquatic Environment; Springer Verlag, Berlin, 486p., 1983.
- [3]. FUJIKI, M. In: 6th Int. Conf. Water Pollut. Res. paper n°12, 1972.
- [4]. PFEIFFER, W. C. et al. "Mercury Concentrations in Inland Waters of Gold Mining Areas in Rondonia, Brazil; Sci. Tot. Environ. 87/88 (1989) 233.
- [5]. LACERDA, L. D., PFEIFFER, W. C. Mercury from Gold Mining in the Amazon Environment - An Overview, Química Nova 15 (2) 155, 1992.
- [6]. PFEIFFER, W. C. et al. Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondonia. Forest Ecology and Management, 38, 239-245, 1991.
- [7]. LACERDA, L. D. et al. Mercury in Sediments from the Paraíba do Sul River Continental Shelf, S.E. Brazil. Marine Pollution Bulletin, 26 (4), 1993.
- [8]. MOORE, J. W., RAMAMOORTHY, S. Heavy Metals in Natural Waters. Springer Verlag, 1984.

Elemento	Concentração	SDAP001	SDAP002	ARSD001	ARSD002
As	µg/g	2.15 ± 0.05	61 ± 3	-	8.1 ± 0.4
Ba	µg/g	338 ± 13	-	181 ± 6	15.5 ± 0.7
Br	µg/g	16.6 ± 0.2	32.8 ± 0.6	1.4 ± 0.3	1.25 ± 0.07
Ca	%	2.54 ± 0.04	2.7 ± 0.1	-	-
Ce	µg/g	137 ± 2	47 ± 2	-	-
Co	µg/g	28.8 ± 0.3	25.8 ± 0.3	-	-
Cr	µg/g	133 ± 8	348 ± 8	-	-
Cs	µg/g	2.52 ± 0.02	-	-	-
Eu	µg/g	1.30 ± 0.01	0.90 ± 0.01	0.62 ± 0.04	0.124 ± 0.009
Fe	%	2.85 ± 0.02	9.90 ± 0.08	1.1 ± 0.0	1.60 ± 0.06
Hf	µg/g	38 ± 5	9.7 ± 0.5	53.5 ± 0.7	1.6 ± 0.2
K	%	0.65 ± 0.02	-	800 ± 300	250 ± 2
La	µg/g	66 ± 2	20.5 ± 0.2	73 ± 3	2.5 ± 0.2
Lu	µg/g	1.13 ± 0.04	1.20 ± 0.02	1.2 ± 0.2	0.9 ± 0.1
Mg	µg/g	1.41 ± 0.06	4.6 ± 0.1	-	-
Mn	µg/g	696 ± 9	1334 ± 10	199 ± 11	241 ± 12
Na	%	0.526 ± 0.002	1.24 ± 0.09	329 ± 24	119 ± 1
Nd	µg/g	-	-	-	2.5 ± 0.6
Rb	µg/g	40 ± 1	-	20 ± 2	2.33 ± 0.08
Sb	µg/g	0.09 ± 0.01	-	0.12 ± 0.00	0.135 ± 0.007
Sc	µg/g	14.5 ± 0.1	19.8 ± 0.2	3.7 ± 0.0	2.85 ± 0.07
Se	µg/g	1.2 ± 0.3	-	8 ± 2	0.153 ± 0.004
Sm	µg/g	10.3 ± 0.2	14.5 ± 0.1	11.0 ± 0.6	0.635 ± 0.007
Ta	µg/g	-	-	8.5 ± 0.1	1.4 ± 0.5
Tb	µg/g	-	-	1.2 ± 0.1	0.17 ± 0.01
Th	µg/g	30.00 ± 0.08	11.4 ± 0.2	39.5 ± 0.7	1.9 ± 0.1
U	µg/g	-	-	-	0.95 ± 0.07
W	µg/g	-	-	-	1.05 ± 0.01
Yb	µg/g	4.71 ± 0.07	2.7 ± 0.4	5.65 ± 0.07	0.9 ± 0.1
Zn	µg/g	156 ± 2	197 ± 4	39 ± 3	23.5 ± 0.7
Zr	µg/g	1060 ± 42	-	1019 ± 124	24 ± 7

Tabela 2 - Média dos resultados obtidos na análise das frações SDVN001, SDVN002, SDVN003, ARVN001, ARVN002 e ARVN003 por Ativação com Nêutrons Instrumental

Elemento	Concentração	ARVN001	ARVN002	ARVN003	SDVN001	SDVN002	SDVN003
As	µg/g	55 ± 0	84 ± 9	101 ± 6	199 ± 8	88.7 ± 0.7	104 ± 6
Ba	µg/g	118 ± 2	-	69 ± 4	160 ± 1	119 ± 13	88 ± 4
Br	µg/g	1.8 ± 0.0	2.8 ± 0.3	1.2 ± 0.1	5.7 ± 0.4	3 ± 1	0.87 ± 0.03
Ca	%	0.19 ± 0.01	-	-	2.00 ± 0.03	0.76 ± 0.03	1.22 ± 0.01
Ce	µg/g	24 ± 2	19.5 ± 0.7	23.5 ± 0.7	61 ± 4	12.8 ± 0.6	22 ± 4
Co	µg/g	9.45 ± 0.07	12 ± 0	8.0 ± 0.1	13.2 ± 0.3	9.7 ± 0.3	7.57 ± 0.05
Cr	µg/g	224 ± 1	299 ± 6	365 ± 15	599 ± 20	300.5 ± 0.7	410 ± 23
Cs	µg/g	1.16 ± 0.08	1.25 ± 0.07	0.5 ± 0.1	2.6 ± 0.2	1.17 ± 0.01	0.52 ± 0.04
Dy	µg/g	0.59 ± 0.05	-	-	-	-	-
Eu	µg/g	0.42 ± 0.00	-	0.27 ± 0.01	0.96 ± 0.02	0.23 ± 0.02	-
Fe	%	2.08 ± 0.01	2.2 ± 0.0	2.35 ± 0.07	5.0 ± 0.2	1.96 ± 0.08	2.60 ± 0.01
Hf	µg/g	6.8 ± 0.2	8.1 ± 0.1	19.2 ± 0.7	31.7 ± 0.8	7.4 ± 0.8	22 ± 1
K	%	-	-	0.285 ± 0.007	-	0.69 ± 0.03	0.24 ± 0.05
La	µg/g	10.6 ± 0.7	6.65 ± 0.07	9.6 ± 0.3	24.4 ± 0.7	6.2 ± 0.2	10.10 ± 0.02
Lu	µg/g	0.18 ± 0.02	-	0.43 ± 0.03	1.23 ± 0.2	0.27 ± 0.01	0.48 ± 0.01
Mn	µg/g	325 ± 3	392 ± 8	337 ± 11	702 ± 37	358 ± 15	351 ± 1
Na	µg/g	408 ± 3	434.5 ± 0.7	215 ± 8	217 ± 33	394 ± 2	200 ± 0
Nd	µg/g	11.0 ± 0.1	7 ± 1	-	-	-	-
Rb	µg/g	21 ± 0	18 ± 1	8 ± 1	24 ± 2	16 ± 3	11 ± 4
Sb	µg/g	0.49 ± 0.02	0.46 ± 0.03	0.34 ± 0.04	1.21 ± 0.04	0.35 ± 0.03	0.6 ± 0.2
Sc	µg/g	4.93 ± 0.04	8.9 ± 0.2	8.65 ± 0.07	18.6 ± 0.9	7.1 ± 0.2	8.57 ± 0.04
Se	µg/g	1.4 ± 0.2	-	-	-	-	-
Sm	µg/g	1.9 ± 0.1	1.65 ± 0.07	2.15 ± 0.08	5.2 ± 0.8	1.27 ± 0.01	-
Ta	µg/g	1.45 ± 0.07	1.1 ± 0.6	1.57 ± 0.02	-	-	-
Tb	µg/g	0.23 ± 0.02	0.26 ± 0.01	-	-	-	-
Th	µg/g	3.4 ± 0.1	3.25 ± 0.07	5.8 ± 0.2	13.6 ± 0.8	2.85 ± 0.01	5.6 ± 0.8
U	µg/g	-	1.7 ± 0.2	2.35 ± 0.07	-	-	-
W	µg/g	2.8 ± 0.4	-	-	-	-	-
Yb	µg/g	0.97 ± 0.08	1.25 ± 0.07	2.1 ± 0.0	5.0 ± 0.6	1.0 ± 0.1	1.38 ± 0.01
Zn	µg/g	69.5 ± 0.7	63 ± 2	51 ± 3	152 ± 1	68 ± 6	70.4 ± 0.6
Zr	µg/g	-	217 ± 12	332 ± 23	623 ± 41	155 ± 11	409 ± 23

Tabela 3- Resultados obtidos para Hg em Amostras de Sedimentos (frações silte e areia) pelo Método de Análise de Ativação com Nêutrons Instrumental

FRAÇÃO SILTE

Amostras	SD001	SD002	SDVN001	SDVN002	SDVN003
Concentração de Hg	< 700 ppb	<256 ppb	2.1 ± 0.2 ppm	0.50 ± 0.02 ppm	<660 ppb

FRAÇÃO AREIA

Amostras	ARSD001	ARSD002	ARVN001	ARVN002	ARVN003
Concentração de Hg	n.d.	n.d.	1.1 ± 0.1 ppm	0.52 ± 0.02 ppm	0.12 ± 0.01 ppm

n.d. - não determinado

Tabela 4 - Resultados obtidos para Hg no material de referência Buffalo River Sediment (NIST 2704) via separação radioquímica

Elemento	Presente trabalho*	Valor certificado (µg/g)	Desvio Padrão (%)	Erro Relativo (%)
Hg	1.50 ± 0.03	1.47 ± 0.07	2.0	2.0

* - média de três determinações