

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

QUANTIFICAÇÃO DE METAIS EM ÁGUAS E SEDIMENTOS DO RESERVATÓRIO BILLINGS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X COM REFLEXÃO TOTAL E RADIAÇÃO SÍNCROTRON (SR-TXRF)

SÉRGIO ARNAUD SAMPAIO

Campinas 2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

SÉRGIO ARNAUD SAMPAIO

QUANTIFICAÇÃO DE METAIS EM ÁGUAS E SEDIMENTOS DO RESERVATÓRIO BILLINGS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X COM REFLEXÃO TOTAL E RADIAÇÃO SÍNCROTRON (SR-TXRF)

Dissertação apresentada à Comissão de Pósgraduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Recursos Hídricos.

ORIENTADORA: SILVANA MOREIRA

Campinas 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

٦

Sa47q	Sampaio, Sérgio Arnaud Quantificação de metais em águas e sedimentos do reservatório Billings por fluorescência de raios x com reflexão total e radiação Síncrotron (SR-TXRF) / Sérgio Arnaud SampaioCampinas, SP: [s.n.], 2007.	
	Orientador: Silvana Moreira Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.	
	1. Água – Poluição. 2. Billings, Reservatório (SP). 3. Fluorescência de raio X. 4. Radiação sincrotrônica. I. Moreira, Silvana. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.	

Titulo em Inglês: Quantification of metals in water and sediments of the Billings dam by synchrotron radiation total reflection x-ray fluorescence (SR-TXRF)

Palavras-chave em Inglês: Water, Billings dam, X-Ray fluorescence, Metals, sediment, Synchrotron radiation

Área de concentração: Recursos Hidricos

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Edson Aparecido Abdul Nour e Orghêda L. A. D. Zucchi Data da defesa: 26/02/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

SÉRGIO ARNAUD SAMPAIO

QUANTIFICAÇÃO DE METAIS EM ÁGUAS E SEDIMENTOS DO RESERVATÓRIO BILLINGS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X COM REFLEXÃO TOTAL E RADIAÇÃO SÍNCROTRON (SR-TXRF)

Dissertação Apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Recursos Hídricos.

COMISSÃO EXAMINADORA

Dra. Silvana Moreira Presidente e Orientadora – FEC/UNICAMP

Dr. Edson Aparecido Abdul Nour FEC/UNICAMP

Dra. Orghêda L. A. D. Zucchi FCFRP/USP

Campinas, 26 de fevereiro de 2007

Dedicatória

Este trabalho é dedicado:

À população do entorno que utiliza as águas da Billings como meio de subsistência e de lazer.

Ao Tempo por simplificar tudo e trazer sempre um novo amanhã.

Agradecimentos

A DEUS pela vida.

À Marlene, Camille e Vanessa, motivos maiores de tudo que faço, pelo amor, carinho, compreensão, e principalmente, por terem suportado todas as adversidades decorrentes do período de duração desse trabalho.

À minha Mãe, Addy, meu Pai Airton (que saudade...) e meus irmãos, pelo apoio oferecido no conforto da união familiar.

Ao Fausto, Paula, Filipe e Rodrigo por terem me acolhido em Campinas sempre que precisei.

À professora Silvana pela orientação do trabalho e compreensão.

À professora Adriana Eugênia Alvim Barreiro, Ouvidora da Unicamp, por sua sensibilidade e fundamental ajuda no enfrentamento de uma arbitrariedade, o que me permitiu resgatar o curso de mestrado.

Aos professores da banca pelas valiosas sugestões e críticas.

Ao professor Marcelo L. M. Pompêo do Instituto de Biociências da USP pela atenção e ajuda com a bibliografia sobre a Billings.

À professora Lucila pela compreensão.

Ao Enelton e ao Marco, do laboratório de saneamento e ambiente, pela fundamental ajuda no preparo das amostras e pela atenção dispensada.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela utilização da linha D09B-XRF onde as medidas foram realizadas.

A todos os colegas do grupo de fluorescência de raios X pela ajuda nas medições no LNLS.

À Paula e à Mirian, das secretarias de pós e de recursos hídricos, pelos atendimentos sempre com eficiência e simpatia.

Às pessoas que conheci durante o período de realização desse trabalho e que, mesmo em circunstâncias simples, como conversas de café, me presentearam com palavras de otimismo, alegria e generosidade.

RESUMO

SAMPAIO, Sérgio Arnaud. Quantificação de metais em águas e sedimentos do reservatório Billings por fluorescência de raios X com reflexão total e radiação síncrotron (SR-TXRF). Campinas: Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - UNICAMP, 2007. 193p. Dissertação (Mestrado).

A Represa Billings é o maior reservatório de água da região metropolitana de São Paulo, com aproximadamente 100 km² em espelho de água. Sua bacia hidrográfica ocupa mais de 500km² em seis municípios da região. Ao seu redor concentra-se o maior parque industrial da América do Sul e somente suas margens são ocupadas por quase um milhão de habitantes. A qualidade de suas águas é, portanto, motivo constante de preocupação de toda a sociedade. Neste trabalho aplica-se a Espectrometria de Fluorescência de Raios X, com Reflexão Total e excitação por Radiação Síncrotron (SR-TXRF), para a identificação e quantificação de metais em águas e sedimentos da Represa Billings. Foram quantificados os metais Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, freqüentemente investigados em trabalhos na área ambiental, já que são largamente usados em processos industriais e estão presentes em vários produtos de consumo doméstico. Para o trabalho de campo, foram coletadas amostras em dezoito pontos, incluídas as margens e a porção central da represa, localizados em regiões com ocupação residencial e industrial, como

também em regiões preservadas, próximos de pontos de monitoramento adotados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). As amostras de água e de sedimentos, bem como as amostras certificadas e padrões, foram analisadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS situado no pólo de alta tecnologia, em Campinas-SP. Foi estabelecida uma comparação entre as concentrações de metais obtidas e os valores de referência para águas e para sedimentos, recomendados pela legislação em vigor. Os resultados obtidos indicam concentrações acima dos valores permitidos para o cobre, generalizada para todos os locais de amostragem, como também para o chumbo na grande maioria desses locais. Os demais metais estudados também apresentaram concentrações acima do permitido para alguns dos pontos de amostragem. O trabalho destaca as vantagens e os aspectos relevantes da técnica de análise (SR-TXRF), considerada como não destrutiva e com baixos limites de detecção (partes por bilhão). Outras vantagens são: a sensibilidade analítica para uma ampla faixa de elementos, com um preparo simples e rápido de amostras e facilidade de operação, e que por isso tem apresentado grande desenvolvimento nos últimos anos, com crescente aceitação da comunidade científica. A finalidade de contexto social é contribuir para a preservação dos mananciais locais e o aproveitamento racional de suas águas.

Palavras Chave: Água, Represa Billings, Fluorescência de Raios X, Metais, Sedimento, Radiação Síncrotron.

ABSTRACT

SAMPAIO, Sérgio Arnaud. Quantificação de metais em águas e sedimentos do reservatório Billings por fluorescência de raios X com reflexão total e radiação síncrotron (SR-TXRF). Campinas: Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - UNICAMP, 2007. 193p. Dissertação (Mestrado).

The Billings dam is the largest water reservatory in the metropolitan region of Sao Paulo, with approximately 100 km² of area. Its watershed takes up more than 500 km² in 6 counties of the region. Around the dam is located the largest industrial region of South America and only its borders have about 1 million inhabitants. The water quality is a constant concern to society. On this study, it is applied the synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence (SR-TXRF) analysis for identification and quantification of metals in water and sediments of the Billings dam. Metals such as Cr, Ni, Cu, Zn and Pb were analyzed and investigated by environmental work tasks, as they are largely used in industrial processes and are present in various domestic consumers' products. As far as experimental work, samples were collected in 18 locations, including the borders and in the central part of the dam, which were located in both residential and industrial regions, as well as in preserved regions, near the places where monitoring was adopted by the Technology and Environmental Company of São Paulo State (CETESB). The water and sediment samples, as well as the certified ones were analyzed in the

Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) located in the high technology pole in Campinas, SP. A comparison was established between the metal concentration obtained and the reference values for water and sediments, recommended by Brazilian laws. The results registered a concentration higher than permissive values for Cu, generalized to all sample locations, as well as to Pb in the majority of these places. Other metals studied also showed a concentration higher than permissive values in some points. The job features the advantages and relevant aspects of the SR-TXRF technique. Advantages as not destructive, with low detection limits, high sensitivity for several elements, simple and quick sample preparation, ease operation among others) that shows great development in the past years, with a growing acceptance in the scientific community. The purpose within the social context is to contribute to the local water sources preservation and the rational usage of its waters.

Key-words: Water, Billings, X-Ray fluorescence, Metals, Sediment, Synchrotron radiation.

LISTA DE FIGURAS

página

Figura 3.1 - Espectro eletromagnético	59
Figura 3.2 - Espectro visível	59
Figura 4.1 – Esquema de um tubo de raios X	68
Figura 4.2 - Espectro contínuo de raios X para várias tensões de aceleração	68
Figura 4.3 - Espectro característico de raios X	69
Figura 4.4 - Emissão de um fóton de raios X característicos	73
Figura 4.5 - Camadas, níveis e linhas características	74
Figura 4.6 – Energia de Ligação dos elétrons nas camadas K, L e M	75
Figura 4.7 – Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos pelo Fe	76
Figura 4.8 - Algumas transições permitidas pelas regras de seleção	79
Figura 4.9 – Emissão Auger	80
Figura 4.10 – Rendimento de fluorescência	81
Figura 4.11 - Arranjo experimental para análise com XRF e as etapas básicas	86

Figura 4.12 - Esquema experimental de análise por WD-XRF	87
Figura 4.13 - Esquema experimental de análise por ED-XRF	88
Figura 4.14 – Raio X incidente e suporte refletor contendo amostra e feixe refletido	89
Figura 4.15 – Condições para a ocorrência da reflexão total	90
Figura 4.16 – Arranjo clássico para a análise com TXRF	91
Figura 4.17 - Amplitude de identificação elementar, por TXRF tradicional, de um equipamento comercial	92
Figura 4.18 - Produção de radiação síncroton	93
Figura 4.19 - Percurso de um feixe síncroton até a linha experimental	94
Figura 4.20 - Diagramas esquemáticos de dois sistemas de análise por TXRF	95
Figura 4.21 - Esquema do espectrômetro Johansson –TXRF desenvolvido no Instituto de Ciência dos Materiais (NIMS), Tsukuba – Japão	95
Figura 4.22 - Espectro obtido com SR-WD-TXRF	96
Figura 4.23 - Intensidades como função da concentração, e da energia, obtidos por SR- WD-TXRF	96
Figura 4.24 - Comparação entre técnicas de análise química	97
Figura 4.25 – Resolução de alguns detectores para os raios X característicos	98
Figura 4.26 – Eficiência relativa de detectores semicondutores	99
Figura 4.27 – Limites de detecção e concentração mínima detectável	102
Figura 4.28 – Esquema da geometria de excitação	103
Figura 4.29 – Dependência do coeficiente de absorção de massa	104
Figura 4.30 – Razão de salto em função do número atômico	105
Figura 4.31 – Eficiência de um detector de Si(Li)	107

Figura 4.32 – Representação esquemática da dependência entre as variáveis na equação fundamental	110
Figura 4.33 – Sensibilidade elementar em função de Z na faixa de 13 a 22	112
Figura 5.1 - Classificação das 22 UGRHI do estado de São Paulo	114
Figura 5.2 - Imagem de satélite do Complexo Billings e a RMSP	115
Figura 5.3 – Ocupação das margens da Billings	116
Figura 5.4 - Distribuição geográfica dos pontos de amostragem	121
Figura 5.5 - Ponto de amostragem SB – Ponto de Captação da Sabesp	123
Figura 5.6 – Ponto de amostragem PD - Pedreira	123
Figura 5.7 – Ponto de amostragem FR - Foz Ribeirão	124
Figura 5.8 – Ponto de amostragem BJBd - Balsa João Basso	124
Figura 5.9 - Preparo de amostra em refletor de Perspex para TXRF	127
Figura 5.10 - Geometria do esquema experimental para SR-TXRF	131
Figura 5.11 - Vista geral do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	133
Figura 5.12 - Planta baixa das linhas de luz síncrotron LNLS	133
Figura 5.13 - Tubulação pela qual passa o feixe de luz síncrotron do anel para a linha D09B – XRF	135
Figura 5.14 - Imagem da estação experimental na linha D09B-XRF do LNLS	136
Figura 5.15 - Detector e porta amostra no sistema SR-TXRF do LNLS	136
Figura 6.1 - Curva da sensibilidade relativa (S _{ri}) para a série K utilizando a SR-TXRF	140
Figura 6.2 - Curva da sensibilidade relativa (S _{ri}) para a série L utilizando a SR-TXRF	141
Figura 6.3 – Limite de detecção em função do número atômico para a série K em amostras de água por SR-TXRF	142
Figura 6.4 - Espectro obtido para uma amostra de água por SR-TXRF	143

Figura 6.5 – Limite de detecção em função do número atômico para a série K nas	
amostras de sedimento por SR-TXRF	144
Figura 6.6 - Espectro obtido para uma amostra de sedimento por SR-TXRF	145
Figura 6.7 – Distribuição de Cromo nas amostras de água dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco	155
Figura 6.8 - Distribuição de Níquel nas amostras de água dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco	155
Figura 6.9 - Distribuição de Cobre nas amostras de água dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco	156
Figura 6.10 - Distribuição de Zinco nas amostras de água dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco	156
Figura 6.11 - Distribuição de Chumbo nas amostras de água dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco	157
Figura 6.12 - Distribuição de Cromo nas amostras de sedimento dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco	160
Figura 6.13 - Distribuição de Níquel nas amostras de sedimento dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco	160
Figura 6.14 - Distribuição de Cobre nas amostras de sedimento dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco	161
Figura 6.15 - Distribuição de Zinco nas amostras de sedimento dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco	161
Figura 6.16 - Distribuição de Chumbo nas amostras de sedimento dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco	162
Figura 6.17 – Ilustração de um protótipo de fonte síncrotron miniaturizada	176

LISTA DE TABELAS

página

Tabela 3.1 – Concentrações máximas permitidas para metais em água	
(mg.L ⁻¹)	4
Tabela 3.2 - Concentração de metais em águas da represa Billings no período de 1975-	
1983	4
Tabela 3.3 - Concentração de metais em águas da represa Billings no período de 1997-	
2001	4
Tabela 3.4 - Concentração de metais em águas da represa Billings, sob a ponte da	
rodovia dos Imigrantes, ano de 2005	4
Tabela 3.5 - Concentração de metais em águas da represa Billings no meio do corpo	
central, na direção do braço do Bororé, ano de 2005	4
Tabela 3.6 - Concentração de metais em águas, nas proximidades da barragem	
reguladora Billings-Pedras (Summit Control), ano de 2005	4
Tabela 3.7 - Valores orientadores para solo e água subterrânea do estado de São Paulo	4
Tabela 3.8 – Valores-guia para metais-traço em sedimento	5
Tabela 3.9 – Valores de referência regional para a bacia do Alto e médio Tietê	5
Tabela 3.10 – Concentrações médias de metais biodisponíveis nos sedimentos	5
Tabela 3.11 – Concentrações médias de metais em sedimentos de 29 pontos	5
Tabela 3.12 – Concentração de metais em sedimentos do reservatório Billings	5
Tabela 3.13 – Metais em sedimentos da represa Billings – Cetesb	5

Fabela 3.14. – Procedimentos analíticos de acordo com a finalidade
Fabela 3.15. – Técnicas de análise de elementos
Fabela 5.1 - Descrição dos pontos de amostragem
Tabela 5.2 - Concentrações dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo
da sensibilidade relativa para os elementos da série K
Tabela 5.3 - Concentrações dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo
da sensibilidade relativa para os elementos da série L
Tabela 5.4 - Características gerais da linha D09B-XRF do Laboratório Nacional de
Luz.
Fabela 6.1 - Sensibilidade relativa experimental para os elementos da série K
Fabela 6.2 - Sensibilidade relativa experimental para os elementos da série L
Fabela 6.3 - Limites de detecção para as amostras de água por SR-TXRF
Fabela 6.4 - Limites de detecção para as amostras de sedimento por SR-TXRF
Tabela 6.5 – Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência
Drinking water pollutants – Aldrich
Fabela 6.6 - Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência
Trace elements in natural water - NIST/ SRM 1640
Fabela 6.7 - Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência
San Joaquim (Soil) – NIST/SRM 2709
Fabela 6.8 - Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência
Soil 7 – IAEA
Fabela 6.9 – Concentrações (μ g.L ⁻¹) de elementos nas amostras de água no período
chuvoso no Reservatório Billings, determinadas por SR-TXRF
Fabela 6.10 - Concentrações (μ g.L ⁻¹) de elementos nas amostras de água no período
seco no Reservatório Billings, determinadas por SR-TXRF
Fabela 6.11 - Concentrações (mg.kg ⁻¹) de elementos nas amostras de sedimentos
coletadas no período chuvoso no Reservatório Billings, determinadas
por SR-TXRF

Tabela 6.12 - Concentrações (mg.kg ⁻¹) de elementos nas amostras de sedimentos	
coletadas no período seco no Reservatório Billings, determinadas por	
SR-TXRF	152
Tabela 6.13 – Concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água no período	
chuvoso	153
Tabela 6.14 - Concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água no período	
seco	154
Tabela 6.15 - Concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de sedimento no	
período chuvoso	158
Tabela 6.16 - Concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de sedimento no	
período seco	159
Tabela 6.17 - Rede de esgoto por município e respectivas áreas na bacia	168
Tabela 6.18 – Concentrações (μ g.L ⁻¹) de metais em água do reservatório Billings	
determinadas por ICP-OES e SR-TXRF	170
Tabela 6.19 – Concentrações (μ g.L ⁻¹) de metais em sedimentos determinados por SR-	
TXRF, ICP-OES e AAS em condições distintas de experimentação	172

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAS	Espectrometria de absorção atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	American Public Health Association
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AXIL	Analysis of X-ray spectra by Interative Least squares fitting
BG	Background
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
CCME	Conselho Canadense de Meio Ambiente
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
ED-XRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia
HNO ₃	Ácido Nítrico
H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma indutivamente Acoplado
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas

ISAS	Institute for Analytical Science – (Dortmund /Germany)		
LMD	Limite Mínimo de Detecção		
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncroton		
MES	Metais Extraídos Simultaneamente		
MLR	Regressão Linear Múltipla		
ΜΟ	Material Orgânico		
Na-DBTC	Dibenzil-ditiocarbamato de sódio		
NIST	National Institute of Standards & Tecnology		
PCA	Análise do Componente Principal		
PEL	Probable Effect Level		
QXAS	Quantitative X-ray Analysis System		
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo		
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo		
SEAD	Sistema Estadual de Análise de Dados		
SR-TXRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron		
SVA	Sulfeto Volatilizável por Acidificação		
TEL	Threshold Effect Level		
TXRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total		
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos		
UGRHI	Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos		
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas		
USEPA	United States Environment Protection Agency		
VMP	Valor Máximo Permitido.		
VGQS	Valores-Guia de Qualidade de Sedimento		
VRR	Valores de Referência Regional		
XRF	Fluorescência de Raios X		
WD-XRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda		
Z	Número Atômico		
Al	Alumínio		
As	Arsênio		
Ba	Bário		

В	Boro
Be	Berílio
Br	Bromo
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Ce	Cério
Cl	Cloro
Cr	Cromo
Co	Cobalto
Cu	Cobre
Fe	Ferro
Ga	Gálio
Hg	Mercúrio
K	Potássio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
Na	Sódio
Ni	Níquel
Р	Fósforo
Pb	Chumbo
S	Enxofre
Sb	Antimônio
Se	Selênio
Si	Silício
Sn	Estanho
Ti	Titânio
Y	Ítrio
Zn	Zinco

SUMÁRIO

DESUMO	Página 7
	1
ABSTRACT	. 9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS.	15
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	19
1. INTRODUÇÃO	. 27
2. OBJETIVOS	. 31
2.1. OBJETIVO GERAL	. 31
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	. 33
3.1. Água e sedimentos	. 33
3.2. Metais	35
3.2.1.Propriedades físico-químicas	35
3.2.2. Propriedades bioquímicas e efeitos na saúde humana	36
3.2.3. Influências na Biota	38
3.2.4. Metais em água	. 42
3.2.4.1. Legislação	. 42
3.2.4.2. Metais na água do Reservatório Billings	43
3.2.5. Metais em Sedimentos	47

	3.2.5.1. Legislação
	3.2.5.2. Metais no sedimento do reservatório Billings
3	3.3. Visão geral das técnicas de análise química
3	8.4. A Fluorescência de raios-X na pesquisa ambiental
4. FI	UNDAMENTOS TEÓRICOS
4	I.1. Introdução
4	I.2. Espectro contínuo e espectro característico
4	I.3. Física do processo de fluorescência de raios X
4	I.4. Efeitos inerentes ao processo
4	I.5. A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (XRF)
4	I.6. Histórico geral do desenvolvimento da técnica
4	4.7. Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-
	XRF)
4	1.8. Fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF)
4	1.9. Fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF)
4	I.10. Radiação Síncrotron (SR)
4	I.11. Detecção e medida dos raios X
4	1.12. Limite mínimo de detecção
4	I.13. Equação fundamental
5. M	IATERIAIS E MÉTODOS
5	5.1. Caracterização da região de estudo
5	5.2. Escolha dos elementos para análise
5	5.3. Locais de amostragem
5	5.4. Coleta das amostras
5	5.5. Preparo de padrões
5	5.6. Preparo das amostras de água
5	5.7. Preparo das amostras de sedimento
5	5.8. Análise quantitativa em fluorescência de raios X
5	5.9. Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) – Características
	5.9.1. Arranjo experimental para SR-TXRF
	5.9.2. Anel de armazenamento

5.9.3. Linhas instaladas no Laboratório Nacional de Luz Síncroton	1
5.9.4. Linha de Fluorescência de Raios X (D09B – XRF)	1
5.9.5. Instrumentação da linha D09B-XRF	1
6. RESULTADOS e DISCUSSÃO	1
6.1. Determinação das intensidades fluorescentes	1
6.2. Análise quantitativa por SR-TXRF	1
6.3. Sensibilidade relativa para as séries K e L	1
6.4. Limites de Detecção	1
6.5. Validação da metodologia	1
6.6. Resultados Gerais	1
6.7. Resultados obtidos para Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água por	
SR-TXRF	1
6.8. Resultados obtidos para Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de sedimento	1
por SR-1 XKF	
6.9. Considerações finais	
7. CONCLUSÕES	-
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
REFERÊNCIAS NA INTERNET	

1. INTRODUÇÃO

As crescentes demandas por novos modelos de gerenciamento de recursos naturais, decorrentes de séculos de atividades predatórias contra a natureza, têm imposto maiores responsabilidades à comunidade científica. A qualidade da água é atualmente tema prioritário nas agendas sociais, comerciais e políticas dos governos de praticamente todas as nações.

Nesse sentido, o desenvolvimento de técnicas mais precisas de análises física e química da água, é além de óbvia necessidade, um desafio constante para as ciências afins.

O estudo da qualidade da água é um tema abrangente e complexo, pois existem diferentes enfoques e muitas são as variáveis atuantes na dinâmica dos corpos de água. Cada pesquisa deve necessariamente delimitar sua exploração, relativizar o conceito de qualidade, ou seja, responder à questão: Qualidade para qual finalidade?

Desta forma, podemos estabelecer diferentes critérios para se atestar qualidade. Alguns exemplos seriam: potabilidade, preservação da vida aquática, preservação de mananciais, abastecimento urbano, uso industrial específico e uso agrícola. Essa questão é fundamental, uma vez que o estabelecimento de critérios de qualidade passa necessariamente pela definição do termo "qualidade". Tais critérios, por sua vez, deverão ser estabelecidos em função das características específicas de cada ambiente ou atividade. Por exemplo, uma pequena cidade com atividade exclusivamente voltada para o turismo, localizada em área de mananciais, não necessita definir limites (concentrações máximas permitidas para os vários componentes da água) que atestem a qualidade para águas de uso industrial ou agrícola.

Uma vez definido um critério, por exemplo, água para uso industrial, é preciso estabelecer novamente valores para as concentrações permitidas, e estes, devem apresentar graduação de acordo com a especificidade de uso. Por exemplo, a qualidade da água para uso em uma indústria siderúrgica pode ser diferente daquela usada na indústria farmacêutica. Portanto, são as características relacionadas à finalidade que devem determinar as graduações ou padrões de qualidade de água.

De fato, os atuais valores orientadores para solo e águas subterrâneas do Estado de São Paulo, aprovados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-CETESB-SP em 23/11/2005, já trazem especificidades como a diferenciação dos Valores de Intervenção (VI) por categoria de uso da água, no caso, agrícola, residencial e industrial.

O alto consumo de metais em vários processos industriais tem implicado no descarte de grandes quantidades desses elementos no meio ambiente, especialmente nos leitos dos rios e tributários de bacias hidrográficas. Conhecidos efeitos deletérios das altas concentrações de metais, no organismo humano e na biota, constituem-se em fonte de preocupações constantes, tanto dos órgãos governamentais pertinentes, como da sociedade em geral.

Muitos trabalhos apontam a toxicidade de metais como Cd, Cr, Pb, Hg e Ni para o sistema imunológico humano, e consideram os metais-traço (aqueles presentes em baixas concentrações na natureza, da ordem de parte por bilhão) como os mais perigosos, pois levam a graves efeitos tóxicos em organismos vivos.

Nos reservatórios ocorrem a decomposição e a deposição de substâncias oriundas da bacia de drenagem. Portanto, as concentrações de metais dissolvidos e sedimentados em suas águas precisam ser monitoradas.

A qualidade da água ou dos sedimentos de um reservatório é um tema complexo, de forma que, fazer um diagnóstico de qualidade, é uma tarefa que está além dos propósitos deste trabalho. Contudo, ao se apresentar aqui, resultados para as concentrações de metais de 18 locais, próximos de pontos de monitoramento da CETESB, obtidos por Fluorescência de Raios X com Reflexão Total e Radiação Síncrotron (SR-TXRF), pretende-se, ainda que de forma incipiente, contribuir para a discussão do tema.

Muitas são as técnicas utilizadas para análise química de metais disponíveis em águas e sedimentos. Contudo, não existe um único critério que aponte a mais indicada em cada caso. Assim, muitas vezes por simples tradicionalismo ou até por desinformação, acaba-se perpetuando o uso de tecnologias, que sob alguns aspectos já estariam suplantadas por outras, talvez mais simples e mais adequadas.

Por outro lado, uma das técnicas mais rápidas e práticas de identificação e quantificação de elementos químicos, é a espectrometria por fluorescência de raios X (XRF). Esta técnica, não necessariamente nova, vem sendo utilizada, com ótima relação custo-benefício, em pesquisas nas mais variadas áreas de conhecimento.

A XRF é multielementar, isto é, pode revelar vários elementos simultaneamente. É uma técnica instrumental, ou seja, é não destrutiva e apresenta baixos limites de detecção podendo atingir a faixa de parte por bilhão – ppb.

A variante da XRF, denominada TXRF, utiliza o fenômeno de reflexão total em uma fina camada de amostra (filme fino), de modo a otimizar a excitação e evitar outras perturbações. Esta é indicada especialmente para análise de elementos-traço em amostras líquidas. O aparato experimental consiste basicamente, de uma fonte de raios X para excitação

da amostra, previamente depositada sobre um suporte refletor, um detector de alta resolução com eletrônica associada, e um computador programado.

O uso da Radiação Síncrotron (SR), acoplada à análise com TXRF (denominada SR-TXRF), possibilita uma determinação ainda mais precisa e confiável, em função de características especiais, como a alta energia e a forte colimação do feixe de radiação.

As águas do complexo Billings têm sido monitoradas por órgãos públicos e organizações não governamentais. Todos estes têm utilizado técnicas clássicas de análise para metais em águas e sedimentos, mas não encontramos até o presente, estudos sobre a concentração de metais em águas e sedimentos do reservatório Billings por meio da SR-TXRF.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi determinar as concentrações dos metais Cr, Ni, Cu, Zn e Pb presentes na água e no sedimento de 18 pontos de amostragem, situados às margens do reservatório Billings, por meio da técnica de fluorescência de raios X com reflexão total e excitação por radiação síncrotron (SR-TXRF).

2.2. Objetivos específicos

Discutir possíveis causas de contaminação por metais, em função da distribuição dos pontos de amostragem, bem como os valores obtidos em relação aos períodos de chuva e de seca.

Apresentar os aspectos positivos da técnica para as análises de metais em água e sedimento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Água e sedimentos

A distribuição de água na terra é de aproximadamente 97,57% de águas salgadas e 2,43% de águas doces. Da água doce, cerca de 0,57% estão nos rios e lagos, 24,97% em águas subterrâneas, 74,36% na forma de geleiras e icebergs nas regiões polares e 0,1% na biosfera e atmosfera (PEIXOTO e OORT, 1990).

Apenas estes números justificariam um aumento da atenção com a disponibilidade da água doce para o abastecimento das cidades e dos campos, uma vez que a população mundial aumenta, a cada ano. Entretanto, o maior motivo de apreensão decorre da ação antropogênica, historicamente negligente em questões como o controle dos desmatamentos, das emissões industriais e residenciais, da destinação do lixo e do uso e ocupação do solo. Uma das conseqüências conhecidas é a contaminação dos ambientes aquáticos

A poluição de rios, lagos ou reservatórios pode se dar por causas naturais ou por ações decorrentes da atividade humana. As características da água de um reservatório são resultantes da interação de um intrincado conjunto de fatores. Dois tipos se destacam: Fatores naturais e fatores humanos. Dentre os naturais estão: o aspecto geológico, o ciclo climático, e a dinâmica ecológica.

A intervenção humana pode se dar de forma direta ou indireta. Ações diretas dizem respeito a descargas de detritos e efluentes diversos diretamente no meio aquático. A forma indireta inclui ações que degradam as margens, como desmatamentos intensivos, ocupações irregulares e a impermeabilização das áreas urbanas adjacentes aos corpos de água, o que favorece o arraste pluvial de resíduos para o leito do reservatório (DIX, 1981).

A qualidade da água diz respeito direto à sua composição e ao conjunto de propriedades físicas, químicas e biológicas. Sua composição é variável mesmo nas diversas etapas do ciclo hidrológico. Durante a precipitação, elementos presentes no ar passam a incorporar-se à água. Ao contato com o solo, novos elementos e substâncias, antes ausentes, são também adicionados ao corpo de água alterando suas características, num processo contínuo ao longo de todo o ciclo (BARTH; BARBOSA, 1999).

O simples represamento das águas pode gerar uma melhora na qualidade da água, por criar ambiente propício para a sedimentação de sólidos em suspensão (BAXTER, 1977). Por outro lado, a redução de velocidade das águas induz alterações físico-químicas na água, o que repercute no meio físico e biológico. A própria escala espacial do reservatório, se grande ou pequeno, compartimenta a água em camadas por densidade e temperatura, modificando suas propriedades de solubilidade e retenção.

Em geral a análise de águas, em reservatórios e rios, inclui também a análise de seus sedimentos. Isto porque, além dos fenômenos de ressuspensão, resultantes da agitação da água, provocada pela ação dos ventos, ocorre a desestratificação térmica em camadas de diferentes densidades, o que permite a circulação vertical (TUNDISI; STRASKRABA, 2000).

O gradiente de calor, entre as camadas superficiais e profundas, permite a circulação de oxigênio. Este pode oxidar sulfetos metálicos dos sedimentos, disponibilizando íons metálicos para a coluna de água, podendo torná-la tóxica (HÖHENER, 1990).

Estudos realizados com fitoplâncton, zooplâncton e peixes, (MILANI, 2000) e com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dúbia* (MUNIZ, 2004) demonstram os efeitos adversos de íons

metálicos na comunidade aquática. De fato, as águas e sedimentos formam o habitat natural dos seres bentônicos e flora microbiana, os quais digerem material orgânico e servem de alimento para níveis superiores da cadeia alimentar (CHAPMAN, 1990 apud MARIANI, 2006).

3.2. Metais

3.2.1. Propriedades físico-químicas

As propriedades físicas e químicas das soluções metálicas, como, temperatura, pH, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido, são importantes para a avaliação cuidadosa das concentrações de metais contaminantes presentes. De fato, porções diferentes da mesma água, em temperaturas distintas, apresentam quantidades diferentes de alguns metais. Isto se dá pelo favorecimento ou inibição de processos físico-químicos que biodisponibilizam (mais ou menos) elementos no solvente (NOGUEIRA e MATSUMURA, 1994).

Mudanças físico-químicas no ambiente podem acarretar em variações na concentração de SVA (sulfeto volatilizável por acidificação). Estudo realizado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT (2005), no reservatório do Rio Grande (Billings), revela que nos primeiros dez centímetros de sedimento, praticamente todos os íons metálicos estão fracamente ligados a suas fases complexadoras, sendo passíveis de biodisponibilização, o que evidencia a importância do sulfeto como complexador de metais-traço (MARIANI, 2006, p.82).

A especiação química do elemento metálico é importante para que se conheça sua dinâmica no meio aquoso e sua amplitude de impacto no meio ambiente. Neste trabalho, os elementos químicos estudados são originários de um meio aquoso, isto é, de uma solução. Quimicamente, uma solução é definida como uma dispersão homogênea de duas ou mais substâncias, assim, deve-se ter ao menos um soluto e um solvente. Neste estudo o solvente será sempre a água e os solutos serão os metais.

35

3.2.2. Propriedades bioquímicas e efeitos na saúde humana

Os metais são absolutamente essenciais para a vida celular. A alimentação das células depende basicamente do transporte, através das membranas celulares, de nutrientes orgânicos como a glicose e os aminoácidos, e dos íons metálicos Na⁺ (sódio) e K⁺ (potássio). Os íons Ca⁺⁺ (cálcio) e Mg⁺⁺ (magnésio) também são encontrados dentro e fora das células. Uma proteína complexa denominada "sódio-potássio-adenosina-trifosfatase", ou simplesmente, "bomba de sódio", é responsável pelo fluxo e contrafluxo desses íons através da parede celular.

Todas as ações vitais de um organismo são comandadas por células nervosas e musculares. A cada estímulo externo à célula, ocorre variação nas concentrações interna e externa desses íons e um potencial de ação é propagado. Cada bomba de sódio de um neurônio do cérebro humano pode transportar, por segundo, até 200 íons Na⁺ para fora e 130 íons K⁺ para dentro. Um pequeno neurônio possui por volta de um milhão dessas bombas de sódio (OKUNO; CALDAS; CHOW, 1982).

Entre os metais e semimetais essenciais para a vida estão: sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca), manganês (Mn), ferro (Fe), boro (B), cobre (Cu), cobalto (Co), molibdênio (Mo) e zinco (Zn). Porém, a toxicidade de um elemento depende de sua concentração no organismo. Dessa forma, em alta concentração, todo metal pode, em algum grau, ser considerado tóxico. Entre os metais não essenciais para a vida estão: alumínio (Al) cromo (Cr), níquel (Ni), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) (FÖRSTNER; WITTMANN, 1981).

Mesmo pequenas quantidades de metais não essenciais, acumuladas no organismo, podem levar à graves intoxicações ou doenças (VAZ; LIMA, 2003).

Algumas ações patológicas conhecidas, associadas à presença de metais não essenciais no organismo humano são mencionadas a seguir.

Alumínio: na saúde humana, a alta concentração de alumínio costuma ser relacionada ao mal de Alzheimer e a osteomalacia. As vias de exposição mais comuns são: a água e a alimentação (CETESB, 2005).

Cromo: os compostos de Cr^{+6} são os mais tóxicos aos humanos do que os de Cr^{+3} . Há relatos de danos ao sistema respiratório devido à inalação. Casos de pneumonia, bronquite, danos ao figado e aos rins, dermatites, hemorragias internas e diarréias, também já foram verificados (CETESB, 2005).

Níquel: no ser humano, um alto teor de níquel é mais freqüente em trabalhadores de siderúrgicas e refinarias sendo também relacionado a dermatites, rinite, sinusite e asma (CETESB, 2005). O níquel possui efeito carcinogênico (VAZ; LIMA, 2003).

Cobre: O cobre ocorre nas águas naturalmente, em concentrações inferiores a 20 μ g/L. Concentrações de 5 mg/L tornam a água absolutamente impalatável, devido ao gosto produzido. Em concentrações de 20 mg/L o cobre já é prejudicial à saúde. Um teor diário total de 100 mg/L produz intoxicações humanas com lesões no figado.

Por outro lado, o trigo contém concentrações de cobre na faixa de 190 a 800 mg/kg, a aveia de 40 a 200 mg/kg, a lentilha de 110 a 150 mg/kg e a ervilha de 13 a 110 mg/kg. As ostras podem conter até 2000 mg/kg de cobre.

Para os peixes, muito mais que para o homem, as doses elevadas de cobre são extremamente nocivas. Assim, trutas, carpas, bagres, peixes vermelhos de aquários ornamentais e outros, morrem em dosagens de 0,5 mg/L. Os peixes morrem pela coagulação do muco das brânquias e conseqüente asfixia. Os microrganismos perecem em concentrações superiores a 1,0 mg/L. O Cobre aplicado em sua forma de sulfato de cobre, CuSO₄ em dosagens de 0,5 mg/L é um poderoso algicida (CETESB, 2006).

Zinco: Os efeitos tóxicos do zinco sobre os peixes são muito conhecidos, assim como sobre as algas. A ação desse íon metálico sobre o sistema respiratório dos peixes é

semelhante à do níquel, anteriormente citada. As experiências com outros organismos aquáticos são escassas. Quando ingerido em concentrações muito altas o zinco é prejudicial à saúde podendo acumular-se em tecidos do organismo humano.

Cádmio: a inalação do óxido causa edema pulmonar e pneumotites. Seus sais, se ingeridos, causam gastrenterites graves. Sua forma solúvel é a mais tóxica, possui efeito cancerígeno comprovado, afeta o processo enzimático e causa doença dos ossos (osteomalacia). Também foram relatadas agressões ao figado e ao sistema renal, ambos de alta severidade (VAZ; LIMA, 2003).

Mercúrio: é perigosamente venenoso. Atua de forma cumulativa, sendo facilmente absorvido pelas vias respiratórias, gastrintestinais e pela pele. A ingestão de alimentos (como peixes) contaminados com mercúrio pode levar às várias patologias como nefrite, hepatite, lesões intestinais e atrofia cerebral. Doses acima de 29mg/kg podem ser fatais (CETESB, 2005).

Chumbo: o chumbo não tem função fisiológica e sua presença afeta a síntese de hemoglobina e o sistema nervoso (MANAHAN, 1994).

A ingestão de chumbo está associada com anemia, dores musculares, disfunção renal, hipertensão, má formação congênita, aspermia e problemas neurológicos. É venenoso, de ação cumulativa. Cuidados e proteções devem ser usados no manuseio. Ações para prevenir e reparar contaminações ambientais são comuns nos tempos atuais. Porém, o maior risco é para o meio ambiente, devido ao amplo uso industrial (BAIRD, 2002).

3.2.3. Influências na Biota

Os metais são considerados como os contaminantes mais comuns nas águas, e sua origem pode ser natural ou antrópica (CORBI, 2006, p.62).

Como contaminantes, os metais se destacam, em relação aos compostos orgânicos, por não serem degradáveis e assim, podem acumular-se nos organismos e manifestar toxicidade (BAIRD, 2002).

O grau de contaminação de cada ambiente depende da especiação de cada metal ali presente. Para os metais Pb, Hg e Sn a toxicidade varia na seguinte ordem: $MR^{+4} > MR^{+3} > MR^{+2} > MR^{+1} > M^+$, onde M é o metal e R é um grupo aril ou alquil (BISINOTI; JARDIM, 2004).

No grupo dos metais, os metais pesados são os de densidade superior a 5,0g.cm⁻³ (BAIRD, 2002). Estes se situam entre o vanádio e o chumbo na tabela periódica (exceto o ítrio). Contudo, não existe consenso sobre o valor de densidade que segrega os não-pesados dos pesados. Outra denominação para os metais pesados que contaminem a água é a de metaltraço, ou seja, aqueles que ocorrem em baixas concentrações na natureza (da ordem de parte por bilhão) (ESTEVES, 1998).

O arsênio (As) é um semimetal tóxico, mas o selênio é um não metal com propriedades de semimetal. Na forma de seleneto de hidrogênio é extremamente venenoso. Ambos são comumente incluídos na classe de metais contaminantes do meio ambiente. Os principais geradores de poluição por metal-traço em águas são os efluentes industriais (Mn, Sb, Zn), termoelétricas a carvão (As, Hg, Se), e efluentes domésticos (Cr, Cu, Mn, Ni) (NRIAGU; PACYNA,1998).

Para a ciência ambiental, a biologia e a medicina, simplesmente informar o conteúdo total de um elemento, não é suficiente para a avaliação de seus efeitos no ambiente em que atuam. A razão principal é que a toxicidade, a biodisponibilidade, o fluxo e propriedades bioquímicas de um elemento podem variar enormemente, dependendo de sua "espécie química". Para o As, por exemplo, os compostos inorgânicos são mais tóxicos do que os respectivos compostos orgânicos, o mesmo ocorrendo com os compostos de Sb. Já o Sn inorgânico apresenta menor toxicidade do que seus alquilderivados, sendo que a toxicidade aumenta com o aumento do número de grupos alquila ligado ao átomo de Sn.
Relativamente à influência do número de oxidação, sabe-se que o As(III) é mais tóxico que o As(V) e o Sb(III) é dez vezes mais tóxico do que Sb(V). Em relação aos compostos de mercúrio, tanto as espécies inorgânicas como as orgânicas são tóxicas, sendo seus alquilderivados os mais tóxicos, e o metil-mercúrio, a mais agressiva entre todas as formas (CAMPOS; GRINBERG, 2001).

A dinâmica dos compostos metálicos em água envolve uma grande quantidade de variáveis atuantes, com múltiplas interações, o que torna muito complexo um trabalho de diagnóstico. Nesse problema, conhecer a concentração de determinado elemento metálico, presente em uma dada amostra, significa apenas conhecer mais uma das variáveis envolvidas, o que isoladamente, não autoriza conjecturas sobre a distribuição e a movimentação desse elemento, no ambiente do qual a amostra foi retirada (BAIRD, 2002).

Para o controle do meio ambiente, os metais-traço são significativos porque, mesmo nas baixas concentrações em que são costumeiramente encontrados, apresentam efeitos tóxicos graves. A ação bioquímica dos metais-traço corre por conta da afinidade dos cátions com o enxofre. A atividade enzimática é comprometida já que ocorrem ligações metálicas com o radical SH, encontrado em várias proteínas (BAIRD, 2002).

A exposição humana a elementos-traço, em concentrações tóxicas, é denominada aguda, para curta duração e crônica para longa duração (VAZ; LIMA, 2003).

Como decorrência do intemperismo das rochas e dos solos, os metais-traço podem também estar presentes em ecossistemas de ambientes naturais, livres da atividade humana (LAWS, 1993).

Os metais cádmio, chumbo e mercúrio, não possuem função biológica conhecida, sendo classificados como não essenciais (TIMMERMANS, 1993).

40

O cobre é importante na síntese de clorofila, mas altas doses (0,5mg/L) causam coagulação do muco das brânquias de peixes, matando-os por asfixia. O cobre também ocorre na hemocianina de moluscos e crustáceos (TIMMERMANS, 1993).

Na análise das concentrações de metais pesados, em vários corpos d'água de doze UGRHI, os metais, Pb, Cu e Cr^{+6} foram os agentes que maiores riscos ambientais exibiram aos organismos aquáticos (MUNIZ, 2004).

A toxicidade de alguns metais está intimamente ligada com uma propriedade denominada "dureza da água". A dureza da água é causada pelos sais de cálcio e magnésio lixiviados pela água, em seu caminho através do solo (MUNIZ, 2004).

A dureza da água é expressa pela concentração de CaCO₃ na água e pode variar de 10 a 200mg/L em água doce, e até 2.500mg/L em águas salgadas. Foi observada para o complexo Billings, em 2003, que a dureza da água foi de 30mg/L de CaCO₃, nos municípios de São Paulo, São Bernardo do Campo, Ribeirão Pires e Rio Grande da Serra. (ANDRADE, 1993).

A água da Billings está eutrofizada, contaminada com metais pesados, e verifica-se ainda, o alastramento de algas como a *Cylindrospermopsis raciboskii*, cuja toxina ataca o figado e os rins (CETESB, 2006; COPOBIANCO, 2002).

Muitos são os estudos a respeito dos efeitos tóxicos atribuídos à exposição a metais tóxicos em meio aquático, sendo estes, apenas uma categoria entre as diversas formas poluidoras.

3.2.4. Metais em água

3.2.4.1 Legislação

A partir de 1997, o Governo do Estado de São Paulo, através da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB iniciou um monitoramento integrado das águas, sedimentos e peixes dos sistemas Alto e Médio Tiête, com a coleta sistemática de amostras em 27 pontos distribuídos pelos braços Cocaia, Bororé, Taquacetuba, Pedra Branca, Capivari Pequeno, Rio Pequeno, e Rio Grande (COPOBIANCO, 2002, p.26).

De 1975 a 2002 a CETESB utilizou um único número, o IQA - índice de qualidade das águas, para monitoramento das 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHI do Estado de São Paulo. Contudo, a crescente urbanização e industrialização de algumas regiões do Estado, têm como conseqüência o declínio da qualidade das águas de rios e reservatórios. Isto, devido principalmente, à maior complexidade dos poluentes que estão sendo lançados no meio ambiente e à deficiência do sistema de coleta e tratamento dos esgotos gerados pela população.

Desta forma, o uso de um índice numérico global foi considerado inadequado, devido à possibilidade de perda de importantes informações, tendo sido propostos três índices: IAP: águas destinadas para fins de abastecimento público; IVA: águas destinadas para a proteção da vida aquática; Classificação da Praia: para águas destinadas ao banho público.

Assim, a partir de 2002, a CETESB tem utilizado índices específicos para os principais usos do recurso hídrico. Mas, os índices acima tratam de todo um padrão de qualidade, e que levam em conta muitas variáveis químicas, físicas e biológicas. Entre elas, está a concentração elementar total e a concentração elementar disponível para o meio.

A CETESB acata os valores de referência para a concentração máxima de metais em águas, constantes na resolução federal do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA

número 357 de 17 de março de 2005. De acordo com esta, a água do reservatório Billings (água doce) é classificada como de Uso Classe II. Nesta Classe estão incluídos:

a) Abastecimento para consumo humano após tratamento convencional;

b) Proteção das comunidades aquáticas;

Co

0,05

Ag

0.01

Cl

0,01

Ni

0.025

c) Recreação de contato primário, como natação, esqui aquático e mergulho.

As concentrações máximas permitidas para os principais metais encontrados em água são mostradas na tabela 3.1.

As	Al	Sb	Ba	Be	В	Cd
0,00014	0,1	0,005	0,7	0,04	0,5	0,001

Tabela 3.1 - Concentrações máximas permitidas para metais em água (mg. L^{-1}).

Fonte: <u>www.cetesb.sp.gov.br</u> - Resolução CONAMA – 357/2005

Neste trabalho foram adotados, para fins de avaliação das concentrações de metais em água, os valores constantes na resolução CONAMA - 357/2005.

Cr

0,05

V

0.1

Fe

0,3

Zn

0,18

Li

2,5

Hg

0,0002

Mn

0,1

Pb

0,01

3.2.4.2 Metais na água do reservatório Billings

Cu

0,009

Se

0.01

As concentrações de alguns metais pesados nas águas da Billings, nos pontos de captação da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP, aqui denotado por (**S**) e Balsa João Basso (**B**), foram determinadas por espectrometria de absorção atômica (AAS), entre os anos de 1975 a 1983 por ROCHA *et al*, (1985).

A tabela 3.2 mostra esses resultados e os Valores Máximos Permitidos (VMP) para águas uso classe II, conforme estabelecido pela resolução 357/05 do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA.

Ano	Zn - S	Zn - B	Cu - S	Cu - B	Pb - S	Pb - B
1975	10	10	10	10	10	0
1976	10	10	20	10	0	0
1977	15	15	20	10	20	20
1978	10	8	20	2	5	2
1979	10	10	18	1	2	1
1980	10	10	4	1	1	1
1981	10	10	35	1	1	1
1982	10	7	40	1	1	1
1983	10	10	20	1	1	1
VMP	1	80		9	1	0
Ano	Ni - S	Ni - B	Cr ⁺⁶ - S	Cr ⁺⁶ - B	Cd - S	Cd - B
1975	10	10	2	0	0	0
1976	0	8	0	0	0	0
1977	1,5	14	6	1	2	2
1978	1	6	2	3	0	0
1979	0	3	0	0	0	0
1980	0	0	0	0	0	0
1981	1	1	1	1	1	1
1982	1	4	1	1	1	1
1983	1	4	1	1	1	1
VMP	2	25	5	50	-	1

Tabela 3.2 - Concentração (μg.L⁻¹) de metais em águas da represa Billings no período de 1975-1983.

Fonte: Rocha, A.A. Rev. Saúde Pública 19, 1985. S: SABESP; B: Balsa João Basso.

Na sexta Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos - UGRHI 6, da qual faz parte todo o complexo Billings, as concentrações médias de metais pesados foram analisadas entre 1997 e 2001, em amostras de água de quatro localidades. Esses valores, obtidos por espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio, podem ser vistos na tabela 3.3, juntamente com os valores máximos estabelecidos para águas uso classe II, conforme resolução 357/05 do CONAMA (MUNIZ, 2004). Dados mais recentes, obtidos pela metodologia de espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio (ICP-OES) baseada na 20^a edição do *Standard Methods for the examination of water and wasterwater*, adotada como padrão pela CETESB, mostram as concentrações de metais em água, no ano de 2005. Os dados foram obtidos para três pontos de amostragem e estão nas tabelas 3.4, 3.5 e 3.6.

Local	Cd	Pb	Cr ⁺⁶	Ni	Hg	Zn	Cu
Imigrantes	1,14	41,14	47,73	11,71	0,33	11,43	5,43
São Bernardo	1,37	31,00	46,03	11,43	0,34	11,71	8,00
Ribeirão Pires	1,03	44,33	50,00	10,00	0,47	11,67	8,63
R.G. da Serra	1,07	42,33	50,00	12,10	0,42	18,00	7,67
VMP*	1,0	10,0	50,0	25,0	0,2	180	9,0

Tabela 3.3 - Concentração (μ g.L⁻¹) de metais em águas da represa Billings 1997-2001.

* Valor Máximo Permitido - 357/05- CONAMA

Fonte: Muniz, M. T. Avaliação de risco ecológico em ambientes hídricos. Dissertação FSP-USP, 2004.

Tabela 3.4 - Concentração (μg.L⁻¹) de metais em águas da represa Billings, sob a ponte da rodovia dos Imigrantes, ano de 2005.

Datas de Coleta	-	05/01	08/03	04/05	06/07	20/09	23/11
Horários da coleta	-	14h05	12h50	14h20	13h00	14h25	11h55
Chuva 24h	-	sim	não	não	Sim	não	não
pН	(6 - 9)	8,6	9,3	7,7	7,2	8,3	9,7
Temp. água (°C)	-	24,6	26,4	23,3	19,5	19,8	24,7
Metais totais	VMP**						
Al*	100,0*	460,0	100,0	110,0	100,0	380,0	240,0
Cd	1,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Pb	10,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Cu*	9,0*	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Cr	50,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Fe*	300,0*	110,0	170,0	180,0	220,0	240,0	120,0
Mn	100,0	20,0	20,0	50,0	50,0	50,0	30,0
Hg	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	25,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Zn	180,0	20,0	20,0	20,0	20,0	60,0	20,0

* Para o metal dissolvido. ** Resolução CONAMA 357/05.

Fonte : Relatório anual de qualidade das águas - UGRHI 6 - CETESB, 2006.

Datas de 2005	-	05/01	09/03	04/05	06/07	20/09	23/11
Horários da coleta	_	12h25	11h10	12h10	11h35	12h20	13h25
Chuva 24h	-	sim	não	não	Sim	não	não
pН	(6 - 9)	7,5	7,8	7,3	7,1	7,5	10
Temp. água (°C)	-	24,7	26,1	21,9	19,6	19,6	25,6
Metais totais	VMP**						
Al *	100,0	700,0	100,0	110,0	240,0	370,0	230,0
Cd	1,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Pb	10,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Cu*	9,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Cr	50,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Fe*	300,0	370,0	100,0	230,0	230,0	250,0	290,0
Mn	100,0	60,0	40,0	70,0	80,0	60,0	50,0
Hg	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	25,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Zn	180,0	20,0	20,0	20,0	20,0	30,0	20,0

Tabela 3.5 - Concentração (μg.L⁻¹) de metais em águas da represa Billings no meio do corpo central, na direção do braço do Bororé, ano de 2005.

* Para o metal dissolvido. ** Resolução CONAMA 357/05.

Fonte: Relatório anual de qualidade das águas – UGRHI 6 - CETESB, 2006.

Tabela 3.6 - Concentração (µg.L⁻¹) de metais em águas, nas proximidades da barragem reguladora Billings-Pedras (Summit Control), ano de 2005.

Datas de 2005	-	05/01	09/03	04/05	06/07	20/09	23/11
Horários da coleta	-	11h25	10h30	15h00	13h30	11h30	11h30
Chuva 24h	-	sim	não	não	Sim	não	não
pН	(6 - 9)	9,2	8,4	7,9	7,1	8,1	9,3
Temp. água (°C)	-	24,2	25,2	22,5	19,3	20,4	23,7
Metais totais	VMP**						
Al*	100,0	460	120,0	100,0	100,0	190,0	100,0
Cd	1,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Pb	10,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Cu*	9,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Cr	50,0	10,0	10,0	10,0	10,0	20,0	10,0
Fe*	300,0	100,0	110,0	270,0	200,0	200,0	100,0
Mn	100,0	4,0	20,0	30,0	40,0	20,0	10,0
Hg	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	25,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Zn	180,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0

* Para o metal dissolvido. ** Resolução CONAMA 357/05.

Fonte: Relatório anual de qualidade das águas – UGRHI 6 - CETESB, 2006.

Algumas observações pertinentes às tabelas anteriores são feitas no item conclusões após a apresentação dos resultados obtidos neste trabalho, com intuito de facilitar a discussão dos resultados.

3.2.5. Metais em Sedimentos

3.2.5.1. Legislação

As leis brasileiras de controle ambiental não prevêem valores referenciais para controle de metais em sedimentos. Entretanto, esforços importantes têm sido realizados, como o projeto *QualiSed* (UFSCar, UNICAMP e CETESB) que estuda bases técnico-científicas para a derivação de VGQS para metais (SILVÉRIO, 2004).

Entretanto, a **CETESB**, por decisão de diretoria em 23 de novembro de 2005 (N°. E-195-2005) decidiu aprovar os novos **Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2005**, em substituição à tabela de 2001, sendo que tais valores devem ser revisados em até quatro anos. Os Valores Orientadores são definidos e têm a sua utilização como segue (CETESB, 2006):

Valor de Referência de Qualidade (VRQ)

É a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de amostras de solo e de água subterrânea de diversos aqüíferos do Estado de São Paulo. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.

Valor de Prevenção (VP)

É a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas.

O valor de prevenção foi determinado com base em ensaios com receptores ecológicos e deve ser utilizado para controlar a introdução de substâncias no solo, e quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida à nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes procederem ao monitoramento dos impactos decorrentes.

Valor de Intervenção (VI)

É a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais diretos ou indiretos à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico.

Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APMáx, Residencial e Industrial.

Para a água subterrânea, consideraram-se como valores de intervenção, as concentrações, que causam risco à saúde humana, listadas na Portaria 518, de 26 de março de 2004, do Ministério da Saúde (MS), complementada com os padrões de potabilidade do Guia da Organização Mundial de Saúde (OMS) 2004, ou calculados segundo adaptação dessa metodologia utilizada na derivação destes padrões.

Em caso de alteração dos padrões da Portaria 518 do MS, os valores de intervenção para águas subterrâneas serão conseqüentemente alterados.

A área será classificada como área contaminada sob investigação, quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco (CETESB, 2006). A tabela 3.7 mostra os valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.

Elemento	VRQ*	VP**	VI-agr ¹	VI-res ²	VI-ind ³	VI-AS ⁴ (µg.L ⁻¹)
Al	-	_	-	_	-	200
Sb	< 0,5	2	5	10	25	5
As	3,5	15	35	55	150	10
Ba	75	150	300	500	750	700
В	-	-	-	-	-	500
Cd	<0,5	1,3	3	8	20	5
Pb	17	72	180	300	900	10
Со	13	25	35	65	90	5
Cu	35	60	200	400	600	2000
Cr	40	75	150	300	400	50
Fe	-	-	-	-	-	300
Mn	-	-	-	-	-	400
Hg	0,05	0,5	12	36	70	1
Mo	< 4	30	50	100	120	70
Ni	13	30	70	100	130	20
Ag	0,25	2	25	50	100	50
Se	0,25	5	-	-	-	10
\mathbf{V}	275	-	-	-	-	-
Zn	60	300	450	1000	2000	5000

 Tabela 3.7 - Valores Orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo –

 CETESB (mg.kg⁻¹).

* Valor de referência de qualidade.

** Valor de prevenção.

1- Valor de intervenção agrícola.

3- Valor de intervenção industrial. **Fonte**: (CETESB, 2006).

2- Valor de intervenção residencial.

industrial. 4- Valor de intervenção para água subterrânea.

49

Neste trabalho foram adotados os valores VP - CETESB para análise de metais em sedimentos e os valores VMP constantes na Resolução CONAMA 357/05.

Valores-Guia de Qualidade de Sedimento (VGQS)

Os VGQS foram estabelecidos pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME) e apesar de não serem usados como referências neste trabalho, estão aqui descritos, pois são frequentemente usados em muitos trabalhos de análise de metais em solos.

Os VGQS são valores de concentrações de elementos químicos, que servem de referência para avaliação da qualidade do sedimento em relação à sua toxicidade para a biota (CHAPMAN, 1990). Por outro lado, os níveis de metais pré-existentes ou pré-industriais, conhecidos como *background*, dependem da geologia local, e, portanto, devem ser determinados regionalmente.

Estabelecer valores para as concentrações realmente tóxicas de sedimentos é difícil, porque fatores como profundidade, pH, clima e geologia, afetam de modo complexo a biodisponibilização de metais. No estabelecimento das VGQS muitos pesquisadores trabalham a questão, principalmente sobre duas linhas de análise: a vertente estatística e a vertente sedimento água intersticial.

<u>A vertente estatística</u> visa gerar números para a classificação do sedimento. Essa linha de abordagem relaciona concentrações de metais com as freqüências de ocorrência de efeito tóxico (50% de mortalidade) em organismos de teste, tanto *in situ* como em laboratório. Assim, geram-se valores limites teóricos, abaixo dos quais as populações de microorganismos estariam protegidas de tais efeitos (BURTON, 2002 apud MARIANI, 2006).

São derivados dessa linha, de trabalho os efeitos limiares, estabelecidos pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME), conhecidos como: TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level). Os valores desses níveis são avaliados da seguinte forma:

Níveis abaixo de TEL = efeitos tóxicos raros;

Níveis acima de PEL = efeitos tóxicos prováveis;

Níveis entre TEL e PEL = efeitos tóxicos possíveis, mas não prováveis.

A tabela 3.8, a seguir, aponta os índices VGQS (Canadense) para a análise da concentração de metais-traço em sedimentos.

			Valores e	em mg.kg ⁻¹		
Elemento	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
TEL	0,6	35,7	37,3	18	35	123
PEL	3,5	197	90	35,9	91,3	315

Tabela 3.8 - Valores-Guia para metais-traço em sedimento.

Fonte: Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of aquatic life, CCME EPC- 98E, 1999.

<u>A vertente sedimento / água intersticial</u> fundamenta-se no equilíbrio de partição entre o sedimento e a água intersticial, de forma que os metais-traço estejam ora disponíveis na forma aquosa, ora indisponíveis no meio aquático como sulfeto metálico insolúvel.

Essa linha de estudo concentra-se na biodisponibilidade do metal e não em sua concentração total sedimentar. Esse modelo sugere que a água intersticial é a rota principal de exposição dos organismos aos contaminantes e foca na biodisponibilidade dos metais.

Neste método mede-se a quantidade de metais extraídos simultaneamente (MES) e a quantidade de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA). Isto é, em sedimentos anóxidos, há formação de ácido sulfídrico (H₂S) devido ao consumo de carbono orgânico por bactérias anaeróbias.

O ânion sulfeto (S^{-2}) formado reage com o cátion (Fe^{+2}) , que é abundante nos solos produzindo o sulfeto de ferro (FeSs).

O contato do sulfeto de ferro com cátions metálicos bivalentes solúveis (Cr^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2}), aqui representados por (Me^{+2}), ocorre com a troca do íon metálico, dando origem a um precipitado insolúvel (MeSs) :

- (1) FeSs \leftrightarrow Fe⁺² aq + S⁻² aq
- (2) $Me^{+2}aq + S^{-2}aq \leftrightarrow MeSs$

(3) FeSs + Me⁺²aq \leftrightarrow MeSs + Fe⁺²aq , os subscritos "s" e "q" indicam sólido e aquoso respectivamente.

De acordo com a equação final (3) o equilíbrio da reação pende para a formação de sulfeto metálico (MeSs) porque este é mais insolúvel que o sulfeto de ferro.

Em outras palavras, os ânions sulfeto "seqüestram" os cátions metálicos da água intersticial, e a concentração destes se mantém baixa nesse compartimento. Por outro lado, os sedimentos tornam-se ricos em sulfetos metálicos. Nesse cenário, esses metais precipitados não são potencialmente tóxicos à biota, pois não estão biodisponíveis.

Para o diagnóstico faz-se a comparação das respectivas frações molares (BURTON, 2002 apud MARIANI, 2006).

Valores de Referência Regional – VRR

Os primeiros trabalhos de avaliação da qualidade do sedimento foram feitos em abordagens que levavam em conta o incremento dos elementos metálicos em relação àquilo que seria natural, ou seja, em épocas pré-industriais. Às concentrações naturais de metais em sedimentos dá-se o nome de *background*, e precisam ser determinadas regionalmente em função da geologia local que é determinante na disponibilização de elementos em ambientes aquáticos.

No Brasil, um dos trabalhos feitos nesse sentido foi o estabelecimento de Valores de Referência Regionais (VRR) feito por NASCIMENTO (2003).

Alguns estudos foram realizados para o necessário estabelecimento de Valores de Referência Regional (VRR) para as bacias do "Alto e Médio Tietê". Esses valores são importantes na construção de caminhos comparativos mais contextualizados e precisos (NASCIMENTO, 2003). Os valores VRR para alguns metais de interesse desse trabalho são apresentados na tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Valores de referência regional (mg.kg⁻¹) para a Bacia do Alto e Médio Tietê.

Sedimento seco	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	
VRR	0,22	18	38	26	61	82	
Fonte: Nascimento, R.L.D Tese de Doutorado - IQ-UFSCar - 2003.							

3.2.5.2 Metais no sedimento do reservatório Billings

Uma pesquisa de investigação da concentração de metais pesados e organoclorados em rios, córregos e represas, também contemplou os sedimentos da represa Billings (CORBI, 2006). Seus resultados, obtidos pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica convencional, podem ser vistos na tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Concentrações médias de metais biodisponíveis (mg.kg⁻¹) nos sedimentos da Billings.

Sedimento seco	Cu	Zn	Cd	Cr ⁺⁶
Billings	62	444	1,7	25
VP -CETESB/2005	60	300	1,3	75

Fonte: Corbi, J.J. Química nova, v. 29, n.1, 2006.

MARIANI (2006) realizou um estudo do reservatório do Rio Grande, no qual efetuou uma caracterização limnológica da água e a biodisponibilidade de metais-traço no sedimento. Parte destes estudos se deteve na obtenção das médias das concentrações de metais totais em sedimentos de 29 pontos do reservatório. Segundo a autora, todos os metais

apresentaram crescimento nas concentrações no sentido montante-jusante, exceto o Zn. Os dados obtidos com ICP-AES são apresentados na tabela 3.11.

Tabela 3.11 - Concentrações médias de metais (mg.kg⁻¹) em sedimentos de 29 pontos deamostragem – Reservatório do Rio Grande - Billings.

Metal	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Concentração média (Sed. Seco).	55,4	71,3	1848,8	113,5	10,1	763,8
VP –CETESB	75	30	60	300	1,3	72

Fonte: Mariani (2004)- Dissertação de Mestrado-ICB-USP.

A Tabela 3.12 mostra os resultados obtidos por vários autores entre 1997 e 2005 para a concentração de metais nos sedimentos do reservatório Billings para vários locais de amostragem não coincidentes.

Metal	VP	Mozeto	Mariani	CETESB	CETESB	CETESB
		1997	2005	2003	2004	2005
Cd	1,3	0,3	10,18	0,7	5,8	3,17
Cu	60	71,8	1192,17	142	895,0	204
Ni	30	1,2	70,17	10,3	25,0	73,8
Pb	72	6,8	634,73	56,7	110,0	99,8
Zn	300	62,0	88,32	192	408,0	481
Cr	75	nd	55,48	47,3	53,8	219
$\mathbf{VP} = \mathbf{Valor}$	de prevenção.		Fontes: CE	TESB (2006), Mo	zeto et al (2003),	Mariani(2006).

 Tabela 3.12 - Concentração de metais (mg.kg⁻¹) em sedimentos (seco) do reservatório

 Billings.

Os valores para metais analisados como rotina de controle pela CETESB, em sedimentos da represa Billings e, medidos por espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio, são apresentados na Tabela 3.13.

	· ·				
Metal	VGQS	VGQS	VP	Braço R. Grande	Corpo Central
	TEL	PEL		SA, SBC, RP **	SBC, D, SP **
Al	-	-	-	37900	41700
As	5,9	17	15	prob. Oper.	prob. Oper.
Cd	0,6	3,5	1,3	< 0,5	3,17
Pb	35	91,3	72	57,9	99,8*
Cu	35,7	197	60	19300*	204*
Cr	37,3	90	75	79	219*
Fe	-	-	-	47600	61500
Mn	-	-	-	426	867
Hg	0,17	0,486	0,5	2,27*	0,75*
Ni	18	35,9	30	24,4	73,8*
Zn	123	315	300	92,5*	481*

Tabela 3.13 - Metais totais (mg.kg⁻¹) em sedimentos (seco) da represa Billings (CETESB, 2005).

Fonte: Relatório anual de qualidade das águas UGRHI 6 - CETESB, 2006.

* Valores acima de PEL (Efeito tóxico muito provável).

** Municípios: Santo André, São Bernardo do Campo, Diadema, São Paulo, Ribeirão Pires.

Segundo MARIANI (2006), estudos do reservatório Billings, braço do Rio Grande, sugerem que a concentração de material orgânico (MO) é mais importante do que o teor de SVA para controlar a distribuição de metais-traço em sedimentos, mesmo estando o sulfeto em excesso.

A autora revela ainda que a matéria orgânica pode ser a real fase controladora da concentração desses metais, mesmo havendo sulfeto em excesso e que tal correlação já fora relatada em outros trabalhos de monitoramento que utilizaram o PCA (análise do componente principal) como ferramenta estatística de análise de dados, o que só foi possível porque foi feito um grande número de pontos amostrais ao longo da represa, e ao longo do tempo, possibilitando um número representativo de dados para a análise estatística.

Dessa forma o grande aporte de material orgânico nas águas do reservatório parece indicar que haverá maior concentração de metais exatamente onde houver maior concentração de material orgânico dissolvido.

Outras observações em relação aos dados de tabelas expostos nesse item do trabalho são feitas no item "Conclusões", após a apresentação dos resultados obtidos na pesquisa aqui descrita, com intuito de facilitar a discussão dos resultados.

3.3. Visão geral das técnicas de análise química

O conhecimento das concentrações de elementos químicos presentes em um determinado meio, bem como suas variações ao longo do tempo, são fundamentais em qualquer trabalho relacionado ao monitoramento da qualidade desse meio. Nesse sentido, o desenvolvimento de técnicas mais eficazes e precisas, constitui-se trabalho imprescindível para todos os profissionais que atuam em áreas afins.

Muitas técnicas de análise química de compósitos são atualmente disponíveis. A opção por uma ou outra dependerá de vários fatores, alguns seriam:

a) fatores ligados ao tipo de amostra: estado físico, dimensão ou quantidade, especificidade (patogênico, radioativo) e manuseabilidade.

b) fatores ligados à técnica empregada: sensibilidade, destrutividade, adequabilidade (eficiência, eficácia), praticidade de uso, velocidade de análise, custo.

c) fatores Sociais: demanda; e fatores humanos ligados à escolha e decisão.

O monitoramento da composição química de diferentes tipos de amostras industriais como ligas metálicas, e ambientais como sedimentos e água, é um trabalho rotineiro nos laboratórios industriais e de pesquisa, diante da necessidade de se conhecer precisamente as quantidades de seus constituintes.

Alterações nos teores de certos componentes, mesmo em quantidades muito pequenas, podem prejudicar a qualidade do produto ou as condições do meio em relação às características desejáveis. A aplicabilidade comparativa de vários procedimentos analíticos é útil, de acordo com a finalidade do trabalho que se pretende realizar, e pode ser resumida, temporariamente, de acordo com a tabela 3.14 (OHLWEILLER, 1997).

 Tabela 3.14 - Procedimentos analíticos de acordo com a finalidade do trabalho.

Matriz	Técnica Analítica
Ligas e minérios	Espectrografia: Geral, rápida; Eletrodeposição: Geral, um pouco lenta; menor custo; Colorimetria: Específica, indicada para constituintes menores; Ativação: Específica; Absorção de Raios: Quando o elemento e as impurezas variam muito em massa atômica; Espectrometria de Fluorescência de raios X: geral, rápida;
Traços de íons metálicos	Colorimetria, Nefelometria, Fluorimetria, Polarografia: São técnicas muito específicas, com sensibilidade e precisão comparáveis; Análises de desgaste: É sensível e específica;
Misturas gasosas	Cromatografia gasosa: Geral com alguma especificidade; Gravimétrica: Específica para dióxido de carbono ou água; Volumétrica (Orsat, etc): Determinação de vários constituintes em misturas; Manométricos (Warburg): Libertação ou absorção; pequenas amostras; Absorção no infravermelho: Ensaios de rotina para um único componente; Espectrometria de massa: Geral, mas de alto custo;
Misturas sem necessidade de separação completa	Espectro infravermelho, e espectro Raman: Para compostos orgânicos; Difração de raios X: Para estudo de estruturas de sólidos cristalinos; Diluição isotópica: Para análise de um único componente; Espectro de massa: Para compostos voláteis simples; Ressonância magnética nuclear: Para análise em líquidos;
Separação de misturas	Troca iônica: Para substâncias iônicas; Cromatografia de partição: Espécies químicas em líquidos; Cromatografia de adsorção: Para compostos orgânicos; Eletrodeposição: Para cátions metálicos.

Fonte: OHLWEILLER, 1997.

Encontra-se disponível na literatura um grande número de metodologias empregando variadas técnicas analíticas para a quantificação de elementos constituintes de amostras. A tabela 3.15 mostra algumas delas.

Analitos	Matrizes	Técnica Analítica
Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, V, Zn	Metais, ligas metálicas, minérios, solos, sedimentos, águas, soluções, rejeitos, materiais biológicos e nucleares.	Espectrofotometria de absorção atômica
Fluoreto, cloreto, brometo, nitrito, nitrato, sulfato, terras-raras	Águas e efluentes.	Cromatografia líquida de alta performance
Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, V, Zn	Metais, ligas metálicas, minérios, solos, sedimentos, rejeitos, materiais nucleares, amostras líquidas, amostras biológicas, médicas e	Fluorescência de raios X
Lindania	industriais**.	Datanaiamatria
B, Fe, Mo, N ₂ , P, Si, NO_3^-	Metais, ligas metálicas, minérios, águas e materiais nucleares.	Espectrofotometria UV-VIS
Al, Ba, Mg, Ni, P, Si, Sn, Zn,SO _{2/4}	Metais, ligas metálicas, minérios, solos, sedimentos, água, soluções, rejeitos, materiais biológicos e nucleares.	Gravimetria
Fluoreto, cloreto e nitrato	Águas	Potenciometria com eletrodo seletivo
Ca, Cr, F, Fe, Mn, NH ₄ ⁺ , Cl ⁻	Metais, ligas metálicas, minérios, solos, sedimentos, águas, soluções, rejeitos, materiais biológicos e nucleares	Volumetria
Fonte: www.cnen.gov.br/serviços/	** Em negrito: acréscimo do autor.	

Tabela 3.15 - Técnicas de análise de elementos e de substâncias químicas.

Nos últimos anos o poder público tem se mostrado mais eficiente com a implementação de mecanismos de monitoramento ambiental (como o realizado pela CETESB na Billings) principalmente em regiões degradadas.

Os trabalhos de monitoração geram demandas de análises de amostras ambientais, o que tem tornado bastante atrativa a possibilidade de se efetuá-las diretamente na forma sólida. Isto porque a velocidade na emissão de resultados é normalmente limitada pelo tempo consumido na etapa de preparação das amostras.

Entre os métodos de análise química, para amostras no estado sólido, destacam-se os métodos espectrométricos, ou seja, aqueles fundamentados na absorção ou na emissão de energias do espectro eletromagnético (Figuras 3.1 e 3.2) pelos átomos do material.



Figura 3.1 - Espectro eletromagnético. Fonte: www.seara.ufc.br/especiais/fisica/coresluz/coresluz4.htm



Figura 3.2 - Espectro visível. Fonte: www.seara.ufc.br/especiais/fisica/coresluz/coresluz4.htm

Podem-se destacar algumas vantagens oferecidas por estes métodos, tais como o aumento da velocidade de emissão dos resultados e a eliminação dos problemas inerentes aos processos de dissolução ácida das ligas, isto é, contaminações causadas por reagentes e vidrarias e perda de elementos por volatilização. Os métodos analíticos aplicados à determinação seletiva dos elementos ou das espécies elementares podem ser classificados como físicos, químicos, cinéticos e cromatográficos.

Os métodos físicos são em geral, métodos de medida de energias atômicas. Os métodos de especiação podem ser químicos, cinéticos ou de separação, e cromatográficos.

Os métodos químicos e de separação apresentam boa precisão e baixo custo, mas são laboriosos e lentos. Já os métodos cromatográficos, apesar de exigirem instrumentação mais sofisticada, são mais eficientes, principalmente para os compostos organometálicos em amostras biológicas e ambientais. A maior parte dessas metodologias usa o acoplamento direto da cromatografia em linha com as técnicas de detecção. Ou seja, os diferentes equipamentos dessas técnicas tornam-se os detectores postados à saída da coluna de separação.

Desde sua introdução em 1960, a espectrometria de absorção atômica (AAS), vem sendo empregada em laboratórios para análises de amostras de aços e de ligas não ferrosas. Apesar da AAS ser muito lenta para aplicações do tipo integrada à produção, a técnica tem sido útil no controle de qualidade de protótipos, já que neste estágio o fator tempo não é tão restritivo (CAMPOS e GRINBERG, 2001).

A espectrometria de emissão atômica, acoplada a uma fonte de plasma induzido (ICP-AES), tem se apresentado como uma ferramenta corriqueira para a avaliação da qualidade de matérias primas e de produtos acabados. A técnica de ICP-AES caracteriza-se pela possibilidade de determinações multielementares, além da possibilidade de admitir introdução de amostras nas formas, líquida e de aerossol, permite também que um gás contendo vapores do material possa ser introduzido no plasma (SILVA *et al* 2000).

No entanto, em nenhum destes métodos os valores dos limites de detecção estão suficientemente próximos dos valores, cada vez mais baixos, requeridos pelas amostras ambientais, sendo necessárias, etapas de extração e pré-concentração, bem como o emprego da técnica de adição de padrão elementar para diminuir o efeito de matriz e conseguir resultados mais fidedignos. Em geral, nos procedimentos de análise citados, os espectros obtidos são muito semelhantes. Assim, é necessário o uso de métodos estatísticos de correção como, de regressão linear múltipla (MLR), de componentes principais (PCR), mínimos quadrados parciais ou outros (BISINOTI; JARDIM, 2004).

A análise química de muitos elementos é um processo que envolve basicamente três fatores (NAGATA, 2001):

a) Necessidade de avaliar quantidades cada vez menores de elementos;

b) Eliminar interferência devido à complexidade das matrizes;

c) Diferenciar e quantificar várias espécies derivadas de um mesmo elemento (especiação).

Nesse contexto, a Fluorescência de Raios X (XRF) ocupa um lugar de destaque, especialmente em casos de análise exploratória, quando um rápido perfil dos constituintes metálicos da amostra se faz necessário.

A XRF oferece indiscutíveis vantagens em relação às técnicas espectrométricas AAS, ICP-AES, ICP-OES, principalmente nos casos de análises de amostras de sólidos e de líquidos de alta viscosidade, situações em que, as técnicas mencionadas necessitam de várias etapas para abertura e tratamento das amostras (LEYDEN, 1987).

3.4. A fluorescência de raios X na pesquisa ambiental

As primeiras pesquisas exploratórias em amostras de origem ambiental com emprego dos raios X ocorreram já nos primórdios do desenvolvimento da técnica em 1922, com A. Hadding, que utilizou os espectros de raios X emitidos por amostras de material retiradas das margens do Tâmisa, para efetuar análise de sua composição química (JAUNCEY, 1945).

Entretanto, a inclusão do tema ambiental na agenda política das nações ocorreu de forma sistemática, apenas a partir da década de 70, quando eclodiu a primeira crise mundial do

petróleo, cuja elevada demanda havia submetido regiões metropolitanas de vários países a altos índices de poluição e degradação ambiental.

Partindo-se desse contexto, são citados a seguir, alguns temas de trabalhos de cunho ambiental, com aplicação da XRF e suas variantes.

A determinação dos elementos S, Cl, K, Ca, e Ti, em águas naturais, foi conduzida por CHAN *et al* (1970) que utilizou radioisótopos e tubo de raios X convencional como fontes de excitação das amostras. O autor empregou espectrometria de fluorescência de raios X convencional, e os resultados evidenciaram um melhor desempenho com a excitação por tubo de raios X em relação à fonte de radioisótopos.

COOPER (1973) detectou a presença de elementos-traço em amostras de águas naturais por meio de um sistema comparativo de excitação de amostras por partícula e por fótons de raios X. O sistema de análise foi baseado em ED-XRF convencional, tendo a variante com excitação por tubo de raios X apresentado uma melhor performance geral, com concentrações medidas na faixa de µg/L.

KULKARNI *et al* (1975) *apud* NASCIMENTO FILHO (1999) analisaram sedimentos de lagos utilizando a ED-XRF com excitação radioisotópica de 0,26 GBq de Cd(109) e detector semicondutor de Si(Li). Encontraram elementos do Ti ao Zr. A técnica foi comparada com a técnica usual de absorção atômica, e os autores evidenciaram a vantagem relativa da ED-XRF no tempo de análise e no preparo de amostras.

SMITH *et al* (1977) determinaram os elementos K, Ca, Fe, Ni, Cu e Zn em cascas de árvore, utilizando um tubo de raios X para excitação da amostra. Foi usado um cristal difrator e um detector proporcional no estudo dos elementos cálcio e potássio. Para os outros elementos foi escolhido o cristal de fluoreto de lítio e o detector de cintilação NaI(TI).

PAREKH (1981) detectou a presença de metais em solos orgânicos e em sedimentos, com a utilização de um sistema de espectrometria de raios X por dispersão de energia. Com a substituição dos cristais de difração por detectores semicondutores, a investigação de elementos-traço em amostras ambientais, biológicas e geológicas, foi ampliada com a obtenção de valores das concentrações na faixa de parte por bilhão.

AIGINGER e WOBRAUSCHEK (1985) determinaram metais em água doce, sedimentos, algas, particulados do ar, aerossóis água do mar. A análise de água do mar foi feita com a prévia separação dos metais por complexação com Na-DBTC (dibenzilditiocarbamato de sódio). Já nas águas de rios os metais foram separados da fase líquida por filtragem sob pressão e os filtros, então digeridos com solução ácida.

O aparato utilizado foi constituído por um refletor de corte, câmara de vácuo e tubo de raios X com anodos de cobre e molibdênio. O material, em pó, foi misturado com água tridestilada, seguindo-se a pipetagem de alguns mililitros sobre o suporte, sendo que após a secagem, obteve-se um filme de espessura de 0,1mm, posteriormente excitado por raios X.

SIMABUCO e NASCIMENTO FILHO (1994) empregaram a ED-XRF com excitação pelos radiosótopos Fe-55 e Cd-109 para análise quantitativa de amostras geológicas certificadas. A distribuição dos elementos S, Cl, K e Ca, ao longo de perfis de solos de duas diferentes texturas, também foram estudadas, após tratamento com vinhaça, um subproduto da produção de álcool.

Foi verificado um aumento significativo na concentração desses elementos nos solos tratados. Um mesmo comportamento foi observado para os elementos Cu, Zn, Rb e Sr. Por outro lado, as concentrações de Al Si, Ti, Mn, Fe e Zn não apresentaram variações em relação ao solo de controle.

CARNEIRO e NASCIMENTO (1997) analisaram por ED-XRF, amostras de sedimentos de várzea, acumuladas nas planícies de inundação dos rios Amazonas e Solimões. Foi adotado o método dos parâmetros fundamentais para quantificação de elementos de números atômicos a partir de 13 (alumínio).

63

O método da radiação espalhada, de forma coerente e incoerente, foi útil para a quantificação dos elementos leves da amostra. Foram obtidas as concentrações dos elementos: Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Sc, V, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr e Zn o que possibilitou a caracterização química dos sedimentos, a distribuição espacial dos minérios e informações dos efeitos das variações climáticas.

MATSUMOTO (2001) determinou a fração inalável do ar com material particulado fino e grosso, em dois postos localizados na cidade de Campinas utilizando as técnicas ED-XRF e TXRF. Foram usados dois dispositivos de amostragem seqüencial, um deles instalado na região central da cidade e o outro, no campus da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Constatou-se que a ressuspensão do solo compõe até 29% do material particulado fino, a emissão industrial contribui com até 26%, a emissão veicular contribui com o máximo de 22%, e os sulfatos, oriundos da atividade agrícola, até 23%. Apenas duas fontes foram identificadas para o material particulado grosso: a ressuspensão (poeira) do solo com 78% e a emissão industrial, na faixa de 16 a 18%.

MOREIRA, *et al* (2005) avaliaram a absorção de metais provenientes do esgoto doméstico por uma cultura de milho. A cultura foi submetida à irrigação com esgoto doméstico e com água. Após o crescimento, as plantas colhidas foram divididas em grãos e folhas. As frações foram analisadas por Fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF).

Observou-se que a concentração de metais nas plantas irrigadas com esgoto foi mais elevada do que nas plantas irrigadas com água. As concentrações obtidas indicaram que a taxa absorção de metais está diretamente relacionada com a taxa de irrigação com água. Contudo, para o esgoto doméstico foi observada maior absorção de metais para uma taxa de irrigação específica de 180 L.

MOREIRA, *et al* (2006) estudaram a contaminação das águas subterrâneas por metais pesados, no município de Campinas-SP. Utilizaram a SR-TXRF para obtenção dos espectros para amostras de águas de vários poços da região. As concentrações foram comparadas com os valores máximos permitidos, estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA.

O Aterro Pirelli apresentou os elementos Mn, Fe, Ba e Pb acima dos respectivos valores máximos permitidos. Neste local os valores para Mn e Fe estavam acima dos respectivos VMP.

Nos poços de abastecimento da UNICAMP a concentração de Cr foi de 0,467mg/L, superior a VMP (0,050mg/L). Para a média dos poços de abastecimento da região de Campinas, o elemento Zn estava acima da VMP com 14,0 mg/L contra 5,0 mg/L, previsto pela legislação.

SALVADOR *et al* (2004) determinaram a presença de metais pesados em duas espécies vegetais da família *Amaranthaceae: Alternanthera brasiliana* e *Pfaffia glabrata*. A espécie foi escolhida por sua alta adaptabilidade em condições ambientais adversas, como variações na salinidade da água, pH do solo, altitude, poluição, agrotóxicos e outros. As amostras foram colhidas nos estados da Bahia, Minas Gerais e São Paulo.

Utilizou-se o método da reflexão total com radiação síncroton para obtenção dos espectros. Foram encontrados os elementos P, S, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr e Pb em todas as amostras e o limite de detecção variou de 0,315(Cu) a 121,4(P) µg/g.

Os autores sugerem que a alta capacidade das plantas em acumular metais, pode indicá-las como uma importante ferramenta na descontaminação de ambientes.

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.1. Introdução

Raios X são radiações eletromagnéticas ionizantes de freqüências entre 3.10^{16} Hz e 3.10^{19} Hz, com respectivos comprimentos de onda entre 1.10^{-8} m e 1.10^{-11} m, produzidos por desaceleração de elétrons de alta energia ou transições de elétrons nas órbitas mais internas dos átomos.

A geração de raios X pode ser feita de várias formas. Nos tubos de raios X (Figura 4.1) elétrons gerados por aquecimento, devido à passagem de corrente em um filamento metálico, são acelerados pela aplicação de uma voltagem e colidem com um alvo metálico. Este fenômeno produz os raios X, assim denotados por Röentgen em 1895, já que se constituía em uma "incógnita" para os cientistas da época. Raios X também são produzidos por transições eletrônicas internas de átomos excitados, por reações nucleares, e por aceleração de partículas carregadas com velocidades próximas à da luz.



Figura 4.1 – Esquema de um tubo de raios X. Fonte: Laboratório de fluorescência – FEC - UNICAMP

4.2. Espectro contínuo e espectro característico

Quando elétrons de alta energia (acelerados com alta voltagem) atingem um alvo metálico, são gerados raios X, e dois tipos distintos de espectro são observados conjuntamente: o espectro contínuo e o espectro característico (Figuras 4.2 e 4.3).



Figura 4.2 - Espectro contínuo de raios X para várias tensões de aceleração. Fonte: Adaptado de http://hyperphysics.phy-astr.gsu/hbase/hph.htm.



Figura 4.3 - Espectro característico de raios X. Fonte: Adaptado de <u>http://hyperphysics.phy-astr.gsu/hbase/hph.htm</u>.

O espectro contínuo da figura 4.3, também conhecido como espectro geral, branco ou *bremsstrahlung* (em alemão), é produzido quando o elétron sofre uma desaceleração brusca, no choque com o alvo. Nesse processo, o elétron vai perdendo energia nas sucessivas colisões com os elétrons das bandas externas do metal. Desse modo, os raios X emitidos podem ter qualquer energia desde zero até um valor máximo que corresponde a um comprimento de onda mínimo, valor este, que só depende da energia fornecida ao elétron incidente (voltagem aplicada no tubo) sendo independente do material constituinte do alvo.

O comprimento de onda mínimo corresponde à energia máxima com que o tubo de raios X está sendo operado. Portanto, quando há um feixe de elétrons, há também a produção de fótons de raios X de várias energias, dadas pela expressão:

$$E = \lambda f \quad ou \ E = h \ c \ \lambda^{-1} \tag{4.1}$$

Onde: E é a energia do fóton (J), **f** é a freqüência (Hz), λ é o comprimento de onda (m), e **h** é a constante de Planck (6,6256.10⁻³⁴ J.s).

O **espectro contínuo** possui então, as seguintes propriedades: a) abrange uma faixa contínua de comprimentos de onda, similar à luz branca; b) seu formato depende da tensão e corrente no tubo, e do material do alvo; c) possui limite mínimo brusco de comprimento de onda (λ), dado pela expressão:

$$\lambda_{\min} = 12,4 \, V^{-1} \tag{4.2}$$

Onde: V é a voltagem aplicada no tubo em kV; λ em Angstrons (Å), sendo 1Å = 1. 10⁻¹⁰ m.

O espectro característico de raios X, mostrado na Figura 4.3, sobreposto ao espectro contínuo, consiste de uma série de comprimentos de onda discretos (linhas espectrais), portanto "característicos" do elemento emissor.

4.3. Física do processo de fluorescência de raios X

A espectrometria de fluorescência de raios X fundamenta-se na medida das intensidades dos raios X (característicos) emitidos pelos átomos presentes na amostra.

Porém, uma amostra (não radioativa) somente emitirá raios X se for excitada, ou seja, se sofrer "bombardeamento" por partículas (geralmente carregadas) de alta velocidade ou por radiação eletromagnética de alta energia (raios X externos, raios-gama).

Geralmente, a incidência direta de raios X em um alvo tende a retirar elétrons das camadas mais internas do átomo (K e L, principalmente), já que nestes níveis a energia de ligação do elétron ao núcleo é da mesma ordem de grandeza (embora ligeiramente menor) das energias dos fótons de raios X incidentes. Portanto, a energia mínima dos raios X, incidentes

na amostra, deve ser superior à energia de ligação do elétron nessa camada, denominada energia de ligação eletrônica ou também de corte de absorção.

Por outro lado, para cada elemento químico, as camadas internas (K e L), estão a uma distância diferente do núcleo, o que faz com que estes níveis tenham energias também diferentes, ou seja, energias que podem caracterizar cada elemento.

Esta energia de ligação eletrônica pode ser calculada de modo aproximado, aplicando-se a teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio.

Desse modo, a equação 1 permite o cálculo aproximado dessa energia para os elétrons das camadas K e L dos átomos de um elemento.

$$E = \frac{me^4 (Z - b)^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}$$
(4.3)

onde:

- \mathbf{E} = energia de ligação eletrônica (J),
- \mathbf{m} = massa de repouso do elétron = 9,11.10⁻³¹ kg,
- $e = carga elétrica do elétron = 1,6.10^{-19} C,$
- \mathbf{Z} = número atômico do elemento emissor dos raios X,
- **b** = constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4 para as camadas K e L, respectivamente.
- ε_0 = permissividade elétrica no vácuo = 8,8534.10⁻¹² C.N⁻¹.m⁻²,
- $\mathbf{h} = \text{constante de Planck} = 6,625.10^{-34} \text{ J.s.}$
- $\mathbf{n} = n^{\underline{o}}$ quântico principal do nível eletrônico (n = 1 para camada K, n = 2 para camada L, etc.).

Substituindo-se na equação 4.3 os valores das constantes no sistema internacional de unidades, a energia dos raios X (em joules) é dada por:

$$E = 2,18.10^{-18} \frac{(Z-b)^2}{n^2}$$
(4.4)

e sabendo-se que 1 eV = $1,6.10^{-19}$ J, a equação 4.4 pode ser reescrita em termos de elétronsvolt:

$$E = 13,65 \frac{(Z-b)^2}{n^2}$$
(4.5)

Pode ser observado nesta equação que a energia de ligação para uma dada camada é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento.

Com a ejeção do elétron, o átomo ficou excitado, isto é, com sua estrutura eletrônica desordenada. Como resposta para manter a estabilidade energética do átomo, a vacância produzida é logo preenchida por um elétron de uma camada exterior, com a conseqüente emissão de um outro fóton de raios X de energia característica, cujo valor depende da diferença da energia de ligação do elétron nos dois níveis quânticos. Assim, quando um fóton de raios X emerge de um átomo ele carrega sua energia característica, ou seja, sua "impressão digital".

Conseqüentemente, a energia dos raios X emitidos também é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento excitado, quando se considera o mesmo salto quântico.

$$\mathbf{E}_{\mathbf{x}} = \mathbf{E}_{\mathbf{n}\mathbf{i}} - \mathbf{E}_{\mathbf{n}\mathbf{f}} \tag{4.6}$$

Sendo:

 E_x = energia dos raios X característicos emitidos, e E_{ni} , E_{nf} = energias do elétron nos níveis inicial e final, respectivamente.

Como exemplo, aplicando-se a equação 4.5 podem-se estimar as energias dos raios X emitidos pelo átomo de molibdênio (Z = 42).

Retirando-se um elétron da camada K, um elétron da camada L pode ocupar esta vaga, tendo-se então um salto quântico de n = 2 para n = 1 (linha K α).

Neste caso, pela equação 4.6, a energia dos raios X emitidos seria de 17178 eV ou 17,18 keV, valor bem próximo ao tabelado, que corresponde a 17,42 keV (NASCIMENTO FILHO,1999).

As Figuras 4.4 e 4.5 ilustram respectivamente, o processo de emissão e as linhas características de raios X correspondentes a algumas transições eletrônicas.



Figura 4.4 - Emissão de um fóton de raios X característico. Fonte: Adaptado de www.physigate.com



Figura 4.5 - Camadas, níveis e linhas características. Fonte: Adaptado de http://hyperphysics.phyastr.gsu/hbase/hph.htm.

Em equipamentos de fluorescência de raios X que fazem uso da dispersão de energia, utilizando-se detectores semicondutores na detecção dos raios X, emitidos pela amostra, a equação 4.6 é fundamental para se entender a proporcionalidade que há entre a energia (ou amplitude do pulso eletrônico produzido no detector) e o quadrado do número atômico do elemento a ser analisado.

Assim, por exemplo, para se retirar elétrons da camada K dos elementos Al, Fe e Te, de números atômicos 13, 26 e 52, são necessários respectivamente: 1,56 keV, 7,11 keV e 31,81 keV.

Já para se retirar elétrons da camada L dos mesmos elementos são necessários 0,074 keV, 0,723 keV e 4,612 keV. Esses "cortes de absorção" em função do número atômico podem ser compreendidos observando-se a figura 4.6.



Figura 4.6 - Energia de ligação (ou corte de absorção) dos elétrons nas camadas K, L e M em função do número atômico. Fonte : Nascimento Filho (1999).

No caso do ferro (Z = 26), num salto quântico de $\mathbf{n} = \mathbf{2}$ para $\mathbf{n} = \mathbf{1}$, tem-se a produção de um fóton de raios X K_a de 6,40 keV ou 0,194 nm.

Mas, além dessa transição eletrônica, pode haver ainda um salto quântico da camada M para a camada K, dando origem aos raios X K_{β} de 7,06 keV ou 1,76 nm.

Na realidade essas considerações são tanto quanto simplistas, pois foi considerado que os elétrons da mesma camada tem a mesma energia. Entretanto, sabe-se que os elétrons se distribuem em subníveis (da camada L em diante) tendo energias próximas, conforme pode ser visualizado no diagrama de níveis para o ferro, na Figura 4.7.



Figura 4.7 - Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos pelo ferro. Fonte : Nascimento Filho (1999).

Assim, para um elétron no átomo de ferro saltando do subnível L₂ para o nível K, há emissão dos raios X K_{α 2} de 6,391 keV, enquanto que no salto L₃ \rightarrow K a energia dos raios-X K_{α 1} seria de 6,404 keV, devendo ainda ser considerado que a transição L₁ \rightarrow K não ocorre, sendo chamada "transição proibida", assunto abordado logo adiante.

A transição $L_3 \rightarrow K$ e a $L_2 \rightarrow K$ tem energias muito próximas, não sendo possível separar esses raios X, mesmo utilizando um detector de alta resolução, como Si(Li).

Geralmente essas duas transições são englobadas em uma única transição denominada K_{α} , com energia média de 6,40 keV. O mesmo acontece para as energias dos raios X oriundos dos saltos quânticos dos subníveis da camada M para a camada K, sendo agrupados com a denominação genérica de raios X K_{β} , conforme visto na figura 4.8.
Para elementos mais pesados, de números atômicos mais altos, a existência de outros subníveis torna o assunto ainda mais complexo. Devido a isso, uma notação especial se faz necessária e a mais utilizada é a de SIEGBAHN, de 1965.

Por convenção as várias séries do espectro de raios X possuem as seguintes notações: as linhas são escritas com letras maiúsculas indicando o nível final da transição envolvida. Por exemplo, o espectro **K** corresponde às transições de elétrons que terminam na camada K. As letras maiúsculas são seguidas de letras gregas minúsculas, subscritas e seguidas de números, como por exemplo, $K_{\alpha 1}$.

Essa notação, embora muito utilizada, não dá uma idéia clara da transição envolvida, existindo outras como IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) e Quântica que podem utilizadas (SALVADOR, 2003).

A IUPAC recomenda a notação direta: nível final - nível inicial, ou seja, representar, por exemplo, os raios X $K_{\alpha 2}$, $K_{\alpha 1}$ e K_{α} (notação de Siegbahn) como notação IUPAC: K-L₂, K-L₃ e K-L, respectivamente.

Estas transições eletrônicas obedecem a critérios de seleção, estabelecidos pela mecânica quântica, que regem as transições permitidas. A complexidade da teoria quântica é em parte conseqüência da tentativa de se observar uma "ordem compreensível" na grande variedade de elementos, na formação das substâncias químicas através das ligações eletrônicas, e na ampla diversidade de condições físicas nas quais esses elementos podem interagir.

A configuração eletrônica para os elementos químicos é governada pelos números quânticos associados às diferentes formas de energia dos elétrons em seus níveis.

O número quântico principal (**n**) indica a posição do nível energético em relação ao núcleo atômico. Equivale a caracterizar a distância média do elétron ao núcleo.

77

Assim temos: n = 1 (camada K); n = 2 (camada L); n = 3 (camada M), etc...

O número quântico secundário ou azimutal (l) representa a forma da nuvem eletrônica e varia desde 0 até n-1. Então teremos:

para $\mathbf{n} = 1$: $\mathbf{l} = 0 \iff \text{orbital } \mathbf{s}$ para $\mathbf{n} = 2$: $\mathbf{l} = 0 \iff \text{orbital } \mathbf{s}$ $\mathbf{e} = \mathbf{l} = 1 \iff \text{orbital } \mathbf{p}$ para $\mathbf{n} = 3$: $\mathbf{l} = 0 \iff \text{orbital } \mathbf{s}$; $\mathbf{l} = 1 \iff \text{orbital } \mathbf{p}$; $\mathbf{l} = 2 \iff \text{orbital } \mathbf{d}$

O número quântico azimutal (**m**) está ligado com a orientação da nuvem no espaço e seu valor varia de: -1....0...+1 (inteiros).

O número quântico de Spin (s) representa o sentido do campo magnético do elétron, apresentando os seguintes valores: $s = +\frac{1}{2}$ e $s = -\frac{1}{2}$

O número quântico interno (j) representa o momento angular total e é igual a: j = l + s

Exemplo: um elétron na segunda camada (n = 2) poderá apresentar qualquer um dos seguintes conjuntos de números quânticos:

n = 2	$\mathbf{l} = 0$	$\mathbf{m} = 0,$	$\mathbf{S} = \pm \frac{1}{2}$	(apenas um deles)
n = 2	l = 1	$\mathbf{m} = -1,$	$S = \pm \frac{1}{2}$	
n = 2	l = 1	$\mathbf{m} = 0,$	$\mathbf{s} = \pm \frac{1}{2}$	
n = 2	l = 1	m = +1,	$\mathbf{S} = \pm \frac{1}{2}$	

Assim em n = 2, um elétron pode apresentar qualquer das quatro configurações anteriores.

Para que uma transição eletrônica ocorra, dando origem a uma linha característica, é necessário que sejam obedecidas as três regras de seleção:

a) $\Delta \mathbf{n} \neq 0$; b) $\Delta \mathbf{l} = \pm 1$; c) $\Delta \mathbf{j} = \pm 1$ ou 0.

Algumas transições previstas por essas regras, para emissão de linhas características podem ser visualizadas na Figura 4.8.



Figura 4.8 - Algumas transições permitidas pelas regras de seleção. Fonte: Adaptado de http://hyperphysics.phy-astr.gsu/hbase/hph.htm.

4.4. Efeitos inerentes ao processo

Absorção: os raios X sofrem absorção ao penetrarem na matéria, efeito significativo nas análises de XRF. Há o coeficiente de absorção linear e o de absorção de massa, este último mais utilizado, já que é uma propriedade da substância, independente de seu estado de agregação física.

Espalhamento coerente: também conhecido como Rayleigh, elástico ou modificado. Neste, o fóton de raios X é defletido sem perda de energia, e, portanto, sem variação no comprimento de onda.

Espalhamento incoerente: também referido como inelástico, modificado ou Compton. Neste, o fóton de raios-X é espalhado, mas com perda de energia e conseqüente aumento no comprimento de onda para, diferentes ângulos de detecção.

Efeito Auger: A energia recebida na excitação pode ser liberada na forma de emissão de um elétron e não de raio X. Este processo é conhecido como efeito Auger ou conversão interna, e é específico para cada elemento químico. Nele o elétron passa por dupla ionização, tendo duas vacâncias, uma criada pelo processo inicial e o outro pelo processo Auger, conforme ilustra a figura 4.9.



Figura 4.9 - Emissão Auger. Fonte : Nascimento Filho (1999)

Rendimento de fluorescência

Define-se o rendimento de fluorescência como o número de raios X efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada. O rendimento de fluorescência (ϖ_k) é a relação entre o número de fótons K emitidos (nK) e o número de vacâncias K produzidas (Nk), portanto é uma conseqüência do efeito Auger (SALVADOR, 2003). Sua expressão é:

$$\boldsymbol{\varpi}_{K} = \sum \frac{nK_{i}}{Nk} \quad ou \quad \boldsymbol{\varpi}_{K} = \frac{nK\alpha_{1} + nK\alpha_{2} + nK\beta + \dots}{Nk}$$
(4.7)

O rendimento de fluorescência aumenta com o número atômico Z e obedece à ordem $\varpi_K > \varpi_L > \varpi_M$. O rendimento das linhas L é praticamente nulo abaixo de Z = 30, ao passo que o rendimento das linhas M é menor que 10% e mesmo assim, só existe para elementos acima de Z = 75 (SALVADOR, 2003) (Figura 4.10).



Figura 4.10 - Rendimento de fluorescência em função do número atômico Z. Fonte: Nascimento Filho (1999).

Efeito físico: é resultado de amostras pouco homogêneas, fato agravado pelo efeito de tamanho de partícula, gerando "sombreamento" nas partículas menores. Este efeito é em geral minimizado por processos de trituração e peneiramento das amostras.

Interferência espectral: consiste na sobreposição de linhas de emissão no espectro. Os maiores problemas surgem quando uma linha principal de um elemento de interesse interfere com outra linha principal. Por exemplo: As-K α (10,53 keV) e Pb-L α (10,55keV), ou ainda com linha secundária, a linha K α de elemento de número atômico Z, sofrendo sobreposição com linha K β de elemento de número atômico (Z-1) (NAGATA, 2001).

Quando esta interferência ocorre, pode-se contorná-la com os seguintes recursos: a) optar por outra linha espectral; b) filtrar o sinal interferente; c) utilizar um detector com máxima eficiência na região de interesse; d) proceder a técnicas de separação química; c) usar métodos matemáticos de tratamento dos espectros.

Efeito de matriz: Conhecido como efeito interelementos, o efeito matriz consiste de fenômenos de absorção e intensificação do sinal de emissão por parte dos outros elementos constituintes da amostra analisada. Há dois tipos de absorção: primária e secundária. A absorção primária é devida à concorrência de absorção de raios X da fonte excitadora, por todos os elementos da amostra. Isto provoca uma sensível redução na intensidade da radiação disponível pela fonte primária para excitação do elemento de interesse, reduzindo a intensidade do subseqüente processo de emissão. A absorção secundária é a absorção da radiação característica emitida pelo elemento de interesse por parte dos outros elementos presentes na amostra.

Ao contrário da absorção, a intensificação da fluorescência contribui com o aumento do sinal de emissão do elemento de interesse. Para tentar corrigir os efeitos de matriz pode-se fazer: a) adição e diluição de padrão; b) padronização interna; c) métodos de espalhamento da radiação; d) sistemas de calibração com padrões certificados de composição similar às amostras analisadas; e) métodos matemáticos de correção (coeficientes de influência, parâmetros fundamentais, calibração multivariada e redes neurais) (NAGATA, 2001).

Uma alternativa para contornar os efeitos de matriz é efetuar a análise com a técnica TXRF, pois nesta empregam-se amostras na forma de filme fino, com massa muito reduzida, não havendo necessidade de correção para o efeito matriz.

4.5. A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (XRF)

Uma das técnicas mais rápidas e práticas de identificação e quantificação de elementos químicos é a espectrometria por fluorescência de raios X (XRF).

Após a descoberta dos raios X, que valeu para Konrad o primeiro prêmio Nobel de física, no ano de 1901, a espectrometria de raios X foi sendo desenvolvida no próprio bojo da construção da teoria atômica, a qual, iniciada no final do século XIX, encontrava-se razoavelmente consolidada antes do início da segunda grande guerra. Neste percurso, a contribuição cumulativa de vários pesquisadores foi fundamental.

A descoberta dos raios X trouxe quatro grandes campos de pesquisa e aplicação: radiografía médica, radiografía industrial, difração de raios X, e espectrometria de fluorescência de raios X. Atualmente, inúmeras são as facilidades técnicas de análise de materiais e substâncias, se comparadas com aquelas existentes à época da descoberta de Röentgen, no final do séc. XIX. No entanto, o que se dispõe hoje é conseqüência do trabalho de um grande número de pesquisadores e inventores.

4.6. Histórico geral do desenvolvimento da técnica XRF

SALVADOR (2003) resumiu a seguinte cronologia:

1896 - J. B. Perrin usou uma câmara de ionização e mediu as intensidades dos raios X;

1909 - C. G. Barkla verificou a existência de barreiras de absorção atômica;

1911 - C. G. Barkla mostrou as séries de linhas de emissão, K, L, M, etc;

1912 - M. V. Laue, W. Friedrich e P. Knipping difrataram raios X em cristais;

1913 - W. L. Braag e W. H. Braag fabricaram o primeiro espectrômetro de raios X;

1913 - H. G. J. Moseley mostrou a relação fundamental entre os comprimentos de onda das linhas espectrais dos raios X e o número atômico base da tabela periódica moderna;

1913 - W. D. Coolidge introduziu o filamento incandescente em tubo de alto vácuo;

1913 - J. Chadwick o espectro de raios X característico obtido com partículas alfa;

1914 - K.M.G. Siegbahn tabelou comprimentos de onda de vários elementos químicos;

1922 - A. Hadding aplicou os espectros de raios X para análise química de minérios;

1923 - D. Coster e G. Von Hevesy identificam com raios X o elemento Hf (háfnio);

1928 - W. Soller construiu um espectrômetro com colimadores de lâminas paralelas;

1928 - R. Glocker e H. Schreiber estudaram a emissão "secundária" XRF;

1928 - H. Geiger e W. Muller constroem um detector a gás com alto grau de confiança;

1938 - Hilger & Watts Ltda apresentaram o primeiro espectrômetro de raios X comercial desenhado por T. H. Laby;

1948 - H. Friedman e L. S. Birks construíram o protótipo do primeiro espectrômetro.

A XRF pode ser definida como uma técnica espectrofotométrica de emissão atômica, baseada na medida das intensidades dos fótons de raios X denominados, "característicos", isto é, específicos para cada elemento que os produz. A XRF é multielementar, isto é, pode revelar vários elementos simultaneamente, é instrumental, ou seja, é não-destrutiva e pode ainda dispensar, em certos casos, pré-tratamento químico para amostras sólidas (NASCIMENTO FILHO, 1999).

O método XRF é qualitativo e quantitativo, isto é, identifica o elemento e determina sua concentração na amostra. Além disso, apresenta a vantagem de operar com amostras sólidas e líquidas, sendo insensível à forma química em que a espécie de interesse se encontra.

No desenvolvimento da técnica XRF, a forma de produção dos raios X excitadores, e os dispositivos de detecção e análise dos raios X emitidos pelas amostras, formataram as diferentes modalidades de operação existentes atualmente.

A eficiência da técnica depende da capacidade de excitar os elementos na amostra e de separar e medir precisamente as intensidades dos raios X que os elementos passam a emitir após a excitação (SIMABUCO, 1993).

Atualmente, quase todos os equipamentos disponíveis possibilitam a determinação de elementos, do ⁹F até o ⁹²U, sendo possível ainda, com cristais especiais, a determinação desde o ⁴Be (SALVADOR, 2003).

Na década de 60, com o surgimento do fluoreto de lítio (LIF, como cristal analisador), tubos de Cr e Rh, e a posterior introdução, na década de 70, do semicondutor de germânio-lítio, (Ge-Li, com germânio hiperpuro de alta resolução) houve grande avanço no desempenho da XRF (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Um exemplo de arranjo experimental para análise com XRF com as etapas básicas da técnica, pode ser visto na Figura 4.11.

Existem alguns tipos de equipamentos, mas todos recaem basicamente em três tipos (JENKINS, 1988): a) WD-XRF: Espectrômetro por dispersão de comprimento de onda; b) ED-XRF: Espectrômetro por dispersão de energia; c) TR-XRF (ou TXRF): Espectrômetro por reflexão total.

Alguns autores consideram a TXRF como uma variante da ED-XRF. Já outros autores a consideram como uma categoria especial, na qual ainda seriam incluídas as variantes, SR-TXRF (ou SY-TXRF), que consiste na mesma TXRF, mas, com fonte de excitação por luz síncroton, e a fluorescência de raios X induzida por partícula, denominada PIXE (TAYLOR *et al*, 1994).



Figura 4.11 - Arranjo experimental para análise com XRF e as etapas básicas. Fonte: Adaptado de <u>www.physigate.com</u>

As principais diferenças entre as modalidades acima, são relacionadas principalmente com os seguintes aspectos: a) fonte de excitação; b) número de elementos que podem ser determinados; c) velocidade de operação; d) nível de concentração que pode ser determinado (limite mínimo de detecção); e) custo do equipamento.

4.7. Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WD-XRF)

O sistema WD-XRF (Figura 4.12) apresenta duas opções: o seqüencial (ou monocanal) que analisa um elemento por vez; e o simultâneo (ou multicanal) que utiliza vários

canais de detecção. No WD-XRF um cristal analisador atua como "rede de difração" e difrata o feixe secundário (emitido pela amostra) nos vários comprimentos de onda, em um ângulo específico, de modo que quanto maior o comprimento de onda maior o ângulo.

Uma vantagem do multicanal é que as interferências espectrais são mínimas, pois são usados vários detectores, cada qual com eficiência máxima em uma estreita faixa de comprimentos de onda. Na versão seqüencial (monocanal), há necessidade de variar o ângulo de detecção em sincronismo com o cristal difrator para identificação de todos os elementos presentes (NASCIMENTO FILHO, 1999).



Figura 4.12 - Esquema experimental de análise por WD-XRF.

4.8. Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF)

A análise por ED-XRF apresenta baixa resolução, o que causa alargamento dos picos de intensidade e, portanto, maior probabilidade de sobreposição espectral. Este fato gera menor sensibilidade na comparação com a WD-XRF.

Por outro lado é vantajosa no quesito tempo, sendo indicada em análises exploratórias e rápidas. Em ED-XRF os raios X são selecionados através de pulsos eletrônicos produzidos por um detector. Esses pulsos são proporcionais às energias dos raios X emitidos pela amostra.

Os detectores mais usados atualmente são os cintiladores sólidos de Si(Li), Ge(Li) ou Ge hiperpuro. Na ED-XRF não há necessidade de rotação síncrona entre o detector e o cristal de difração. A Figura 4.13 ilustra um esquema deste sistema de análise.



Figura 4.13 - Esquema experimental de análise por ED-XRF.

4.9. Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)

Esta versão da XRF, introduzida por YONEDA e HORIUCHI (1971), foi mais tarde desenvolvida por AIGINGER e WOBRAUSCHEK (1974).

A técnica tem se aprimorado muito nos últimos anos e vem sendo utilizada principalmente na análise de elementos-traço (faixa de ppb) em pequenas amostras líquidas (faixa de microlitros), sem necessidade de pré-concentração (PRANGE *et al*,1993).

Na TXRF, a reflexão total dos raios X incidentes no suporte, sobre o qual encontrase a "película" de amostra torna a excitação (dos elementos da amostra) mais eficiente. A seguir, os novos raios X "característicos" emitidos pelos átomos da amostra, são prontamente captados por um detector Si(Li) colocado perpendicularmente e bem próximo da amostra (cerca de 5mm) para maximizar a coleta de fótons X (KNÖCHEL, 1990).

Na TXRF, o feixe de raios X incidente não interage com o suporte refletor sobre o qual está depositada a película de amostra. Isto ocorre porque a radiação de excitação ou feixe primário atinge o conjunto amostra-suporte em um ângulo de incidência muito baixo, criando condições para que seja totalmente refletido na superfície do suporte.

Desta forma, a radiação penetra na amostra e emerge desta, sem entrar no suporte (Perspex, Lucite, ou quartzo) maximizando a condição de excitação, e contribuindo para a obtenção de maiores intensidades de raios X detectados.



Essa configuração pode ser vista na Figura 4.14.

Figura 4.14 - Raio X incidente e suporte refletor contendo a amostra e feixe refletido.

Para que ocorra a reflexão total, o ângulo de incidência deve ser menor que um determinado ângulo (com a horizontal), denominado crítico (Figura 4.15).



Figura 4.15 - Condições para ocorrência da reflexão total.

O ângulo crítico (θ_c) calculado a partir da lei de Snell, depende da energia (E) do feixe monoenergético incidente, da densidade eletrônica (ρ) do material refletor, e é dado por:

$$\theta_c = \frac{99,1}{E} \cdot \sqrt{\frac{\rho \cdot Z}{A}} \tag{4.8}$$

Onde:

A = atomo-grama ou molécula-grama do material (g.mol⁻¹);

 ρ = densidade do material (g.cm⁻³);

Z = número de elétrons em um átomo ou molécula do material;

E = energia da radiação (keV)

Por exemplo, se um feixe monocromático Kα do Mo com 17,44 keV atingir um refletor de quartzo, o ângulo crítico será de 6,4 minutos (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Em geral, utiliza-se uma distância média de 5 mm entre a janela de berílio do detector e a amostra, próximo o bastante para que o detector opere com eficiência.

Dessa forma, por sua geometria, e por ser baseada no princípio da reflexão total, a TXRF contorna os principais problemas das técnicas espectrométricas, que são a baixa sensibilidade e a necessidade de correção para o efeito matriz, podendo-se utilizar nas análises quantitativas uma regressão linear simples entre as intensidades dos raios X e as concentrações dos elementos presentes nas amostras (NASCIMENTO FILHO, 1999).



A Figura 4.16 exibe um arranjo clássico do método TXRF.

Figura 4.16 - Arranjo clássico para análise com TXRF. Fonte: Adaptado de www.brüker.com

Na TXRF, como as amostras são finas, os efeitos de matriz são minimizados e a técnica tem a vantagem de permitir a determinação simultânea da sensibilidade elementar para vários elementos, utilizando uma solução padrão multielementar (contendo esses elementos em baixa concentração) e emissores de raios X de energias não muito próximas, para se evitar a sobreposição de picos e reforço.

Em análises quantitativas mais convencionais como a ED-XRF e WD-XRF, há a desvantagem de requerer métodos para correção do efeito de matriz, como absorção e reforço (*enhancement*) dos raios X característicos, devido às interações entre os elementos componentes da amostra. Estes efeitos não ocorrem na TXRF, pois são utilizadas quantidades muito pequenas das amostras (< 10 μ L de amostras líquidas e evaporados ou < 10 μ g de amostras sólidas) depositadas em um suporte, de modo a formar um filme fino.

Por outro lado na TXRF, é adicionado um elemento como padrão interno com a finalidade de poder corrigir as instabilidades do sistema, tais como flutuações no gerador de

raios X, perturbações no sistema de detecção, variações no posicionamento de amostras, erros de pipetagem, variações nos refletores, etc.

Para a análise de amostras sólidas com TXRF, deve ser feita uma digestão química com diluição apropriada, conforme procedimento usual nas técnicas de fotometria com chama, e espectrometrias (AAS, AES com suas variantes ICP-OES e ICP-MS). Para este tipo de amostra, apresenta a vantagem de necessitar diminutas quantidades (da ordem de miligramas) para a digestão (AYALA *et al*, 1991).

A alta sensibilidade decorrente da TXRF e o uso prático de pequenas amostras, torna a técnica apropriada para a análise de águas naturais e para o manejo ambiental (FREIMANN *et al*, 1993).

A TXRF possibilita a detecção de uma ampla quantidade de elementos químicos. Na Figura 4.17 pode-se observar a amplitude de identificação elementar, por TXRF tradicional, de um equipamento comercial.

H		y															He
Li	Be											В	С	N	0	F	Ne
Na	Mg						<u></u>					AI	Si	P	Se	CI	Аг
К	Ca	Sc	ĨĪ	V	Сг	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Кг
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Те	1	Xe
Cs	Ba	L	Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	А															
1.0		L	La	Се	Ρг	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		А	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Ek	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
		Impossível medir															
			Dificil medir Medidas por meio das linhas K														
			Medidas por meio das linhas L														

Figura 4.17 - Amplitude de identificação elementar, por TXRF tradicional, de um equipamento comercial. Fonte: <u>www.bruker.com</u>

4.10. Radiação Síncrotron (SR)

A excitação de amostras com radiação síncrotron (SR), acoplada à análise com TXRF (denominada SR-TXRF), possibilita uma análise ainda mais precisa e confiável. O uso da fluorescência de Raios X, especialmente a SR-TXRF, vem apresentando crescente utilização no meio científico (PEPPONI *et al*; 2003).

Luz síncrotron é a luz emitida por partículas carregadas, relativísticas, descrevendo trajetórias circulares. É produzida por feixes de elétrons ou pósitrons confinados em uma câmara de vácuo, mantidos em uma órbita fechada por imãs defletores, focalizadas por pares de imãs quadrupolares e acelerados em uma cavidade ressonante de microondas. A Figura 4.18 ilustra o efeito de colimação (obtido com radiação síncrotron a partir de elétrons relativísticos) comparado com a radiação difusa emitida por elétrons clássicos.



Figura 4.18 - Produção de radiação síncrotron. Fonte: www.colourleeds.ac.uk

A Figura 4.19 a seguir apresenta um esquema de percurso do feixe síncrotron, depois de saída do anel de armazenamento, até a linha experimental.



Figura 4.19 - Percurso de um feixe síncrotron até a linha experimental. Fonte: www. colourleeds.ac.uk

A potência, a estabilidade do feixe, a faixa espectral que abarca desde o visível até os raios X, o alto grau de polarização e a colimação, fazem das fontes de luz síncrotron, uma ferramenta sem rival, principalmente na região de ultravioleta e raios X (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, 2005).

As aplicações da radiação síncrotron incluem espectroscopia dos níveis de valência (energias até 20eV) em átomos moléculas e sólidos, espectroscopia dos níveis profundos (energias de 1000 a 20000eV), estudos estruturais (estrutura cristalina, mudanças de fase, vizinhança de cada espécie química, informação sobre forma de nano-partículas em suspensão, etc), estudos biológicos (estrutura de membranas, estrutura de proteínas cristalizadas) e microfabricação (LNLS, 2005).

O sistema SR-WD-TXRF é de desenvolvimento relativamente recente, e seu desempenho é relatado por SAKURAI (2002), como superior às técnicas de XRF usuais. A Figura 4.20 ilustra dois esquemas de um de seus trabalhos realizados com TXRF e a figura 4.21 mostra uma visão esquemática do espectrômetro utilizado.



Figura 4.20 - Diagramas esquemáticos de dois sistemas de análise por TXRF. Fonte: SAKURAI, 2002.



Figura 4.21 - Esquema do espectrômetro Johansson –TXRF desenvolvido no Instituto de Ciência dos Materiais (NIMS), Tsukuba – Japão. Fonte: SAKURAI, 2002.



Já na Figura 4.22 podemos ver o espectro obtido por SAKURAI (2002).

Figura 4.22 - Espectro obtido com SR-WD-TXRF. Fonte: SAKURAI (2002).

A obtenção das concentrações é feita por meio dos valores das intensidades experimentais registradas e também com o auxílio de padrões conhecidos. A figura 4.23 mostra os valores obtidos por SAKURAI com o seu aparato.



Figura 4.23 - Intensidades como função da concentração, e da energia, obtidos por SR-WD-TXRF. Fonte: SAKURAI, 2002.

SAKURAI (2002) afirma que o dispositivo e a metodologia de análise empregada possibilitam limites de detecção muito menores do que os apresentados por outras técnicas. A Figura 4.24 mostra os valores de limites de detecção obtidos por SAKURAI (2002), comparativamente com os limites apresentados por outras técnicas.



Figura 4.24 - Comparação entre técnicas de análise química. Fonte: SAKURAI, 2002.

4.11. Detecção e medida dos raios X

Nos sistemas de análise por fluorescência de raios X, com dispersão por comprimento de onda (WD-XRF), são normalmente empregados os detectores proporcional e o cristal cintilador sólido NaI(Tl) para a detecção dos raios X característicos.

O detector proporcional é utilizado para raios X de baixa energia ou "moles" (na faixa de 1 a 15 keV), onde tem alta eficiência de detecção, enquanto que o cristal cintilador é

utilizado para raios X de alta energia ou "duros" (na faixa de 15 a 100 keV), devido a sua maior eficiência de detecção.

Nesse último, a separação ou seleção dos raios X é feita através do cristal de difração, não havendo necessidade de um detector de alta resolução (como os detectores semicondutores), que discrimine os comprimentos de onda ou as energias dos vários raios X emitidos pela amostra. Este detector deve ter um baixo tempo morto, e por isso normalmente se utiliza um detector proporcional ou cintilador sólido, e não o detector Geiger-Mueller.

Já no outro sistema, fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), emprega-se um detector de alta resolução, capaz de produzir pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X. Nesse caso, o mais empregado é o detector de silício ativado com lítio, Si(Li), e algumas vezes o de germânio. A Figura 4.25 mostra a resolução para os detectores mencionados (com exceção do detector GM) para os raios X de 22,1 e 25,2 keV emitidos pela prata.



Figura 4.25 - Resolução de alguns detectores para os raios X característicos emitidos pela prata. Fonte: Nascimento Filho (1999).

O detector de Si(Li) é utilizado na detecção de raios X K α emitidos pelos elementos de número atômico na faixa de 13 (Al) a 50 (Sn) e raios X L dos elementos pesados. Devido a sua baixa eficiência para raios X de baixa energia, não são aconselháveis na detecção dos raios X emitidos por elementos leves, ou seja, de número atômico menor que 13. Para os raios X (K) de alta energia, emitidos pelos elementos de número atômico alto (Z > 50), é mais aconselhável o uso de detector de Ge(Li), devido a sua maior eficiência do que o detector de Si(Li) nesta região.

A Figura 4.26 apresenta um gráfico de eficiência de detecção desses detectores semicondutores em função da energia dos raios X. A principal desvantagem encontrada nesses detectores é a alta mobilidade do lítio à temperatura ambiente, causando a deterioração nas características dos detectores, e conseqüentemente devem ser mantidos permanentemente à temperatura do nitrogênio líquido (-180 °C).



Figura 4.26 - Eficiência relativa de detectores semicondutores de Si(Li) e Ge(Li), de 3 e 5 mm de espessura, respectivamente, em função da energia ou comprimento de onda do raio X, para diferentes espessuras de janela de berílio (25 a 250 μm). Fonte: Nascimento Filho (1999).

Na análise por dispersão por comprimento de onda são utilizados, além dos detectores: proporcional e cintilador sólido, alguns componentes eletrônicos. Assim, os pulsos produzidos por esses detectores são enviados a um medidor de taxa de contagem, acoplado a

um registrador gráfico e, algumas vezes, a uma impressora. Desse modo, obtêm-se um gráfico cuja altura do pico é proporcional à intensidade do raio X emitido por um elemento, e este por sua vez, proporcional à concentração do elemento na amostra.

Na análise por dispersão de energia se utiliza um analisador de pulsos multicanal, acoplado também a um registrador gráfico e uma impressora de dados. Nesse caso, a área sob o pico também é proporcional à intensidade dos raios X emitidos por um elemento e conseqüentemente proporcional a sua concentração na amostra.

Atualmente, já se substituem os registradores gráficos por microcomputadores, que devidamente programados podem medir, de modo automático, a altura dos picos e as áreas sob estes, e conseqüentemente calcular a concentração dos elementos nas amostras. Com o auxílio de uma impressora gráfica têm-se os dados ou gráficos impressos, além de ter a vantagem de possibilitar o arquivamento de dados das amostras analisadas.

4.12. Limite mínimo de detecção

Os espectros apresentam uma linha contínua sob os picos característicos dos elementos presentes na amostra. Esse *continuum* também conhecido como Background (BG) é formado pela interação das radiações espalhadas com o detector, e também pelas contribuições das radiações características dos elementos da amostra.

Na TXRF os limites de detecção são mais baixos do que aqueles obtidos com a ED-XRF por haver um menor BG abaixo dos picos, causado principalmente pela geometria do sistema, onde o fluxo da radiação primária disponível para a excitação da amostra é mais efetivo. A possibilidade de se usar uma pequena distância entre o detector e a amostra também contribui para a obtenção de melhores limites de detecção. Portanto, o limite mínimo de detecção (LMDi) para um dado elemento será diretamente proporcional à raiz quadrada da intensidade do *background* Ii(BG) sob o seu pico característico, e inversamente proporcional à sensibilidade Si do detector (CURIE,1968).

Também se observa que o LMDi é inversamente proporcional à raiz quadrada de t. A expressão para cálculo do LMDi é:

$$LMD_i = \frac{3}{S_i} \cdot \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}}$$
(4.9)

Onde:

LMD_i = limite mínimo de detecção para o elemento i (μ g.L⁻¹); S_i = sensibilidade do sistema de detecção para o elemento i da amostra (cps.L. μ g⁻¹); I_{iBG} = intensidade do background sob o pico do elemento i (cps); t = tempo de contagem para o elemento i (s).

Para a ED-XRF tradicional, a amostra é em geral espessa e o ângulo de incidência da radiação primária é de 45 graus, portanto há espalhamento Rayleigh e Compton na amostra. As radiações espalhadas podem reagir com o detector, causando outro espalhamento Compton e conseqüentemente, contribuir para o aumento da área gráfica abaixo dos picos característicos, reduzindo a capacidade de detecção do sistema.

A Figura 4.27 mostra os limites mínimos de detecção em função do número atômico para soluções puras monoelementares, utilizando tubos de raios X com anodos de Mo e W. Pode-se notar que um grande número de elementos químicos tem um limite de detecção da ordem de 10 pg, correspondendo a uma concentração mínima detectável de 0,2 ng.mL⁻¹ (0,2 ppb) em amostras líquidas, se forem analisadas 50 μ L, ou 0,2 μ g.g⁻¹ (0,2 ppm) em amostras sólidas, se forem digeridas 10 mg e o volume completado a 10 mL.



Figura 4.27 - Limites de detecção (pg) e concentração mínima detectável (ppb) em função do nº atômico dos elementos químicos, detectados pelas suas linhas K ou L características, utilizando se diferentes modos de excitação: (a) raios X L do W, 25 kV, filtro de Cu; (b) raios X Kα do Mo, 60 kV, filtro de Mo, filtro cortador a 20 keV; (c) radiação de freamento do W, 60 kV, filtro de Ni e filtro cortador a 35 keV. Fonte: Nascimento Filho (1999).

4.13. Equação Fundamental

Há uma relação simples entre a intensidade de uma linha característica (K α e L α) e a concentração de um elemento na amostra se a radiação de excitação for monoenergética, como as obtidas em tubos de raios X (com irradiação direta, utilizando-se filtros, ou indireta, com alvos secundários) e fontes radioativas.

Admitindo-se uma amostra homogênea, com espessura uniforme **D**, e desprezando-se os efeitos de reforço, a intensidade da linha K α de um elemento de interesse, produzida numa camada **dx**, a uma profundidade **x** (Figura 4.28), é produto de três probabilidades:



Figura 4.28 – Esquema da geometria de excitação de amostra homogênea para feixe monoenergético em fluorescência de raios X.

1. A probabilidade P₁ da radiação de excitação atingir a camada dx a uma profundidade x:

$$\mathbf{P}_{1} = \mathbf{e}^{-\mu_{0}.\rho_{0}.\mathbf{x/sen}\,\theta_{o}} \tag{4.10}$$

Onde:

 μ_0 = coeficiente de absorção de massa da matriz (cm².g⁻¹) na energia dos fótons incidentes,

 ρ_0 = densidade da matriz (g.cm⁻³),

 θ_0 = ângulo de incidência (entre a direção do feixe incidente e a superfície da amostra).

O valor de μ_0 pode ser calculado como a somatória dos produtos dos coeficientes de absorção de massa pela fração em massa de todos os elementos presentes na amostra. A Figura 4.29 ilustra a dependência deste coeficiente em função da energia da radiação para os elementos Ca, Cu e U, onde pode ser notado o corte de absorção da camada K para os dois primeiros elementos, e os cortes K, L (com 3 subníveis) e M (com 5 subníveis) para o U.



Figura 4.29 - Dependência do coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico em função da energia, para os elementos cálcio, cobre e urânio. Fonte: Nascimento Filho (1999).

2. A probabilidade P_2 da radiação de excitação produzir uma vacância nos átomos de um elemento de interesse contidos na camada dx, com conseqüente produção de raios X característicos:

$$\mathbf{P}_2 = \tau. \mathbf{w}. \left(1 - \frac{1}{j}\right). \mathbf{f}. \boldsymbol{\rho}. \mathbf{dx}$$
(4.11)

onde:

- τ = coeficiente de absorção de massa (cm².g⁻¹) para efeito fotoelétrico do elemento de interesse na energia de excitação,
- w = rendimento de fluorescência da camada K,
- $\mathbf{j} = razão de salto (jump ratio) K \rightarrow L$,

- \mathbf{f} = fração de fótons K emitidos como raios K α característicos, e
- ρ = densidade volumétrica (g.cm⁻³) ou concentração do elemento de interesse em base de volume na camada dx.

O coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico exatamente na energia do corte de absorção (Figura 4.22) tem dois valores: um superior, que indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas K, L, M, etc., e um inferior, que indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas, com exceção da camada K (ou seja, camadas L, M, etc.).

Desse modo, a razão entre os valores, superior e inferior, denominada de razão de salto ou *jump ratio* (Figura 4.30), indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas em relação à probabilidade das camadas L, M, etc.

Por outro lado, o termo (1-1/j) representa probabilidade de se ionizar a camada K em relação a todas as camadas K, L, M, etc., e assim o termo τ .(1-1/j) representa o número de ionizações ocorridas na camada K.



Figura 4.30 - Valores da razão de salto (*jump ratio*) em função do número atômico. Fonte: Nascimento Filho (1999).

Os parâmetros fundamentais τ , w, j e f para um dado elemento depende unicamente da energia de excitação e podem ser agrupados em um único termo K, denominado de constante dos parâmetros fundamentais, e a assim a equação 4.11 pode ser reescrita como:

$$\mathbf{P}_2 = \mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{d} \mathbf{x} \tag{4.12}$$

Onde:

$$\mathbf{K} = \tau.\mathbf{w}.\left(1 - \frac{1}{j}\right).\mathbf{f} \tag{4.13}$$

3. A probabilidade P_3 do raio-X K α característico produzido na camada dx não ser absorvido na espessura x e atingir o detector, produzindo um pulso eletrônico (ou uma contagem), é dada por:

$$\mathbf{P}_3 = \mathbf{e}^{-\mu \cdot \rho_0 \cdot \mathbf{x} / \operatorname{sen} \theta} \cdot \mathbf{\varepsilon}$$
(4.14)

Onde:

 μ = coeficiente de absorção de massa da matriz (cm².g⁻¹),

 ε = eficiência do detector na energia dos fótons característicos,

 θ = ângulo de emergência (entre a superfície da amostra e a direção do feixe emergente).

A eficiência ε do detector pode ser calculada teoricamente a partir das dimensões dos componentes do detector (camadas ativa e morta de Si, camada de ouro, janela de Be, etc.) especificados pelo fabricante, distância entre a amostra e detector, e condições de excitação (sob vácuo, ar ou gás hélio).

Como exemplo, a eficiência para um detector de Si(Li) na faixa dos elementos de número atômico 13 (Al) a 22 (Ti), excitados com ⁵⁵Fe sob vácuo, e na faixa de 19 (K) a 42 (Mo), excitados por ¹⁰⁹Cd, sem a realização de vácuo, pode ser vista na Figura 4.31.



Figura 4.31 - Eficiência de um detector de Si(Li) na faixa dos elementos de número atômico 13 (Al) a 22 (Ti), excitados com ⁵⁵Fe sob vácuo, e na faixa de 19 (K) a 42 (Mo), excitados por ¹⁰⁹Cd, sem a realização de vácuo. Fonte: (Nascimento Filho, 1999).

Assim, a intensidade fluorescente dI (ou a taxa de contagem) produzida pelo elemento de interesse contido na camada dx pode então ser escrita como:

$$d\mathbf{I} = \mathbf{G}.\mathbf{e}^{-\mu_0.\rho_0.\mathbf{x}/\mathrm{sen}\,\theta_o}.\boldsymbol{\tau}.\mathbf{w}.\left(1 - \frac{1}{j}\right).\mathbf{f}.\boldsymbol{\rho}.d\mathbf{x}.\mathbf{e}^{-\mu.\rho_0.\mathbf{x}/\mathrm{sen}\,\theta}.\boldsymbol{\varepsilon}$$
(4.15)

Onde a variável **G**, denominada de fator de geometria, é uma constante de proporcionalidade e depende da geometria do sistema de excitação-detecção, da corrente do tubo ou da atividade da fonte, etc., mas não do próprio elemento de interesse.

Esta última equação pode ser reescrita como:

$$d\mathbf{I} = \mathbf{G} \cdot \mathbf{e}^{-(\mu_0 / \operatorname{sen}\theta + \mu / \operatorname{sen}\theta_0) \cdot \rho_0 \cdot \mathbf{x}} \cdot \tau \cdot \mathbf{w} \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot \mathbf{f} \cdot \rho_0 \cdot \varepsilon \cdot d\mathbf{x}$$
(4.16)

.

.

Definindo-se o coeficiente de absorção de massa total χ como:

$$\chi = \mu_0 / \operatorname{sen} \theta_0 + \mu / \operatorname{sen} \theta \tag{4.17}$$

e utilizando-se a expressão 4.8, pode-se reescrever a equação 4.14 na forma:

$$dI = G.\varepsilon.K.e^{-\chi.\rho_0.x}.\rho.dx$$
(4.18)

Integrando a equação acima sob a espessura total **D** da amostra, obtém-se a intensidade fluorescente **I** (contagens por segundo) para um dado elemento de interesse:

$$I = G.\varepsilon.K.\rho.\frac{1 - e^{-\chi.\rho_0.D}}{\chi.\rho_0}$$
(4.19)

A razão ρ/ρ_0 representa a "densidade" do elemento de interesse (grama do elemento por cm³ da amostra) em relação à densidade da matriz (grama da amostra por cm³ da amostra), e portanto, é a própria concentração C do elemento de interesse na amostra (grama do elemento por grama da amostra), ou seja, a concentração fracional do elemento em base de massa. Sendo assim:

$$I = G.\varepsilon.K.C.\frac{1 - e^{-\chi.\rho_0.D}}{\chi}$$
(4.20)

Tomando-se:

$$\mathbf{S} = \mathbf{G}.\boldsymbol{\varepsilon}.\mathbf{K} \tag{4.21}$$

Onde **S** representa a sensibilidade do espectrômetro de raios X para o elemento de interesse, a equação 4.20 pode ser escrita como:

I = S.C.
$$\frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi}$$
 (4.22)

Em alguns casos, ao invés de se referir à concentração C do elemento em base de massa (grama do elemento por grama de amostra), prefere-se referir à densidade superficial c do elemento na amostra (grama do elemento na amostra por cm²), ou seja:

$$c = \frac{C}{\rho_o.D}$$
(4.23)

e portanto a equação 4.22 pode ser reescrita na forma:

I = S.c.
$$\frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi \cdot \rho_o \cdot D}$$
 (4.24)

A razão apresentada na equação 4.24 é denominada fator de absorção A para o elemento de interesse:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi \cdot \rho_0 \cdot D}$$
(4.25)

e desse modo, a equação 4.25 pode ser reescrita na forma:

$$\mathbf{I} = \mathbf{S}.\mathbf{c}.\mathbf{A} \tag{4.26}$$

Este desenvolvimento foi feito para os raios X característicos da camada K, ou seja, linhas K α . De maneira análoga, as mesmas equações podem ser obtidas para as linhas L α , onde os parâmetros fundamentais terão outros valores.

Uma representação esquemática da dependência entre estas variáveis é mostrada na Figura 4.32.



Figura 4.32 - Representação esquemática da dependência entre as variáveis na equação fundamental de fluorescência de raios X para feixe monoenergético. Fonte: Nascimento Filho (1999).

Para amostras consideradas finas, o termo $\chi . \rho_0 . D$ tende a zero, ou seja $\chi . \rho_0 . D \rightarrow 0$, e o termo $e^{-\chi . \rho_0 . D} \rightarrow 1 - \chi . \rho_0 . D$.

Nestas condições o fator de absorção tem valor unitário:

amostra fina
$$\rightarrow$$
 A = 1 (4.27)

No outro caso extremo, ou seja, para amostras consideradas espessas, o termo $\chi.\rho_0.D$ tende a infinito, ou seja, $\chi.\rho_0.D \rightarrow \infty$, e o termo o $e^{-\chi.\rho_0.D} \rightarrow 0$.

Nestas condições o fator de absorção assume o valor:

amostra espessa
$$\rightarrow A = \frac{1}{\chi . \rho_o . D}$$
 (4.28)

Vale a pena ressaltar que se a variável intensidade **I**, dada nas equações 4.22 e 4.24 para um dado elemento, for expressa em contagens por segundo e por mA, como na excitação com tubo de raios X, a sensibilidade **S** terá as dimensões de cps.g⁻¹.cm².mA⁻¹, considerando-se que a densidade superficial da amostra ρ_0 .D é expressa em g.cm⁻² e o coeficiente de absorção total em cm².g⁻¹.

O levantamento da curva de sensibilidade elementar pode ser feito utilizando-se amostras padrão espessas ou ultrafinas, de compostos puros ou simples. Neste caso, pode-se calcular o fator de absorção A para estes padrões (equação 4.25) e com base na medida da taxa de contagem I pode-se estimar a sensibilidade elementar S pela equação 4.22 ou 4.24.

Como exemplo, um gráfico para a sensibilidade elementar, em função do número atômico Z, na faixa dos elementos de número atômico 13 (Al) a 22 (Ti), pode ser visto na Figura 4.33.



Figura 4.33 - Sensibilidade elementar em função de Z na faixa de 13 (Al) a 22 (Ti), excitados com ⁵⁵Fe/com vácuo, e na faixa de 19 (K) a 42 (Mo), com ¹⁰⁹Cd /sem vácuo. Fonte: (Nascimento Filho, 1999).

Por outro lado, a sensibilidade elementar **S** é relacionada aos parâmetros fundamentais **K** e à eficiência de detecção ε , através de uma constante elementar independente, chamada de fator de geometria **G**, como mostra a equação 4.18, que pode ser reescrita na forma:

$$G = \frac{S}{\varepsilon.K}$$
(4.29)

Este fator de geometria deve permanecer constante para todas as energias e desse modo pode-se obter um fator de geometria médio, a ser utilizado posteriormente nas análises quantitativas.
5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Caracterização da região de estudo

As amostras de água e de sedimentos foram coletadas de dois grandes corpos d'água, que fazem parte do complexo Billings, situado na sexta Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI-6), constituindo-se em uma sub-bacia (560 km²) da Bacia Hidrográfica do alto Tiête (5900 km²).

O Estado de São Paulo é dividido em 22 UGRHI, criadas com o intuito de favorecer o planejamento e a utilização integrada dos recursos hídricos do Estado procurando a resolução de conflitos como o desequilíbrio entre demanda e disponibilidade de água e a manutenção de uma boa qualidade da água de acordo com o Plano Estadual de Recursos Hídricos de 1991 (COPOBIANCO, 2002).

Segundo o Plano Estadual de Recursos Hídricos as UGRHI têm como base a Bacia Hidrográfica. Além disso, a divisão levou em consideração as características físicas como, geomorfologia e hidrogeologia das regiões. Também foram ponderados os aspectos políticos e sócio-econômicos, tais como a compatibilização com a divisão regional e administrativa existente, número de municípios, áreas físicas de cada unidade, distâncias rodoviárias e aspectos demográficos das regiões.

A Figura 5.1 abaixo mostra as 22 UGRHI no estado de São Paulo.



Figura 5.1 - Classificação das 22 UGRHI do estado de São Paulo. Fonte: CETESB (2005).

O complexo Billings (Figura 5.2) está localizado à sudeste da região metropolitana de São Paulo, estendendo-se a oeste e leste. Seus limites geográficos estão compreendidos entre as latitudes 23°42 e 23°45 S e entre as longitudes 46°27 e 46°42W.



Figura 5.2 - Imagem de satélite do Complexo Billings e a Grande São Paulo. Fonte: COPOBIANCO, 2002.

A Billings situa-se no domínio da mata atlântica, o clima predominante é subtropical, com temperatura média de 19°C. Sua área de drenagem abrange os municípios de Diadema, Ribeirão Pires, Santo André, São Bernardo do Campo, São Paulo e Rio grande da Serra. O reservatório possui capacidade máxima de 1,2 bilhões de metros cúbicos, sendo o maior reservatório da região metropolitana de São Paulo.

A bacia hidrográfica da Billings está dividida em 11 sub-regiões hídricas: Corpo Central, Alvarenga, Bororé, Capivari, Cocaia, Grota funda, Pedra Branca, Rio Grande (à montante e à jusante da Barragem Anchieta), Rio Pequeno e Taquacetuba. Cada uma das sub-regiões foi dividida em unidades menores, totalizando 153 sub-bacias.

Neste trabalho são estudadas as sub-regiões do Rio Grande, Corpo Central, Alvarenga, Bororé e Taquacetuba. As margens da represa estão muito degradadas além de comportarem diversos "lixões" como lixão do Alvarenga, lixão Cama Patente, Aterro Pedreira-Itatinga e o antigo lixão de Diadema. A Figura 5.3 mostra uma vista aérea de parte da represa, onde se observam áreas ocupadas nas suas margens.



Figura 5.3 - Ocupação das margens da Billings. Fonte: www.sabesp.sp.gov.br

Todos os pontos de monitoramento no corpo central estiveram por muitos anos sob efeito do bombeamento das águas poluídas do rio Tietê para o rio Pinheiros, operação que se destinava a reverter águas para o funcionamento da usina elétrica Henry Borden em Cubatão. A propósito, a represa Billings foi construída em 1925 pelos engenheiros F. Hyde e Asa Billings, justamente para este fim.

Em 1950, a construção da barragem Edgar de Souza possibilitou a reversão das águas do rio Pinheiros para o rio Tietê, já que o volume da Billings não era suficiente. Entretanto, em 1988, a reversão foi paralisada por três anos e a partir de 1992 a Secretaria de Recursos Hídricos e Meio Ambiente, decidiu que o bombeamento atenderia somente a situações de cheias. (SABESP, 2005; COPOBIANCO, 2002).

5.2. Escolha dos elementos para análise

Neste trabalho foram escolhidos cinco elementos metálicos para análise. Os elementos escolhidos foram cromo (Cr), níquel (Ni,) cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb).

A decisão baseou-se em uma avaliação das características específicas dos pontos de amostragem, principalmente a forma de ocupação daqueles locais. Outros fatores relevantes para a escolha dos metais, foram os efeitos desses elementos na saúde humana e a freqüência com que os elementos foram detectados e suas respectivas concentrações. As escolhas possuem amplo respaldo na literatura sobre o assunto.

Um estudo denominado "Caracterização do resíduo gerado no tratamento de águas residuárias domésticas quanto à presença de metais", feito por VILLAR *et al* (2002), analisou apenas os metais Cr, Cu, Ni, Zn e Pb e revelou que todos estes se apresentaram associados, principalmente à fase sólida do lodo. Ainda segundo os autores, a análise de especiação mostrou que os metais (níquel, cobre e chumbo), apresentaram frações trocável e adsorvida bastante significativas, indicando disponibilidade de parte desses metais ao meio ambiente. Os metais cromo e zinco apresentaram-se em frações significativas em relação à matéria orgânica.

O trabalho acima citado revela a importância do estudo das concentrações desses metais, pois foi observado que boa parte do esgoto doméstico de bairros do município de Ribeirão Pires (cuja área margeia boa parte do reservatório Billings) é lançada no rio Ribeirão que atravessa a cidade e deságua no reservatório.

Boa parte dos locais escolhidos para amostragem neste trabalho (Tabela 5.1) situa-se no interior de área mista (residencial, comercial e industrial) o que os transforma em potenciais contribuintes de matéria orgânica para o reservatório.

Estudos relativos à contaminação por Pb, Cu, Cr, Zn, Mn e Ni em sistemas aquáticos ou em seus córregos tributários, indicam que a origem desta, está na urbanização e na

industrialização, o que tem alterado significativamente esse ambiente comprometendo a qualidade da água (OLIVEIRA, *et al*, 2006).

Uma pesquisa conduzida por SANTOS, *et al* (2002) no reservatório de captação de água superficial Anhumas, em Araraquara-SP determinou a distribuição de Cr, Ni, Cu, Cd e Pb em amostras de água superficial, de água intersticial e de sedimentos. Segundo os autores a presença desses metais no ambiente aquático em concentrações elevadas causa a mortalidade de peixes e seres fotossintetizantes, podendo atingir o homem via cadeia alimentar provocando várias doenças.

As atividades de mineração estão associadas com o descarte de Pb, Cu, Zn, Cr e Ni, pois segundo a CETESB esses metais tem sido encontrados no PETAR (Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira) COTTA *et al* (2006).

Vale ressaltar que as margens do reservatório Billings já abrigaram amplas atividades de mineração de 1978 até 1998. Isto pode ser verificado na região da casa de pedra, em Ribeirão Pires, nas regiões do Cocaia, bairro Jardim Varginha e bairro Pedreira, em São Paulo (COPOBIANCO, 2002).

A atividade industrial na região do ABC-SP é intensa. Nos seis municípios que o reservatório Billings atravessa, há predominância de metalúrgicas e indústrias químicas em áreas relativamente próximas das águas e também ao longo de rodovias como a Anchieta e a Índio Tibiriçá. Esta última característica favorece acidentes ambientais, causados por tombamento de cargas químicas nas regiões de cruzamento ou ao longo das margens da represa.

5.3. Locais de amostragem

Neste trabalho, foram escolhidos 18 pontos de amostragem, distribuídos ao longo das margens, de forma a cobrir a maior parte da represa, principalmente as regiões situadas em áreas de maior concentração populacional.

Na escolha dos pontos, procurou-se obter a maior proximidade possível (até cerca de 100m, levando-se em conta as limitações de acesso) de pontos de monitoração estabelecidos pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB).

Os braços do reservatório Billings situados mais ao sul, denominados "Braço do Capivari" e "Braço Pedra Branca" não foram amostrados por apresentarem dificuldade de acesso às margens, por terra (região de mata fechada) e por água, em função do perigo representado por troncos e algas para o hélice da embarcação, dada a distância da marina de apoio e a não disponibilidade de ajudantes para os trabalhos de navegação e coleta.

Os 18 pontos de amostragem foram nomeados e codificados, com base em referências locais de fácil identificação, e 12 deles foram correlacionados aos códigos dos pontos mais próximos de amostragem da CETESB, conforme constam dos relatórios anuais de qualidade das águas, publicados pelo referido órgão. Entretanto, a CETESB não faz coletas em 6 dos pontos escolhidos para amostragem neste trabalho.

A EMAE (Empresa Metropolitana de Águas e Energia S. A) possui três embarcações (balsas) em três pontos de travessia do reservatório. Os locais de embarque e desembarque dessas balsas estão incluídos entre os pontos amostrados nesta pesquisa.

Nos códigos relativos às balsas os termos, "antes" e "depois", são relativos à travessia no sentido de São Bernardo do Campo para São Paulo. A descrição e a distribuição geográfica dos pontos de amostragem podem ser vistas, respectivamente, na tabela 5.1 e na figura 5.4 a seguir.

Pontos de amostragem	Códigos	Descrição dos Pontos de amostragem	Códigos CETESB
Chácara	СН	Clube de Campo Sindicato dos	RGDE 02701
		Metalúrgicos do ABC. Pequena área urbana	
		no interior da serra do mar.	
Foz Ribeirão	FR	Av. Rotary, Ribeirão Pires, próximo à	PIRE 02900
		margem da represa. Area residencial	
Ponte Tibiricá	РТ	Local próximo ao camping Náutica, sob a	RGDF 02200
i onte i ioniça	11	rodovia SP-31 Km 42.	RODE 02200
Marina Tahiti	MT	Clube de Campo Tahiti. Próximo a	RGDE 2301
		residências.	
Meio da Represa	MR	Á 2km da barragem, em frente ao clube do	RGDE 02900
	C E	Banespa.	
Casa das Focas	CF	Margem oposta ao parque municipal de	Nao amostrado
Sahesn	SB	Local próximo à rodovia Anchieta junto à	RGDF 02900
Babesp	50	captação da SABESP	RODE 02900
Riacho grande	RG	Em frente a ETE, próximo à barragem do	BILL 02801
C		Rio Grande.	
Balsa João Basso –	BJBd	Margens do Píer de embarque – Vilarejo em	BILL 02521
depois	DT	área de mata.	DITO 00100
Balsa Taquacetuba –	BIa	Margens do Pier de embarque - Vilarejo em	BI10 00100
antes Balsa Taquacetuba –	RTd	Margens do Píer de embarque - Vilareio em	BITO 00100
depois	DIU	área de mata.	Dire ooroo
Balsa Bororé – antes	BBa	Margens do Píer de embarque - Vilarejo em	BILL 02100
		área de mata.	
Balsa Bororé – depois	BBd	Margens do Píer de embarque - Vilarejo em	BILL 02100
	D 4	área de mata.	NT~ (1
Parque Varzea	PA	Proximo ao lixao do Alvarenga em Sao Bernardo do Campo	Nao amostrado
Pedreira	PD	Margem próxima ao aterro Pedreira-	Não amostrado
rourona	ĨĎ	Itatinga. Área urbana de São Paulo.	Tuo unostituto
Praia Vermelha	PV	No Bairro Eldorado, área residencial e	Não amostrado
(Eldorado)		comercial de Diadema.	
Estrada Velha	EV	Próximo à entrada do Parque Estadual da	Não amostrado
		Serra do Mar, área de pesca e pequenos	
Rio Granda da Sarra	PCS	restaurantes. Sob a ponte da Billings, próximo à foz do	Não amostrado
NO Orande da Serra	NUS	Rio Grande.	

Tabela 5.1 - Descrição dos pontos de amostragem e respectivos códigos desta pesquisa e daCETESB.



Figura 5.4 - Distribuição geográfica dos pontos de amostragem na represa Billings-SP. Fonte: Mapa adaptado de www.cetesb.sp.gov.br

5.4 Coleta das amostras

Para este trabalho foram coletadas duas amostras de águas superficiais, e duas amostras de sedimentos de margem. O objetivo foi o estudo das concentrações dos metais de interesse tanto em período seco quanto chuvoso.

O sedimento depositado em margens ou encostas de inundação é interessante como objeto de estudo, pois as condições morfológicas e hidrológicas desses locais favorecem o acúmulo, durante o período de cheia, de sedimento fino transportado em suspensão. A granulometria fina dos sedimentos normalmente encontrados nesses ambientes é indicada para estudos de avaliação de contaminação por metais pesados devido à elevada superfícnie específica (COTTA, *et al* 2006).

As coletas no período chuvoso foram realizadas em duas etapas, ambas logo após a ocorrência de chuvas. A primeira etapa ocorreu em 01/10/2005 (pontos CH, PT, MT, FR, CF, MR e SB) e a segunda etapa em 31/03/2006 (pontos RG, BJBd, BTa, BTd, BBa, BBd, PA, PD, PV, EV e RGS).

Tal divisão foi necessária dada à imprevisibilidade dos horários e dias de chuva, sendo que toda a logística envolvida no trabalho de coleta, incluindo a disponibilidade de horários, embarcação e material de coleta, deveria estar arranjada caso chovesse.

A coleta do período seco ocorreu em 03/06/2006, sendo que todos os pontos de amostragem foram contemplados nessa mesma data, pois não havia dependência de fatores meteorológicos. Tanto as amostras de água como as de sedimentos foram acondicionadas em recipientes plásticos tipo PET, previamente limpos com solução de ácido nítrico (diluído a 10% v/v) e enxaguados com água deionizada.

Todas as amostras coletadas foram acidificadas no local com ácido nítrico (HNO₃ grau *suprapur* $1x10^3$ mg/L) até atingir pH = 2 e posteriormente mantidas sob refrigeração a 4°C para preservação quanto à proliferação de fungos até o momento da análise (APHA,1999).

A coleta das amostras de água foi feita por captação direta da água superficial, em recipientes plásticos, tipo garrafa, com capacidades de 200 a 350mL.

A coleta das amostras de sedimentos foi realizada com uma pequena draga do tipo Eckman ou *core hand*, conforme descrito por Boyd (1995), simplificada com a substituição do tubo metálico por outro de PVC. A retirada das amostras foi feita em profundidade aproximada de 1m na coluna de água, o mais próximo possível das margens do reservatório em cada ponto de amostragem. A perfuração da camada sedimentada foi feita verticalmente, desde a interface sedimento-água até aproximadamente 10 cm de perfil de solo.

As Figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 mostram alguns pontos de amostragem.



 $Figura \ 5.5 \ - \ Ponto \ de \ amostragem - SB \ - \ Captação \ da \ Sabesp. \ Fonte: \ \underline{www.sabesp.com.br}$



Figura 5.6 - Ponto de amostragem Pedreira-PD. Fonte: <u>www.sabesp.com.br</u>



Figura 5.7 - Ponto de amostragem Foz Ribeirão-FR. Fonte: www.sabesp.com.br



Figura 5.8 - Ponto de amostragem Balsa João Basso – BJBd. Fonte: <u>www.sabesp.com.br</u>

5.5. Preparo dos padrões

Para a calibração do sistema foram preparadas soluções-padrão por diluição serial de soluções estoque (1000 mg.L⁻¹) monoelementares como as utilizadas para ICP/AAS fornecidas pela Sigma ou Aldrich.

Para calcular as sensibilidades relativas do sistema de detecção para os elementos de interesse foram preparadas 10 soluções-padrão, sendo 5 para os elementos da **série K** (número atômico Z entre 19 e 42), e outras 5 para os elementos da **série L** (Z entre 42 e 82), conforme mostram as tabelas 5.2 e 5.3.

Tabela 5.2 – Concentrações (**mg.L**⁻¹) dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa dos elementos da série K.

Elemento	Z	Padrão 1K	Padrão 2K	Padrão 3K	Padrão 4K	Padrão 5K
K	19	4,14	7,57	10,44	12,89	15,01
Ca	20	4,15	7,59	10,47	12,93	15,05
Ti	22	4,09	7,48	10,32	12,74	14,83
Cr	24	4,09	7,48	10,32	12,74	14,83
Fe	26	4,11	7,50	10,35	12,78	14,87
Ni	28	4,11	7,51	10,37	12,80	14,90
Zn	30	4,09	7,48	10,32	12,74	14,83
Ga	31	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32
Se	34	4,03	7,36	10,16	12,55	14,61
Sr	38	4,13	7,55	10,42	12,87	14,98

Tabela 5.3 – Concentrações (mg.L⁻¹) dos elementos nas soluções-padrão usadas para ocálculo da sensibilidade relativa dos elementos da série L.

Elemento	Z	Padrão 1L	Padrão 2L	Padrão 3L	Padrão 4L	Padrão 5L
Мо	42	17,15	32,46	46,22	58,65	69,93
Ba	56	5,77	10,93	15,56	19,74	23,54
Sm	62	5,71	10,82	15,40	19,55	23,31
Lu	71	5,71	10,82	15,40	19,55	23,31
Pt	78	5,54	10,49	14,94	18,96	22,61
Tl	81	5,71	10,82	15,40	19,55	23,31
Pb	82	5,77	10,93	15,56	19,74	23,54
Ga	31	9,32	9,32	9,32	9,321	9,32

Nos padrões das séries K e L foram colocados, respectivamente, 09 e 07 elementos, todos em concentrações diferentes e conhecidas. O elemento gálio (Ga) foi acrescido como padrão interno para as duas séries, na mesma concentração para todos os padrões, totalizando 10 e 08 elementos nas séries referidas.

A qualidade dos resultados analíticos foi acompanhada com o uso de um "Branco" contendo apenas água deionizada purificada através do sistema Mili-Q (*Millipore*) até alta pureza (resistividade $18M\Omega cm^{-1}$).

No caso de contaminação nas etapas de acondicionamento, transporte, estocagem no laboratório e análise, o Branco permitirá identificar a contaminação, ou seja, se o Branco apresentar contaminação é provável que as amostras também a apresentem.

O Branco de campo pode ser usado como "Branco de Meio", isto é, para deduzir das amostras a massa do elemento químico que eventualmente possa estar presente na água de diluição não usada, mas só pode ser usado para esta finalidade se não apresentar os elementos químicos de interesse em níveis anormais de concentração (LEITE, 2006).

5.6. Preparo das amostras de água

As amostras de água retiradas da refrigeração foram filtradas com auxílio de uma bomba de vácuo, em filtro de membrana de éster de celulose de 0,45µm de porosidade e 47 mm de diâmetro, fabricado pela Millipore, para eliminação da matéria em suspensão.

No preparo das amostras para determinação dos metais nas amostras de água utilizou-se 1mL de amostra filtrada em tubos *Ephendorf* e foram acrescentados 100 μ L de uma solução de Gálio (Ga), com concentração de 102,5 mg.L⁻¹, usado como padrão interno. A seguir, um volume de 5 μ L foi pipetado sobre um suporte (Lucite ou Perspex) e este deixado para secar sob lâmpada infravermelha de 250W.

Um esquema deste procedimento, já com os valores efetivamente usados neste trabalho, está na Figura 5.9. Para cada amostra foram feitas triplicatas e estas foram armazenadas em placas de Petri para posterior análise por fluorescência de raios X.



Figura 5.9 - Preparo de amostra em refletor de Perspex para TXRF.

5.7. Preparo das amostras de sedimentos

Após saírem de refrigeração, as amostras de sedimento foram também filtradas para retirada da água em excesso e secas em estufa a 60 °C. Após a secagem as amostras foram trituradas e peneiradas para redução da granulometria a 0,35 mm.

No preparo para determinação dos metais nas amostras de sedimentos foi aplicado o método 3050B da *Environment Protection Agency* (EPA). Esse método permite disponibilizar quase todos os elementos metálicos de interesse ambiental USEPA (2005).

Alíquotas de 1g (peso seco) de cada amostra de sedimento foram inseridas em tubos de digestão aos quais foram adicionados 10mL de ácido nítrico (HNO_{3.}). Os tubos foram levados a um bloco digestor (aberto), mantido à 95°C, onde permaneceram por 15 minutos, sem chegar a ferver.

A seguir as amostras foram retiradas do bloco e resfriadas naturalmente por cerca de 2 minutos. Foram então adicionados 5 mL de HNO₃ concentrado (grau *Suprapur*), e os tubos reconduzidos ao interior do bloco digestor onde a reação foi mantida por 30 minutos. Esse foi o tempo decorrido até cessar a fumaça escura, o que indicou completa reação do substrato com o ácido.

Finalmente, foram adicionados (lentamente) 2 mL de água destilada e 10 mL de H_2O_2 (30% v/v). Os tubos voltaram ao aquecimento para a reação do peróxido, mantida por 15minutos. O material resultante foi filtrado com filtro de éster de celulose de 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro e então, completado o volume final para 50 mL.

A partir deste ponto, o procedimento foi o mesmo já descrito para o preparo das amostras de águas.

5.8 Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios X

De acordo com a equação 4.26, a relação entre a intensidade fluorescente e a concentração é dada por:

$$I_i = S_i \ C_i \ A_i \tag{5.1}$$

Onde: I_i é a intensidade fluorescente, C_i é a concentração do elemento i na amostra, A_i é o fator de absorção para o elemento i, e S_i é denominada sensibilidade elementar.

Considerando que na análise por TXRF, a amostra é um filme muito fino e nestas condições, considera-se unitário o valor do coeficiente de absorção (A_i). Assim, na TXRF, a equação geral, para um elemento i na amostra se torna:

$$I_i = S_i \ C_i \tag{5.2}$$

A determinação da sensibilidade elementar pode ser feita pelo levantamento de uma curva utilizando-se amostras-padrão.

Os elementos usados como padrão interno, devem estar ausentes na amostra ou presentes em quantidades mínimas. Os elementos Ge e Ga são usados para amostras líquidas (já que são raros em águas) e Co e Y em outros tipos de amostras.

Com a adição de um padrão interno (índice **p**), a concentração do elemento de interesse (**C**_i) será calculada, a partir da equação 5.2, como a seguir:

$$I_p = S_p \ C_p \tag{5.3}$$

Dividindo (5.2) por (5.3) teremos:

$$\frac{I_i}{I_p} = \frac{S_i}{S_p} \cdot \frac{C_i}{C_p}$$
(5.4)

$$C_i = \frac{I_i C_p}{I_p} \cdot \frac{S_p}{S_i}$$
(5.5)

Denominando (S_i/S_p) como S_{ri} (sensibilidade relativa para o elemento i), e o termo (Ii.C_p)/ I_p como R_i (razão para o elemento i), teremos:

$$C_i = \frac{R_i}{S_{ri}} \tag{5.6}$$

 S_{ri} = sensibilidade relativa (adimensional) C_i = concentração do elemento i de interesse em ppm ou µg.L⁻¹; C_p = concentração do padrão interno em ppm ou µg.L⁻¹; I_i = intensidade dos raios X característicos (cps); I_p = intensidade do padrão interno (cps).

Determinando-se as sensibilidades relativas para vários elementos, pode-se estabelecer uma curva que as relaciona com os números atômicos. Assim, na ausência de padrões que permitam determinar experimentalmente a sensibilidade elementar de determinado elemento pode-se recorrer a uma estimativa de sua sensibilidade elementar, através da curva mencionada. Este recurso é útil para se estimar a concentração de um elemento de interesse que se encontre na amostra, mas que não estava presente nas soluções-padrão.

A equação para o limite de detecção LMD pode então ser reescrita com as substituições na equação (4.9) das relações abaixo:

$$S_{ri} = \frac{S_i}{S_p} \quad e \quad S_p = \frac{I_p}{C_p} \tag{5.9}$$

Teremos:

$$LMD_{i} = 3\sqrt{\frac{I_{i}(BG)}{t}} \cdot \frac{C_{p}}{I_{p}S_{ri}}$$
(5.10)

Os refletores contendo as amostras de água, de sedimentos e dos padrões, foram levados para análise no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP.

Foi utilizada a linha experimental para XRF, arranjada para condições de reflexão total, onde as amostras foram irradiadas por um tempo de 100 segundos.

As intensidades dos raios X emitidos pelas amostras foram gravadas em arquivos no computador do sistema de aquisição de dados do laboratório e posteriormente analisados pelo pacote de programas Win-QXAS. Outras informações são apresentadas no item Resultados desse trabalho.

5.9 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Características

5.9.1 Arranjo experimental para SR-TXRF

O arranjo experimental tem geometria disposta, de modo a propiciar a condição de reflexão total. Uma placa retangular de lucite (2,8 cm x 2,0 cm), contendo a amostra depositada sobre sua superfície, é fixada no porta-amostra, onde incide um feixe policromático de luz síncrotron que permite a excitação dos elementos presentes na amostra (Figura 5.10).



Figura 5.10 - Geometria do esquema experimental utilizado em SR-TXRF

5.9.2. Anel de armazenamento

O anel de armazenamento de elétrons existente no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) tem capacidade para 24 linhas de luz. As características são listadas a seguir:

a) Energia do elétron no anel de armazenamento: 1,37 GeV (por volta de 100 mA);

b) Campo magnético do dipolo D09B: 1,65 T;

c) Anel de armazenamento de elétrons: 93,2 m de perímetro e 30 m de diâmetro;

d) Acelerador linear de elétrons: 18 m;

e) Energia crítica do fóton: 2,08 keV;

f) Freqüência de revolução dos elétrons no anel de armazenamento: 3,2 MHz;

g) Fluxo de fótons, à 8 keV, em uma área de 20 mm²: 4,2x10⁹ fótons/s;

h) Feixe policromático (branco) ou seleção de energia entre 3 e 14 keV, utilizando cristal monocromador de silício (111);

i) Alto grau de polarização do feixe;

j) Detectores semicondutores, de Si (Li), com resolução de 165 eV à 5,9 keV e de Ge (HP), com resolução de 150 eV à 5,9 keV;

k) Posicionamento da amostra utilizando um sistema semi-automático, com movimento tridimensional (PÉREZ *et al.* 1999).

A Figura 5.11 mostra uma vista geral do laboratório, onde se observa o anel de armazenamento coberto por um conjunto de placas de concreto (para blindagem) com 30 cm de espessura.



Figura 5.11 - Vista geral do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

5.9.3. Linhas instaladas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Atualmente, os pesquisadores têm à disposição, doze linhas de luz e mais três estão em projeto (Figura 5.12).



Figura 5.12 - Planta baixa das linhas de luz síncrotron LNLS.

5.9.4. Linha de Fluorescência de Raios X (D09B – XRF)

A linha D09B-XRF destina-se a análise da composição química multielementar (Z>14) em aplicações científicas de determinação de elementos-traço em ciências ambientais, biológicas, de materiais, análise de perfil de profundidade química de filmes finos e mapeamento químico a 20 μ m de resolução espacial. Esta linha opera com feixe de 4 a 23 keV. A tabela 5.4 traz outras características da linha.

 Tabela 5.4 - Características gerais da linha D09B-XRF do Laboratório Nacional de Luz

 Síncrotron.

Ímã defletor D09B(15°), sy = 0.222 mm, fluxo na amostra: 4 x 109 fótons/s a 8keV.
Tipo <i>channel-cut</i> .
Si(111) (2d=6.217 A°): 4-14 keV (E/DE=2800); Si(220) (2d=3.84 A°): 5-23 keV (E/DE=15000).
Detectores de estado sólido de Ge hiperpuro (resolução de 150eV) e Si(Li) (resolução de 165eV); fotodiodos e câmeras de ionização.
Óptica capilar com 20 mm de resolução espacial.
Câmara de vácuo (10-2mbar) com geometria de excitação convencional (45° - 45°). Estações para experiências com incidência rasante e mapeamento 2D, ambas com controle total de posicionamento de amostras.

Fonte: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

A Figura 5.13 mostra a tubulação, pela qual o feixe de luz síncrotron oriundo do anel passa até chegar à estação experimental de fluorescência de raios X (D09B–XRF).



Figura 5.13 - Tubulação pela qual passa o feixe de luz síncrotron do anel para a linha D09B - XRF.

5.9.5. Instrumentação da linha D09B-XRF

Para a detecção dos raios X é utilizado um espectrômetro de alta resolução, baseado em um detector semicondutor de Ge hiperpuro, com janela de berílio de 8 μ m de espessura (área ativa de 30 mm²). O sistema é acoplado a um módulo amplificador, com microcomputador e placa de análise multicanal (Figura 5.14).



Figura 5.14 - Imagem da estação experimental na linha D09B-XRF do LNLS.

A estação experimental do LNLS inclui porta-amostra com um sistema goniométrico que permite posicionar a amostra na condição de reflexão total. O detector e o porta-amostra podem ser vistos na Figura 5.15.



Figura 5.15 - Detector e porta-amostra no sistema SR-TXRF do LNLS.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Determinação das intensidades fluorescentes

Os ajustes dos espectros para a obtenção das intensidades fluorescentes são realizados através do programa AXIL (*Analysis of X-ray spectra by Interative Least squares fitting*), integrante do pacote computacional QXAS (*Quantitative X-ray Analysis System*), desenvolvido pela Universidade de Antuérpia, Bélgica e distribuído pela Agência Internacional de Energia Atômica (*International Atomic Energy Agency* - IAEA)

O QXAS apresenta os conteúdos do pacote de programas que visam melhorar a avaliação de dados em XRF. A primeira versão do pacote QXAS foi para o sistema MS-DOS (*Microsoft Corp.*) O sistema QXAS foi posteriormente desenvolvido, principalmente nos Laboratórios da IAEA em Seibersdorf.

Este programa foi extensivamente testado em atividades de laboratório, para a determinação das áreas líquidas de picos de linhas características de interesse. Para o procedimento de quantificação existem vários métodos matemáticos, de acordo com a necessidade do usuário, mas somente o mais simples foi implantado nestes softwares.

Para os sistemas baseados no sistema Windows (95 a 98 Microsoft Corp.) foi desenvolvida a versão Win-QXAS, resultado de esforços contínuos da Agência Internacional de Energia Atômica no sentido de contribuir para a difusão, em nível global, das técnicas analíticas de espectroscopia de raio X. O Win-QXAS foi escrito em C++, com exceção de algumas seqüências de dados que foram escritas em FORTRAN.

Win-QXAS é um sistema de software modular. Este sistema pode ler espectros de raios X experimentais em formato IAEA (*.spe), o formato em MS-DOS do QXAS, gera arquivos de modelo para análise de fotopicos (*.inp); de resultados das áreas dos fotopicos (*.asr, para serem utilizados em análises de concentração); (*.out para impressão) e de resultados para gerar gráficos de espectros (*.dmp). (ESTEVAM, 2005).

O pacote Win-QXAS está livremente disponível na seção de Física do *site* da Agência Internacional de Energia Atômica.

6.2. Análise quantitativa por SR-TXRF

Para determinar as concentrações dos elementos presentes nas amostras de água e de sedimentos, o primeiro passo, foi determinar a sensibilidade relativa do sistema de detecção, para cada um dos elementos contidos nas soluções-padrão.

Após a obtenção das intensidades fluorescentes empregando o Win-QXAS, o valor da intensidade de cada elemento presente é dividido pela intensidade do padrão interno (Ga) e em seguida multiplica-se esta razão pela concentração conhecida de Ga nas soluções-padrão. Com isso obtêm-se as razões \mathbf{R}_i para cada um dos elementos presentes nas soluções-padrão (equações 5 .5 e 5.6).

A seguir a razão \mathbf{R}_i é dividida pela concentração \mathbf{C}_i de cada elemento presente nas soluções-padrão (equação 5.2). Desta forma obtém-se a sensibilidade relativa experimental para cada elemento contido nas soluções-padrão.

A partir dos dados obtidos, foi realizado um ajuste da curva de sensibilidade relativa experimental S_i , em função do número atômico Z_i . Desta forma, uma equação de correlação foi construída, o que permitiu determinar as sensibilidades relativas para os elementos não contidos nas soluções-padrão.

Após o ajuste dos espectros das amostras de interesse e a conseqüente determinação das intensidades fluorescentes dos elementos, foi possível determinar as concentrações dos elementos presentes nas amostras coletadas.

O programa de ajuste dos espectros (QXAS) também fornece as intensidades do *background* para cada elemento presente nas amostras, o que permite a determinação dos limites de detecção (equação 5.10).

6.3. Sensibilidade Relativa para as séries K e L

A Tabela 6.1 apresenta os valores das sensibilidades relativas experimentais obtidas para os elementos das séries K, enquanto que a Figura 6.1 mostra os pontos experimentais e a curva ajustada. A equação 6.1. mostra a relação $S_i = f(Z_i)$ e o coeficiente de determinação.

Elemento	Número Atômico (Z)	Sensibilidade relativa
K	19	0,05348
Ca	20	0,11757
Ti	22	0,20150
Cr	24	0,32852
Fe	26	0,81178
Ni	28	0,86342
Zn	30	1,00122
Se	34	0,67232
Sr	38	0,22842

Tabela 6.1 - Sensibilidade relativa experimental obtida para os elementos da série K.



Figura 6.1 - Curva da sensibilidade relativa (Sri) para a série K utilizando a SR-TXRF.

$$S_{ri} = \exp\left(-18,15101 + 1,08479Z - 0,01223Z^{2} - 1,25719.10^{-4}Z^{3}\right)$$

$$R^{2} = 0,98292$$
(6.1)

Para os elementos da série L, as sensibilidades relativas experimentais são apresentadas na Tabela 6.2, a curva de calibração na Figura 6.2 e o ajuste na equação 6.2.

Elemento	Número Atômico (Z)	Sensibilidade relativa
Мо	42	0,004210
Ba	56	0,086466
Sm	62	0,150961
Lu	71	0,366009
Pt	78	0,252654
Tl	81	0,109483
Pb	82	0,012140

Tabela 6.2 - Sensibilidade relativa experimental obtida para os elementos da série L.



Figura 6.2 - Curva da sensibilidade relativa (Sri) para a série L utilizando a SR-TXRF.

$$S_{ri} = \exp\left(-20,54286 + 0,36209.Z - 0,00109.Z^2 - 3,2353.10^{-5}Z^3\right)$$
(6.2)

$$R^2 = 0,99502$$

6.4. Limites de Detecção

Os limites de detecção para as amostras de água foram determinados e estão apresentados na Tabela 6.3.

Elemento	Número Atômico (Z)	LMD (μ g.L ⁻¹)
S	16	2,78
Cl	17	1,78
K	19	0,57
Ca	20	0,30
Ti	22	0,10
Cr	24	0,05
Mn	25	0,04
Fe	26	0,03
Ni	28	0,04
Cu	29	0,05
Zn	30	0,05
Br	35	0,12
Sr	38	0,32
Pb	82	2,10

Tabela 6.3 - Limites de detecção para as amostras de água por SR-TXRF.

Com os resultados constantes da Tabela 6.3, exceto o Pb, foi construído o gráfico para o limite de detecção para os elementos da série K, presentes nas amostras de água, em função do número atômico Z, que pode ser visto na Figura 6.3.



Figura 6.3 – Limite de detecção em função do número atômico para a série K nas amostras de água por SR-TXRF.



A Figura 6.4 apresenta o espectro de uma amostra de água, obtido por SR-TXRF.

Figura 6.4 - Espectro obtido para uma amostra de água por SR-TXRF.

De maneira análoga, as amostras de água e os limites de detecção para as amostras de sedimentos foram determinados e são mostrados na Tabela 6.4.

Elemento	Número Atômico (Z)	LMD (mg.kg ⁻¹)
S	16	1,99
Cl	17	1,16
K	19	0,39
Ca	20	0,23
Ti	22	0,09
Cr	24	0,05
Mn	25	0,04
Fe	26	0,04
Ni	28	0,06
Cu	29	0,06
Zn	30	0,07
Br	35	0,15
Sr	38	0,29
Pb	82	0,22

Tabela 6.4 - Limites de detecção para as amostras de sedimentos por SR-TXRF.

A partir dos dados constantes da Tabela 6.4, exceto o Pb, foi construído o gráfico do limite de detecção para os elementos da série K, presentes nas amostras de sedimento (Figura 6.5).



Figura 6.5 - Limite de detecção em função do número atômico para a série K nas amostras de sedimento por SR-TXRF.

Um espectro dos raios X característicos para uma amostra de sedimento pode ser visualizado na Figura 6.6.



Figura 6.6 - Espectro obtido para uma amostra de sedimento por SR-TXRF.

O limite mínimo de detecção (LMD), obtido para as amostras de água, decresceu com o número atômico Z, desde 2,78 μ g.L⁻¹ (S) até 0,03 μ g.L⁻¹. A partir desse ponto, para Z crescente, o LMD apresentou leve crescimento até 0,32 μ g.L⁻¹ (Sr).

Essa tendência é esperada, pois a equação 4.9 prevê que o LMD é inversamente proporcional à sensibilidade elementar, e este último, por sua vez, aumenta com o número atômico do elemento. Finalmente, para o chumbo (Pb), o limite de detecção obtido foi de 2,10 μ g.L⁻¹.

Para as amostras de sedimentos, o LMD determinado decresceu com Z desde 1,99 mg.kg⁻¹(S) até 0,04 mg.kg⁻¹, mostrando a mesma tendência da curva do LMD para as amostras de água. Após o elemento Ni, os valores mostraram crescimento até 0,29 mg.kg⁻¹ (Sr), e para o

Pb o LMD apresentou o valor de 0,22 mg.kg⁻¹. O comportamento desses resultados tem explicação análoga àquela dada para as amostras de água.

Como podem ser constatados nas tabelas 6.5 e 6.6, os LMDs obtidos são relativamente baixos se comparados aos valores obtidos para as concentrações dos elementos nas amostras de água analisadas. Desta forma, a técnica empregada (SR-TXRF), se mostra bastante satisfatória para a determinação de concentrações tipicamente encontradas em amostras ambientais, já que atinge facilmente a faixa de concentrações da ordem de parte por milhão (ppm).

6.5. Validação da Metodologia

Com a finalidade de validar a metodologia empregada foram analisadas algumas amostras de referência com valores certificados, sendo duas amostras de água e duas de sedimento.

A tabela 6.5. apresenta os valores certificados e os valores medidos para uma amostra de referência distribuída pela Aldrich denominado *Drinking Water Pollutants* e que contém elementos considerados como poluentes em água potável. Foram realizadas 15 determinações e calculados os intervalos de confiança (95%).

Tabela	6.5 –	Comparação	dos	valores	medidos	e	certificados	da	amostra	de	referência
		Drinking We	ater I	Pollutan	ts (Aldrich	ı).					

Elemento	Valor Medido (µg.mL ⁻¹)	Valor Certificado (µg.mL ⁻¹)
Cr	$9,21 \pm 0,18$	$9,09 \pm 0,45$
As	$8,46 \pm 0,17$	$9,09 \pm 0,45$
Se	$4,26 \pm 0,07$	$4,54 \pm 0,23$
Cd	$4,74 \pm 0,64$	$4,54 \pm 0,23$
Ba	$83,23 \pm 0,76$	$90,91 \pm 4,55$
Pb	$9,77 \pm 1,01$	$9,09 \pm 0,45$

n=15, α=0,05

Os valores medidos apresentaram desvios padrões relativos inferiores a 9% para a maioria dos elementos, confirmando um bom ajuste para a curva de calibração.

Outro material de referência analisado foi o fornecido pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) que contém elementos-traço em água natural (Trace Elements in Natural Water – SRM 1640). Os valores medidos por SR-TXRF e os valores certificados foram comparados e são apresentados na Tabela 6.6.

Elemento	Valor Medido (µg.kg ⁻¹)	Valor Certificado (µg.kg ⁻¹)
Ca*	$6,34 \pm 0,03*$	$6,40 \pm 0,08*$
Κ	$825,24 \pm 7,18$	$903,64 \pm 24,00$
V	$11,78 \pm 2,07$	$11,81 \pm 0,33$
Cr	$36,17 \pm 0,85$	$35,09 \pm 0,91$
Mn	$99,66 \pm 5,63$	$110,45 \pm 1,00$
Co	$15,67 \pm 0,74$	$18,44 \pm 0,28$
Ni	$18,89 \pm 1,5$	24,9 1±0,73
Cu	$68,93 \pm 1,68$	$77,45 \pm 1,09$
Zn	$49,85 \pm 0,96$	$48,36 \pm 0,91$
Rb	$21,11 \pm 0,88$	$19,96 \pm 0,20$
Sr	$102,72 \pm 5,51$	$112,91 \pm 0,64$

Tabela 6.6 – Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência "TraceElements in Natural Water" (NIST/SRM 1640).

* em mg.kg⁻¹ n=15, α =0,05

Outras duas amostras de referência analisadas foram SOIL-7 fornecida pela *International Atomic Energy Agency* (IAEA) e outra fornecida pelo NIST SRM 2709 (*San Joaquim Soil*). Os valores medidos assim como os certificados são apresentados nas tabelas 6.7. e 6.8.

Valor Certificado (mg.kg⁻¹) Elemento Valor Medido (mg.kg⁻¹) Ca 17916 ± 1006 18900 ± 500 V 113 ± 8 112 ± 5 Cr 141 ± 6 130 ± 4 538 ± 17 549 ± 6 Mn Fe 35836 ± 2000 35000 ± 1100 Cu $36,4 \pm 3,0$ $34,6 \pm 0,7$ 104 ± 5 Zn 106 ± 3 n=15, α=0,05

Tabela 6.7 – Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência "SanJoaquim Soil" (NIST/SRM 2709).

Tabela 6.8 – Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência "Soil7" (IAEA- SOIL-7).

Elemento	Valor Medido (mg.kg ⁻¹)	Valor Certificado (mg.kg ⁻¹)
V	64 ± 6	59 - 73
Cr	59 ± 6	49 - 74
Mn	625 ± 18	604 - 650
Co	$9,13 \pm 1,38$	8,4 - 10,1
Cu	10 ± 1	9 -13
Zn	108 ± 6	101 - 113
Rb	50 ± 2	47 - 56
Ce	50 ± 3	50 - 63

n=15, α=0,05

6.6. Resultados Gerais

Embora nosso propósito seja a determinação das concentrações de alguns metais de interesse ambiental (Cr, Ni, Cu, Zn e Pb), ainda assim, com o intuito de demonstrar o caráter multielementar da técnica SR-TXRF, apresentamos nas tabelas 6.9, 6.10, 6.11 e 6.12 as concentrações de outros elementos químicos detectados e quantificados nas condições
experimentais adotadas nesse trabalho. As concentrações dos elementos de interesse dessa pesquisa serão apresentadas mais adiante.

	Concentração (µg.L ⁻¹)														
Local	Al	Si	Р	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Br	Sr	Sn	Ba	Ce
PD	787	384	nd	3373	2023	9923	5261	nd	7657	1335	nd	255	6619	21443	51977
BBd	nd	563	630	1977	2911	4580	1312	127	142	25272	77	29	403	129	226
BBa	343	494	nd	1694	3450	320	1682	548	86	971	74	35	769	4380	586
BTd	nd	744	407	1412	1242	5005	2130	956	154	4556	74	27	549	126	212
ВТа	1418	500	nd	2412	2353	479	1922	nd	365	6242	47	nd	678	605	1255
BJBd	nd	795	700	nd	1225	7578	6264	484	103	32851	63	29	414	nd	nd
RG	560	996	nd	1893	898	2320	10187	nd	308	228	58	24	736	283	575
EV	4817	1617	nd	1398	2327	1341	6657	nd	310	568	212	nd	4447	11751	26415
RGS	nd	1478	465	964	1144	1027	4047	nd	596	2143	126	48	1120	690	1467
СН	nd	1577	457	42	68	328	1481	27	23	13118	65	nd	nd	nd	nd
MT	238	nd	112	118	2325	333	1291	13	35	722	76	nd	nd	nd	nd
РТ	nd	292	545	131	1242	306	1491	11	38	590	49	nd	nd	nd	nd
FR	226	145	nd	111	1255	435	1539	156	62	1733	81	nd	nd	nd	nd
CF	500	72	nd	69	1591	400	17609	7	67	2233	78	69	1591	400	1760
SB	nd	nd	630	39	541	236	1361	92	22	398	77	nd	nd	nd	nd
MR	1162	490	152	130	3428	4583	2608	87	64	943	77	nd	nd	nd	nd
PA	nd	nd	347	355	1357	nd	674	nd	2989	567	nd	449	nd	nd	4668
PV	468	753	343	nd	452	544	2481	nd	76	665	50	115	531	209	491

Tabela 6.9 – Concentrações (μg.L⁻¹) dos elementos nas amostras de água coletadas no período chuvoso no Reservatório Billings, determinadas por SR-TXRF.

nd = não detectado.

	Concentração (µg.L ⁻¹)												
Local	Al	Si	Р	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Br	Sr		
PD	338	184	nd	5373	40226	11923	35260	nd	510	346	nd		
BBd	nd	363	810	1877	2921	4480	181170	1768	137	60	258		
BBa	243	594	nd	2698	3400	420	168240	510	337	71	142		
BTd	nd	644	151	1612	1542	6007	23311	575	109	39	16760		
ВТа	1316	400	nd	2612	2953	489	12122	135	151	50	227		
BJBd	88	895	930	nd	13246	7379	82626	1610	1925	71	117		
RG	460	98	nd	1993	83	2811	10087	206	52	64	74		
EV	5218	2016	54	1198	200	1862	6948	203	21	29	nd		
RGS	nd	2478	598	1574	11644	1045	4041	521	62	65	24		
СН	176	1077	nd	6768	27015	10700	97101	335	243	371	652		
МТ	738	nd	612	47	498	1427	3762	162	45	57	22		
РТ	nd	192	529	4091	3413	2952	7131	911	42	30	320		
FR	226	245	nd	15815	16215	8933	35757	2282	nd	210	901		
CF	530	63	171	6222	6332	1728	9938	165	486	nd	587		
SB	nd	nd	614	1366	1142	1573	6300	61	54	29	43		
MR	1512	590	653	363	3845	3001	18890	925	72	34	100		
PA	nd	nd	2034	851	6793	6142	17576	223	200	79	52		
PV	nd	nd	nd	3352	2585	8390	36623	4020	64	60	25		

Tabela 6.10 - Concentrações (μg.L⁻¹) dos elementos nas amostras de água coletadas no período seco no Reservatório Billings, determinadas por SR-TXRF.

nd = não detectado

	Concentração no sedimento seco (mg.kg ⁻¹)														
Local	Al	Si	Р	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Br	Sr	Sn	Ba	Ce
PD	138	104	nd	8	40	86	211	7	31	346	nd	9	50	186	310
BBd	nd	263	610	7	15	96	158	6	30	678	4	8	315	296	357
Bba	143	494	56	nd	23	32	63	nd	40	nd	1	nd	83	42	72
BTd	nd	345	110	nd	76	96	155	nd	15	477	2	74	96	97	165
Bta	936	300	nd	45	79	68	121	nd	11	nd	1	66	79	68	101
BJBd	58	695	730	nd	59	48	82	nd	nd	876	1	nd	59	49	73
RG	360	78	nd	nd	1	8	15	2	27	2075	32	54	449	92	463
EV	2228	1017	33	75	nd	45	nd	nd	79	nd	7	nd	76	260	384
RGS	nd	1478	578	nd	125	nd	66	nd	238	1239	28	nd	415	1069	1288
СН	106	977	98	10	18	23	24	6	nd	28272	351	964	237	169	314
MT	439	nd	311	7	10	15	14	4	11	878	24	63	208	14	26
РТ	nd	114	228	1	3	7	9	2	9	3757	45	250	161	71	68
FR	126	205	nd	nd	2	8	9	4	31	7249	71	nd	325	212	130
CF	230	43	102	nd	23	95	412	25	1862	45853	732	890	42	35	24
SB	358	nd	424	nd	790	2	2	1	1	28	16	nd	71	17	24
PA	1012	290	343	28	nd	36	nd	nd	641	nd	nd	nd	359	510	1343
PV	237	nd	1034	nd	98	88	99	nd	517	1544	nd	nd	178	493	1306

Tabela 6.11 - Concentrações (mg.kg⁻¹) dos elementos nas amostras de sedimentos coletadasno período chuvoso no Reservatório Billings, determinadas por SR-TXRF.

nd = não detectado

Concentração no sedimento seco (mg.kg ⁻¹)												
Local	Al	Si	Р	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Sn	Ba
PD	987	499	48	2151	66	220	915	5	697	6,80	25	20
BBd	956	198	410	245	27	84	337	18	2829	1,88	80	22
BBa	644	494	nd	165	98	52	137	nd	7242	1,94	228	39
BTd	nd	745	101	388	152	223	616	nd	11655	11,53	312	87
ВТа	2418	500	nd	128	nd	1614	2644	255	10312	5,61	299	44
BJBd	nd	795	630	nd	285	202	251	nd	19933	9,43	604	118
RG	361	nd	234	65	34	84	319	13	222	2,20	9	6
EV	5897	1617	44	240	675	147	3836	nd	30496	89,40	946	129
RGS	nd	1478	392	nd	481	619	1267	nd	36615	5,05	1329	247
СН	747	568	nd	4928	nd	843	13465	554	18175	39,95	558	701
МТ	868	668	312	nd	nd	151	265	10	623	2,29	14	16
РТ	nd	292	329	269	66	52	477	226	319	4,89	nd	23
FR	326	145	133	47	52	83	299	17	636	3,21	18	6
CF	400	72	91	34	36	74	124	15	168	1,29	5	5
SB	nd	nd	214	33	nd	146	259	5	481	11,78	22	8
PA	1153	490	243	156	156	311	573	nd	9879	6,63	281	96
PV	774	1023	1035	nd	nd	84	427	24	1154	21,21	nd	11

Tabela 6.12 - Concentrações (mg.kg⁻¹) dos elementos nas amostras de sedimentos coletadasno período seco no Reservatório Billings, determinadas por SR-TXRF.

nd = não detectado

6.7. Resultados obtidos para Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água por SR-TXRF

As concentrações determinadas para os metais selecionados para estudo, presentes nas amostras de água, são apresentadas nas tabelas 6.13 e 6.14. O coeficiente de variação (CV), expresso em porcentagem, foi calculado dividindo-se o desvio padrão pela média das 3 repetições e a seguir multiplicado pelo fator de 100.

Concentração (µg.L ⁻¹) e coeficiente de variação (%)											
Local	Cr	CV	Ni	CV	Cu	CV	Zn	CV	Pb	CV	
PD	1988 77	1	23107	6	759	10	6916	1	555	10	
BBd	106	1	140	4	29	1	414	14	17	2	
BBa	137	1	21	1	35	3	<i>1952</i>	7	22	6	
BTd	521	10	42	14	37	14	3065	4	<2,10	-	
BTa	5252	10	1455	12	45	10	1087	7	<2,10	-	
BJBd	1187	2	182	13	40	45	3129	1	126	3	
RG	7420	10	888	5	67	6	1537	3	354	10	
EV	<i>94503</i>	15	16088	8	605	5	6750	5	<2,10	-	
RGS	9481	8	1541	3	47	5	170	10	<2,10	-	
CH	201	1	57	2	33	2	156	1	27	2	
MT	54	5	27	3	17	9	122	1	<2,10	-	
РТ	21	8	28	3	15	21	150	8	<2,10	-	
FR	<i>939</i>	6	86	2	12	3	110	4	<2,10	-	
CF	335	1	81	12	11	1	120	7	7	11	
SB	7	4	4	16	39	7	203	8	<2,10	-	
MR	13	5	6	16	20	22	207	1	<2,10	-	
PA	53698	16	3160	9	10889	12	23403	1	623	10	
PV	1264	3	<i>4673</i>	1	89	2	12342	2	<2,10	-	
VMP	50		23	5	9)	18	0	10	0	

Tabela 6.13 - Concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água no período chuvoso.

		(Concentra	ação (µ	g.L ⁻¹) e co	eficien	te de vari	ação (%	(0)	
Local	Cr	CV	Ni	CV	Cu	CV	Zn	CV	Pb	CV
PD	9 774	1	<0,04	-	142	9	24765	1	969	9
BBd	2307	1	27	3	308	1	297	13	418	2
BBa	1403	1	369	1	314	3	210	6	334	4
BTd	142	9	14	13	16	13	674	4	329	8
BTa	282	8	31	11	59	8	83	6	428	7
BJBd	1614	2	242	11	150	41	798 7	1	1758	3
RG	40	9	5	8	16	6	121	2	<2,10	-
EV	102	15	7	8	24	5	132	5	55	11
RGS	38	7	15	3	23	4	215	9	84	9
СН	1259	1	256	2	12748	1	24120	1	2051	2
MT	73	5	17	2	17	8	184	1	<i>83</i>	14
РТ	659	7	70	2	<i>49</i>	19	231	8	554	6
FR	510	6	206	2	271	3	384	4	2313	1
CF	3486	1	28	5	89	1	304	6	1512	10
SB	<i>69</i>	4	6	15	21	6	72	7	147	13
MR	288	5	39	14	<i>48</i>	20	1346	1	<i>583</i>	5
PA	214	15	6	8	33	11	229	1	178	9
PV	229	3	40	1	<i>48</i>	2	184	2	331	18
VMP	5	0	2.	5	9		18	0	1	0

Tabela 6.14 - Concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água no período seco.

As concentrações dos elementos de estudo (Cr, Ni, Cu, Zn e Pb), presentes em água, para os períodos chuvoso e seco, podem ser vistos nos gráficos comparativos das figuras 6.7 a 6.11.



Figura 6.7. - Distribuição de Cromo nas amostras de água dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco.



Figura 6.8. - Distribuição de Níquel nas amostras de água dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco.



Figura 6.9. - Distribuição de Cobre nas amostras de água dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco.



Figura 6.10. - Distribuição de Zinco nas amostras de água dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco.



Figura 6.11. - Distribuição de Chumbo nas amostras de água dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco.

6.8. Resultados obtidos para Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de sedimentos por SR-TXRF

As concentrações dos metais selecionados para estudo, presentes nos sedimentos, são apresentadas nas tabelas 6.15 e 6.16, com os respectivos coeficientes de variação.

		С	oncentra	ção (mg	g.kg ⁻¹) e o	coeficien	te de va	riação (%)	
Local	Cr	CV	Ni	CV	Cu	CV	Zn	CV	Pb	CV
PD	79 7	1	55	10	164	10	94	1	88	10
BBd	1862	4	252	2	239	1	41	15	33	2
BBa	<i>191</i>	2	18	4	3	3	16	7	<0,22	-
BTd	321	14	33	14	60	15	54	4	<0,22	-
BTa	117	12	9	10	31	11	63	7	25	9
BJBd	50	12	2	42	26	48	16	1	8	3
RG	4	1	1	6	10	7	22	3	3	7
EV	537	8	215	6	95	6	110	6	42	13
RGS	794	3	126	5	160	5	359	10	<0,22	-
СН	64	2	155	2	58	2	149	1	42	2
MT	6	3	20	9	55	10	46	1	5	16
PT	8	3	6	20	9	22	102	9	5	7
FR	11	9	<0,06	-	44	13	44	1	<0,22	-
CF	106	1	44	2	243	1	415	7	69	12
SB	2	15	1	7	3	7	15	9	<0,22	-
PA	12250	9	1320	12	40	13	93 7	1	<0,22	-
PV	12340	1	1450	3	25	3	51	2	<0,22	-
VP CETESB	7.	5	3	0	6	50	30	00	7.	2

Tabela 6.15 – Concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de sedimento no período chuvoso.

		Co	oncentra	ção (mg	.kg ⁻¹) e c	oeficier	nte de var	riação (%)	
Local	Cr	CV	Ni	CV	Cu	CV	Zn	CV	Pb	CV
PD	14	1	35	9	58	9	6	1	98 7	9
BBd	8	4	5	1	27	1	5	13	<0,22	-
BBa	17	1	7	3	12	3	15	6	644	2
BTd	59	12	13	12	29	13	18	4	<0,22	-
BTa	26	10	16	9	43	9	30	7	2418	8
BJBd	49	11	27	37	17	42	37	1	<0,22	-
RG	6	1	10	6	25	6	2	2	361	8
EV	1021	7	35	5	272	5	59	5	5898	11
RGS	<i>84</i>	3	77	5	123	5	90	9	<0,22	-
СН	267	2	<i>292</i>	2	<i>662</i>	2	230	1	<i>4928</i>	2
MT	7	3	9	8	9	8	6	1	151	15
РТ	12	3	11	1	66	20	<0,07	-	<0,22	-
FR	101	8	11	11	16	12	1	1	326	9
CF	2	1	5	1	11	1	<0,07	-	400	11
SB	9 7	14	5	6	24	6	3	8	<0,22	-
PA	27	8	38	11	62	12	21	1	1153	9
PV	142	1	6	2	55	2	<0,07	-	<0,22	-
VP - CETESB	7	5	3	0	6	0	30	00	72	2

Tabela 6.16 – Concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de sedimento no período seco.

Os gráficos comparativos das concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, para as amostras de sedimento, coletadas nos períodos chuvoso e seco, são mostrados nas figuras 6.12 a 6.16.



Figura 6.12. - Distribuição de Cromo nas amostras de sedimento dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco.



Figura 6.13 - Distribuição de Níquel nas amostras de sedimento dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco.



Figura 6.14 - Distribuição de Cobre nas amostras de sedimento dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco.



Figura 6.15 - Distribuição de Zinco nas amostras de sedimento dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco.



Figura 6.16 - Distribuição de Chumbo nas amostras de sedimento dos pontos de amostragem durante os períodos chuvoso e seco.

A análise do comportamento das concentrações obtidas para período seco e chuvoso, tanto em água quanto em sedimentos, foi feita diretamente da observação das variações dessas concentrações e seus respectivos valores numéricos.

Essa decisão foi tomada em função do objetivo principal deste trabalho, qual seja, a determinação das concentrações dos metais Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, com a SR-TXRF. Outros objetivos secundários são: discutir os dados obtidos e as possíveis causas de contaminação e apresentar os aspectos positivos da técnica empregada.

Em um trabalho de monitoramento ambiental dos locais amostrados, nos quais em geral, são coletadas muitas amostras e um grande número de variáveis é controlado, haveria como justificar um elaborado trabalho estatístico de análise, como a análise multivariada.

Na avaliação da qualidade do ambiente, algum tipo de monitoramento se faz necessário. De acordo com CHAPMAN (1990), o monitoramento, além de fornecer importantes informações acerca da extensão da poluição, avalia também a eficiência de ações mitigadoras, adotadas com o propósito de reduzir, controlar ou mesmo eliminar sua origem.

Nas amostras de água, o **Cromo** (Cr) apresentou valores de concentração acima do valor máximo permitido (VMP) em todos os pontos de amostragem, sendo que em 13 deles (exceto RG, RGS, PT, SB e MR), isto ocorreu tanto para o período chuvoso quanto para o seco. Em metade (9) dos pontos de coleta o período chuvoso superou o período seco no valor da concentração de Cr. Na outra metade, evidentemente, ocorreu o inverso. Entretanto os maiores valores absolutos de concentração de Cr em água foram verificados no período chuvoso. Tal fato pode ser atribuído ao arraste de materiais pelas águas pluviais para o leito do reservatório.

Indícios de possíveis fontes de Cr para o reservatório podem ser pesquisados a partir de sua utilização. De fato, o Cr é um elemento de largo emprego industrial, no setor químico (tintas, agentes oxidantes, baterias, catalisadores), nos vidros (corantes), metalurgia (ligas de alta resistência), têxtil (fixadores de cor), elétrica e eletrônica (resistências elétricas e fitas magnéticas), olarias (produção de refratários). Os locais com maior concentração de Cr em água foram: PD, EV e PA.

O ponto de amostragem denominado Pedreira (PD), em São Paulo, é uma área densamente povoada, industrializada e próxima a um local de mineração parcialmente aterrado e fortemente erodido, portanto, a grande concentração de Cr pode ser originária de muitas fontes distintas.

O ponto de amostragem PV (Parque Várzea Alvarenga) em Diadema está situado em bairro misto com predominância de residências e comércio, mas há nas proximidades do ponto de coleta o chamado "Lixão do Alvarenga", que pode ter participação nas altas concentrações de Cr encontradas nas margens da represa Billings. A Estrada velha de Santos (EV), é um ponto próximo a um restaurante na beira da represa, em área de mata praticamente intacta. Neste ponto, a probabilidade maior seria de contaminação por descarte de lixo doméstico e de esgoto diretamente na represa, já que a região não dispõe de rede de coleta de esgoto.

Nos sedimentos, a concentração de Cr apresentou seus maiores valores no período seco. No período chuvoso as concentrações de Cr se mantiveram acima do valor de prevenção (VP) em apenas 3 localidades: EV, CH e PV, mas todas elas são predominantemente áreas residenciais. Uma explicação para esse fato pode estar no fenômeno de ressuspensão do lodo de fundo, no qual elementos presentes nos sedimentos seriam novamente disponibilizados no meio aquoso.

As concentrações de **Níquel** (Ni), em água, apresentaram os maiores valores absolutos no período chuvoso. Os locais PD, EV, PV e PA foram aqueles em que as concentrações de Ni atingiram os maiores valores, bem acima do VMP.

Apenas o ponto de captação da Sabesp (SB) apresentou valores inferiores ao VMP em ambos os períodos de coleta. Cabe destacar que esse local é o ponto mais distante da foz do rio Ribeirão Pires situado à cerca de 10 km. Esse rio, que atravessa toda a cidade, recebe grande quantidade de material orgânico proveniente do lançamento de esgoto *in natura* em seu leito (20% da população não dispõe de rede de coleta) (Ribeirão Pires, 2007) e de efluentes industriais, que são posteriormente lançados nas águas da represa.

No confronto entre os períodos, seco e chuvoso, apenas em 7 dos locais amostrados o período seco apresentou maiores concentrações de Ni (em água) em relação ao período chuvoso. É interessante notar que na maioria dos locais onde as concentrações de níquel foram altas, as concentrações de Cr também o foram.

Alguns processos metalúrgicos utilizam substâncias químicas contendo esses dois metais para tratamento de peças de aço. A fabricação de pilhas e baterias também utiliza

largamente o níquel e, portanto, o descarte direto desses materiais no ambiente, ou indústrias processadoras desses bens, podem ser os responsáveis por parte dessas concentrações.

O lançamento de efluentes industriais em córregos tributários da Billings, e mesmo a proximidade de vários "desmanches" de automóveis dos pontos PD, PV e PA podem caracterizar possíveis responsáveis pelas altas concentrações de Ni nesses pontos.

Em relação aos sedimentos, nove locais se mostraram acima do VMP quanto às concentrações de Ni, entretanto os maiores valores foram obtidos justamente nos mesmos pontos onde também foram altas as concentrações desse elemento na água.

É importante destacar que não foi detectado Ni em sedimentos, no local de deságüe do rio Ribeirão na Represa (FR) e nem na outra extremidade da Represa (SB). Com relação à FR, provavelmente, a deposição completa só ocorra bem mais adiante, em águas mais calmas. Já em relação à SB, a grande distância do ponto de lançamento pode estar inviabilizando a chegada do metal até este ponto.

O elemento **Cobre** (Cu) apresentou, em água, valores acima do VMP para todos os locais de amostragem, tanto no período seco quanto no chuvoso. Tal fato era esperado, já que o sulfato de cobre (CuSO₄) é utilizado em larga escala pela SABESP para o controle de algas, principalmente no braço do rio grande (lado mais limpo da Billings), onde a água é captada para fins de tratamento e abastecimento público de bairros do município de São Bernardo do Campo (MARIANI, 2006).

Industrialmente, o Cu é principalmente utilizado para a fabricação de cabos e fios condutores e em componentes de equipamentos elétricos. Também é usado no combate às pragas da lavoura, como pesticidas agrícolas.

No ponto de coleta PA (área residencial próxima ao "Lixão" do Alvarenga) obtevese a maior concentração de cobre em água, no período chuvoso, e este muito acima do VMP. Já para o período seco, a maior concentração de Cu em água foi obtida em uma área residencial (CH), esta, também muito acima do VMP.

A concentração de Cu em água, no período chuvoso foi maior que a do período seco em 8 dos 18 locais amostrados. Portanto, para o Cu em água, parece não haver correlação entre a concentração e períodos de seca ou de chuva.

Para Cu em sedimentos, obteve-se superação do VP em apenas 5 locais amostrados no período chuvoso e 3 no período seco. Ou, seja, apesar de haver excesso de cobre em solução na maioria dos locais amostrados, os sedimentos da maior parte desses locais se encontram razoavelmente limpos. Assim, os dados obtidos parecem sugerir que o Cu permanece preferencialmente em solução.

As concentrações de Zn apresentaram-se acima dos valores permitidos em todos os locais amostrados, ou em água ou em sedimentos, sendo que em metade (9) deles, esteve acima dos valores permitidos nos dois ambientes. Os períodos chuvoso e seco dividiram igualmente as maiores concentrações do Zn em água.

Os dados obtidos mostraram que em apenas 3 dos locais amostrados (PA, CF e RGS) as concentrações de Zn em sedimentos estiveram ligeiramente acima do VP, e apenas para o período chuvoso. No período seco todos os locais apresentaram seus sedimentos com concentrações de Zn abaixo do VP. Assim como ocorreu para o Cu, o Zn permanece preferencialmente em solução aquosa.

A procura de possíveis agentes contaminadores por Zinco pode ser auxiliada com o conhecimento de seu emprego na sociedade. O Zn possui uma ampla gama de utilizações. Na indústria metalúrgica é usado em ligas com Cu e Al em peças para a indústria automobilística e equipamentos elétricos; na galvanização do aço; nas soldas; na indústria química para produção de pilhas secas; o cloreto de Zn é usado em desodorantes; o Zn é componente de conservantes de madeira; o óxido de Zn é usado como pigmento não tóxico para borrachas; o sulfeto de Zn é empregado em painéis luminosos, telas de cinescópios e lâmpadas

fluorescentes; compostos de Zn entram na produção de sabão e na indústria farmacêutica e alimentícia, já que o Zn é um elemento essencial à vida humana.

As concentrações de **Chumbo** (Pb) em água estiveram acima do valor máximo permitido em todos os locais de amostragem, em pelo menos um dos períodos analisados (chuvoso e seco).

Todas as amostras do período seco apresentaram concentrações de Pb superiores ao VMP. Já no período chuvoso isto ocorreu em apenas 7 locais, entretanto, o Pb só foi detectado nas águas de 8 locais amostrados nesse período. Possivelmente as chuvas fazem diminuir a concentração efetiva desse metal em água. Talvez no período seco, a fração de Pb na forma de cloreto de chumbo (PbCl₂) possa ser relativamente maior que esta mesma fração no período chuvoso, o que justificaria o fato de se ter encontrado altas concentrações de Pb em água no período seco.

Com relação aos sedimentos, o Pb apresentou altas concentrações, todas acima do VP em 10 dos locais amostrados. Não foi detectada a presença de Pb nos locais: BTd, RGS, SB e PV, em nenhum dos períodos de coleta. Observou-se ainda, no período chuvoso, que em todos os locais onde o Pb foi detectado, exceto PD e CF, as concentrações obtidas estiveram abaixo do VP, provavelmente pela ressuspensão de material anteriormente depositado no fundo do reservatório.

As possíveis fontes de contaminação por chumbo podem ser encontradas entre suas principais aplicações. O Pb é utilizado em baterias de automóveis; como aditivo antidesgaste, em ferramentas de usinagem, em pigmentação de tintas e inseticidas, em ligas para soldas, em tipografia, em refrigeração de reatores nucleares, em aditivos para vidros de alta refração, em aparelhos de raios X para blindagem, em pavios de vela, em protetores de cabos elétricos, em tecidos a prova de fogo, entre outras utilizações.

Os metais analisados nesse estudo têm sido citados na literatura especializada como associados ao material orgânico presente em águas servidas e em esgoto doméstico. Um trabalho desenvolvido por VILLAR *et al* (2002) analisou entre outras variáveis, a concentração dos metais Cr, Ni, Cu, Zn e Pb no lodo gerado no tratamento de águas residuárias domésticas. Segundo os autores, a análise de especiação mostrou que os metais citados, sem exceção, foram encontrados no lodo, em concentrações acima do VP.

Desta forma, muito provavelmente, uma fração considerável da carga metálica presente nos sedimentos do reservatório Billings, tem origem no lançamento de esgoto doméstico diretamente em suas águas. Indício dessa origem está nos números divulgados por órgãos governamentais, que indicam a porcentagem da população (residente nos bairros ribeirinhos dos municípios que circundam a represa) que não dispõe de coleta de esgoto.

Dados do SEADE (2007) e de COPOBIANCO (2002), reproduzidos na tabela 6.17, mostram os valores percentuais para a população atendida pela rede de esgoto sanitário na região e o percentual de área de cada município no interior da bacia da Billings em relação à área da bacia.

Município	Rede de esgoto (%)	Habitantes	Área da bacia (%)
	Ano 2000	Ano 2005	
Diadema	82,70	380838	1,25
Ribeirão Pires	81,34	115195	10,93
Rio Grande da Serra	85,00*	41041	6,28
Santo André	90,32	669076	16,44
São Bernardo do Campo	87,11	768592	36,69
São Paulo	82,70	10744060	28,41
+ D 1 1 2002			$\alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta \rightarrow $

Tabela 6.17 – Rede de esgoto por município e respectivas áreas na bacia.

* Dado para o ano de 2003.

Fontes: SEADE (2006) e Copobianco (2002).

A observação dos dados mostra que mais de 10% de todo o esgoto gerado nesses municípios não é coletado por rede sanitária. Ainda que apenas uma pequena fração seja alocada no reservatório, o volume gerado é relevante, haja vista a grande população residente em alguns deles.

Finalmente, cabe destacar que o elemento Mn esteve presente em água apenas no período seco e em baixas concentrações o que sugere que no período chuvoso, o aporte de água da chuva diretamente sobre a superfície do reservatório, pode ter situado a concentração de Mn abaixo do limite mínimo de detecção. Os elementos Sn e Ba foram detectados em água, apenas no período chuvoso. Já os elementos Br e Sr foram encontrados nos sedimentos, apenas no período chuvoso. Por outro lado, o elemento Ce foi encontrado tanto em água quanto em sedimentos, mas somente no período chuvoso. Contudo, as causas dessa seletividade não encontram indícios nesse estudo.

As tabelas 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6 apresentam os resultados obtidos por outros pesquisadores e também pela CETESB, para as concentrações de metais em águas e sedimentos de alguns pontos do reservatório Billings.

A tabela 3.2 traz as concentrações de metais em águas para dois pontos da Billings, obtidos por Rocha *et al* (1985), no período de 1975 a 1983, por meio de espectrometria de absorção atômica.

Observa-se de modo geral que os valores encontrados naquela época eram relativamente baixos se comparados aos valores obtidos nesse trabalho, o que pode revelar tanto uma simples acumulação, como um aumento no descarte de efluentes contaminados para o interior do reservatório Billings.

De qualquer forma, a elevação das concentrações de metais se constitui em motivo de preocupação para os órgãos de controle, no sentido de reavaliar as ações de recuperação da qualidade do ambiente, e para a comunidade próxima que sofre as conseqüências de efeitos nocivos da exposição a um meio contaminado.

A tabela 3.3 apresenta dados mais recentes, com as concentrações médias (entre 1997 e 2001) de alguns metais em águas da represa Billings, obtidos com ICP-OES por Muniz (2004). Os pontos de amostragem, escolhidos pela autora, foram nomeados como São

Bernardo (SB) e Ribeirão Pires (RP), e poderiam corresponder aos pontos BBa (Balsa J.Basso) e MT (Marina Tahiti) deste trabalho, apenas por maior proximidade com aqueles.

É importante frisar que não se pretende fazer juízo de valor com a confrontação dos dados, visto que os locais, épocas e formas de coleta, tratamento das amostras e demais condições de experimentação são bastante diversos e não permitiriam o necessário rigor científico nesse tipo de exercício.

O objetivo desta análise é o de apenas discutir as variações observadas nas concentrações, aceitando-as em princípio como representativas do quadro momentâneo em que foram feitas, na tentativa de contribuir na compreensão da dinâmica do corpo d'água em relação à grande diversidade de processos e variáveis intervenientes nos fenômenos de dispersão e de biodisponibilização de metais em águas e sedimentos.

A tabela 6.18 reapresenta os resultados obtidos aqui, com SR-TXRF, e por Muniz com ICP-OES no reservatório Billings.

Tabela 6.18 - Concentrações (μg.L⁻¹) de metais em água do reservatório Billings determinadas por ICP-OES e SR-TXRF.

Local e técnica	Cr (+6)	Ni	Cu	Zn	Pb
SB (ICP-OES)	46	11	8	11,71	31
BBa (SR-TXRF)	137	21	35	<i>1952</i>	22
RP (ICP-OES)	50	10,00	9	12	44
MT (SR-TXRF)	54	27	17	122	nd
VMP	50	25	9	180	10

Verifica-se na tabela acima que apenas as concentrações para o elemento Zn em BBa se apresentam muito mais altas que o VMP. O valor corresponde a pouco mais de 10 vezes o VMP e talvez encontre explicação no fato de que neste trabalho, todas as coletas foram feitas nas margens da represa (exceto em MR).

Nas margens ocorre a deposição final de grande parte dos resíduos lançados no leito da represa, inclusive o óleo lubrificante expelido pelos escapamentos dos motores de popa das embarcações e de Jetskis. O óleo lubrificante abriga os metais retirados por fricção das partes móveis dos motores, estando entre eles o Zn, Ni, Cu, Cr, Fe, Pb e Cd. (SILVEIRA *et al*, 2006).

Os valores para o Cu, tanto em MT como em BBa, estão acima do VMP, como já explicado anteriormente, e ainda de acordo com a CETESB, deve-se muito provavelmente ao forte controle de algas por parte da SABESP nos últimos anos. Ainda com relação aos dados da tabela 6.18, as técnicas utilizadas (ICP-OES e SR-TXRF) na determinação das concentrações dos elementos Cr, Ni, Cu e Pb mostraram resultados situados em uma mesma ordem de grandeza.

As tabelas 3.4 (ponte sob a rodovia dos Imigrantes), 3.5 (meio do Corpo Central) e 3.6 (Barragem Billings-Pedras), apresentam as concentrações de metais em águas, obtidas por ICP-OES pela CETESB para o ano de 2005. Os dados foram obtidos para coletas realizadas entre 05/01/2005 e 23/11/2005, com intervalos de dois meses.

Os valores observados na tabela 3.4 mostraram muitos valores idênticos para cada metal, mesmo em um longo período de medições. A obtenção de valores repetidos não parece corresponder à esperada variação no aporte de metais para o interior da represa, haja vista, a sazonalidade típica dos volumes de rios, córregos e tributários que alimentam os grandes corpos d'água.

Já as concentrações obtidas aqui, por SR-TXRF, refletem as esperadas variações das concentrações para os períodos de seca e de chuva, e também, concentrações distintas entre os metais analisados, o que parece ser mais provável para o comportamento da variável em questão.

A tabela 3.5 traz as concentrações de metais em águas do meio do corpo central em direção ao braço do Bororé. Ali a concentração de Al variou por um fator 7, o Fe por 3,7 e o Mn por um fator 2. Da mesma forma como na tabela 3.3, os demais elementos permaneceram invariáveis quanto às suas concentrações ao longo de todo o ano.

A tabela 3.6 apresenta comportamento análogo às anteriores para as concentrações de metais nas águas do ponto barragem reguladora Billings-Pedras, com muitos valores idênticos entre diferentes elementos e invariáveis para as cinco datas em que as amostras foram coletadas.

Com relação aos sedimentos, as concentrações obtidas neste trabalho (SR-TXRF), bem como as obtidas pela CETESB (ICP-OES) (2005), e por CORBI (AAS) (2006) são reapresentadas na tabela 6.19. Os dados se referem aos três metais comuns nos trabalhos citados.

No trabalho com AAS os dados mostrados são as médias das concentrações de metais nos sedimentos de 11 localidades. Para o trabalho aqui desenvolvido com (SR-TXRF), os dados apresentados são para o período chuvoso nos pontos SB e CF respectivamente. Para o trabalho com ICP-OES, os dados se referem aos limites mínimos e máximos encontrados entre vários pontos do Braço do Rio Grande e do Corpo Central.

Tabela 6.19 – Concentrações (μg.L⁻¹) de metais em sedimentos determinados por SR-TXRF, ICP-OES e AAS em condições distintas de experimentação.

Técnica	Cr	Cu	Zn
SR-TXRF	1,5 - 105	3,5 - 243	15,0 – 415,0
CORBI - AAS	25	62	444
CETESB - ICP-OES	79 - 219	204 - 19300	92,5 - 481
VP	75	60	300

Nota-se que todos os métodos analíticos obtiveram valores altos para Zn, acima do VP e todos muito próximos entre si. Obviamente, em se tratando de pontos de amostragem

diversos, tal constatação não pode levar às conclusões específicas, mas pode indicar a generalização da ocupação das margens ou mesmo das atividades industriais que geram esse tipo de resíduo.

A faixa de concentração de Cu obtida pela CETESB é concordante com os altos valores também obtidos neste trabalho para este elemento. Observa-se na tabela 6.19 que com exceção do limite máximo observado para o Cu nos dados da CETESB, os demais valores também se situam dentro de uma faixa cujas ordens de grandeza são as mesmas para as 3 técnicas de medição.

Embora os locais não sejam precisamente os mesmos, essa observação é importante para se avaliar os métodos de medição, quando estes atuam em um mesmo objeto de medida.

Os valores mais recentes obtidos pela CETESB para o ano de 2005 já apresentados no item 3 desse trabalho constam da tabela 3.13. Verifica-se que a concentração de Cu foi 19300 mg.kg⁻¹ para o Braço do Rio Grande e 204 mg.kg⁻¹ para o Corpo Central. Essas regiões situam-se separadas fisicamente pela barragem da rodovia Anchieta.

O Corpo Central recebia há alguns anos, eventualmente, a água bombeada do Rio Pinheiros para o controle de enchentes em São Paulo, isto aumentava a carga orgânica neste lado da represa (à direita de quem desce a Rodovia Anchieta sentido Santos).

Desta discussão pode-se inferir que as medidas com SR-TXRF são compatíveis com aquelas realizadas por técnicas já tradicionais, mas oferecem vantagens que serão destacadas a seguir.

A preparação da amostra é etapa crítica dentro de um protocolo analítico e envolve desde a simples diluição até a decomposição parcial ou total. Na espectrofotometria de absorção atômica (AAS) muito usada para análise de amostras ambientais, o preparo das amostras segue em geral, o seguinte procedimento: 1,0 a 3,0 g de sedimento seco são colocados em frascos de 100mL no qual são juntados 50 mL de ácido clorídrico 0,10 mol/L. A mistura é introduzida em centrífuga horizontal com rotação de 200 rpm. Após descanso para

decantação do material sólido o volume é filtrado em papel tipo Whatmam 42 ou similar. Transfere-se o filtrado para um frasco de vidro e estoca-se a 4°C. Faz-se então a medição no espectrofotômetro (DE PAULA e MOZETO, 2001 apud CORBI et al, 2006).

Já para a determinação de metais totais transfere-se 1,0 g de sedimento seco para tubos de digestão e adiciona-se uma solução concentrada de 10mL de HNO₃ e 5,0 mL de HCLO4. Após 2h de aquecimento a 150°C retira-se o tubo do digestor e após breve resfriamento, adiciona-se 5,0mL de H_2O_2 a 30%. Após a digestão completa da matéria orgânica (extrato límpido) os extratos podem ser analisados por AAS. Para a detecção por AAS, é necessária ainda, a produção de átomos livres do analito. Isto é conseguido, com a utilização de células de atomização como a chama ar-acetileno, a chama óxido nitrosoacetileno, tubo de quartzo aquecido (eletricamente ou por chama) pelo sistema "flame *in tube*" e em fornos de grafite (SANTOS, 1999).

"Embora sistemas AAS com acoplamento CG (cromatografia gasosa) apresentem bons resultados para soluções analíticas, estes podem falhar na análise de amostras reais. O sucesso na análise de amostras reais está intimamente ligado a um pré-tratamento adequado, sendo esta etapa, muitas vezes, a determinante da duração, eficiência e precisão do procedimento analítico total. Quando a especiação se faz necessária, esta etapa pode ser a principal causa de longos tempos de análise, podendo chegar a dias, ou por causa de perdas ou interconversão de espécies, de baixa precisão e exatidão" (CAMPOS e GRINBERG, 2001).

Vários métodos têm sido propostos para decomposição de amostras de solos. Atualmente ainda não existe um método consensual para a amostragem de sedimento, seus constituintes e a fase intersticial, bem como no manuseio de amostras para análise física, química e biológica (MUDROCH e MACKNIGHT, 1994).

O método que apresenta maiores controvérsias é o da biodisponibilidade. Os autores divergem na aplicação de extração simples (um ou vários ácidos usados), extração seqüencial (vários ácidos e em diferentes concentrações) (BEVILACQUA, 1996).

174

Outra técnica freqüentemente utilizada para a determinação de metais em amostras ambientais é a ICP-OES. Neste, a mistura de ácidos em frascos reacionais fechados aquecidos por microondas tem sido utilizados com bons resultados para a decomposição de materiais foliares, geológicos, solos e tecnológicos.

A *Environmental Protection Agency* – EPA recomenda dois métodos de preparo: o método 3051, que emprega digestão por microondas em meio com ácido nítrico em frasco de perfluoralcóxi-fluorcarbono (PFA ou TFM) de 120 mL de capacidade, e o método 3052, que além do ácido nítrico, emprega o ácido fluorídrico, podendo ser utilizadas outras combinações de reagentes, como ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio) (USEPA, 2006).

A SR-TXRF pode dispensar o tratamento de amostras (empregado na maior parte dos métodos de análise química de rotina) para alguns tipos de amostras sólidas, tais como suspensões de pó muito fino, cortes histológicos com 10µm e 200µg, e também para amostras líquidas em geral (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Com a SR-TXRF podem ser determinados e quantificados vários elementos químicos num único processo de medição experimental. De fato, as tabelas 6.5, 6.6, 6.7 e 6.8, já vistas, contêm todos os elementos detectados e quantificados neste trabalho, e nelas podem ser encontrados elementos desde Z=19 até Z=82. Nesta faixa de números atômicos puderam ser quantificados 20 elementos diferentes, o que reafirma o caráter multielementar da SR-TXRF.

Por outro lado pode-se levantar a questão do custo e da viabilidade operacional da SR-TXRF. Ambos os aspectos, fundamentais para o pesquisador fazer a opção entre as várias metodologias existentes, estão inter-relacionados. Fontes de Radiação Síncrotron para a excitação das amostras são raras e caras, além de possuírem grandes dimensões e exigirem técnicos especializados em sua manutenção. Geralmente são encontradas em grandes centros de pesquisa e demandam investimentos governamentais.

O laboratório Nacional de luz Síncrotron, em Campinas é o único situado na América do Sul e sua utilização depende de encaminhamento de projeto de pesquisa e sua devida aprovação.

Entretanto, o desenvolvimento de fontes de luz síncrotron miniaturizadas já é uma realidade. De fato, uma notícia publicada na mídia eletrônica em 06 de março de 2006 informa que a Empresa *Lyncean Technologies* está produzindo o primeiro equipamento denominado fonte de luz síncrotron compacta, com as dimensões de uma mesa típica, que foi encomendado pelo *Scripps Research Institute*, um dos mais renomados centros de pesquisa na área Biomédica, situado em La Jolla - San Diego, Califórnia – USA, para ser utilizado no estudo da estrutura de proteínas (Inovação Tecnológica, 2006) (Figura 6.17).



Figura 6.17 – Ilustração de um protótipo de fonte síncrotron miniaturizada. Fonte: Inovação Tecnológica, 2006.

Dessa forma, a fonte de Luz Síncrotron nos privilegia com a prática de experimentos dessa natureza, e o desenvolvimento de fontes menores e de menor custo, faz da SR-TXRF uma técnica de análise muito promissora, de grande potencialidade, podendo alcançar limites de detecção bem abaixo da faixa de ng.L⁻¹ conforme relatado por SAKURAI (2002).

6.9. Considerações finais

É importante reconhecer que não se pôde fazer, no âmbito desse trabalho, um diagnóstico criterioso quanto à qualidade da água do reservatório Billings, e tampouco apontar possíveis agentes poluidores do corpo de água estudado, tarefa que caberia aos órgãos públicos de fiscalização. O motivo dessa conduta é o reconhecimento do caráter multidisciplinar que envolveria uma empreitada desse porte, cuja complexidade e dimensão estariam além dos propósitos estabelecidos para esta pesquisa acadêmica.

Contudo, diante de tudo que foi exposto e abordado nesta pesquisa, não seria permitida a omissão, por não se afirmar que, a determinação das concentrações de metais em águas e sedimentos, por meio de uma técnica de medição não destrutiva, relativamente rápida, multielementar, ideal para análises de rotina e avaliações exploratórias, com simples tratamento de amostras, de fácil operação e aliada a uma ampla avaliação dos resultados obtidos (e também à demonstração, aqui feita, da complexidade das interações ambientais), pode sem dúvida, contribuir para o desenvolvimento de novas técnicas de análise química de elementos, tornando cada vez mais efetivo o controle da qualidade dos recursos hídricos e do meio ambiente.

7. CONCLUSÕES

O objetivo principal deste trabalho foi determinar as concentrações dos metais Cr, Ni, Cu, Zn e Pb em águas e sedimentos do reservatório Billings em 18 pontos de amostragem, com a utilização da SR-TXRF.

A determinação simultânea de vários elementos nas amostras de água e de sedimento empregando a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron, permitiu o cumprimento do segundo objetivo que consistiu na análise dos resultados, com a finalidade de estabelecer as possíveis causas de contaminação ou as características dos possíveis agentes contaminantes.

A avaliação dos resultados para as águas permitiu confirmar a tendência geral vista em outros trabalhos, realizados com metodologias diversas, de contaminação generalizada do reservatório Billings, por todos os metais analisados, tanto no período seco quanto no período chuvoso.

No caso dos sedimentos os resultados indicam uma contaminação mais seletiva, ou seja, mais restrita ao período chuvoso. Os elementos Cr, Ni e Cu apresentaram concentrações bem acima do valor permitido, para 10 dos 17 locais amostrados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.

.NBR 6023: informação e documentação – referências – elaboração. Rio de janeiro, ago. 2002.

- [2]____.NBR 10520: informação e documentação citações em documentos apresentações. Rio de Janeiro, ago. 2002.
- [3] .NBR 6034: preparação de índice de publicações. Rio de Janeiro, ago. 2002.
- [4] _____.NBR 14724: informação e documentação trabalhos acadêmicos –apresentação.Rio de Janeiro, ago. 2002.
- [5] .NBR 6024: informação e documentação numeração progressiva das seções de um documento escrito – apresentação. Rio de Janeiro, maio, 2003.
- [6] AIGINGER, H.; WOBRAUSCHECK, P. A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region. Nuclear Instruments and Methods, v.144, p.1313-1321, 1974.

- [7] AIGINGER, H.; WOBRAUSCHECK, P. Total reflectance X-ray spectrometry. Advances in X-Ray Analysis, v.28, p.281-297, 1985.
- [8] ANDRADE, N. J.; MARTIN, N. E. L. A água na indústria de alimentos. Viçosa: Imprensa Universitária. UFV, 1993.
- [9] APHA. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environmental Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21^a edição, Washington, EUA, 2005.
- [10] AYALA, R. E.; ALVAREZ, E. M.; WOBRAUSCHEK, P. Direct determination of lead in whole human blood by total reflection X-ray fluorescence. Spectrochimica Acta Part B, v.46, p.1429-1432, 1991.
- [11] BAIRD, C. Química ambiental. 2.ed. São Paulo: Bookman, 2002.
- [12] BARTH, F. T.; BARBOSA, E. S. W. Modelos de gerenciamento de recursos hídricos.São Paulo: Nobel; ABRH, 1999.
- [13] BAXTER, R. M. Environments effects of dams and impoundments. Annual review of ecology and systematics, v.8, p.255-283, 1977.
- [14] BEVILACQUA, J. E. Estudo sobre a caracterização e estabilidade de amostras de sedimento do rio Tiête – SP. Tese de Doutorado – IQ – USP, São Paulo, 1996, 171p.
- [15] BISINOTI, C. M.; JARDIM, W. F. O emprego de técnicas analíticas na especiação de metais pesados e sua importância para o estudo do ambiente. Campinas: LQA-IQ -Universidade Estadual de Campinas, 2004.
- [16] BOYD, C. E., Bottom soils sediment and pond aquaculture. New York: Chapman and Hall, 1995.

- [17] BURTON, G. A. J. Sediment quality criteria in use around the world. Limnology, v.3, p. 65-75, 2002.
- [18] CAMPOS, R. C.; GRINBERG, P. Acoplamento cromatografia gasosa-espectrometria de absorção atômica em estudos de especiação: uma revisão. Química Nova, v.24 n.2, p.10-36, 2001.
- [19] CARNEIRO, A. E. V. e NASCIMENTO FILHO, V. F. Caracterização dos sedimentos depositados nas planícies de inundação do rio Solimões / Amazonas, utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia. In: XI ENFIR/IV ENAN Joint Nuclear Conferences - IV Meeting on Nuclear Applications, p.340-345, 1997.
- [20] CETESB. Relatório de qualidade de águas interiores no Estado de São Paulo-2005/ São Paulo, 2006. 488p. Disponível em: <<u>http://www.cetesb.sp.gov.br</u>> Acesso em: 9 jan. 2006.
- [21] CHAN, F. L.; JONES, W. B. Quantitative determination of sulfur, chlorine, potassium, calcium, scandium and titanium in aqueous solutions by radioisotopic excited fluorescent spectrometer and by convencional X-ray spectrometer. Advances in X-ray Analysis, v.14, p.35-54, 1970.
- [22] CHAPMAN, P. M. The sediment quality triad approach to determining pollution-induced degradation. Science of total environment, v.97/98, p.815-823, 1990.
- [23] COOPER, J. A. Comparison of particle and photon excited X-ray fluorescence applied to trace element measurement of environmental samples. Nuclear Instruments Methods. v.106, p.12-28, 1973.
- [24] COPOBIANCO, J. P. R. Billings 2000: Ameaças e perspectivas para o maior reservatório de água da região metropolitana de São Paulo. São Paulo: Instituto

sócio-ambiental, 2002, 59p. (Relatório do Diagnóstico Sócio-ambiental Participativo da Bacia Hidrográfica da Billings no período 1989-1999).

- [25] CORBI, J. J. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados. Química Nova. v.29, n.1, p.61-65, 2006.
- [26] COTTA, J.A.O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M.R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo. Química Nova, V. 29, n.1, p.40-45, 2006.
- [27] CURIE, L. A. Limits for quantitative detection and quantitative determination.Analytical Chemistry, v.40, p.586-593, 1968.
- [28] DE PAULA, F. C. F.; MOZETO, A.A. Biogeochemical evolutio of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. Applied Geochemistry, v.16, p.1139-1151, 2001.
- [29] DIX, H. M. Pollutants and their effects. New York: John Willey & Sons, 1981.
- [30] EISBERG, R.; RESNICK, R. Física Quântica . Ed. 4 ed. Rio de Janeiro: Campus, 1986.
- [31] ESTEVES, F. A. Fundamentos de limnologia. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciências, 1998.
- [32] FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. Metal pollution in the aquatic environment. Berlin, New York: Springer-Verlag, 1981, p.197-270.
- [33] FREIMANN, P.; SCHMIDT, D.; NEUBAUER, A. Reference materials for quality assurance in sea-water analysis: performance of total reflection X-ray fluorescence in the intercomparison and certification stages. Spectrochimica Acta Part B, v.48 p.193-198, 1993.

- [34] HÖHENER, P. Chemical process at the sediment-water interface. Marine chemistry, v.30, p.269-365, 1990.
- [35] IAEA. International Atomic Energy Agency. Quantitative X-ray analysis system for windows (Win-QXAS) software package. Disponível em: <<u>http://www.iaea.org/OurWork/ST/NA/NAAL/pci/ins/xrf/pciXRFdown.php</u>> Acesso em 7 mar. 2006.
- [36] INOVAÇÃO TECNOLÓGICA Notícias. Mídia eletrônica disponível em: http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010115060306. Acesso em 13 ago. 2006.
- [37] INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). Estudo da disposição de metais pesados nos sedimentos de fundo da represa Billings, Região metropolitana de São Paulo. [Relatório Técnico n. 78 563-205. IPT]. São Paulo: junho, p.105, 2005.
- [38] JAUNCEY, G. E. M. The birth and early infancy of X-rays. American Journal of Physics, v.13, p.362-379, (1945).
- [39] JENKINS, R. Chemical Analysis X-Ray Spectrometry. Toronto: Wiley Interscience Publication, 1988.
- [40] KNÖCHEL, A. TXRF, PIXE, SYXRF; Principles, critical comparisons and applications. Fresenius Zeitschrift Für Analystishe Chemie, v.337, p.614-621, 1990.
- [41] KULKARNI, P. V.; PREISS, I. L. X-ray fluorescence for environmental studies. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. v.24, p.423-456, 1975.
- [42] LAWS, E. A. Aquatic Pollution: an introductory text. 2.ed. New York: John Willey & Sons, 1993.

[43] LEITE, F. Práticas de química analítica. 4ª ed. Átomo, 2006.

- [44] LEYDEN, D. E. Energy-dispersive X-ray spectrometry. Spectroscopy, n.2, p.28-33, 1987.
- [45] LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Campinas. Disponível em: <<u>http://www.lnls.br</u>> Acesso em: 2.nov. 2005.
- [46] MANAHAN, S. E. Environment Chemistry. 6.ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994.
- [47] MARIANI, C. F. Reservatório Rio Grande: caracterização limnológica da água e biodisponibilidade de metais-traço no sedimento. 2006.126p. Dissertação (Mestrado em Ciências-área de Ecologia de Ecossistemas terrestres e aquáticos) - Instituto de Biociências - Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [48] MATSUMOTO, E. Estudo da contaminação ambiental atmosférica e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (ED-XRF) e reflexão total (TXRF). 2001. 148f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos) -Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [49] SALVADOR, M. J.; MOREIRA, S.; DIAS, A. A.; ZUCCHI, O. L. A. D. Determination of trace elements in Alternanthera brasiliana and Pfaffia glabrata by synchroton radiation total reflection (SR-TXRF): Application in environmental pollution control. Instrumentation Science & Technology, v.32, n.3, p.321-333, 2004.
- [50] MOREIRA, S.; VIEIRA, C. B.; STEFANUTTI, R.; DE JESUS, E. F. O. Study of the metals absorption in culture corn irrigated with domestic sewage by SR-TXRF. Instrumentation Science & Technology, 33(1), 73-85, 2005.
- [51] MOREIRA, S.; FICARIS, M.; VIVES, A. E. S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; ZUCCHI, O. L. A. D.; BARROSO, R. C.; DE JESUS, E. F. O. - Heavy Metals in
Groundwater using Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Analysis. Instrumentation Science & Technology, 34: 567–585, 2006.

- [52] MUNIZ, T. P. Avaliação de risco ecológico em ambientes hídricos do Estado de São Paulo. 2004. 79f. Dissertação (Mestrado em Saúde Ambiental) - Faculdade de Saúde Pública – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [53] NAGATA, N. Uso de métodos de calibração multivariada na análise de amostras de interesse industrial e espécies de importância ambiental por fluorescência de raios
 X. 2001. 175p. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [54] NASCIMENTO FILHO, V. F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF). Piracicaba: ESALQ CENA – Laboratório de Instrumentação Nuclear, 1999.
- [55] NASCIMENTO, R. L. D. Proposição de valores de referência para concentração de metais e metalóides em sedimentos límnicos e fluviais da Bacia Hidrográfica do rio Tietê, SP. 2003.142f. Tese de Doutorado – Instituto de Química – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [56] NOGUEIRA, M. G.; MATSUMURA, T. Limnologia de um sistema artificial raso.
 Revista Brasileira de Biologia Dinâmica das variáveis físicas e químicas. Brasil, v. 54, n.1, p.147-159, 1994.
- [57] NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature, v.333, n.12, p.143-139, 1988.
- [58] OHLWEILER, O. A. Química analítica quantitativa, 2º ed. v.2, São Paulo, LTC, 1997.

- [59] OKUNO, E.; CALDAS, I. L.; CHOW, C. Física para ciências biológicas e biomédicas. São Paulo: Harper & Row do Brasil, 1982.
- [60] OLIVEIRA, J. D.; FAVA, F. H.; FLORENTINO, A. O.; VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M. Estudo da biodisponibilidade de Pb, Cu, Cr, Zn, Mn e Ni em amostras de sedimento do Ribeirão Lavapés, Botucatu-SP. In: 29ªReunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia-SP. Livro de Resumos. Campinas-SP : Sociedade Brasileira de Química, 2006.
- [61] PAREKH, J. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of organic rich soils and sediments. Radioanalytical Letters, v.50, p.70-95,1981.
- [62] PEIXOTO, J. P.; OORT, R. A. Physics of climate. New York: American Institute of Physics, 1992.
- [63] PEPPONI, G.; STRELI, C.; WOBRAUSCHEK, P.; ZAMINI, S.; ZÖGER, N.; FALKENBERG, G. Comparison of synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence excitation detection geometries for samples with differing matrices. Spectrochimica Acta Part B, v.58, p.2139-2144, 2003.
- [64] PÉREZ, C. A.; RADKE, M.; SÁNCHEZ, H. J.; TOLENTINO, H.; NEUENSHWANDER, R.; BARG, W.; RUBIO, M.; BUENO, M. I. S.; RAIMUNDO, I.
 M.; ROHWEDDER, J. R. Synchrotron radiation X-ray fluorescence at the LNLS: beamline instrumentation and experiments. X-ray Spectrometry, v.28, p.320-326, 1999.
- [65] PRANGE, A.; BÖDDEKER, H.; KRAMER, K. Determination of trace elements in river water using total reflection X-ray fluorescence (TXRF). Spectrochimica Acta Part B, v.48, p.199-205, 1993.

- [66] ROCHA, A. A.; PEREIRA, N. D.; PÁDUA, B. H. Produtos de pesca e contaminantes químicos na água da represa Billings, São Paulo. Revista de Saúde Pública, v.19, p.401-410, 1985.
- [67] SABESP. Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Disponível em: < <u>http://www.sabesp.com.br</u> > Acesso em: 4 dez.2005.
- [68] SAKURAI, K.; EBA, H.; INOUE, K.; YAGI, N. Wavelength-dispersive total reflection X-ray fluorescence with an efficient Johansson spectrometer and an undulator X-ray source: detection of 10⁻¹⁶g level trace metals. Analystishe Chemie, v.74, p.4532-4535, 2002.
- [69] SALVADOR, V. L. Introdução à técnica de fluorescência de raios X. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN (IPN-014), 2003.
- [70] SANTOS, A. Distribuição de metais no reservatório de captação de água superficial de Anhumas – SP. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo – IQ-USP, 1999.
- [71] SANTOS, A.; REZENDE, M. O. O.; ROSA. A. H.; ZARA, L. F.; ROCHA, J. C. Distribuição de Cr, Ni, Cu, Cd, e Pb em frações húmicas de diferentes tamanhos moleculares extraídas de amostras de água e de sedimentos do reservatório de captação de água superficial de Anhumas Araraquara SP. Eclética Química, v.27, p.12-17, 2002.
- [72] SEAD Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados, disponível em <<u>http://www.seade.gov.br/produtos/perfil/</u>>. Acesso em 02/12/2006.
- [73] SILVA, J. B. B.; SOUZA, I. G.; GERVASIO, A. P. Eletro-dissolução anódica em sistema de injeção em fluxo: uma alternativa rápida e eficiente para dissolução de ligas metálicas. Química Nova, v.23, n.2, 2000.

- [74] SILVEIRA, E. L. C.; CALAND, L. B.; MOURA, C. V. Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes e águas de esgoto contaminadas por esses lubrificantes. Química Nova, v.29, n.6, p. 1193-1197, 2006.
- [75] SILVÉRIO, P. F. Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guia de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório. 2003.
 145f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [76] SIMABUCO, S. M. Emprego da fluorescência de raios X por dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo. 1993. 153f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [77] SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Quantitative analysis by energy dispersive X-ray fluorescence by the transmission method applied to geological samples. Sciencia Agricola, v.51, n.2. p.197-206, 1994.
- [78] SMITH, S. L.; BEALS, H. O.; HAJEK, S. F.; DAVIS, T. C. X-ray spectroscopic analysis of six mineral elements in wood tissues. Alabama Experiment Station Bull, v.48, p. 50-67, 1977.
- [79] TAYLOR, L. R.; PAPP, R. B.; POLLARD, B. D. Instrumental methods for determining elements. EUA: VCH Publishers, 1988.
- [80] TIMMERMANS, K. R. Accumulation and effects of trace metals in freshwaters invertebrates. In: RAINBOW, P. S.; DALLINGER, R. Ecotoxicology of metals in invertebrates. Boca Raton:Lewis Publishers, 1993, chapter 8, p.133-148.

- [81] TUNDISI, J. G.; STRASKRABA, M. Poluição de reservatórios e deterioração da qualidade da água. In: STRASKRABA, M.; TUNDISI, J. G. Gerenciamento da qualidade da água de represas. São Carlos: ILEC/IEE, 2000. p.85-96.
- [82] USEPA United States Environmental Protection Agency. 3050, 3051, 3052 Methods for the Examination of Water and Wastewater. Disponível em: http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/305x.pdf>. Acesso em 12/10/2006.
- [83] VAZ, A. J.; LIMA, I. V. D. Imunotoxicologia dos metais. São Paulo: Ateneu, 2003.
- [84] VILLAR, Luciene Dias; GARCIA Jr., O. Caracterização do resíduo gerado no tratamento de águas residuárias domésticas quanto à presença de metais: estudo de caso. In: VIII Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA, Instituto Tecnológico da Aeronáutica, 2002, São José dos Campos, SP. Anais do VIII Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA, Instituto Tecnológico da Aeronáutica, 2002. p. 379-384.
- [85] YONEDA, Y.; HORIUCHI, T. Optical flats for use in X-ray spectrochemical microanalysis. The Review of Scientific Instruments, v.42, n.7, p.1069-1070, 1971.

REFERÊNCIAS NA INTERNET

$\Pi(p)$	http:/	://www.cetesb.s	p.gov.	bı
----------	--------	-----------------	--------	----

http://www.cnen.gov.br/serviços/meioambiente

http://www.colourleads.ac.uk

http://www.lnls.br

http://www.hyperphysics.phy.astr.gsu/hbase/hph.htm

http://www.iaea.org/OurWork/ST/NA/NAAL/pci/ins/xrf/pciXRFdown.php >

http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010115060306

http://www.prpg.unicamp.br/ccpg_inf001_98.phtml

http://www.sabesp.com.br

http://www.seade.gov.br/produtos/perfil/

http://www.ribeiraopires.gov.br/novosite/cidade_perfil.php

http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/305x.pdf.