

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



**ANÁLISE DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**  
**EMPREGANDO A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**  
**POR REFLEXÃO TOTAL COM RADIAÇÃO**  
**SÍNCROTRON (SR-TXRF)**

**MARIA FICARIS**

**Campinas**  
**Fevereiro – 2004**

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

**ANÁLISE DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**  
**EMPREGANDO A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**  
**POR REFLEXÃO TOTAL COM RADIAÇÃO**  
**SÍNCROTRON (SR-TXRF)**

**MARIA FICARIS**

**Orientadora: SILVANA MOREIRA**

Dissertação de Mestrado 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.

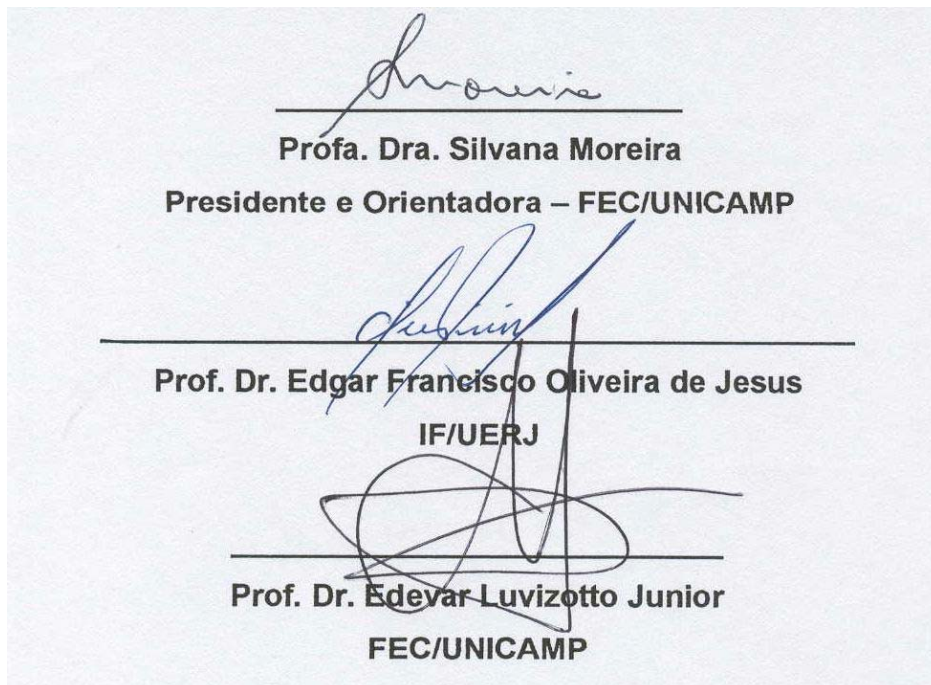
**Campinas, SP**  
**Fevereiro – 2004**

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

**ANÁLISE DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**  
**EMPREGANDO A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**  
**POR REFLEXÃO TOTAL COM RADIAÇÃO**  
**SÍNCROTRON (SR-TXRF)**

**MARIA FICARIS**

**Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:**



Campinas, 17 de fevereiro de 2004

## **DEDICATÓRIA**

À minha mãe e irmãos pelo incentivo e apoio nas horas mais difíceis.

Com profunda saudade, mas com a certeza plena de um reencontro, dedico ao meu pai, Elias Fikaris, pelo exemplo de honestidade e trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvana pela orientação no trabalho, confiança e amizade.

À Lígia Maria Domingues pela grande amizade e apoio.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas, que viabilizou a análise das amostras.

Aos colegas do Laboratório de Saneamento da FEC – UNICAMP pela colaboração.

Ao Departamento de Águas e Energia Elétrica – DAEE.

À ESTEC – UNICAMP.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eglé Novaes Teixeira – UNICAMP.

Ao Prof. Dr. Waldir A. Bizzo – UNICAMP.

Ao Depto. de Limpeza Urbana de Campinas.

À Secretaria de Serviços e Obras – LIMPURB – São Paulo.

À Mara M.G. Lemos e Cláudio Dias – Setor de Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas – CETESB.

À todas as empresas e proprietários de poços que permitiram a coleta de amostras de água, sem as quais este trabalho não poderia ser realizado.

A todos aqueles que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

|                                                   | página |
|---------------------------------------------------|--------|
| <b>LISTA DE FIGURAS.....</b>                      | vii    |
| <b>LISTA DE TABELAS.....</b>                      | xii    |
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....</b>      | xv     |
| <b>RESUMO.....</b>                                | xviii  |
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>                          | 1      |
| <b>2 OBJETIVOS.....</b>                           | 5      |
| <b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>               | 7      |
| 3.1 A Metodologia Analítica.....                  | 7      |
| 3.2 A região metropolitana de Campinas.....       | 20     |
| 3.3 Presença de metais em Águas Subterrâneas..... | 22     |
| 3.4 Padrões de Potabilidade.....                  | 27     |
| 3.5 O Problema dos Resíduos – Aterros.....        | 30     |
| 3.5.1 O Aterro Pirelli.....                       | 31     |
| 3.5.2 O Aterro Sanitário Bandeirantes.....        | 33     |
| <b>4 METODOLOGIA.....</b>                         | 35     |
| 4.1 Fundamento Teórico da TXRF.....               | 35     |
| 4.2 Análise Quantitativa por TXRF.....            | 38     |
| 4.3 Limite de Detecção.....                       | 41     |
| <b>5 MATERIAL.....</b>                            | 43     |
| 5.1 Instrumentação.....                           | 43     |

|                                                                                                                                      |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.2 Características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron..... | 46         |
| 5.3 Coleta, Preservação e Preparo das Amostras.....                                                                                  | 46         |
| <b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                                                                                 | <b>51</b>  |
| 6.1 Cálculo da sensibilidade relativa.....                                                                                           | 51         |
| 6.2 Limite Mínimo de Detecção.....                                                                                                   | 57         |
| 6.3 Resultados das análises das amostras de água subterrânea.....                                                                    | 61         |
| 6.3.1 Aterro Pirelli.....                                                                                                            | 62         |
| 6.3.1.1 Comparações dos resultados de 1994 e 2003.....                                                                               | 69         |
| 6.3.1.2 Comparações dos resultados de Março e Junho de 2003.....                                                                     | 70         |
| 6.3.2 Aterro Sanitário Bandeirantes.....                                                                                             | 77         |
| 6.3.2.1 Comparações dos resultados de Março e Junho de 2003.....                                                                     | 83         |
| 6.3.3 Poços de Abastecimento.....                                                                                                    | 90         |
| 6.3.3.1 UNICAMP.....                                                                                                                 | 90         |
| 6.3.3.2 Região Metropolitana de Campinas (RMC).....                                                                                  | 95         |
| <b>7 CONCLUSÕES.....</b>                                                                                                             | <b>109</b> |
| <b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>                                                                                             | <b>111</b> |
| <b>9 ABSTRACT.....</b>                                                                                                               | <b>121</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | página |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 3.1 Limites de detecção relativa de diferentes métodos para vários elementos. ICP-OES = espectrometria de emissão óptica induzida por plasma, FAAS = espectrometria de absorção atômica por chama, TXRF = fluorescência de raios X por reflexão total, ETAAS = espectrometria de absorção atômica eletrotérmica, ICP-MS = espectrometria de massa induzida por plasma..... | 11     |
| 3.2 Espectro de raios X de uma amostra de água pluvial empregando a TXRF. As concentrações estão em $\text{ng.mL}^{-1}$ , indicadas sob o símbolo do elemento. O pico do Ga ocorre por ele ser padrão interno, o do Si devido ao suporte e do Ar, devido ao ar .....                                                                                                       | 16     |
| 4.1 Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação policromático, incidindo sobre um material, a um ângulo $\phi$ qualquer.....                                                                                                                                                                                                                  | 36     |
| 4.2 Geometria de excitação/detecção da TXRF, as linhas representam os raios X característicos .....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 37     |
| 5.1 Vista parcial da estação de fluorescência de raios X do LNLS.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 44     |
| 5.2 Anel de armazenamento de elétrons do LNLS.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 44     |
| 5.3 Desenho esquemático do sistema de fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron.....                                                                                                                                                                                                                                                             | 45     |
| 5.4 Detalhe sistema de posicionamento da amostra.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 45     |
| 5.5 Posição dos poços de abastecimento de onde foram retiradas as amostras.....                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 49     |

|      |                                                                                                                         |    |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.1  | Curva de sensibilidade relativa ( $S_R$ ) da série K.....                                                               | 55 |
| 6.2  | Curva de sensibilidade relativa ( $S_R$ ) da série L.....                                                               | 55 |
| 6.3  | Limite Mínimo Detecção para a série K.....                                                                              | 58 |
| 6.4  | Limite Mínimo Detecção para a série L da solução padrão .....                                                           | 59 |
| 6.5  | Espectro de raios X característicos dos elementos na amostra de água de um poço de monitoramento do Aterro Pirelli..... | 61 |
| 6.6  | Concentrações de Al encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003 .....                            | 64 |
| 6.7  | Concentrações de Cr encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003 .....                            | 64 |
| 6.8  | Concentrações de Mn encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003 .....                            | 65 |
| 6.9  | Concentrações de Fe encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003 .....                            | 65 |
| 6.10 | Concentrações de Ni encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003 .....                            | 66 |
| 6.11 | Concentrações de Cu encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003 .....                            | 66 |
| 6.12 | Concentrações de Zn encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003 .....                            | 67 |
| 6.13 | Concentrações de Ba encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003 .....                            | 67 |
| 6.14 | Concentrações de Pb encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003 .....                            | 68 |
| 6.15 | Concentrações máximas de Al, Mn, Fe e Ba encontradas no Aterro Pirelli, em 1994 e 2003.....                             | 69 |
| 6.16 | Concentrações máximas de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb encontradas no Aterro Pirelli, em 1994 e 2003.....                         | 69 |
| 6.17 | Concentrações de Al no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho.....                     | 71 |

|      |                                                                                                     |    |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.18 | Concentrações de Cr no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 71 |
| 6.19 | Concentrações de Mn no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 72 |
| 6.20 | Concentrações de Fe no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 72 |
| 6.21 | Concentrações de Ni no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 73 |
| 6.22 | Concentrações de Cu no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 73 |
| 6.23 | Concentrações de Zn no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 74 |
| 6.24 | Concentrações de Ba no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 74 |
| 6.25 | Concentrações de Pb no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 75 |
| 6.26 | Concentrações de Al encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003..... | 78 |
| 6.27 | Concentrações de Cr encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003..... | 78 |
| 6.28 | Concentrações de Mn encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003..... | 79 |
| 6.29 | Concentrações de Fe encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003..... | 79 |
| 6.30 | Concentrações de Ni encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003..... | 80 |
| 6.31 | Concentrações de Cu encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003..... | 80 |
| 6.32 | Concentrações de Zn encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003..... | 81 |

|      |                                                                                                             |    |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.33 | Concentrações de Ba encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003.....         | 81 |
| 6.34 | Concentrações de Pb encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003.....         | 82 |
| 6.35 | Concentrações de Al no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 84 |
| 6.36 | Concentrações de Cr no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 85 |
| 6.37 | Concentrações de Mn no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 85 |
| 6.38 | Concentrações de Fe no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 86 |
| 6.39 | Concentrações de Ni no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 86 |
| 6.40 | Concentrações de Cu no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 87 |
| 6.41 | Concentrações de Zn no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 87 |
| 6.42 | Concentrações de Ba no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 88 |
| 6.43 | Concentrações de Pb no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho..... | 88 |
| 6.44 | Concentrações de Cr encontradas nos poços de abastecimento da UNICAMP.....                                  | 91 |
| 6.45 | Concentrações de Mn encontradas nos poços de abastecimento da UNICAMP.....                                  | 91 |
| 6.46 | Concentrações de Fe encontradas nos poços de abastecimento da UNICAMP.....                                  | 92 |
| 6.47 | Concentrações de Ni encontradas nos poços de abastecimento da UNICAMP.....                                  | 92 |

|      |                                                                            |     |
|------|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.48 | Concentrações de Cu encontradas nos poços de abastecimento da UNICAMP..... | 93  |
| 6.49 | Concentrações de Zn encontradas nos poços de abastecimento da UNICAMP..... | 93  |
| 6.50 | Concentrações de Ba encontradas nos poços de abastecimento da UNICAMP..... | 94  |
| 6.51 | Concentrações de Pb encontradas nos poços de abastecimento da UNICAMP..... | 94  |
| 6.52 | Concentrações de Al encontradas nos poços de abastecimento da RMC.....     | 99  |
| 6.53 | Concentrações de Cr encontradas nos poços de abastecimento da RMC.....     | 100 |
| 6.54 | Concentrações de Mn encontradas nos poços de abastecimento da RMC.....     | 101 |
| 6.55 | Concentrações de Fe encontradas nos poços de abastecimento da RMC.....     | 102 |
| 6.56 | Concentrações de Ni encontradas nos poços de abastecimento da RMC.....     | 103 |
| 6.57 | Concentrações de Cu encontradas nos poços de abastecimento da RMC.....     | 104 |
| 6.58 | Concentrações de Zn encontradas nos poços de abastecimento da RMC.....     | 105 |
| 6.59 | Concentrações de Ba encontradas nos poços de abastecimento da RMC.....     | 106 |
| 6.60 | Concentrações de Pb encontradas nos poços de abastecimento da RMC.....     | 107 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                         | Página |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 3.1 Limites de detecção da FAAS e TXRF. Para a maioria dos elementos, os valores obtidos para a TXRF são menores do que os da FAAS..... | 13     |
| 3.2 Anomalias causadas por metais na saúde humana.....                                                                                  | 24     |
| 3.3 Substâncias químicas que representam risco à saúde.....                                                                             | 28     |
| 3.4 Substâncias que possuem valor limite para consumo.....                                                                              | 28     |
| 3.5 Valores orientadores para solos e para águas subterrâneas no Estado de São Paulo (valores referentes aos metais).....               | 29     |
| 3.6 Resíduos encontrados no Aterro Pirelli.....                                                                                         | 32     |
| 6.1 Concentrações dos elementos nas soluções padrão empregadas para a calibração das linhas da série K.....                             | 52     |
| 6.2 Concentrações dos elementos nas soluções padrão empregadas para a calibração das linhas da série L.....                             | 52     |
| 6.3 Sensibilidade relativa para a série K.....                                                                                          | 53     |
| 6.4 Sensibilidade relativa para a série L.....                                                                                          | 54     |
| 6.5 Sensibilidades relativas experimentais e ajustadas para a série K.....                                                              | 56     |
| 6.6 Sensibilidades relativas experimentais e ajustadas para a série L.....                                                              | 56     |
| 6.7 Limites de Detecção para as linhas da série K.....                                                                                  | 57     |
| 6.8 Limites de Detecção para as linhas da série L.....                                                                                  | 58     |
| 6.9 Comparação dos valores medidos e certificados do padrão multielementar (Sigma 41,401-8) para ICP/AAS.....                           | 60     |
| 6.10 Comparação dos valores medidos e certificados do padrão <i>Drinking Water Pollutants</i> (Aldrich).....                            | 60     |

|        |                                                                                                                                                                 |    |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.11   | Concentrações de metais encontradas em águas dos poços de monitoramento do Aterro Pirelli, em análises realizadas em 09/11/1994 (total de amostras = 16).....   | 62 |
| 6.12   | Concentrações de metais em águas dos poços de monitoramento do Aterro Pirelli – Campinas. Amostras coletadas em março de 2003 (total de amostras = 7).....      | 63 |
| 6.13   | Elementos detectados com concentrações acima do VMP – Aterro Pirelli.....                                                                                       | 68 |
| 6.14   | Concentrações de metais em águas dos poços de monitoramento do Aterro Pirelli. Amostras coletadas em junho de 2003 (total de amostras = 8).....                 | 70 |
| 6.15   | Elementos detectados com concentrações acima do VMP.....                                                                                                        | 75 |
| 6.16   | Concentrações de metais em águas dos poços de monitoramento do Aterro Sanitário Bandeirantes. Amostras coletadas em março de 2003 (total de amostras = 13)..... | 77 |
| 6.17   | Elementos detectados com concentrações acima do VMP.....                                                                                                        | 83 |
| 6.18   | Concentrações de metais em águas dos poços de monitoramento do Aterro Sanitário Bandeirantes. Amostras coletadas em junho de 2003 (total de amostras = 11)..... | 84 |
| 6.19   | Elementos detectados com concentrações acima do VMP.....                                                                                                        | 89 |
| 6.20   | Concentrações de metais em águas dos poços de abastecimento da UNICAMP. Amostras coletadas em abril de 2003.....                                                | 90 |
| 6.21.a | Concentrações de metais em amostras de água de poços de abastecimento da região metropolitana de Campinas. Amostras coletadas em abril e maio de 2003.....      | 96 |
| 6.21.b | Concentrações de metais em amostras de água de poços de abastecimento da região metropolitana de Campinas. Amostras coletadas em abril e maio de 2003.....      | 97 |

|        |                                                                                                                                                            |     |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.21.c | Concentrações de metais em amostras de água de poços de abastecimento da região metropolitana de Campinas. Amostras coletadas em abril e maio de 2003..... | 98  |
| 6.22   | Elementos detectados com concentrações acima do VMP.....                                                                                                   | 108 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

|                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\phi_{\text{crit}}$ | ângulo crítico de incidência da radiação na amostra, utilizado na fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF).                                                                                                                                                                                                    |
| $\rho$               | massa do material (em g/cm <sup>3</sup> ).                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| A                    | átomo-grama ou molécula-grama do material (g/mol).                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| AAS                  | <i>Atomic Absorption Spectrometry</i> (espectrometria de absorção atômica).                                                                                                                                                                                                                                              |
| ANVISA               | Agência Nacional de Vigilância Sanitária.                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| APDC                 | ditiocarbamato de pirrolidina de amônio.                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| APHA                 | <i>American Public Health Association</i> (Associação Americana de Saúde Pública).                                                                                                                                                                                                                                       |
| BG                   | <i>Background</i> (radiação de fundo); região abaixo do pico dos elementos, no espectro dos raios X característicos, que estabelece o valor para o limite mínimo de detecção do elemento na amostra, para o sistema analítico utilizado; quanto maior a relação pico/ <i>background</i> , melhor é o limite de detecção. |
| CETESB               | Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental.                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| C <sub>i</sub>       | Concentração do elemento i em uma amostra.                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| cps                  | contagens por segundo, unidade de intensidade de raios X característicos de um elemento químico detectado.                                                                                                                                                                                                               |
| DAEE                 | Departamento de Água e Energia Elétrica.                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| E                    | energia da radiação incidente (keV).                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Eh                   | potencial de óxido-redução.                                                                                                                                                                                                                                                                                              |

|                                |                                                                                                                           |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>enhancement</i>             | reforço dos raios X característicos devido às interações com os elementos que compõe a amostra.                           |
| EDXRF                          | <i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i> (fluorescência de raios X dispersiva em energia ou por dispersão de energia). |
| ETAAS                          | <i>Electrothermal atomic absorption spectrometry</i> (espectrometria de absorção atômica eletrotérmica).                  |
| FAAS                           | <i>Flame atomic absorption spectrometry</i> (espectrometria de absorção atômica por chama).                               |
| IAEA                           | <i>International Atomic Energy Agency</i> (Agência de Energia Atômica Internacional).                                     |
| ICP-AES                        | <i>Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry</i> (espectrometria de emissão atômica induzida por plasma).   |
| ICP-MS                         | <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i> (espectrometria de massa induzida por plasma).                        |
| ICP-OES                        | <i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> (espectrometria de emissão óptica induzida por plasma).   |
| $I_i$                          | intensidade líquida de raios X da linha característica K ou L do elemento i.                                              |
| HCl                            | ácido clorídrico.                                                                                                         |
| HF                             | ácido fluorídrico.                                                                                                        |
| HNO <sub>3</sub>               | ácido nítrico.                                                                                                            |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | ácido sulfúrico.                                                                                                          |
| keV                            | quilo eletrôn-volt = $10^3$ eV (unidade de energia)                                                                       |
| K $\alpha$                     | linha de energia K de um átomo, subnível $\alpha$ .                                                                       |
| LMD                            | Limite Mínimo Detectável.                                                                                                 |
| LIMPURB                        | Limpeza Urbana da Secretaria de Obras da cidade de São Paulo.                                                             |
| LNLS                           | Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.                                                                                   |
| MS                             | Ministério da Saúde.                                                                                                      |
| NaDDTC                         | dietil ditiocarbamato de sódio.                                                                                           |
| ppb                            | partes por bilhão (unidade de concentração).                                                                              |
| ppm                            | partes por milhão (unidade de concentração).                                                                              |

|         |                                                                                                                                                                                                                     |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| QXAS    | <i>Quantitative X-Ray Analysis System</i> (Sistema de análise quantitativa de raios X), programa que realiza a integração do espectro dos raios X característicos dos elementos, obtido na irradiação das amostras. |
| RMC     | Região Metropolitana de Campinas.                                                                                                                                                                                   |
| $S_R$   | sensibilidade relativa do sistema analítico.                                                                                                                                                                        |
| $s_i$   | sensibilidade do sistema analítico para o elemento i.                                                                                                                                                               |
| SR-TXRF | <i>Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence</i> (fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron).                                                                             |
| TXRF    | <i>Total reflection X-Ray Fluorescence</i> (fluorescência de raios X por reflexão total).                                                                                                                           |
| VMP     | Valor Máximo Permitido.                                                                                                                                                                                             |
| WDXRF   | <i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence</i> (fluorescência de raios X dispersiva em comprimento de onda).                                                                                                       |
| XRF     | <i>X-Ray Fluorescence</i> (fluorescência de raios X).                                                                                                                                                               |
| Z       | número de elétrons em um átomo.                                                                                                                                                                                     |

## RESUMO

FICARIS, M. **Análise de metais pesados em águas subterrâneas empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF).** 2004. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

A problemática da poluição ambiental tem aumentado devido à expansão populacional e industrial; isto tem levado ao aparecimento de casos de contaminação em regiões metropolitanas. São Paulo e Campinas são exemplos de grandes centros urbanos que cresceram desordenadamente e que hoje apresentam problemas de contaminação em suas regiões, problemas que têm atingido também as águas subterrâneas. Áreas que foram utilizadas como lixões, que receberam durante anos os mais variados tipos de resíduos, têm grandes probabilidades de contaminarem os aquíferos, principalmente os aquíferos livres ou freáticos, que são os mais explorados pela população e os que apresentam maior vulnerabilidade. Em consequência disso é que os metais pesados, que representam risco à saúde humana, podem chegar até às águas subterrâneas devido ao descarte inadequado de resíduos.

Com o intuito de obter informações sobre níveis de metais pesados em águas subterrâneas, foram realizadas análises em amostras de água de poços de monitoramento de aterros como o Aterro Pirelli em Campinas e o Aterro Sanitário Bandeirantes em São Paulo; e em alguns poços de abastecimento cadastrados pelo

Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) na região metropolitana de Campinas, que são, em sua maioria, poços de abastecimento industrial.

A fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) com radiação síncrotron foi a técnica analítica utilizada para a realização das análises. Ainda não se tem informação sobre o seu emprego para análise de águas subterrâneas.

Era esperado encontrar, para os aterros, alguns elementos em concentrações acima das máximas permitidas pela Portaria nº.1469 do Ministério da Saúde, principalmente no Aterro Pirelli, devido ao fato de ter sido depósito de diversos tipos de resíduos durante longo período.

Nos poços de abastecimento cadastrados no DAEE, que são de uso tanto industrial quanto doméstico, não se esperava encontrar elementos que representam risco à saúde em concentrações acima das máximas permitidas, mas este fato foi constatado no decorrer deste trabalho. Os metais ocorrem de forma natural nas águas subterrâneas, porém não em concentrações elevadas, com exceção do ferro; concentrações acima daquelas que podem ser consideradas naturais representam riscos ao ecossistema, e conseqüentemente, ao homem.

Os elementos determinados neste trabalho foram: alumínio, ferro, manganês, cobre, cromo, níquel, zinco, bário e chumbo.

**Palavras-chave:** Fluorescência de raios X, reflexão total, radiação síncrotron, águas subterrâneas, poços, metais pesados.

## 1 INTRODUÇÃO

O número de poços no Brasil é cada vez maior, apesar de não dispor da real quantidade, estima-se que aproximadamente 10.000 poços para abastecimento são perfurados por ano no país (REBOUÇAS, 1988). Fala-se em algo em torno de 300.000 poços perfurados no Brasil, onde parte deles não é cadastrada e nem há solicitação de licença ou pedido de outorga. No Estado de São Paulo, em 2001, foram expedidas 4 mil outorgas, das quais 2 mil foram licenças de perfuração de poços (DAEE, 2003). Só no Estado de São Paulo são 308 municípios totalmente abastecidos por águas subterrâneas (CETESB, 2001b); diante deste quadro, pode-se ter a visão da grande importância deste recurso no cenário econômico, social e da saúde.

As atividades humanas geram grandes quantidades de despejos e resíduos na medida em que as concentrações industriais e urbanas aumentam. A poluição das águas é uma das consequências das atividades antrópicas que se caracteriza pela presença, nos corpos d'água, de matéria ou energia em quantidade ou concentração que ultrapassam os padrões estabelecidos em função dos usos a que se destinam.

Os poluentes, de um modo geral, atingem diretamente as águas superficiais, as quais se autodepuram com relativa facilidade, principalmente quando os referidos poluentes são degradáveis bioquimicamente, mas as águas subterrâneas, embora mais protegidas, são vulneráveis às cargas poluidoras que as atingem por infiltração, através do terreno (CETESB, 1977).

A disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos e industriais no solo aumenta a possibilidade de contaminação do recurso hídrico subterrâneo; poços mal construídos, poços abandonados sem tamponamento adequado são também exemplos de causas de poluição, que podem ser agravadas por problemas resultantes da industrialização e da urbanização descontroladas, pelo desenvolvimento de atividades agrícolas predatórias e uso intensivo de insumos químicos modernos (ABAS, 1996).

Problemas de lixões e aterros abandonados, com despejos industriais perigosos, podem representar perigo por muitos anos para o solo, para águas superficiais e subterrâneas, com o descarte de materiais como pilhas e baterias usadas junto com o resíduo sólido comum devido ao desconhecimento dos riscos que essa ação representa à saúde humana e ao ambiente ou mesmo por carência de outra alternativa de descarte. Esses produtos contêm metais pesados como mercúrio, chumbo, cádmio, níquel, entre outros, potencialmente perigosos à saúde (REIDLER, 2002).

Para o monitoramento ambiental são sempre desejáveis novas metodologias analíticas que permitam obter limites de detecção cada vez menores. A Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF, *Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence*) é uma técnica analítica que se desenvolveu bastante nos últimos anos. Ela é destinada, principalmente, à análise de elementos traços presentes em amostras aquosas em concentrações na faixa de partes por bilhão ou  $\text{ng.mL}^{-1}$ ; pode ser utilizada para amostras sólidas, mas neste caso, requer procedimentos de digestão química.

A Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF, *Total Reflection X-Ray Fluorescence*) é uma técnica analítica de grande sensibilidade, isto é interessante para o monitoramento ambiental, pois a presença de elementos em baixas concentrações, no solo ou água subterrânea, que não seja de origem natural para determinada região pode ser investigada a tempo de se adotar medidas de caráter preventivo.

Essa metodologia analítica surgiu a partir do desenvolvimento da Fluorescência de Raios X (XRF, *X-Ray Fluorescence*). Foi Röntgen, em 1895, quem detectou uma radiação desconhecida que ele chamou de raios X. Em 1913, Moseley relacionou os comprimentos de onda dos raios X característicos com os números atômicos dos elementos. Já em meados de 1940, surgiu o primeiro espectrômetro de raios X; a partir de então, a XRF se desenvolveu como um poderoso método analítico (KLOCKENKÄMPER, 1997). Seguiu-se a utilização da Fluorescência de Raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF, *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*), até 1966.

O desenvolvimento de detectores semicondutores capazes de discriminar raios X de energias próximas levou o surgimento da Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF, *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*), mais prática e menos dispendiosa, permite a determinação da concentração de vários elementos de modo simultâneo, sem a necessidade da destruição da amostra. É utilizada principalmente para amostras sólidas de interesse agroindustrial e ambiental. Para amostras espessas tem a desvantagem de requerer métodos para correção do efeito matriz, como absorção ou reforço (*enhancement*) dos raios X característicos, devido às interações com os elementos que compõem a amostra (SIMABUCO, 1993; SIMABUCO e NASCIMENTO FILHO, 1994).

Uma variante da Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) é a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF), descoberta em 1930, por Compton. Suas primeiras aplicações foram em análise de elementos ultratraços, em soluções aquosas. O método foi descrito primeiramente, por Yoneda e Horiuchi (1971), teve o seu desenvolvimento feito por Ainginger e Wobrauschek (1974). Knoth e Schwenke (1978) desenvolveram o primeiro instrumento compacto que foi utilizado a partir de 1981 para análises.

Uma das vantagens da TXRF em relação a WDXRF e EDXRF é que a técnica não requer métodos para correção do efeito matriz, pois são utilizadas quantidades muito pequenas das amostras (menor que 10  $\mu\text{L}$  para amostras líquidas e menor que 10  $\mu\text{g}$  para amostras sólidas), as quais são depositadas em um suporte, formando um filme fino.

## **2 OBJETIVOS**

- a) Empregar a técnica analítica da Fluorescência de Raios X por Reflexão Total e excitação com Radiação Síncrotron para a análise quantitativa de amostras de águas subterrâneas com a finalidade de verificar a presença de metais pesados. Comparar os resultados obtidos com os valores limites estabelecidos pela Portaria nº. 1469, de 29 de dezembro de 2000, do Ministério da Saúde.
- b) Para os poços de monitoramento dos aterros, realizar comparações dos resultados deste estudo, que utiliza a TXRF, com análises fornecidas pelas empresas responsáveis pelo gerenciamento dos aterros.



### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 A Metodologia Analítica**

A metodologia analítica da TXRF difere da clássica XRF na preparação das amostras, calibração, análise de dados, desempenho na detecção e nos objetos que estão sob investigação (BOUMANS; PRANGE, 1993).

Em contraste com a XRF convencional, onde o ângulo da radiação incidente está em torno de  $45^\circ$ , o ângulo de incidência na TXRF é somente de poucos minutos, assim a radiação é totalmente refletida, neste caso não há interação com o suporte da amostra e ocorre redução dos picos de espalhamento com uma significativa redução da radiação de fundo (PRANGE, 1989).

Para análise de águas por EDXRF são necessários métodos de pré-concentração com agentes quelantes, resinas trocadoras de íons e outros (SIMABUCO; NASCIMENTO FILHO, 1994). Raramente acontece o uso de análises diretas de soluções líquidas na EDXRF porque não é atingida sensibilidade suficiente para permitir determinação direta de elementos nesse tipo de amostra (STAS; AL-MEREY; KARJOU, 2001).

Segundo Wobrauschek e Aiginger (1975) comparada à WDXRF, a EDXRF proporciona a detecção simultânea de diferentes elementos (elementos de número atômico maior que 11) num curto espaço de tempo, mas seu uso é restrito pela baixa

eficiência na detecção, no caso de elementos com energias baixas, e incompleta absorção, no caso de energias altas. Investigando os fundamentos físicos da TXRF, utilizaram o método para melhorar o sinal da radiação de fundo e conseqüentemente, melhorar a sensibilidade. Tem-se a reflexão total quando um feixe de radiação incide em uma amostra com um ângulo menor que o ângulo crítico. No caso do Cu temos um ângulo de 0,004 rad. Como resultado do experimento, onde as amostras foram irradiadas por 120 segundos, foram obtidas concentrações mínimas de 1,1 ppm para Cr e 2,2 ppm para Mn.

Knoth e Schwenke (KNOTH e SCHWENKE 1978, 1980; SCHWENKE e KNOTH, 1982) iniciaram nos anos 70 o desenvolvimento de um sistema de reflexão total compacto, estável e de fácil ajuste, que foi um passo decisivo para a introdução da TXRF na prática analítica. O espectrômetro de fluorescência de raios X por reflexão total destina-se a análise de traços (nível de  $\text{ng.mL}^{-1}$ ), o protótipo compreende um tubo de raios X, com ânodo de Mo, um módulo especial para fluorescência de raios X por reflexão total, um detector comercial de Si(Li) e um analisador de altura de pulso. O material da amostra na forma de uma solução aquosa, orgânica ou emulsão, em volume de 5 a 10  $\mu\text{L}$  é pipetado na superfície do vidro de quartzo e colocado para secar como filme fino, com um diâmetro máximo de 8mm. Curvas de calibração para os elementos detectáveis foram normalizadas com o elemento cobalto e foi observado que a eficiência de detecção relativa é uma função do número atômico e praticamente independe da matriz. Os limites de detecção para as soluções com baixo efeito matriz, estão próximos ou abaixo de 1 parte por bilhão (ppb) para a maioria dos elementos de interesse como Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr.

A partir do uso de filmes finos para análise, o efeito matriz, que normalmente traz problemas na XRF, não ocorre na TXRF (BOUMANS; KLOCKENKÄMPER, 1989).

Utilizar a técnica do filme fino permite utilizar um tratamento matemático simples para a análise quantitativa, quando é adicionado um padrão interno; as amostras são analisadas sem nenhuma preparação sofisticada. O uso da polarização linear dos raios

X para a excitação, na geometria de reflexão total, reduz a radiação de fundo, reduzindo conseqüentemente os limites de detecção (WOBRAUSCHEK; KREGSAMER, 1989).

De acordo com Klockenkämper e von Bohlen (1989), para a análise quantitativa nos métodos espectrométricos é necessário estabelecer uma curva de calibração, porque são métodos relativos. Os métodos de calibração determinam o procedimento analítico, sua aplicabilidade, precisão e custo. Por TXRF, calcularam a espessura crítica que assegura a ausência do efeito matriz para os seguintes tipos de amostras:

- amostra de tecido biológico - espessura de 4  $\mu\text{m}$ ,
- amostra de poeira mineral - espessura de 50 nm,
- amostra de elementos na forma de metal - espessura 2 nm.

Posteriormente, calcularam as diferentes sensibilidades dos vários elementos usando os fundamentos teóricos da TXRF e compararam os resultados teóricos com os obtidos experimentalmente. O resultado foi a confirmação da ausência do efeito matriz se as amostras forem realmente filmes finos.

Para amostras sólidas são aplicados procedimentos de digestão química comuns em espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectrometria de emissão atômica induzida por plasma (ICP-AES), necessitando de quantidades da ordem de miligramas para a digestão (KOOPMANN; PRANGE, 1991).

Os limites de detecção dependem dos picos da radiação de fundo; para a técnica de TXRF, em geral, eles são menores que aqueles da EDXRF. Na TXRF os limites estão na faixa de 5 a 100 pg, levando-se em conta o uso freqüente de amostras com volume em torno de 50  $\mu\text{L}$ , os limites de detecção para soluções estão abaixo de  $\text{ng.mL}^{-1}$  (HOFFMANN et al., 1989).

Os suportes para as amostras são discos com diâmetro de 30 mm e espessura de 2 ou 3 mm, mas suportes retangulares também são disponíveis. Muitos materiais são utilizados como suportes, especialmente o vidro de quartzo (Suprasil) e lucite

(Perpex) (SCHMITT; HOFFMANN; LIESER, 1987). Os suportes devem ser livres de impurezas, quimicamente inertes, não devem produzir pico fluorescente na região do espectro considerado e, devem refletir totalmente os raios incidentes.

O suporte é uma das partes mais importantes da instrumentação da TXRF porque possui duas funções: atua como um refletivo e um suporte para a amostra. Quartzo e perpex são os mais apropriados para suporte no que diz respeito à pureza e baixo espectro da radiação de fundo (PRANGE; KRAMER; REUS, 1993).

Vários autores comparam a TXRF com outras metodologias analíticas; em águas residuárias, os limites de detecção para a TXRF foram considerados aceitáveis como uma técnica requerida para análises de elementos traços e melhores do que os obtidos por ICP (MUKHTAR et al., 1991).

Tölg e Klockenkämper (1993), comparam a TXRF com outros métodos e colocam a mesma como um método universal e econômico para determinar, de modo simultâneo, elementos de número atômico maior que 11 e para níveis abaixo de ppb. Um método não destrutivo, é especialmente indicado para camadas finas de poucos nanômetros; seu campo de aplicação é das análises traços de soluções e líquidos. O efeito matriz é ausente pelo uso de pequenas quantidades de amostra (da ordem de  $\mu\text{L}$ ); de rápida operação, fácil calibração, necessita de um elemento padrão para ser adicionado na amostra como padrão interno. A TXRF pode ser recomendada para um grande número de análises, porém existem limitações que devem ser consideradas para a escolha do método apropriado. Comparada à outros métodos de análise em determinadas aplicações, a TXRF pode não atingir bons limites de detecção, no entanto, outros métodos não conseguem competir com a TXRF no que se refere à rapidez de operação.

A figura 3.1 mostra uma comparação dos limites de detecção relativos de diferentes métodos de espectroscopia atômica aplicados em análises de elementos traços de soluções aquosas.

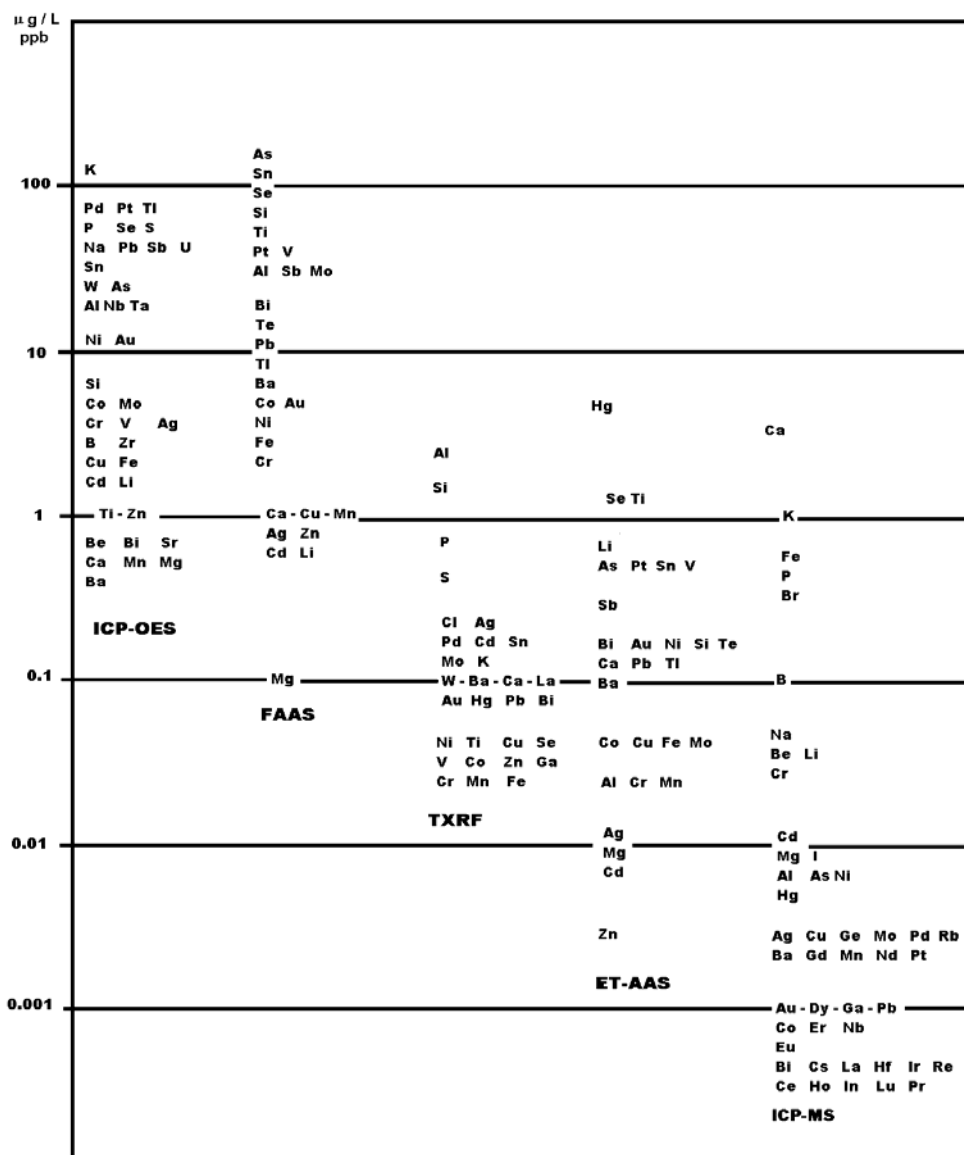


Figura 3.1 – Limites de detecção relativa de diferentes métodos para vários elementos. ICP-OES = espectrometria de emissão óptica induzida por plasma, FAAS = espectrometria de absorção atômica por chama, TXRF = fluorescência de raios-X por reflexão total, ETAAS = espectrometria de absorção atômica eletrotérmica, ICP-MS = espectrometria de massa induzida por plasma (TÖLG; KLOCKENKÄMPER, 1993).

Como pode ser visto na figura 3.1 a espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ETAAS) apresenta limites de detecção comparáveis aos da TXRF; no entanto, é possível detectar um elemento, enquanto na TXRF é possível detectar vários elementos simultaneamente. Para a TXRF e ETAAS, um volume de 50 µL de amostra para análises são suficientes, enquanto que para os outros métodos são necessárias quantidades da ordem de mL de amostras. A espectrometria de massa induzida por plasma (ICP-MS) possui poder de detecção superior à TXRF, mas é também o método de maior custo, além de frequentemente apresentar efeito matriz. Portanto, a TXRF compete com estes métodos nos campos da micro-análise e análise-traço.

Na tabela 3.1 encontram-se os limites de detecção de um método espectrométrico muito utilizado – espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), conforme a *American Public Health Association (APHA) – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* e os limites de detecção pelo método da TXRF (MATSUMOTO, 2001).

Tabela 3.1 – Limites de detecção da FAAS e TXRF. Para a maioria dos elementos, os valores obtidos para a TXRF são menores do que os da FAAS.

| Elemento | LDI* - FAAS( $\text{ng.mL}^{-1}$ ) | LD – TXRF ( $\text{ng.mL}^{-1}$ ) |
|----------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Al       | 100                                | 63,7                              |
| Si       | 300                                | 48,8                              |
| K        | 5                                  | 5,2                               |
| Ca       | 3                                  | 2,7                               |
| Ti       | 300                                | 1,6                               |
| V        | 200                                | 1,2                               |
| Cr       | 20                                 | 0,9                               |
| Mn       | 10                                 | 0,8                               |
| Fe       | 20                                 | 0,7                               |
| Co       | 30                                 | 0,6                               |
| Ni       | 20                                 | 0,6                               |
| Cu       | 10                                 | 0,6                               |
| Zn       | 5                                  | 0,6                               |
| Sr       | 30                                 | 2,2                               |
| Mo       | 100                                | 26,1                              |
| Cd       | 2                                  | 8,0                               |
| Pb       | 50                                 | 1,3                               |

LDI\* - Limite de detecção do instrumento.

Para análise de ultra-traços de água e ácidos, como ácido fluorídrico (HF), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) ou ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o método da TXRF pode ser aplicado diretamente (PRANGE; KRAMER; REUS, 1991).

Segundo Stossel e Prange (1985), a TXRF é especialmente conveniente para análises de ultra-traços de água pura, como água de chuva e água potável. Eles utilizaram um amostrador automático que abria somente nos períodos de chuva e assim era possível coletar água sem problemas de contaminação. Os limites de detecção obtidos foram de 5 a 20  $\text{pg.mL}^{-1}$  para 20 elementos.

A determinação de elementos traços em vários estágios do ciclo da água aplicando a TXRF foi feita por Prange et al. (1987). Foram analisadas várias amostras utilizando para a preparação das mesmas: digestão sob pressão com ácidos nítrico e fluorídrico, digestão sob pressão, digestão com ácidos (nítrico, clorídrico e fluorídrico), adsorção. As concentrações obtidas foram:

- sedimentos, 30 mg/kg (26 elementos detectados),
- água do mar, 3-20 ng/kg (12 elementos detectados),
- mexilhão, 0,1-1 mg/kg (17 elementos detectados),
- nódulos de manganês e crosta, 15-300 mg/kg (15 elementos detectados),
- material em suspensão, 3-25 mg/kg (20 elementos detectados),
- água de rio (medida direta), 1000 a 3000 mg/kg (13 elementos detectados),
- material particulado, 2-300 pg/m<sup>3</sup> (12 elementos detectados),
- água de chuva (medida direta), 100-1000 ng/kg (10 elementos detectados).

Streli, Aiginger e Wobrauschek (1989), citam as possibilidades de realizar medições através da TXRF para elementos de baixo número atômico (Z) como C, N, O, F, e de atingir limites de detecção na faixa de nanogramas (estes elementos emitem radiação característica de energia muito baixa, menor que 1,5 keV, também a intensidade fluorescente emitida é baixa se comparada com elementos de médio número atômico). Os mesmos autores, em 1993, apresentam um novo espectrômetro de TXRF especialmente para a determinação desses elementos, projetado e construído para otimizar a geometria de excitação e detecção; um novo detector de Ge hiperpuro, disponível comercialmente, ofereceu alta eficiência para baixa energia da radiação fluorescente utilizada; na excitação foi testado tubo de raios X com ânodo de Cu. Os limites de detecção atingiram a faixa de nanogramas para carbono e oxigênio.

Os parâmetros variáveis da excitação como distribuição do espectro, intensidade, brilho, polarização e o fenômeno da reflexão total melhoraram os limites de detecção na XRF, por isso Wobrauschek et al. (1993) fazem uma descrição das possibilidades de arranjo de geometria definida pela posição do raio-refletor-detector; várias combinações são feitas para a modificação do espectro. Os limites de detecção obtidos para elementos raros foram em torno de 0,3 ng, para elementos de número atômico médio na ordem de pg e, otimizando as condições com ânodo de Cu, foram alcançados 170 fg para manganês, correspondendo a concentrações em nível de pg.g<sup>-1</sup> (ppt).

Uma parte importante do método analítico é a calibração inicial do experimento para depois converter as intensidades fluorescentes nas concentrações dos elementos. Se este passo consome muito tempo isso influenciará no custo (LADISICH; RIEDER; WOBRAUSCHEK, 1994).

Um procedimento simples para calibração, através da TXRF, possibilita aplicação da excitação monoenergética, com isso a análise quantitativa pode ser simplificada desde que os parâmetros fundamentais tabelados possam ser usados para calcular a sensibilidade elementar. Neste caso, não são mais necessários padrões multielementares para fazer curvas de calibração.

A TXRF também foi utilizada para a determinação de traços de metais no Mar do Norte (FREIMANN e SCHIDT, 1989; HAARICH et al., 1993) e em águas profundas do Oceano Atlântico (SCHMIDT; GERWINSKI; RADKE, 1993); elementos como manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, chumbo e selênio foram analisados.

Para águas de rio, onde ações antropogênicas mais efetivas causam sérios problemas, Prange, Bøddeker e Kramer (1993) determinaram mais de 15 elementos separando as amostras de regiões com interferência de água salgada e regiões com água doce. No caso das amostras contendo somente água doce foi adicionado padrão interno, Sc ou Co, com concentração 50-100  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , que foi acrescentado à 20 mL da amostra. Depois da mistura, uma alíquota de 10-25  $\mu\text{L}$  foi transferida para o suporte e colocada para secagem à vácuo. Foram determinados elementos como S, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr e Ba. Para amostras contendo salinidade, a detecção do método é afetada, portanto é necessário separar os elementos de interesse através de técnicas confiáveis; e para água natural, contendo alta quantidade de matéria orgânica, é importante realizar primeiramente a digestão e posteriormente, utilizar técnicas como complexação com dietil ditiocarbamato de sódio (NaDDTC), adsorção cromatográfica e eluição com solventes orgânicos. Desta maneira foram determinados elementos como V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb e U.

A figura 3.2 mostra um espectro de raios X para amostra de água pluvial.

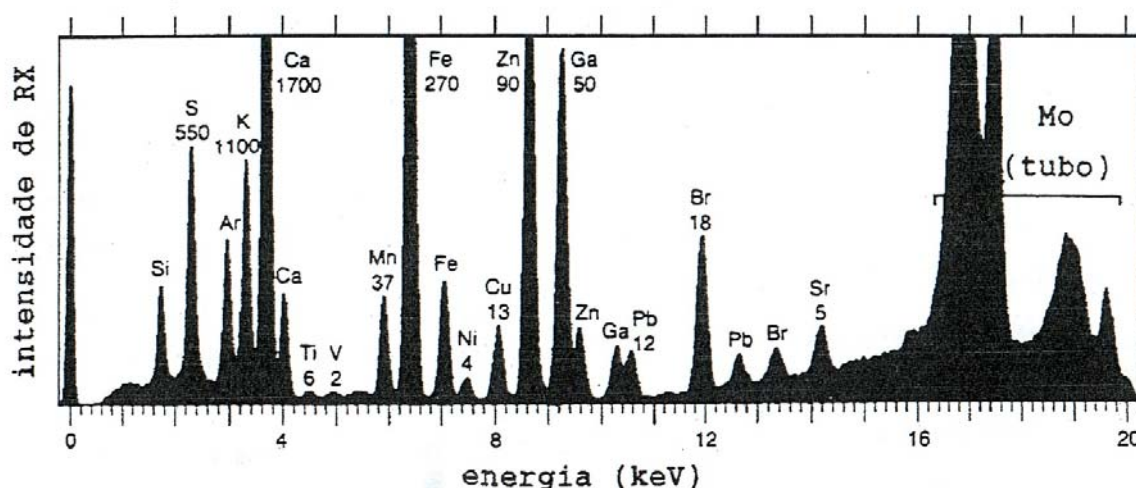


Figura 3.2 – Espectro de raios X de uma amostra de água pluvial empregando a TXRF. As concentrações estão em  $\text{ng.mL}^{-1}$ , indicadas sob o símbolo do elemento. O pico do Ga ocorre por ele ser padrão interno, o do Si devido ao suporte e do Ar devido ao ar (PRANGE, 1989).

Pepelnik et al. (1993) realizaram análises multielementares em água de chuva e material particulado. As análises foram feitas em TXRF com o espectrômetro “Extra II”. Ele é equipado com detector de Si(Li) e com dois tubos para a excitação (Mo e W) operando com 50 kV e 38 mA. As medidas foram tomadas com tempo de 3000-4000 segundos, com tubo de Mo, e 5000-7000 segundos, com tubo de W para a excitação. Para água de chuva foram determinados elementos como S (0,5-5 ppm), Ca (0,1-1 ppm), K(20-400 ppm) medidos diretamente. Os elementos traços como V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Ba e Pb foram determinados usando tubo de Mo para excitação; Mo, Cd, Sn e Sb, foram determinados com ânodo de W. Para as amostras de aerossol de 20-25 elementos foram detectados.

Klockenkämper e von Bohlen (1996) confirmaram a efetividade do método em suas análises com amostras de água de chuva, poeira do ar, tecidos orgânicos (fígado, rim, pulmão), materiais de plantas e vegetais comestíveis. Vários elementos (20-25),

com números atômicos maiores que 11, foram detectados simultaneamente, salientando a simplicidade, a rapidez, o custo de operação e a confiança na análise quantitativa adicionando o padrão interno.

Injuk e Grieken (1995) investigaram o uso do método em análise de aerossóis. As vantagens do método para a rotina de análises de aerossol atmosférico coletados diretamente sobre o refletor de TXRF foram eficiência, rapidez e baixo custo. A maioria dos elementos detectáveis exibiram limites de detecção abaixo de  $1 \text{ ng.m}^{-3}$ . Foi utilizado um tubo de raios X de Mo e um detector de Si(Li); as amostras foram irradiadas por 500 s à 40 kV e 20 mA e analisadas através do programa QXAS (*Quantitative X-ray Analysis System*).

Markowicz et al. (1996) aplicaram a técnica da XRF para amostras ambientais de natureza diferentes: particulado atmosférico, água e sedimentos. Para as amostras de água foram feitas análises por TXRF. Um teste de controle de qualidade foi feito para a TXRF com uma amostra artificial preparada com soluções padrões de composição elementar conhecida, acrescida de APDC (ditiocarbamato de pirrolidina de amônio). Os resultados confirmaram a precisão satisfatória da TXRF para análise de elementos traços de amostras de água.

TXRF e pré-concentração química em análises de traços de cobre, mercúrio e chumbo em amostras de água potável (mineral e de torneira) são procedimentos apresentados por Holynska, Ostachowicz e Wegrzynek (1996). Os elementos sob investigação foram pré-concentrados por complexação por mistura de uma solução aquosa de NaDDTC e APDC na proporção de 1:1. Os limites mínimos de detecção para a determinação desses elementos em água mineral e água de torneira estão em torno de  $1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  (Cu),  $0,5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  (Hg) e  $0,5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  (Pb).

A determinação de elementos traços em amostras de água natural através da fluorescência de raios X com radiação síncrotron (SR-XRF) foi realizada na região de Campinas. As amostras foram coletadas nos rios Atibaia e Capivari e também no

ribeirão Pinheiros. Elementos como Ti, Cr, Fe, Ni, Cu e Zn foram detectados com concentrações na faixa de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (ppb). (SIMABUCO; MATSUMOTO; NASCIMENTO FILHO, 1999a).

Simabuco e Matsumoto (1999b) também aplicaram a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF) para determinar concentrações elementares em amostras de água de chuva coletadas em quatro locais situados na cidade de Campinas. Para a detecção foi empregado um detector de Ge hiperpuro com resolução de 140 eV à 5,9 KeV (linha  $k\alpha$  do Mn), enquanto para excitação, foi empregado um feixe branco de radiação síncrotron. As amostras foram preparadas usando o Ga como padrão interno e, os limites de detecção alcançados são da ordem de  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Matsumoto (2001) fez um estudo sobre a contaminação ambiental atmosférica e de águas superficiais. Foi utilizada a técnica da fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF), com tubo de raios X, para análise de água de rio e reflexão total (SR-TXRF) com radiação síncrotron, para análise de água pluvial e material particulado atmosférico. Na análise de água pluvial foram detectados 27 elementos com concentrações médias variando entre 3 a 2000  $\text{ng.mL}^{-1}$ .

Amostras de água mineral encontradas em supermercados do Rio de Janeiro foram analisadas por Costa et al. (2003); as medidas foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP, utilizando a SR-TXRF. Foi possível determinar as concentrações dos seguintes elementos: Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ge, Rb, Sr, Ba e Pb. Os valores das concentrações obtidas foram comparados com os limites estabelecidos pela legislação brasileira.

A TXRF demonstra ser uma boa ferramenta para nanoanálises em três casos: ultramicro análises, para amostras minúsculas em quantidades abaixo de  $\mu\text{g}$ ; para pequenas impurezas com concentrações abaixo de  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ,  $\text{ng.mL}^{-1}$  e até mais baixas; para superfícies e camadas finas com espessuras de  $\mu\text{m}$  a  $\text{nm}$ . A radiação síncrotron

proporciona um brilho excepcional, polarização linear e colimação natural, e portanto, sua combinação com a TXRF é perfeita. Progressos significantes estão sendo feitos para o desenvolvimento da TXRF, dentre os quais podemos destacar: a utilização da radiação síncrotron, seu alto brilho e polarização permitem melhorar o espectro da radiação de fundo; as modificações na instrumentação para a determinação de elementos leves como C, N, O, Na, Mg e Al; e o desenvolvimento de novos detectores supercondutores que deverão substituir no futuro os detectores semicondutores convencionais (KLOCKENKÄMPER; VON BOHLEN, 2001).

A radiação síncrotron tem sido aplicada com sucesso para concentrações muito baixas de impurezas sobre superfícies de Si. Ela também auxilia na detecção de elementos leves, como o Al, eliminando a intensa fluorescência da linha  $K\alpha$  do Si e melhorando a sensibilidade na detecção do Al (BAUR et al., 2001).

Na 8ª Conferência sobre Fluorescência de Raios X por Reflexão Total, realizada em Viena, Áustria, foram apresentados vários trabalhos que mostram o aumento da importância da SR-TXRF (STRELI; WOBRAUSCHEK, 2001).

Klockenkämper (1997), destaca a grande variedade de aplicações da TXRF, tais como: líquidos (diversos tipos de amostras de água, ácidos, bases, solventes, óleos, fluídos corporais); aplicações ambientais (águas, solo, efluentes, ar, vegetais, alimentos) e aplicações médicas (sangue, tecidos humanos).

A técnica analítica da fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) é relativamente recente em relação a outras metodologias analíticas, no entanto, tem se desenvolvido nos últimos anos e hoje a TXRF é aplicada principalmente na análise de elementos traços na faixa de ppb, em amostras líquidas de pequeno volume (da ordem de microlitros), em pesquisas ligadas ao monitoramento ambiental, oceanografia, biologia, medicina, indústria, mineralogia, ou seja, tem aplicação em várias áreas (SIMABUCO, 2000b).

Resumidamente, a posição importante da TXRF dentro do desenvolvimento da espectroscopia atômica se deve às suas vantagens, as quais são: é um método econômico para determinação simultânea de elementos com número atômico maior que 11 e para níveis abaixo de ppb; é também uma ferramenta microanalítica para análise de pequenas quantidades de amostras colocadas em suportes e para estudos de contaminação de superfícies de amostras polidas; técnica rápida e de facilidade na análise, além disso, não requer métodos para correção do efeito matriz, como absorção e reforço, comuns na fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e fluorescência de raios X por comprimento de onda (WDXRF), porque são utilizadas massas muito pequenas de amostras ( $<10\ \mu\text{g}$ ) formando um filme fino (MATSUMOTO, 2001).

### **3.2 A região metropolitana de Campinas**

A região metropolitana de Campinas (RMC) possui em torno de 2,2 milhões de habitantes, situa-se entre os paralelos  $22^{\circ}45'$  S e  $23^{\circ}00'$  S e meridianos  $47^{\circ}00'$  W e  $47^{\circ}15'$  W (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 1974).

Apresenta um alto grau de desenvolvimento industrial. As indústrias se concentram principalmente ao longo da rodovia Anhanguera (SP-330), ocorrendo também nas rodovias Campinas/Monte Mor (SP-101), D. Pedro I (SP-065), Campinas/Mogi-Mirim (SP-340). Somando-se à este complexo viário a rodovia dos Bandeirantes, a linha tronco da FERROBAN e o aeroporto de Viracopos a região concentra uma das redes de infra-estrutura de transportes mais importantes do país, com o maior volume de transporte de carga. Campinas é pólo da região metropolitana com um setor terciário bastante expressivo. De modo geral, o clima é do tipo quente, temperado e chuvoso; o inverno é seco e frio; a temperatura média anual é de  $20,6^{\circ}$ . O período chuvoso ocorre entre os meses de outubro a março, e o de estiagem, entre

abril e setembro. Os índices de precipitação pluviométrica variam, em média, entre 1.200 e 1.800 mm anuais (CBH-PCJ, 1999).

A geologia da região administrativa de Campinas é composta por rochas do Embasamento Cristalino (predominam granitos e gnaisses) e por rochas sedimentares da Bacia do Paraná (onde se encontram arenitos, argilito, siltitos, quartzito, diabásios). Aflora em grande extensão o grupo Tubarão, que está assentado discordante sobre o embasamento cristalino, e é subdividido em grupo Itararé e formação Tatuí (DAEE, 1981).

Distinguem-se dois grandes sistemas aquíferos regionais: o Sistema Aquífero Tubarão, representado pelos sedimentos permo-carbonífero do Subgrupo Itararé; o Sistema Aquífero Cristalino, composto por rochas ígneas e metamórficas de natureza granítica e gnáissica (YOSHINAGA; SILVA, 1997).

A região metropolitana de Campinas foi identificada como uma área crítica e suscetível a cargas poluidoras devido ao grande desenvolvimento industrial e crescimento populacional da região, o que acarretou uma crescente demanda de água para abastecimento e a poluição dos mananciais superficiais, conseqüentemente houve um aumento na utilização do recurso hídrico subterrâneo. A porção oriental da região, que é constituída por rochas pré-cambrianas (aquífero fraturado), foi foco de um estudo para mapeamento da vulnerabilidade e risco de poluição das águas subterrâneas devido aos aquíferos fraturados apresentarem grande complexidade de circulação da água subterrânea (INSTITUTO GEOLÓGICO; SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE; UNIVERSITY OF SHEFFIELD, 2003). Por este motivo é necessário que haja maior controle e proteção dos mananciais subterrâneos, pois todos os aquíferos são vulneráveis a poluentes persistentes derivados de uma atividade contaminante de longo prazo (FOSTER, 1993).

### **3.3 Presença de Metais em Águas Subterrâneas**

Apesar de serem tóxicos em elevadas concentrações, os metais pesados são necessários aos microorganismos e à vida; essa questão é meramente quantitativa, o importante é conhecer o limite em que o metal passa de essencial à tóxico, o que é difícil. Alguns são importantes à nutrição de animais e vegetais, denominando-se micronutrientes e são comuns nos solos férteis, apresentando-se na natureza em concentrações na ordem de ppm (BAGANHA, 1996).

O solo atua como meio filtrante, portanto os perfis naturais do solo atenuam ativamente muitos dos poluentes da água, imobilizando grande parte das impurezas que nele são depositadas, porém esta capacidade é limitada devido às alterações que podem ocorrer no solo causadas pelo efeito cumulativo de poluentes. Nem todos os perfis de solos, assim como as condições hidrogeológicas são igualmente efetivas para atenuar os poluentes (CETESB, 2001a).

Segundo Yoshinaga (1993), o fluxo da água através dos diversos substratos depende das características do solo. Na zona saturada onde se encontra a água subterrânea, todos os poros, fraturas ou espaços vazios estão preenchidos por água, então a mobilidade, o fluxo da água resulta na mistura, diluição dos poluentes persistentes e móveis que se encontram no solo que poderão afetar as águas subterrâneas.

Mais suscetível a problemas de poluição são os aquíferos não confinados ou freáticos, principalmente em locais onde a zona não fraturada é delgada e o lençol freático pouco profundo (INSTITUTO GEOLÓGICO, 1993).

O fenômeno de transporte de soluto através de águas subterrâneas depende de vários fatores como a complicada estrutura hidrogeológica dos aquíferos, a não uniformidade e instabilidade do fluxo, as interações físico-químicas entre solo e água e

o mecanismo da dispersão do soluto. É um estudo que esbarra em várias dificuldades porque são necessárias perfurações de poços para a realização de medições e monitoramento, o que torna o estudo oneroso; além do fato de que a dispersão de solutos é um processo muito lento o que demanda muitos anos de estudo e pesquisa (CUSTODIO; GURGUI; FERREIRA, 1988).

No fluxo das águas subterrâneas os vários elementos podem alterar sua concentração ou sofrer uma transformação química, dependendo das características dos agentes poluidores e das propriedades do meio poroso (solo e rocha).

A química ambiental dos metais pesados geralmente é complexa e quando estes são despejados na superfície do solo, e nele se infiltram, alguns fenômenos físico-químicos interagem e governam a mobilidade dos metais dentro do solo e aquíferos. São eles: solubilidades, complexação inorgânica e orgânica, troca de íons na argila, adsorção por óxidos, e adsorção de materiais orgânicos. Cada um dos metais é afetado por um processo particular ou ação combinada em diferentes proporções. Os metais pesados perigosos (cádmio, cromo, chumbo) tendem a ser imobilizados por precipitação ou outros processos em muitos dos aquíferos, mas migram significativamente em sistemas de águas subterrâneas com baixo pH ou Eh (potencial de oxidação e redução) (INSTITUTO GEOLÓGICO, 1993).

A presença de alguns metais na água, mesmo em nível de vestígios, pode constituir danos de poluição nas águas de abastecimento e danos à saúde, pois existem os elementos tóxicos e aqueles que têm efeito cumulativo.

Na tabela 3.2 se encontra uma relação dos principais problemas causados por metais na saúde humana.

Tabela 3.2 – Anomalias causadas por metais na saúde humana.

| Elemento          | Efeitos causados à saúde humana                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Alumínio          | A principal via de exposição é pela ingestão de alimentos e água. A osteomalacia é observada em humanos expostos ao alumínio. Há considerável evidência que o alumínio é neurotóxico. O acúmulo de alumínio no homem tem sido associado ao aumento de casos de demência senil do tipo Alzheimer.                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Arsênio           | Intoxicação crônica resulta em distúrbios neurológicos, fraqueza muscular, perda de apetite, náuseas, hiperpigmentação e queratoses. Exposição ocupacional são reportados em fundições, onde o alto nível de arsênio inorgânico encontrado no ar, pode provocar lesões nas membranas mucosas do sistema respiratório, incluindo perfurações do septo nasal. Há suspeitas de ser carcinogênico.                                                                                                                                                                |
| Bário             | O bário é acumulado por organismos, passado através da cadeia alimentar, mas não é concentrado. A principal via de exposição humana é a ingestão de água e alimentos. Exposição aguda resulta em náuseas, vômitos e diarreias, seguido por estimulação muscular. Podem ocorrer gastroenterites, perda de reflexos e paralisia muscular. Foi diagnosticado em trabalhadores e residentes nas proximidades de um aterro contendo bário, um aumento de distúrbios respiratórios, gastrointestinais e problemas com pele. Não há evidências de carcinogenicidade. |
| Cádmio            | Exposição aguda por inalação de óxido de cádmio resulta em pneumotites agudas com edema pulmonar, podendo ser letal, e por ingestão de sais de cádmio solúvel causa gastroenterites agudas. Também pode provocar náuseas, vômitos, salivação e cãibra. Casos severos podem mostrar injúrias no fígado, convulsões, choques, problemas renais e depressões cardiopulmonares podendo levar a morte. Não há uma firme conclusão sobre efeito carcinogênico.                                                                                                      |
| Chumbo Inorgânico | Os efeitos crônicos produzem sintomas de perda de apetite, constipação, anemia, fraqueza, cólicas e dores musculares e nas juntas, hipertensão, disfunção renal, mal formações congênitas, diminuição da quantidade de espermatozoides e danos ao sistema nervoso central e periférico afetando principalmente a camada de mielina das fibras motoras. Não há indícios de carcinogenicidade.                                                                                                                                                                  |

Continuação da Tabela 3.2

|          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cobalto  | Exposição aguda pode levar a depressão da absorção de iodo, anorexia, náuseas, vômitos e diarreia. Sintomas neurotoxicológicos incluem dor de cabeça e mudanças nos reflexos. Exposição crônica podem provocar a completa perda do olfato, problemas gastrointestinais, dilatação do coração, trombose secundária, aumento dos eritrócitos no sangue, e diminuição de absorção de iodo pela tireóide. Não existe nenhuma evidência de carcinogenicidade ao ser humano.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Cobre    | Existem poucos casos reportados para efeitos agudos. O principal sintoma após a ingestão é a queimação epigástrica, náuseas, vômitos e diarreia. Podem ocorrer lesões no trato gastrointestinal e indução de anemia hemolítica. A inalação de cobre produz sintomas similares a silicose e dermatites de contato. Efeito crônico é raramente reportado, exceto para portadores do Mal de Wilson, doença congênita que provoca acúmulo de cobre no fígado, cérebro e rim resultando em anemia hemolítica, anormalidades neurológicas e córnea opaca.                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Cromo    | A principal via de exposição da população em geral é a ingestão de alimentos e água, enquanto na exposição ocupacional é a inalação, também podendo ocorrer dermatites por contato dermal. Os compostos de Cr6+ são mais tóxicos aos humanos do que o Cr3+. A exposição aguda ao Cr6+ produz náuseas, diarreias, danos no fígado e rim, hemorragias internas, dermatites e problemas respiratórios, enquanto que a exposição aguda ao Cr3+ raramente reflete em efeitos tóxicos. Exposição crônica geralmente estão associadas com alergias. Envenenamento por ingestão de cromo pode provocar necrose no fígado e rim. No caso de inalação (exposição ocupacional) pode provocar irritações do trato respiratório, ulceração ou perfurações no septo nasal. Também tem sido reportado, bronquite, rinite e pneumonia. |
| Manganês | A principal via de exposição humana é a inalação. A suscetibilidade individual aos efeitos tóxicos pela exposição ao manganês é bastante variável. A concentração mínima que produz efeitos adversos está entre 2 e 5 mg/m <sup>3</sup> . A inalação de grandes doses resulta em necroses pulmonares localizadas. Efeitos crônicos são observados em trabalhadores de mineração e processamento de minério de manganês, fundição e indústrias de bateria tipo “célula-seca” e soldas. O distúrbio é caracterizado por manifestações psicológicas e neurológicas. Sua ação no sistema nervoso central, afeta a função neurotransmissora, inicialmente provocando apatia, insônia, alucinações e anorexia, chegando com a continuidade da exposição a provocar rigidez muscular e tremores.                              |

### Continuação da Tabela 3.2

|                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Mercúrio Inorgânico | Nos seres humanos uma das principais vias de exposição é a ingestão de alimentos como os peixes. O efeito agudo geralmente é caracterizado por faringite, dores abdominais, náuseas, vômitos e diarreias sanguinolentas. Nefrites e hepatites podem ocorrer seguido de morte por lesões intestinais e renais. A dose letal varia de 29 a 50 mg/kg peso corpóreo. A exposição crônica pode provocar o Mal de Minamata. Em casos severos o cérebro torna-se atrófico com necrose de neurônios. Exposição ocupacional ao mercúrio metálico tem sido associada com o desenvolvimento de proteinúria. Mercúrio inorgânico é geralmente considerado não carcinogênico.                                                                      |
| Níquel              | A inalação é uma via importante de exposição ao níquel e seus sais em relação a riscos à saúde humana. A via gastrointestinal é de menor importância. O níquel está normalmente presente em tecidos humanos e sob condições de alta exposição, esses níveis podem crescer significativamente. A ocorrência de toxicidade aguda é rara. Exposição crônica pode provocar irritação de pele e olhos. Dermatites são um resultado comum à sua exposição, principalmente para mulheres. Rinite, sinusite, perfurações no septo nasal e asma têm sido reportados em exposição ocupacional de trabalhadores de refinaria e siderúrgicas. Há falta de evidência de carcinogenicidade através da inalação de metal níquel presente em poeiras. |
| Selênio             | A principal via de exposição humana não ocupacional é através dos alimentos. Os sinais de toxicidade mais marcantes documentados são a queda de cabelos e problemas nas unhas. Enfraquecimento de dentes também tem sido associado ao excesso de selênio na dieta. Exposição industrial frequentemente resulta em respostas alérgicas e/ou de irritação, primeiramente nas mucosas e olhos. Efeitos crônicos são raros. Não há dados conclusivos sobre a sua carcinogenicidade ao homem.                                                                                                                                                                                                                                              |
| Vanádio             | A principal via de exposição é a ingestão de alimentos. Em exposição ocupacional a principal via é a inalação. Uma vez absorvido ele é concentrado no pulmão e em menor quantidade no intestino e pele. O sistema respiratório pode ser afetado, causando irritações no trato respiratório, tosse, rinites e bronquites crônicas. Há poucos relatos sobre os efeitos do vanádio sobre a pele, embora equizemas podem desenvolver. Há trabalhos relacionando a exposição a poeiras contendo vanádio, com irritações das mucosas, olhos, nariz e garganta. Não há indicação de carcinogenicidade ou mutagenicidade.                                                                                                                     |
| Zinco               | A principal via de exposição humana é a ingestão. A inalação é uma fonte insignificante para exposição não ocupacional. Ingestão superior à 72g de Zn produz sintomas de febre, diarreia, vômitos e outras irritações gastrointestinais. Em exposição ocupacional os trabalhadores podem mostrar distúrbios gastrointestinais e disfunções do fígado. O zinco não é considerado carcinogênico.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |

Fonte: (CETESB, 2001a.)

O solo é naturalmente constituído por componentes minerais e orgânicos, portanto a presença de determinados metais é função do intemperismo e de outras fontes externas naturais como a erupção vulcânica. Como a composição química da água subterrânea é influenciada pelo solo (litologia) pelo qual ela atravessa, muitos dos constituintes inorgânicos podem ser encontrados naturalmente nas águas subterrâneas como o ferro, manganês, cromo e alumínio. Deste modo, é necessário saber quais são os parâmetros químicos de uma formação aquífera que podem ser considerados naturais ou provenientes de fontes antrópicas (REIMANN; CARITAT, 1998; CETESB, 2001a).

Argilas possuem, relativamente, altas concentrações de muitos elementos devido a sua capacidade de absorver metais em forma de íons; rochas betuminosas também contêm altas concentrações de vários metais como Ag, As, Cd, Cu, Pb, Mo, U, V e Zn. Apesar de ocorrer naturalmente a presença de metais pesados em solos, muitos destes elementos podem aparecer devido a ações antropogênicas, como: exploração de jazidas, práticas na agricultura, disposição de resíduos, combustíveis fósseis, indústrias metalúrgicas, indústrias eletrônicas, indústrias químicas, treinamentos militares (ALLOWAY, 1995; MOORE; RAMAMOORTHY, 1984).

### **3.4 Padrões de Potabilidade**

A qualidade da água para o consumo humano é muito importante para a saúde pública. No Brasil, a Portaria nº. 1469 do Ministério da Saúde, de 29 de dezembro de 2000, divulgada pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) estabelece os padrões de potabilidade da água. Para os elementos de interesse deste estudo temos os seguintes valores:

**Tabela 3.3 – Substâncias químicas que representam risco à saúde.**

| Substâncias que representam risco à saúde |                                                    |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Parâmetro                                 | Valor Máximo Permitido - VMP (mg.L <sup>-1</sup> ) |
| Antimônio                                 | 0,005                                              |
| Arsênio                                   | 0,01                                               |
| Bário                                     | 0,7                                                |
| Cádmio                                    | 0,005                                              |
| Chumbo                                    | 0,01                                               |
| Cobre                                     | 2                                                  |
| Cromo                                     | 0,05                                               |
| Mercúrio                                  | 0,001                                              |
| Selênio                                   | 0,01                                               |

**Tabela 3.4 – Substâncias que possuem valor limite para consumo humano.**

| Padrão de aceitação |                                                    |
|---------------------|----------------------------------------------------|
| Parâmetro           | Valor Máximo Permitido – VMP (mg.L <sup>-1</sup> ) |
| Alumínio            | 0,2                                                |
| Ferro               | 0,3                                                |
| Manganês            | 0,1                                                |
| Zinco               | 5                                                  |

Além dos padrões de potabilidade estabelecidos por lei, a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) publicou no Diário Oficial do Estado (DOE), em 26 de outubro de 2001, a Lista de Valores de Referência de Qualidade, Alerta e de Intervenção para Solo e Água Subterrânea, no Estado de São Paulo. Estes são os valores orientadores de qualidade que estão sendo utilizados para ações de prevenção da poluição do solo e da água subterrânea e a gestão das áreas contaminadas (DAEE, 2003).

Tabela 3.5 – Valores orientadores para solos e para águas subterrâneas no Estado de São Paulo (valores referentes aos metais).

| Substância | Valores Orientadores |        |                   |             |            |                                  |
|------------|----------------------|--------|-------------------|-------------|------------|----------------------------------|
|            | Solos (mg/kg )       |        |                   |             |            | Águas Subt.(µg.L <sup>-1</sup> ) |
|            | Referência           | Alerta | Intervenção       |             |            | Intervenção                      |
|            |                      |        | Agrícola<br>APMax | Residencial | Industrial |                                  |
| Alumínio   | —                    | —      | —                 | —           | —          | 200 (2)                          |
| Antimônio  | <0,5                 | 2      | 5                 | 10          | 25         | 5 (1)                            |
| Arsênio    | 3,5                  | 15     | 25                | 50          | 100        | 10 (1)                           |
| Bário      | 75                   | 150    | 300               | 400         | 700        | 700 (1)                          |
| Cádmio     | <0,5                 | 3      | 10                | 15          | 40         | 5 (1)                            |
| Chumbo     | 17                   | 100    | 200               | 350         | 1200       | 10 (1)                           |
| Cobalto    | 13                   | 25     | 40                | 80          | 100        | 30 (5)                           |
| Cobre      | 35                   | 60     | 100               | 500         | 700        | 2000 (1)                         |
| Cromo      | 40                   | 75     | 300               | 700         | 1000       | 50 (1)                           |
| Ferro      | —                    | —      | —                 | —           | —          | 300 (2)                          |
| Manganês   | —                    | —      | —                 | —           | —          | 100 (2)                          |
| Mercurio   | 0,05                 | 0,5    | 2,5               | 5           | 25         | 1 (1)                            |
| Molibdênio | <25                  | 30     | 50                | 100         | 120        | 250 (5)                          |
| Níquel     | 13                   | 30     | 50                | 200         | 300        | 50 (4)                           |
| Prata      | 0,25                 | 2      | 25                | 50          | 100        | 50 (3)                           |
| Selênio    | 0,25                 | 5      | —                 | —           | —          | 10 (1)                           |
| Vanádio    | 275                  | —      | —                 | —           | —          | —                                |
| Zinco      | 60                   | 300    | 500               | 1000        | 1500       | 5000 (2)                         |

1 - Padrão de Potabilidade da Portaria 1.469 do Ministério da Saúde para Substâncias que apresentam risco à saúde

2 - Padrão de Potabilidade da Portaria 1.469 do Ministério da Saúde para aceitação de consumo (critério organoléptico)

3 - Padrão de Potabilidade da Portaria 36 do Ministério da Saúde

4 - Comunidade Econômica Européia

5 - Com base no valor de intervenção para solos no Cenário Agrícola/Área de Proteção Máxima (APMax)  
— não estabelecido.

Fonte: (CETESB, 2001a).

O valor de referência de qualidade indica o limite de qualidade para um solo considerado limpo ou a qualidade natural das águas subterrâneas a ser utilizado em

ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e no controle de áreas contaminadas. O valor de alerta indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos, será utilizado em caráter preventivo e quando excedido no solo, deverá ser exigido o monitoramento das águas subterrâneas, identificando-se e controlando-se as fontes de poluição. O valor de intervenção indica o limite de contaminação do solo e das águas subterrâneas, acima do qual existe risco potencial à saúde humana e será utilizado em caráter corretivo no gerenciamento de áreas contaminadas e quando excedido requer alguma forma de intervenção na área avaliada (CETESB, 2001a).

### **3.5 O Problema dos Resíduos – Aterros**

Os metais contidos no chorume podem causar problemas de saúde pública ao atingirem as águas subterrâneas porque não apresentam cor ou odor, suas presenças passam despercebidas. Os resíduos sólidos urbanos são geralmente fonte de concentrações locais de metais na água subterrânea (BAGANHA, 1996).

De acordo com Gomes (1989), uma das maiores preocupações relacionadas à estocagem de lixo se refere à contaminação dos recursos hídricos, superficiais ou subterrâneos. Em aterros sanitários controlados, a emissão de fluídos poluentes no subsolo é evitada com a utilização de técnicas de impermeabilização e coleta do produto percolado (chorume), ao contrário do que ocorre nos aterros não controlados.

Os resíduos sólidos urbanos são um conglomerado complexo de materiais orgânicos e inorgânicos, com características indesejáveis, contendo elementos tóxicos como metais pesados entre outros. Por este motivo, os aterros não projetados podem impactar o ambiente de várias maneiras (ROUSSEAU et al., 1989).

Os danos ao ambiente são minimizados em aterros controlados, ao contrário dos depósitos de lixo a céu aberto, onde o contato direto com o meio físico pode

contaminá-lo em função das características geológicas locais, atingindo biosfera, hidrosfera e atmosfera (ZUQUETTE; GANDOLFI, 1991).

A Lei Estadual N°. 6134, de 2 de junho de 1988, artigo 5º., dispõe sobre os resíduos em relação às águas subterrâneas:

- Os resíduos líquidos, sólidos ou gasosos, provenientes de atividades agropecuárias, industriais, comerciais ou de qualquer outra natureza, só poderão ser conduzidos ou lançados de forma a não poluírem as águas subterrâneas.

Parágrafo único – A descarga de poluente, tais como águas ou rejeitos industriais, que possam degradar a qualidade da água subterrânea, e o descumprimento das demais determinações desta Lei e regulamentos decorrentes sujeitarão o infrator às penalidades previstas na legislação ambiental, sem prejuízo das sanções penais cabíveis.

### **3.5.1 O Aterro Pirelli**

O Aterro Pirelli localiza-se à Avenida John Boyd Dunlop s/nº, Satélite Íris, município de Campinas. Ele foi utilizado por um período aproximado de dez anos sem nenhum tipo de controle. Seus usuários eram indústrias de diversos setores; o quadro abaixo apresenta um resumo dos resíduos encontrados:

Tabela 3.6 – Resíduos encontrados no Aterro Pirelli.

| Resíduos     | Principais Características                                                                                                                                                                                                        | Principais Contaminantes                                                                 |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Industriais  | Odores de natureza orgânica e inorgânica, plásticos de uso industrial, borracha, pano com óleo resinas, papel, papelão, sacos plásticos, ferro, corantes, madeira, produtos químicos, líquidos, areia de fundição, couro, metais. | Cádmio, cianeto, ferro, fenóis, manganês, óleos, corantes, tintas, sabões, enxofre, etc. |
| Domésticos   | Sacos plásticos, panos, madeira, vidros, frascos, plásticos, metais.                                                                                                                                                              | Matéria orgânica, resíduos sólidos.                                                      |
| Hospitalares | Seringas, agulhas descartáveis, radiografias, embalagem de medicamentos, frascos de soro.                                                                                                                                         | Restos de remédios, frascos de contaminados, materiais sólidos.                          |

Fonte: (CSD – GEOKLOCK, 1994).

O aterro situa-se em área onde afloram arenitos do sub-grupo Itararé (Aqüífero Tubarão), de idade permo-carbonífera, os quais se constituem num aqüífero de baixa produtividade, porém muito utilizado na região. O aqüífero assenta-se diretamente sobre o Embasamento Cristalino pré-cambriano. A espessura total do aqüífero é estimada em 100 m. A profundidade do lençol freático varia entre 0,96 e 18,98 m, inclusive atingindo a base do aterro. O sentido do fluxo das águas subterrâneas é de NW para SE, em direção ao córrego à jusante do aterro, o qual se constitui na área de descarga local das águas subterrâneas.

Foram construídos 13 poços de monitoramento na área do aterro na época do estudo feito pela empresa em 1994; atualmente existem 8 poços de monitoramento.

Os parâmetros químicos detectados acima dos limites recomendáveis foram alcalinidade, bicarbonato, alumínio, bário, cloreto, dureza total, ferro, fluoreto, fosfato,

manganês, níquel, nitrogênio amoniacal, cloreto de metileno e clorofórmio (CSD GEOKLOCK, 1994).

### **3.5.2 O Aterro Sanitário Bandeirantes**

O Aterro Sanitário Bandeirantes localiza-se no Km 26 da Rodovia dos Bandeirantes, na cidade de São Paulo; é controlado pela Secretaria de Serviços e Obras – Limpeza Urbana (LIMPURB).

O Aterro começou suas atividades em 1979 e sua expectativa de vida é de mais quatro anos. Recebe diariamente cerca de 6.500 toneladas de lixo formando grandes montanhas de lixo compactado; possui drenagem subterrânea do chorume produzido e grande geração de gás, que é canalizado e queimado, para não haver acúmulo no subsolo. Possui 13 poços de monitoramento de água subterrânea.

A área do Aterro Pirelli foi utilizada, a partir de 1974, como depósito de resíduos sem controle ou técnicas de aterramento por um período de dez anos, tendo encerrado suas atividades em 1984, quando se procedeu a cobertura dos resíduos com uma camada de argila de espessura aproximada de 0,10 – 0,70m (CSD-GEOKLOCK, 1994). Já o Aterro Bandeirantes iniciou suas atividades com um projeto racional de disposição dos resíduos (LIMPURB, 1990).



## **4 METODOLOGIA**

### **4.1 Fundamento Teórico da TXRF**

Como a técnica analítica da fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) é relativamente recente em relação a outras metodologias analíticas seu fundamento teórico ainda não está suficientemente descrito na literatura. Pode-se encontrar, na literatura nacional, alguns trabalhos que descrevem a TXRF como: NASCIMENTO FILHO et al., 1999a; NASCIMENTO FILHO, 1999b; MATSUMOTO e SIMABUCO, 1999; PARREIRA et al., 1999; PARREIRA, 2000; SIMABUCO e MATSUMOTO, 2000a; SIMABUCO, 2000b; MATSUMOTO, 2001.

Um feixe de radiação monoenergético, ao passar por um meio (ar ou vácuo) e atingir uma superfície plana de um dado material, poderá ocorrer refração (o feixe penetra o material) ou reflexão (o feixe é refletido pela superfície) em um ângulo de emergência igual ao de incidência. A ocorrência de um ou outro processo dependerá da energia da radiação incidente, da densidade eletrônica do material e do ângulo de incidência da radiação. Há um ângulo, denominado ângulo crítico ( $\Phi_{\text{crit}}$ ) (AIGINGER, 1991; PRANGE e SCHWENKE, 1992), no qual a radiação não é refratada e tampouco refletida, permanecendo no plano da interface. Este ângulo crítico (em minutos) pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\phi_{crit} = \frac{99,1}{E} \left( \frac{\rho Z}{A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

onde: E = energia da radiação incidente (em keV)

$\rho$  = densidade do material (em g/cm<sup>3</sup>)

Z = número de elétrons em um átomo ou molécula

A = átomo-grama ou molécula-grama do material (g/mol)

Portanto, se um feixe de radiação monoenergético incidir em uma superfície com ângulo maior que o crítico, ocorrerá refração, e se for menor, ocorrerá reflexão.

Na figura 4.1 é possível ver uma representação esquemática da refração e reflexão de um feixe policromático, contendo radiações com energia desde zero até um valor máximo,  $E_{m\acute{a}x}$ . Se estas radiações incidirem sobre um material com um ângulo crítico ( $\Phi_{crit}$ ), as radiações de energia  $E_{crit}$  (dada pelo inverso da equação 4.1), terão o sentido da interface, enquanto que as radiações de energia entre zero até este valor crítico sofrerão reflexão, e as de energia entre o valor crítico e o valor máximo sofrerão a refração.

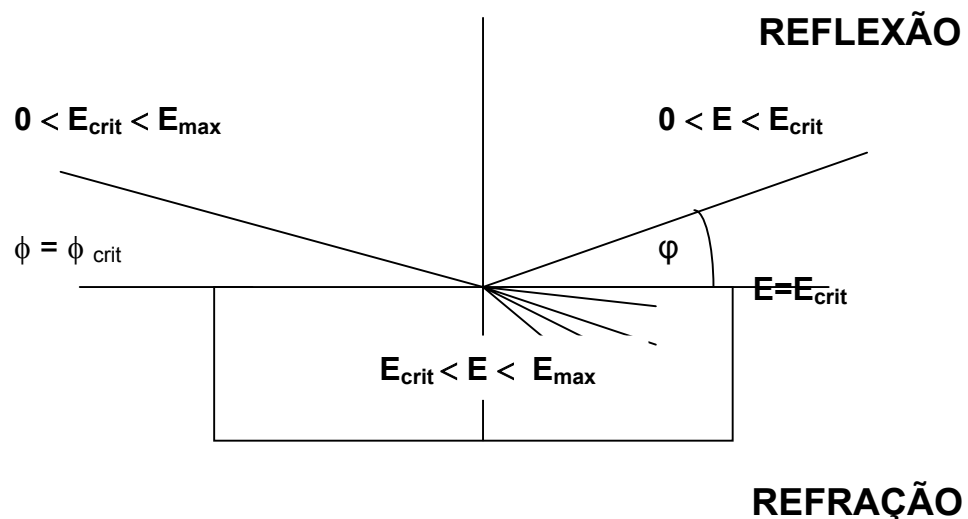


Figura 4.1 – Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação policromático, incidindo sobre um material, a um ângulo  $\phi$  qualquer (NASCIMENTO FILHO, 1999b).

Como exemplo, se uma alíquota de alguns microlitos de uma solução bastante diluída (água de chuva, por exemplo), for pipetada sobre um suporte de quartzo e depois seca, de modo a formar uma mancha de 5 mm de diâmetro e uma espessura da ordem de nanômetros, e sobre ela incidir um feixe de raios X Mo-K $\alpha$  de 17,44 Kev, em um ângulo de incidência de 5,5 min, o feixe incidente será totalmente refletido, não adentrando no suporte e, portanto, não sofrerá espalhamento. O feixe incidente não interage com o suporte e atravessa todo o filme fino formado pela deposição da amostra, tanto no sentido da incidência com na emergência, e com isto há grande probabilidade de excitar os átomos que compõe a amostra.

Neste caso, os picos de espalhamento incoerente e coerente serão bastante reduzidos no espectro de pulsos produzidos pelo detector, mesmo quando colocado o mais próximo possível da amostra (distância entre o suporte e a janela de Be do detector é da ordem de 5 mm). Através dessas condições geométricas de excitação/deteção ocorre a fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), conforme pode ser visualizado na figura a seguir:

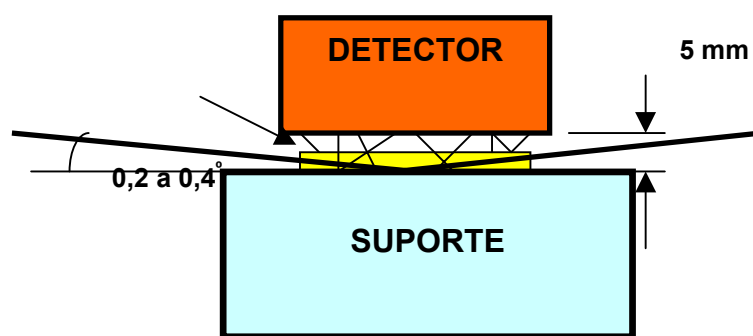


Figura 4.2 – Geometria de excitação/deteção da TXRF, as linhas representam os raios X característicos (NASCIMENTO FILHO, 1999b).

## 4.2 Análise Quantitativa por TXRF

Na TXRF é colocada uma alíquota de 1 a 100 µL da amostra líquida *in natura* ou digerida no centro de um suporte de quartzo ou germânio e seca. O filme fino obtido, com massa entre 10 pg e 10 µg, cobrindo um círculo com aproximadamente 5 mm de diâmetro, está pronto para ser analisado. Se a amostra contiver elementos voláteis, como Hg e As, estes devem ser convertidos em formas químicas mais estáveis pela adição de uma pequena quantidade de uma solução de um agente quelante, como por exemplo APDC, colocada na superfície do suporte da amostra antes da evaporação do solvente.

Não há a ocorrência do efeito de absorção e reforço como na EDXRF ou WDXRF, não sendo necessária a correção do efeito matriz em razão da espessura muita fina da amostra e alta energia dos raios X normalmente utilizados na excitação (raios X Mo-K $\alpha$  de 17,44 keV). Portanto, a análise quantitativa é feita através da equação:

$$I_i = s_i \cdot C_i \quad (4.2)$$

onde:

$I_i$  = intensidade líquida de raios X (cps) da linha característica K ou L do elemento  $i$ ;

$C_i$  = concentração (ppm ou µg.mL<sup>-1</sup>) do elemento  $i$  e;

$s_i$  = sensibilidade elementar do sistema para o elemento  $i$  (cps/ppm ou cps.mL. µg<sup>-1</sup>)

Como na TXRF a amostra normalmente é ultrafina e os efeitos de matriz são desprezíveis, esta técnica permite a determinação simultânea da sensibilidade elementar para vários elementos empregando uma solução padrão multielementar, contendo esses elementos em baixa concentração (na faixa de ppm) e emissores de

raios X de energias não muito próximas, evitando a ocorrência de sobreposição de picos.

É possível realizar a análise quantitativa adicionando um padrão interno à amostra. A função do padrão interno é eliminar o efeito de geometria, porque o filme fino formado sobre o suporte não possui geometria regular. Desta forma, a contagem obtida na irradiação da amostra depende da posição em que esta for colocada no suporte. Com a adição do padrão interno, o resultado obtido será sempre em relação a este padrão, não importando a posição da amostra (LADISICH, RIEDER e WOBRAUSCHEK, 1994; KLOCKENKÄMPER e VON BOHLEN, 1996).

Normalmente tem-se utilizado os elementos Ge e Ga para amostras de água e o Co e Y para outros tipos de amostras. As concentrações dos padrões internos devem ser baixas nas matrizes (ou amostras preparadas).

Através da equação 4.2 é possível fazer a relação entre a intensidade do elemento  $i$  e o padrão interno de Ga:

$$\frac{I_i}{I_{Ga}} = \frac{s_i}{s_{Ga}} \frac{C_i}{C_{Ga}}$$

$$\frac{I_i}{I_{Ga}} C_{Ga} = \frac{s_i}{s_{Ga}} C_i$$

Fazendo:

$$R_i = \frac{I_i}{I_{Ga}} C_{Ga} \quad (4.3)$$

$$e \quad S_R = \frac{S_i}{S_{Ga}}$$

temos:

$$R_i = S_R \cdot C_i \quad (4.4)$$

Onde:  $R_i$  = intensidade relativa

$I_i$  = intensidade do elemento i na amostra

$C_i$  = concentração do elemento i na amostra

$I_{Ga}$  = intensidade do padrão interno (Ga) na amostra

$C_{Ga}$  = concentração do padrão interno (Ga) na amostra

$s_i$  = sensibilidade do detector para o elemento i

$s_{Ga}$  = sensibilidade do detector para o padrão interno Ga

$S_R$  = sensibilidade relativa do detector para o elemento i

Portanto, através equação 4.4 pode-se obter a sensibilidade relativa (adimensional) para o elemento i. Então, calcula-se a concentração do elemento de interesse utilizando-se a equação:

$$C_i = \frac{I_i}{I_p} \cdot \frac{C_p}{S_R} \quad (4.5)$$

onde:  $C_i$  = concentração do elemento i de interesse (ppm ou  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )

$C_p$  = concentração do padrão interno (ppm ou  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )

$S_R$  = sensibilidade relativa (adimensional) em relação ao elemento utilizado como padrão interno

$I_i$  = intensidade dos raios X característicos para o elemento i (cps)

$I_p$  = Intensidade do padrão interno (cps)

Como existe uma alta correlação matemática entre a sensibilidade elementar e o número atômico dos elementos, é possível estimar a sensibilidade para um elemento detectado na amostra e não contido na solução padrão, com base nas sensibilidades elementares dos elementos contidos na solução padrão e conseqüentemente estimar a sua concentração na amostra.

### 4.3 Limite de Detecção

Pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõe uma amostra em seu espectro de pulsos de raios X. Essa linha decorre principalmente das interações das radiações espalhadas pela amostra com o detector, e também das próprias radiações características emitidas pelos elementos. A área que se encontra abaixo do pico no espectro de pulsos é devida à intensidade dos raios X característicos (intensidade líquida) de um elemento *i* e à radiação de fundo (BG) naquela região *i*.

O limite mínimo de detecção  $LMD_i$  (cps) para cada elemento *i* está diretamente relacionado com a intensidade do  $BG_i$  (cps) sob o pico desse elemento de acordo com a equação (LADISICH et al., 1993):

$$LMD_i(cps) = 3 \cdot \frac{C_i}{I_i} \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}} \quad (4.6)$$

**Sabendo-se que:**

$$\frac{C_i}{I_i} = \frac{C_P}{I_p \cdot S_R} \quad (4.7)$$

E substituindo na equação 4.6 temos:

$$LMD_i = 3\sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}} \frac{C_{Ga}}{I_{Ga}S_R} \quad (4.8)$$

Onde: t = tempo de contagem, em segundos.

Os limites de detecção para a técnica de TXRF são menores que os da fluorescência convencional, principalmente devido a três fatores:

- 1) baixa intensidade da radiação de fundo sob os picos característicos;
- 2) o fluxo de radiação primária disponível para a excitação da amostra é mais efetivo;
- 3) proximidade existente entre a amostra e o detector de raios X.

Para elementos de número atômico abaixo de 13 (Al), o limite de detecção é afetado pelo baixo rendimento de fluorescência, baixo valor para coeficiente do efeito fotoelétrico, absorção dos raios X característicos pela janela de Be e pelo ar contido entre a amostra e o detector. Trabalhando sob vácuo e com o detector sem janela de Be, alguns autores têm obtido limites de detecção de 10 ng (0,2 ppm) e 800 pg (16 ppb) para o Magnésio, de número atômico 12, utilizando TXRF (STRELI; WOBRAUSCHEK; AINGINGER, 1992).

## **5 MATERIAL**

### **5.1 Instrumentação**

Para o estudo em questão as análises foram realizadas na linha de Fluorescência de Raios X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP (PÉREZ et al., 1999).

Foi utilizado um detector semicondutor de Si(Li) com resolução de 165 eV à 5,9 keV), com janela de berílio de 8  $\mu\text{m}$  de espessura, uma área ativa de 30  $\text{mm}^2$ , acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora multicanal, inserida em um microcomputador da linha IBM PC. Para a excitação das amostras foi utilizada a geometria de reflexão total com radiação síncrotron e feixe policromático.

O sistema de detecção dos raios X característicos é colocado paralelamente ao suporte refletor, permitindo assim, a aproximação entre o detector e a amostra.

As figuras 5.1 a 5.4 mostram os sistemas de TXRF do LNLS.



Figura 5.1 – Vista parcial da estação de fluorescência de raios X do LNLS.

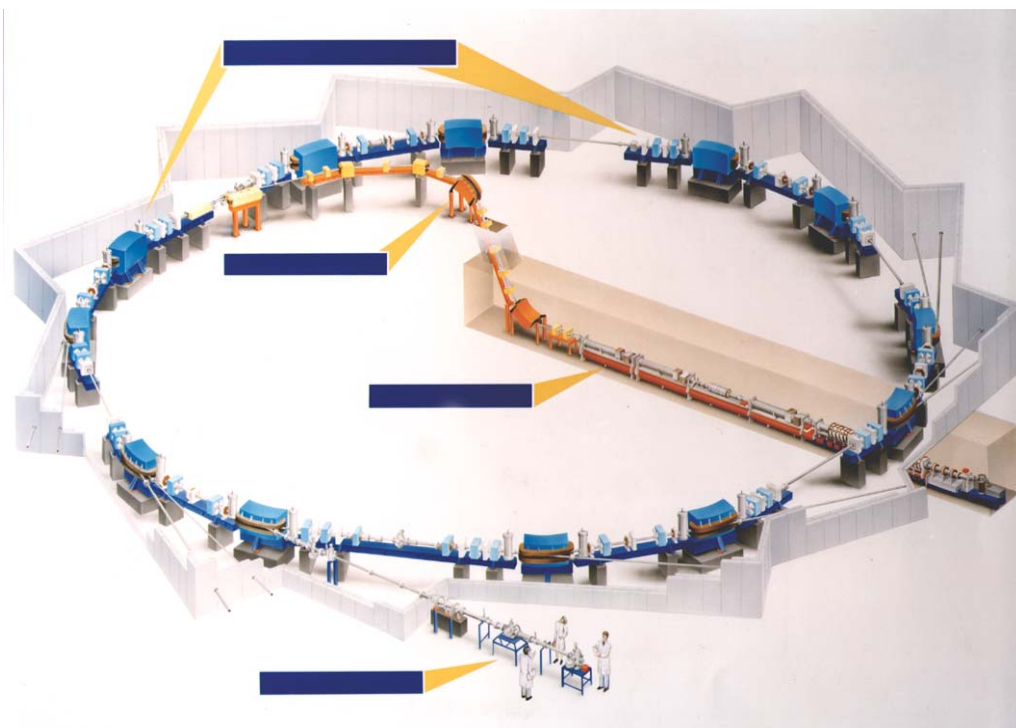


Figura 5.2 – Anel de armazenamento de elétrons (LNLS, 2003).

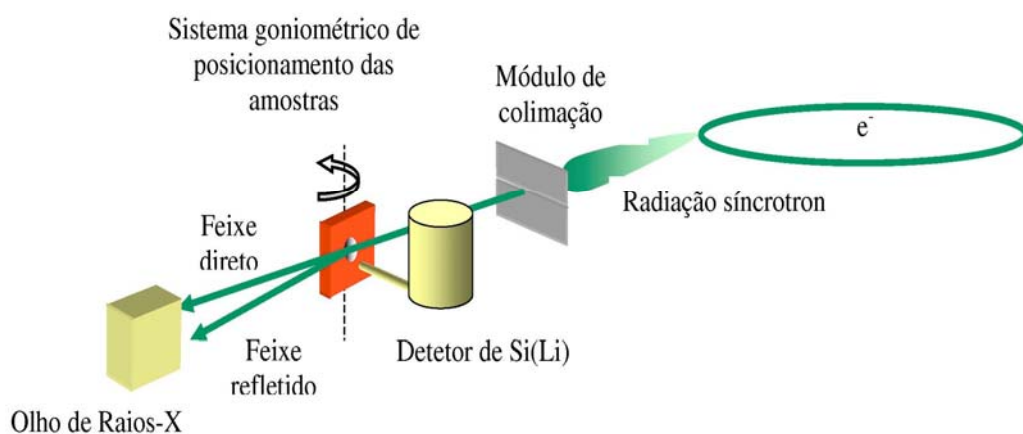


Figura 5.3 – Desenho esquemático do sistema de fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron.

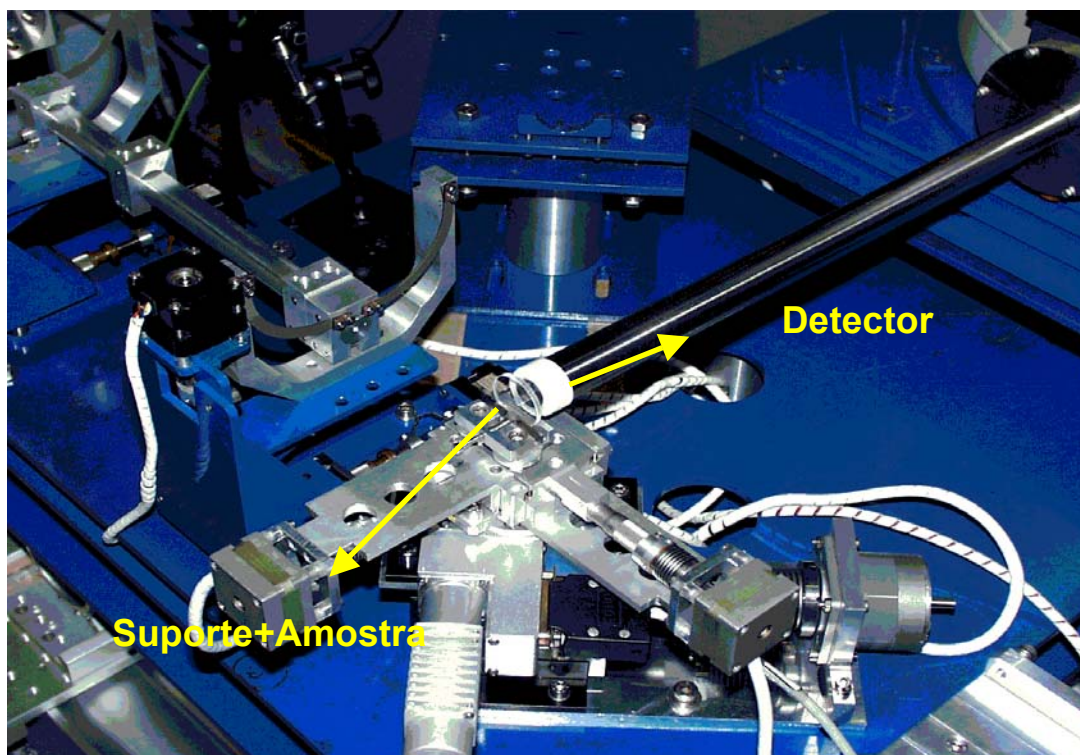


Fig. 5.4 – Detalhe do sistema de posicionamento da amostra.

## **5.2 Características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron**

- Energia do elétron no anel de armazenamento: 1,37 GeV (injeção: corrente inicial de 250 mA)
- Anel de armazenamento de elétrons: 93,2 m de perímetro e 30 m de diâmetro
- Acelerador linear de elétrons: 18m
- Energia crítica do fóton: 2,08 keV
- Frequência de revolução dos elétrons no anel de armazenamento: 3,2 MHz
- Campo magnético do dipolo D09B: 1,67 T
- Fluxo de fótons, à 8 keV, em uma área de 20 mm<sup>2</sup>:  $4,2 \times 10^9$  fótons/s
- Feixe policromático (branco) ou seleção de energia entre 3 e 14 KeV, utilizando cristal monocromador de silício (111)
- Alto grau de polarização do feixe
- 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
- Posicionamento da amostra utilizando um sistema semi-automático, com movimento tridimensional (PÉREZ et al., 1999; LNLS, 2003).

## **5.3 Coleta, Preservação e Preparo das Amostras**

Os frascos utilizados nas coletas passaram pelo processo de limpeza de acordo com *American Public Health Association (APHA) – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1998).

A coleta das amostras de água dos poços de monitoramento dos aterros só foi possível através do acompanhamento das empresas contratadas para realizar as análises periódicas da água desses poços, pois para realizar a coleta é necessário esgotar a água dos poços e esperar por um período de um dia para a realização da coleta propriamente dita, de acordo com a Norma NBR 13895 (ABNT, 1987) e Guia de coleta e preservação de amostras de água (CETESB, 1988).

As coletas dos poços de abastecimento foram realizadas em Campinas e região, Estado de São Paulo. Elas foram feitas através da abertura de torneira existente na saída do poço, tomando-se o cuidado de verificar antes da coleta se o poço estava em funcionamento, caso estivesse, a coleta era feita em seguida, caso contrário, deixava-se escorrer água de 15 a 20 minutos, após esse tempo era feita a coleta.

Todas as amostras foram acidificadas após coleta para atingirem um pH menor do que 2, e assim serem preservadas e mantidas em refrigeração para análises posteriores (APHA, 1998).

Na preparação das amostras para a análise por TXRF foram utilizados 1 mL de amostra, adicionando-se 100  $\mu\text{L}$  do elemento gálio (concentração de 102,5  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ), utilizado como padrão interno, a seguir um volume de 5  $\mu\text{L}$  foi pipetado sobre o suporte para a amostra (lucite ou perspex), e posterior secagem com lâmpada infravermelha.

Suportes de quartzo são normalmente utilizados, no entanto, eles possuem algumas desvantagens sendo que uma delas é o alto custo, (cerca de U\$ 50 cada), além disto devem ser bem limpos e polidos (tanto os suportes novos, quanto os usados) para que não ocorram problemas de contaminação.

O lucite (perspex) é um material que pode ser utilizado sem uma limpeza prévia e têm custo muito menor que o quartzo (cerca de R\$ 1,00 cada). Pode ser utilizado somente uma vez e descartado e portanto, dificilmente ocorrem problemas de contaminação. A superfície do lucite é protegida com um filme plástico fino para evitar

arranhões e contaminação durante o manuseio e ainda pode ser cortado no formato desejado e utilizado imediatamente após a retirada do filme plástico (SCHMITT; HOFFMANN; LIESER, 1987).

As amostras foram medidas por um tempo de 100 segundos, na estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas, utilizando a técnica da reflexão total, com feixe de radiação policromático na excitação das amostras.

Para a calibração das amostras e obtenção das intensidades dos elementos foi utilizado o programa QXAS fornecido pela *International Atomic Energy Agency* (IAEA).

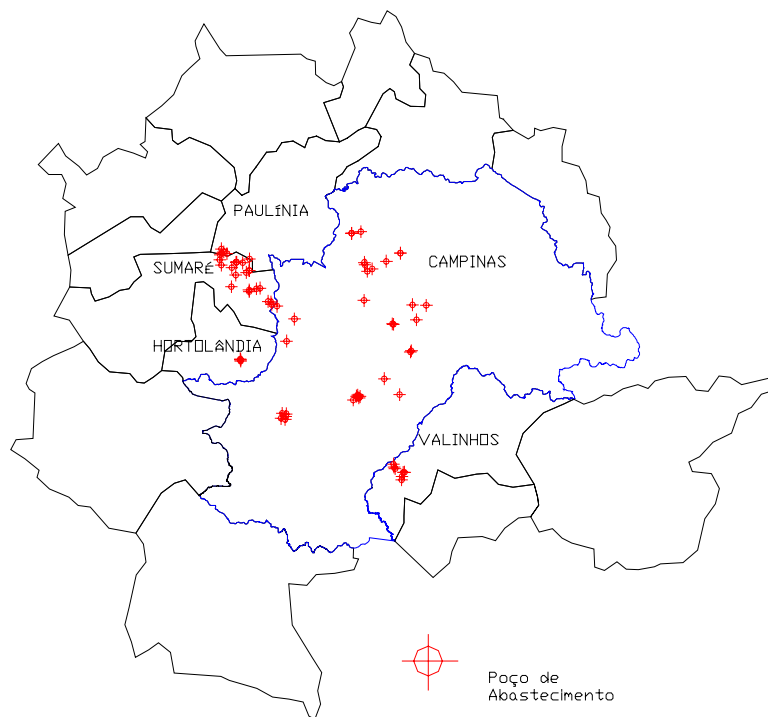


Fig. 5.5 – Posição dos poços de abastecimento de onde foram retiradas as amostras.  
Fonte: (FRANCISCO FILHO, 2003).



## **6 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.1 Cálculo da sensibilidade relativa**

Foram obtidos quatro conjuntos de amostras (coletados nos meses de abril, maio, junho e setembro), e para cada conjunto foram preparadas dez soluções padrão contendo o elemento gálio (Ga) como padrão interno; foi possível assim obter quatro curvas de calibração para cada um dos quatro conjuntos de amostras. As sensibilidades calculadas para os elementos de interesse em cada conjunto de amostras foram utilizadas para o cálculo das concentrações dos elementos. Aqui estão apresentadas as sensibilidades referentes ao valor médio daquelas obtidas em cada conjunto de amostras coletadas, porque os valores das sensibilidades obtidas são próximos aos valores médios.

Nas tabelas 6.1 e 6.2 temos as concentrações dos elementos e do padrão interno em cada amostra padrão para o cálculo da sensibilidade para as séries K e L.

Tabela 6.1 – Concentração dos elementos nas soluções padrão empregados para a calibração das linhas da série K.

| Concentrações dos elementos ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) |          |           |           |           |           |           |
|-------------------------------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Z                                                     | Elemento | Padrão 1K | Padrão 2K | Padrão 3K | Padrão 4K | Padrão 5K |
| 13                                                    | Al       | 31,675    | 44,035    | 54,711    | 64,023    | 72,218    |
| 14                                                    | Si       | 32,057    | 44,568    | 55,372    | 64,797    | 73,091    |
| 19                                                    | K        | 4,015     | 7,443     | 10,403    | 12,985    | 15,258    |
| 20                                                    | Ca       | 4,027     | 7,465     | 10,434    | 13,024    | 15,303    |
| 22                                                    | Ti       | 3,967     | 7,354     | 10,279    | 12,830    | 15,076    |
| 24                                                    | Cr       | 3,967     | 7,354     | 10,279    | 12,830    | 15,076    |
| 26                                                    | Fe       | 3,979     | 7,376     | 10,310    | 12,869    | 15,121    |
| 28                                                    | Ni       | 3,987     | 7,391     | 10,331    | 12,895    | 15,152    |
| 30                                                    | Zn       | 3,907     | 7,243     | 10,124    | 12,637    | 14,848    |
| 31                                                    | Ga       | 9,318     | 9,318     | 9,318     | 9,318     | 9,318     |
| 33                                                    | As       | 4,267     | 7,677     | 10,437    | 12,691    | 16,602    |
| 34                                                    | Se       | 4,495     | 8,376     | 11,760    | 14,7367   | 17,376    |
| 38                                                    | Sr       | 3,987     | 7,391     | 10,331    | 12,895    | 15,152    |

Tabela 6.2 – Concentração dos elementos nas soluções padrão empregados para a calibração das linhas da série L.

| Concentrações dos elementos ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) |          |           |           |           |           |           |
|-------------------------------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Z                                                     | Elemento | Padrão 1L | Padrão 2L | Padrão 3L | Padrão 4L | Padrão 5L |
| 31                                                    | Ga       | 9,318     | 9,318     | 9,318     | 9,318     | 9,318     |
| 42                                                    | Mo       | 12,626    | 23,511    | 32,991    | 41,322    | 48,701    |
| 48                                                    | Cd       | 12,626    | 23,511    | 32,991    | 41,322    | 48,701    |
| 56                                                    | Ba       | 4,251     | 7,915     | 11,107    | 13,912    | 16,396    |
| 62                                                    | Sm       | 4,209     | 7,837     | 10,997    | 13,774    | 16,234    |
| 71                                                    | Lu       | 4,209     | 7,837     | 10,997    | 13,774    | 16,234    |
| 78                                                    | Pt       | 4,082     | 7,602     | 10,667    | 13,361    | 15,747    |
| 81                                                    | Tl       | 4,545     | 8,403     | 11,719    | 14,599    | 17,123    |
| 82                                                    | Pb       | 4,251     | 7,915     | 11,107    | 13,912    | 16,396    |

A curva de calibração é feita determinando-se a sensibilidade experimental para cada elemento contido nas soluções padrão e, em seguida, levantando a curva da sensibilidade do espectrômetro de raios X para os elementos na faixa de energia de interesse, incluindo aqueles para os quais não se têm padrões disponíveis. Os padrões

foram irradiados por 100 s e os espectros obtidos foram ajustados com a utilização do programa QXAS, obtendo-se a área líquida dos picos dos raios X característicos que estão presentes nos padrões.

Através do desenvolvimento da equação 4.2 em relação ao Ga (padrão interno), obteve-se as relações entre as intensidades relativas de cada elemento em relação à intensidade do gálio, para cada amostra padrão, nas séries K e L, respectivamente, para cada conjunto de amostras coletadas, e em seguida foram determinados os valores das sensibilidades adimensionais para cada elemento  $i$  presente nos padrões (sensibilidade relativa) através da equação 4.4.

Os valores dos desvios padrões das intensidades dos elementos foram obtidos através do programa QXAS, e na seqüência, seguiram a mesma forma de cálculo dos valores das sensibilidades. Os desvios padrões aqui apresentados também são valores médios daqueles obtidos em cada conjunto de amostras coletadas.

Tabela 6.3 – Sensibilidade relativa para a série K.

| <b>Elemento</b> | <b>Número Atômico</b> | <b>Sensibilidade relativa</b> | <b>Desvio padrão</b> |
|-----------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------|
| Al              | 13                    | 0,004173                      | 0,001864             |
| Si              | 14                    | 0,008562                      | 0,004455             |
| K               | 19                    | 0,066483                      | 0,094981             |
| Ca              | 20                    | 0,128453                      | 0,033033             |
| Ti              | 22                    | 0,178593                      | 0,064944             |
| Cr              | 24                    | 0,393988                      | 0,131761             |
| Fe              | 26                    | 0,604964                      | 0,177959             |
| Ni              | 28                    | 0,855524                      | 0,261931             |
| Zn              | 30                    | 0,953606                      | 0,203442             |
| Ga              | 31                    | 1,000000                      | 0,000000             |
| As              | 33                    | 0,985727                      | 0,116932             |
| Se              | 34                    | 0,609482                      | 0,093855             |
| Sr              | 38                    | 0,361370                      | 0,106319             |
| Mo              | 42                    | 0,041428                      | 0,006165             |

Tabela 6.4 – Sensibilidade relativa para a série L.

| Elemento | Número Atômico | Sensibilidade relativa | Desvio padrão |
|----------|----------------|------------------------|---------------|
| Mo       | 42             | 0,014406               | 0,003657      |
| Cd       | 48             | 0,043737               | 0,009695      |
| Ba       | 56             | 0,167508               | 0,042921      |
| Sm       | 62             | 0,221070               | 0,014225      |
| Lu       | 71             | 0,566484               | 0,020371      |
| Pt       | 78             | 0,633927               | 0,151534      |
| Tl       | 81             | 0,470465               | 0,107105      |
| Pb       | 82             | 0,486669               | 0,129259      |

Com os resultados das sensibilidades das tabelas 6.3 e 6.4 foram obtidas as curvas das sensibilidades relativas para as séries K e L e equações 6.1 e 6.2, respectivamente:

$$S_R = \exp (-12,353 + 0,519.Z + 0,005.Z^2 - 2,925 \times 10^{-4}.Z^3), \quad (6.1)$$

com coeficiente de determinação  $R^2 = 0,995$ ;

$$S_R = \exp (-12,699 + 0,171.Z + 0,002.Z^2 - 2,601 \times 10^{-5}.Z^3), \quad (6.2)$$

com coeficiente de determinação  $R^2 = 0,991$ .

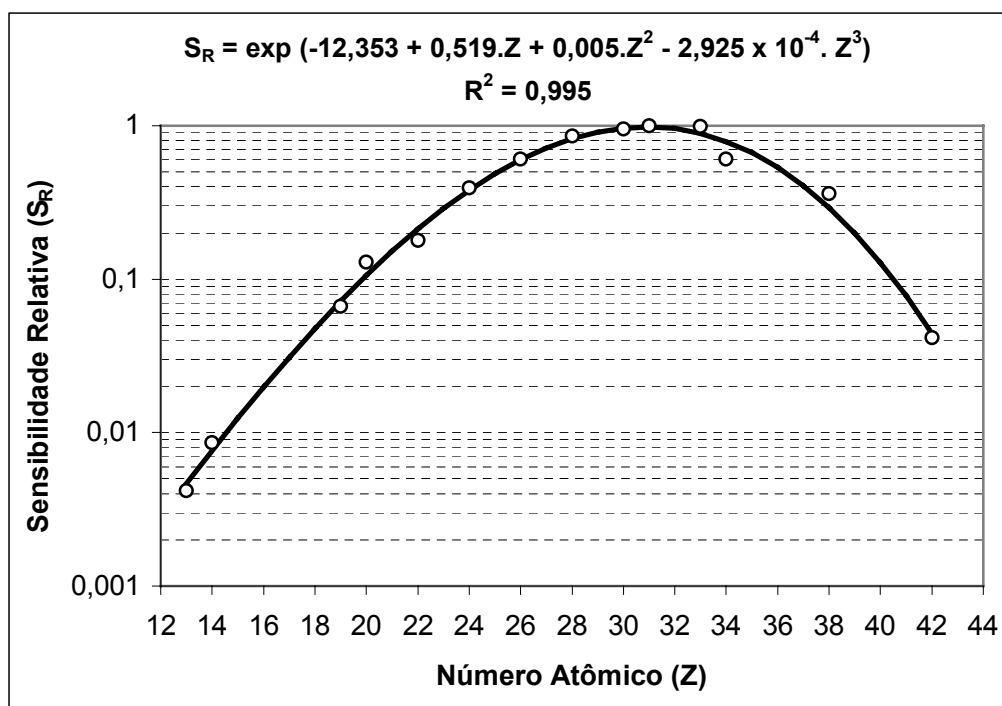


Figura 6.1 – Curva da sensibilidade relativa ( $S_R$ ) para a série K.

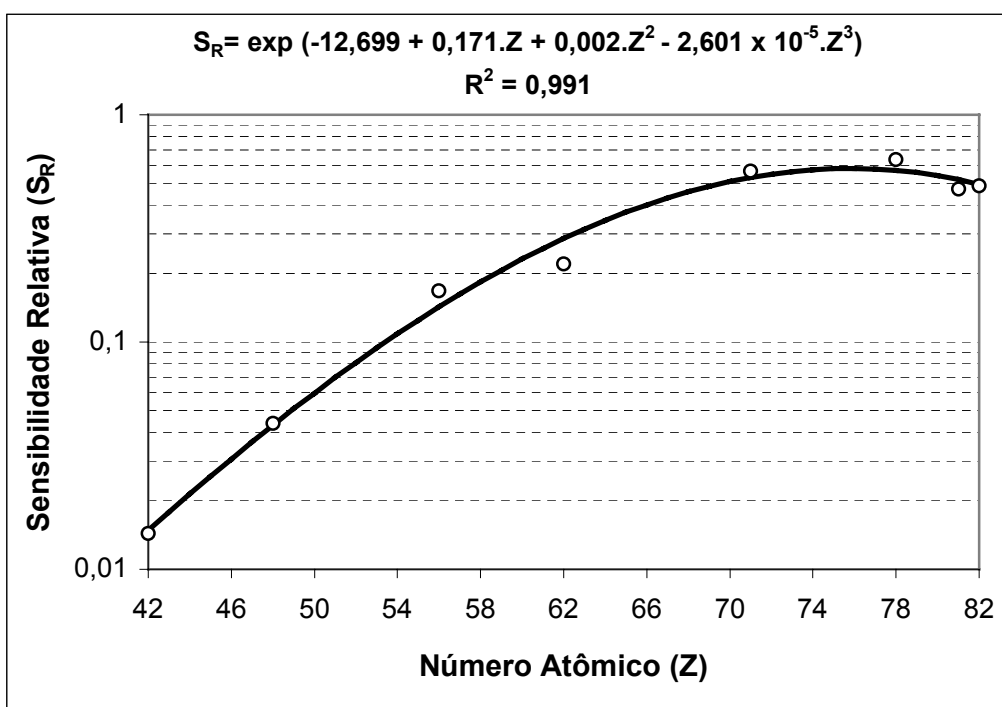


Figura 6.2 – Curva da sensibilidade relativa ( $S_R$ ) para a série L.

Tabela 6.5 – Sensibilidades relativas experimentais e ajustadas para a série K.

| <b>Elemento</b> | <b>Número Atômico (Z)</b> | <b>Sensibilidade experimental</b> | <b>Sensibilidade ajustada</b> |
|-----------------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Al              | 13                        | 0,004173                          | 0,004629                      |
| Si              | 14                        | 0,008562                          | 0,007620                      |
| K               | 19                        | 0,066483                          | 0,071811                      |
| Ca              | 20                        | 0,128453                          | 0,105702                      |
| Ti              | 22                        | 0,178593                          | 0,212232                      |
| Cr              | 24                        | 0,393988                          | 0,380530                      |
| Fe              | 26                        | 0,604964                          | 0,600782                      |
| Ni              | 28                        | 0,855524                          | 0,823570                      |
| Zn              | 30                        | 0,953606                          | 0,966583                      |
| Ga              | 31                        | 1,000000                          | 0,983583                      |
| As              | 33                        | 0,985727                          | 0,890738                      |
| Se              | 34                        | 0,609482                          | 0,789936                      |
| Sr              | 38                        | 0,361370                          | 0,293084                      |
| Mo              | 42                        | 0,041428                          | 0,044122                      |

Tabela 6.6 – Sensibilidades relativas experimentais e ajustadas para a série L.

| <b>Elemento</b> | <b>Número Atômico (Z)</b> | <b>Sensibilidade experimental</b> | <b>Sensibilidade ajustada</b> |
|-----------------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Mo              | 42                        | 0,014406                          | 0,014837                      |
| Cd              | 48                        | 0,043737                          | 0,043055                      |
| Ba              | 56                        | 0,167508                          | 0,142946                      |
| Sm              | 62                        | 0,221070                          | 0,285267                      |
| Lu              | 71                        | 0,566484                          | 0,530142                      |
| Pt              | 78                        | 0,633927                          | 0,569818                      |
| Tl              | 81                        | 0,470465                          | 0,518865                      |
| Pb              | 82                        | 0,486669                          | 0,494062                      |

## 6.2 Limite Mínimo de Detecção

O limite mínimo detectável (LMD) foi obtido com base no espectro da radiação de fundo, área abaixo do pico de cada elemento de interesse, nas amostras medidas por 100 s.

Utilizando a equação 4.8 com os dados das intensidades da radiação de fundo, foram calculados os limites mínimos detectáveis, para as séries K e L, para um tempo de contagem de 100 s e extrapolados para 1000 s. Os limites de detecção foram calculados para os quatro conjuntos de amostras coletas, e posteriormente, foi feita a média dos quatro conjuntos de valores dos limites de detecção, pois os valores eram próximos dos valores médios.

Tabela 6.7 – Limites de Detecção para as linhas da série K.

| Número Atômico | Elemento | Limite Mínimo Detectável ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) |                          |
|----------------|----------|---------------------------------------------------|--------------------------|
|                |          | Tempo de Contagem 100 s                           | Tempo de Contagem 1000 s |
| 13             | Al       | 24,43                                             | 7,72                     |
| 14             | Si       | 25,01                                             | 7,91                     |
| 16             | S        | 10,65                                             | 3,37                     |
| 17             | Cl       | 5,80                                              | 1,83                     |
| 19             | K        | 2,53                                              | 0,80                     |
| 20             | Ca       | 1,62                                              | 0,51                     |
| 22             | Ti       | 0,65                                              | 0,21                     |
| 24             | Cr       | 0,46                                              | 0,14                     |
| 25             | Mn       | 0,42                                              | 0,13                     |
| 26             | Fe       | 0,39                                              | 0,12                     |
| 28             | Ni       | 0,33                                              | 0,10                     |
| 29             | Cu       | 0,45                                              | 0,14                     |
| 30             | Zn       | 0,78                                              | 0,25                     |
| 31             | Ga       | 1,00                                              | 0,32                     |
| 35             | Br       | 1,68                                              | 0,53                     |
| 38             | Sr       | 4,33                                              | 1,37                     |

Tabela 6.8 – Limites de Detecção para as linhas da série L.

| Número Atômico | Elemento | Limite Mínimo Detectável ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) |                          |
|----------------|----------|---------------------------------------------------|--------------------------|
|                |          | Tempo de Contagem 100 s                           | Tempo de Contagem 1000 s |
| 56             | Ba       | 1,62                                              | 0,51                     |
| 82             | Pb       | 1,85                                              | 0,58                     |

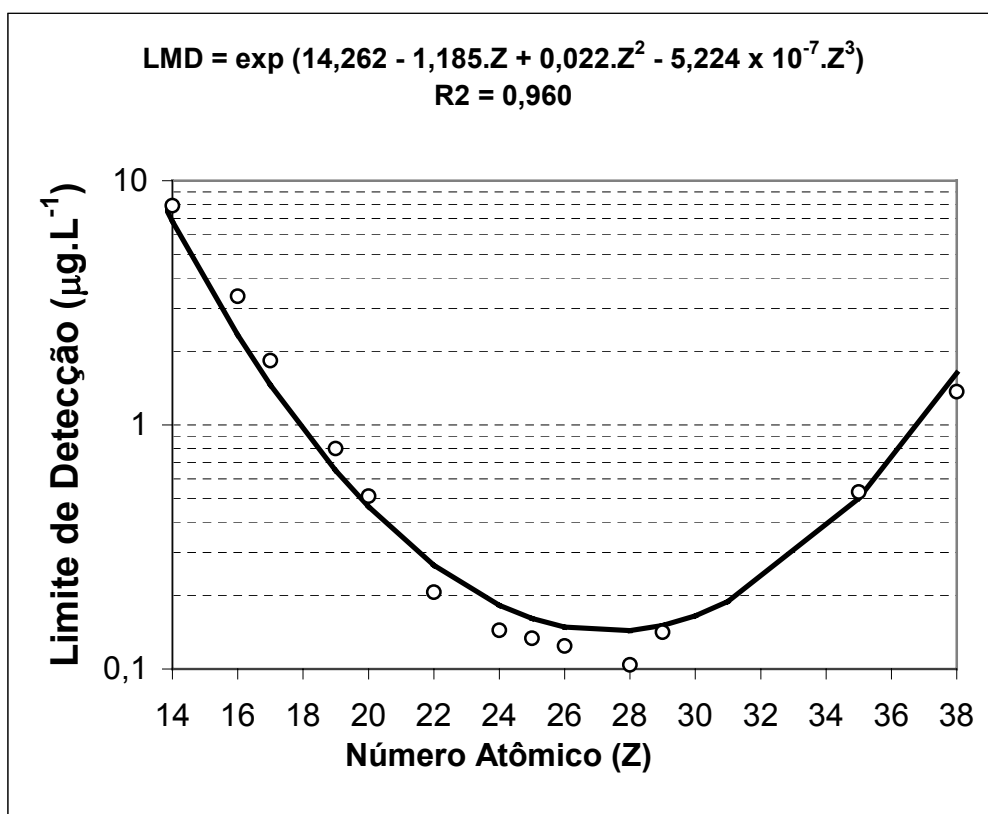


Figura 6.3 – Limite Mínimo de Detecção para a série K.

Como as amostras apresentaram apenas dois elementos da série L (Ba e Pb), não foi possível fazer a curva do limite de detecção para as amostras, no entanto, foi feita uma curva baseada nos limites de detecção da solução padrão para a série L, cujo gráfico se encontra na Figura 6.4.

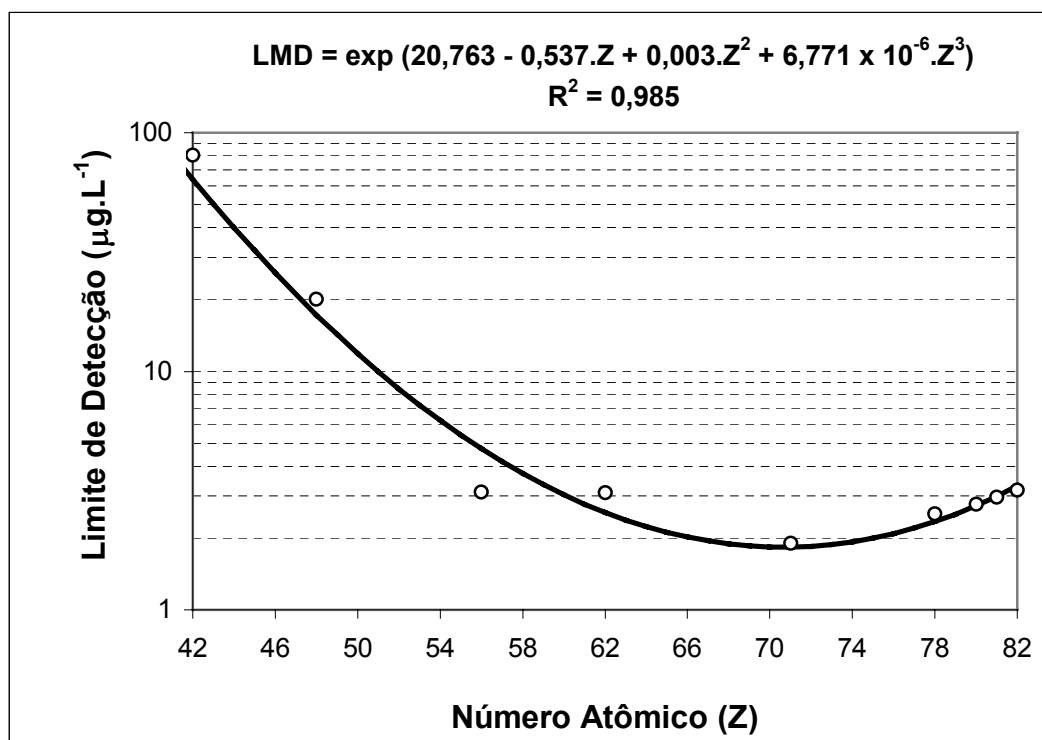


Figura 6.4 – Limite Mínimo de Detecção para a série L da solução padrão.

Para verificar o ajuste da curva de calibração para as linhas K e L, foram analisados dois padrões líquidos certificados, e os dados calculados, comparados com os valores certificados. Nas tabelas 6.9 e 6.10 são apresentados os resultados para o padrão certificado multielementar (Sigma 41,401-8) para ICP/AAS e *Drinking Water Pollutants* (Aldrich).

Tabela 6.9 – Comparação dos valores medidos e certificados do padrão multielementar (Sigma 41,401-8) para ICP/AAS.

| Elemento | Valor Medido ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) | Valor Certificado ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) |
|----------|----------------------------------------|---------------------------------------------|
| Cr       | $6,62 \pm 0,84$                        | 6,25                                        |
| Mn       | $9,59 \pm 0,71$                        | 9,37                                        |
| Co       | $32,15 \pm 1,93$                       | 31,25                                       |
| Ni       | $27,06 \pm 1,06$                       | 25,00                                       |
| Cu       | $16,46 \pm 0,45$                       | 15,63                                       |
| Zn       | $13,59 \pm 0,38$                       | 12,5                                        |

Tabela 6.10 – Comparação dos valores medidos e certificados do padrão *Drinking Water Pollutants* (Aldrich).

| Elemento | Valor Medido ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) | Valor Certificado ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) |
|----------|----------------------------------------|---------------------------------------------|
| Cr       | $8,87 \pm 0,17$                        | $9,09 \pm 0,45$                             |
| As       | $8,81 \pm 0,88$                        | $9,09 \pm 0,45$                             |
| Se       | $4,14 \pm 0,37$                        | $4,54 \pm 0,23$                             |
| Ba       | $90,72 \pm 5,72$                       | $90,91 \pm 4,55$                            |
| Pb       | $9,98 \pm 0,75$                        | $9,09 \pm 0,45$                             |

Os valores medidos apresentaram desvios padrões inferiores a 5% para a maioria dos elementos, confirmando um bom ajuste para a curva de calibração.

### 6.3 Resultados das análises das amostras de água subterrânea

A Figura 6.5 mostra um espectro dos raios X característicos dos elementos de uma amostra de água coletada em 24/03/03, de um poço de monitoramento do aterro Pirelli.

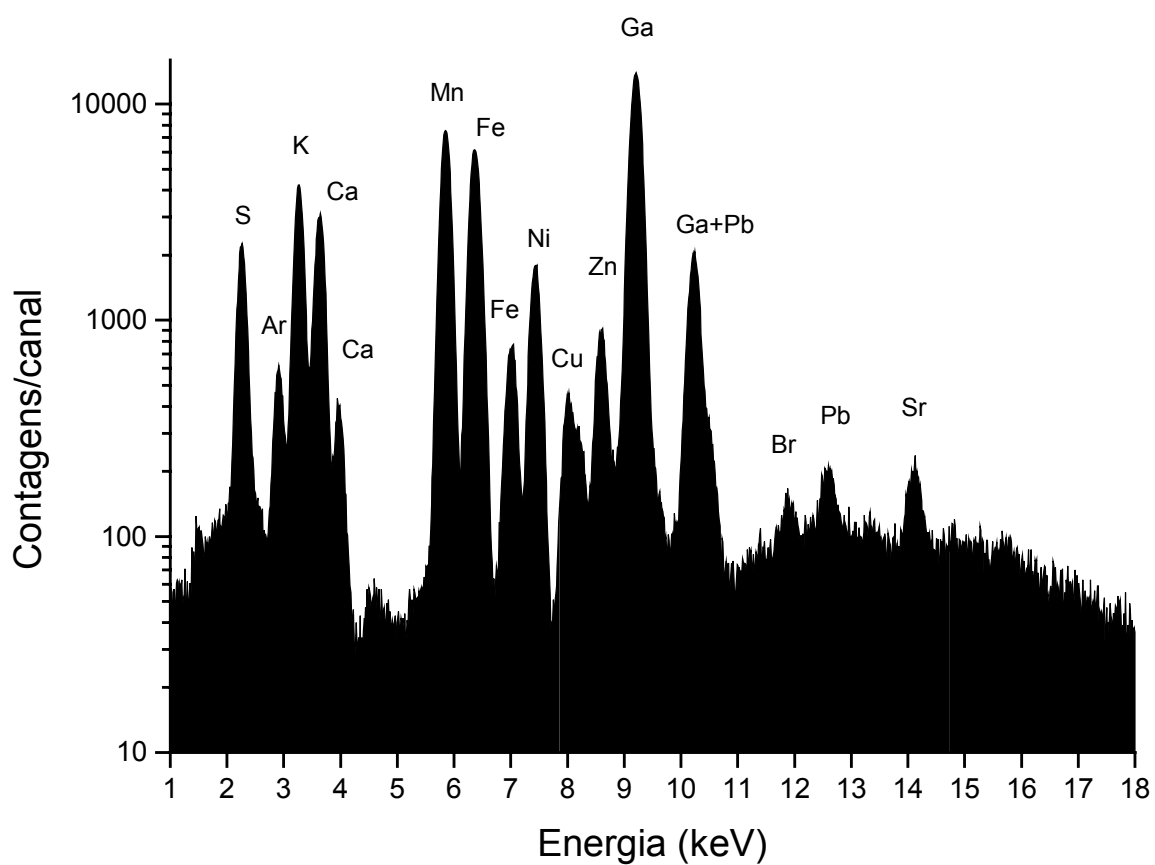


Figura 6.5 – Espectro dos raios X característicos dos elementos na amostra de água de um poço de monitoramento de aterro Pirelli.

### 6.3.1 Aterro Pirelli

Resultados de análises realizadas em amostras de água dos poços de monitoramento do Aterro Pirelli em 09/11/1994, realizadas conforme a *American Public Health Association* (APHA) – 17<sup>a</sup>. edição do “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”, que recomenda a espectrometria de absorção atômica, estão na tabela 6.11.

Tabela 6.11 – Concentrações de metais encontradas em águas dos poços de monitoramento do Aterro Pirelli, em análises realizadas em 09/11/1994 (total de amostras = 16).

| Concentrações dos elementos (mg.L <sup>-1</sup> ) - 1994 |             |             |             |             |               |             |             |             |              |             |              |             |
|----------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| POÇO                                                     | Al          | Cr          | Mn          | Fe          | Ni            | Cu          | Zn          | Ag          | Cd           | Ba          | Hg           | Pb          |
| PA                                                       |             |             | 0,012       | 0,71        |               |             |             |             |              |             |              |             |
| PB                                                       | 4,15        | 1,58        | 1,260       | 22,00       | 0,34          | 0,07        | 0,402       | 0,025       |              | 1,47        | < 0,002      |             |
| PC                                                       | 1,32        | 0,32        | 0,249       | 8,19        | 0,15          | 0,02        | 0,049       | 0,024       |              | 0,64        |              |             |
| PD                                                       |             |             | 0,145       |             |               |             | 0,004       |             |              | 0,25        |              |             |
| PE                                                       | 0,60        |             | 0,96        | 0,33        | 0,12          | 0,01        | 0,031       | <0,002      | <0,025       | 0,15        |              | <0,025      |
| PF                                                       |             |             | 5,02        | 41,80       | 0,33          |             |             |             |              | 3,51        |              |             |
| PG                                                       | 2,08        | 0,07        | 1,98        | 2,28        | 0,01          | 0,02        |             |             |              | 0,78        |              |             |
| PH                                                       |             |             | 14,00       | 5,95        | 0,12          |             |             |             | 0,009        | 24          |              |             |
| PI                                                       | 2,00        | 0,05        | 0,32        | 6,72        | 0,08          |             |             |             |              | 0,25        |              |             |
| PJ                                                       | 14,90       | 0,06        | 0,04        | 4,43        |               | 0,01        |             |             |              |             |              |             |
| PK                                                       | 1,26        | 0,05        | 0,22        | 11,00       | 0,20          |             |             |             |              | 0,22        | 0,02         |             |
| PL                                                       | 52,20       | 0,10        | 0,32        | 12,50       | 0,34          | 0,02        |             |             |              | 0,20        |              |             |
| PM                                                       | 34,80       |             | 2,82        | 17,50       | 0,43          | 0,05        | 0,15        |             |              | 0,74        |              |             |
| PN                                                       |             |             | 5,46        | 39,60       | 0,39          |             |             |             |              | 3,42        |              |             |
| PO                                                       | <0,50       |             | <0,004      | 0,33        | 0,20          | 0,015       | <0,002      | <0,002      | <0,025       | <0,05       |              | <0,05       |
| PM1                                                      | <0,50       |             | <0,004      | 0,12        | 0,16          | 0,005       | <0,002      | <0,002      | <0,025       | <0,05       |              | <0,05       |
| <b>VMP*</b>                                              | <b>0,20</b> | <b>0,05</b> | <b>0,10</b> | <b>0,30</b> | <b>0,05**</b> | <b>2,00</b> | <b>5,00</b> | <b>0,05</b> | <b>0,005</b> | <b>0,70</b> | <b>0,001</b> | <b>0,01</b> |

\*VMP – Valor Máximo Permitido segundo a Portaria n°. 1469 do MS.

\*\*Não há valor estabelecido pela Portaria n°. 1469 do MS. Utilizou-se o valor da tabela 3.5.

Fonte: (Departamento de Limpeza Pública – Campinas) .

A tabela 6.12 e as Figuras 6.6 a 6.13 apresentam as concentrações dos elementos resultantes das análises por fluorescência de raios X por reflexão total em amostras de água dos poços de monitoramento do aterro Pirelli, coletadas em 24 de março de 2003.

Tabela 6.12 – Concentrações de metais em águas dos poços de monitoramento do Aterro Pirelli - Campinas. Amostras coletadas em março de 2003 (total de amostras = 7).

| POÇO        | Concentrações dos elementos ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) – 2003 |             |                 |                |             |              |               |               |             |
|-------------|-------------------------------------------------------------|-------------|-----------------|----------------|-------------|--------------|---------------|---------------|-------------|
|             | Al                                                          | Cr          | Mn              | Fe             | Ni          | Cu           | Zn            | Ba            | Pb          |
| P53         | 3269 $\pm$ 981                                              | 35 $\pm$ 8  | 664 $\pm$ 13    | 22883 $\pm$ 86 | 22 $\pm$ 4  | 83 $\pm$ 5   | 152 $\pm$ 6   | 141 $\pm$ 11  | 41 $\pm$ 6  |
| P55         | 1888 $\pm$ 614                                              | < 0,14      | 21491 $\pm$ 100 | 12752 $\pm$ 69 | 517 $\pm$ 7 | 353 $\pm$ 10 | 1400 $\pm$ 15 | 63 $\pm$ 12   | 359 $\pm$ 9 |
| P56         | 1714 $\pm$ 474                                              | 10 $\pm$ 3  | 1326 $\pm$ 11   | 2295 $\pm$ 14  | 15 $\pm$ 2  | 26 $\pm$ 2   | 801 $\pm$ 7   | 288 $\pm$ 8   | 152 $\pm$ 4 |
| P57         | < 7,72                                                      | 5 $\pm$ 1   | 38 $\pm$ 2      | 38 $\pm$ 2     | 7 $\pm$ 1   | 10 $\pm$ 1   | 26 $\pm$ 2    | 7 $\pm$ 2     | 23 $\pm$ 2  |
| P58         | 439 $\pm$ 177                                               | 4 $\pm$ 1   | 36 $\pm$ 2      | 189 $\pm$ 3    | 13 $\pm$ 1  | 13 $\pm$ 1   | 40 $\pm$ 2    | 24 $\pm$ 2    | 99 $\pm$ 2  |
| PM4         | 3354 $\pm$ 826                                              | 23 $\pm$ 7  | 1661 $\pm$ 16   | 12876 $\pm$ 48 | 41 $\pm$ 4  | 43 $\pm$ 4   | 1876 $\pm$ 13 | 1681 $\pm$ 20 | 15 $\pm$ 4  |
| PM6         | 2573 $\pm$ 1255                                             | 38 $\pm$ 15 | 15987 $\pm$ 78  | 14097 $\pm$ 70 | 22 $\pm$ 5  | 14 $\pm$ 5   | 32 $\pm$ 6    | 4563 $\pm$ 45 | 15 $\pm$ 6  |
| <b>VMP*</b> | <b>200</b>                                                  | <b>50</b>   | <b>100</b>      | <b>300</b>     | <b>50**</b> | <b>2000</b>  | <b>5000</b>   | <b>700</b>    | <b>10</b>   |

\*VMP – Valor Máximo Permitido segundo a Portaria nº. 1469 do MS.

\*\*Não há valor estabelecido pela Portaria nº. 1469 do MS. Utilizou-se o valor da tabela 3.5.

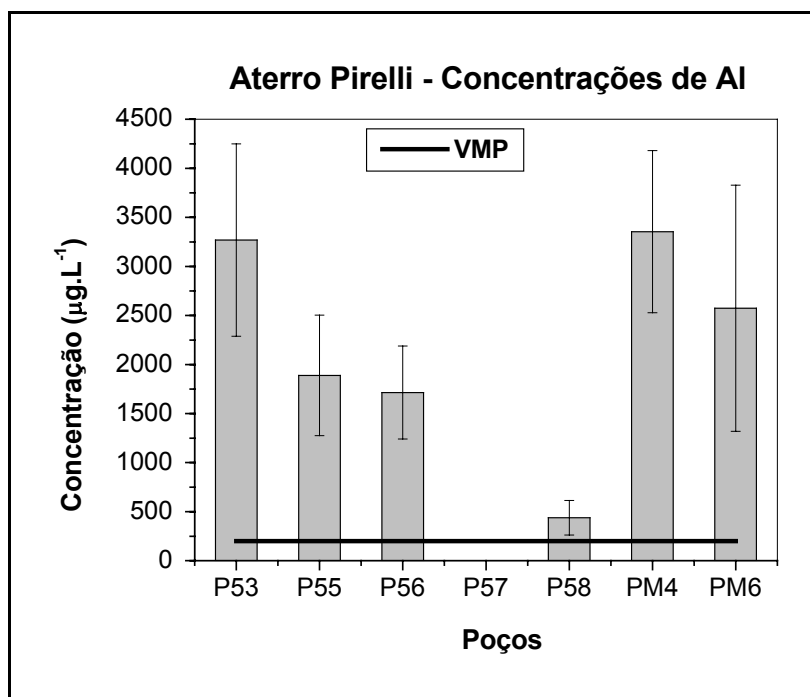


Figura 6.6 – Concentrações de Al encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003.

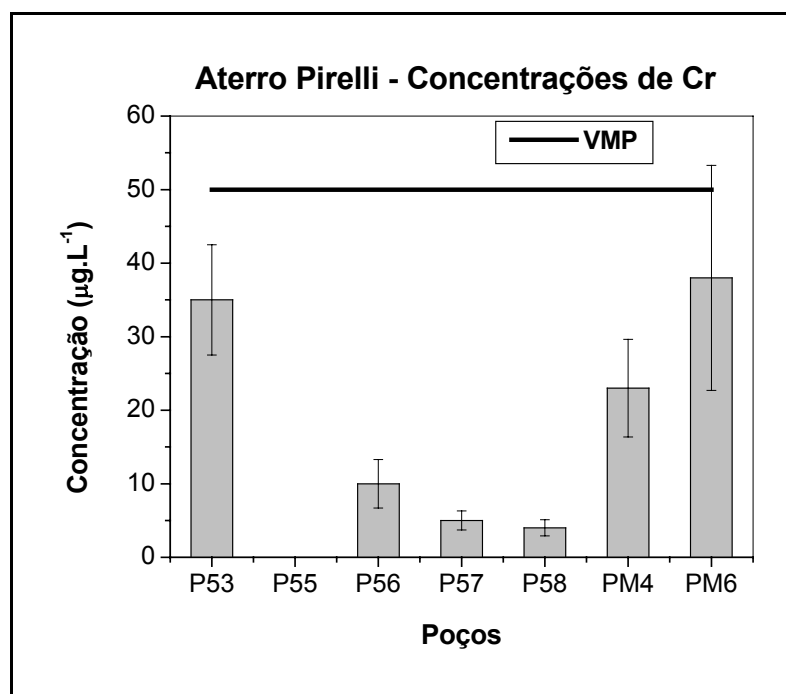


Figura 6.7 – Concentrações de Cr encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003.

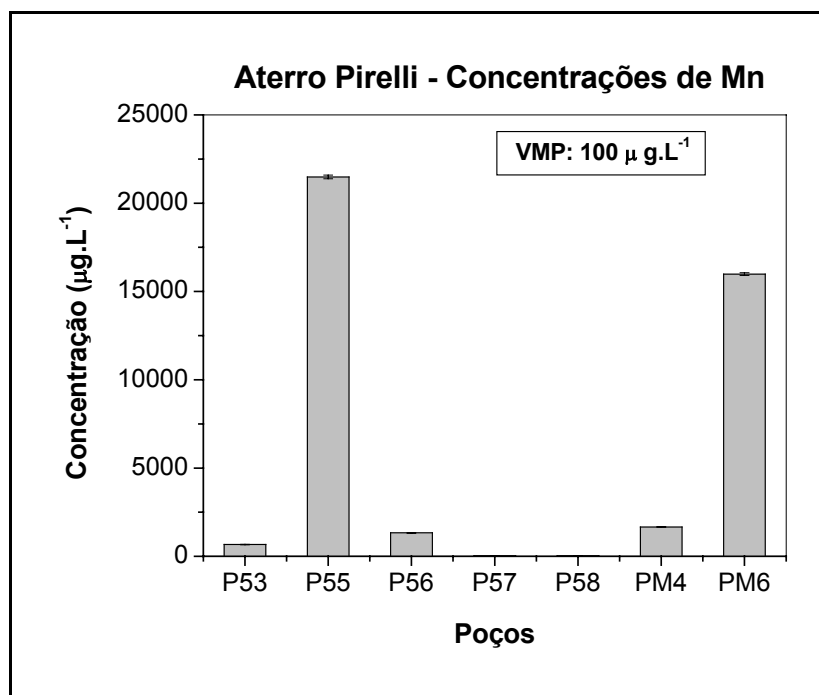


Figura 6.8 – Concentrações de Mn encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003.

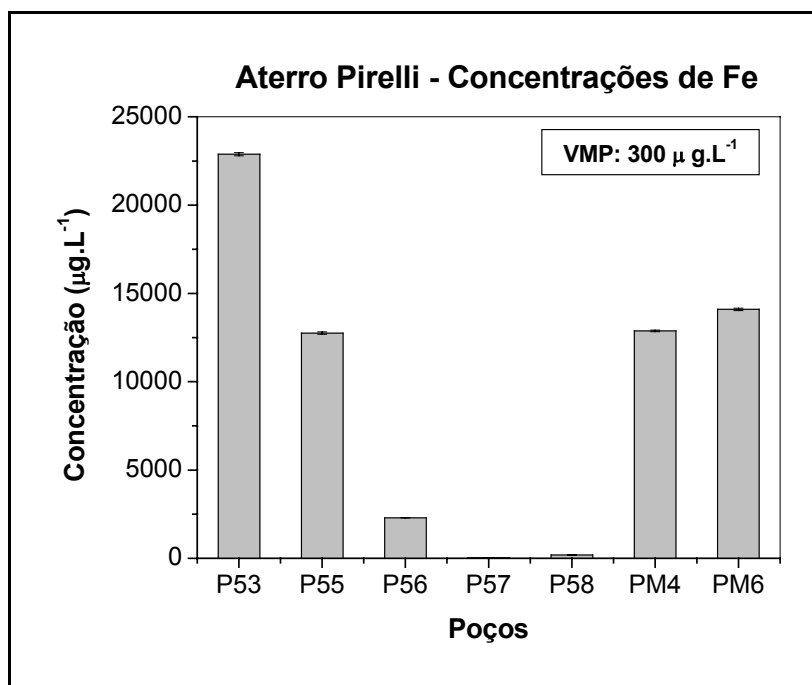


Figura 6.9 – Concentrações de Fe encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003.

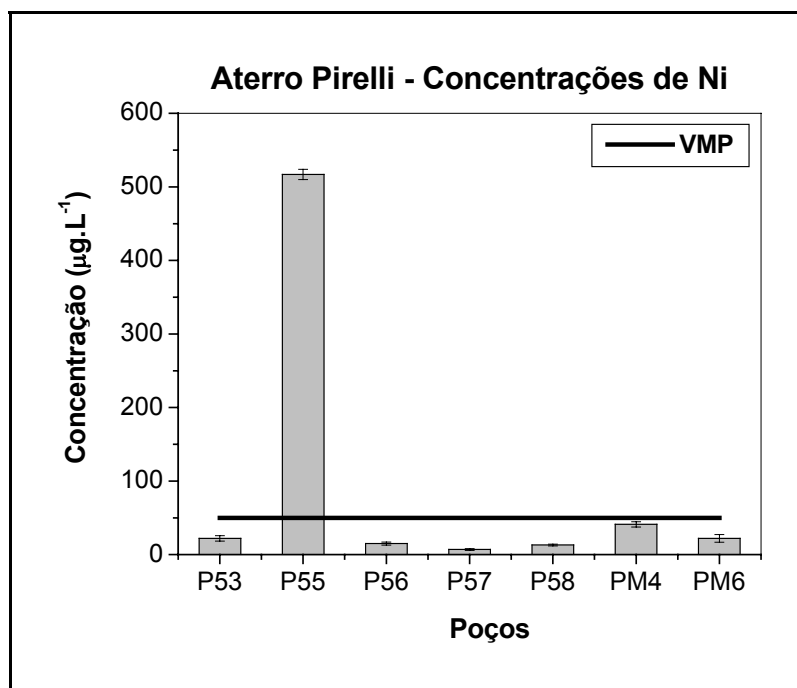


Figura 6.10 – Concentrações de Ni encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003.

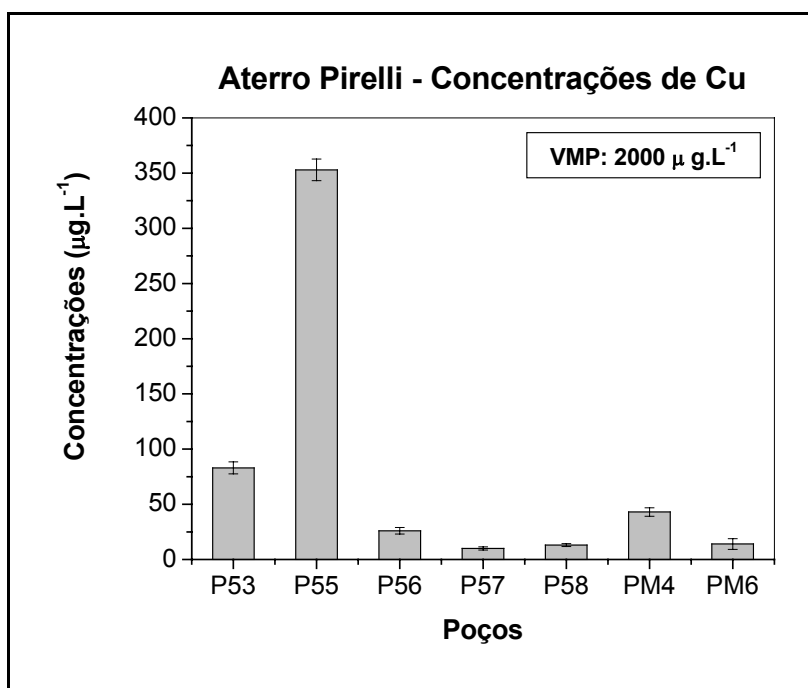


Figura 6.11 – Concentrações de Cu encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003.

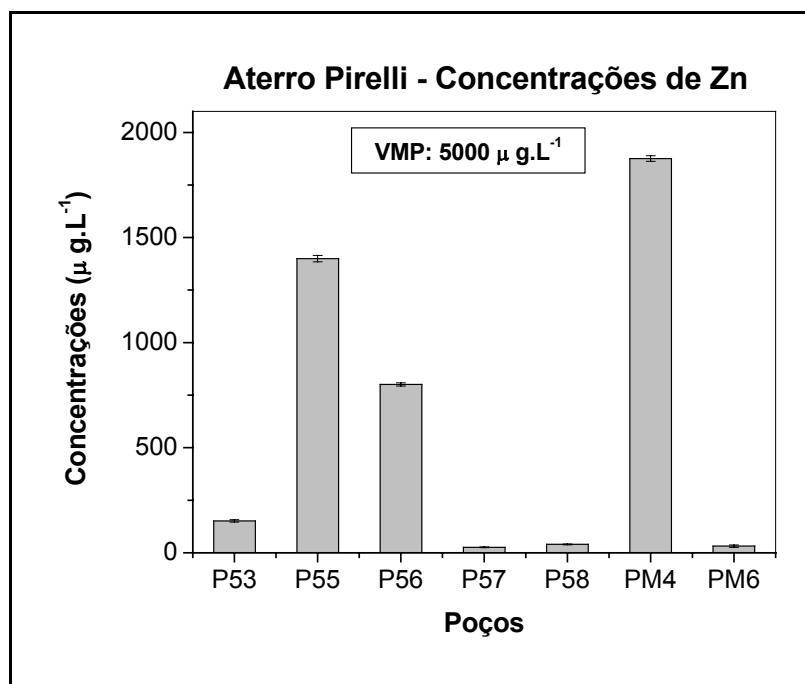


Figura 6.12 – Concentrações de Zn encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003.

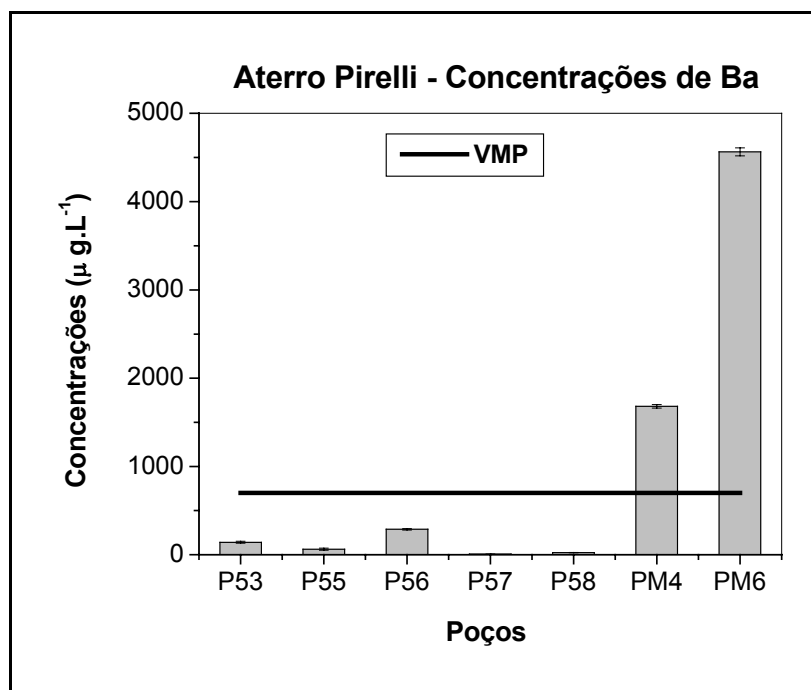


Figura 6.13 – Concentrações de Ba encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003.

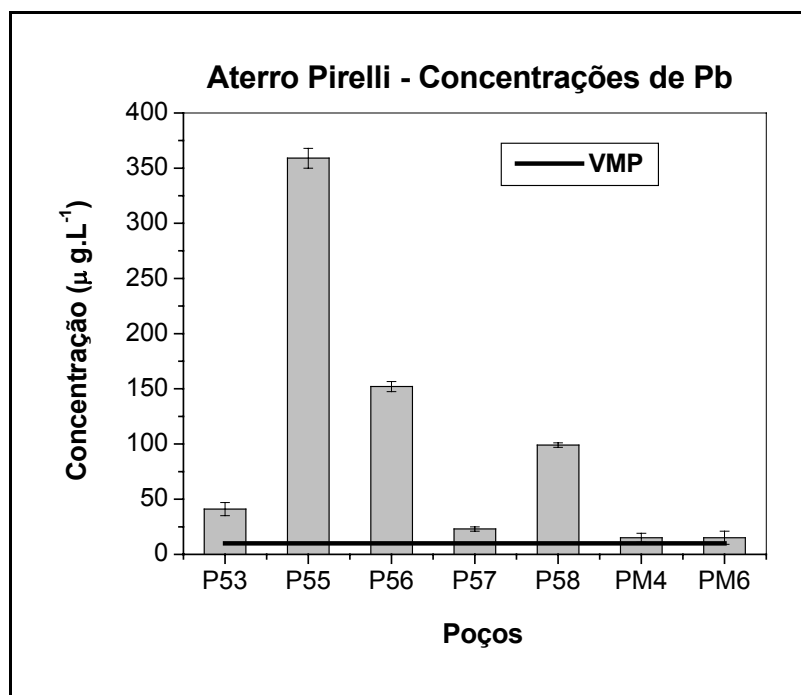


Figura 6.14 – Concentrações de Pb encontradas no Aterro Pirelli, amostras coletadas em março de 2003.

Através destes resultados verificou-se que elementos como Fe, Mn, Ni, Pb, Al, Ba apresentaram concentrações que excedem os valores máximos permitidos (VMP) pela Portaria nº. 1469 do Ministério da Saúde (MS), como pode ser visto na tabela 6.13.

Tabela 6.13 – Elementos detectados com concentrações acima do VMP – Aterro Pirelli.

| Elemento | Número de poços com concentrações acima do VMP |
|----------|------------------------------------------------|
| Al       | 6                                              |
| Mn       | 5                                              |
| Fe       | 5                                              |
| Ni       | 1                                              |
| Ba       | 2                                              |
| Pb       | 7                                              |

### 6.3.1.1 Comparações dos resultados de 1994 e 2003

Nas figuras seguintes são mostradas comparações das concentrações máximas de metais que foram encontradas nos anos de 1994 e 2003 no Aterro Pirelli.

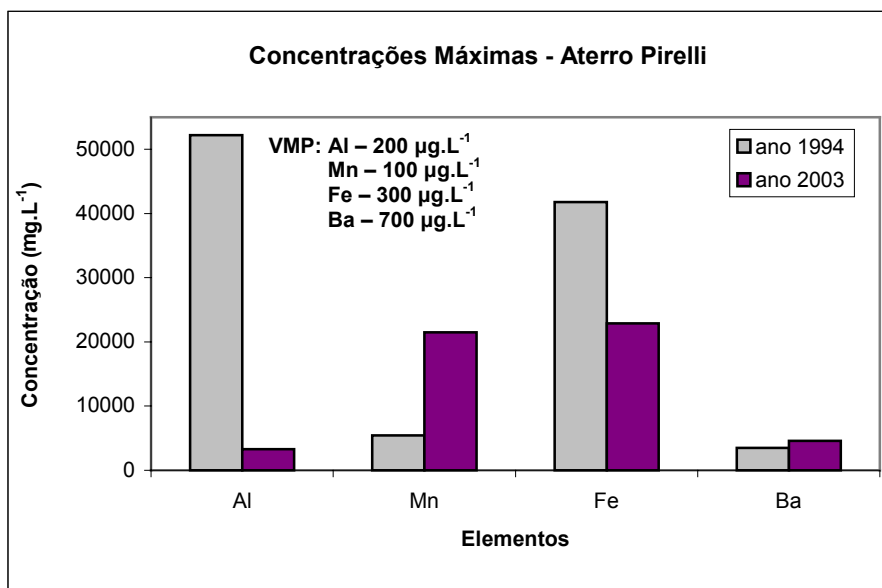


Figura 6.15 – Concentrações máximas de Al, Mn, Fe e Ba encontradas no Aterro Pirelli em 1994 e 2003.

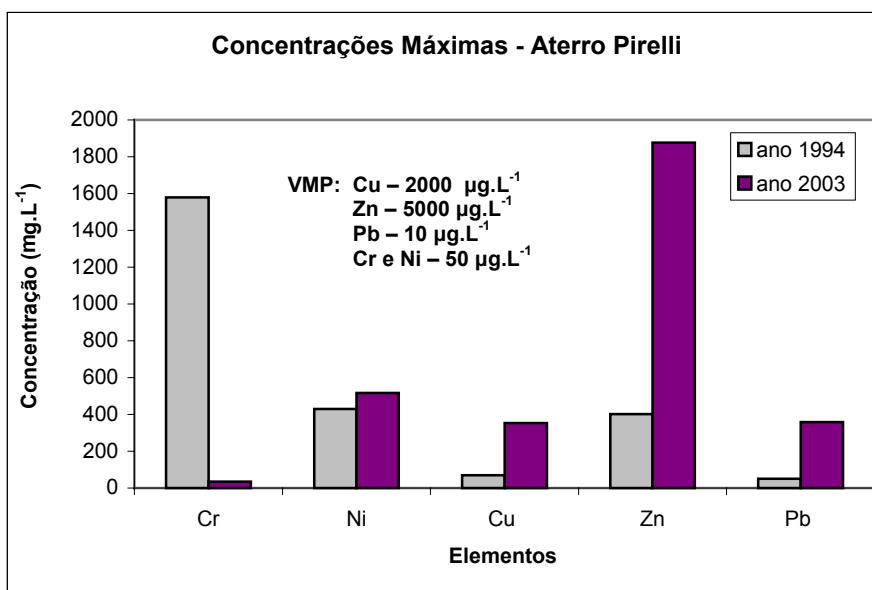


Figura 6.16 – Concentrações máximas de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb encontradas no Aterro Pirelli em 1994 e 2003.

Pela figura 6.15 é possível observar que apesar da diminuição das concentrações máximas de Al e Fe, estes elementos ainda continuam com valores acima do VMP; o elemento Mn teve aumento em sua concentração; e para Ba, a concentração praticamente não se alterou. A concentração de Cr teve grande decréscimo (figura 6.16), ficando abaixo do VMP. Já elementos como Ni, Cu, Zn e Pb, mostraram um aumento em suas concentrações. Ni teve uma pequena variação e continua com valor acima do VMP; Pb, Zn e Cu tiveram grandes aumentos no valor de suas concentrações, sendo que para Cu e Zn os valores continuam abaixo do VMP.

### 6.3.1.2 Comparações dos resultados de Março e Junho de 2003

Novas coletas de amostras de água dos poços de monitoramento do Aterro Pirelli foram feitas em 26 de junho de 2003. Houve um aumento do número de amostras pela construção de mais um poço de monitoramento. Os resultados e a comparação com o que foi obtido na primeira coleta serão mostrados na tabela 6.14 e nas figuras 6.17 a 6.25.

Tabela 6.14 – Concentrações de metais em águas dos poços de monitoramento do Aterro Pirelli. Amostras coletadas em junho de 2003 (total amostras = 8).

| POÇO        | Concentrações dos elementos ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) |             |                |                   |             |             |              |               |              |
|-------------|------------------------------------------------------|-------------|----------------|-------------------|-------------|-------------|--------------|---------------|--------------|
|             | Al                                                   | Cr          | Mn             | Fe                | Ni          | Cu          | Zn           | Ba            | Pb           |
| P50         | 13375 $\pm$ 638                                      | 13 $\pm$ 2  | 594 $\pm$ 33   | 176463 $\pm$ 1747 | 37 $\pm$ 10 | 6 $\pm$ 1   | 98 $\pm$ 12  | 66 $\pm$ 8    | 14 $\pm$ 5   |
| P53         | < 7,72                                               | 32 $\pm$ 13 | 3349 $\pm$ 37  | 56026 $\pm$ 245   | 25 $\pm$ 6  | 19 $\pm$ 4  | 507 $\pm$ 12 | 1358 $\pm$ 80 | 411 $\pm$ 2  |
| P54         | < 7,72                                               | 8 $\pm$ 1   | 9 $\pm$ 1      | 135 $\pm$ 3       | 6 $\pm$ 1   | 9 $\pm$ 1   | 37 $\pm$ 2   | 83 $\pm$ 8    | 20 $\pm$ 4   |
| P55         | 2086 $\pm$ 804                                       | < 0,14      | 13938 $\pm$ 62 | 21755 $\pm$ 85    | 23 $\pm$ 4  | 48 $\pm$ 5  | 193 $\pm$ 7  | < 0,51        | 191 $\pm$ 14 |
| P56         | < 7,72                                               | 26 $\pm$ 6  | 3812 $\pm$ 24  | 3322 $\pm$ 21     | 37 $\pm$ 3  | 30 $\pm$ 3  | 362 $\pm$ 7  | 2296 $\pm$ 50 | < 0,58       |
| P57         | < 7,72                                               | 11 $\pm$ 2  | 8 $\pm$ 2      | 108 $\pm$ 3       | 7 $\pm$ 1   | 20 $\pm$ 2  | 50 $\pm$ 3   | < 0,51        | 42 $\pm$ 7   |
| P58         | < 7,72                                               | 7 $\pm$ 1   | 16 $\pm$ 1     | 131 $\pm$ 3       | 6 $\pm$ 1   | 8 $\pm$ 1   | 122 $\pm$ 3  | 15 $\pm$ 7    | 104 $\pm$ 5  |
| PM4         | < 7,72                                               | 14 $\pm$ 6  | 1257 $\pm$ 13  | 4616 $\pm$ 23     | 39 $\pm$ 3  | 14 $\pm$ 3  | 496 $\pm$ 7  | 5456 $\pm$ 66 | < 0,58       |
| <b>VMP*</b> | <b>200</b>                                           | <b>50</b>   | <b>100</b>     | <b>300</b>        | <b>50**</b> | <b>2000</b> | <b>5000</b>  | <b>700</b>    | <b>10</b>    |

\*VMP – Valor Máximo Permitido segundo a Portaria nº. 1469 do MS.

\*\*Não há valor estabelecido pela Portaria nº. 1469 do MS. Utilizou-se o valor da tabela 3.5.

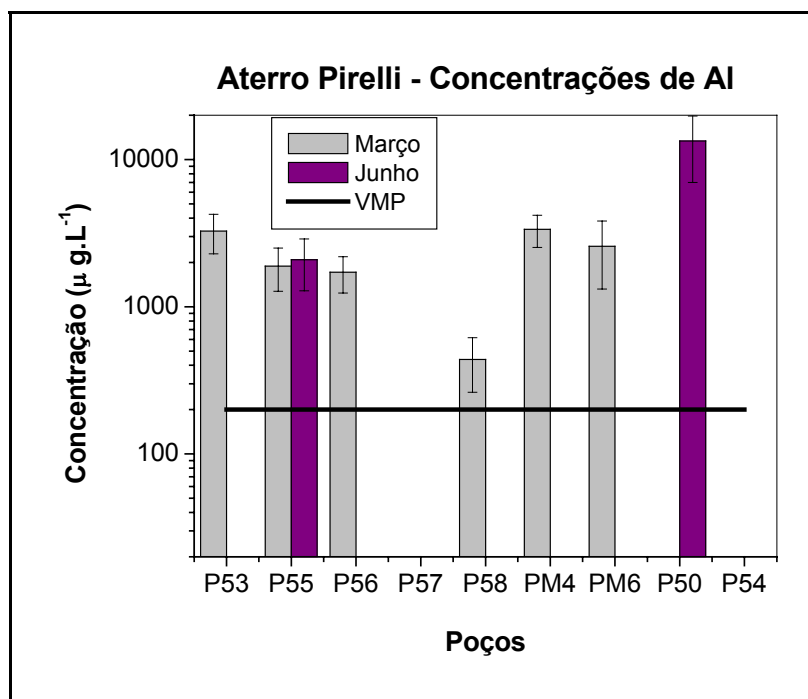


Figura 6.17 – Concentrações de Al no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

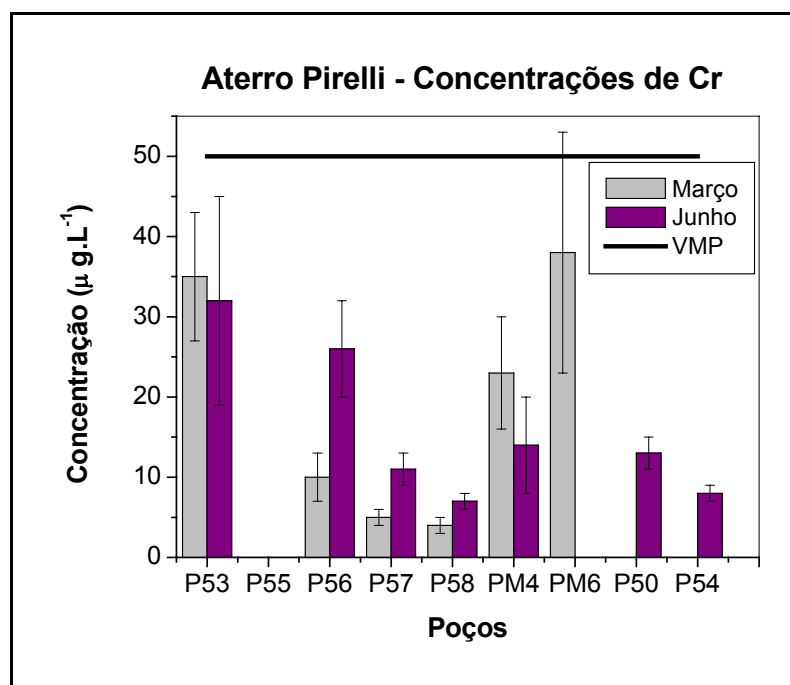


Figura 6.18 – Concentrações de Cr no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

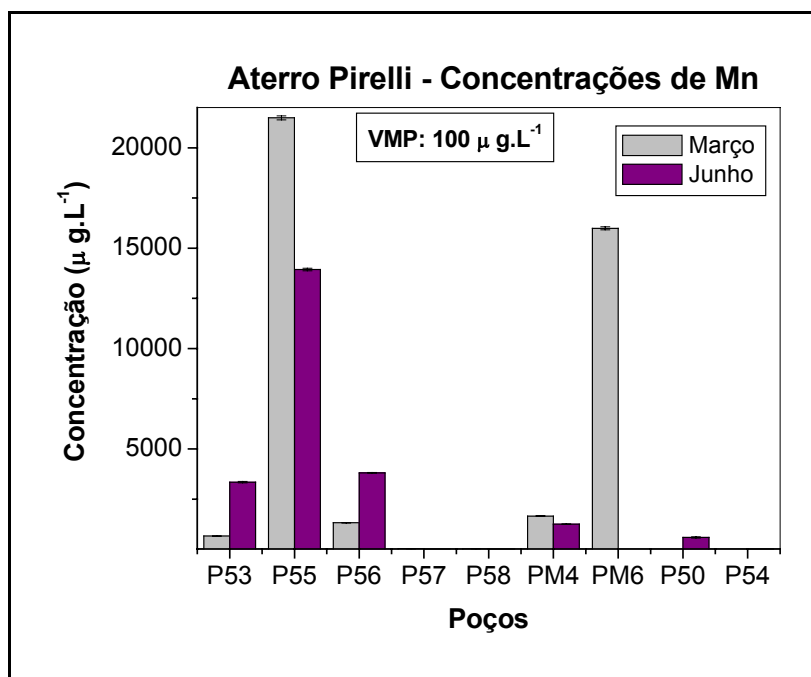


Figura 6.19 – Concentrações de Mn no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

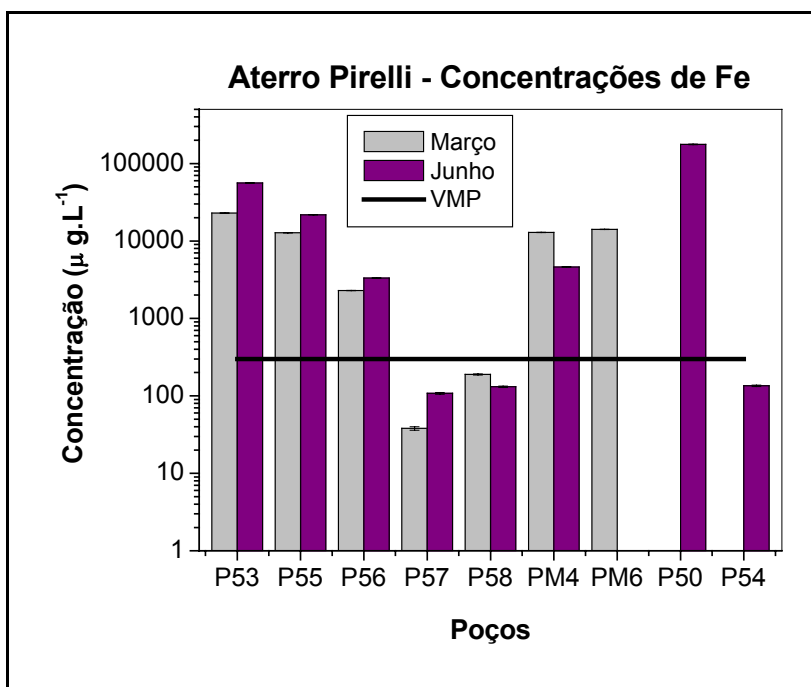


Figura 6.20 – Concentrações de Fe no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

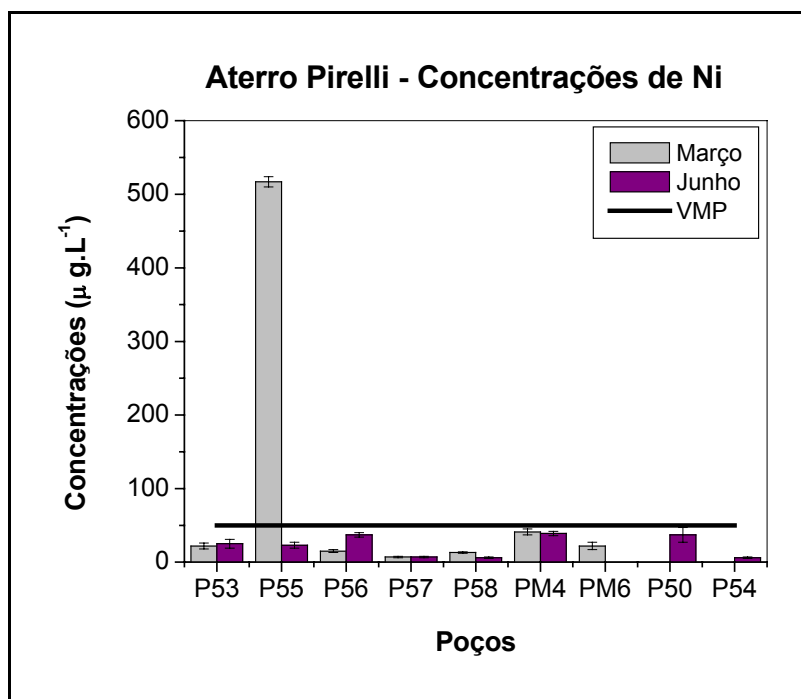


Figura 6.21 – Concentrações de Ni no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

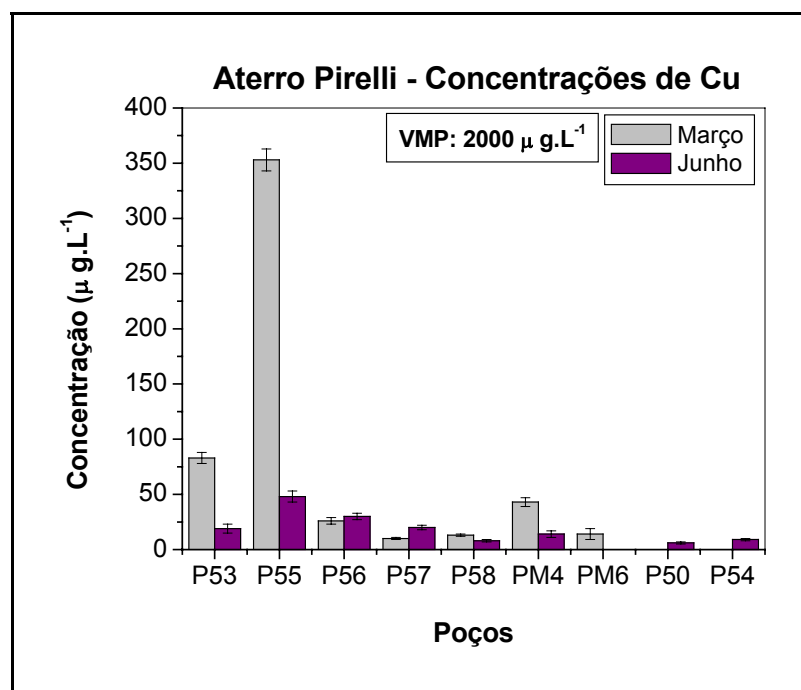


Figura 6.22 – Concentrações de Cu no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

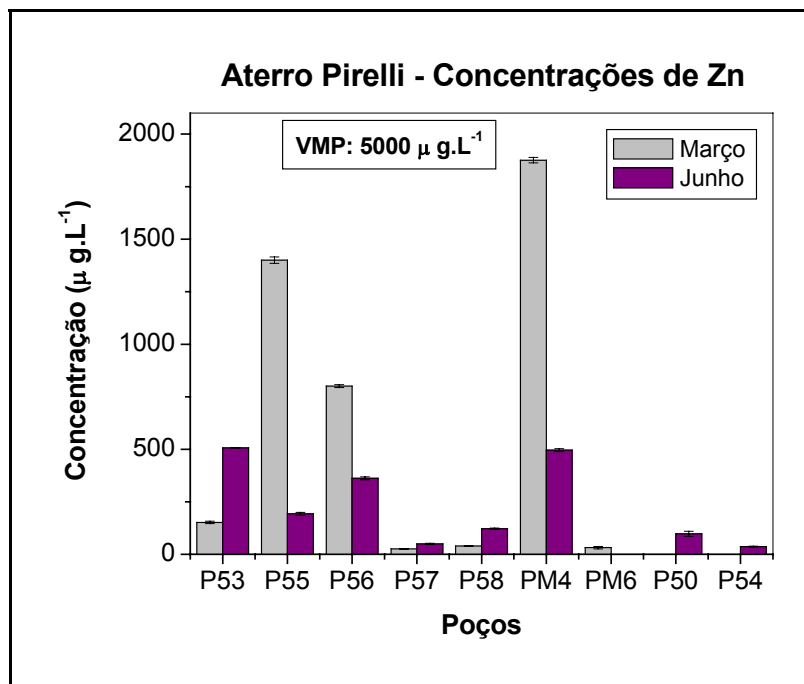


Figura 6.23 – Concentrações de Zn no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

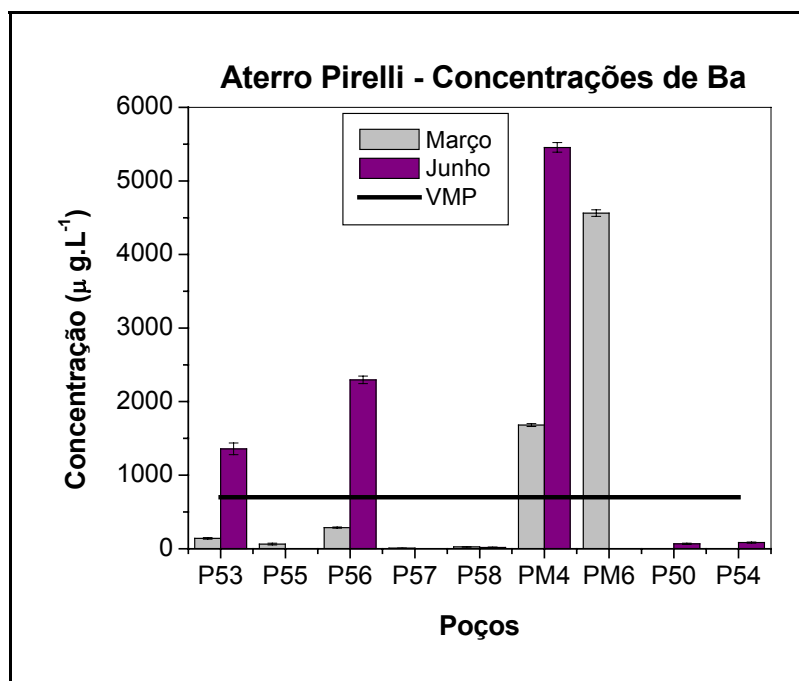


Figura 6.24 – Concentrações de Ba no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

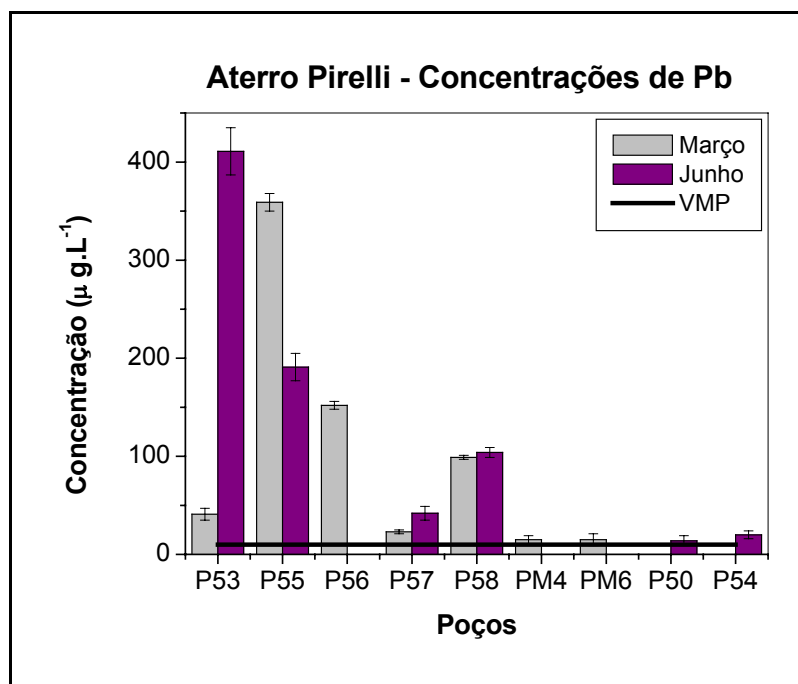


Figura 6.25 – Concentrações de Pb no Aterro Pirelli – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

Os elementos detectados com valores de concentração acima do VMP, nas duas coletas, são apresentados na tabela 6.15.

Tabela 6.15 - Elementos detectados com concentrações acima do VMP.

| Elemento | Número de poços com concentrações acima do VMP |       |
|----------|------------------------------------------------|-------|
|          | Março                                          | Junho |
| Al       | 6                                              | 2     |
| Mn       | 5                                              | 5     |
| Fe       | 5                                              | 5     |
| Ni       | 1                                              | -     |
| Ba       | 2                                              | 3     |
| Pb       | 7                                              | 6     |

Cr (Figura 6.18), não atingiu o VMP, mas esteve presente em quase todos os poços, excetuando o poço P55. O elemento Pb (Figura 6.25) foi detectado em todos os poços na 1ª. coleta (março) e foi detectado em 6, dos 8 poços analisados na 2ª. coleta

(junho) , sendo que todos apresentaram níveis acima dos VMP. O elemento Ba (Figura 6.24) foi detectado em 2 poços com níveis acima do VMP na 1<sup>a</sup>. coleta, e em 3 poços na 2<sup>a</sup>. coleta. Todos os poços detectaram o elemento Cu (Figura 6.22), mas os níveis estão abaixo do VMP.

O Al (Figura 6.17), na 2<sup>a</sup>. coleta, foi detectado em apenas 2 dos 8 poços de monitoramento, sendo que sua concentração no poço P50 ( $13375 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) esteve bem maior do que seus valores detectados anteriormente. Os elementos Ni, Zn, Cu, Mn e Fe estiveram presentes em todos os poços analisados nas duas coletas. Ni (Figura 6.21) apresentou valor acima do VMP em apenas um poço na 1<sup>a</sup> coleta, suas concentrações ficaram abaixo do VMP em todos os poços analisados na 2<sup>a</sup>.coleta. As concentrações de Zn (Figura 6.23) estiveram abaixo do VMP nas duas coletas, diminuindo razoavelmente em alguns poços. As concentrações de Mn (Figura 6.19) continuaram acima do VMP para os poços que apresentavam altas concentrações anteriormente. O elemento Fe teve sua concentração aumentada em 3 poços, sendo sua concentração bastante elevada no poço P50 ( $176463 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

### 6.3.2 Aterro Sanitário Bandeirantes

A tabela 6.16 e as figuras 6.26 a 6.34 seguintes apresentam as concentrações dos elementos resultantes das análises por fluorescência de raios X por reflexão total em amostras de água dos poços de monitoramento do Aterro Sanitário Bandeirantes, coletadas em 14 de março de 2003.

Tabela 6.16 – Concentrações de metais em águas dos poços de monitoramento do Aterro Sanitário Bandeirantes. Amostras coletadas em março de 2003. (total de amostras = 13).

| POÇO        | Concentrações dos elementos ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) |             |               |                 |             |             |             |              |            |
|-------------|------------------------------------------------------|-------------|---------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|--------------|------------|
|             | Al                                                   | Cr          | Mn            | Fe              | Ni          | Cu          | Zn          | Ba           | Pb         |
| P1          | 380 $\pm$ 140                                        | 4 $\pm$ 1   | 223 $\pm$ 4   | 869 $\pm$ 6     | 8 $\pm$ 1   | 9 $\pm$ 1   | 77 $\pm$ 2  | 11 $\pm$ 2   | 4 $\pm$ 2  |
| P2          | 1071 $\pm$ 270                                       | 10 $\pm$ 3  | 99 $\pm$ 4    | 3077 $\pm$ 12   | 16 $\pm$ 2  | 39 $\pm$ 3  | 48 $\pm$ 3  | 24 $\pm$ 4   | 7 $\pm$ 2  |
| P3          | 502 $\pm$ 192                                        | 4 $\pm$ 1   | 44 $\pm$ 2    | 292 $\pm$ 3     | 10 $\pm$ 1  | 7 $\pm$ 1   | 11 $\pm$ 2  | 15 $\pm$ 2   | 4 $\pm$ 1  |
| P4          | < 7,72                                               | 3 $\pm$ 1   | 24 $\pm$ 1    | 50 $\pm$ 2      | 9 $\pm$ 1   | 7 $\pm$ 1   | 36 $\pm$ 2  | 11 $\pm$ 2   | 3 $\pm$ 1  |
| P5          | 5851 $\pm$ 1167                                      | 40 $\pm$ 10 | 3698 $\pm$ 33 | 61972 $\pm$ 227 | < 0,10      | 18 $\pm$ 5  | 156 $\pm$ 7 | 510 $\pm$ 18 | 13 $\pm$ 5 |
| P6          | < 7,72                                               | < 0,14      | 3952 $\pm$ 20 | 9686 $\pm$ 33   | 8 $\pm$ 2   | 12 $\pm$ 2  | 13 $\pm$ 3  | 69 $\pm$ 6   | 7 $\pm$ 2  |
| P6A         | 577 $\pm$ 281                                        | < 0,14      | 6659 $\pm$ 22 | 6133 $\pm$ 23   | < 0,10      | 6 $\pm$ 1   | 15 $\pm$ 2  | 26 $\pm$ 3   | < 0,58     |
| PM1         | 429 $\pm$ 192                                        | 6 $\pm$ 1   | 241 $\pm$ 3   | 160 $\pm$ 3     | 10 $\pm$ 1  | 8 $\pm$ 1   | 90 $\pm$ 2  | 49 $\pm$ 3   | < 0,58     |
| PM2         | 2319 $\pm$ 361                                       | 14 $\pm$ 2  | 535 $\pm$ 6   | 5998 $\pm$ 20   | 10 $\pm$ 1  | 18 $\pm$ 2  | 95 $\pm$ 3  | 156 $\pm$ 4  | 11 $\pm$ 2 |
| PM3         | < 7,72                                               | < 0,14      | 2085 $\pm$ 11 | 15 $\pm$ 3      | 12 $\pm$ 1  | 22 $\pm$ 2  | 63 $\pm$ 2  | 57 $\pm$ 4   | < 0,58     |
| PM4A        | < 7,72                                               | 5 $\pm$ 1   | 71 $\pm$ 2    | 311 $\pm$ 3     | 7 $\pm$ 1   | 6 $\pm$ 1   | 14 $\pm$ 2  | 61 $\pm$ 3   | 22 $\pm$ 1 |
| PM4B        | 2213 $\pm$ 365                                       | 15 $\pm$ 2  | 314 $\pm$ 5   | 4365 $\pm$ 17   | 11 $\pm$ 2  | 47 $\pm$ 2  | 71 $\pm$ 3  | 184 $\pm$ 5  | 24 $\pm$ 2 |
| PM6         | < 7,72                                               | 22 $\pm$ 6  | 470 $\pm$ 5   | 1669 $\pm$ 29   | 7 $\pm$ 1   | 7 $\pm$ 1   | 20 $\pm$ 2  | 36 $\pm$ 2   | < 0,58     |
| <b>VMP*</b> | <b>200</b>                                           | <b>50</b>   | <b>100</b>    | <b>300</b>      | <b>50**</b> | <b>2000</b> | <b>5000</b> | <b>700</b>   | <b>10</b>  |

\*VMP – Valor Máximo Permitido segundo a Portaria n°. 1469 do MS.

\*\*Não há valor estabelecido pela Portaria n°. 1469 do MS. Utilizou-se o valor da tabela 3.5.

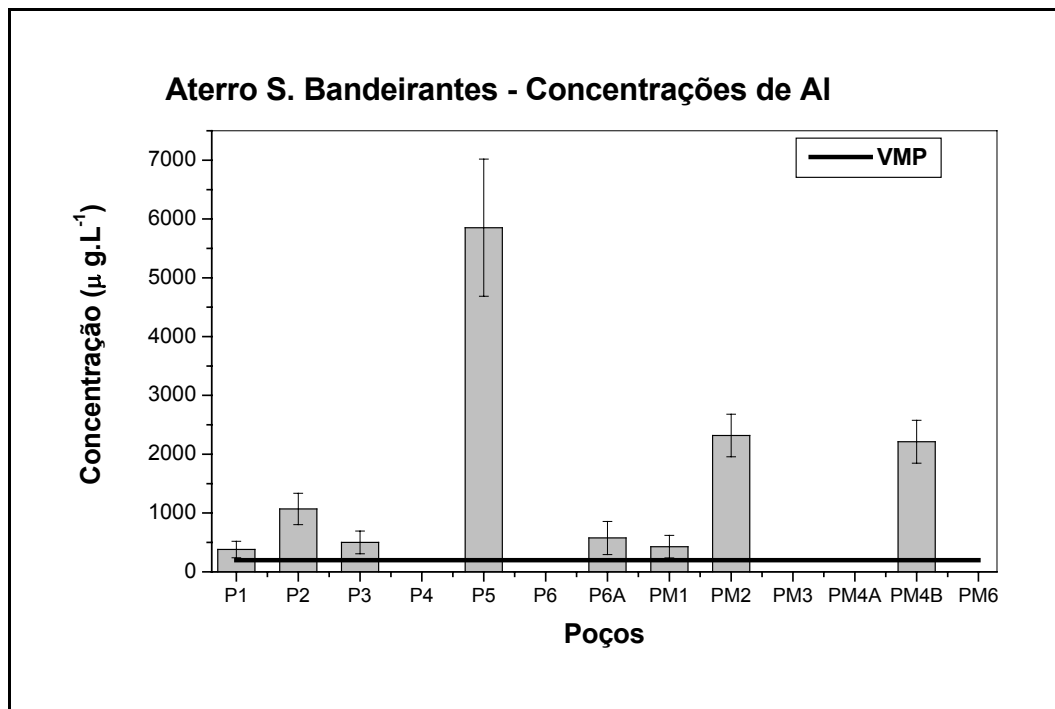


Figura 6.26 – Concentrações de Al encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003.

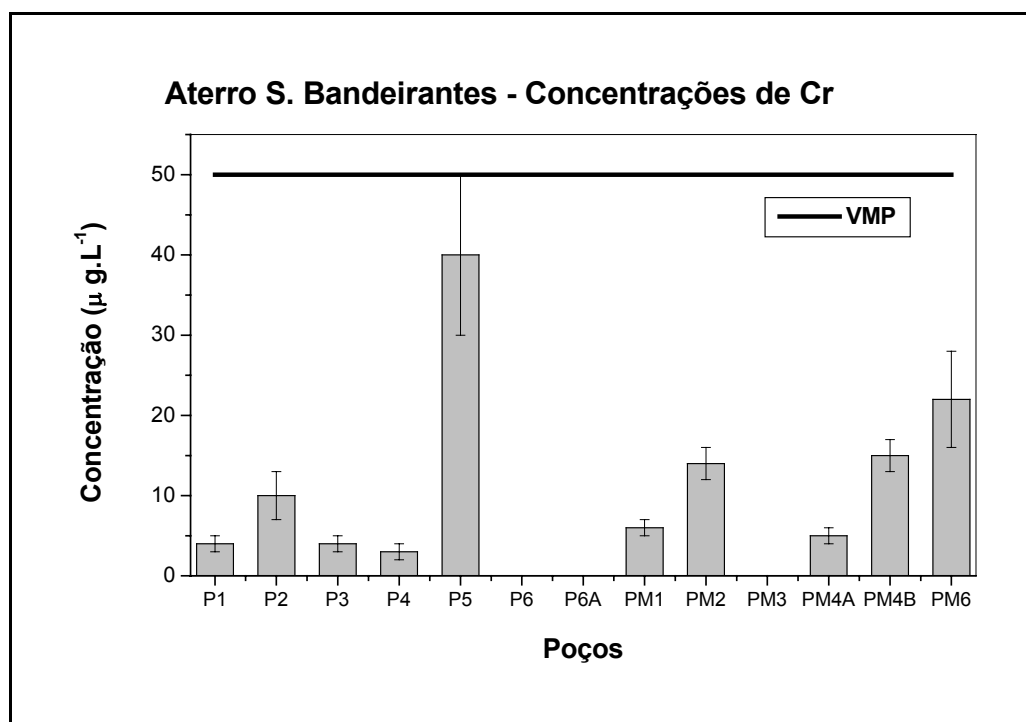


Figura 6.27 – Concentrações de Cr encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003.

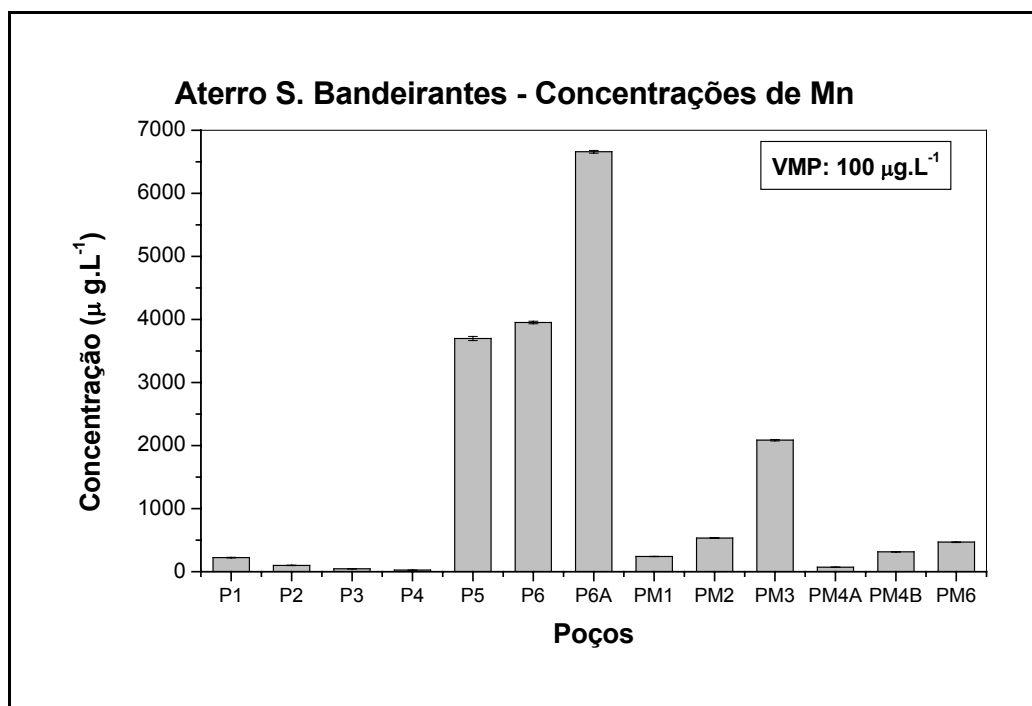


Figura 6.28 – Concentrações de Mn encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003.

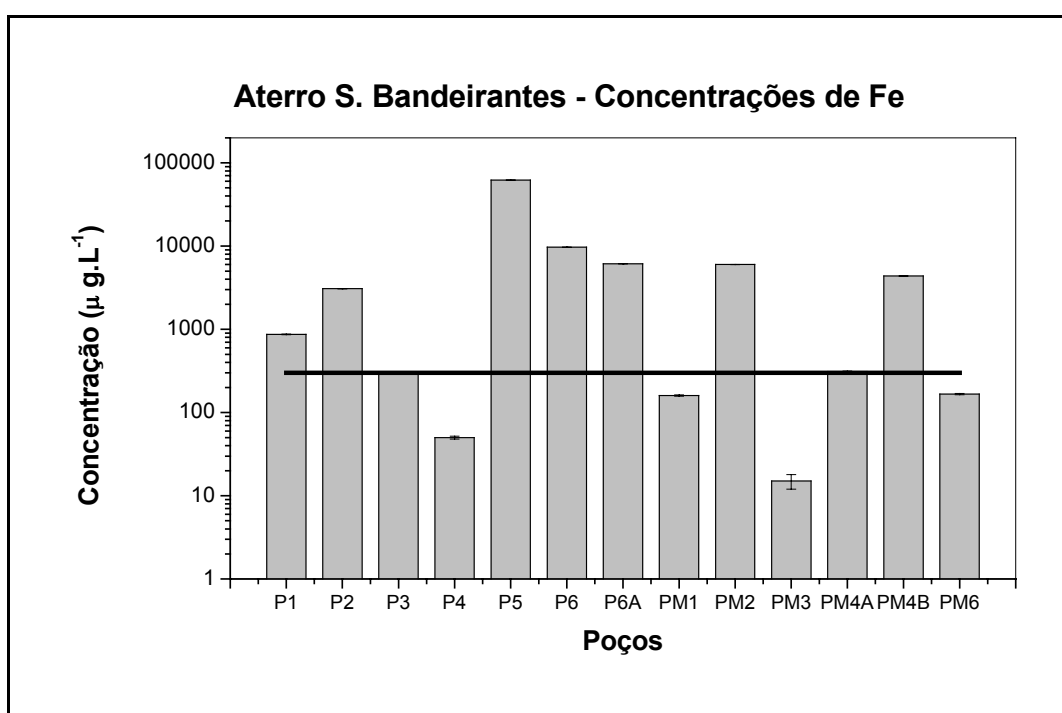


Figura 6.29 – Concentrações de Fe encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003.

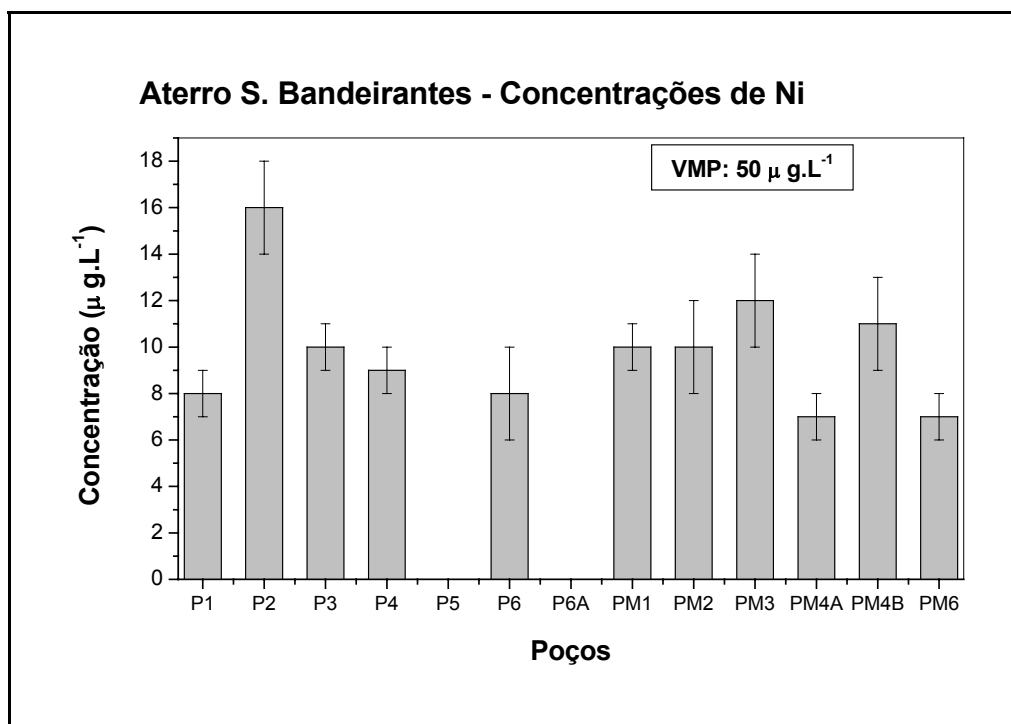


Figura 6.30 – Concentrações de Ni encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em junho de 2003.

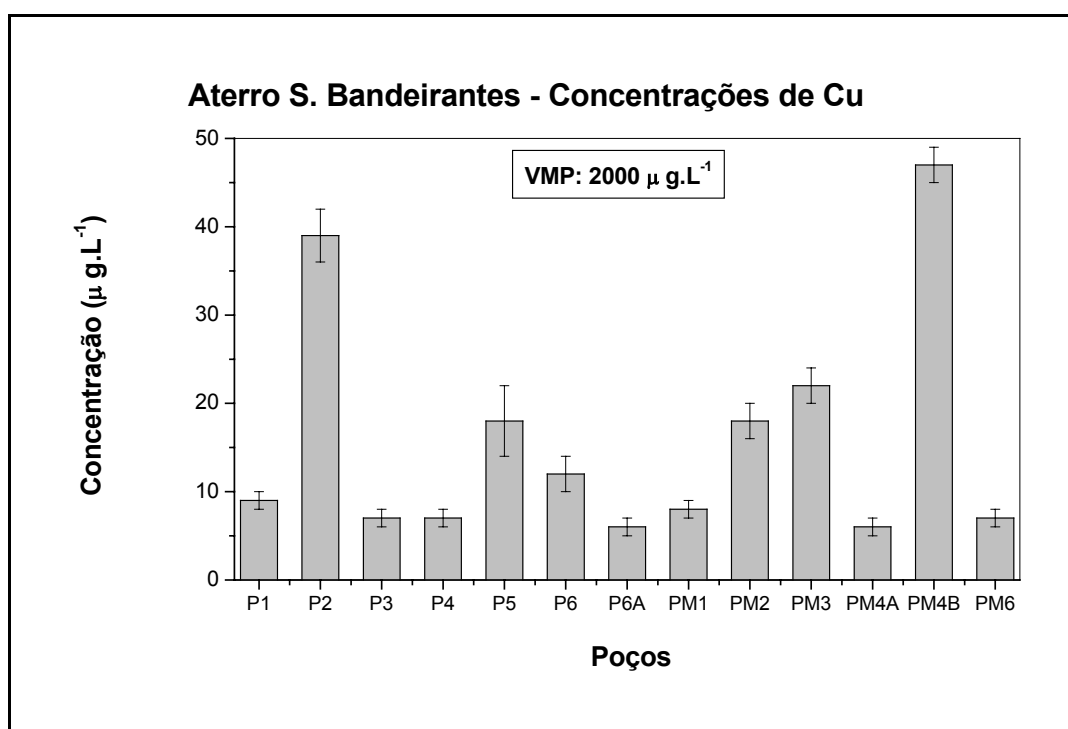


Figura 6.31 – Concentrações de Cu encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003.

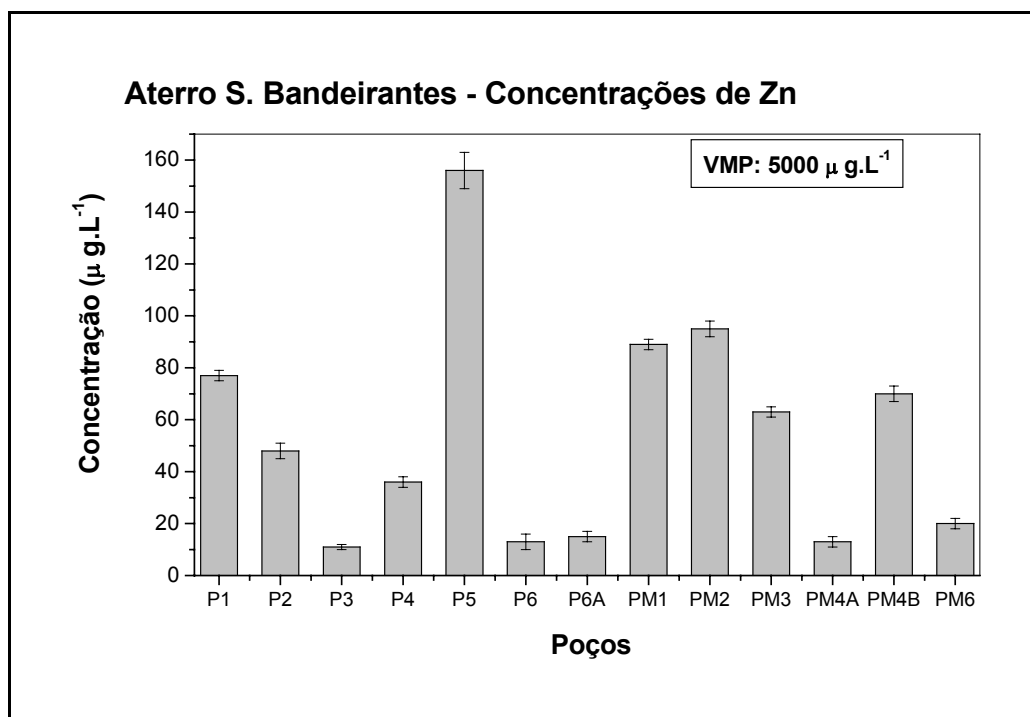


Figura 6.32 – Concentrações de Zn encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003.

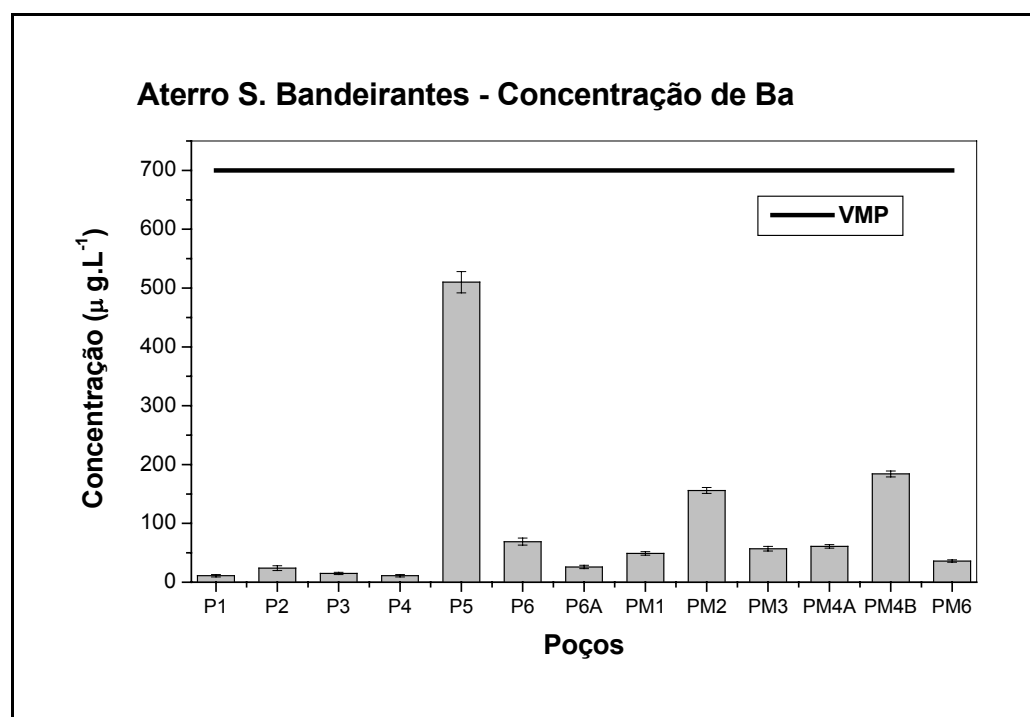


Figura 6.33 – Concentrações de Ba encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003.

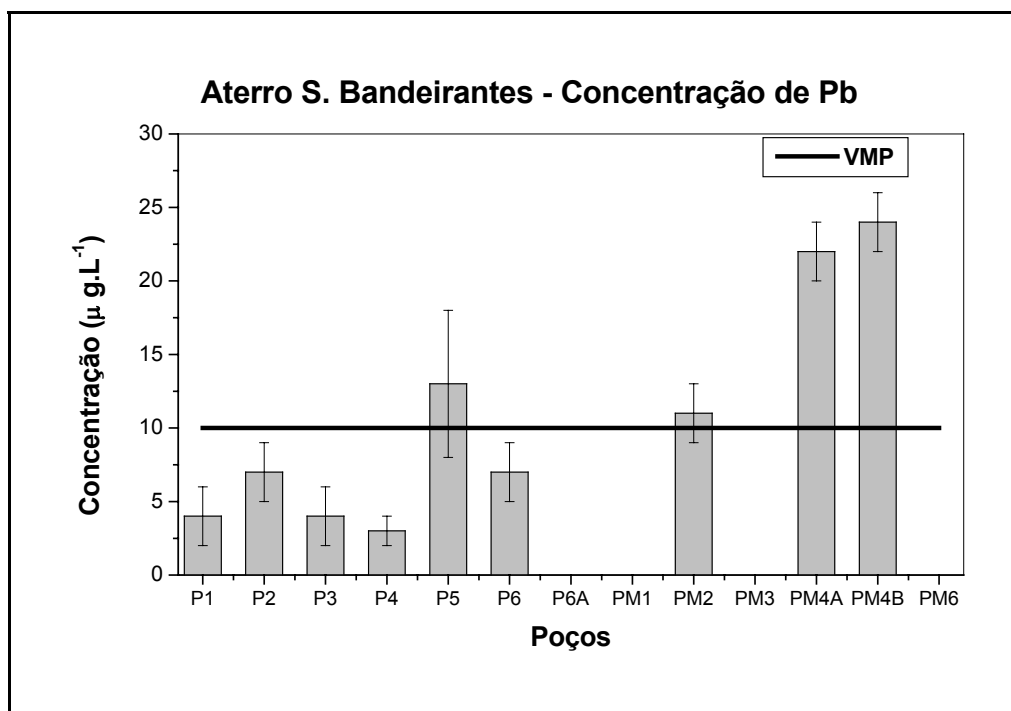


Figura 6.34 – Concentrações de Pb encontradas no Aterro S. Bandeirantes, amostras coletadas em março de 2003.

Nos resultados de análises de metais realizadas pela empresa contratada para fazer o monitoramento dos poços do Aterro Sanitário Bandeirantes foram detectados apenas Fe e Mn; estes resultados foram obtidos com amostras coletadas em março de 2003; as análises foram realizadas conforme recomenda APHA – *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, com a utilização da espectrometria de absorção atômica. Os valores das concentrações variaram de 0,02 a 0,12 mg.L<sup>-1</sup> para o elemento Fe, e 0,02 a 6,0 mg.L<sup>-1</sup> para o elemento Mn (CEPOLLINA, 2003).

Nos resultados deste trabalho as concentrações de Fe variaram de 0,005 a 61,972 mg.L<sup>-1</sup>, presente em todos os poços; para Mn, variaram de 0,001 a 6,559 mg.L<sup>-1</sup>, também presente em todos os poços. Foram detectados também elementos como: Al, Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb. Os valores de concentração dos elementos como Al, Mn, Fe, e Pb ultrapassaram o valor máximo permitido (VMP).

Os elementos detectados com valores de concentração acima do permitido são apresentados na tabela 6.17.

Tabela 6.17 - Elementos detectados com concentrações acima do VMP.

| <b>Elemento</b> | <b>Número de poços com valores acima do VMP</b> |
|-----------------|-------------------------------------------------|
| Al              | 8                                               |
| Mn              | 8                                               |
| Fe              | 8                                               |
| Ni              | -                                               |
| Ba              | -                                               |
| Pb              | 4                                               |

#### **6.3.2.1 Comparações dos resultados de Março e Junho de 2003**

Os resultados das coletas realizadas no Aterro Sanitário Bandeirantes, em 20 de junho de 2003, e as comparações com os resultados da primeira coleta se encontram na tabela 6.18 e nas figuras 6.35 a 6.43.

Tabela 6.18 – Concentrações de metais em águas dos poços de monitoramento do Aterro Sanitário Bandeirantes. Amostras coletadas em junho de 2003 (total de amostras = 11).

| POÇO | Concentrações dos Elementos ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) |           |               |                 |            |            |             |              |            |
|------|------------------------------------------------------|-----------|---------------|-----------------|------------|------------|-------------|--------------|------------|
|      | Al                                                   | Cr        | Mn            | Fe              | Ni         | Cu         | Zn          | Ba           | Pb         |
| P1   | < 7,72                                               | $7 \pm 1$ | $138 \pm 3$   | $1301 \pm 8$    | $6 \pm 1$  | $16 \pm 2$ | $95 \pm 3$  | < 0,51       | $14 \pm 4$ |
| P2   | $601 \pm 199$                                        | $8 \pm 2$ | $236 \pm 4$   | $628 \pm 5$     | $11 \pm 1$ | $10 \pm 1$ | $109 \pm 3$ | $22 \pm 7$   | $10 \pm 4$ |
| P3   | < 7,72                                               | $7 \pm 1$ | $88 \pm 3$    | $1198 \pm 7$    | $7 \pm 1$  | $8 \pm 1$  | $28 \pm 2$  | $27 \pm 7$   | < 0,58     |
| P4   | < 7,72                                               | $5 \pm 1$ | $42 \pm 2$    | $111 \pm 2$     | $8 \pm 1$  | $7 \pm 1$  | $94 \pm 2$  | $34 \pm 7$   | < 0,58     |
| P5   | < 7,72                                               | $8 \pm 2$ | $1572 \pm 11$ | $1007 \pm 9$    | $14 \pm 2$ | $12 \pm 2$ | $62 \pm 3$  | $31 \pm 11$  | < 0,58     |
| P6   | < 7,72                                               | < 0,14    | $3883 \pm 35$ | $56529 \pm 220$ | $9 \pm 4$  | $16 \pm 4$ | $41 \pm 6$  | $93 \pm 45$  | < 0,58     |
| P6A  | < 7,72                                               | < 0,14    | $6972 \pm 24$ | $128 \pm 6$     | $5 \pm 1$  | $9 \pm 2$  | $59 \pm 3$  | $55 \pm 11$  | < 0,58     |
| PM1  | < 7,72                                               | < 0,14    | $902 \pm 7$   | $352 \pm 5$     | $12 \pm 1$ | $10 \pm 1$ | $86 \pm 2$  | $129 \pm 10$ | < 0,58     |
| PM2  | $479 \pm 196$                                        | $4 \pm 1$ | $78 \pm 2$    | $110 \pm 2$     | $7 \pm 1$  | $7 \pm 1$  | $74 \pm 2$  | $36 \pm 7$   | $10 \pm 4$ |
| PM3  | < 7,72                                               | < 0,14    | $1989 \pm 11$ | $52 \pm 4$      | $11 \pm 2$ | $22 \pm 2$ | $65 \pm 2$  | $75 \pm 14$  | < 0,58     |
| PM6  | < 7,72                                               | $8 \pm 1$ | $332 \pm 4$   | $235 \pm 3$     | $8 \pm 1$  | $14 \pm 1$ | $68 \pm 2$  | $90 \pm 9$   | < 0,58     |
| VMP* | 200                                                  | 50        | 100           | 300             | 50**       | 2000       | 5000        | 700          | 10         |

\*VMP – Valor Máximo Permitido segundo a Portaria n°. 1469 do MS.

\*\*Não há valor estabelecido pela Portaria n°. 1469 do MS. Utilizou-se o valor da tabela 3.5.

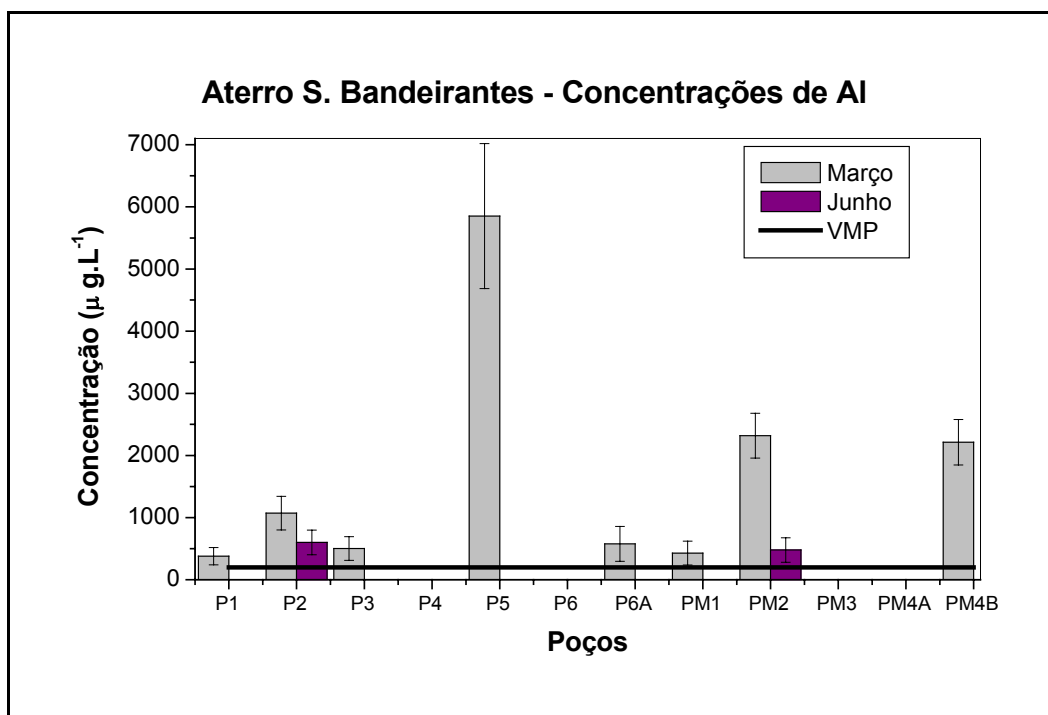


Figura 6.35 – Concentrações de Al no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

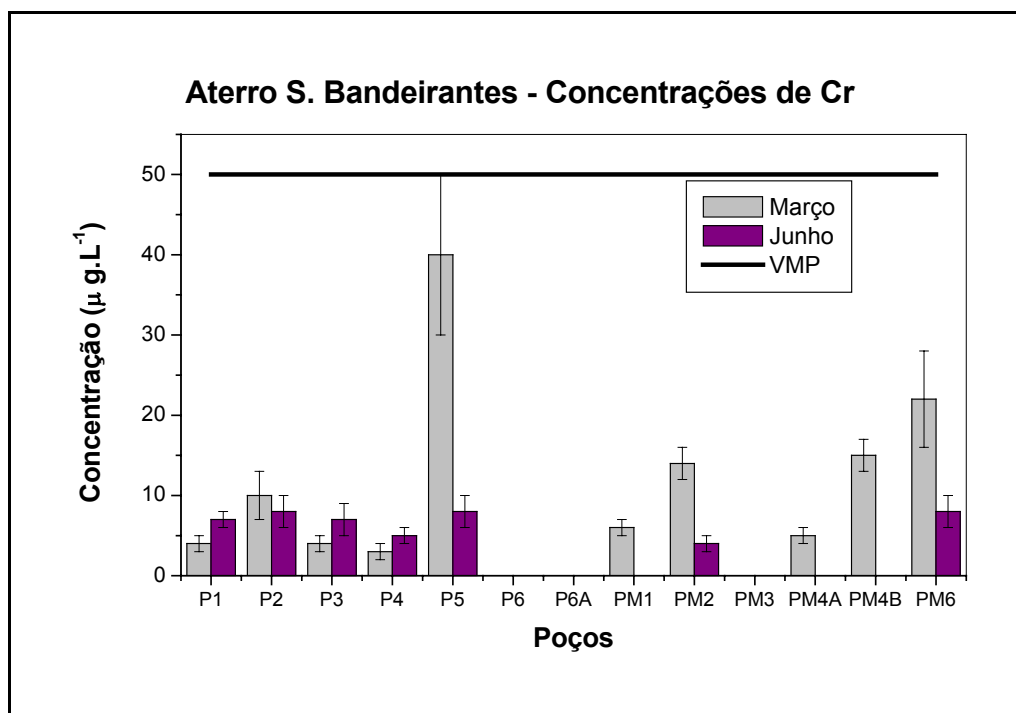


Figura 6.36 – Concentrações de Cr no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

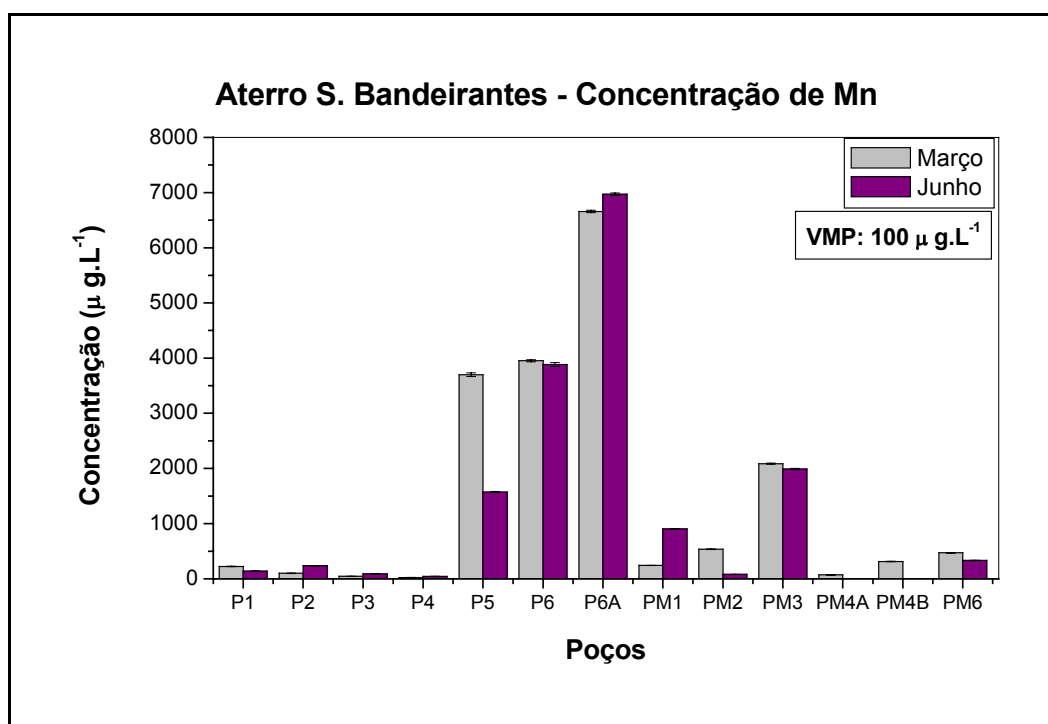


Figura 6.37 – Concentrações de Mn no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

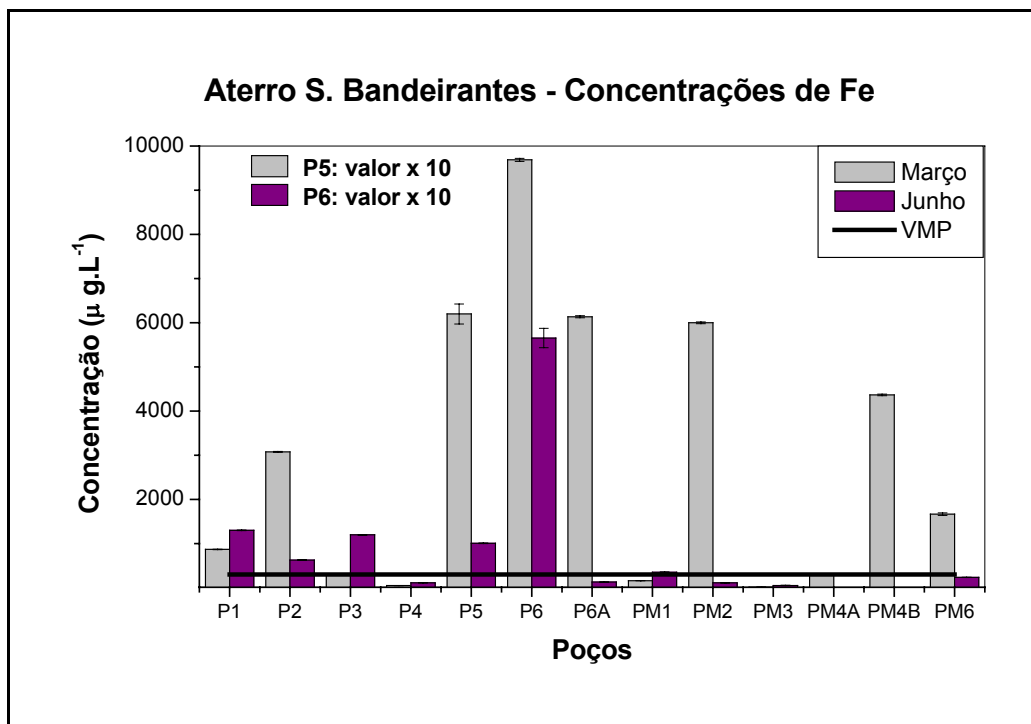


Figura 6.38 – Concentrações de Fe no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

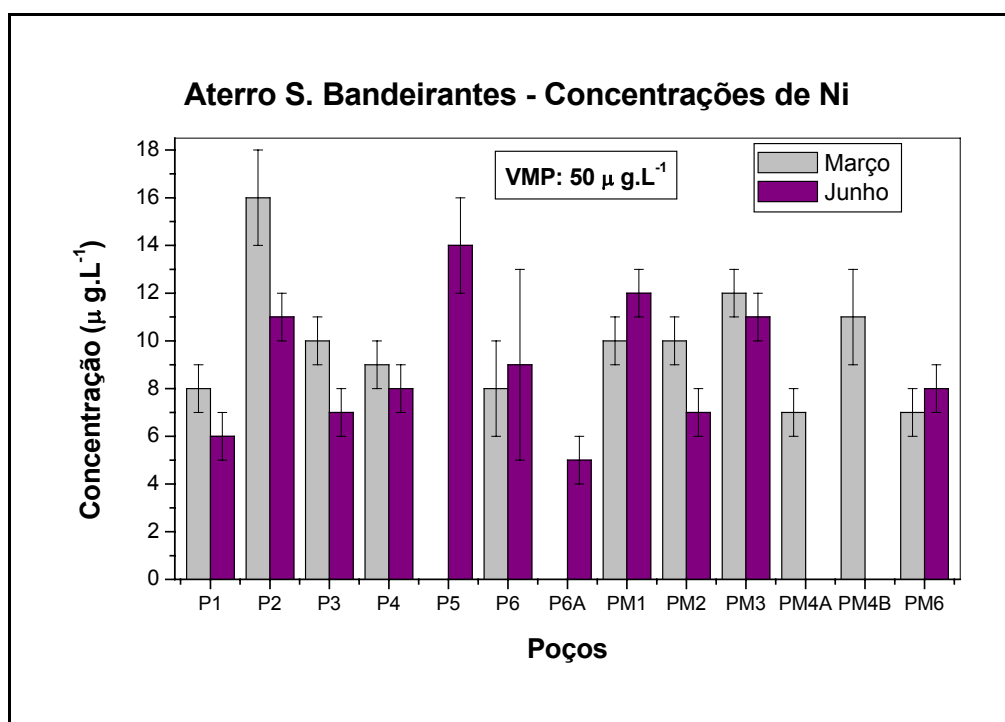


Figura 6.39 – Concentrações de Ni no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

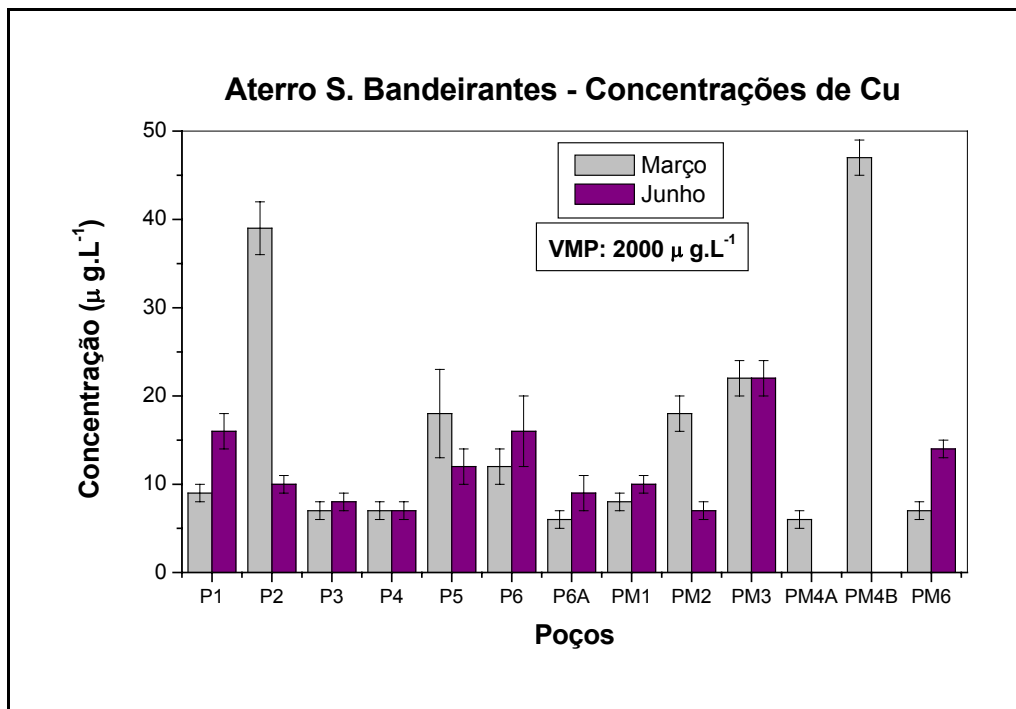


Figura 6.40 – Concentrações de Cu no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

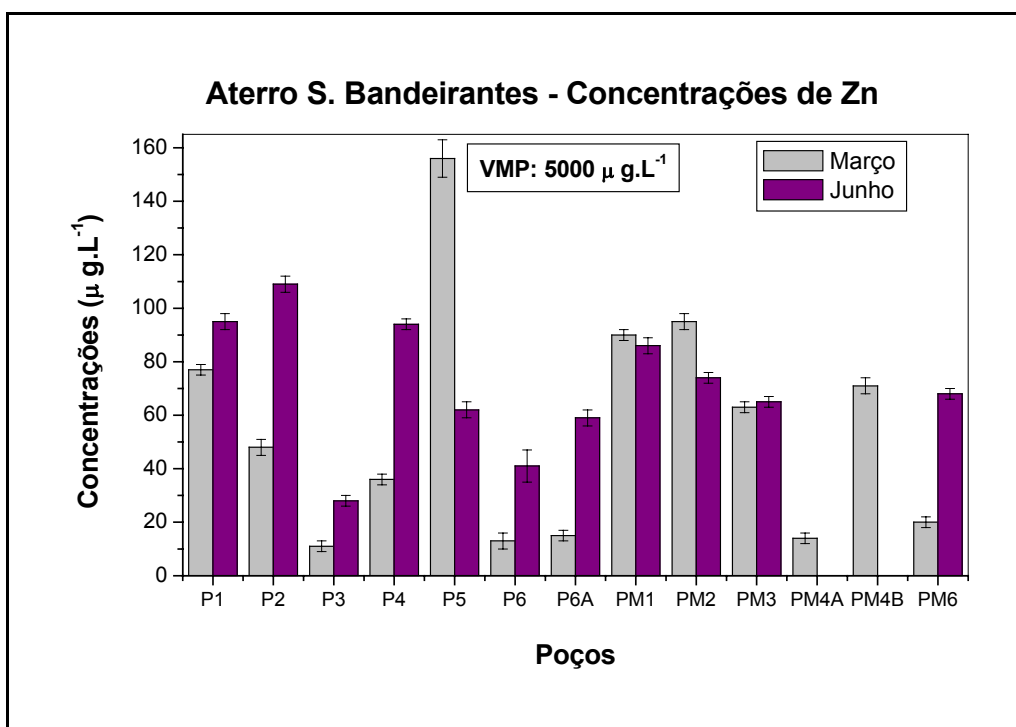


Figura 6.41 – Concentrações de Zn no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

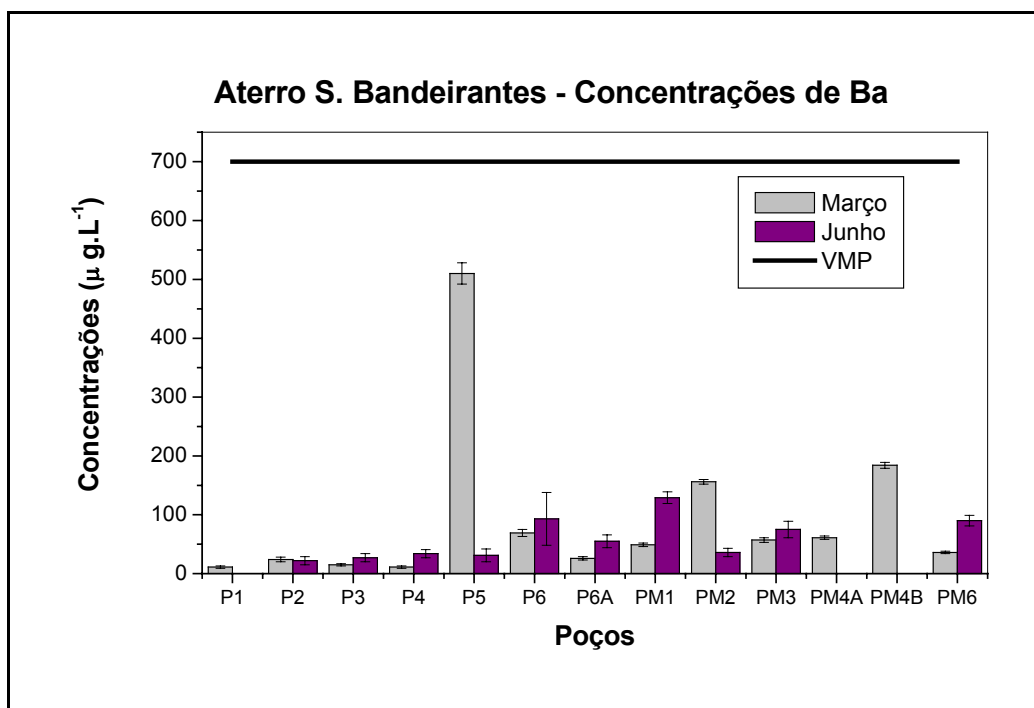


Figura 6.42 – Concentrações de Ba no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

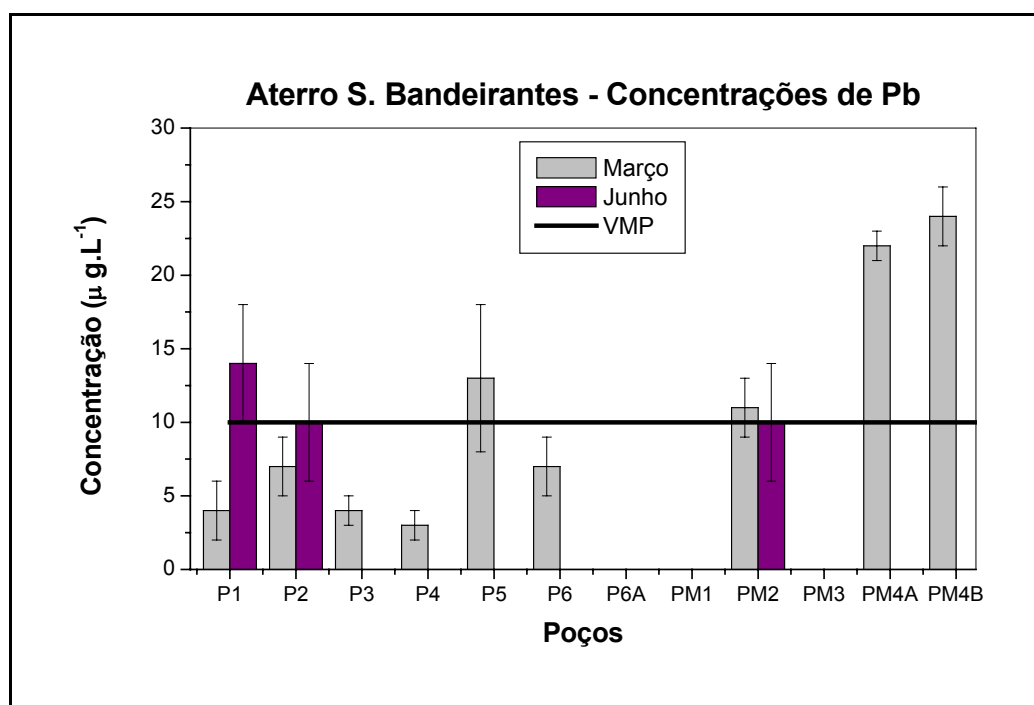


Figura 6.43 – Concentrações de Pb no Aterro S. Bandeirantes – comparação dos resultados das coletas de março e junho.

Dos poços PM4A e PM4B não foram coletadas amostras no mês de junho. Os elementos detectados, com valores acima do VMP, nas duas coletas são apresentados na tabela 6.19.

Tabela 6.19 - Elementos detectados com concentrações acima do VMP.

| Elemento | Número de poços com concentrações acima do VMP |       |
|----------|------------------------------------------------|-------|
|          | Março                                          | Junho |
| Al       | 8                                              | 2     |
| Mn       | 8                                              | 8     |
| Fe       | 8                                              | 6     |
| Ni       | -                                              | -     |
| Ba       | -                                              | -     |
| Pb       | 4                                              | 3     |

Todos os poços apresentaram Mn, Fe, Ni, Cu, Zn; Ba praticamente também esteve presente em todos eles, com exceção de P1, situação parecida com a da primeira coleta. Cu, Zn e Ni não atingiram o VMP. O Al (Figura 6.35), que em junho foi detectado em apenas 2 poços com concentrações menores do que em março, possui seus valores acima do VMP. O elemento Pb (6.43), apesar de detectado em apenas 3 poços em junho, continua com as concentrações acima da permitida. As concentrações de Zn (Figura 6.41) estiveram abaixo do VMP nas duas coletas. As concentrações de Mn (Figura 6.37) não apresentaram grandes alterações. As concentrações de Fe (Figura 6.38) diminuíram, apresentando um valor elevado somente para P6 (56529  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

### 6.3.3 Poços de Abastecimento

#### 6.3.3.1 UNICAMP

A tabela 6.20 e as Figuras 6.44 a 6.51 apresentam as concentrações dos elementos resultantes das análises por fluorescência de raios X por reflexão total em amostras de água dos poços de abastecimento da UNICAMP, coletadas em 09 de abril de 2003.

Tabela 6.20 – Concentrações de metais em águas dos poços de abastecimento da UNICAMP. Amostras coletadas em abril de 2003.

| POÇO | Concentrações dos elementos ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) |             |            |             |             |             |            |            |
|------|------------------------------------------------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|
|      | Cr                                                   | Mn          | Fe         | Ni          | Cu          | Zn          | Ba         | Pb         |
| P1   | $233 \pm 3$                                          | $2 \pm 0,8$ | $50 \pm 2$ | $5 \pm 1$   | $35 \pm 2$  | $44 \pm 2$  | $8 \pm 2$  | $13 \pm 2$ |
| P2   | $237 \pm 3$                                          | $< 0,13$    | $22 \pm 1$ | $6 \pm 1$   | $13 \pm 1$  | $58 \pm 2$  | $5 \pm 2$  | $9 \pm 2$  |
| P3   | $4 \pm 1$                                            | $4 \pm 1$   | $25 \pm 1$ | $9 \pm 1$   | $5 \pm 1$   | $190 \pm 3$ | $18 \pm 2$ | $6 \pm 2$  |
| P4   | $4 \pm 1$                                            | $4 \pm 1$   | $25 \pm 1$ | $9 \pm 1$   | $5 \pm 1$   | $190 \pm 3$ | $18 \pm 2$ | $6 \pm 2$  |
| VMP* | <b>50</b>                                            | <b>100</b>  | <b>300</b> | <b>50**</b> | <b>2000</b> | <b>5000</b> | <b>700</b> | <b>10</b>  |

\*VMP – Valor Máximo Permitido segundo a Portaria n°. 1469 do MS.

\*\*Não há valor estabelecido pela Portaria n°. 1469 do MS. Utilizou-se o valor da tabela 3.5.

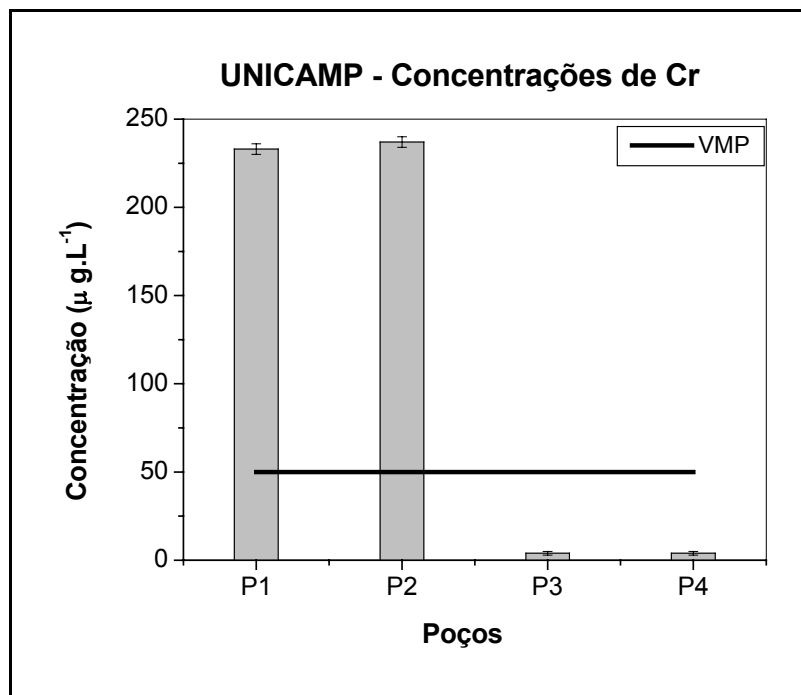


Figura 6.44 – Concentrações de Cr encontradas nos poços de abastecimento da UNICAMP.

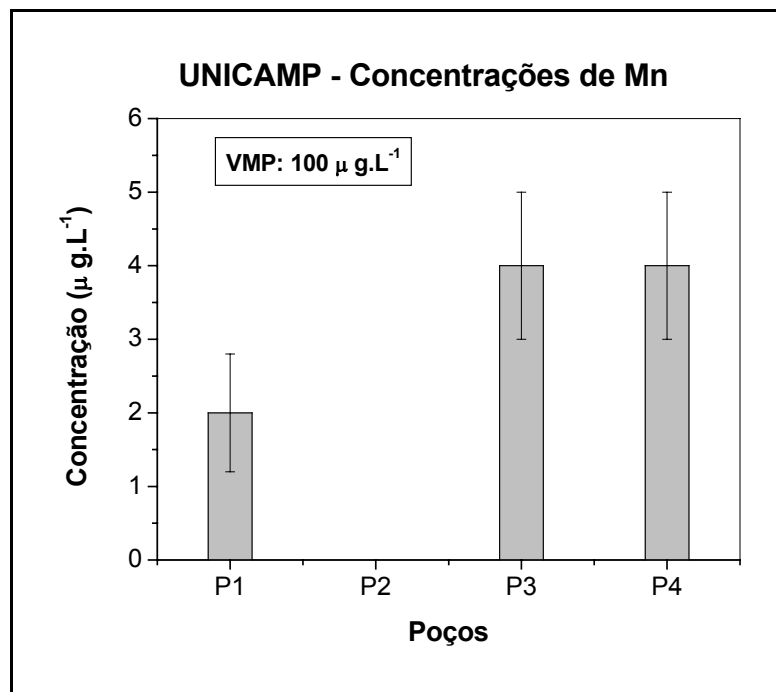


Figura 6.45 – Concentrações de Mn encontradas nos poços de abastecimento da UNICAMP.

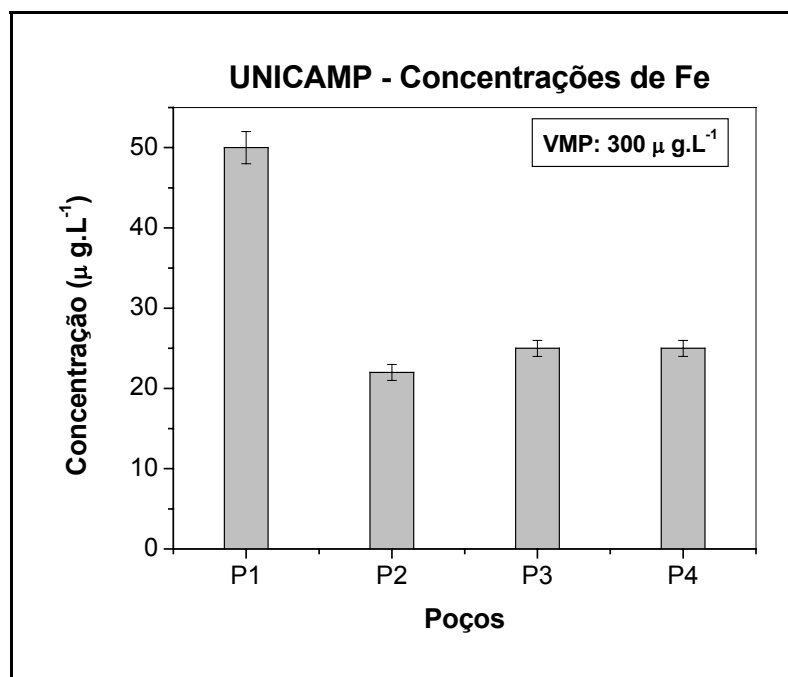


Figura 6.46 – Concentrações de Fe encontradas nos poços de abastecimento da UNICAMP.

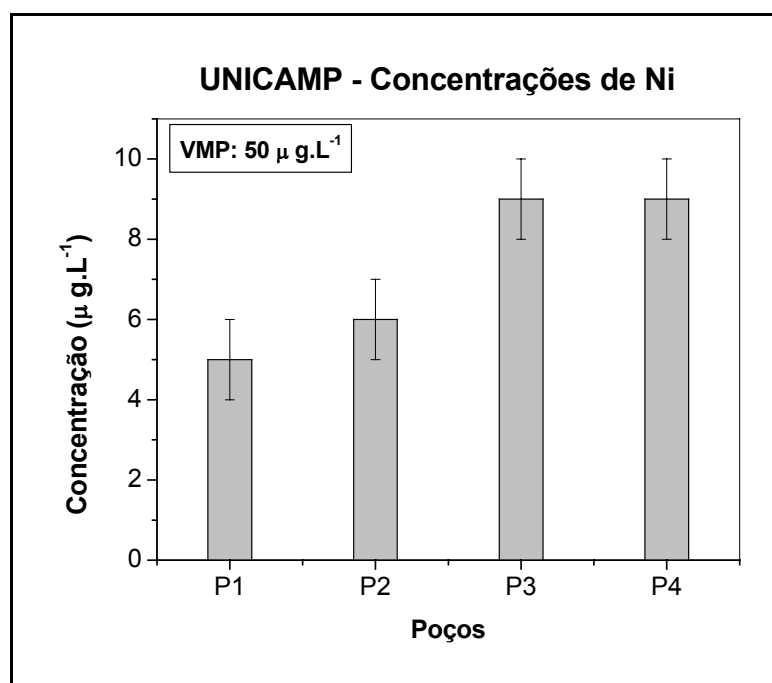


Figura 6.47 – Concentrações de Ni encontradas nos poços de abastecimento da UNICAMP.

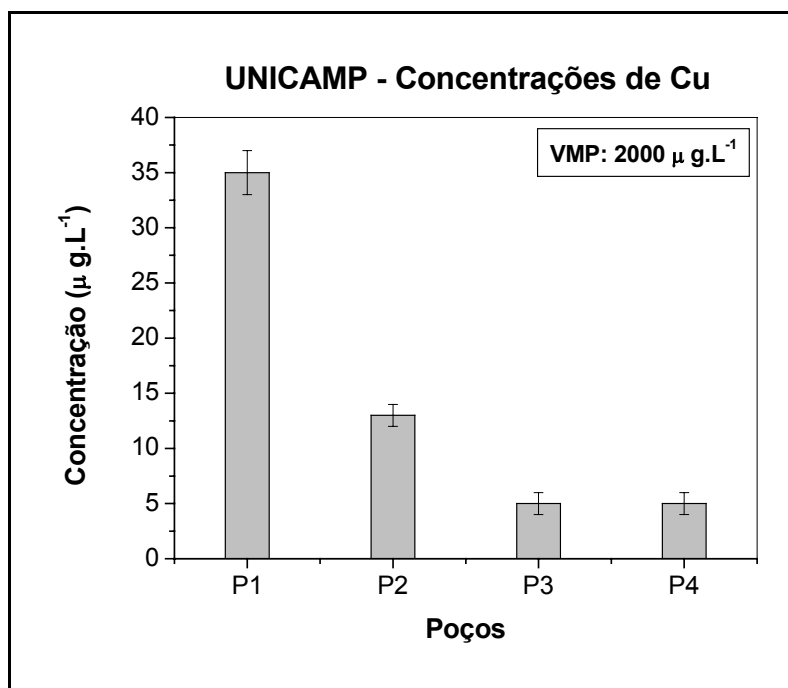


Figura 6.48 – Concentrações de Cu encontradas nos poços de abastecimento da UNICAMP.

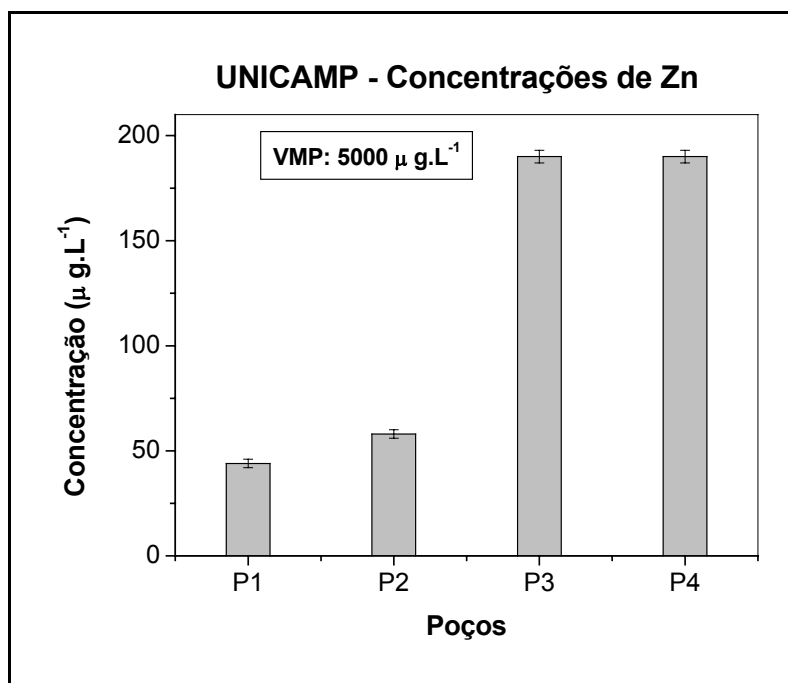


Figura 6.49 – Concentrações de Zn encontradas nos poços de abastecimento da UNICAMP.

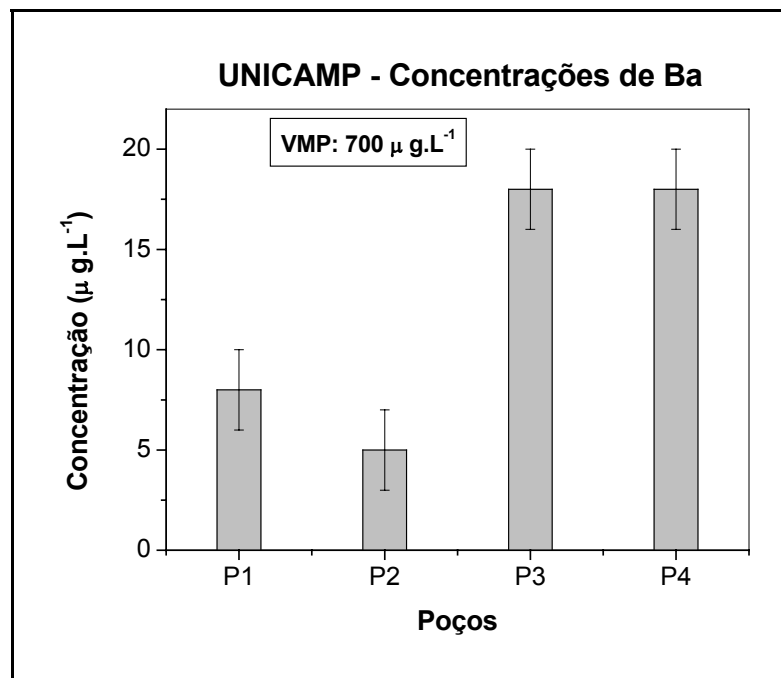


Figura 6.50 – Concentrações de Ba encontradas nos poços de abastecimento da UNICAMP.

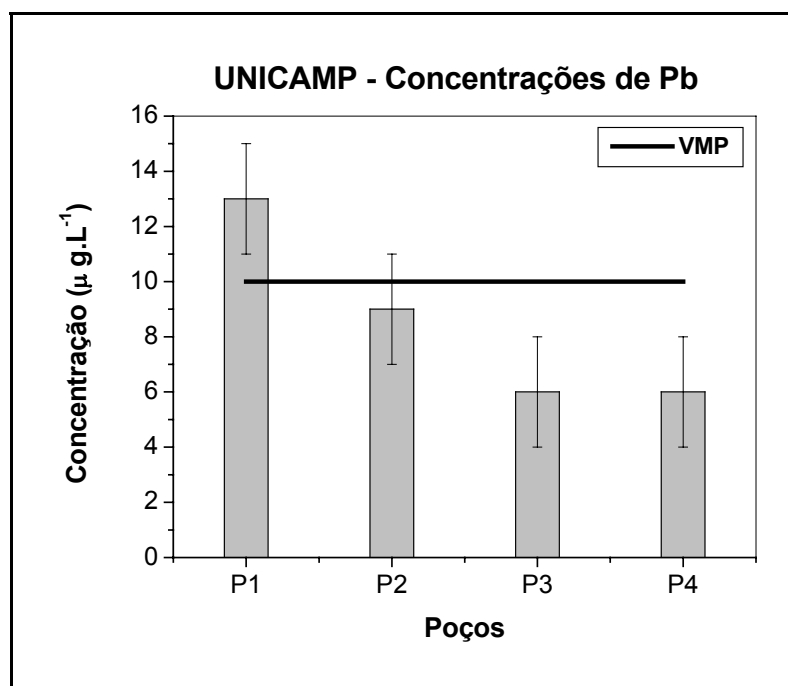


Figura 6.51 – Concentrações de Pb encontradas nos poços de abastecimento da UNICAMP.

Os elementos detectados com valores acima do VMP são Cr (em dois poços) e Pb (em um poço). Os quatro poços apresentaram Pb, sendo que em um foi ultrapassado o limite permitido, enquanto que nos outros três, os valores estiveram próximos do máximo permitido. Para Cr, dois poços apresentaram valores quase cinco vezes maiores que o limite permitido, enquanto que Mn e Fe estiveram presentes em concentrações abaixo do VMP.

#### **6.3.3.2 Região Metropolitana de Campinas (RMC)**

As tabelas 6.21.a, 6.21.b, 6.21.c e as figuras 6.52 a 6.60 apresentam as concentrações dos elementos resultantes das análises por fluorescência de raios X por reflexão total em amostras de água de poços de abastecimento da região metropolitana de Campinas, coletadas nos meses de maio e abril de 2003 (total de 64 amostras).

Tabela 6.21.a – Concentrações de metais em amostras de água de poços de abastecimento da região metropolitana de Campinas. Amostras coletadas em abril e maio de 2003.

| POÇO       | Concentrações ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) |             |               |               |             |             |                |              |            |
|------------|----------------------------------------|-------------|---------------|---------------|-------------|-------------|----------------|--------------|------------|
|            | Al                                     | Cr          | Mn            | Fe            | Ni          | Cu          | Zn             | Ba           | Pb         |
| P1         | < 7,72                                 | 4 $\pm$ 1   | 3 $\pm$ 1     | 38 $\pm$ 1    | 5 $\pm$ 1   | 7 $\pm$ 1   | 65 $\pm$ 2     | 34 $\pm$ 2   | 4 $\pm$ 1  |
| P2         | < 7,72                                 | 4 $\pm$ 1   | 5 $\pm$ 1     | 207 $\pm$ 2   | 5 $\pm$ 1   | 7 $\pm$ 1   | 23 $\pm$ 2     | 9 $\pm$ 2    | 3 $\pm$ 1  |
| P3         | 992 $\pm$ 490                          | 21 $\pm$ 3  | 21 $\pm$ 3    | 53 $\pm$ 4    | < 0,10      | < 0,14      | 26758 $\pm$ 83 | 102 $\pm$ 3  | 9 $\pm$ 2  |
| P4         | < 7,72                                 | 14 $\pm$ 3  | < 0,13        | 169 $\pm$ 4   | 11 $\pm$ 2  | 26 $\pm$ 5  | 867 $\pm$ 9    | 15 $\pm$ 4   | < 0,58     |
| P5         | 451 $\pm$ 185                          | 3 $\pm$ 1   | 3 $\pm$ 1     | 330 $\pm$ 4   | 5 $\pm$ 1   | 8 $\pm$ 1   | 67 $\pm$ 2     | 12 $\pm$ 2   | 4 $\pm$ 1  |
| P6         | 703 $\pm$ 276                          | 5 $\pm$ 1   | 4 $\pm$ 1     | 51 $\pm$ 2    | 6 $\pm$ 1   | 14 $\pm$ 2  | 541 $\pm$ 5    | 51 $\pm$ 3   | 5 $\pm$ 1  |
| P7         | < 7,72                                 | 26 $\pm$ 2  | 9 $\pm$ 1     | 58 $\pm$ 2    | 5 $\pm$ 1   | 6 $\pm$ 1   | 199 $\pm$ 3    | 75 $\pm$ 3   | 6 $\pm$ 1  |
| P8         | < 7,72                                 | 603 $\pm$ 5 | 10 $\pm$ 4    | 118 $\pm$ 3   | 6 $\pm$ 1   | 9 $\pm$ 2   | 1016 $\pm$ 7   | 106 $\pm$ 4  | 7 $\pm$ 2  |
| P9         | < 7,72                                 | 3 $\pm$ 1   | 135 $\pm$ 3   | 44 $\pm$ 2    | 5 $\pm$ 1   | 6 $\pm$ 1   | 172 $\pm$ 3    | 18 $\pm$ 2   | 4 $\pm$ 1  |
| P10        | < 7,72                                 | 3 $\pm$ 1   | < 0,13        | 38 $\pm$ 1    | 5 $\pm$ 1   | 6 $\pm$ 1   | 271 $\pm$ 3    | 24 $\pm$ 2   | 4 $\pm$ 1  |
| P11        | 420 $\pm$ 181                          | 5 $\pm$ 1   | < 0,13        | 51 $\pm$ 1    | 4 $\pm$ 1   | 4 $\pm$ 1   | 8 $\pm$ 1      | < 0,51       | 3 $\pm$ 1  |
| P12        | < 7,72                                 | 22 $\pm$ 2  | < 0,13        | 33 $\pm$ 1    | 5 $\pm$ 1   | 7 $\pm$ 1   | 26 $\pm$ 2     | 67 $\pm$ 3   | 6 $\pm$ 1  |
| P13        | < 7,72                                 | 8 $\pm$ 2   | < 0,13        | 84 $\pm$ 2    | < 0,10      | < 0,14      | 3317 $\pm$ 13  | 38 $\pm$ 8   | 7 $\pm$ 3  |
| P14        | < 7,72                                 | 12 $\pm$ 2  | < 0,13        | 78 $\pm$ 2    | < 0,10      | 89 $\pm$ 3  | 2055 $\pm$ 10  | 72 $\pm$ 9   | 38 $\pm$ 5 |
| P15        | < 7,72                                 | 6 $\pm$ 1   | < 0,13        | 66 $\pm$ 2    | < 0,10      | 39 $\pm$ 2  | 189 $\pm$ 3    | < 0,51       | < 0,58     |
| P16        | < 7,72                                 | 8 $\pm$ 1   | < 0,13        | 113 $\pm$ 2   | < 0,10      | < 0,14      | 839 $\pm$ 6    | 105 $\pm$ 9  | 7 $\pm$ 3  |
| P17        | < 7,72                                 | 8 $\pm$ 1   | < 0,13        | 472 $\pm$ 4   | < 0,10      | 3 $\pm$ 1   | 186 $\pm$ 3    | 73 $\pm$ 7   | 10 $\pm$ 3 |
| P18        | < 7,72                                 | 8 $\pm$ 1   | < 0,13        | 190 $\pm$ 3   | < 0,10      | 7 $\pm$ 1   | 122 $\pm$ 3    | 49 $\pm$ 7   | 7 $\pm$ 2  |
| P19        | < 7,72                                 | 9 $\pm$ 1   | < 0,13        | 62 $\pm$ 2    | < 0,10      | 4 $\pm$ 1   | 196 $\pm$ 3    | 38 $\pm$ 7   | 14 $\pm$ 4 |
| P20        | < 7,72                                 | 74 $\pm$ 7  | 1335 $\pm$ 17 | 5007 $\pm$ 32 | 90 $\pm$ 5  | 19 $\pm$ 6  | 15753 $\pm$ 67 | < 0,51       | < 0,58     |
| P21        | < 7,72                                 | 10 $\pm$ 2  | 22 $\pm$ 2    | 88 $\pm$ 3    | < 0,10      | 2 $\pm$ 1   | 3492 $\pm$ 14  | 136 $\pm$ 11 | 7 $\pm$ 2  |
| P22        | < 7,72                                 | 8 $\pm$ 2   | 14 $\pm$ 2    | 694 $\pm$ 6   | < 0,10      | < 0,14      | 5383 $\pm$ 18  | < 0,51       | 4 $\pm$ 1  |
| P23        | < 7,72                                 | 12 $\pm$ 1  | 2 $\pm$ 1     | 325 $\pm$ 3   | 5 $\pm$ 0,4 | 11 $\pm$ 1  | 120 $\pm$ 3    | 10 $\pm$ 3   | 7 $\pm$ 1  |
| P24        | < 7,72                                 | 6 $\pm$ 1   | < 0,13        | 230 $\pm$ 3   | 5 $\pm$ 1   | 6 $\pm$ 1   | 80 $\pm$ 2     | < 0,51       | 5 $\pm$ 2  |
| P25        | < 7,72                                 | 5 $\pm$ 1   | 2 $\pm$ 0,6   | 78 $\pm$ 2    | < 0,10      | 4 $\pm$ 1   | 101 $\pm$ 2    | 25 $\pm$ 6   | 2 $\pm$ 1  |
| <b>VMP</b> | <b>200</b>                             | <b>50</b>   | <b>100</b>    | <b>300</b>    | <b>50</b>   | <b>2000</b> | <b>5000</b>    | <b>700</b>   | <b>10</b>  |

\*VMP – Valor Máximo Permitido segundo a Portaria n°. 1469 do MS.

\*\*Não há valor estabelecido pela Portaria n°. 1469 do MS. Utilizou-se o valor da tabela 3.5.

Tabela 6.21.b – Concentrações de metais em amostras de água de poços de abastecimento da região metropolitana de Campinas. Amostras coletadas em abril e maio de 2003.

| POÇO       | Concentrações ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) |             |             |                |            |              |               |             |            |
|------------|----------------------------------------|-------------|-------------|----------------|------------|--------------|---------------|-------------|------------|
|            | Al                                     | Cr          | Mn          | Fe             | Ni         | Cu           | Zn            | Ba          | Pb         |
| P26        | < 7,72                                 | 3 $\pm$ 1   | 49 $\pm$ 3  | 5448 $\pm$ 19  | < 0,10     | 51 $\pm$ 2   | 326 $\pm$ 4   | < 0,51      | < 0,58     |
| P27        | < 7,72                                 | 5 $\pm$ 1   | 5 $\pm$ 1   | 64 $\pm$ 2     | < 0,10     | 4 $\pm$ 1    | 126 $\pm$ 3   | 25 $\pm$ 6  | 8 $\pm$ 2  |
| P28        | < 7,72                                 | 30 $\pm$ 4  | 98 $\pm$ 5  | 13785 $\pm$ 46 | < 0,10     | 41 $\pm$ 3   | 1093 $\pm$ 9  | 69 $\pm$ 16 | 6 $\pm$ 2  |
| P29        | < 7,72                                 | 9 $\pm$ 1   | 9 $\pm$ 1   | 133 $\pm$ 3    | < 0,10     | 40 $\pm$ 2   | 1044 $\pm$ 6  | 4 $\pm$ 2   | 11 $\pm$ 4 |
| P30        | < 7,72                                 | 7 $\pm$ 1   | 10 $\pm$ 1  | 57 $\pm$ 2     | < 0,10     | 6 $\pm$ 1    | 118 $\pm$ 2   | < 0,51      | 4 $\pm$ 1  |
| P31        | < 7,72                                 | 10 $\pm$ 1  | 3 $\pm$ 1   | 86 $\pm$ 2     | < 0,10     | 6 $\pm$ 2    | 1724 $\pm$ 9  | 6 $\pm$ 2   | 5 $\pm$ 1  |
| P32        | < 7,72                                 | 7 $\pm$ 1   | 2 $\pm$ 1   | 53 $\pm$ 2     | 3 $\pm$ 1  | 6 $\pm$ 1    | 195 $\pm$ 3   | < 0,51      | 2 $\pm$ 1  |
| P33        | < 7,72                                 | 6 $\pm$ 1   | 8 $\pm$ 1   | 34 $\pm$ 1     | 4 $\pm$ 1  | 13 $\pm$ 1   | 136 $\pm$ 3   | 3 $\pm$ 1   | 14 $\pm$ 3 |
| P34        | < 7,72                                 | 6 $\pm$ 1   | 3 $\pm$ 1   | 89 $\pm$ 2     | 4 $\pm$ 1  | 13 $\pm$ 1   | 84 $\pm$ 2    | 5 $\pm$ 2   | 3 $\pm$ 1  |
| P35        | < 7,72                                 | 7 $\pm$ 1   | < 0,13      | 36 $\pm$ 1     | 4 $\pm$ 1  | 11 $\pm$ 1   | 363 $\pm$ 4   | 5 $\pm$ 2   | 6 $\pm$ 2  |
| P36        | < 7,72                                 | 5 $\pm$ 1   | 2 $\pm$ 1   | 45 $\pm$ 1     | 4 $\pm$ 1  | 4 $\pm$ 1    | 135 $\pm$ 3   | < 0,51      | 5 $\pm$ 2  |
| P37        | < 7,72                                 | 12 $\pm$ 4  | 12 $\pm$ 3  | 1060 $\pm$ 12  | 10 $\pm$ 2 | 15 $\pm$ 2   | 1514 $\pm$ 12 | 9 $\pm$ 3   | < 0,58     |
| P38        | < 7,72                                 | 14 $\pm$ 5  | 49 $\pm$ 6  | 2400 $\pm$ 23  | 14 $\pm$ 3 | < 0,14       | 4144 $\pm$ 23 | 28 $\pm$ 4  | 10 $\pm$ 1 |
| P39        | < 7,72                                 | 12 $\pm$ 5  | 52 $\pm$ 6  | 2481 $\pm$ 25  | 11 $\pm$ 3 | 17 $\pm$ 5   | 208 $\pm$ 7   | 16 $\pm$ 4  | < 0,58     |
| P40        | < 7,72                                 | 18 $\pm$ 6  | 31 $\pm$ 5  | 160 $\pm$ 7    | 11 $\pm$ 3 | < 0,14       | 1160 $\pm$ 13 | 49 $\pm$ 5  | < 0,58     |
| P41        | < 7,72                                 | 13 $\pm$ 4  | 7 $\pm$ 3   | 108 $\pm$ 5    | 6 $\pm$ 2  | 22 $\pm$ 4   | 241 $\pm$ 6   | 10 $\pm$ 3  | < 0,58     |
| P42        | < 7,72                                 | 10 $\pm$ 4  | 13 $\pm$ 4  | 124 $\pm$ 6    | 14 $\pm$ 3 | 15 $\pm$ 4   | 184 $\pm$ 5   | 6 $\pm$ 2   | < 0,58     |
| P43        | < 7,72                                 | 10 $\pm$ 4  | 164 $\pm$ 7 | 71 $\pm$ 4     | 10 $\pm$ 2 | 12 $\pm$ 4   | 106 $\pm$ 4   | 8 $\pm$ 3   | < 0,58     |
| P44        | < 7,72                                 | 12 $\pm$ 4  | 15 $\pm$ 3  | 85 $\pm$ 4     | 8 $\pm$ 2  | 12 $\pm$ 4   | 113 $\pm$ 4   | 13 $\pm$ 3  | < 0,58     |
| P45        | < 7,72                                 | 30 $\pm$ 14 | < 0,13      | 1134 $\pm$ 26  | 21 $\pm$ 8 | 626 $\pm$ 22 | 572 $\pm$ 18  | < 0,51      | < 0,58     |
| P46        | < 7,72                                 | 13 $\pm$ 5  | 6 $\pm$ 3   | 167 $\pm$ 6    | 10 $\pm$ 3 | 12 $\pm$ 4   | 216 $\pm$ 6   | 42 $\pm$ 4  | 11 $\pm$ 2 |
| P47        | < 7,72                                 | 12 $\pm$ 5  | 51 $\pm$ 6  | 800 $\pm$ 14   | 10 $\pm$ 3 | 24 $\pm$ 5   | 344 $\pm$ 7   | 8 $\pm$ 4   | 12 $\pm$ 1 |
| P48        | < 7,72                                 | 13 $\pm$ 4  | < 0,13      | 45 $\pm$ 3     | 9 $\pm$ 2  | 10 $\pm$ 4   | 316 $\pm$ 6   | < 0,51      | 11 $\pm$ 1 |
| P49        | < 7,72                                 | 13 $\pm$ 4  | < 0,13      | 60 $\pm$ 4     | 7 $\pm$ 2  | 21 $\pm$ 4   | 206 $\pm$ 5   | 9 $\pm$ 3   | < 0,58     |
| P50        | < 7,72                                 | 14 $\pm$ 4  | 4 $\pm$ 2   | 71 $\pm$ 4     | 9 $\pm$ 3  | 15 $\pm$ 4   | 372 $\pm$ 7   | 5 $\pm$ 3   | < 0,58     |
| <b>VMP</b> | <b>200</b>                             | <b>50</b>   | <b>100</b>  | <b>300</b>     | <b>50</b>  | <b>2000</b>  | <b>5000</b>   | <b>700</b>  | <b>10</b>  |

\*VMP – Valor Máximo Permitido segundo a Portaria n°. 1469 do MS.

\*\*Não há valor estabelecido pela Portaria n°. 1469 do MS. Utilizou-se o valor da tabela 3.5.

Tabela 6.21.c – Concentrações de metais em amostras de água de poços de abastecimento da região metropolitana de Campinas. Amostras coletadas em abril e maio de 2003.

| POÇO       | Concentrações ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) |            |              |              |            |             |               |            |            |
|------------|----------------------------------------|------------|--------------|--------------|------------|-------------|---------------|------------|------------|
|            | Al                                     | Cr         | Mn           | Fe           | Ni         | Cu          | Zn            | Ba         | Pb         |
| P51        | < 7,72                                 | 17 $\pm$ 6 | 8 $\pm$ 4    | 156 $\pm$ 7  | 11 $\pm$ 3 | 13 $\pm$ 6  | 146 $\pm$ 7   | < 0,51     | < 0,58     |
| P52        | < 7,72                                 | 13 $\pm$ 4 | 7 $\pm$ 3    | 175 $\pm$ 6  | 7 $\pm$ 3  | 14 $\pm$ 5  | 169 $\pm$ 6   | < 0,51     | < 0,58     |
| P53        | < 7,72                                 | 11 $\pm$ 4 | 6 $\pm$ 3    | 160 $\pm$ 6  | 6 $\pm$ 3  | 13 $\pm$ 4  | 126 $\pm$ 5   | < 0,51     | < 0,58     |
| P54        | < 7,72                                 | 20 $\pm$ 8 | 11 $\pm$ 6   | 156 $\pm$ 9  | < 0,10     | 17 $\pm$ 9  | 1960 $\pm$ 22 | 9 $\pm$ 5  | 43 $\pm$ 3 |
| P55        | < 7,72                                 | 13 $\pm$ 4 | 12 $\pm$ 3   | 94 $\pm$ 5   | 10 $\pm$ 3 | 10 $\pm$ 4  | 1779 $\pm$ 14 | 5 $\pm$ 1  | < 0,58     |
| P56        | < 7,72                                 | 11 $\pm$ 5 | 691 $\pm$ 14 | 152 $\pm$ 7  | 11 $\pm$ 3 | 16 $\pm$ 4  | 244 $\pm$ 6   | 10 $\pm$ 2 | 11 $\pm$ 1 |
| P57        | < 7,72                                 | 15 $\pm$ 6 | 163 $\pm$ 7  | 149 $\pm$ 6  | 9 $\pm$ 3  | 21 $\pm$ 5  | 158 $\pm$ 6   | 11 $\pm$ 7 | 14 $\pm$ 2 |
| P58        | < 7,72                                 | 8 $\pm$ 3  | 112 $\pm$ 5  | 240 $\pm$ 6  | 7 $\pm$ 2  | 13 $\pm$ 3  | 169 $\pm$ 4   | 14 $\pm$ 3 | 9 $\pm$ 1  |
| P59        | < 7,72                                 | 10 $\pm$ 4 | 158 $\pm$ 7  | 284 $\pm$ 7  | 14 $\pm$ 3 | 11 $\pm$ 4  | 499 $\pm$ 7   | 9 $\pm$ 3  | < 0,58     |
| P60        | < 7,72                                 | 14 $\pm$ 6 | < 0,13       | 154 $\pm$ 7  | 11 $\pm$ 4 | 13 $\pm$ 6  | 660 $\pm$ 11  | 6 $\pm$ 3  | 19 $\pm$ 2 |
| P61        | < 7,72                                 | 10 $\pm$ 4 | < 0,13       | 131 $\pm$ 5  | 9 $\pm$ 2  | 69 $\pm$ 4  | 191 $\pm$ 5   | 15 $\pm$ 3 | 11 $\pm$ 1 |
| P62        | < 7,72                                 | 9 $\pm$ 3  | 7 $\pm$ 3    | 130 $\pm$ 5  | 7 $\pm$ 2  | 17 $\pm$ 3  | 150 $\pm$ 5   | 12 $\pm$ 3 | < 0,58     |
| P63        | < 7,72                                 | 17 $\pm$ 7 | 71 $\pm$ 8   | 724 $\pm$ 15 | 47 $\pm$ 5 | 19 $\pm$ 6  | 1279 $\pm$ 14 | 8 $\pm$ 4  | 21 $\pm$ 2 |
| P64        | < 7,72                                 | 17 $\pm$ 6 | 12 $\pm$ 5   | 761 $\pm$ 15 | 20 $\pm$ 4 | 35 $\pm$ 6  | 634 $\pm$ 11  | 13 $\pm$ 4 | < 0,58     |
| <b>VMP</b> | <b>200</b>                             | <b>50</b>  | <b>100</b>   | <b>300</b>   | <b>50</b>  | <b>2000</b> | <b>5000</b>   | <b>700</b> | <b>10</b>  |

\*VMP – Valor Máximo Permitido segundo a Portaria n°. 1469 do MS.

\*\*Não há valor estabelecido pela Portaria n°. 1469 do MS. Utilizou-se o valor da tabela 3.5.

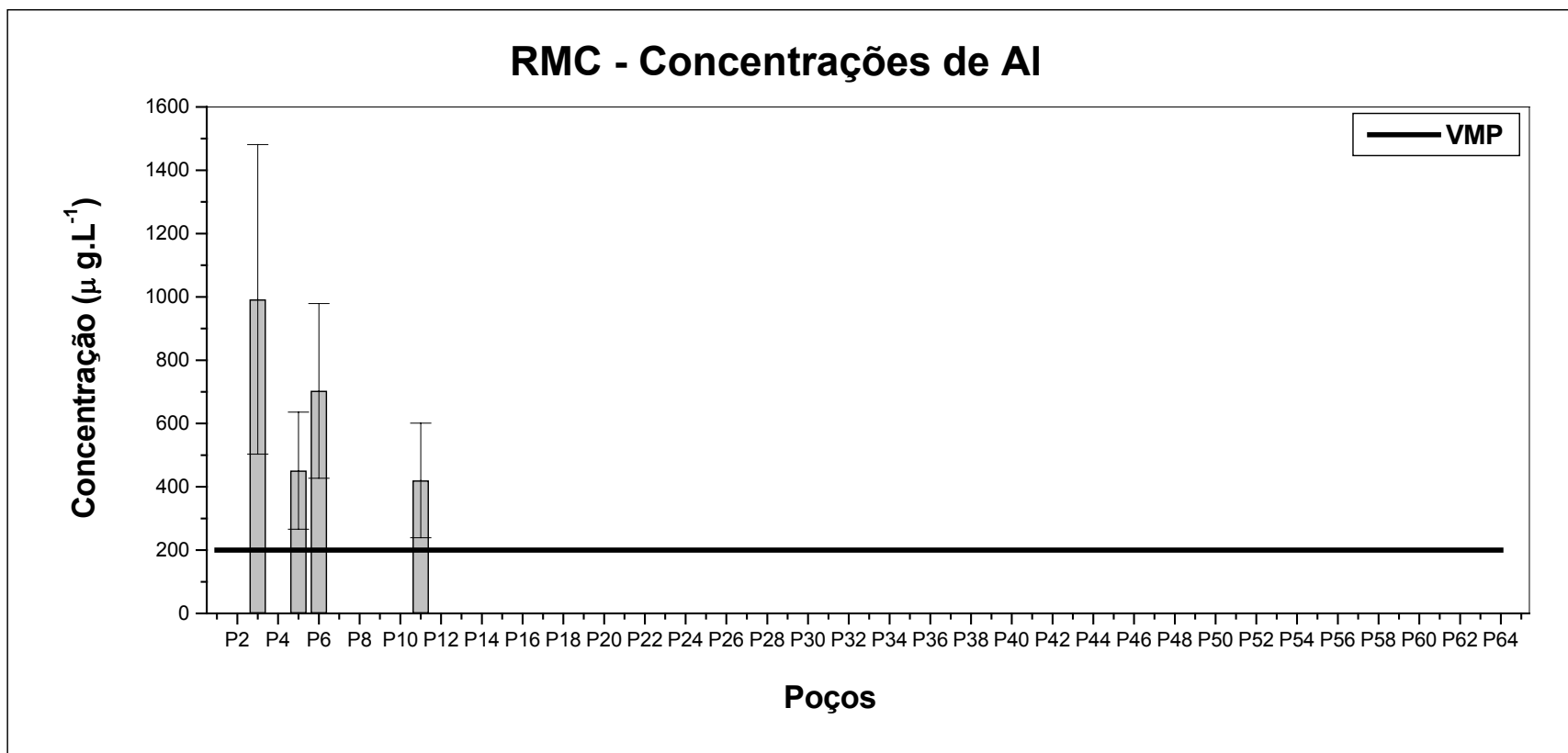


Figura 6.52 – Concentrações de Al encontradas em águas dos poços de abastecimento da RMC.

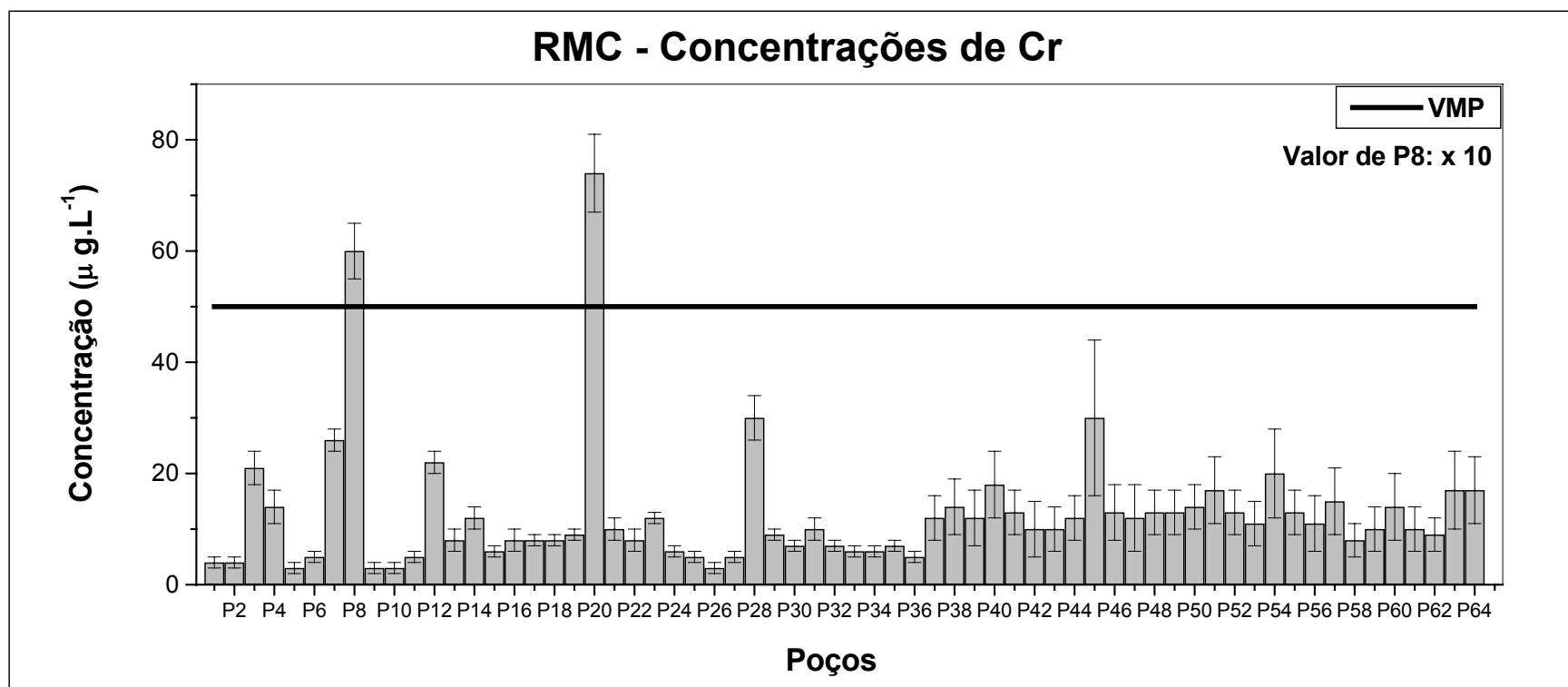


Figura 6.53 – Concentrações de Cr encontradas em águas dos poços de abastecimento da RMC.

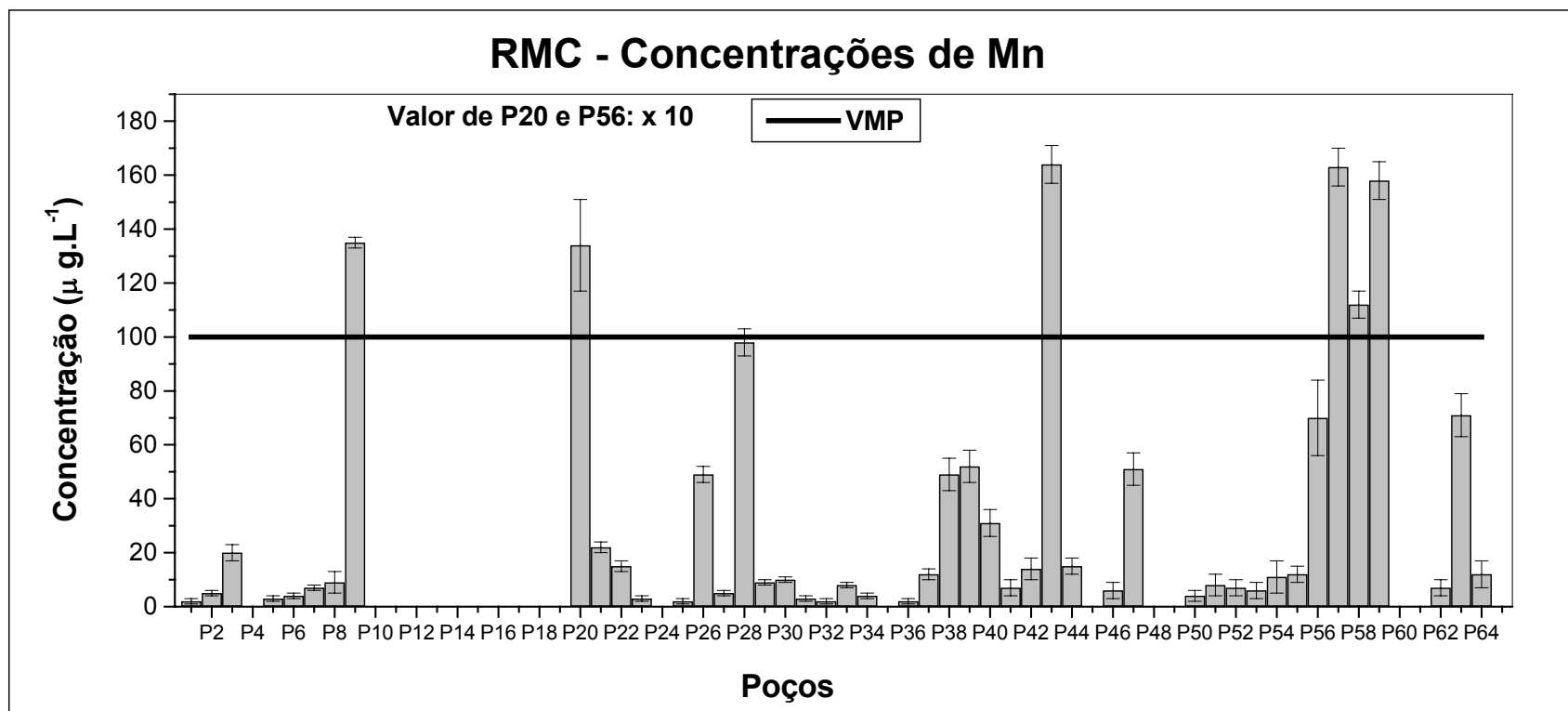


Figura 6.54 - Concentrações de Mn encontradas em águas de poços de abastecimento da RMC.

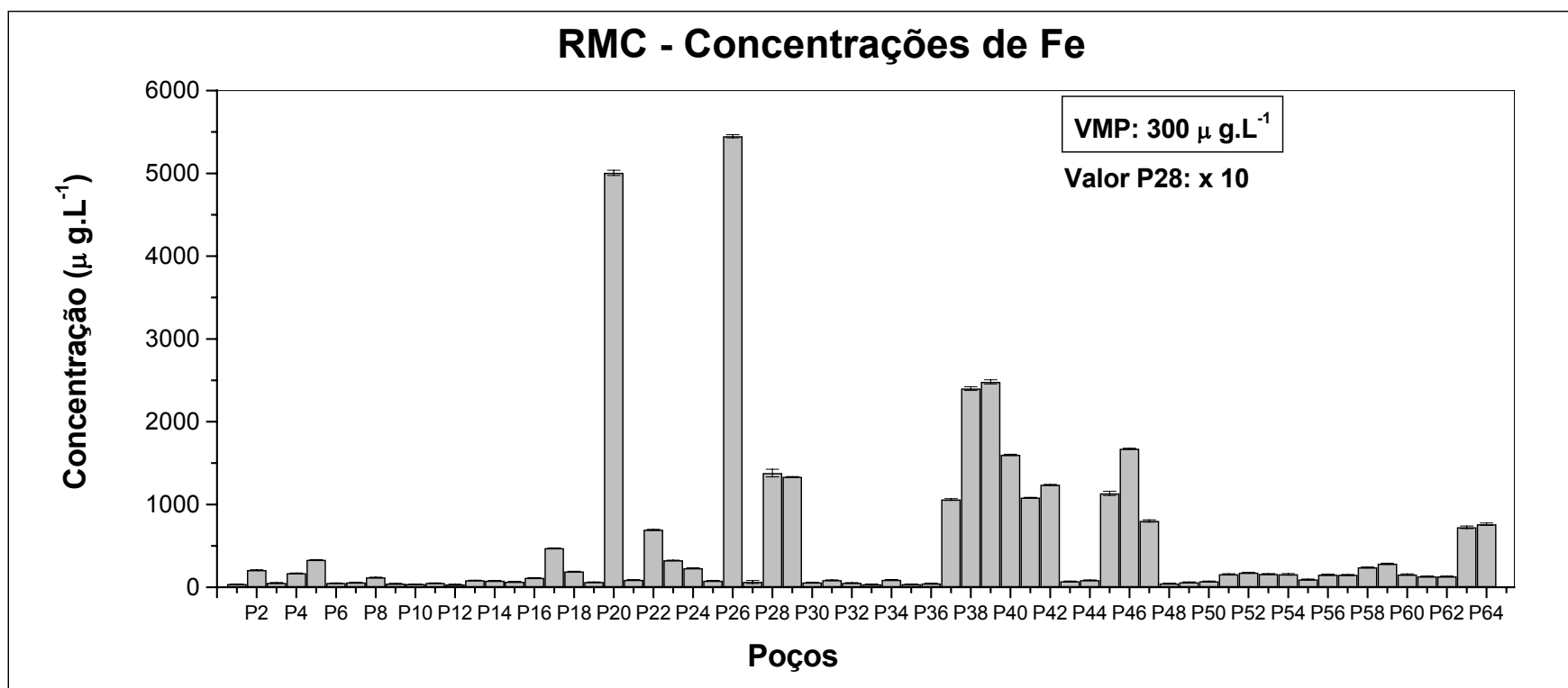


Figura 6.55 - Concentrações de Fe encontradas em águas dos poços de abastecimento da RMC.

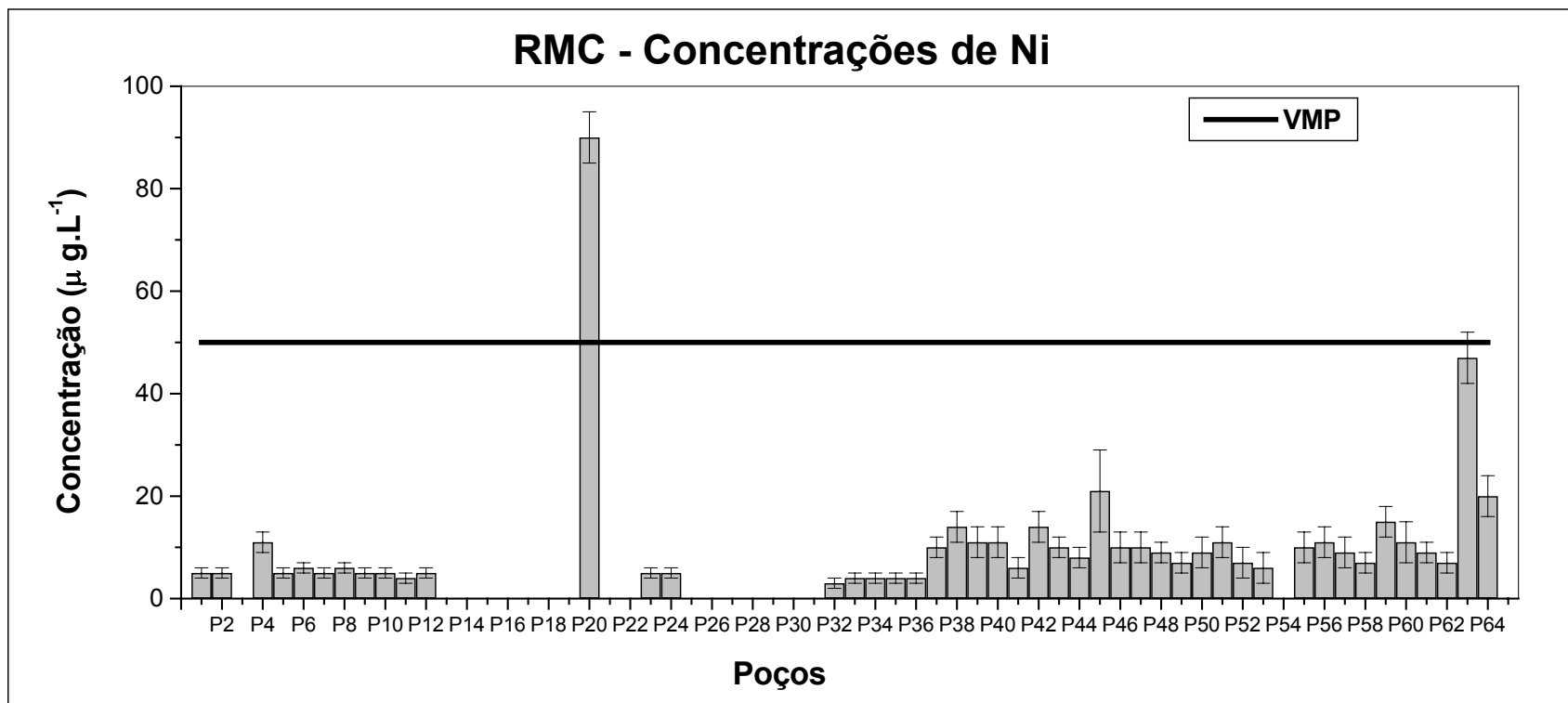


Figura 6.56 - Concentrações de Ni encontradas em águas dos poços de abastecimento da RMC.

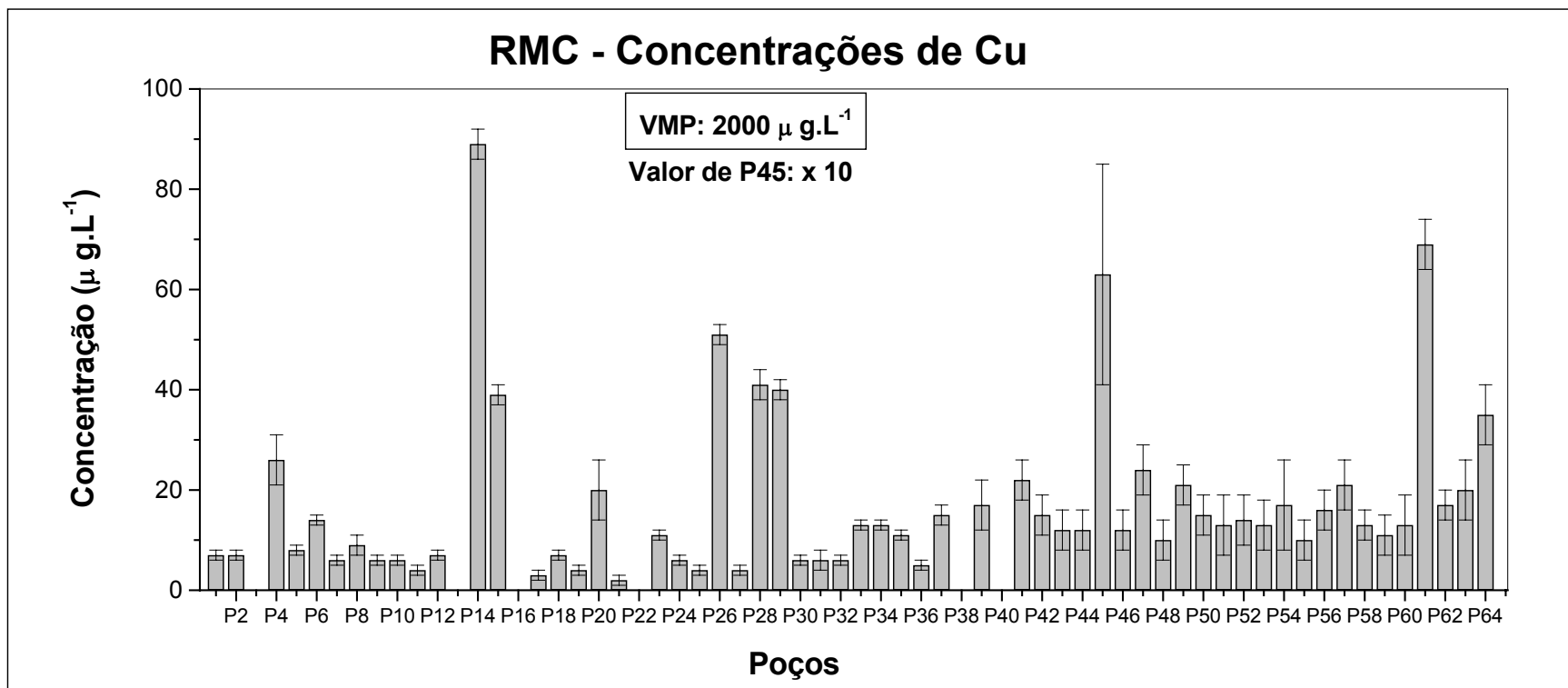


Figura 6.57 - Concentrações de Cu encontradas em águas dos poços de abastecimento da RMC.

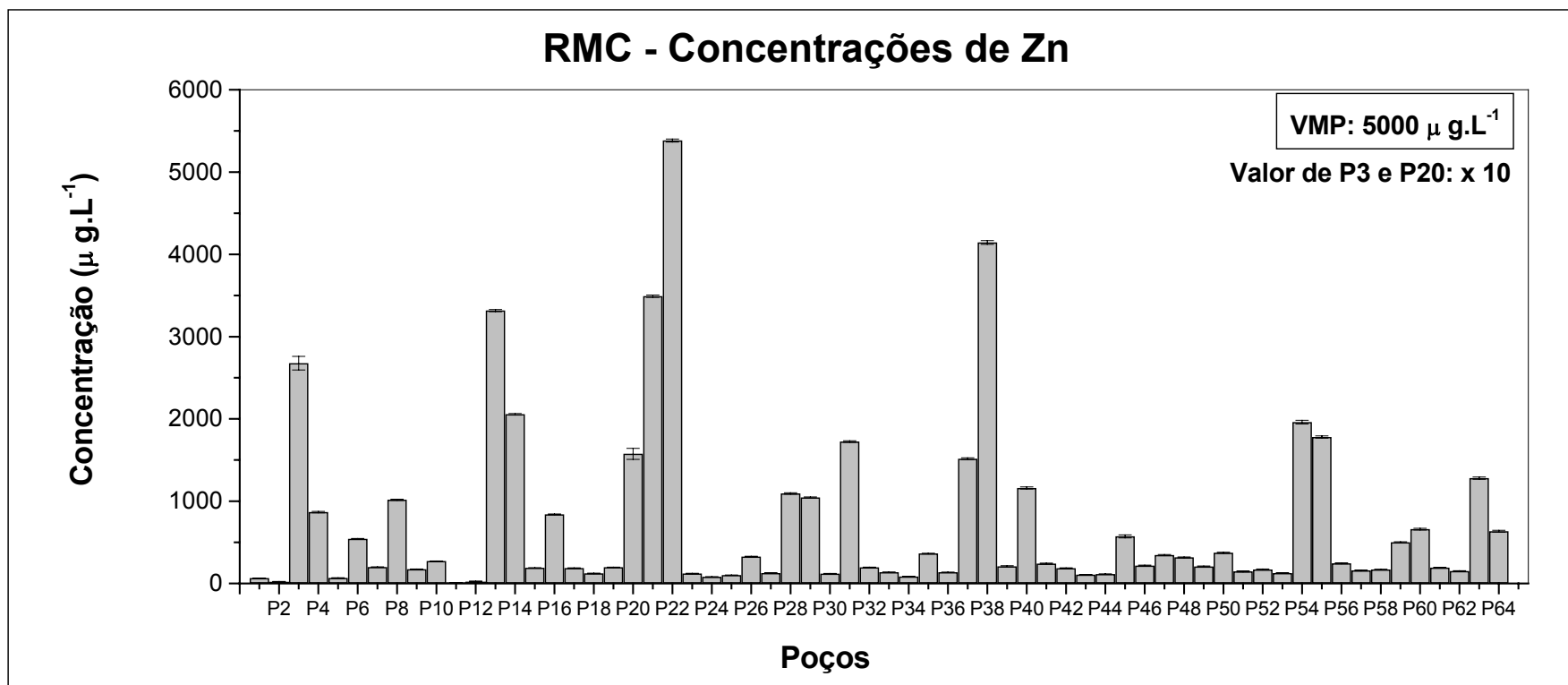


Figura 6.58 - Concentrações de Zn encontradas em águas dos poços de abastecimento da RMC.

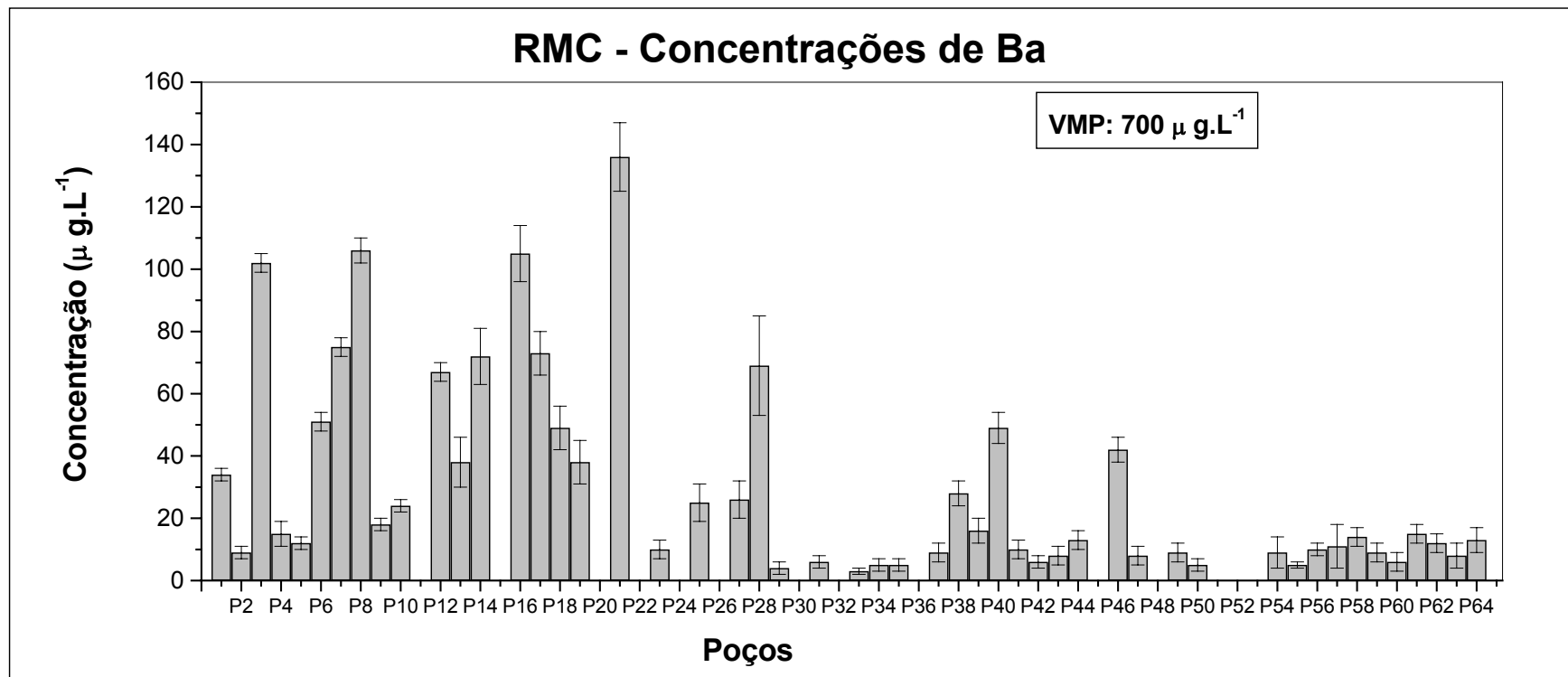


Figura 6.59 - Concentrações de Ba encontradas em águas dos poços de abastecimento da RMC.

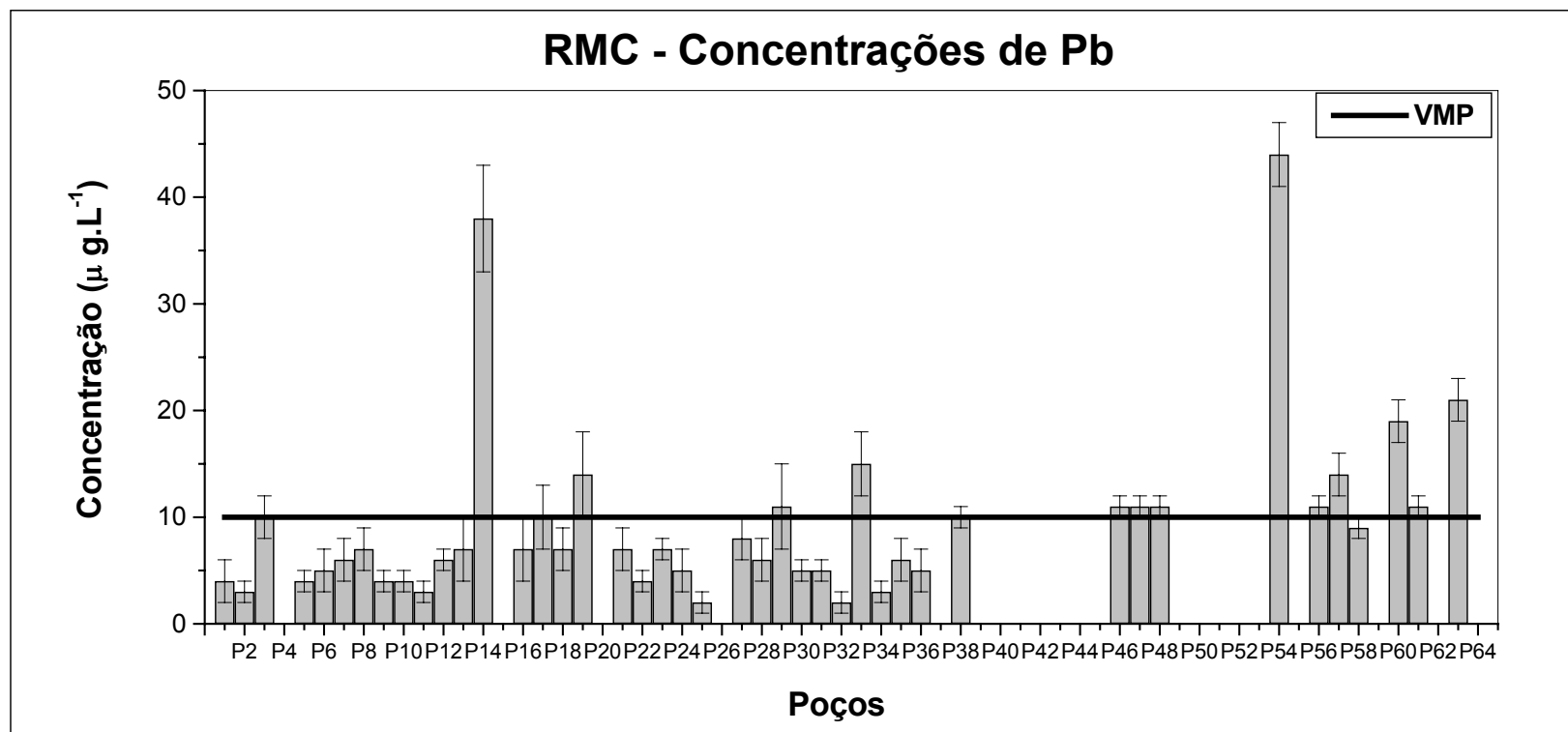


Figura 6.60 - Concentrações de Pb encontradas em águas dos poços de abastecimento da RMC.

Valores detectados acima do VMP são apresentados na tabela 6.22.

Tabela 6.22 - Elementos detectados com concentrações acima do VMP.

| <b>Elemento</b> | <b>Nº. de poços com valores acima do VMP</b> |
|-----------------|----------------------------------------------|
| Al              | 4                                            |
| Cr              | 2                                            |
| Mn              | 7                                            |
| Fe              | 14                                           |
| Ni              | 1                                            |
| Zn              | 3                                            |
| Pb              | 15                                           |

O elemento Al apresentou valor acima do permitido nos quatro poços em que foi detectado. Cr esteve presente em todos os poços, excedendo o limite em apenas dois. Mn, Ni, Fe, Cu, Zn, Ba e Pb foram detectados, praticamente, em todos os poços. Não é comum a presença de Pb em poços de abastecimento, e ainda com valores acima do permitido.

## 7 CONCLUSÕES

Com a técnica analítica da fluorescência de raios X por reflexão total e excitação com radiação síncrotron foi possível realizar a análise quantitativa em amostras de água subterrânea para verificar a presença de metais pesados e comparar os resultados obtidos com os valores limites estabelecidos pela Portaria nº. 1469 do MS.

Os valores dos limites de detecção obtidos (de  $0,10 \mu\text{g.L}^{-1}$  a  $7,91 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) estão na mesma ordem de grandeza dos valores apresentados por outras técnicas analíticas. Sua grande sensibilidade pôde ser mostrada quando elementos não detectados por outra técnica analítica foram detectados pela SR-TXRF tais como: Al, Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb.

As comparações feitas para o Aterro Pirelli mostram que, apesar da diminuição das concentrações de alguns elementos, ainda há valores acima do máximo permitido para elementos que representam risco à saúde como Ba e Pb, o que era esperado para um aterro que recebeu durante anos vários tipos de resíduo sem nenhum tipo de controle.

Os resultados obtidos para o Aterro Sanitário Bandeirantes mostram que, mesmo existindo controle no aterro, o elemento Pb foi detectado em 9 poços de monitoramento, sendo que em 4 deles apresentava valores acima do VMP.

Nos poços de abastecimento, no caso da UNICAMP, elementos como Cr ( $237 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e Pb ( $13 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) não eram esperados, face a isto, torna-se necessário o monitoramento destes poços para verificar se estes elementos continuarão a ser detectados com valores acima dos permitidos.

Para os outros poços de abastecimento analisados, localizados na região metropolitana de Campinas, elementos não esperados como Cr e Pb foram detectados. Foram observados 15 poços com valores acima do permitido para o elemento Pb, e sua presença é freqüente nos poços analisados. Há a necessidade de se investigar a causa da freqüência deste elemento nesses poços de abastecimento, e é por este motivo que há intensão de dar prosseguimento ao trabalho, realizando novas análises e acompanhamento desses poços.

Este trabalho é pioneiro na avaliação da qualidade de águas subterrâneas na região metropolitana de Campinas utilizando a TXRF; é um método simples e fácil, não apresentando necessidade de pré-tratamento e/ou pré-concentração das amostras, sendo indicado para este tipo de análise porque detecta teores muito baixos, microgramas por litro (ppb).

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS. Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. **Caderno Técnico nº. 3 de Agosto de 1996**. São Paulo, 1996. 46 p.

**APHA – American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **20ª. edição. Washington, EUA, 1998**.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13895: Construção de Poços de Monitoramento e Amostragem**. São Paulo, 1987.

AIGINGER, H.; WOBRAUSCHEK, P. A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region. **Nuclear Instruments and Methods**, 114, p.157, 1974.

AIGINGER, H. Historical development and principles of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF). **Spectrochimica Acta**, 46B, p. 1313-1321, 1991.

ALLOWAY, B.J. et al (Ed.). **Heavy Metals in Soils**. Inglaterra, 1995. 368p.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Portaria nº. 1469, de 29 de dezembro de 2000**. Internet, [www.anvisa.gov.br/legis/portarias/1469\\_00.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/1469_00.htm). 12/04/2001.

BAGANHA, C. A. **Deteccão e monitoramento da contaminação ambiental hidrogeológica na área de influência do aterro sanitário do Pq. Santa Bárbara, Município de Campinas SP**. Dissertação de mestrado. IGCE-UNESP, 1996.

BAUR, K; BRENNAN, S.; BURROW, B.; WERHO, D; PIANETTA, P. Laboratory and Synchrotron radiation total-reflection X-ray fluorescence: new perspectives in detection limits and data analysis. **Spectrochimica Acta**, 56B, p. 2049-2056, 2001.

BOUMANS, P.; KLOCKENKÄMPER, R. Total reflection X-ray fluorescence spectrometry. THE SECOND WORKSHOP ON TXRF, Dormund, 1988. **Spectrochimica Acta**, 44B(5), p. 433-435, 1989.

BOUMANS, P.; PRANGE, A. Total reflection X-ray fluorescence spectrometry. THE FOURTH WORKSHOP ON TXRF, Geesthacht, 1992. **Spectrochimica Acta**, 48B(2), p. 107-109, 1993.

CBH-PCJ. **Plano de Bacia Hidrográfica 2000-2003**. Piracicaba: Comitê das Bacias Hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí, 1999. 1 CD-ROM.

CEPOLLINA, ENGENHEIROS CONSULTORES. **Aterro Sanitário Bandeirantes – Monitoramento do Lençol Freático**. São Paulo, 2003. 23f.

CETESB. **Poluição das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 1977. 87p.

CETESB. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo, 1988. 150 p.

CETESB. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001a. 247p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/>. Acesso em 08 nov. 2001a.

CETESB. **Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo 1998 – 2000**. São Paulo, 2001b. 179p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/>. Acesso em 13 dez. 2002b.

COSTA, A.C.M.; ANJOS, M.J.; MOREIRA, S.; LOPES, R.T.; JESUS, E.F.O. 9th Symposium on Total Reflection X-Ray Analysis and Related Methods - Analysis of mineral water from Brazil using total reflection X-ray fluorescence by synchrotron radiation. **Spectrochimica Acta**, 58B, p. 2199-2204, 2003.

CSD-GEOKLOCK GEOLOGIA E ENGENHARIA AMBIENTAL. **Parecer Técnico para DLU da Prefeitura de Campinas.** Campinas, 1994. 15f.

CUSTODIO, E.; GUIRGUI, A.; FERREIRA J.P.L. (Ed.). **Groundwater Flow and Quality Modelling.** Holanda: D. Reidel Publishing Company, 1987-1988. p.1-2.

DAEE. **Estudo de Águas Subterrâneas – Região Administrativa 5 – Campinas.** São Paulo, 1981. p 111-145.

DAEE. **Águas Subterrâneas em São Paulo.** Caderno de Recursos Hídricos. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria de Energia, Recursos Hídricos e Saneamento e Departamento de Águas e Energia Elétrica. São Paulo, v.1, n.1, 2003, 128 p.

FOSTER, S. **Determinação do risco de contaminação das águas subterrâneas: um método baseado em dados existentes.** Tradução Ricardo Hirata; Sueli Yoshinaga; Seiju Hassuda; Mara Iritani. São Paulo: Instituto Geológico, 1993.

FRANCISCO FILHO, L. L. **Carta digitalizada da Região Metropolitana de Campinas.** Depto. de Arquitetura e Urbanismo – UNICAMP, 2003. 1 CD-ROM.

FREIMANN, P.; SCHIDT, D. Application of total reflection X-ray fluorescence analysis for the determination of trace metals in the North Sea. **Spectrochimica Acta**, 44B(2), p. 183-192, 1989.

**GOMES, L.** Estudo da Caracterização Física e da Biodegradabilidade dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários. **1989. 159 p. Dissertação de mestrado. EESC – USP, São Carlos.**

HAARICH, M.; SCHMIDT, D.; FREIMANN, P.; JACOBSEN, A. North Sea research projects Zischand PRISMA: application of total-reflection X-ray spectrometry in sea-water analysis. **Spectrochimica Acta**, 48B(2), p. 183-192, 1993.

HOFFMANN, P.; LIESER, K.H.; HEIN, M.; FLAKOWSKI, M. Analysis of thin layers by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta**, 44B(5), p. 471-476, 1989.

HOLYNSKA, B.; OSTACHOWICZ.; WEGRZYNEK, D. Simple method of determination of copper, mercury and lead in potable water with preliminary pre-concentration by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta**, 51B, p. 769-773, 1996.

IAEA. **Quantitative X-ray Analysis System (QXAS) software package**, Viena.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Carta do Brasil**. Escala 1:50.000, 1974.

INSTITUTO GEOLÓGICO. **Poluição das águas subterrâneas – Um documento executivo da América Latina e Caribe com relação ao abastecimento de água potável**. Tradução Ricardo Hirata. São Paulo, 1993. 55p.

INSTITUTO GEOLÓGICO; SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE - SP; UNIVERSITY OF SHEFFIELD. **Avaliação da suscetibilidade de terrenos a perigos de instabilidade e poluição na Região Metropolitana de Campinas – Relatório Final**. São Paulo, 2003. 1 CD-ROM.

INJUK, J.; VAN GRIEKEN, R. Optimization of total reflection X-ray fluorescence for aerosol analysis. **Spectrochimica Acta**, 50B, p. 1787-1803, 1995.

KLOCKENKÄMPER, R.; VON BOHLEN, A. Determination of the critical thickness and the sensivity for thin-film analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta**, 44B(5), p. 461-469, 1989.

KLOCKENKÄMPER, R.; VON BOHLEN, A. Elemental Analysis of Environmental Samples by Total Reflection X-ray Fluorescence: a Review. **X-ray Spectrometry**, 25, p. 156-162, 1996.

KLOCKENKÄMPER, R. Fundamentals of X-Ray Fluorescence. In: \_\_\_\_\_. **Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis. Chemical Analysis**. Nova Iorque, EUA, 1997. v. 140, p.1-38, 173-211.

KLOCKENKÄMPER, R.; VON BOHLEN, A. Total-reflection X-ray fluorescence moving towards nanoanalysis: a survey. **Spectrochimica Acta**, 56B, p. 2005-2018, 2001.

KNOTH, J; SCHWENKE, H. An X-ray fluorescence spectrometer with totally reflecting sample support for trace analysis at the ppb level. **Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie**, 291, p. 200-204, 1978.

KNOTH, J.; SCHWENKE, H. A new totally X-ray fluorescence spectrometer with detection limits below 10 pg. **Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie**, 301, p. 7-9, 1980.

KNOTH, J; SCHWENKE, H. A new totally X-ray fluorescence spectrometer with detection limits below 10 pg. **Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie**, 301, p. 7-9, 1978.

KOOPMANN, C; PRANGE, A. Multielement determination in sediments from German Wadden Sea – investigations on sample preparation techniques. **Spectrochimica Acta**, 46B, p. 1395-1402, 1991.

LADISICH, W.; RIEDER, R.; WOBRAUSCHEK, P; AIGINGER, H. Total reflection X-ray fluorescence analysis with monoenergetic excitation using rotating anode X-ray tubes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, 330A, p. 501-506, 1993.

LADISICH, W.; RIEDER, R.; WOBRAUSCHEK, P. Quantitative total reflection X-ray fluorescence analysis with monoenergetic excitation. **X-Ray Spectrometry**, 23, p. 173-177, 1994.

LIMPURB. Limpeza Urbana – Prefeitura Municipal de São Paulo. **Aterro Sanitário Bandeirantes - Histórico**. São Paulo, 1990. 06 f.

LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Campinas. Disponível em <http://www.lnls.br/>. Acesso em 10 jun. 2003.

MARKOWICZ, A.; HASELBERGER, N.; DARGIE, M.; TAJANI, A.; TCHANTCHANE, A.; VALKOVIC, V.; DANESI, P.R. Application of X-ray fluorescence spectrometry in assessment of environmental pollution. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Articles, 206(2), p. 269-277, 1996.

MOORE, J.W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy Metals in Natural Waters**. Applied Monitoring and Impact Assessment. Massachusetts, EUA, 1984. 270 p.

MATSUMOTO, E.; SIMABUCO, S.M. Uso da reflexão total com luz síncrotron (SR-XRF) na análise de amostras de água de chuva. In: REUNIÃO ANUAL DE USUÁRIOS DO LNLS, 9., 1999, Campinas. **Resumos**. Campinas: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)/MCT/CNPq, 1999, p.121.

MATSUMOTO, E. **Estudo da contaminação ambiental atmosférica e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF) e reflexão total (TXRF)**. 2001. 150p. Tese de doutorado – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MUKTHAR, S.; HASWELL, S. J.; ELLIS, A. T.; HAWKE, D. Application of total reflection X-ray fluorescence spectrometers to elemental determinations in water, soil and sewage sludge samples. **Analyst**, v.116, p. 333-338, 1991.

NASCIMENTO FILHO, V. F.; POBLETE, V. H.; PARREIRA, P.S.; MATSUMOTO, E.; SIMABUCO, S. M.; ESPINOZA, E.P.; NAVARRO, A. A. Limits of detection of a total reflection X-ray fluorescence system with double reflection module. **Biological Trace Element Research**, 71-72, winter, p. 423-430, 1999a.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**. Piracicaba. Apostila, ESALQ-CENA/USP, 33p., 1999b.

PARREIRA, P.S.; NASCIMENTO FILHO, V.F.; PÉREZ, C. A; MATSUMOTO, E.; SIMABUCO, S.M. Análise multielementar por TXRF com luz síncrotron, utilizando suportes de quartzo e de lucite. In: REUNIÃO ANUAL DE USUÁRIOS DO LNLS, 9., 1999, Campinas. **Resumos**. Campinas: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)/MCT/CNPq, 1999.

PARREIRA, P. S. **Implantação da técnica de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) para a determinação de tório e urânio em amostras de interesse agrícola e ambiental**. Tese de Doutorado – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

PÉREZ, C.A; RADTKE, 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**, 28, p. 320-326, 1999.

PEPELNIK, R.; ERBSLÖH, B.; MICHAELIS, W.; PRANGE, A. Determination of trace element deposition in a forest ecosystem using total-reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta**, 48B(2), p. 223-229, 1993.

PRANGE, A.; KNOTH, J.; STÖBEL, R.P.; BÖDDEKER, H.; KRAMER, K. Determination of trace elements in the water cycle by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 195, p. 275-287, 1987.

PRANGE, A. Total reflection X-ray spectrometry: method and applications. **Spectrochimica Acta**, 44B(5), p. 437-452, 1989.

PRANGE, A.; KRAMER, K.; REUS, U. Determination of element impurities in ultrapure reagents by total reflection X-ray spectrometry. **Spectrochimica Acta**, 46B, p.1385, 1991.

PRANGE, A.; SCHWENKE, H. Trace element analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Advances in X-Ray Analysis**, 35, p. 899, 1992.

PRANGE, A.; KRAMER, K.; REUS, U. Boron nitride sample carriers for total-reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta**, 48B(2), p. 153-161, 1993.

PRANGE, A.; BÖDDEKER, H.; KRAMER, K. Determination of trace elements in river-water using total-reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta**, 48B(2), p. 207-215, 1993.

REBOUÇAS, A.C. **Groundwater in Brazil**. Episodes, v. 11, n. 3, p. 209-214.

REIMANN, C.; CARITAT, P. **Chemical Elements in the Environment**. Factcheets for the Geochemist and Environmental Scientist. Berlim, Alemanha, 1998. 397 p.

RIEDLER, N.V.L. **Impactos sanitários e ambientais devido aos resíduos gerados por pilhas e baterias usadas**. In: XXVIII CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL (AIDIS). Cancún, México. 27 a 31 de outubro de 2002. 8 p.

ROUSSEAU, P.; et al. **Estimativa da Distribuição e dos Teores de Metais Pesados nas Diversas Frações de Resíduos Urbanos no Brasil**. Bio, p. 57-60, nov-dez, 1987.

SCHMITT, M.; HOFFMANN, P.; LIESER, K.H. Perpex as sample carrier in TXRF. **Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie**, 328, p. 594-595, 1987.

SCHMIDT, D.; GERWINSKI, W.; RADKE, I. Trace metal determinations by total-reflection X-ray fluorescence analysis in the open Atlantic Ocean. **Spectrochimica Acta**, 48B(2), p. 171-181, 1993.

SCHWENKE, H.; KNOTH, J. A highly sensitive energy-dispersive X-ray spectrometer with multiple total reflection of the exciting beam. **Nuclear Instruments and Methods**, 193, p.239, 1982.

SIMABUCO, S. M. **Emprego da fluorescência de raios X por dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo**. Tese de Doutorado – IPEN/CNEN, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

SIMABUCO, S.M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Análise quantitativa por fluorescência de raios X com dispersão de energia em amostras de água e efluentes industriais. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 5, 1994, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: 1994, p. 841-845.

SIMABUCO, S.M.; MATSUMOTO, E.; NASCIMENTO FILHO, V.F. Metals preconcentration in natural waters by synchrotron radiation x-ray fluorescence analysis. **Activity Report 97/98** – Relatório de atividades do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, Campinas, p.6.5-5 e 6.5-6, 1999a.

SIMABUCO, S.M.; MATSUMOTO, E. Synchrotron radiation total reflection (SR-XRF) for rainwater analysis. **Activity Report 97/98** – Relatório de atividades do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, Campinas, p. 6.5-9 e 6.5-10, 1999b.

SIMABUCO, S.M.; MATSUMOTO, E. Synchrotron radiation total reflection for rainwater Analysis. **Spectrochimica Acta**, 55B, p. 1173-1179, 2000a.

SIMABUCO, S. M. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**. Tese de Livre Docência – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000b.

STAS, J.; AL-MEREY, R.; KARJOU, J. Direct determination of uranium in the D2EHPA – TOPO organic phase using EDXRF spectrometry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 250(3), p. 525-529, 2001.

STÖSSEL, R.P.; PRANGE, A. Determination of trace elements in rainwater by total reflection X-ray fluorescence. *Analytical Chemistry*, 57(14), p. 2880-2885, 1985.

STRELI, C.; AIGINGER, H.; WOBRAUSCHEK, P. Total reflection X-ray fluorescence analysis of low-Z elements. *Spectrochimica Acta*, 44B(5), p. 491-497, 1989.

STRELI, C.; WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. Light element analysis with TXRF. *Advances in X-Ray Analysis*, 35B, p. 947, 1992.

STRELI, C.; AIGINGER, H.; WOBRAUSCHEK, P. Light element analysis with a new spectrometer for total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta*, 48B (2), p. 163-170, 1993.

STRELI, C.; WOBRAUSCHEK, P. 8<sup>th</sup> Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods – “TXRF WORKSHOP”, Viena, 2000. *Spectrochimica Acta*, 56B, p. 2003-2004, 2001.

TOLG, G.; KLOCKENKÄMPER, R. The role of total-reflection X-ray fluorescence in atomic spectroscopy. *Spectrochimica Acta*, 48B(2), p. 111-127, 1993.

WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. Total reflection X-ray fluorescence spectrometric determination of elements in nanogram amounts. *Analytical Chemistry*, 47(6), p. 852-855, 1975.

WOBRAUSCHEK, P.; KREGSAMER, P. Total reflection X-ray fluorescence analysis with polarized X-rays, a compact attachment unit, and high energy X-rays. *Spectrochimica Acta*, 44B(5), p. 453-460, 1989.

WOBRAUSCHEK, P.; KREGSAMER, P.; LADISICH, W.; RIEDER, R.; STRELI, C. Total reflection X-ray fluorescence analysis using special X-ray sources. *Spectrochimica Acta*, 48B(2), p. 143-151, 1993.

**YONEDA, Y; HORIUCHI, T. Optical flats for use in X-ray spectrochemical microanalysis.** Review of Scientific Instruments, **42**, p. 1069-1070, 1971.

**YOSHINAGA, S; SILVA, ANNKARIN A. K. Condições de ocorrência das águas subterrâneas e do potencial produtivo dos sistemas aquíferos na região metropolitana de Campinas – SP,** São Paulo, 18(1/2), 23-40, jan./dez./1997.

**YOSHINAGA, S. Conceitos básicos de hidrogeologia.** São Paulo: CETESB, 1993. 30p.

**ZUQUETTE, L.V.; GANDOLFI, N. Análise da relação entre disposição de rejeitos de baixa periculosidade em meio geológico receptor. REGEO'91: Simpósio sobre Barragens de rejeito e disposição de resíduos. Anais.** Rio de Janeiro: 1991, v.2, p.221-230.

## 9 ABSTRACT

FICARIS, M. **Heavy metal analyse in groundwater using total reflection X-ray fluorescence with synchrotron radiation (SR-TXRF)**. 2004. Dissertation (Master's Degree). College of Civil Engineering, Architecture and Urbanism, Campinas State University, Campinas, Brazil.

The environmental pollution problem has increased due to the industrial and population growth; this has led to the contamination cases appearance in metropolitan regions. São Paulo and Campinas are examples of big urban centers that grew disorderly and today present contamination problems in their regions, problems which have also reached the groundwater. Areas that were used like landfills sites that received the most varied kinds of residues during many years, have a big probability of contaminating the aquifers, mainly the unconfined ones, which are the most exploited by the population and present the more vulnerability. Consequently, the heavy metals, which represent risk to the human health, can get to the groundwater due to the inadequate discard of its residues.

In order to obtain information about levels of heavy metals in groundwater, analyses were carried out on water samples from well monitoring at Landfill Pirelli in Campinas and Sanitary Landfill Bandeirantes in São Paulo; and in some supplying wells registered by the Waters and Electric Energy Department (Departamento de Águas e

Energia Elétrica – DAEE) in the region of Campinas, which are, in their majority, industrial wells of supplying.

The analytic technique used for achievement of the analyses is the total reflection X-rays fluorescence (TXRF) with synchrotron radiation, which there is no information about its use for groundwater analysis.

It was expected to find, for the landfills, some elements in higher concentration than the maximum permitted by the Brazilian Health Department (Decree n°. 1469), mainly in Landfill Pirelli, due to the fact that it has been a tank for many kinds of residues during a long period.

In the supplying wells registered in the DAEE, which are domestic as industrial used, was not expected to find elements that represented risk to health in higher concentrations than the maximum permitted, as stated during this research. The metals occur in natural form in the groundwater however not in high concentration, except for iron; concentrations above those considered natural represent risk to the ecosystem and consequently to man.

The determined elements in this research were aluminum, iron, manganese, copper, chromium, nickel, zinc, barium and lead.

**Key Words:** X-ray fluorescence, total reflection, synchrotron radiation, groundwaters, wells, heavy metals.