

# **Avaliação da concentração dos elementos traço Mn, Ti e V e do metal tóxico Hg em sedimentos superficiais do rio Tietê, estado de São Paulo, pelas técnicas de INAA e AAS**

**Bruno Tappiz e Déborah Inês Teixeira Fávaro  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP**

## **INTRODUÇÃO**

O rio Tietê drena uma área composta por seis sub-bacias hidrográficas em uma das regiões mais ricas do hemisfério sul, ao longo de sua extensão, sendo um dos rios mais poluídos do mundo, especialmente no trecho do município de São Paulo. Os metais pesados estão presentes entre os principais poluentes originários das atividades antrópicas, podendo ser encontrado sob diferentes formas químicas nos principais compartimentos do ambiente sejam eles da atmosfera, água, solo, sedimento e organismo vivos, sempre associados a um alto fator de enriquecimento e a baixas taxas de remoção [1]. Análise de metais pesados em sedimentos fluviais tem sido utilizada para um melhor entendimento das cargas críticas e grau de toxicidade desses metais em função das influências antrópicas em bacias de drenagem, principalmente relacionados aos efluentes domésticos, industriais e agrícolas [2].

## **OBJETIVO**

Este trabalho de pesquisa tem por objetivo avaliar a concentração dos elementos traço Mn, Ti e V pela técnica de Análise Instrumental por Ativação com Nêutrons (INAA) e do metal tóxico Hg por espectrometria de absorção atômica (CV AAS), em 11 amostras de sedimentos de fundo abrangendo os trechos do alto e início do médio rio Tietê.

## **METODOLOGIA**

**INAA** - Na INAA comparativa a amostra é irradiada juntamente com um padrão de composição o mais similar possível da amostra, nas mesmas condições. Após a irradiação, amostra e padrão são medidos no mesmo detector, o que permite que a concentração desconhecida possa ser diretamente calculada a partir das taxas de contagem da amostra e do padrão e conhecendo-se a massa do elemento no padrão e a massa da amostra.

**AAS** - A determinação de Hg total foi feita pelo método de CV AAS, utilizando-se o equipamento FIMS da Perkin Elmer.

**Preparação das amostras:** As amostras de sedimento superficiais, coletadas em diferentes pontos do Rio Tietê, foram secas a 40°C e peneiradas em malha de 2 mm.

**INAA:** Irradiação e contagem. Pesaram-se cerca de 100 mg de sedimento e do material de referência (MR) BEN (Basalt) em invólucros de polietileno, juntamente com os padrões sintéticos dos elementos no reator IEA/R1 do IPEN/CNEN-SP. Amostras de sedimento, MR e os padrões sintéticos foram irradiados na Estação Pneumática nº4, sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $6,6 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , por um período de 15s. As medidas das atividades gama foram feitas utilizando-se um detector semicondutor de Ge hiperpuro da marca CANBERRA ligado a um espectrômetro de raios gama e eletrônica associada. Na primeira contagem (300s) logo após a irradiação, mediu-se a atividade dos radioisótopos  $^{51}\text{Ti}$  e  $^{52}\text{V}$ . A segunda contagem (1200s), feita após 1,5 horas da

irradiação, foram medidas as atividades dos radioisótopos  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{24}\text{Na}$  e  $^{42}\text{K}$ .

## RESULTADOS

A TABELA 1 apresenta resultados preliminares das análises, pela técnica de INAA, das amostras T1A, T1B, TIC, coletadas no município de Salesópolis (Usina Parque do rio Tietê), próximo a nascente do rio Tietê.

**TABELA 1 – Resultados de Concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para as Amostras de Sedimentos por INAA**

Elementos	T1A	T1B	T1C
<b>K</b>	30813 ± 2598	20204 ± 873	6989 ± 461
<b>Na</b>	1852 ± 26	1558 ± 37	419 ± 10
<b>Mn</b>	196 ± 3	156 ± 2	247 ± 3
<b>V</b>	18,4 ± 1	20,8 ± 1,1	75 ± 4
<b>Ti</b>	986 ± 168	2328 ± 194	4357 ± 366

A Tabela 2 apresenta os resultados da determinação de Hg total em materiais de referência pela técnica de CV AAS. Os valores de DPR de 1,4 a 3,3% e ER de 2,3 a 2,8%, comprovaram a precisão e a exatidão, respectivamente, da metodologia de CV AAS para Hg total em sedimentos. A Tabela 3 apresenta os resultados das amostras de sedimentos dos pontos 1A (Salesópolis- Alto Tietê) até o ponto 7 (Médio Tietê- Porto Feliz). Pode-se observar os menores valores de concentração no ponto 1A, com valores bem maiores nos pontos 2A, 2B, 2C (Santana do Parnaíba-Reservatório Barragem Edgar de Souza) e 3A, 3B, 3C (Pirapora do Bom Jesus–Barragem de Rasgão), pontos localizados após a passagem do rio Tietê pela Região Metropolitana de SP (RMSP), aonde recebe grande carga poluidora de indústrias e esgotos não tratados. A partir do ponto 4, os valores de concentração decrescem para níveis similares ao ponto 1. Os valores de Hg total, nos pontos 2A, 2B, 2C, 3A, 3B, 3C ultrapassaram o valor limite *Threshold Effect Level* (TEL) de  $170 \text{ ng g}^{-1}$ , adotado pela CETESB.

**TABELA 2 - Resultados de Hg Total nos Materiais de referência, por CV AAS**

Material Referencia	Valor encontrado ( $\text{ng g}^{-1}$ )	Valor certificado ( $\text{ng g}^{-1}$ )	Desvio Padrão Relativo (%)	Erro Relativo (%)
Estuarine Sediment	60 ± 2	40	3,3	-
SL1 (IAEA)	127 ± 3	130 (80-180)	2,4	2,3
LS (CRM 580)	651 ± 9	670 ± 19	1,4	2,8

**TABELA 3 – Resultados de Concentração de Hg Total em Sedimentos ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), por CV AAS**

Amostras	Hg total	Amostras	Hg total
<b>T1A</b>	34 ± 3	<b>T3B</b>	254 ± 3
<b>T1B</b>	70 ± 1	<b>T3C</b>	377 ± 2
<b>T1C</b>	146 ± 2	<b>T4</b>	71 ± 2
<b>T2A</b>	325 ± 7	<b>T5</b>	135 ± 3
<b>T2B</b>	379 ± 2	<b>T6</b>	117 ± 2
<b>T2C</b>	478 ± 2	<b>T7</b>	73 ± 4
<b>T3A</b>	498 ± 2		

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos, até o presente momento, são preliminares necessitando a complementação das análises nos demais pontos amostrados, para uma conclusão em relação aos níveis de metais tóxicos e elementos traço, ao longo de toda a extensão do rio Tietê.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [82] ELDERFIELD, H.; UPSTILI-GODDARD, R.; SHOLKOVITZ, E. R. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, p.971-991, 1990.
- [83] BAIRD, C.; CANN, M. *Química Ambiental*. 4º Porto Alegre: Bookman, 844 p, 2011.

## APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq