

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ÁGUAS MINERAIS POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL

*Lucas Sanzaneze Gonçalves de Souza, Jonathan Pereira de Oliveira,
Jefferson Koyaishi Torrecilha, Paulo Sergio Cardoso da Silva*

Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP
pscsilva@ipen.br

RESUMO

A análise por ativação é uma técnica analítica altamente sensível para a determinação de praticamente todos os elementos químicos em níveis traço ou ultra traço. É quase totalmente independente da forma e do ambiente químico do elemento, da matriz da amostra e na maioria dos casos não é necessária a utilização de “branco” para as análises. Entre as diversas variantes da análise por ativação, destaca-se a Análise por Ativação de Nêutrons Instrumental (INAA, sigla em inglês). Em amostras de água, os materiais dissolvidos e particulados têm composição determinada pela geologia local, cobertura vegetal e uso do solo, carregando, assim, a assinatura geoquímica da região. A INAA tem sido amplamente utilizada para determinações multielementares em amostras de diversas matrizes por ser uma técnica sensível e confiável para determinações em níveis ambientais.

No entanto, sua aplicação tem sido relativamente pouco utilizada para determinações em amostras de água. Nesse sentido trabalhos realizados no IPEN com análise por ativação no reator IEA-R1 têm mostrado que a técnica é capaz de determinar concentrações de elementos em níveis da ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ e ng g^{-1} com grande precisão e exatidão.

1. INTRODUÇÃO

A disponibilidade dos recursos hídricos para determinados tipos de uso depende fundamentalmente da qualidade físico-química, biológica e radiológica dos aquíferos. O estudo hidrogeoquímico tem por finalidade identificar e quantificar as principais propriedades e constituintes químicos das águas. Ao lixiviar solos e rochas, a água pode ser enriquecida em elementos químicos em solução, provenientes da dissolução de minerais. O conjunto de todos os elementos que a compõe permite estabelecer padrões de qualidade, classificando-a de acordo com seus limites estudados e seus diferentes usos.

Os materiais dissolvidos e particulados da água têm composição determinada pela geologia local, cobertura vegetal e uso do solo, carregando a assinatura geoquímica da região [1]. As fontes naturais de metais para os corpos hídricos ocorrerem por processos de intemperismo e escoamento superficial. Por outro lado, a composição da água também pode ser afetada por fontes de origem antrópica que estão relacionadas à múltiplas atividades humanas, como mineração, atividades industriais e agricultura.

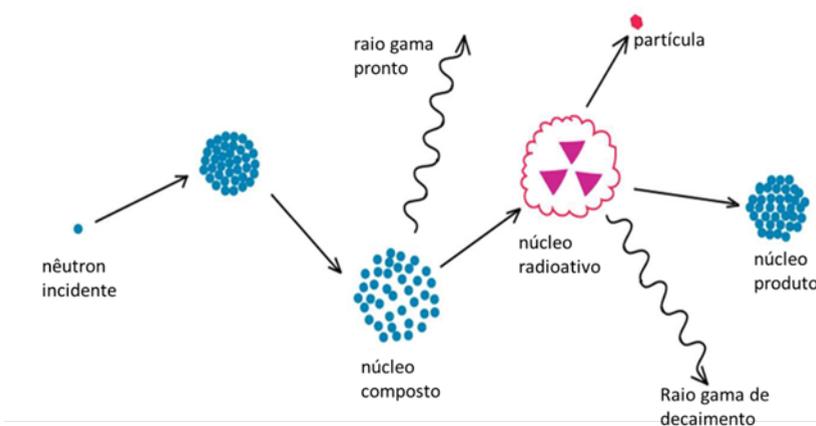
Muitos elementos estão presentes na água em níveis traço, podendo, entretanto, desempenhar papéis essenciais à vida. A ausência ou presença de elementos específicos na água, mesmo em concentrações muito baixas, afeta suas características de diversos modos [2]. Sendo, portanto, necessário a identificação e quantificação desses elementos.

A análise por ativação é uma técnica analítica altamente sensível para a determinação de praticamente todos os elementos químicos em níveis traço ou ultra traço, nos mais diversos tipos de matrizes. É quase totalmente independente da forma e do ambiente químico do elemento e na maioria dos casos não é necessária a utilização de “branco” para as análises [3]. Entre as diversas variantes da análise por ativação, destaca-se a Análise por Ativação de Nêutrons Instrumental (INAA, sigla em inglês). Essa técnica é comumente empregada na análise qualitativa e quantitativa em medicina, criminologia, astronomia, geologia, alimentos entre outras [4,5].

A INAA tem como princípio usar nêutrons para ativar o núcleo do átomo alvo, ou seja, induzi-lo a produzir reações nucleares. Os produtos dessas reações emitem radiações que são características de cada elemento, permitindo a identificação e quantificação do elemento químico em questão. Geralmente a radiação analisada é a radiação gama [3] e sua medida é feita com a utilização de espectrômetros gama de Ge-hiperpuros, capazes de discriminar as energias emitidas pelos radioisótopos formados na ativação.

Embora existam várias fontes de nêutrons (reatores, aceleradores e os radioisotópicos emissores de nêutrons), a mais adequada para análise por ativação são os reatores nucleares de pesquisa. Dentre os diferentes tipos de reatores nucleares existentes, e dependendo da posição no interior do reator e dos materiais utilizados como moderadores de nêutrons de fissão primária, a distribuição de energia e o fluxo de nêutrons podem variar consideravelmente sendo bastante ampla e geralmente é dividida em três componentes principais: nêutrons térmicos, epitérmicos e rápidos. A reação nuclear (n, γ) , na qual o núcleo absorve um nêutron e emite radiação gama, é a mais comumente empregada devido à sua maior probabilidade de ocorrência, tanto com nêutrons térmicos quanto com nêutrons epitérmicos. O processo envolvido na ativação é esquematicamente ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Ilustração da sequência de eventos para uma reação (n, γ) .



Na INAA as amostras são irradiadas juntamente com padrões ou materiais de referência certificados (MRC), cujas concentrações são conhecidas, sob o mesmo fluxo de nêutrons [6]. Desta forma, a concentração do elemento de interesse pode ser determinada comparando-se as áreas dos picos no espectro obtido da amostra com a do MRC de acordo com a seguinte expressão:

$$C_{ai} = \frac{(A_{ai} m_p C_{pi}) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_{pi} m_a}$$

Sendo:

C_{ai} : concentração do elemento i na amostra (mg kg⁻¹ ou %)

C_{pi} : Concentração do elemento i no MRC (mg kg⁻¹ ou %)

A_{ai} : Atividade do elemento i na amostra (cps)

A_{pi} : Atividade do elemento i no MRC (cps)

m_a e m_p : massas da amostra e do MRC, respectivamente (g)

λ : Constante de decaimento do radioisótopo (t⁻¹)

$t_a - t_p$: diferença de tempo (t) entre as contagens da amostra e MRC.

Para determinação das concentrações de radionuclídeos de meia-vida curta, da ordem de segundo a algumas horas, as amostras são irradiadas por períodos de até 30 s. Para determinação das concentrações de radionuclídeos de meia-vida intermediária e longa, ou seja, da ordem de alguns dias a vários anos, normalmente as amostras são irradiadas por períodos que vão de horas a dias. As amostras e os materiais de referência são acondicionados em recipientes, denominados “coelhos”, de plástico para ativação curta e de alumínio para ativação longa, completamente vedados, que são posicionados próximos ao núcleo de reator e expostos ao fluxo de nêutrons especificado. Após a irradiação, aguarda-se um período de decaimento que depende da meia-vida do nuclídeo a ser quantificado pela espectrometria gama. Normalmente, são feitas duas séries de contagens, sendo que a segunda é feita após tempo suficiente para o decaimento dos nuclídeo de menor meia-vida, que foram determinados na primeira contagem, e não aparecerão como interferentes na segunda série de contagem.

Embora a INAA seja uma potente ferramenta para determinação de elementos em baixas concentrações, sua aplicação para determinação de elementos traço em água é relatada em poucos trabalhos encontrados na literatura.

O presente artigo relata a utilização da técnica de análise por ativação neutrônica instrumental em amostras de água, realizadas no Centro do Reator de Pesquisas (CRPq), com a utilização do reator IEA-R1.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para determinação da concentração de elementos traço em água, um volume variando entre 100 mL e 1 L da amostra foi concentrado por evaporação até a

secura, em chapa aquecedora, a uma temperatura de aproximadamente 70°C, para evitar perdas de elementos mais voláteis, como arsênio e selênio. O resíduo seco da amostra é retomado em ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹, transferido para uma cápsula plástica e novamente evaporado até a secura sob lâmpada de luz infravermelho. Para os padrões, uma alíquota foi pipetada diretamente na cápsula plástica e seca sob lâmpada infravermelho. Uma alternativa a este procedimento é pipetar a amostra e os padrões em tiras de papel de filtro e secar sob lâmpada infravermelho.

As cápsulas, ou papéis de filtro, contendo o resíduo sólido da amostra e dos padrões foram acondicionadas nos coelhos e enviadas para irradiação no reator IEA-R1 sob fluxo de nêutrons de 1 a 5 x 10¹² cm² s⁻¹, por períodos de vinte segundos e oito horas, para as ativações curta e longa, respectivamente. Em todos os casos, foram realizadas análises de banco para correção dos resultados obtidos em função das baixas concentrações esperadas.

As contagens das atividades induzidas foram realizadas por espectrometria gama utilizando-se detectores de Ge-hiperpuros. A análise dos espectros foi realizada com a utilização de softwares Vispect2 e CAX, para identificação das linhas de transição de cada nuclídeo formado bem como para integração do número de contagens de fótons gama emitidos durante o período de contagem.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os valores de limites de detecção obtidos para as determinações elementares em amostras de água por INAA, praticadas no laboratório de análise por ativação do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq) do IPEN.

Tabela 1 – Limites de detecção obtidos na INAA para os procedimentos de pipetagem em papel de filtro e secagem em cápsula plástica

Elemento	Papel (n=2)	Cápsula (n=2)	Elemento	Papel (n=2)	Cápsula (n=2)
As	0,002	0,003	Na(%)	0,00001	0,00001
Br	0,003	0,002	Nd	0,02	0,02
Ce	0,002	0,002	Rb	0,01	0,01
Co	0,0003	0,0003	Sb	0,001	0,0005
Cr	0,004	0,003	Se	0,002	0,002
Cs	0,0008	0,0007	Sm	0,0002	0,001
Eu	0,0001	0,0001	Tb	0,0005	0,0004
Fe(%)	0,00002	0,00002	Th	0,0004	0,0004
Hf	0,0005	0,0004	U	0,002	0,002
K(%)	0,0010	0,0004	Yb	0,0006	0,0005
La	0,001	0,0009	Zn	0,01	0,01
Lu	0,0001	0,0001	Zr(%)	0,2	0,3

Silva e colegas [7] realizaram uma caracterização dos elementos traço de amostras de águas minerais do Balneário de Águas de Lindoia. Neste trabalho, também foi realizada uma validação da metodologia pela análise de soluções de concentração conhecida dos elementos. Os resultados são apresentados na Tabela 2. Verifica-se que houve boa concordância entre os valores medidos e os esperados. Quanto às amostras de Águas de Lindoia, foi observado que a água desta localidade é hiposalina, com os elementos cálcio (Ca), bromo (Br), sódio (Na) e magnésio (Mg) apresentando as concentrações mais elevadas. Também foram determinadas as concentrações dos elementos ferro (Fe), bário (Ba), cobalto (Co), céscio (Cs), európio (Eu), lantânio (La), lutécio (Lu), rubídio (Rb), escândio (Sc), selênio (Se), urânio (U), zinco (Zn), vanádio (V) e manganês (Mn), todos na ordem de alguns $\mu\text{g g}^{-1}$.

Torrecilha e colegas [8] determinaram a concentração inorgânica presente em quatro fontes de água minerais de Água de Lindoia e em três de Poços de Caldas e encontraram que as águas de Poços de Caldas apresentam um maior teor de elementos dissolvido, como bário (Ba), cloro (Cl), potássio (K), sódio (Na), rubídio (Rb) e selênio (Se).

Souza e Silva [9] estudaram a validação para determinação da concentração de urânio em água por análise por ativação analisando padrões sintéticos preparados por diluição de solução padrão de urânio. Os autores encontraram uma boa concordância entre os valores esperados e os valores medidos, embora com uma tendência negativa, ou seja, os valores medidos ficaram sistematicamente mais baixos que o esperado, com erro relativo variando entre 9% e 27%. Neste trabalho também foram determinadas as concentrações de U em água de torneira coletadas em diferentes regiões da cidade de São Paulo e foi verificado que as concentrações nessas amostras foram da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 2 – Validação da metodologia de INAA para amostras de água

	Concentração esperada	Concentração medida	
$\mu\text{g g}^{-1}$			
Ba	0,42	0,57	$\pm 0,03$
Ca	20	17	± 3
Br	52	35,0	$\pm 0,5$
Fe	1	1,04	$\pm 0,02$
Na	1	1,63	$\pm 0,04$
Mg	0,52	0,75	$\pm 0,06$
ppb			
Co	2,6	2,27	$\pm 0,04$
Cs	2,6	2,2	$\pm 0,2$
Eu	1	1,10	$\pm 0,04$
La	26,1	25,0	$\pm 0,5$
Lu	1	0,97	$\pm 0,05$
Rb	52	59	± 3
Sc	1	0,701	$\pm 0,005$
Se	52	59,9	$\pm 0,7$
U	26,3	27	± 2
Zn	104	135	± 5
Mn	52	87	± 2

4. CONCLUSÕES

A análise por ativação mostrou-se uma poderosa ferramenta para determinação de quantidades traço em amostras de água, apresentando resultados satisfatórios em relação ao desvio padrão relativo obtido nas medidas, principalmente considerando-se que em amostras de água muitos elementos estão presentes na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. O procedimento de preparo da amostra, para análise, é bastante simples, porém salienta-se que devido às baixas concentrações esperadas é fundamental a realização de um branco para correção dos resultados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos balneários de das cidades de Poços de Caldas e Águas de Lindoia pela concessão das amostras.

REFERÊNCIAS

1. BRICKER, O. P.; JONES, B. F. Main factors affecting the composition of natural waters. In: SALBU, B.; STEINNES, E. (ed.). *Trace elements in natural waters*. Boca Raton: CRC Press, 1995. p. 1-20.
2. DKHAR, E. N.; DKHAR, P. S.; ANAL, J. M. H. Trace elements analysis in drinking water of meghalaya by using graphite furnace-atomic absorption spectroscopy and in relation to environmental and health issues. *Journal of Chemistry*, v. 2014, 2014. 8 p. Article ID 975810. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/975810>.
3. VÉRTES, A. *Handbook of nuclear chemistry*. 2^a ed. New York: Springer Reference, 2011.
4. ROCHA, F. R.; SILVA, P. S. C.; CASTRO, L. M.; BORDON, I. C. C. L.; OLIVEIRA, S. M. B.; FÁVARO, D. I. T. NAA and XRF technique bottom sediment assessment for major, and trace elements: Tietê River, São Paulo State, Brazil. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 306, p. 655-665, 2015.
5. ALBUQUERQUE, C. R.; MAIHARA, V. A.; ALVES, C. B. L.; SILVA, P. S. C. Seaweed as a source of essential elements. *Braz. J. Rad. Sci.*, v. 7, n. 2A, p. 1-9, 2019. DOI: 10.15392/bjrs.v7i2A.687.
6. GLASCOCK, M. D. *An overview of Neutron Activation Analysis*. Columbia, Archaeometry Laboratory, University of Missouri Research Reactor, 2010.
7. SILVA, P. S. C.; SAUEIA, C. H. R.; OLIVEIRA, J. P.; LAZZERINE, F. T. Effective dose assessment due to Águas de Lindoia water ingestion. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITY – ENVIRA-2015, 21-25 set. 2015, Thessaloniki/Greece. *Proceedings* [...], 2015.
8. TORRECILHA, J. K.; LAZZERINE, F. T.; SILVA, P. S. C. Bentonite and montmorillonite maturation with Águas de Lindoia, Peruíbe and Poços de Caldas waters. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, v. 7, p. 1-16, 2019.
9. SOUZA, L. S. G.; SILVA, P. S. C. Uranium determination in tap water by INAA. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 21-25 out. 2019, Santos–SP. *Anais* [...], 2019. v. 1, p. 1. Sigla do evento: INAC.