

Avaliação das concentrações de metais, elementos terras raras e traço em perfis de sedimentos do reservatório Graminha - Estado de São Paulo pela técnica de ativação neutrônica

Lucas Stano Junqueira e Déborah Ines Teixeira Fávaro
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

INTRODUÇÃO

Reservatórios são intervenções antrópicas em ambientes aquosos com a finalidade de fazer o barramento de um rio para controle de enchentes, geração de energia elétrica ou captação de água para abastecimento humano, dentre outras funções. Com o emprego da análise de sedimentos provenientes desses sistemas aquáticos, podemos avaliar a contaminação dos mesmos por metais tóxicos e outros elementos, compreender os fenômenos de transporte que ocorrem nestes complexos sistemas e traçar um histórico da poluição.

Para a determinação de elementos traço e metais em diversas matrizes, a análise por ativação neutrônica (INAA) se destaca por permitir a determinação de vários elementos com alta sensibilidade e ser uma técnica não destrutiva.

OBJETIVO

Avaliar a concentração de metais, elementos terras raras e traço presentes em amostras de perfis de sedimentos, coletados no reservatório Graminha, pela técnica de INAA.

METODOLOGIA

No presente estudo foram coletados 6 perfis de sedimentos do reservatório de Caconde (Graminha) em 3 campanhas de coletas (Ago/2014, Fev/2015 e Ago/2015). Foram amostrados dois pontos, sendo um sempre fixo (P1 - próximo a barragem) e o outro variando-se a coordenada (X,Y,Z,

respectivamente), sendo eles: ponto 4, Ago/2014; ponto 3, Fev/2015 e ponto 2, Ago/2015.

As determinações dos elementos por INAA foram feitas utilizando-se o método comparativo. Amostras e materiais de referência foram submetidos à irradiação no reator nuclear IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 1 a $5 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, por um ciclo diário. A primeira contagem foi realizada, após um tempo de 5 a 7 dias, por 1 hora e os seguintes radioisótopos de $T_{1/2}$ (tempo de meia vida) intermediária foram detectados: ^{76}As , ^{82}Br , ^{47}Ca , ^{42}K , ^{140}La , ^{24}Na , ^{147}Nd , ^{239}Np , ^{122}Sb , ^{153}Sm e ^{175}Yb . A 2ª contagem foi realizada, após 30 dias da irradiação, durante 1 hora e os radioisótopos de $T_{1/2}$ longa: ^{131}Ba , ^{141}Ce , ^{60}Co , ^{57}Cr , ^{134}Cs , ^{152}Eu , ^{59}Fe , ^{181}Hf , ^{177}Lu , ^{233}Pa , ^{86}Rb , ^{124}Sb , ^{46}Sc , ^{75}Se , ^{182}Ta , ^{160}Tb , ^{169}Yb e ^{65}Zn , foram detectados.

A validação da metodologia de INAA, para verificação da precisão e exatidão do método, foi realizada por meio da análise dos materiais de referência certificados: *Lake Sediment* (IAEA-SL-3), *Lake Sediment* (IAEA-SL-1) e GSN (Granite). No caso da técnica de INAA, o uso do valor de "Z" para aprovação dos resultados considera que se $|Z| < 3$, tem-se que o resultado individual da amostra controle, no caso, o material de referência que está sendo analisado, deve estar dentro de 99% do intervalo de confiança do valor esperado.[1] Para avaliação da ocorrência de uma influência antropogênica ou efeitos adversos em um dado local, em amostras de solos e sedimentos, utilizam-se ferramentas de avaliação, como o fator de

enriquecimento (**FE**) [2,3], o Índice de geoacumulação (**IGeo**) [2,3] e os valores de TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level) do Ministério do CCME (**Canadian Environmental Quality Guidelines**). [4]

RESULTADOS

Todos os valores de Z-score encontrados nas análises dos materiais de referência se mantiveram dentro do intervalo de $-3 < Z < 3$, indicando que o método de INAA apresentou-se preciso e exato, para a determinação de 28 elementos, presentes nas amostras de sedimentos do reservatório.

O **FE** e o **IGeo** foram calculados considerando-se como valores basais, os valores de concentração (valores médios) encontrados nos últimos cortes do perfil do ponto 1 (Ago/2014). Foram encontrados valores basais para todos os elementos analisados exceto para K, Na, Rb e Zr, para os quais foram utilizados os valores do NASC (North American Shale Composite) [5]. Para o cálculo do **FE**, o Sc foi utilizado como elemento normalizador.

Em todos os perfis, diversos elementos apresentaram valores de **FE** > 2,0 o que indica um enriquecimento com provável influência antrópica. Vale ressaltar que, os valores obtidos para o U e para o As, em relação aos demais elementos analisados, foram bem superiores a **FE** > 2,0, para a maioria dos perfis. Os valores de **IGeo** categorizam a poluição de cada elemento por classes, sendo a classe 2 ($1 < \text{IGeo} < 2$) classificada como moderadamente poluída. A grande maioria dos elementos, na maior parte dos cortes nos perfis analisados, classificaram-se como classe 2 ou superior. Novamente resalta-se o comportamento do U e do As, e também o Br, que apresentaram classe 4 ($3 < \text{IGeo} < 4$), classificados como poluídos a muito poluídos, em todos os cortes, para todos os perfis.

CONCLUSÕES

A técnica de INAA se mostrou bastante eficiente determinando a concentração total de 28 elementos, com precisão e exatidão,

em sedimentos. Os valores de concentrações de **As**, **Cr** e **Zn** encontrados nos perfis de sedimentos do reservatório, quando comparados com os valores orientadores TEL e PEL do CCME e adotados pela CETESB, mostraram-se em todos os cortes, inferiores aos valores de PEL, com exceção dos três últimos cortes do ponto 4 (Ago/2014), com valores superiores a PEL para o metal Zn. Em geral, as concentrações encontradas para os elementos **As**, **Cr** e **Zn**, foram próximas aos valores de TEL, podendo os sedimentos do reservatório de Graminha serem classificados, em geral, como de ótima ou boa qualidade. Como o U apresentou enriquecimento tanto para os valores de **FE** quanto para os valores de **IGeo**, uma medida de datação dos perfis seria extremamente recomendada, pois esta poderia confirmar se o início do enriquecimento do sedimento da região com o U, coincide com o início das obras de mineração da mina Osamu Utsumi, das Indústrias Nucleares do Brasil (INB) Caldas-MG, na região.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BODE, P. Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory, *Delft, Interfaculty Reactor Institut, Netherlands*, pp.147, 1996.
- [2] GOMES, F.C. et al. *Marine Pollution Bulletin*, **59**, pp. 123-133, 2009.
- [3] ZHANG, J. & LIU, C. L. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol.54 (6), pp.1051–1070, 2002.
- [4] CCME **Canadian Environmental Quality Guidelines** - Disponível em <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/en/index.html>.
- [5] TAYLOR, S. R. & MCLENNAN, S. M. *The continental crust: its composition and evolution*. London: Blackwell, 1985.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPQ/PIBIC