UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Física

Análise de Elementos Traço em Amostras de Sedimento da Região do Rio Toledo.

Hellen Cristine dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Nemitala Added

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para obtenção do título de mestre em Ciências.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Nemitala Added (IFUSP)

Prof. Dr. Paulo Reginaldo Pascholati (IFUSP)

Prof. Dr.Carlos Roberto Appoloni (UEL)

São Paulo

2009

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Santos, Hellen Cristine dos
Análise de elementos traço em amostras de sedimento da região do Rio Toledo. São Paulo, 2009.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física - Depto. de Física Nuclear

Orientador: Prof. Dr. Nemitala Added

Área de Concentração: Física Nuclear Aplicada

Unitermos: 1. Física nuclear; 2. Física nuclear (Aplicações);3 Elementos traço; 4. PIXE; 5. Sedimento.

USP/IF/SBI-034/2009

À minha família e a todos os amigos que estiveram ao meu lado.

A Esperança

A Esperança não murcha, ela não cansa, Também como ela não sucumbe a Crença. Vão-se sonhos nas asas da Descrença, Voltam sonhos nas asas da Esperança. Muita gente infeliz assim não pensa; No entanto o mundo é uma ilusão completa, E não é a Esperança por sentença Este laço que ao mundo nos manieta? Mocidade, portanto, ergue o teu grito, Sirva-te a crença de fanal bendito, Salve-te a glória no futuro - avança! E eu, que vivo atrelado ao desalento, Também espero o fim do meu tormento, Na voz da morte a me bradar: descansa!

Augusto dos Anjos

Agradecimentos

Agradeço a Deus em primeiro lugar.

Aos meus pais Romeu Aquino dos Santos e Maria Conceição dos Santos, pela dedicação em minha educação, ensinamentos, carinho, amor, por terem sempre me apoiado e acreditado em mim.

Aos meus irmãos Carmem Silvana que me incentivou desde o início da graduação, Silvia Mônica pelo papel de mâe desempenhado e Weliton Vander pelo carinho e apoio.

As minhas sobrinhas Heid, Amanda e Bábara que amo tanto.

Ao meu amor Diogo Campos Leite pelo companheirismo, amor, dedicação, carinho e conversas sobre Física que me fizeram repensar ensinamentos do passado e pelas cobranças também.

Ao Prof. Nemitala Added pela confiança, orientação, dedicação, conhecimento e ensinamentos e acima de tudo pela paciência e o tempo despendido na minha orientação.

À professora Marcia Rizzutto pelas discusões e pela paciência em ensinar.

Aos amigos João, Leandro ,Gustavo e Elvis pelas reflexões sobre a Física, sobre a vida, os passeios, filmes, teatros, pelas coversas sobre o universo de

nossas vidas e pela amizade cultivada ao longo desses anos mesmo com a distância.

Aos amigos do Instituto de Física Maria Carmem, Kelly, Julian, Roberto, Renato, Jéssica, Jeferson e Rodrigo.

Aos professores e funcionários do DFN e do LAMFI, especialmente ao Marquinhos pela atenção dedicada.

A Secretaria do DFN e da CPG, em especial a Fran e Éber, pela competência e atenção.

E a todos que contribuiram para a conclusão deste trabalho, direta ou indiretamente.

Resumo

Neste trabalhado são caracterizados amostras de sedimento de vários pontos ao longo do Rio Toledo-PR, usando a técnica PIXE (Particle Induced X-Rays Emission), a fim de quantificar elementos traço que podem nos fornecer as possíveis fontes de poluentes deste rio. As amostras foram coletadas em seis pontos do leito do rio, durante um período de doze meses (12/2001 a 11/2002). O material coletado foi seco à temperatura ambiente, depois de peneirado e moido, e compactado em pastilhas. A irradiação das amostras foi realizada no LAMFI (Laboratório de Análises de Materiais por Feixe Iônico) utilizando um feixe monoenergético de H^+ de 2.39 MeV. A detecção dos raios X foi efetuada por um detector Si(Li) e uma eletrônica padrão. A análise dos espectros PIXE, usando o programa AXIL, nos permitiu identificar e quantificar alguns dos elementos presentes na amostra. As amostras analisadas são alvos grossos, assim sendo as concentrações necessitam de uma validação, para isto uma amostra referenciada (sedimento do Rio Búfalo - RM 8704) foi utilizada nos cálculos das concentrações elementares. Nas amostras analisadas foram identificados 18 elementos, sendo estes: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr e Pb. Destes elementos decidimos monitorar os seguintes: V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb.

Abstract

In this work we characterize sediment samples from several points in the River Toledo - PR, using the PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) spectroscopy technique, in order to quantify trace elements in these samples aiming to provide information about pollution levels for trace elements. The samples were collected in six points of river, during a period of twelve months (12/2001 to 11/2002). The collected material was air-dried at room temperature and then pressed in pellets. The samples were irradiated under vacuum using a H^+ beam of 2,39MeV in the LAMFI (Laboratório de Análises de Materiais por Feixe Iônico). Produced x-rays were detected using a Si(Li) detector and a standard electronics. From analyzes of the PIXE spectra was possible to identify and quantify some elements present in the samples as well could quantify them, for this analyzes we used the Axil program to analyze the spectra. A multi-elemental referenced material (Buffalo River sediment - RM 8704) was used to validate the PIXE analysis with thick targets. Twelve months of monitoring of six river points were analyzed and these allowed us to identify 18 elements such as Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr e Pb. The elements were monitored: V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb.

Sumário

CVS i

Agradecimentos iv

Resumo vi

Abstract vii

1 Introdução **1**

1.1 Elementos Traço em sedimentos 3

1.1.1 Vanádio 4

1.1.2 Cromo 5

1.1.3 Manganês 6

1.1.4 Cobalto 7

1.1.5 Níquel 7

1.1.6 Cobre 8

1.1.7 Zinco 9

1.1.8 Chumbo 10

2 Técnica PIXE **13**

2.1 Fundamentos Teóricos 16

2.1.1 Produção de Raios X Característicos 16

2.1.2 Formulação PIXE 19

2.1.3 Seção de Choque de Ionização 22
2.2 Medidas PIXE 23
2.2.1 Detector de Si(Li) 23
2.2.2 Absorvedor de Raios-X 25

3 Descrição Experimental 28
3.1 Amostras Analisadas 28
3.1.1 Preparação das amostras 31
3.1.2 Amostra Padrão 33
3.2 LAMFI 34
3.3 Arranjo experimental para análises PIXE 36
3.3.1 Condições experimentais do sistema para a aquisição dos espectros 37

4 Resultados 40
4.1 Resultados Obtidos 40
4.2 Cálculo das Concentrações elementares 43
4.3 Rendimento Efetivo Elementar 46

5 Discussão dos Resultados 51
5.1 Vanádio 52
5.2 Cromo 56
5.3 Manganês 60
5.4 Cobalto 64
5.5 Níquel 68
5.6 Cobre 71
5.7 Zinco 75

5.8 Chumbo 79

5.8.1 Relação entre período de coleta e valores de concentração máximos e mínimos. 83

5.8.2 Comparação com Valores Orientados pela CETESB. . 86

6 Conclusão **90**

Referências Bibliográficas **92**

7 Anexo 1 **96**

Lista de Figuras

2.1 *Esquema experimental PIXE.* 14

2.2 *Esquema de níveis de energia com as principais transições de níveis dos elétrons que substituem as vacâncias deixadas pela ionização do átomo pelo feixe de prótons. As transições dão origem ao conjunto de linhas K e L[14].* 18

2.3 *Sistema de coordenadas do arranjo PIXE.* 20

2.4 *Curvas de eficiência relativa de um detector Si(Li) com mais opções de janelas de berílio e espessuras do cristal [23].* 25

2.5 *Curvas de Rendimento Efetivo para um detector Si(Li) - a) Curva sem absorvedor; b) Curva com o absorvedor com furo.* 27

3.1 *Mapa da bacia hidrográfica do Rio Toledo, mostrando a localização dos seis pontos de coleta das amostras. Descrição dos pontos: P1: Perto da vila São Luis do Oeste, região de Mata Atlântica e plantações. P2: entre sítio 1 e rio Guarani. P3: depois do rio Guarani (maior afluente), contaminação vinda de região de plantações e suinocultura. P4: imediatamente antes do ponto de coleta de água potável da cidade de Toledo. P5: 4 km abaixo do sítio 4, ainda na região urbana de Toledo. P6: 1 km abaixo de um complexo industrial de processamento de alimentos.[25]* 30

3.2 *Pastilhador e prensa usados para fazer os alvos.* 32

3.3 *Pastilhas de sedimento de 5, 10 e 12 mm, montadas nos discos.* . . 33

3.4 *Diagrama esquemático do sistema de montagem do Laboratório LAMFI.* 35

3.5 *Câmara de análises PIXE com seus dois detectores, o detector K está posicionado a 45° em frente a amostra, lado direito da câmara; detector L atrás da amostra a 90°, lado esquerdo da câmara, ambas posições em relação ao feixe e no centro da câmara a torre de amostras.* 36

3.6 *Conjunto de absorvedores: filtro de energias, usado acoplado ao detector Si(Li).* 38

4.1 *Espectro de raios-X da amostra de sedimento C1P1 mostrando os elementos identificados pela técnica PIXE.* 41

4.2 *Espectro de raios-X da amostra de sedimento C7P5 mostrando os elementos identificados pela técnica PIXE.* 41

4.3 *Espectro de raios-X da amostra padrão RM8704 mostrando os elementos identificados pela técnica PIXE.* 42

4.4 *Curva de rendimento efetivo elementar da técnica PIXE, obtida de padrões elementares e ajustada simultaneamente, para as linhas K_α e L_α, usando o modelo de Campbell para a secção de choque de produção de raios X.* 47

5.1 *Concentrações obtidas para cada ponto, P1 a P6, em função dos meses de coleta para o elemento vanádio. As linhas horizontais, mesma cor dos pontos, representam a média do período.* 54

5.2 *Histograma mostra a concentração relativa ao ponto P1 para os pontos P2 a P6 durante todo o período de monitoramento do elemente traço V.* 55

5.3 *Teste de compatibilidade entre as concentrações e sua respectiva média.* 56

5.4 *Concentrações obtidas para cada ponto P1 a P6 em função dos meses de coleta para o elemento cromo. As linhas horizontais, mesma cor dos pontos, representam a média do período.* 58

5.5 *Histograma mostra a concentração relativa ao ponto P1 para os pontos P2 a P6 durante todo o período de monitoramento do elemente traço Cr.* 59

5.6 *Teste de compatibilidade entre as concentrações e sua respectiva média.* 59

5.7 *Concentrações obtidas para cada ponto P1 a P6 em função dos meses de coleta para o elemento manganês. As linhas horizontais, mesma cor dos pontos, representam a média do período.* 62

5.8 *Histograma mostra a concentração relativa ao ponto P1 para os pontos P2 a P6 durante todo o período de monitoramento do elemente traço Mn.* 63

5.9 *Teste de compatibilidade entre as concentrações e sua respectiva média.* 64

5.10 *Concentrações obtidas para cada ponto P1 a P6 em função dos meses de coleta para o elemento cobalto. As linhas horizontais, mesma cor dos pontos, representam a média do período.* 66

5.11 *Histograma mostra a concentração relativa ao ponto P1 para os pontos P2 a P6 durante todo o período de monitoramento do elemente traço Co.* 67

5.12 *Teste de compatibilidade entre as concentrações e sua respectiva média.* 68

5.13 *Concentrações obtidas para cada ponto P1 a P6 em função dos meses de coleta para o elemento níquel. As linhas horizontais, mesma cor dos pontos, representam a média do período.* 69

5.14 *Histograma mostra a concentração relativa ao ponto P1 para os pontos P2 a P6 durante todo o período de monitoramento do elemente traço Ni.* 70

5.15 *Teste de compatibilidade entre as concentrações e sua respectiva média.* 70

5.16 *Concentrações obtidas para cada ponto P1 a P6 em função dos meses de coleta para o elemento cobre. As linhas horizontais, mesma cor dos pontos, representam a média do período.* 73

5.17 *Histograma mostra a concentração relativa ao ponto P1 para os pontos P2 a P6 durante todo o período de monitoramento do elemente traço Cu.* 74
5.18 *Teste de compatibilidade entre as concentrações e sua respectiva média.* 74
5.19 *Concentrações obtidas para cada ponto P1 a P6 em função dos meses de coleta para o elemento zinco. As linhas horizontais, mesma cor dos pontos, representam a média do período.* 77
5.20 *Histograma mostra a concentração relativa ao ponto P1 para os pontos P2 a P6 durante todo o período de monitoramento do elemente traço Zn.* 78
5.21 *Teste de compatibilidade entre as concentrações e sua respectiva média.* 78
5.22 *Concentrações obtidas para cada ponto P1 a P6 em função dos meses de coleta para o elemento chumbo. As linhas horizontais, mesma cor dos pontos, representam a média do período.* 81
5.23 *Histograma mostra a concentração relativa ao ponto P1 para os pontos P2 a P6 durante todo o período de monitoramento do elemente traço Pb.* 82
5.24 *Teste de compatibilidade entre as concentrações e sua respectiva média.* 82
5.25 *Valores máximos e mínimos apresentados pelos elementos estudados em P1.* 84
5.26 *Valores máximos e mínimos apresentados pelos elementos estudados em P2.* 84

5.27 *Valores máximos e mínimos apresentados pelos elementos estudados em P3.* 85
5.28 *Valores máximos e mínimos apresentados pelos elementos estudados em P4.* 85
5.29 *Valores máximos e mínimos apresentados pelos elementos estudados em P5.* 86
5.30 *Valores máximos e mínimos apresentados pelos elementos estudados em P6.* 86

Lista de Tabelas

2.1 Coeficientes do polinômio para o cálculo da secção de choque de ionização das camadas K e L [20] 23

4.1 Valores das Áreas obtidas pelo programa QXAS e χ^2 reduzido, Concentrações (C) com suas respectivas incertezas (σ_C) para a amostra C1P1. 44

4.2 Valores das Áreas obtidas pelo programa QXAS e χ^2 reduzido, Concentrações (C) com suas respectivas incertezas (σ_C) para a amostra C7P5. 45

4.3 Valores das Áreas obtidas pelo programa QXAS e χ^2 reduzido para a amostra Padrão RM8704. 48

4.4 Coeficientes B_i e sua incerteza. 49

4.5 Alvos irradiados. 50

5.1 Valores máximos e mínimos do Vanádio em fração de massa (%). 55

5.2 Teor de Vanádio na superfície de solos argilosos de diferentes países (ppm)[8]. 56

5.3 Valores máximos e mínimos do Cromo em fração de massa (%). 60

5.4 Teor de Cromo na superfície de solos argilosos de diferentes países (ppm)[8]. 60
5.5 Valores máximos e mínimos do Manganês em fração de massa (%). 63
5.6 Teor de Manganês na superfície de solos argilosos de diferentes países (ppm)[8]. 64
5.7 Valores máximos e mínimos do Cobalto em fração de massa (%). 66
5.8 Teor de Cobalto na superfície de solos argilosos de diferentes países (ppm)[8]. 67
5.9 Valores máximos e mínimos do Níquel em fração de massa (%). 71
5.10 Teor de Níquel na superfície de solos argilosos de diferentes países (ppm)[8]. 71
5.11 Valores máximos e mínimos do Cobre em fração de massa (%). 75
5.12 Teor de Cobre na superfície de solos argilosos de diferentes países (ppm)[8]. 75
5.13 Valores máximos e mínimos do Zinco em fração de massa (%). 77
5.14 Teor de Zinco na superfície de solos argilosos de diferentes países (ppm)[8]. 79
5.15 Valores máximos e mínimos do Chumbo em fração de massa (%). 81
5.16 Teor de Chumbo na superfície de solos argilosos de diferentes países (ppm)[8]. 83
5.17 Faixa de concentração apresentada pelos elementos traço estudados e Valores Orientados para solo. 89

Capítulo 1

Introdução

A pesquisa para identificação de elementos traço teve seu início no final da década de 30 e era voltada para a nutrição mineral de plantas, gênese do solo e desenvolvimento de técnicas analíticas [1]. Devido ao aumento de problemas ambientais causados pela contaminação por diversos elementos, a partir da década de 70 surgiram publicações relacionando elementos traço a fontes de poluição ambiental[2, 3].

Na última década, essa linha de pesquisa teve um grande incentivo, devido à crescente preocupação dos governos e pesquisadores com a conservação do meio ambiente, procurando relacionar variações nas concentrações de elementos traço a danos ao meio ambiente e problemas à saúde humana. Parte desses estudos monitoram o sedimento de rios, água de lagos e açudes, solos onde foram aplicados agentes químicos como pesticidas, agrotóxicos, e agentes antropogênicos como lixo doméstico, resíduos industriais, solos de áreas com alto índice de poluição atmosférica e plantas cultivadas nesses solos, procurando entender a dinâmica do processo de contaminação por diferentes elementos provenientes de compostos distintos[4].

O objetivo deste trabalho é, através da determinação da concentração de elementos traço em sedimentos (da ordem de poucos ppm's), identificar possíveis fontes poluentes do Rio Toledo-PR. As amostras foram coletadas durante o período de um ano, em seis locais ao longo do leito deste rio, estrategicamente escolhidos para que pudéssemos realizar um monitoramento dos elementos identificados. Estes locais são áreas próximas a cultivo da terra, criação de animais, área industrial e de coleta de água que sofrem influência antropogênica. Este estudo possibilitará sugerir possíveis fontes de poluição e também estudar a dinâmica de transporte desses elementos.

A técnica PIXE, proposta por Johansson[5], é ideal para a análise de elementos traço devido a secção de choque de produção de raios X ser alta e o a contribuição do *bremsstrahlung* ser baixa. Ela faz parte de um vasto conjunto de métodos nuclear-espectroscópico, intitulado por métodos de análise de materiais por feixe iônico. Com esta técnica podemos identificar simultaneamente todos os elementos presentes na amostra, lembrando o limite experimental. Uma vantagem que a técnica PIXE oferece, é a não destruição das amostras, ao contrário, por exemplo, das técnicas que utilizam espectrometria de absorção atômica com chama (FLAA), espectrometria óptica de emissão por plasma induzido (ICP-OES) ou Análise por Combustão e detecção por infravermelho, onde a amostra passa por uma extração seqüencial elementar antes de ser analisada [6, 7]. Uma outra vantagem é tempo que se leva para fazer uma medida. O tempo mínimo de irradiação de uma amostra para que se tenha um espectro de raios X de boa qualidade é de 10 min.

No Capítulo 2 são descritos os fundamentos teóricos da técnica PIXE. No Capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais. No Capítulo 4 serão

apresentados os resultados e no Capítulo 5 os mesmos serão discutidos, e por fim, no Capítulo 6 as conclusões e considerações finais serão apresentadas.

1.1 Elementos Traço em sedimentos

Os elementos traço em sedimentos são originários de várias fontes, como por exemplo das cinzas provenientes da queima de carvão ou desgaste de produtos comerciais. A dinâmica de transporte destes elementos após entrar em contato com a superfície de solos ou outros sedimentos, dependerá de propriedades químicas e físicas dos compostos, tais como ligações iônicas, ph do meio ou intemperismo. A permanência de contaminantes no solo é muito maior que nos outros componentes da biosfera devido à baixa velocidade dos processos naturais de descontaminação. Os elementos traço acumulados no solo desaparecem muito lentamente por processos de lixiviação, erosão, captação por plantas etc[8]. Embora a química de contaminantes de solos seja objeto de muitas pesquisas recentes, o conhecimento a respeito do comportamento dos elementos traço como poluentes está longe de ser completo.

Insumos agrícolas como fertilizantes, calcários, estercos e lodos de esgoto, também constituem fontes de poluição de solos e sistemas aquáticos, mesmo que sejam pouco relevantes do ponto de vista quantitativo, se comparados a processos oriundos de atividades industriais.

Algumas informações à respeito dos elementos-traço escolhidos para o estudo feito neste trabalho serão apresentados no texto a seguir.

1.1.1 Vanádio

O V encontra-se bastante disperso na Natureza, inclusive em carvões e em petróleos brutos. Encontra-se também em alguns minérios, sendo o mais importante a patronite, um sulfureto de vanádio. Sua concentração em sedimento argiloso está na faixa de $80-130$ ppm. Durante o período de chuva a mobilidade do V depende de um outro mineral ligante por se apresentar em forma de íons (+2, +3, +4, e +5). Quando se deposita no solo permanece em forma de minério residual ou é adsorvido ou incorporado em estruturas de argila ou óxido de ferro [8].

Os seus compostos mais importantes são o pentóxido de vanádio, matéria prima para a obtenção da maioria dos outros óxidos, e o metavanadato de amônio, que são utilizados como catalisadores na indústria química, em particular na fabricação de ácido sulfúrico. Forma também ligas, em particular com o ferro, usado como aditivo para o aço, ao qual confere propriedades mecânicas de resistência especialmente interessantes. Outra liga de interesse é a formada com o alumínio, útil para a preparação de ligas de titânio, vanádio e alumínio, usadas na indústria aeronáutica.

O vanádio não tem funções biológicas definidas nos animais, mas é encontrado no sistema respiratório de um tipo de verme marinho (gén. Ascidia). O vanádio pode também substituir o fósforo na molécula da apatita (P_2O_5) que é um importante constituinte dos dentes.

O V assim como seus compostos são materiais tóxicos, devendo portanto ser tratados e manipulados com muita cautela.

1.1.2 Cromo

O Cr nunca se encontra isolado na Natureza. A maior parte dos seus minérios contém o mineral cromita ($FeCr_2O_4$). Faz parte da composição de sedimentos argilosos, tendo uma concentração na faixa de $20 - 100$ ppm [8]. Os cromatos e dicromatos alcalinos têm muitas aplicações: usam-se no curtume de peles, na fabricação de corantes, no tratamento da madeira, na obtenção de pigmentos que se empregam na pintura contra a corrosão dos metais (cromagem) etc. O cromo metálico puro, a cromite e os compostos trivalentes de cromo não são tóxicos para os tecidos humanos. A toxicidade do cromo está limitada aos compostos hexavalentes, que têm uma ação irritante e corrosiva no corpo humano.

Em certas condições estes compostos hexavalentes podem causar a precipitação de proteínas. Estes compostos gerados em processos industriais podem afetar a pele e as vias respiratórias, provocando dermatites e úlceras. A exposição prolongada à poeira rica nestes compostos de cromo, pode ter um efeito cancerígeno[9].

As atividades que envolvem a aplicação do cromo e seus compostos geram resíduos que muitas vezes são jogados em aterros clandestinos ou até mesmo diretamente nos rios, sem ter antes passado por um tratamento. Se esses resíduos não forem devidamente tratados podem atingir as águas dos rios, ligagando-se em algum tipo de composto, assim como podendo permanecer no solo, contaminando o lençol freático como o solo e o sedimento dos rios e consequentemente plantas e animais sendo que alguns deles são potenciais fontes de alimento para os humanos[10].

1.1.3 Manganês

O Mn encontra-se vastamente distribuído na crosta terrestre. Sua concentração em sedimentos argilosos compreende a faixa de $400 - 800$ ppm. Está normalmente associado a minérios de ferro, embora em concentrações relativamente pequenas. Os principais minérios de manganês são a *pirolusite* (MnO_2), a *manganite* ($MnO(OH)$) e a *hausmannite* (Mn_3O_4)[8].

A principal aplicação do manganês puro é na fabricação de ligas de ferro-manganês. É utilizado também em ligas não ferrosas com alumínio e magnésio, cobre, níquel e zinco. Na fabricação do aço, a presença do manganês é essencial para o controle do enxofre, e em aços especiais, para o controle do carbono e do fósforo. O sulfato manganoso usualmente é utilizado na fabricação de tintas e vernizes, em tinturaria, em cerâmica e como fonte de manganês em fertilizantes. Devido às suas propriedades, o permanganato de potássio encontra emprego no tratamento de águas, na purificação do ar e na preparação de certos compostos orgânicos, como por exemplo a sacarina.

O elemento manganês é essencial à vida animal e vegetal, entrando na formação de certas enzimas, e provavelmente catalisa a utilização de certas vitaminas ($B1$). Por estas razões é adicionado a fertilizantes e a preparados vitamínicos farmacêuticos (glicerofosfato e hipofosfito manganosos)[11]. A sua deficiência provoca a diminuição de clorofila nas plantas (que adiquirem um aspecto amarelado) e perturbações nos tecidos ósseos dos animais. Os compostos de manganês, geralmente, não são considerados tóxicos. Contudo, as propriedades oxidantes de alguns permanganatos podem causar irritação na pele e a inalação dos seus vapores pode ser muito prejudicial.

1.1.4 Cobalto

O Co não é um elemento muito abundante, mas é encontrado em diversos sistemas como nas rochas, no mar, em águas minerais, no carvão, nos meteoritos e em atmosferas estelares. Sua concentração em sedimentos argilosos está na faixa de $14-20$ ppm. Seu transporte durante as chuvas e distribuição no sedimento depende fortemente de sua oxidação com o Mn. Os principais minerais de cobalto são a *carrolite*, a *lineite*, a *esmaltite*, a *cobaltite*, a *asbolite*, a *heterogenite* e a *eritrite*[8].

Seus compostos são largamente utilizados como catalisadores em laboratório ou na indústria. Por exemplo, o molibdato de cobalto é um catalisador muito utilizado na indústria petrolífera para a hidrodessulfuração e refinaria de petróleo. Além das aplicações anteriores, os derivados do cobalto têm emprego em cerâmica, vidraria, na fabricação de esmaltes (sua mais antiga aplicação), na fabricação de numerosas ligas, de aços especiais, na preparação de sais para a agricultura e na cobaltagem.

O elemento cobalto faz parte dos oligo-elementos indispensáveis ao desenvolvimento e crescimento da maior parte dos animais. Em particular, entra na composição da vitamina $B12$ ou cobalamina, antianêmica.

1.1.5 Níquel

O Ni se apresenta em maior concentração no núcleo terrestre compreendendo a faixa de$1400-2000$ ppm. Rochas sedimentares contém Ni dentro da faixa de 5 a 90 ppm, apresentando maior concentração em rochas argilosas e menor concentração em arenito. A matéria orgânica tem uma grande habilidade em absorver o Ni, deste modo, este metal se mostra susceptível de

ser concentrado junto a depósitos de carvão e petróleo. A queima de carvão e petróleo, assim como o uso de fertilizantes a base de fostato, e a aplicação do lodo de esgoto em solos agricultáveis, são fontes antropogênicas importantes de Ni[8]. O Ni presente, principalmente no lodo de esgoto, é facilmente absorvido pelas plantas, sendo considerado portanto como um poderoso fitotóxico.

Na indústria o Ni é muito utilizado na produção de aços inoxidáveis e outras ligas resistentes à oxidação, eletrodeposição para proteção anticorrosiva, catálise para a hidrogenação de óleos vegetais, bem como usado na cunhagem de moedas, ligas para ímãs permanentes e baterias.

O elemento níquel e os seus compostos parecem não ser tóxicos. Pensava-se que a ingestão de alimentos preparados com utensílios de cozinha feitos de ligas de níquel fosse perigosa. No entanto, investigações cuidadosas mostraram que tal efeito não é observável.

1.1.6 Cobre

O Cu é encontrado na crosta terrestre ligado a vários minerais, sendo um elemento de fácil solubilidade em processos aquosos e de liberação de íons, especialmente em meios ácidos. O Cu tem facilidade de interação química com a matéria orgânica e minerais que compõe o solo, tornando-o pouco móvel quando em estado ligado. Devido a este comportamento espera-se que sua variação total na amostra seja relativamente pequena.

O nível médio de Cu varia de 6 à 60 ppm, sendo maior no grupo de solos compostos por ferro, e menor em solos arenosos e orgânicos. Em sedimentos argilosos sua concentração está na faixa de $40 - 60$ ppm[8].

Em nossa sociedade o cobre já é utilizado há muito tempo, certamente há mais de 10.000 anos. Ele é muito utilizado na cunhagem de moedas e na produção de ligas metálicas. Por ser um ótimo condutor elétrico e de calor, é muito utilizado na produção de resistências elétricas, em tubos de condensadores e encanamentos, eletroímãs, tubos de vácuo, etc.

Também está presente em materiais como fertilizantes, *sprays* e lixo industrial ou agrícola assim como em resíduos emitidos no ar pelas indústrias. As ferragens utilizadas em construções, quando abandonadas no solo deixam resíduos de Cu no solo pela sua oxidação, que acarreta em contaminação do solo.

A ingestão de alimentos contaminados ou a inalação de Cobre pode causar náuseas, vômito, hemorragia gastrointestinal, diarréia, anemia hemolítica, cirrose hepática crônica e icterícia.

1.1.7 Zinco

O Zn é um metal que ocorre na natureza principalmente na forma de sulfetos (ZnS), mas pode estar associado a chumbo, cobre, prata e ferro e é facilmente oxidável formando óxidos, carbonatos e silicatos. Sua concentração em sedimentos argilosos compreende a faixa de $80-120$ ppm, enquanto que em solos arenosos e rochas carboníferas sua concentração está na faixa de $10-30$ ppm.

O mineral Zn apresenta grande solubilidade e na época chuvosa produz íons móveis (Zn^{2+}), especialmente em meios ácidos. Porém, este elemento também é facilmente absorvido por minerais e componentes orgânicos, sendo acumulado mais superficialmente no solos[8].

Na indústria é usado com frequência na fabricação de ligas, principalmente latões e bronze, e ligas zamac (zinco-alumínio-magnésio). Por ser altamente resistente à corrosão, estas ligas são aplicadas na indústria automobilística, material bélico, em eletrodomésticos, em materiais para a construção civil entre outras aplicações[12].

O elemento zinco no corpo humano desempenha um papel fundamental para o bom funcionamento dos sistemas imunológico, digestivo e nervoso, para o crescimento ósseo, no controle do diabetes e os sentidos do gosto e olfato. A sua deficiência no organismo humano acarreta diversas deficiências tais como retardamento no crescimento ósseo, perda de cabelo, diarréias, impotência sexual e imaturidade sexual nos adolescentes, apatia, cansaço e depressão, lesões oculares e de pele, amnésia, perda de apetite e de peso. Assim como sua presença no corpo humano é essencial, o excesso pode causar baixa absorção de Cu, alteração nas funções do Fe, diminuição da função imunológica e dos níveis de colesterol bom, podendo causar a anemia, febre e distúrbios do sistema nervoso central, em pacientes sofrendo hemodiálise [13].

1.1.8 Chumbo

O Pb foi um dos primeiros metais usado pelo Homem, sendo co-nhecido desde 3500 a.C. Não é um elemento muito abundante se comparado a outros metais tais como o alumínio, ferro, manganês, níquel etc. Os minérios de chumbo mais comuns são a galena (PbS), a *anglesite* ($PbSO_4$) e a *cerussite* ($PbCO_3$).

Em sedimento argiloso sua concentração está na faixa de $10 - 40$ ppm.

O íon de Pb ocorre principalmente como Pb^{2+}, podendo formar diversos minerais que em solução aquosa são completamente insolúveis. Durante o período chuvoso, os sulfetos de Pb oxidam lentamente e têm a habilidade de formar carbonatos e também de serem incorporados aos minerais de terras argilosas[8].

Na literatura há disponível uma base de dados ampla sobre Pb em solos. No entanto, é difícil avaliar solos superficiais que sofrem ou sofreram a influência antropogênica, devido à dificuldade em diferenciar esses níveis de Pb do solo de seu *background*.

O uso mais comum do elemento chumbo está na fabricação de baterias automotivas, assim como na proteção radiológica. Este elemento também é utilizado na fabricação de munição, pigmentos e soldas. Por ser bastante resistente à corrosão, é muito utilizado na indústria da construção e principalmente na indústria química no manuseio de ácidos, entre outras diversas aplicações.

O elemento Pb não exerce nenhuma função conhecida no corpo humano, sendo seus compostos, de modo geral, nocivos a qualquer animal. As plantas apresentam poder elevado de absorção de Pb, mas isso parece não afetar seus sistema de nutrição ou crescimento. Como fonte de alimentação animal, o chumbo contido nas plantas é eficientemente absorvido pelo organismo, sugerindo que uso do chumbo não é recomendado em pesticidas ou em fertilizantes. A contaminação por chumbo pode ainda ocorrer através da água, ar e comida.

Um organismo humano afetado pelo elemento chumbo pode apresentar abortos, danos aos rins, alterações no sistema nervoso, infertilidade mas-

culina, etc.

Capítulo 2

Técnica PIXE

O método PIXE é uma técnica de análise multielementar que possibilita a análise de diversos tipos de materiais pela excitação dos níveis eletrônico dos átomos por um feixe iônico. Comparada a outros métodos de análises, a técnica PIXE vem se destacando devido ao seu baixo limite de detecção e as facilidades oferecidas. Como exemplo, podemos citar que na análise de amostras de tecido orgânico, sedimento ou filme fino, com feixe de poucos milímetros quadrados de área é possível detectar elementos traço da ordem de poucos ppm's em apenas alguns minutos de exposição ao feixe.

A técnica pode ser descrita simplificadamente da seguinte forma: um feixe de partículas carregadas, usualmente prótons, é produzido em uma fonte de íons, posteriormente acelerados à energia de alguns MeV, passando por um sistema óptico que o focaliza para dentro de uma câmara em vácuo que contém a amostra a ser analisada. Os prótons excitam os átomos, arrancando elétrons da camada mais interna dos átomos da amostra e raios X característicos são emitidos durante o processo de de-excitação. Um espectro de energia de PIXE é formado por linhas de raios X característicos dos

átomos presentes na amostra junto com um espectro contínuo proveniente de *bremsstrahlung* do projétil.

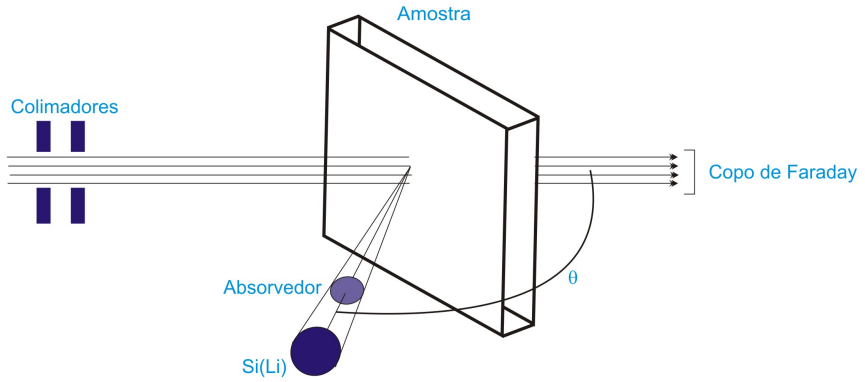


Figura 2.1: *Esquema experimental PIXE.*

Os raios X são coletados por meio de um detector sensível a raios X, normalmente Si(Li), os pulsos gerados são processados por uma eletrônica adequada e finalmente registrados em um conversor analógico-digital, podendo então ser armazenados por um computador. A partir do número de pulsos em cada pico, associado à energia do raio X característico, pode-se calcular a concentração absoluta de vários elementos presentes na amostra. Portanto precisamos conhecer diversos parâmetros experimentais, tais como secção de choque de produção de raios X, ângulo sólido e eficiência do detector (Figura 2.1), e a carga total incidente na amostra, usada para normalização dos espectros obtidos.

Os aceleradores usados para análises PIXE são máquinas relativamente pequenas, capazes de fornecer feixes de prótons de poucos mega-eletronvolts. As máquinas mais usuais são os aceleradores tipo tandem. Neste caso, íons

de hidrogênio provenientes de uma fonte de íons negativos, são acelerados em direção a um terminal de alta-voltagem em um potencial positivo. No terminal esses projéteis atingem uma região de alta densidade (*stripper* gasoso), na passagem por este gás elétrons são arrancados e os prótons que são acelerados em direção a um potencial de terra. Uma escolha comum para aceleradores usados em análises PIXE são máquinas tipo tandem com tensão máxima terminal em torno de $1,5$ MeV, que pode acelerar prótons a uma energia de até 3 MeV. Esses aceleradores são ideais para análises PIXE pois são capazes de produzir feixe de energia suficiente para a excitação do átomos da amostra e também muito utilizados em várias outras aplicações em física nuclear[14].

A característica de maior importância em uma técnica de análises talvez seja o seu limite de detecção. O limite máximo de sensibilidade para análises PIXE, assumindo valores usuais em rotinas de análises, tais como eficiência do detector, corrente do feixe e tempo de aquisição, é obtido para prótons preferivelmente de baixa energia ($2 - 3$ MeV). Um outro aspecto é a alta sensibilidade na detecção de elementos de número atômico na faixa de $20 < Z < 40$ e $Z > 75$, sendo a região de nosso maior interesse, onde temos os elementos-traços.

Com a técnica PIXE podem ser analisados diversos tipos de amostras. Amostras mais comumente analisadas são filmes finos. O conceito de fino em PIXE significa que as partículas do feixe atravessarão a amostra perdendo muito pouco de sua energia. Assim sendo a secção de choque de produção de raios X é bem definida e os raios X emitidos irão perder pouca energia por absorção na amostra, tornando mais simples o cálculo de rendimento de raios X. Temos como exemplos de filme fino amostras de material orgânico

como o sangue ou outros tipos de tecido animal, ou amostras de pó, que são montados em filmes de polímeros.

Muitas vezes não é possível preparar filmes finos do material que se deseja analisar, como no caso de artefatos arqueológicos ou telas de arte, em que a condição de não degradação do material é mandatória, ou no caso de amostras grandes, cujas dimensões não permitem montá-los na câmara de análises. Nestes casos podemos recorrer a técnica de PIXE externo, usando amostras sem degradá-las. Nos casos em que os alvos são grossos as partículas são totalmente freadas na amostra e devido à diferença entre a produção e absorção dos raios X emitidos, o cálculo da concentração se torna um tanto complicado.

A técnica de análises PIXE nos permite obter valores absolutos de concentração. No entanto muitas vezes é conveniente e desejável para validar as medidas, compará-las a um material referenciado. Nestes casos, como é impossível medir a carga total incidente da amostra diretamente no copo de Faraday, usada para a normalização dos dados, opta-se por sua interceptação imediatamente antes de entrar na câmara utilizando uma folha de Au, ou como foi usado no nosso caso, que será apresentado no Capítulo 3.

2.1 Fundamentos Teóricos

2.1.1 Produção de Raios X Característicos

A produção de raios X característicos de um elemento se dá pela deexcitação de uma vacância deixada pela ionização provocada pela interação Coulombiana entre as partículas do feixe e os elétrons de camadas internas

deste elemento. Para que ocorra a ionização, é necessário que as partículas do feixe tenham, no mínimo, a energia de ligação do elétron na camada em que ocorrerá a ionização. As condições de velocidade e deflexão das partículas incidentes mudam devido ao campo nuclear Coulombiano, perturbações do estado estacionário pelo projétil, efeitos relativísticos e perda de energia durante a colisão. Essas mudanças são melhor explicadas para elétrons da camada K do que para a camada L, na qual estes efeitos são mais complexos e menos satisfatórios. A secção de choque de ionização é diferente para cada subnível eletrônico e possui uma dependência em energia com a partícula incidente. Estas diferenças geram intensidades relativas distintas entre linhas L que são dependentes da energia do projétil. Como consequência o número de possibilidades de transição de níveis para este nível é bem maior que para as linhas K. Se tratando da camada K, sabe-se que para prótons na faixa de $1 - 3$ MeV a secção de choque de ionização sofre efeitos de interação devido, praticamente, à razão entre velocidade do próton e elétrons ligados, resultando em duas possibilidades de transição, gerando as linhas K_α e K_β. Podemos ver na Figura 2.2 as transições dos elétrons dos camadas mais externas para a camada K (K_α e K_β), e as possíveis transições que dão origem às linhas L[14].

Além das linhas de raios X K, L e M características de um dado elemento, podemos ter outras contribuições: a primeira delas é o elétron Auger que ocorre para energias ligeiramente abaixo das linhas espectrais. Esta situação ocorre quando a emissão de um elétron causa a emissão de um segundo elétron. Este segundo elétron é chamado de elétron Auger. No processo de de-excitação da vacância deixada pelo segundo elétron, será produzido outro

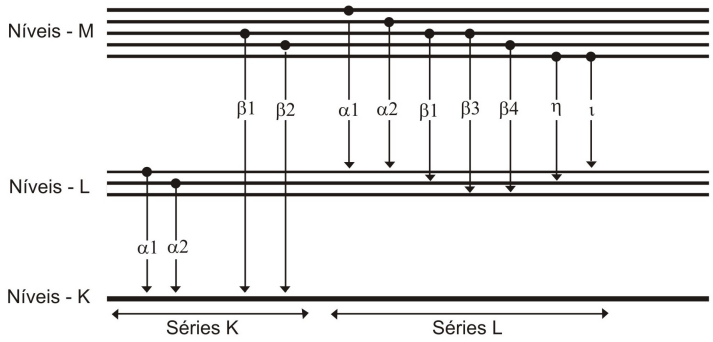


Figura 2.2: *Esquema de níveis de energia com as principais transições de níveis dos elétrons que substituem as vacâncias deixadas pela ionização do átomo pelo feixe de prótons. As transições dão origem ao conjunto de linhas K e L[14].*

raio X, não sendo este um raio X característico. Sendo assim uma análise bem cuidadosa deve ser feita nesses espectros, pois a leitura errada de uma linha pode ocasionar a identificação de um elemento que não existe no material analisado.

Ionizações simultâneas de elétrons da camada K e L também devem ser levadas em consideração no modelo de espectro PIXE; a de-excitação da camada K e a existência de uma vacância na L, faz com que a energia do raio X emitido seja menor que a normal, tornando a absorção maior, assim a razão K_β/K_α também será alterada[15]. Uma dificuldade experimental do espectro PIXE é identificar picos resultantes da soma de duas linhas, devido a resolução do detector, assim como os resultantes de raios gamma produzidos em reações nucleares que por ventura aconteçam, podendo ser confundidos com um elemento inexistente no material. A contagem de picos soma é atribuída ao detector, que não consegue identificar dois fótons que o atingem ao mesmo tempo, resolvendo estes dois sinais como apenas um.

Os espectros de PIXE sempre apresentam espectro contínuo de fundo devido ao *bremsstrahlung* do elétron e do próton do feixe incidente, além dos picos característicos. Entender esta contribuição é tão importante quanto entender a geração de raios X, pois ele é determinante no cálculo do limite de detecção da técnica. Este fundo contínuo é proveniente basicamente do *bremsstrahlung* do próton primário, do *bremsstrahlung* do elétron.

2.1.2 Formulação PIXE

Seja um elemento dv' de uma amostra contendo M_n átomos por unidade de volume de um elemento n estudado. Escolhendo o eixo x como a direção dos prótons incidentes e considerando $P(y', z')$ sua densidade superficial, o número de partículas que atingem o elemento de volume é dado por $P(y', z')dy'$ dz', sendo $\sigma_i(E)$ a secção de choque de produção de raios X por prótons com energia E, o número de raios X produzidos por um átomo irradiado por um feixe de íons monoenergéticos é dado por [16]:

$$dU_i = \sigma_i(E) \cdot P(y', z') \cdot M_n(x', y', z') \cdot dv' \tag{2.1}$$

sendo dv'= dx'dy'dz'= dx'ds'.

Para calcular a fração de fótons detectados, devem ser considerados a eficiência do sistema de detecção ε_i(detector, absorvedor), a probabilidade dos fótons serem emitidos numa direção compreendida pelo ângulo sólido do detector ($\Omega/4\pi$) e a auto-absorção dos raios X ao longo do caminho d. Dessa forma, o número de raios X detectados proveniente do elemento de volume dv' é dado por:

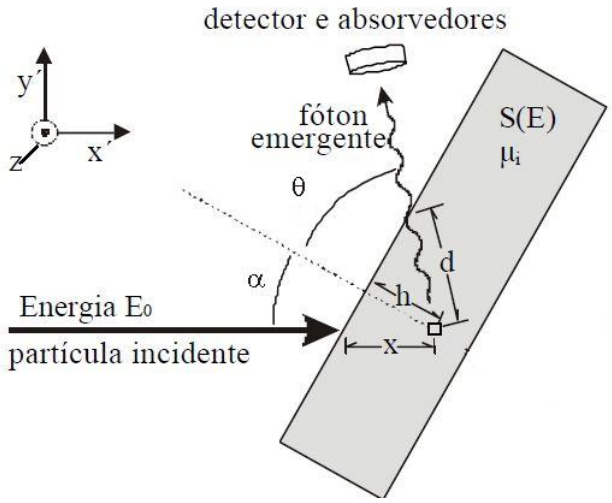


Figura 2.3: *Sistema de coordenadas do arranjo PIXE.*

$$dN_i = (\frac{\Omega}{4\pi}) \cdot \varepsilon_i \cdot T \cdot \sigma_i(E) \cdot P(y', z') \cdot M_n(x', y', z') \cdot dv' \tag{2.2}$$

onde T representa a fração dos raios X transmitidos. O número de prótons sofre uma atenuação dependente de d, e pode ser calculada a partir da lei de Lambert-Beer[17], equação 2.3:

$$T = e^{-\mu_i d} \tag{2.3}$$

sendo d=$(\frac{\cos\alpha}{\cos\theta})x$ e $\mu_i = \sum_n k_n \mu_{i,n}$

onde μ_i é o coeficiente de absorção total para uma dada linha de raios X i do elemento n calculado a partir da regra de Bragg, com a combinação linear dos componentes da matriz, $k_n = \frac{\rho_n}{\rho}$ é a fração atômica (estequiométrica) do n-ésimo elemento da matriz e a distância d, caminho de saída que pode ser escrita como função dos ângulos de entrada e saída do feixe.

As densidades superficiais do feixe $P(y', z')$ e a atômica M_n do elemento n da amostra, podem ser representadas por:

$$P(y', z') = \frac{Q}{q \cdot e \cdot s} p(y', z') \tag{2.4}$$

$$M_n = \frac{N_\circ}{A_n} \rho_n \tag{2.5}$$

onde Q é a carga total depositada sobre o alvo, $p(y', z')$ é a função adimensional de densidade transversal do feixe, que é o estado de carga do íon incidente, e é a carga elementar, s é a secção reta transversal do feixe, $N_\circ$ o número de Avogrado, A_n é a massa molar do elemento e ρ_n é a densidade atômica do n-ésimo elemento da matriz.

Substituindo as equações anteriores na equação 2.2 temos:

$$N_i = (\frac{\Omega}{4\pi}) \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N_\circ}{A_n} \frac{Q}{q \cdot e \cdot s} \iint_s \int_0^x p(y', z') \cdot \rho_n \cdot \sigma_i(E) \cdot e^{-\mu_i \frac{\cos\alpha}{\cos\theta} x'} dx' dy' dz' \tag{2.6}$$

Considerando o feixe incidente homogêneo, a integral em ds é imediata, e o número de raios X pode ser escrito como:

$$N_i = (\frac{\Omega}{4\pi}) \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N_\circ}{A_n} \frac{Q}{q \cdot e} \cdot \rho_n \int_0^x \sigma_i(E) \cdot e^{-\mu_i \frac{\cos\alpha}{\cos\theta} x'} dx' \tag{2.7}$$

A secção de choque depende da energia do feixe, que por sua vez é função de x. O poder de freamento estabelece a relação entre E e x.

$$dx' = -\frac{1}{\rho} \frac{dE'}{S(E)} \tag{2.8}$$

sendo $S(E) = \sum_n \frac{\rho_n}{\rho} S_n(E)$

onde $S(E)$ é o poder de freamento total e $S_n(E)$ é o valor do poder de freamento do n-ésimo elemento da amostra e ρ a densidade da amostra.

Juntando as equações 2.7 e 2.8 obtemos a expressão geral para uma análise PIXE em função da energia do íon incidente.

$$N_i = (\frac{\Omega}{4\pi}) \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N_\circ}{A_n} \frac{Q}{q \cdot e} \frac{\rho_n}{\rho} \int_{E_0}^{E'} \frac{\sigma_i(E) \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos\alpha}{\rho \cos\theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{(-dE")}{S(E")}}}{S(E')} (-dE') \tag{2.9}$$

2.1.3 Seção de Choque de Ionização

A secção de choque de produção de raios X depende da probabilidade de um próton incidente ionizar um elétron de uma camada atômica, ou seja, depende da secção de choque de ionização da camada ($\sigma_i(E_0)$) [18], que deve depender da energia da partícula incidente, sendo diferente para cada nível eletrônico. Uma condição suficientemente precisa para calcular a secção de choque de ionização das camadas K e L é a parametrização polinomial[19], assim como mostra a Equação 2.11.

$$\sigma_i(E) = \sigma_i^k(E_0) \varpi_i K \tag{2.10}$$

$$\sigma_i^k(E_0) = \frac{1}{u_i} exp\{\sum_{n=0}^{5} b_n [\ln(\frac{E_p}{\lambda u_i})]^n\} \tag{2.11}$$

onde ϖ_i é o rendimento fluorescente, K é a razão K_β/K_α, u_i é a energia de ionização das camadas K ou L (eV), para a camada L: u_L=$\frac{1}{4}(u_{L1}$+u_{L2}+$2u_{L3})$, λ é a razão entre as massas do elétron e do próton (λ=m_p/m_e=$1836,1514$), e E_p é a energia do próton (eV).

A secção de choque σ_i é dada em $10^{-14} cm^2$ e os coeficientes b_n estão na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Coeficientes do polinômio para o cálculo da secção de choque de ionização das camadas K e L [20]

Camada	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
K	$2,0471$	$-0,00650906$	$-0,47446$	$0,09919$	$0,046063$	$0,0060853$
L	$3,6082$	$0,37123$	$-0,36971$	$-0,78593 \cdot 10^{-4}$	$0,25063 \cdot 10^{-2}$	$0,12613 \cdot 10^{-2}$

2.2 Medidas PIXE

2.2.1 Detector de Si(Li)

A técnica PIXE só pode ser desenvolvida e aplicada depois do surgimento do detector Si(Li). Esse detector é capaz de identificar linhas de raios-X com alta resolução, suficiente para separar, por exemplo, a linha do silício (1740 eV) da linha do alumínio (1485 eV). No processo de de-excitação é gerado um número muito grande de raios-X característicos dos elementos presentes na amostra irradiada, muitos deles podem apresentar valores de energias próximos, que geram superposição no sinal coletado, esta superposição ocorre devido ao tempo morto do detector. Para picos de elementos muito próximos, é comum que haja superposição das linhas $K_\beta(Z)$ e $K_\alpha(Z+1)$ para elementos na faixa de $18 \leq Z \leq 30$ [20]. Uma ferramenta muito importante nas análises desses espectros são programas computacionais tais como AXIL [21] e GUPIX [22] que têm em sua base de dados, informações sobre intensidade relativa entre K_β/K_α, secções de choque, coeficientes de absorção etc., que possibilitam a identificação correta dessas linhas. Normalmente, como padrão de comparação, a medida de resolução de um detector se faz à meia altura da linha K_α do manganês, que apresenta uma energia de 5895 eV, sendo

este o nosso caso. Esse tipo de detector, Si dopado com Li, funciona como um pequeno diodo. O cristal de Si, na forma de um cilindro, costuma ter diâmetro entre 4 e 16 mm e espessura entre 3 e 5 mm. O diodo é polarizado reversamente, abaixo do limite de ruptura de condução. Quando um fóton é absorvido no cristal, produz vacâncias e igual número de elétrons quase livres. O campo elétrico aplicado faz com que os elétrons sejam recolhidos no ânodo antes de se recombinarem com as vacâncias. O pulso formado tem amplitude proporcional ao número de elétrons gerados, que por sua vez é proporcional à energia do fóton absorvido. Com a atual tecnologia, um detector de Si(Li) pode chegar à resolução da ordem de 140 eV. Para garantir esta resolução o cristal de Si(Li) deve ser mantido em vácuo e refrigerado. Assim sendo, para um perfeito funcionamento o cristal é montado em um dedo frio mantido normalmente em temperatura de nitrogênio líquido, reduzindo o ruído térmico e assim aumentando seu poder de resolução. Uma janela de berílio, com espessura entre 5 e $25\mu m$ é usada para isolar o cristal do ambiente em vácuo da pressão ambiente. A radiação, para ser detectada, deve atravessar a janela de berílio, o contato frontal (Au $\sim$20 nm), uma camada morta de Si ($\sim\mu$m) e eventualmente uma fina camada de gelo que com o tempo costuma condensar em volta do cristal. As diversas espessuras da janela de Be e do cristal influenciam a resposta do detector em relação à energia dos raios X detectados. Sendo necessário para cada caso a medida de uma nova curva de eficiência do detector, conforme mostrado na Figura 2.4[23]. O tamanho do cristal determina basicamente a quantidade de raios X detectados, consequentemente absorvidos, que induzirão um sinal eletrônico para o sistema de aquisição [24].

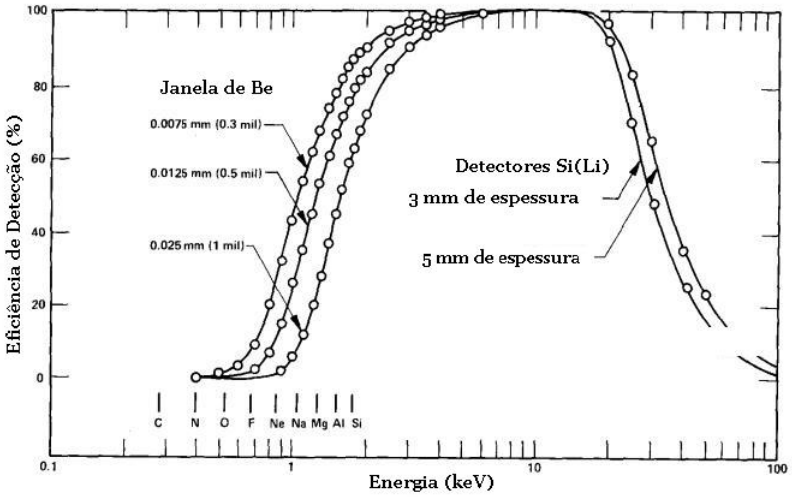


Figura 2.4: *Curvas de eficiência relativa de um detector Si(Li) com mais opções de janelas de berílio e espessuras do cristal [23].*

2.2.2 Absorvedor de Raios-X

A alta sensibilidade do PIXE para elementos com baixo número atômico (10 <Z< 20) faz com que a taxa de contagens de raios X, na irradiação de uma amostra com composição elementar mais ou menos homogênea, seja cerca de 100 vezes maior para os elementos mais leves do que para os elementos mais pesados. Como existe um limite superior para a taxa de contagem, definido em função do tempo morto do ADC e detector, o tempo de irradiação de uma amostra pode se tornar excessivo quando se deseja boa estatística nos elementos em que o PIXE é menos sensível. Para contornar este processo uma decisão bastante comum é atenuar os raios X menos energéticos e realçar a parte mais energética nos espectros de raios X, utilizando-se de absorvedores. Existem absorvedores sem e com furo, o primeiro irá atenuar os raios X menos energéticos realçando a parte mais energética, o segundo deixará uma parte

desses raios X menos energéticos passarem, assim além dos elementos com Z alto poderemos ver os elementos de baixo número atômico Z com uma boa estatística para ambas regiões do espectro. Usualmente este conjunto de absorvedores é composto por dois filmes de espessuras diferentes. O segundo tipo de absorvedor foi o utilizado no presente trabalho.

A transmitância de um absorvedor com furo é dado por:

$$T_2 = r + (1 - r)\exp(\sum_i \mu_i d_i) \tag{2.12}$$

onde r é a razão entre os ângulos sólido do furo e de detecção, μ_i o coeficiente de absorção de massa do elemento i e d_i a respectiva espessura, somados sobre a composição estequiométrica do absorvedor. Composto apenas por H, C e O, o Mylar apresenta um coeficiente de absorção sem influência da borda de absorção ao longo de toda a região sensível do detector de Si(Li), devido ao baixo valor da energia de ligação de seus elétrons.

A curva de eficiência de detecção (rendimento efetivo) pode ser descrita pela produto da eficiência do detector, pela transmitância do absorvedor e janela do detector e pela secção de choque de produção de raios X. Podemos ver na Figura 2.5 a resposta do sistema PIXE com e sem o absorvedor. O uso do absorvedor permite o aumento da intensidade do feixe e a taxa de contagens de raios X da parte mais energética dos espectros, reduzindo o tempo de irradiação necessário para se obter boa estatística ao longo de todo o espectro de raios X [18].

Como pode ser verificado na Figura 2.5 o absorvedor promove uma queda significativa na detecção de raio X e esta queda é maior para elementos com $Z < 15$.

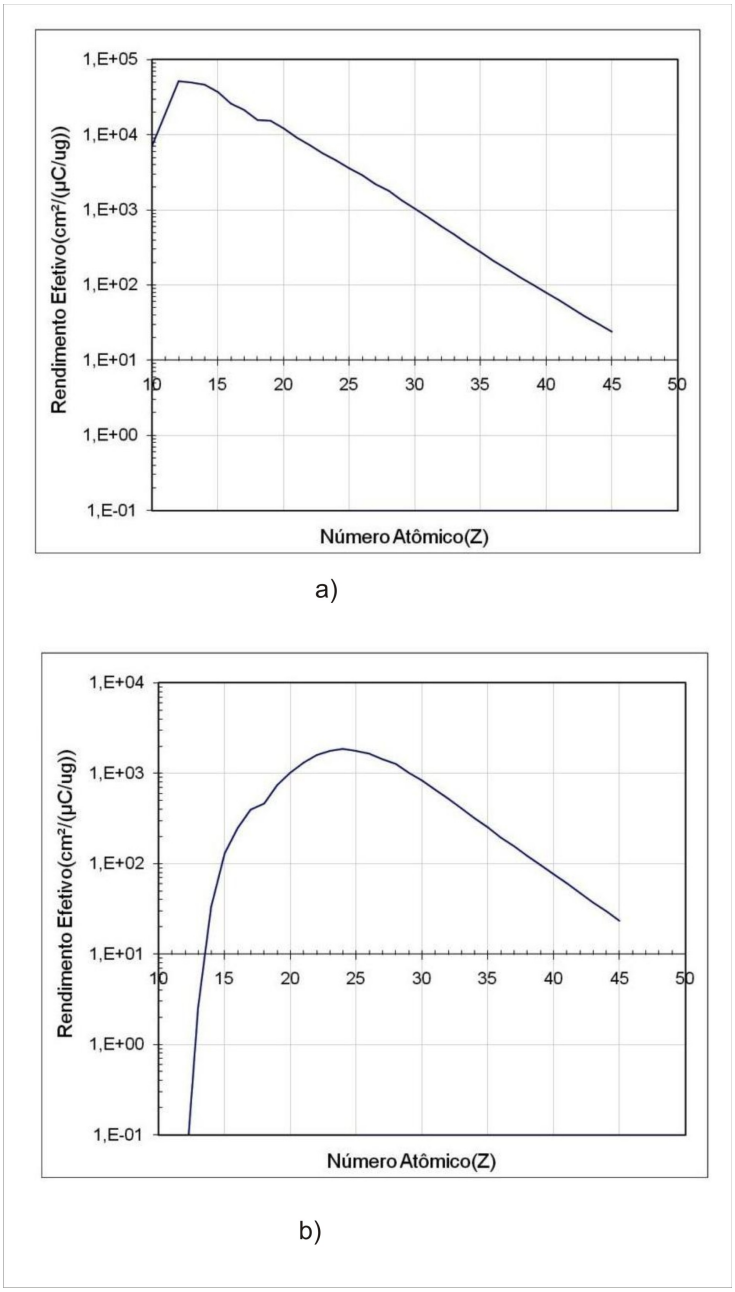


Figura 2.5: *Curvas de Rendimento Efetivo para um detector Si(Li) - a) Curva sem absorvedor; b) Curva com o absorvedor com furo.*

Capítulo 3

Descrição Experimental

Neste capítulo, são descritos a preparação das amostras e o arranjo experimental (acelerador, absorvedor, detectores e câmara) que foi utilizado neste trabalho.

3.1 Amostras Analisadas

A bacia hidrográfica do rio Toledo está localizada na região oeste do estado do Paraná, ocupando uma área de 97 km^2, sendo a principal fonte de água potável da cidade de Toledo. Ao longo do trajeto de 27 km, o rio passa por diversos pontos de fontes poluentes, incluindo a zona urbana da cidade, antes de desaguar no rio São Francisco.

Amostras de sedimento foram coletadas em seis pontos selecionados estrategicamente ao longo do rio. Estas amostras foram retiradas superficialmente do leito do rio. Nos três primeiros pontos (P1, P2 e P3) foram coletadas cerca de 1 kg de sedimento com o auxílio de uma pá de aço, respectivamente em profundidades 0,30, 0,50 e 0,70m. Para os outros 3 pontos (P4,

P5 e P6) a profundidade era de 1 m, necessitando de uma draga para fazer a coleta de cerca de 2 kg de sedimento. As amostras foram armazenadas em sacos de polietileno, rotuladas e fechadas hermeticamente. As coletas foram feitas uma vez ao mês durante o período de dezembro de 2001 a novembro de 2002. Os locais foram escolhidos de acordo com as características apresentadas que poderiam influenciar na variação dos elementos traço presentes no sedimento, como criação de animais, agricultura e aterro sanitário.

Um mapa da região da bacia hidrográfica contendo os pontos de coleta é mostrado na Figura 3.1.

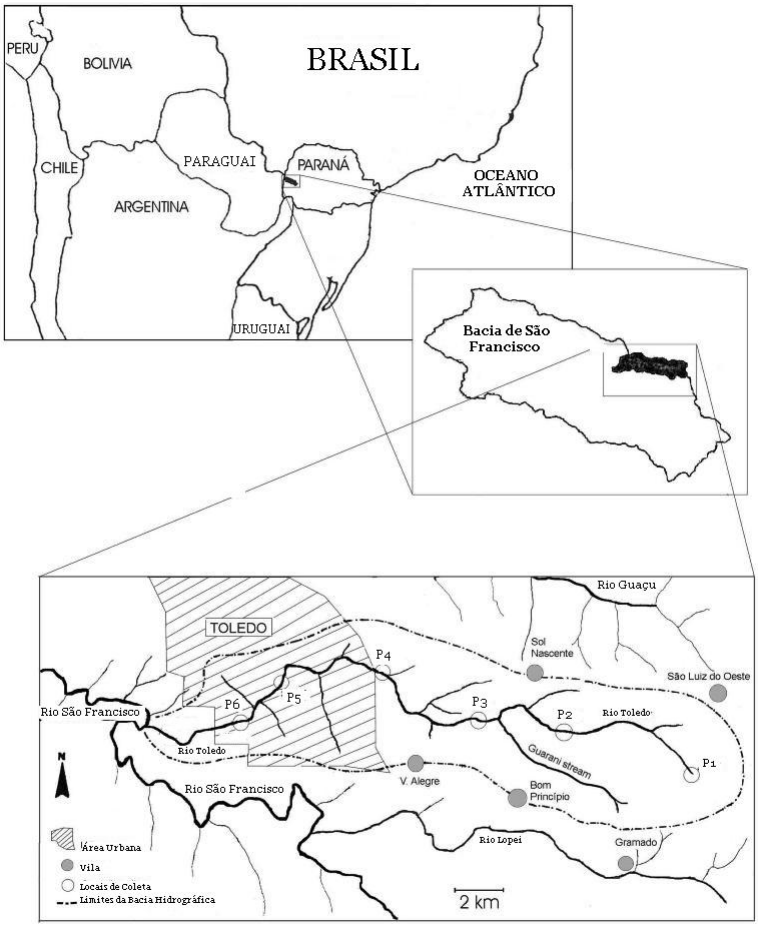


Figura 3.1: *Mapa da bacia hidrográfica do Rio Toledo, mostrando a localização dos seis pontos de coleta das amostras. Descrição dos pontos: P1: Perto da vila São Luis do Oeste, região de Mata Atlântica e plantações. P2: entre sítio 1 e rio Guarani. P3: depois do rio Guarani (maior afluente), contaminação vinda de região de plantações e suinocultura. P4: imediatamente antes do ponto de coleta de água potável da cidade de Toledo. P5: 4 km abaixo do sítio 4, ainda na região urbana de Toledo. P6: 1 km abaixo de um complexo industrial de processamento de alimentos.[25]*

Os pontos foram identificados como P1, P2, P3 P4, P5 e P6. P1 está localizado na nascente, protegido por mata ciliar, rodeado por zona agrícola. Este ponto foi escolhido como referencial para determinar a concentração inicial de elementos traço. Os pontos P2 e P3 sofrem grande influência de atividades agrícolas tais como a suinocultura, avicultura, piscicultura, criação de gado e agricultura. O ponto P4 está localizado muito perto do ponto de coleta de água do município. Os últimos dois pontos, P5 e P6, estão na zona urbana e foram escolhidos para monitorar os resíduos deixados pelo lixo doméstico e industrial.

Para padronizar a coleta, foi definido que as amostras fossem retiradas do leito do rio a uma distância de 1,0 metro da margem. As amostras foram cedidas pelo Núcleo de Biotecnologia e Desenvolvimento de Processos Químicos - NBQ da Universidade Estadual do Oeste do Paraná-UNIOESTE/Campus de Toledo, responsável por todo o processo anterior ao pastilhamento das amostras.

3.1.1 Preparação das amostras

Todo o procedimento para o preparo das amostras, depois da secagem do sedimento, foi feito no Laboratório de alvos do Laboratório Aberto de Física Nuclear (LAFN).

Depois de coletadas as amostras foram postas para secar à temperatura ambiente por um a dois dias. Posteriormente peneiradas (malha de 2 mm) para retirar folhas e pedras. Depois de peneirada moeu-se o sedimento em um almofariz de ágata. Para que comparações entre amostras pudessem ser realizadas, tomou-se o cuidado de lavar o almofariz a cada troca de amostra,

com água, detergente, água destilada e álcool para a limpeza final. Após a moagem amostras de 1 grama foram separadas. Foram então armazenadas em potes acrílicos.

Das amostras de sedimento foram feitas pastilhas de 5, 10 e 12 mm de diâmetro e massa que variam de 8 mg a 570 mg, gerando pastilhas de espessuras de $1,5$ mm a $2,0$ mm. Para a confecção das amostras foi utilizado pastilhadores e prensa. Cada pastilha foi submetida à prensa com 3t por cerca de 30 segundos. O mesmo procedimento de limpeza do almofariz foi também usado para os pastilhadores. Prontas, as pastilhas foram armazenadas em saquinhos de papel.

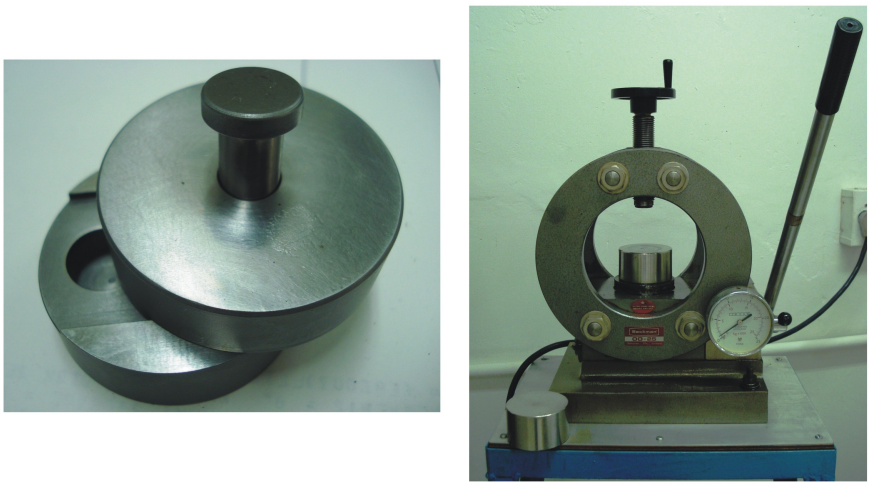


Figura 3.2: *Pastilhador e prensa usados para fazer os alvos.*

Para o processo de irradiação as amostras tiveram que ser montadas em discos. As amostras foram fixadas com fita dupla face no centro dos discos (Figura 3.3) onde o feixe foi focalizado.

As amostras são identificadas como: CxPy, onde C indica a coleta, com

x variando entre 1 e 12 e P indica o ponto onde foi coletada e y varia de 1 a 6.

Alguns pontos não estão presentes pois a amostra de sedimento dos mesmo foram perdidas. Esses pontos foram: C6P3, C7P4, C8P5. O total de amostras analisadas foi de 69 e uma amostra padrão.

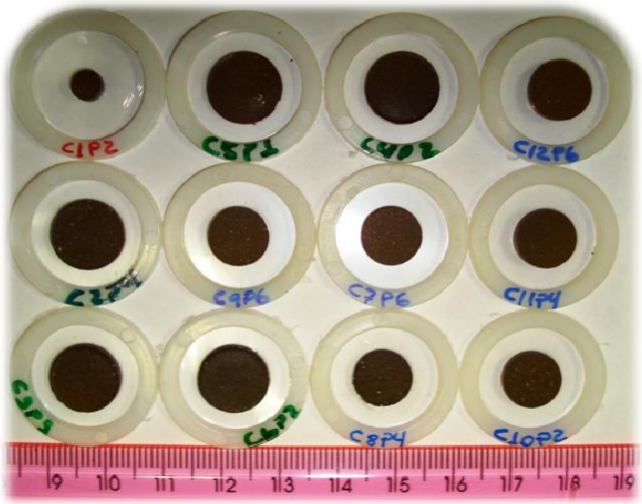


Figura 3.3: *Pastilhas de sedimento de* 5, 10 *e* 12 *mm, montadas nos discos.*

3.1.2 Amostra Padrão

Para a correção das concentrações calculadas foi necessário uma amostra padrão referenciada, dado que as amostras irradiadas são espessas.

A amostra padrão, de sedimento do Buffalo River, tem procedência do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos, assim como seus valores referenciados. O referenciamento deste padrão foi feito através de uma comparação espectrométrica com uma amostra de sedimento anteriormente referenciada, SRM 2704, por espectrometria óptica de emissão

por plasma induzido (ICP-OES) e espectrometria de massa por plasma induzido (ICP-MS) para os elementos alumínio, arsênio, bário, cálcio, chumbo, cobalto, cromo, cobre, ferro, magnésio, manganês, níquel, potássio, sódio, titânio, tálio, urânio, vanádio e zinco. Análise por combustão para o carbono com detector infravermelho e análise instrumental por ativação de nêutrons (INAA) foram usados para os elementos cério, cobalto, cromo, ferro, háfnio, antimônio, scandium e tório[26]. A escolha da amostra padrão foi feita com base na auto-absoção de raios X, que deveria ser muito próxima a das amostras de sedimento do Rio Toledo. Os valores das concentrações estão no Anexo 1.

3.2 LAMFI

As análises de PIXE foram feitas no LAMFI (Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos). O laboratório possui um acelerador eletrostático tipo Pelletron - Tanden, modelo 5SDH, com *stripper* gasoso (Nitrogênio), construído pela NEC, National Eletronic Corporation - EUA, podendo alcançar até $1,7$ MeV de tensão no terminal.

Este sistema é alimentado por duas fontes de íons, sendo uma de rádio frequência (Alphatross), com câmara de troca de carga com vapor de rubídio e outra do tipo SNICS (Source of Negative Ions by Cesium Sputtering), podendo produzir feixes de partículas α e prótons com um grande espectro de energias para utilização em experimentos de emissão de raios X, restroespalhamento e física nuclear.

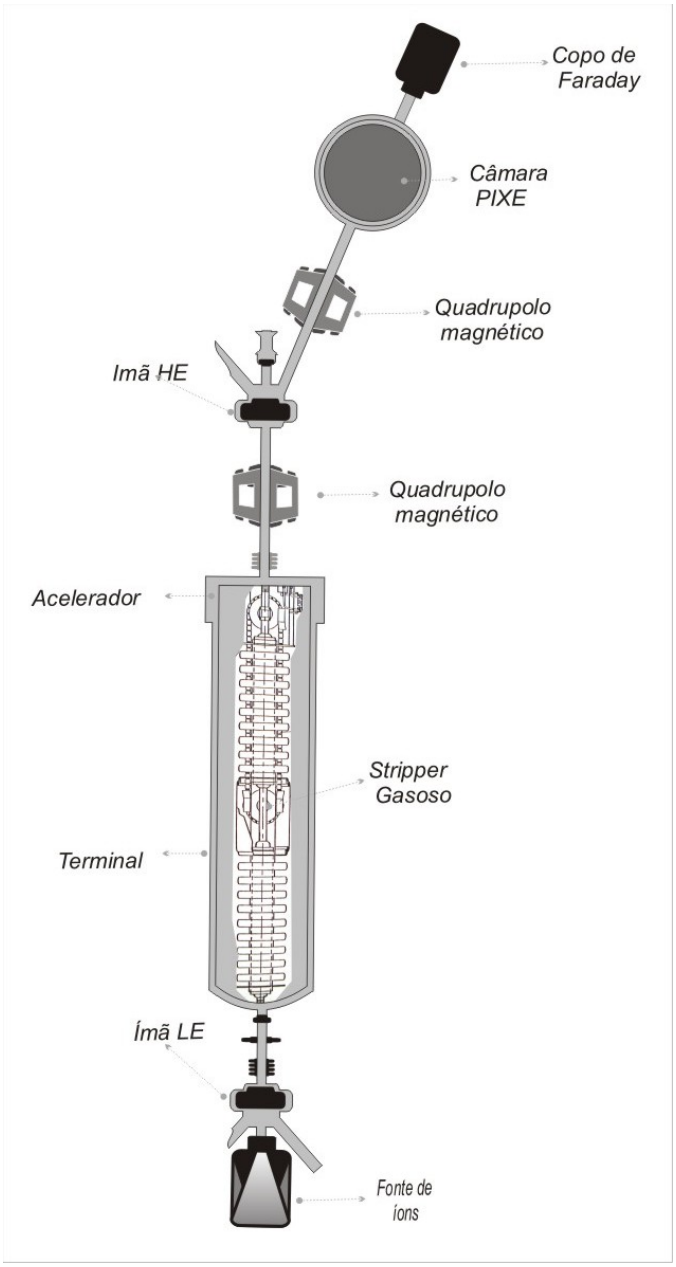


Figura 3.4: *Diagrama esquemático do sistema de montagem do Laboratório LAMFI.*

3.3 Arranjo experimental para análises PIXE

A estação de análise PIXE é constituída por uma câmara de alto vácuo (Figura 3.5), um porta-amostra linear parcialmente automatizado com capacidade para até 18 discos de $25,0$ mm de diâmetro, com controles-XY manuais e externos, dois detectores de raios X tipo Si(Li), integrados a uma eletrônica de controle e aquisição de espectros e integração de carga. Os dados dos dois detectores são acumulados em um sistema buffer-multicanal, conectado a um PC.

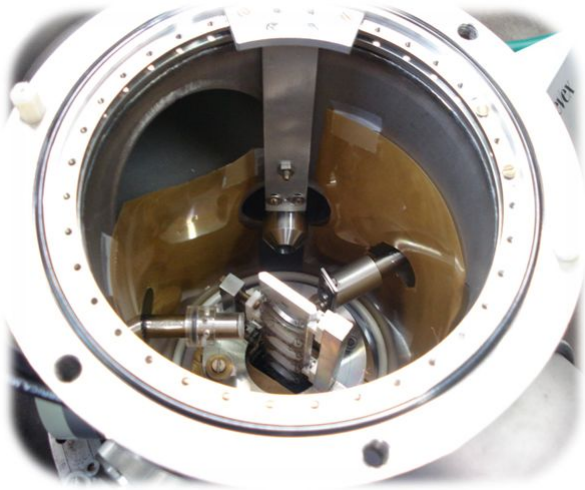


Figura 3.5: *Câmara de análises PIXE com seus dois detectores, o detector K está posicionado a 45° em frente a amostra, lado direito da câmara; detector L atrás da amostra a 90°, lado esquerdo da câmara, ambas posições em relação ao feixe e no centro da câmara a torre de amostras.*

3.3.1 Condições experimentais do sistema para a aquisição dos espectros

A energia do feixe de prótons (^{+}H) utilizada foi de $2,4$ MeV. O feixe de ^{+}H incide a 45° em relação a normal da amostra, minimizando a auto-absorção. Foi utilizado apenas um dos dois detectores disponíveis no arranjo (detector K (Baixa)), posicionado a 45° em relaçao a normal da amotra (Figura 3.5). Imediatamente antes do detector temos um conjunto de absorvedores, um filme com furo em cima de um filme sem furo.

Para otimizar o número de contagens feita pelo detector nas análises de PIXE-SP, foi utilizado um absorvedor de Mylar ($C_{10}H_8O_4$), composto por dois filmes , sendo uma camada plana de $50\mu m$ de espessura e a outra camada de $300\mu m$ de espessura com um furo axial (com cerca de $0,075$ da área de detecção) montado logo à frente da janela do detector, como pode ser visto na Figura 3.6.

A corrente do feixe variou entre $0,2-1,8$ nA, valores relativamente baixos, devido à alta produção de raios X consequência da espessura da amostra.

A medida da corrente ou carga (fluxo de prótons que incide na amostra) é imprescindível para que se possa fazer uma normalização dos dados de cada amostra, para uma eventual comparação. Como nossas amostras são suficientemente espessas para parar o feixe, não foi possível medir a diretamente essa carga incidente. Uma maneira alternativa para medir a carga foi, após a irradiação da amostra, fazer o feixe passar em um ponto vazio não alterando-o em suas propriedades. As amostras então foram montadas de forma a deixar sempre um espaço vazio entre duas amostras consecutivas. Assim estima-se a carga dessas medidas de amostras de sedimento a partir

Figura 3.6: *Conjunto de absorvedores: filtro de energias, usado acoplado ao detector Si(Li).*

dessas medidas sequênciais no Copo Faraday. O tempo de medida para o copo de Faraday foi de 100s. Como o tempo de medida das amostras foi de 600s a carga é calculada usando a expressão 3.1 onde Q_{total} é a carga coletada em 100s.

$$Q^{amostra} = (\frac{600s}{100s}) * Q_{Total} \tag{3.1}$$

Para cada amostra tomou-se o cuidado de centralizar o feixe para que o mesmo não atingisse o porta amostra. Um filamento de tungstênio foi ligado perto do porta amostra para evitar que o mesmo acumule elétrons na superfície devido ao processo de interação dos prótons com a matéria, prejudicando a tomada de dados. As descargas devido ao acúmulo de elétrons podem gerar ruído no sistema de aquisição de dados e aumentar o *background*

do espectro de raios X.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Resultados Obtidos

Obtivemos um conjunto de espectros relativos a cada uma das 69 amostras e um espectro da amostra utilizada como padrão, $RM8704$, irradiadas apenas uma vez.

As áreas foram obtidas com o programa QXAS (Quantitative X-Ray Analysis System)[21]. O pacote computacional QXAS avalia o espectro ajustando a altura e a largura dos picos, ponderando também a contribuição do fundo presente no espectro.

Nos espectros apresentados nas figuras 4.1 (amostra $C1P1$) e 4.2 (amostra $C7P5$) pode-se ver os picos correspondentes aos diversos elementos presentes em todas as amostras de sedimento do Rio Toledo. Nota-se nas figuras, foram identificados 18 elementos: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr e Pb.

Na Figura 4.3 temos o espectro da amostra padrão $RM8704$, no qual foram identificados 23 elementos: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co,

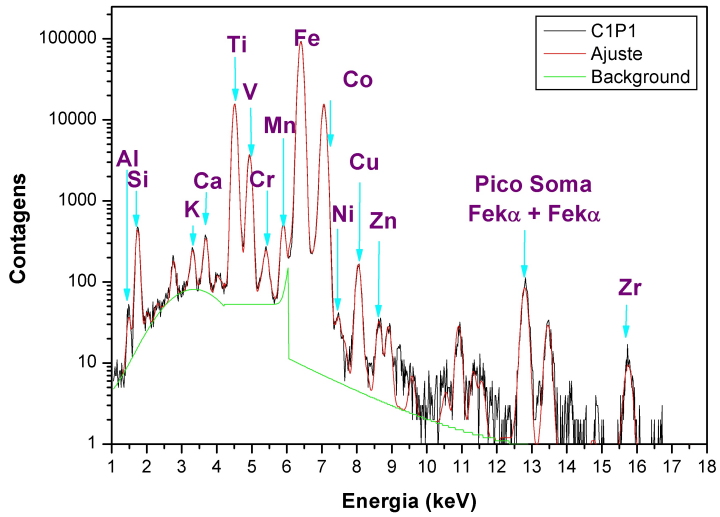


Figura 4.1: *Espectro de raios-X da amostra de sedimento C1P1 mostrando os elementos identificados pela técnica PIXE.*

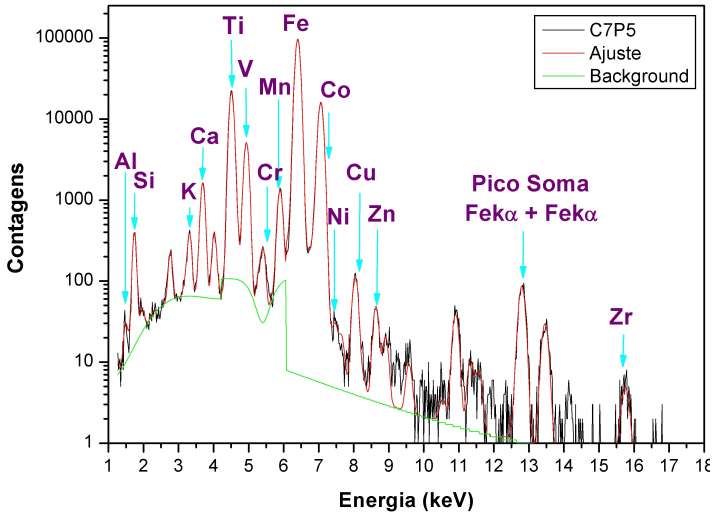
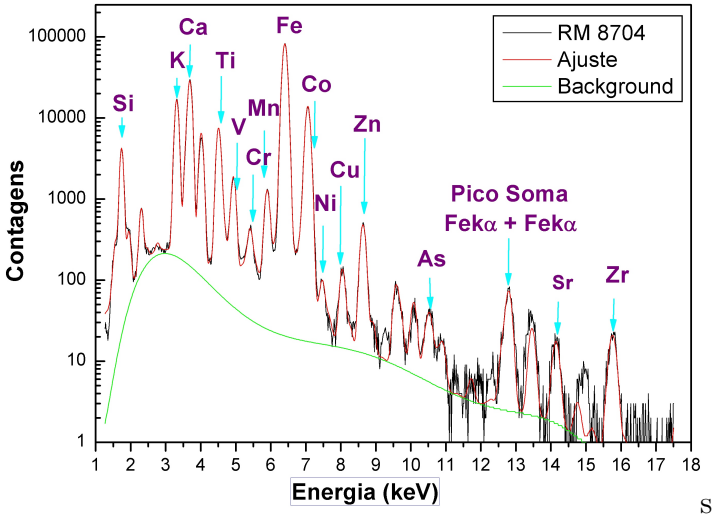


Figura 4.2: *Espectro de raios-X da amostra de sedimento C7P5 mostrando os elementos identificados pela técnica PIXE.*

Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Cs, Ba, Ce, Eu e Pb.



S

Figura 4.3: *Espectro de raios-X da amostra padrão RM8704 mostrando os elementos identificados pela técnica PIXE.*

Podemos notar que o espectro de fundo ou *background* para as amostras de sedimento do rio não são contínuos como o da amostra $RM8704$. Este fato está relacionado ao procedimento adotado para a análise dos espectros. O programa QXAS não ajusta satisfatoriamente todos os picos devido ao número mais baixo de contagens para as amostras C1P1 e C7P5 na região de alta energia, pois o χ^2 é mais sensível na região com maior número de contagens. Para corrigir esta falha dividimos o espectro em três regiões contínuas (região 1: Al até Ca; região 2: Ti até Mn; e região 3: de Fe até Zn).

O espectro de fundo deve ser descontado, por isso seu ajuste é importante. Um ajuste deste fundo muito longe da base dos picos gerará um erro sistemático nas áreas dos picos de baixa intensidade. Para os elementos V,

Cr, Mn, Fe, Co e Ni a incerteza varia de 5 a 10%, que é uma incerteza relativamente alta, comparada com aquelas de picos de alta intensidade. Nas incertezas propagadas foram consideradas as incertezas estatísticas nos ajustes das áreas e a incerteza na medida do valor de carga incidente (5%).

As Tabelas 4.1 e 4.2 representam os valores típicos das áres encontrados para todas as 69 amostras, obtidas com o QXAS. Nelas também são apresentados os valores das concentrações calculados a partir da Equação 4.1 e suas respectivas incertezas. Na Tabela 4.3 são apresentados os valores das áreas obtidas pelo QXAS para a amostra Padrão $RM8704$.

4.2 Cálculo das Concentrações elementares

No caso em que o alvo é espesso, a concentração deve ser corrigida. A alternativa encontrada para esta correção foi usar uma amostra padrão cuja matriz é semelhante à matriz das amostras analisadas, devido à absorção de raios X ser muito próxima. Consideramos como matriz os elementos Al, Si, Ti e Fe, elementos presentes em alta concentração tanto para a amostra $RM8704$ como nas amostras de sedimento do Rio Toledo.

Usando as concentrações referenciadas (Anexo 1), o cálculo das concentrações elementares das amostras foi feito a partir da Equação 4.1.

$$C_i^{amostra} = C_i^{padrao} \cdot \left(\frac{Q^{padrao}}{A_i^{padrao}} \right) \cdot \left(\frac{A_i^{amostra}}{Q^{amostra}} \right) \tag{4.1}$$

Onde A_i é a área sob o pico do elemento i, Q a carga corrigida pela Equação 3.1 e C_i a concentração dada em fração de massa.

Para calcular a concentração de elementos que não estão referenciados na Padrão $RM8704$, Si, P, S e Cu, usamos a curva de rendimento efetivo $r_i(2.5,$

Tabela 4.1: Valores das Áreas obtidas pelo programa QXAS e χ^2 reduzido, Concentrações (C) com suas respectivas incertezas (σ_C) para a amostra C1P1.

Linha	E(keV)	Área do Pico	χ^2	C(%)	σ_C
Al-Ka	1,487	184	4,20	16,3	1,5
Si-Ka	1,740	3013	4,51	3,82	0,16
P -Ka	2,013	114	1,34	0,036	0,003
S -Ka	2,307	110	2,34	0,0184	0,0014
K -Ka	3,313	1234	1,02	0,069	0,003
Ca-Ka	3,691	1932	2,64	0,083	0,004
Ti-Ka	4,509	17189	14,74	3,19	0,19
V -Ka	4,950	3438	6,28	0,086	0,007
Cr-Ka	5,412	733	0,59	0,0139	0,0014
Mn-Ka	5,895	3872	1,43	0,078	0,005
Fe-Ka	6,399	764156	72,05	14,54	0,71
Co-Ka	6,925	646	13,14	0,0142	0,0010
Ni-Ka	7,472	209	0,75	0,0048	0,0005
Cu-Ka	8,0411	440	0,91	0,0402	0,0029
Zn-Ka	8,631	269	0,71	0,0082	0,0005
Zr-Ka	15,746	109	0,75	0,00030	0,00002
Pb-La	10,542	28	1,40	0,0096	0,0015

que é a resposta do sistema PIXE discutido na seção 4.3, multiplicado pelo coeficiente B_i de elementos mais próximos. Para este cálculo utilizamos a Equação 4.2:

Tabela 4.2: Valores das Áreas obtidas pelo programa QXAS e χ^2 reduzido, Concentrações (C) com suas respectivas incertezas (σ_C) para a amostra C7P5.

Linha	E(keV)	Área do Pico	χ^2	C(%)	σ_C
Al-Ka	1,487	101	4,00	15,0	1,5
Si-Ka	1,740	2302	2,74	4,90	0,21
P -Ka	2,013	64	1,26	0,034	0,004
S -Ka	2,307	88	1,74	0,0248	0,0020
K -Ka	3,313	2247	1,57	0,213	0,010
Ca-Ka	3,691	11052	1,48	0,797	0,042
Ti-Ka	4,509	166671	22,62	7,62	0,47
V -Ka	4,950	4918	1,25	0,207	0,017
Cr-Ka	5,412	655	3,74	0,021	0,003
Mn-Ka	5,895	10818	5,92	0,367	0,022
Fe-Ka	6,399	797056	80,14	25,4	1,3
Co-Ka	6,925	949	8,89	0,0351	0,0023
Ni-Ka	7,472	151	1,64	0,0059	0,0007
Cu-Ka	8,041	1019	1,28	0,048	0,003
Zn-Ka	8,631	425	81	0,0218	0,0013
Zr-Ka	15,746	54	1,07	0,00025	0,00002
Pb-La	10,542	19	1,05	0,0109	0,0020

$$B_i = \frac{r_i}{r_{i-1}} \cdot B_{i-1} \tag{4.2}$$

Na Tabela 4.5 temos o coeficiente B_i para cada um dos elementos pre-

sentes na amostra analisada, definido por:

$$B_i = C_i^{padrao} \cdot \left(\frac{Q^{padrao}}{A_i^{padrao}} \right) \tag{4.3}$$

As incertezas dos B_i foram propagadas, entrando no cálculo as incertezas fornecidas pelo material referenciado, incerteza na carga e na área sob o pico.

4.3 Rendimento Efetivo Elementar

Uma nova calibração do sistema PIXE-SP foi necessária para obter o rendimento efetivo elementar r_i, tendo em vista que uma modificação foi feita (um novo absorvedor foi usado), além de este resultado servir para o cálculo de concentração para os elementos que não estão referenciados, assim como discutido na seção 4.2.

Para obter esta curva foram irradiados filmes finos de concentração conhecida, bem como suas espessuras. Na Tabela 4.5 temos os alvos irradiados com suas respectivas densidades bem como as linhas K_α e L_α utilizadas para a confecção do gráfico. O rendimento efetivo é expresso em $cm^2/(\mu\text{C}\mu\text{g})$. Na condição de alvo fino temos que a integral da Equação 2.9 se resume em $\sigma_i(E)$, identificamos como rendimento efetivo elementar a Equação 4.4 que são parâmetros da Equação 2.9.

$$r_i = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \sigma_i(E) \cdot \frac{\varepsilon_i}{q \cdot e} \tag{4.4}$$

onde $\sigma_i(E)$ é a secção de choque de raio X para cada elemento i e ε_i é a eficiência do sistema de detecção (absorvedor e detector) para cada elemento i.

Na Figura 4.4 temos a curva do rendimento efetivo r_i para as linhas K_α e L_α, ajustadas simultaneamente, resumida na Equação 4.4, onde foram introduzidos os parâmetros físicos: energia do feixe, secção de choque de raios X, eficiência do detector e a transmitância dos raios X pelos absorvedores, além da geometria do sistema PIXE.

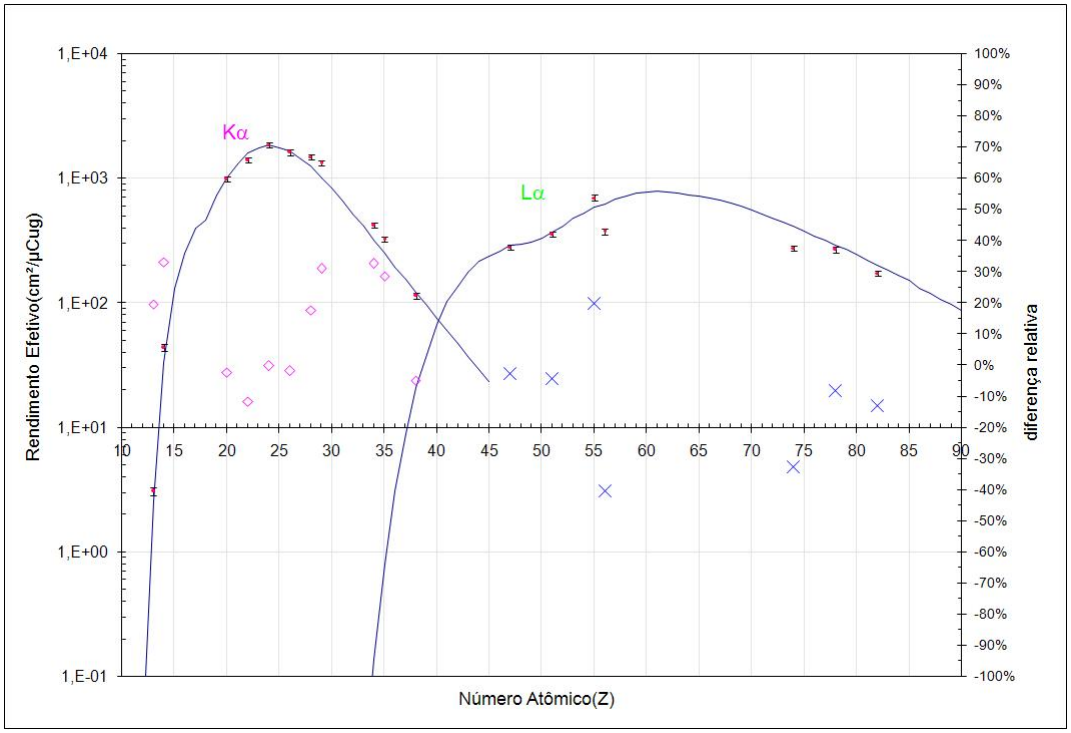


Figura 4.4: *Curva de rendimento efetivo elementar da técnica PIXE, obtida de padrões elementares e ajustada simultaneamente, para as linhas K_α e L_α, usando o modelo de Campbell para a secção de choque de produção de raios X.*

Os dados experimentais estão representados por pontos e barra de erro vertical. Os losangos e X's são as diferenças relativas entre os dados experimentais e a curva teórica para as linhas K_α e L_α respectivamente.

Tabela 4.3: Valores das Áreas obtidas pelo programa QXAS e χ^2 reduzido para a amostra Padrão RM8704.

Linha	E(keV)	Área do Pico	χ^2
Al-Ka	1,487	225	4,5
Si-Ka	1,740	25581	3,4
P -Ka	2,013	289	9,0
S -Ka	2,307	3852	0,82
K -Ka	3,313	115640	27
Ca-Ka	3,691	201016	53
Ti-Ka	4,509	54862	6,4
V -Ka	4,950	1236	3,4
Cr-Ka	5,412	2097	1,7
Mn-Ka	5,895	8795	2,8
Fe-Ka	6,399	682487	64
Co-Ka	6,925	1157	4,7
Ni-Ka	7,472	604	1,1
Cu-Ka	8,041	1068	1,8
Zn-Ka	8,631	4370	1,2
As-Ka	10,532	182	1,3
Sr-Ka	14,142	186	1,4
Zr-Ka	15,746	230	0,64
Cs-La	4,286	421	5,8
Ba-La	4,465	824	5,6
Ce-La	4,838	70	3,0
Eu-La	5,843	211	3,1
Pb-La	10,542	143	1,4

Tabela 4.4: Coeficientes B_i e sua incerteza.

LINHA	B_i	σ_{B_i}
$Al - K_\alpha$	7,24E-02	0,57E-02
$Si - K_\alpha$	1,036E-03	0,032E-03
$P - K_\alpha$	2,609E-04	0,172E-04
$S - K_\alpha$	1,371E-04	0,047E-04
$K - K_\alpha$	4,622E-05	0,168E-05
$Ca - K_\alpha$	3,509E-05	0,153E-05
$Ti - K_\alpha$	2,225E-05	0,118E-05
$V - K_\alpha$	2,044E-05	0,121E-05
$Cr - K_\alpha$	1,553E-05	0,075E-05
$Mn - K_\alpha$	1,652E-05	0,083E-05
$Fe - K_\alpha$	1,554E-05	0,061E-05
$Co - K_\alpha$	1,80E-05	0,09E-05
$Ni - K_\alpha$	1,897E-05	0,190E-05
$Cu - K_\alpha$	2,282E-05	0,150E-05
$Zn - K_\alpha$	2,494E-05	0,124E-05
$Zr - K_\alpha$	2,26E-06	0,16E-06
$Pb - L_\alpha$	2,80E-04	0,40E-04

Tabela 4.5: Alvos irradiados.

LINHA	Identificação do Alvo	Densidade(μg/cm^2)
$Al - K_\alpha$	Al-C37	98
$Si - K_\alpha$	SiO-15752	44,7
$Ca - K_\alpha$	CaF_2	52,3
$Ti - K_\alpha$	Ti-15753	44,8
$Cr - K_\alpha$	Cr	43,9
$Fe - K_\alpha$	Fe	49,9
$Ni - K_\alpha$	Ni	46,1
$Cu - K_\alpha$	Cu-C38	10
$Se - K_\alpha$	CdSe	46,2
$Br - K_\alpha$	CsBr	47,3
$Sr - K_\alpha$	SrF_2	45,9
$Ag - L_\alpha$	Ag-C20	47
$Sb - L_\alpha$	Sb	46,4
$Cs - L_\alpha$	CsBr	47,3
$Ba - L_\alpha$	BaF_2	45
$W - L_\alpha$	WO_3	51,7
$Pt - L_\alpha$	Pt	41,6
$Pb - L_\alpha$	Pb	54,8

Capítulo 5

Discussão dos Resultados

Dentre os elementos identificados monitoramos os considerados como elementos traço: V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb.

As concentrações são dadas em fração de massa (%), que representa a porcentagem do elemento na amostra, sendo que os cálculos não levam em consideração os elementos mais leves, tais como oxigênio, magnésio e carbono, pois estes elementos estão no limite de detecção para o arranjo experimental utilizado.

No processo de análise das concentações decidimos usar como referência as concentrações obtidas para o ponto P1, assumindo que este o ponto sofra menor influência antropogênica que os outros locais escolhidos, por se tratar da nascente do rio. Assim sendo apresentamos gráficos da concentração em massa e relativa a P1. A comparação será feita para avaliarmos o aumento ou decréscimo em função das localizações dos pontos P2 a P6 em relação a P1, que servirão de indicador se este sedimento pode estar contaminado.

Para observar a variação das concentrações para um dado elemento em um mesmo ponto de coleta, durante os 12 meses, comparamos os valores

medidos com a média aritmética. Para afirmarmos que estes dados são ou não compatíveis com essa média, fizemos o teste de compatibilidade Z entre cada medida de um dos elementos e sua respectiva média. A compatibilidade dos dados com a média ($Z < 3$) significa que as concentrações podem estar flutuando em torno da média, sem uma mudança significativa. A não compatibilidade, dados que apresentam $Z > 3$, nos alerta para uma possível contaminação, ou na concentração diferente entre estes pontos.

As incertezas para as concentrações foram propagadas e a incerteza na média foi avaliada usando o desvio padrão da média.

Uma comparação com valores concentração elementar (ppm) para sedimento argiloso de diversos países também foi realizada. Estes dados são comparados com os resultados obtidos para o Rio Toledo a fim de verificar se os mesmo estão numa mesma faixa, podendo indicar contaminação do sedimento.

Nos gráficos a seguir pode ser observado a falta de alguns pontos. Isto ocorre para todos os elementos analisados. Os pontos da coleta do mês de agosto para os locais P1 e P2 foram retirados, pois é provável que estas amostras podem ter sido trocadas entre si, esta conclusão foi gerada pela análise dos gráficos, não destrocamos pois não temos certeza. Além disto, lembramos que as amostras C6P3, C7P4 e C8P5 foram perdidas.

5.1 Vanádio

As concentrações podem ser vistas na Figura 5.1. Nota-se que a maior parte das concentrações estão distribuídas em torno da média do período de cada ponto. Também notou-se que os valores médios de P2 a P6 são

comparáveis entre si e são significativamente maiores que do P1.

No gráfico de concentração relativa ao P1, Figura 5.2, nota-se que, com exceção da amostra C4P5, as relações são maiores que 1, indicando que nestes pontos a concentração é maior que o ponto de referência P1, podendo ser característica do sedimento local.

Na Figura 5.3 são apresentados os valores referentes ao teste de compatibilidade. O gráfico apresenta diversos valores com $Z > 3$. Somente os meses de fevereiro, maio e junho não apresentam concentrações com valores muito acima ou abaixo da média, mas para os meses restantes temos muita variação, principalmente entre os meses de dezembro a fevereiro e de julho a novembro.

Não foi possível atribuir uma relação entre os pontos, como exemplo supor que o elemento vanádio seja uma adição em P2 transporte para P3 ou para os outros pontos, pois não houve uma correlação entre os pontos. Por exemplo, nos três primeiros meses de coleta, as concentrações aumentam e depois diminuem, mas não há uma proporção igual entre elas.

Para os pontos P2 e P6 as concentrações são maiores de dezembro a fevereiro. Em P3 são maiores de agosto a outubro, diminuindo muito no mês seguinte. Em P4 cresce de março a julho, tem um decréscimo abrupto em agosto, volta a crescer setembro e depois fica próximo da média. Em P5 as concentrações variam muito de um mês para o outro.

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores máximos e mínimos para os pontos P1 a P6 obtidos para o elemento vanádio. Vemos que para valores mínimos a coleta C4 aparece três vezes. Isto está relacionado ao mês de março que é um mês chuvoso o que pode explicar a diminuição da concentração do

elemento vanádio ser maior neste mês.

Nas amostras analisadas o V apresentou maior concentração no ponto P6 no mês de dezembro (amostra C1P6).

Não se pode observar um padrão geral, em relação aos valores médios, para as concentrações analisadas. O que pode ser notado são grupos de padrões para um mesmo ponto, por exemplo, no ponto P1: há decréscimo entre os meses de dezembro a fevereiro, de março a abril e de maio a julho.

Na Tabela 5.2 são apresentados valores de concentração elementar (ppm) para sedimento argiloso de diversos países. O elemento vanádio se encontra em uma faixa de concentração muito acima dos outros países.

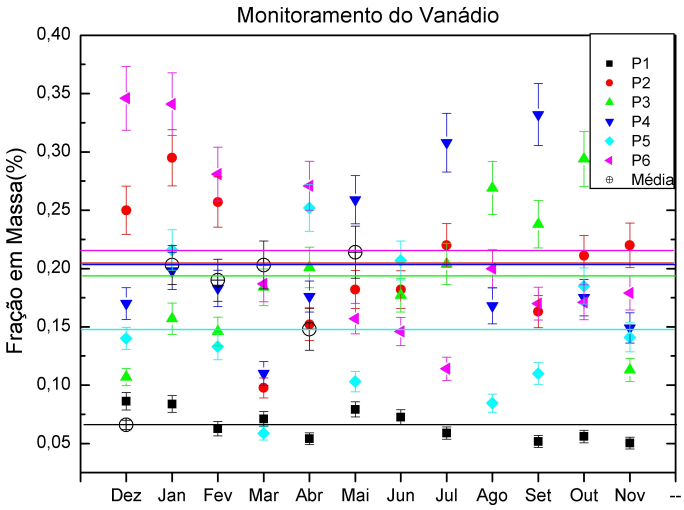


Figura 5.1: *Concentrações obtidas para cada ponto, P1 a P6, em função dos meses de coleta para o elemento vanádio. As linhas horizontais, mesma cor dos pontos, representam a média do período.*

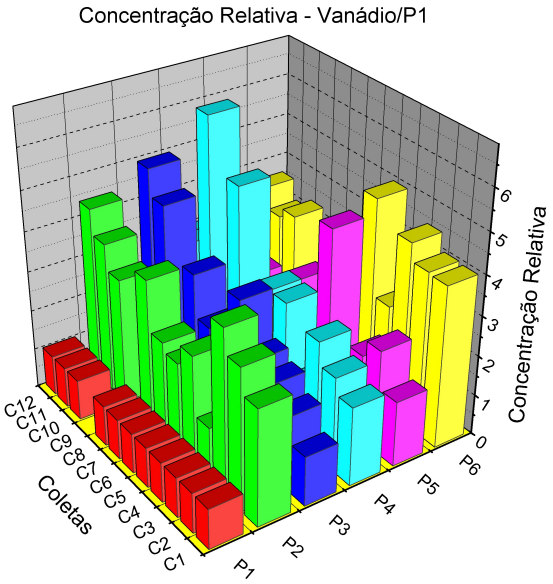


Figura 5.2: *Histograma mostra a concentração relativa ao ponto P1 para os pontos P2 a P6 durante todo o período de monitoramento do elemente traço V.*

Tabela 5.1: Valores máximos e mínimos do Vanádio em fração de massa (%).

Amostra	$ValorMin.$	Amostra	$ValorMax.$
C12P1	0,0503±0,0051	C1P1	0,0861±0,0075
C4P2	0,0976±0,0086	C2P2	0,295±0,024
C1P3	0,1069±0,0074	C11P3	0,294±0,024
C4P4	0,110±0,010	C10P4	0,332±0,027
C4P5	0,0587±0,0057	C5P5	0,252±0,020
C8P6	0,114±0,010	C1P6	0,346±0,027

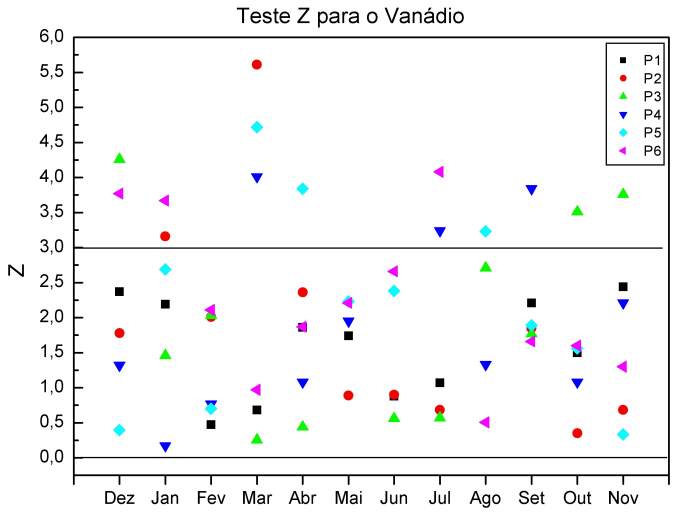


Figura 5.3: *Teste de compatibilidade entre as concentrações e sua respectiva média.*

Tabela 5.2: Teor de Vanádio na superfície de solos argilosos de diferentes países (ppm)[8].

País	Faixa de Variação	Média
Chad	15-50	-
Madagascar	-	95
Nova Zelândia	150-330	-
U.S.S.R	34-210	-
Brasil-Rio Toledo	503-3460	-

5.2 Cromo

As concentrações para o elemento cromo se apresentaram, na maior parte, em torno da média, assim como foi estabelecida anteriormente. Na Figura 5.4 podemos ver a distribuição das concentrações referentes a cada coleta

para cada um dos seis pontos de onde as amostras foram coletadas. As concentrações variam pouco em torno da média, e têm valorem próximos aos obtidos em P1, sendo a maior variação para P6, cerca de $0,016$ vezes maior que P1. Uma possível explicação é a pouca mobilidade do elemento cromo em meio aquoso, mantendo-se ligado, por exemplo, na forma do mineral $FeCr_2O_4$.

Na Figura 5.5 podemos observar os pontos onde as concentrações sofrem um aumento em relação ao ponto anterior. Estas concentrações são relativas a P1 e se apresentam maiores que 1 para a grande parte das coletas, a menos das amostras C4P5 e C7P6. Nota-se que as concentrações não são muito maiores que em P1 podendo ser característica do sedimento netes locais, mas há concentrações relativas elevadas no ponto P3 nas coletas C9 a C11, e no ponto P4 na coleta C6, que apresentou o maior valor de concentração. As coletas de C8 a C10, as mais elevadas, merecem uma maior atenção, pois o ponto de coleta P4 é próximo ao local de onde a cidade retira a água consumida nas residências.

As concentrações das seguintes amostras C3P2, C4P2, C6P4, C7P6 e C11P3, se mostraram incompatíveis com sua média. Nas amostras C3P2, C6P4 e C11P3 as concentrações são maiores que as suas médias, sugerindo que o sedimento neste local apresenta um teor maior de cromo, podendo não fazer parte da sua composição original. Já as concentrações das amostras C4P5 e C7P6 apresentam-se em menor quantidade que suas médias assim como as concentrações relativas a P1 nestas mesmas coletas.

Não é possível afirmar um tipo de padrão de distribuição das concentrações, mas na Figura 5.4, onde se observa o comportamento das concen-

trações em função dos meses em que foram coletadas, há trechos parecidos para os pontos P4 e P6 entre os meses de dezembro a fevereiro e nos meses de setembro a novembro para os pontos P1, P2, P3, P5 e P6. As concentrações são mais elevadas entre os meses de julho a outubro.

Na Tabela 5.3 são apresentados os valores de concentração máximos e mínimos para cada um dos seis pontos de coleta. A concentração máxima foi observada em P4 no mês de maio 606(45) ppm, e a mínima em P1 no mês de abril 108(11) ppm.

Na Tabela 5.4 são apresentados valores de concentração elementar (ppm) para sedimento argiloso de diversos países. O elemento cromo se encontra em uma faixa de concentração acima da maioria outros países, mas dentro da faixa de variação da Nova Zelândia.

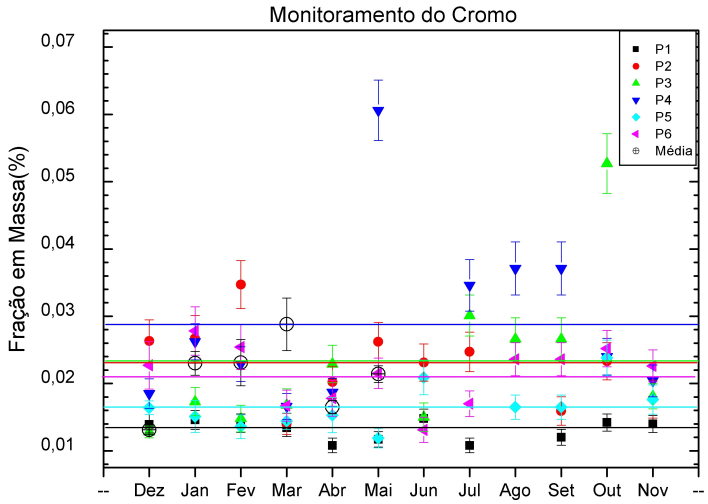


Figura 5.4: *Concentrações obtidas para cada ponto P1 a P6 em função dos meses de coleta para o elemento cromo. As linhas horizontais, mesma cor dos pontos, representam a média do período.*

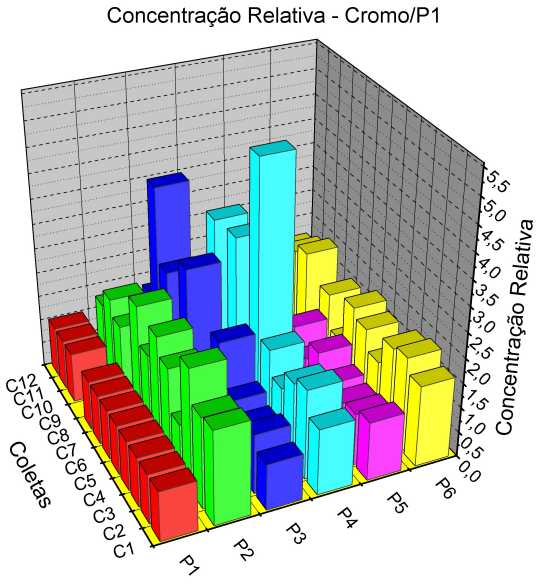


Figura 5.5: *Histograma mostra a concentração relativa ao ponto P1 para os pontos P2 a P6 durante todo o período de monitoramento do elemente traço Cr.*

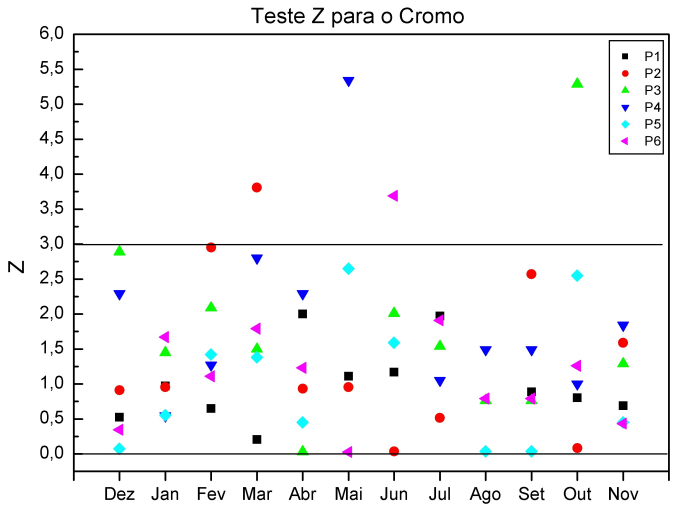


Figura 5.6: *Teste de compatibilidade entre as concentrações e sua respectiva média.*

Tabela 5.3: Valores máximos e mínimos do Cromo em fração de massa (%).

Amostra	$ValorMin.$	Amostra	$ValorMax.$
C5P1	0,0108±0,0011	C7P1	0,0148±0,0015
C4P2	0,0140±0,0016	C3P2	0,0347±0,0036
C1P3	0,0128±0,0009	C11P3	0,0527±0,0044
C4P4	0,0166±0,0019	C6P4	0,0606±0,0045
C6P5	0,0119±0,0010	C11P5	0,0238±0,0026
C7P6	0,0131±0,0019	C2P6	0,0278±0,0036

Tabela 5.4: Teor de Cromo na superfície de solos argilosos de diferentes países (ppm)[8].

País	Faixa de Variação	Média
Áustria	23-24	-
Bulgaria	107-122	115
Canadá	4-46	19
Chad	100-200	-
Nova Zelândia	70-1100	-
Polônia	35-81	58
U.S.S.R	-	51
Brasil-Rio Toledo	108-606	-

5.3 Manganês

As amostras analisadas apresentaram concentrações de manganês até sete vezes maior que a concentração do P1, Figura 5.8. Em todo o período de

monitoramento estas concentrações se mostram maiores que as obtidas para o ponto de referência. Em relação a média, para cada ponto de coleta, as concentrações têm uma grande variação em torno desta, mas mantendo-se praticamente constante para P1, podendo ser vista na Figura 5.7.

Nota-se que para P2 a concentração de dezembro/2001 a março/2002 sofre um decréscimo, provavelmente ocasionado pelas chuvas, aumentando logo em seguida, em abril, mantendo-se muito próxima da média até novembro. Os pontos P4 e P6 parecem ter o mesmo comportamento, diminuindo a concentração até metade do ano e depois tem um aumento na segunda metade do ano. Em relação a P5 não se vê este padrão, as concentrações variam muito em relação a média.

O elemento manganês apresentou as maiores concentrações em relação aos outro elementos estudados, o que era esperado, já que na composição de sedimentos é normal que ele se apresente em concentrações elevadas.

O teste de compatibilidade entre as concentrações e suas respectivas médias é apresentado na Figura 5.9. Como resultado temos muitos pontos incompatíveis, refletindo as grandes variações das concentrações em relação a sua média, sendo maiores ou menores que ela. No ponto P5 temos mais concentrações incompatíveis que para os outros locais de coleta, reafirmando a grande variação em relação a média.

As concentrações relativas foram muito maiores que 1 para a maioria dos pontos. É provável que a maior concentração nestes pontos tenha sua origen em fertilizantes, tendo em vista que nas áreas próximas a estes locais há utilização de fertilizantes na agricultura. No entanto não podemos afirmar, pois o sedimento de P1 pode ter, originalmente, concentrações baixas para o

manganês, sendo a comparação pouco útil neste caso.

Na Tabela 5.5 são apresentados os valores máximos e mínimos obtidos para o elemento manganês durante o período de um ano de monitoramento. Nos pontos P2, P4 e P5 as menores concentrações foram obtidas no mês de março.

Na Tabela 5.6 são apresentados valores de concentração elementar (ppm) para sedimento argiloso de diversos países. O elemento manganês se encontra em uma faixa de concentração acima da maioria outros países, mas dentro da faixa de variação da Nova Zelândia.

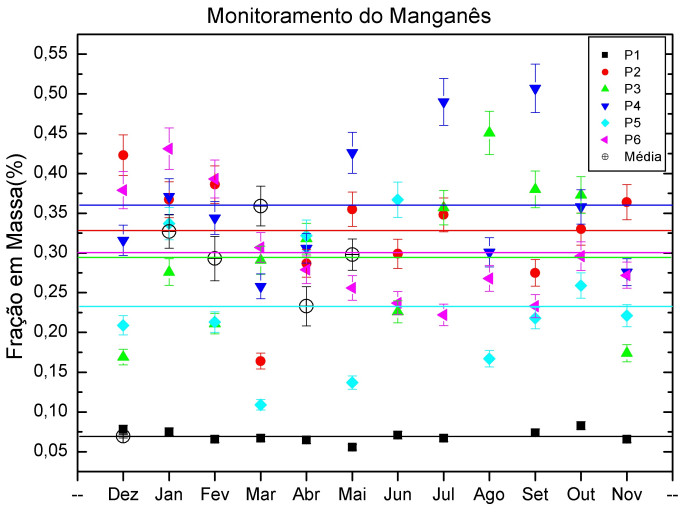


Figura 5.7: *Concentrações obtidas para cada ponto P1 a P6 em função dos meses de coleta para o elemento manganês. As linhas horizontais, mesma cor dos pontos, representam a média do período.*

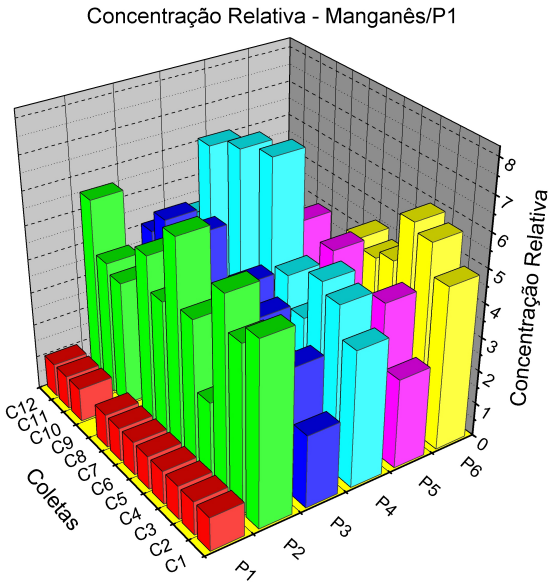


Figura 5.8: *Histograma mostra a concentração relativa ao ponto P1 para os pontos P2 a P6 durante todo o período de monitoramento do elemente traço Mn.*

Tabela 5.5: Valores máximos e mínimos do Manganês em fração de massa (%).

Amostra	$ValorMin.$	Amostra	$ValorMax.$
C6P1	0,0557±0,0037	C11P1	0,0828±0,0052
C4P2	0,164±0,010	C1P2	0,423±0,026
C1P3	0,169±0,010	C9P3	0,451±0,027
C4P4	0,258±0,016	C10P4	0,507±0,031
C4P5	0,1087±0,0066	C7P5	0,367±0,022
C8P6	0,222±0,014	C2P6	0,431±0,026

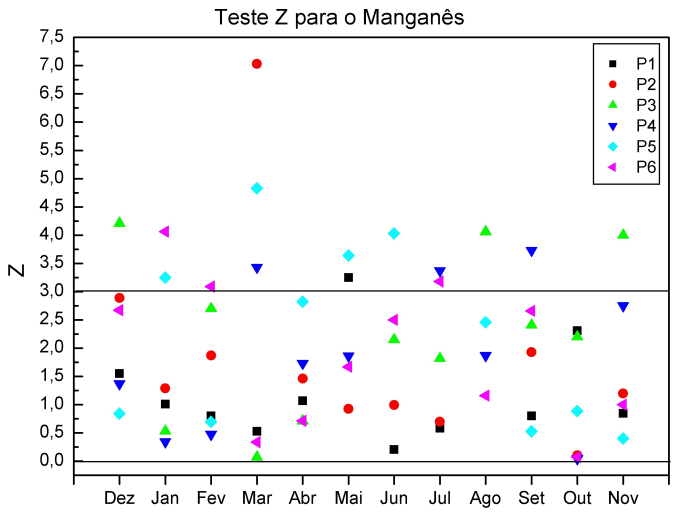


Figura 5.9: *Teste de compatibilidade entre as concentrações e sua respectiva média.*

Tabela 5.6: Teor de Manganês na superfície de solos argilosos de diferentes países (ppm)[8].

País	Faixa de Variação	Média
Áustria	107-133	-
Alemenha Ocidental	500-1500	115
Republica Mali	75-600	-
Nova Zelândia	670-9200	-
Polônia	45-1065	420
U.S.S.R	270-1300	475
Brasil-Rio Toledo	557-5070	-

5.4 Cobalto

Na Figura 5.10 são apresentadas as concentrações de cobalto de cada um dos seis pontos de coleta em função dos meses. É possível ver que nos meses

de dezembro/2001 a abril/2002 as concentrações sofrem um decréscimo, justamente no período chuvoso. A partir de maio nota-se que elas apresentam um aumento.

Na Figura 5.11 podemos ver bem este comportamento. Neste histograma temos as concentrações relativas ao ponto P1, mostrando-se para a maior parte das coletas, maior que em P1. Pode-se observar que as concentrações atingem valores máximos no mês de setembro nos pontos P2, P4, em outubro nos pontos P3 e P5, e em dezembro P6.

No teste Z realizado é possível verificar que há grande variação, já que vemos um comportamento onde existem máximos e mínimos bem distantes das média, sugerindo que houve adição do elemento cobalto nos pontos estudados.

As concentrações são maiores na segunda metade do ano. Pode ser observado claramente, que as concentrações dependem das estações com e sem chuva, fato este que pode estar diretamente ligado a mobilidade do cobalto, que é maximizada durante o período chuvoso.

Na Tabela 5.7 é apresentado os valores máximos e mínimos que o elemento cobalto apresentou durante o período de monitoramento. A maior concentração foi obtida para o mês de setembro em P4, (706±45 ppm).

Nas amostras analisadas podemos observar um comportamento dependente dos períodos de seca e de chuva para o elemento cobalto.

Na Tabela 5.8 são apresentados valores de concentração elementar (ppm) para sedimento argiloso de diversos países. O elemento cobalto se encontra em uma faixa de concentração acima dos outros países.

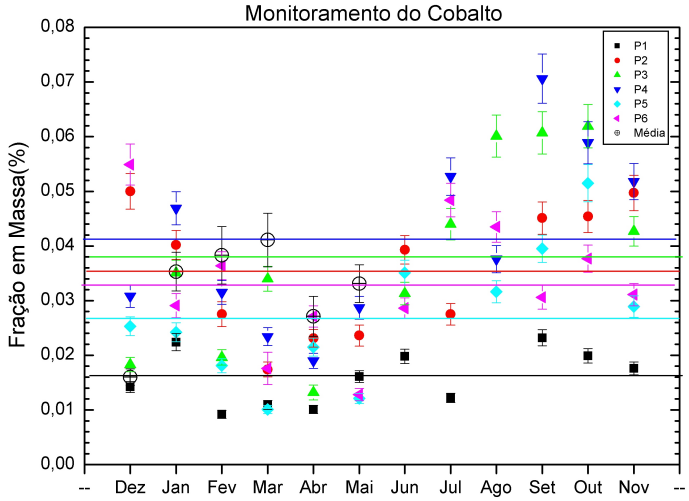


Figura 5.10: *Concentrações obtidas para cada ponto P1 a P6 em função dos meses de coleta para o elemento cobalto. As linhas horizontais, mesma cor dos pontos, representam a média do período.*

Tabela 5.7: Valores máximos e mínimos do Cobalto em fração de massa (%).

Amostra	$ValorMin.$	Amostra	$ValorMax.$
C3P1	0,00918±0,00073	C10P1	0,0232±0,0016
C4P2	0,0174±0,0014	C1P2	0,0500±0,0033
C5P3	0,0132±0,0013	C11P3	0,0619±0,0039
C5P4	0,0190±0,0014	C10P4	0,0706±0,0045
C4P5	0,01009±0,00075	C11P5	0,0515±0,0034
C6P6	0,0128±0,0011	C1P6	0,0549±0,0038

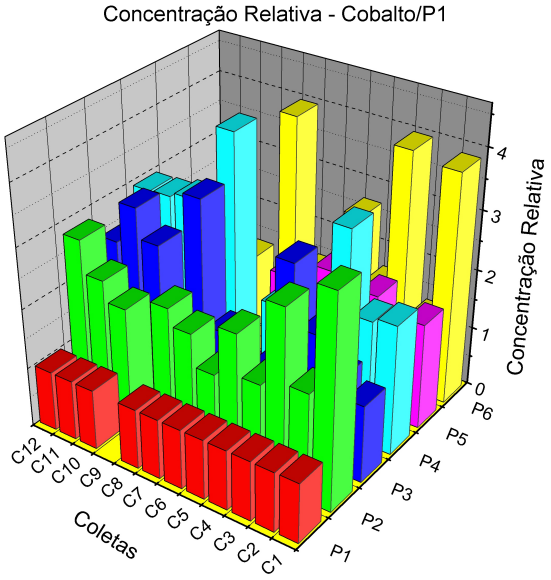


Figura 5.11: *Histograma mostra a concentração relativa ao ponto P1 para os pontos P2 a P6 durante todo o período de monitoramento do elemente traço Co.*

Tabela 5.8: Teor de Cobalto na superfície de solos argilosos de diferentes países (ppm)[8].

País	Faixa de Variação	Média
Bulgária	15-23	18,1
Burma	16-19	18
Alemenha Ocidental	3-6	-
Nova Zelândia	19-58	-
Polônia	4-29	6,0
U.S.S.R	-	5,9
Brasil-Rio Toledo	91-706	-

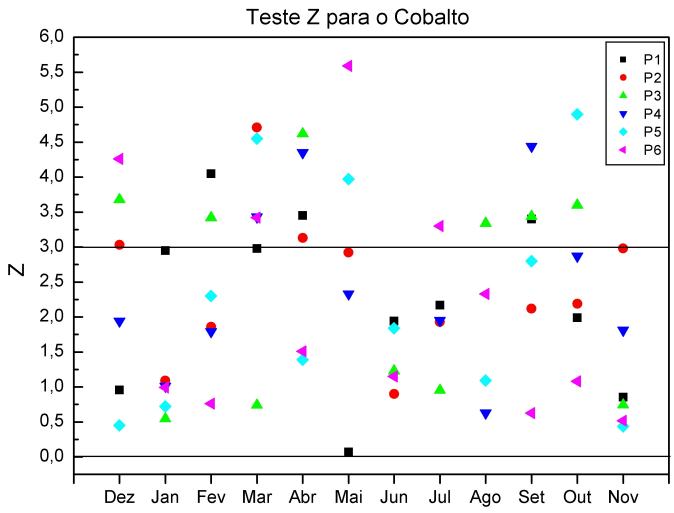


Figura 5.12: *Teste de compatibilidade entre as concentrações e sua respectiva média.*

5.5 Níquel

O níquel também apresenta uma certa mobilidade quando ligado ao Fe ou ao Mn, que são elementos que se apresentam em concentrações elevadas nas amostras de sedimento do Rio Toledo. As concentrações diminuem de dezembro a abril, depois aumentam, mas se mantêm perto da sua média (Figura 5.13), não apresentando grandes variações. Estas concentrações variam num intervalo muito pequeno $(0,0023 - 0,0088\%)$.

No histograma (Figura 5.14) temos a concentração relativa a P1. Notamos que há concentrações menores que o ponto P1, e as concentrações maiores que em P1 não são muito maiores que 1, com isto, pode-se sugerir que estas concentrações são da própria composição do sedimentos nequeles locais, e as variações observadas em relação a média, diminui nos meses chuvosos, podem ser causadas pela mobilidade de níquel em meio aquoso.

No gráfico mostrado na Figura 5.15 é apresentado o teste Z para as concentrações e suas médias, onde podemos ver que apenas três dados são incompatíveis com sua média, o que reforça a idéia de que as concentrações apresentadas para o níquel podem ser da composição natural do sedimento do Rio Toledo nos pontos estudados.

Na Tabela 5.9 são apresentados valores das concentrações máximas e mínimas, obtidas para o elemento níquel durante o período de monitoramento. Os pontos P3 e P5 apresentam os maiores valores de concentração na coleta do mês de outubro.

Na Tabela 5.10 são apresentados valores de concentração elementar (ppm) para sedimento argiloso de diversos países. O elemento níquel se encontra dentro da faixa de concentração dos outros países.

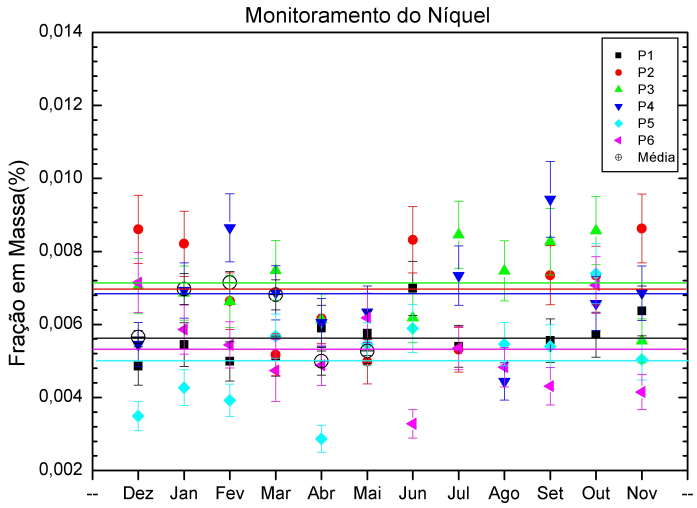


Figura 5.13: *Concentrações obtidas para cada ponto P1 a P6 em função dos meses de coleta para o elemento níquel. As linhas horizontais, mesma cor dos pontos, representam a média do período.*

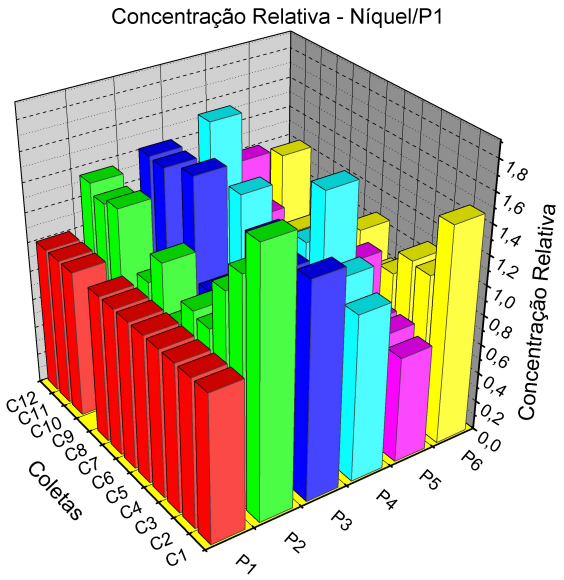


Figura 5.14: *Histograma mostra a concentração relativa ao ponto P1 para os pontos P2 a P6 durante todo o período de monitoramento do elemente traço Ni.*

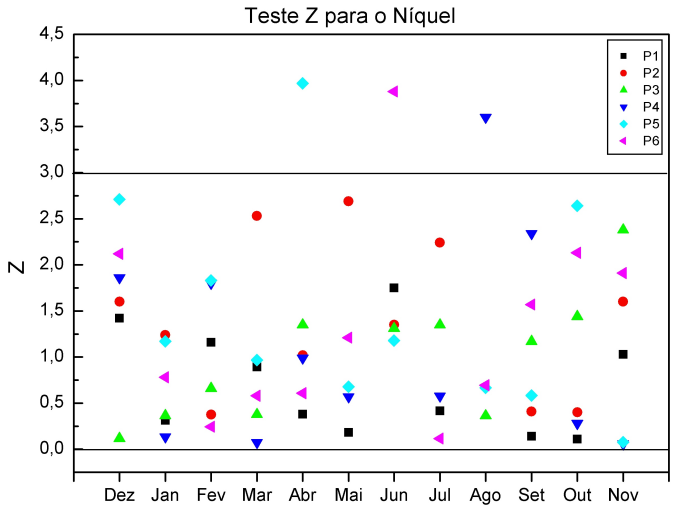


Figura 5.15: *Teste de compatibilidade entre as concentrações e sua respectiva média.*

Tabela 5.9: Valores máximos e mínimos do Níquel em fração de massa (%).

Amostra	$ValorMin.$	Amostra	$ValorMax.$
C1P1	0,00486±0,00053	C7P1	0,00699±0,00074
C6P2	0,00498±0,00057	C12P2	0,00863±0,00094
C12P3	0,00555±0,00060	C11P3	0,0086±0,0009
C9P4	0,00444±0,00051	C10P4	0,0094±0,0010
C5P5	0,00287±0,00037	C11P5	0,00739±0,00082
C7P6	0,00328±0,00039	C1P6	0,00715±0,00085

Tabela 5.10: Teor de Níquel na superfície de solos argilosos de diferentes países (ppm)[8].

País	Faixa de Variação	Média
Áustria	13-15	-
Burma	27-91	50
Canadá	3-98	23
Polônia	10-104	25
U.S.S.R	-	24
Nova Zelândia	9-110	-
Brasil-Rio Toledo	28-94	-

5.6 Cobre

As concentrações obtidas para o elemento cobre apresentam seus valores máximos para os pontos P4, P3 e P5 na segunda metade do ano e para os pontos P2 e P6 elas são maiores no período de dezembro a fevereiro,

apresentando um queda entre fevereiro e março. Depois mantem valores próximos a média para a maior parte das coletas. Observando o gráfico da Figura 5.16 vemos que o ponto P1 tem oscilações maiores, em relação a média, que os outros elementos já estudados, ou seja, a concentração do elemento cobre em P1 variou muito durante o período estudado, sendo que para os outros elementos ele se manteve praticamente constante.

Na Figura 5.17 temos histogramadas as concentrações relativas ao ponto P1 para o elemento cobre. As concentrações maiores foram obtidas em P4 no período de seca, sendo muito maiores que as concentrações obtidas em P1, podendo ser um aditivo a composição do sedimento original, pois nos outros pontos vemos que as relações não são muito maiores que 1.

Com o teste de compatibilidade das concentrações e suas médias podemos ver que a maior parte do pontos são compatíveis, mas o pequeno número de incompatíveis nos alerta para uma possível contaminação.

Na Figura 5.16 pode-se notar que não há um padrão definido nas variações de concentração nas coletas realizadas, apenas que para os pontos P3 a P5 elas são menores no início das coletas (de dezembro a março) e aumentam quando as chuvas diminuem, enquanto que para os pontos P2 e P6 acontece o contrário. No ponto P3 temos um aumento considerável na segunda metade do ano, este aumento acontece, mais especificamente, no mês de agosto. No ponto P4 há aumento no mês de maio, mas em julho ela é maior que em maio, decresce abruptamente e cresce novamente.

Na Tabela 5.11 são apresentados os valores máximos e mínimos obtidos durante o período de coleta para o cobre. As amostras de sedimento do Rio Toledo apresentaram maior concentração de cobre no ponto P4. Os pontos

P1 e P5 apresentaram as menores concentrações no mês de fevereiro, já as maiores concentrações foram obtidas nos pontos P1 e P6 na coleta do mês de janeiro.

Na Tabela 5.12 são apresentados valores de concentração elementar (ppm) para sedimento argiloso de diversos países. O elemento cobre se encontra em uma faixa de concentração acima dos outros países.

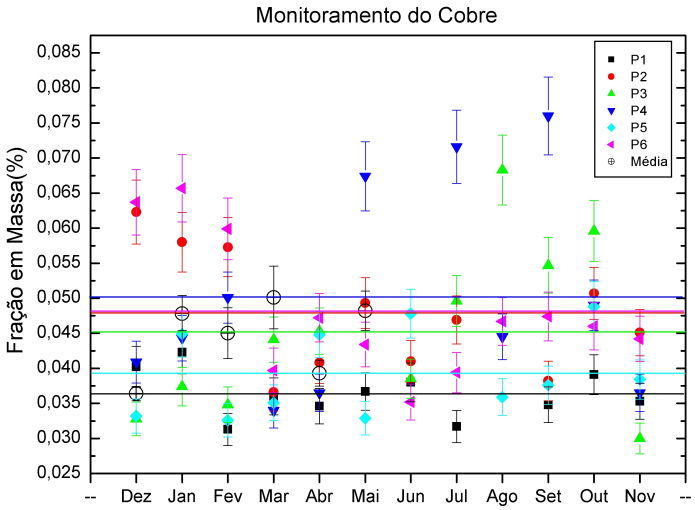


Figura 5.16: *Concentrações obtidas para cada ponto P1 a P6 em função dos meses de coleta para o elemento cobre. As linhas horizontais, mesma cor dos pontos, representam a média do período.*

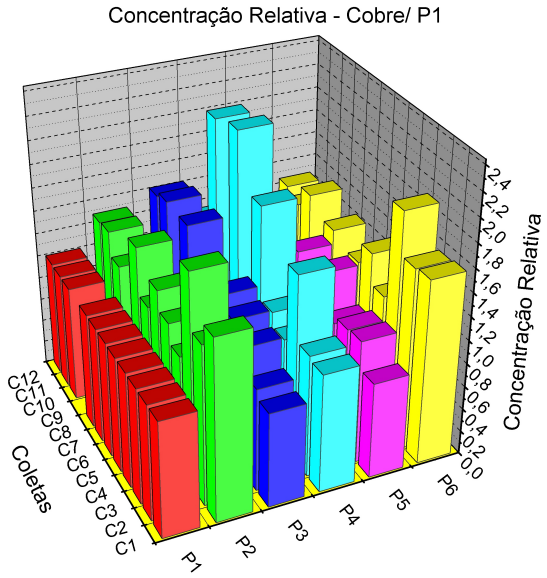


Figura 5.17: *Histograma mostra a concentração relativa ao ponto P1 para os pontos P2 a P6 durante todo o período de monitoramento do elemente traço Cu.*

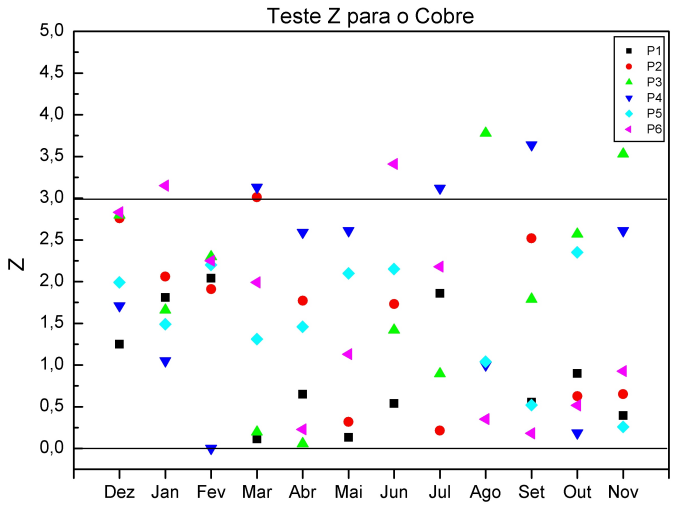


Figura 5.18: *Teste de compatibilidade entre as concentrações e sua respectiva média.*

Tabela 5.11: Valores máximos e mínimos do Cobre em fração de massa (%).

Amostra	$ValorMin.$	Amostra	$ValorMax.$
C3P1	0,0313±0,0023	C2P1	0,0423±0,0031
C4P2	0,0366±0,0027	C1P2	0,0623±0,0045
C12P3	0,0300±0,0022	C9P3	0,0683±0,0050
C5P4	0,0340±0,0025	C10P4	0,0760±0,0056
C3P5	0,0326±0,0024	C11P5	0,0488±0,0036
C7P6	0,0352±0,0026	C2P6	0,0657±0,0048

Tabela 5.12: Teor de Cobre na superfície de solos argilosos de diferentes países (ppm)[8].

País	Faixa de Variação	Média
Alemanha Oriental	-	14
Alemanha Ocidental	16-70	-
Polônia	4-36	15,5
U.S.S.R	4-21	12
Brasil-Rio Toledo	300-760	-

5.7 Zinco

A concentração do elemento zinco em P1 varia muito pouco, sendo em janeiro a maior obtida. Nos outros pontos de coleta elas são maiores que em P1, como pode ser visto na Figura 5.20 onde temos as concentrações relativas ao ponto P1.

Como o elemento zinco tem concentrações maiores que o ponto de referência, P1, em até 4 vezes as concentrações deste, estas concentrações que se apresentaram maiores que o ponto de referência podem ser resultantes de uma adição, ou o ponto P1 apresenta naturalmente concentração menor deste elemento.

Com o teste de compatibilidade entre as concentrações e suas médias podemos ver que vários pontos estão fora das três incertezas que os tornam incompatíveis com sua média, mostrando que há uma variação considerável em relação ao valor médio.

Exceto para P3, as concentrações diminuem na primeira metade do ano, provavelmente por conta das chuvas. Sofrem um aumento no período menos chuvoso e depois tendem a diminuir até novembro. Este decréscimos não ocorre para P2.

Na Tabela 5.13 estão apresentados os valores de concentrações de máximos e mínimos obtidos para o elemento zinco nas amostras de sedimento. O sedimento do ponto P4 possui as maiores concentrações observadas. Os pontos P1 e P4 apresentaram as menores concentrações no mês de abril(C4).

Na Tabela 5.14 são apresentados valores de concentração elementar (ppm) para sedimento argiloso de diversos países. O elemento zinco se encontra em uma faixa de concentração acima dos outros países.

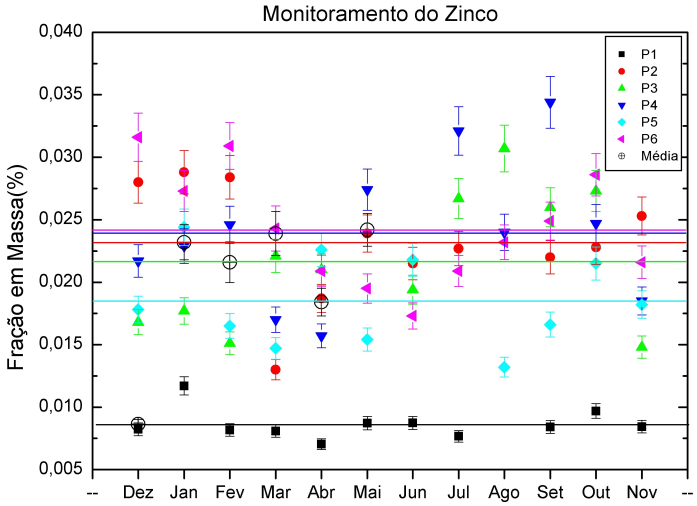


Figura 5.19: *Concentrações obtidas para cada ponto P1 a P6 em função dos meses de coleta para o elemento zinco. As linhas horizontais, mesma cor dos pontos, representam a média do período.*

Tabela 5.13: Valores máximos e mínimos do Zinco em fração de massa (%).

Amostra	$ValorMin.$	Amostra	$ValorMax.$
C5P1	0,00703±0,00043	C2P1	0,01173±0,00073
C4P2	0,01301±0,00081	C2P2	0,0288±0,0018
C12P3	0,01475±0,00089	C9P3	0,0307±0,0019
C5P4	0,0157±0,0010	C10P4	0,0344±0,0021
C9P5	0,01317±0,00080	C2P5	0,0244±0,0015
C7P6	0,0173±0,0010	C1P6	0,0316±0,0019

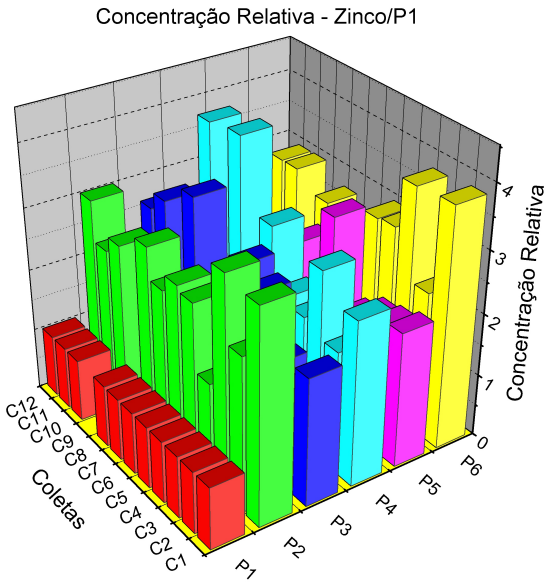


Figura 5.20: *Histograma mostra a concentração relativa ao ponto P1 para os pontos P2 a P6 durante todo o período de monitoramento do elemente traço Zn.*

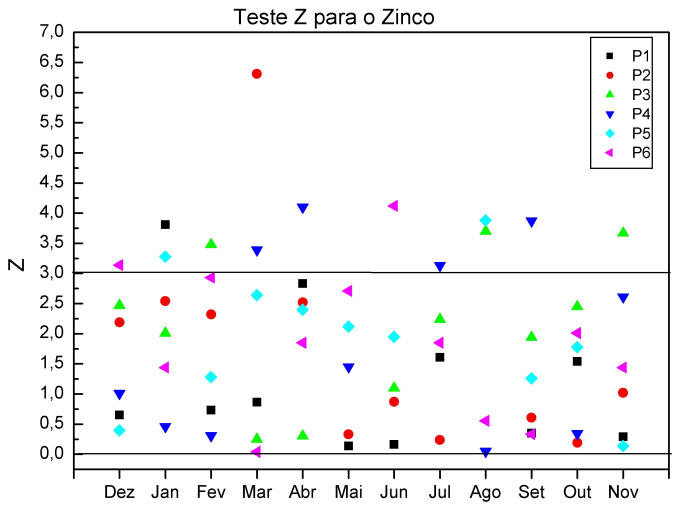


Figura 5.21: *Teste de compatibilidade entre as concentrações e sua respectiva média.*

Tabela 5.14: Teor de Zinco na superfície de solos argilosos de diferentes países (ppm)[8].

País	Faixa de Variação	Média
Canadá	15-20	17
Nova Zelândia	31-177	79
Polônia	13-362	67,5
U.S.S.R	9-77	35
Alemanha Ocidental	40-50	-
Brasil-Rio Toledo	70-344	-

5.8 Chumbo

Nas amostras analisadas a maior concentração de Pb foi observada no mês de julho, em P3 (255±40 ppm). No entanto este ponto parece estar muito fora do comportamento da maioria, apresentando uma incerteza grande no seu valor. Obtivemos menor concentração no mês de abril, no ponto 6 ($12,6 \pm 6,6$ ppm). O elemento chumbo é pouco solúvel em água, por isto podemos ver que sua concentração varia muito pouco, Figura 5.22.

O nível de detecção no arranjo experimental utilizado é pequeno para este elemento, como consequência temos uma incerteza alta no valor das concentrações.

Mesmo que em muitas coletas os valores de concentração relativa obtidos foram acima de 1, não podemos afirmar ou sugerir que aos pontos de coleta foi adicionado ou não o elemento chumbo. Além do fato de que diferenciar

entre a contribuição natural do elemento chumbo no sedimento e uma possível contaminação do sedimento é muito difícil, a menos que o nível de chumbo seja muito alto.

De qualquer forma, é possível ver a distribuição do chumbo no sedimento coletado. O teste Z foi feito e obtivemos poucas incompatibilidades com a média, sugerindo que o chumbo presente em cada ponto seja da própria composição daqueles pontos.

Desconsiderando a coleta feita em julho, temos uma variação muito próxima da média em todos os seis pontos de coleta.

Na Tabela 5.15 temos os valores de máximo e mínimo que o elemento chumbo apresentou nos pontos de coleta.

As menores concentrações para os pontos P2, P4 e P6 foram obtidas no mês de abril.

Na Tabela 5.16 são apresentados valores de concentração elementar (ppm) para sedimento argiloso de diversos países. O limite mínimo da faixa de concentração do elemento chumbo é próximo aos dos outros países, mas o limite máximo está muito acima.

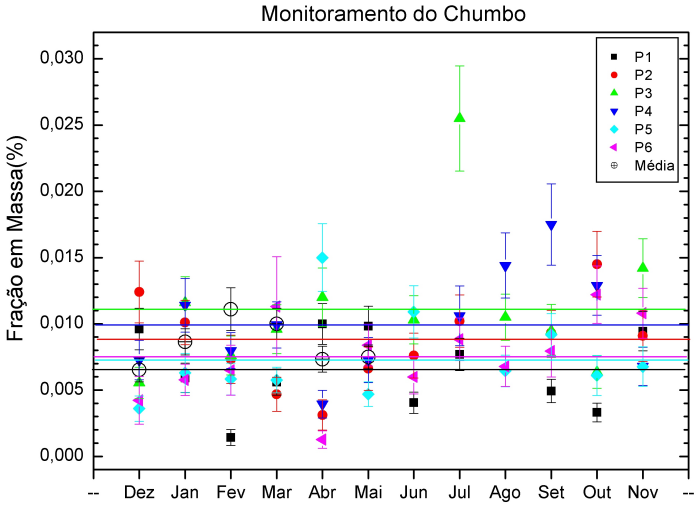


Figura 5.22: *Concentrações obtidas para cada ponto P1 a P6 em função dos meses de coleta para o elemento chumbo. As linhas horizontais, mesma cor dos pontos, representam a média do período.*

Tabela 5.15: Valores máximos e mínimos do Chumbo em fração de massa (%).

Amostra	$ValorMin.$	Amostra	$ValorMax.$
C3P1	0,00142±0,00060	C5P1	0,0100±0,0016
C5P2	0,0031±0,0011	C11P2	0,0145±0,0025
C1P3	0,0055±0,0012	C8P3	0,0142±0,0022
C5P4	0,0039±0,0010	C10P4	0,0175±0,0031
C1P5	0,00360±0,00093	C5P5	0,0150±0,0026
C5P6	0,00126±0,00066	C11P6	0,0122±0,0038

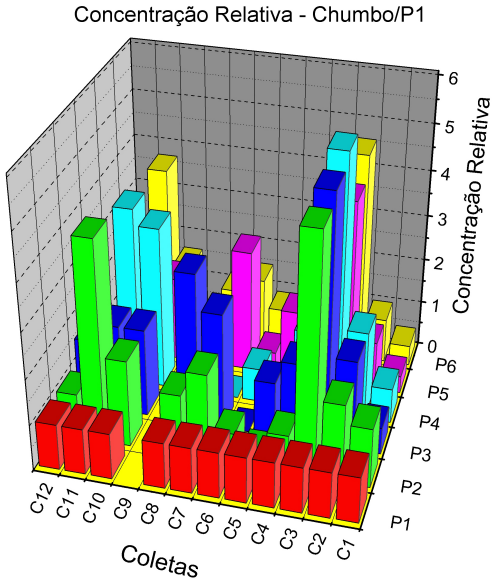


Figura 5.23: *Histograma mostra a concentração relativa ao ponto P1 para os pontos P2 a P6 durante todo o período de monitoramento do elemente traço Pb.*

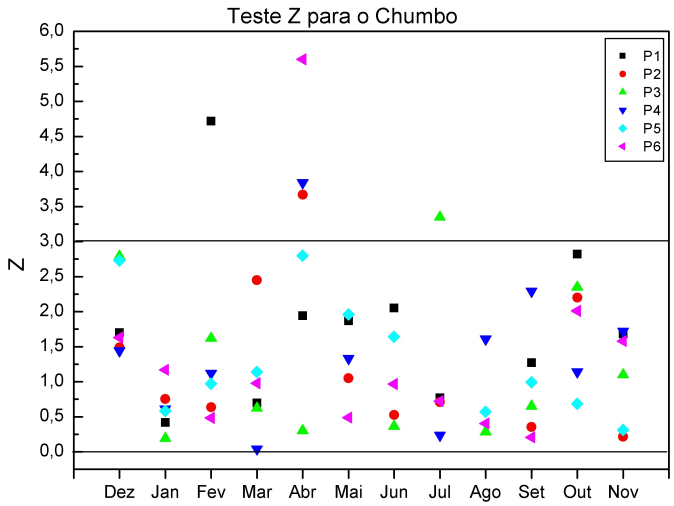


Figura 5.24: *Teste de compatibilidade entre as concentrações e sua respectiva média.*

Tabela 5.16: Teor de Chumbo na superfície de solos argilosos de diferentes países (ppm)[8].

País	Faixa de Variação	Média
Canadá	1,5-50,1	16,6
Chad	20-45	-
Madagascar	-	48
Polônia	12,5-52	25
U.S.S.R	-	40
Brasil-Rio Toledo	12-175	-

5.8.1 Relação entre período de coleta e valores de concentração máximos e mínimos.

Analisando as Figuras de 5.25 a 5.30, que mostram em quais meses as concentrações dos elementos estudados foram máximas e mínimas, podemos ver que as concentrações máximas foram nos meses em que a chuva é escassa.

Já as concentrações mínimas parece se apresentar nos meses mais chuvosos. Há duas exceções, os pontos P2 e P6 apresentam comportamentos contrário ao dos outros pontos em realação às concentrações máximas. Este fato é um forte indicativo de que próximo a estes pontos pode haver uma fonte de contaminação.

Concentrações Máximas(vermelho) e Mínimas(amarelo) para os elementos analisados em P1								
Coletas	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
Dez-C1								
Jan-C2								
Fev-C3								
Mar-C4								
Abr-C5								
Mai-C6								
Jun-C7								
Jul-C8								
Ago-C9								
Set-C10								
Out-C11								
Nov-C12								

Figura 5.25: *Valores máximos e mínimos apresentados pelos elementos estudados em P1.*

Concentrações Máximas(vermelho) e Mínimas(amarelo) para os elementos analisados em P2								
Coletas	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
Dez-C1								
Jan-C2								
Fev-C3								
Mar-C4								
Abr-C5								
Mai-C6								
Jun-C7								
Jul-C8								
Ago-C9								
Set-C10								
Out-C11								
Nov-C12								

Figura 5.26: *Valores máximos e mínimos apresentados pelos elementos estudados em P2.*

Concentrações Máximas(vermelho) e Mínimas(amarelo) para os elementos analisados em P3								
Coletas	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
Dez-C1								
Jan-C2								
Fev-C3								
Mar-C4								
Abr-C5								
Mai-C6								
Jun-C7								
Jul-C8								
Ago-C9								
Set-C10								
Out-C11								
Nov-C12								

Figura 5.27: *Valores máximos e mínimos apresentados pelos elementos estudados em P3.*

Concentrações Máximas(vermelho) e Mínimas(amarelo) para os elementos analisados em P4								
Coletas	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
Dez-C1								
Jan-C2								
Fev-C3								
Mar-C4								
Abr-C5								
Mai-C6								
Jun-C7								
Jul-C8								
Ago-C9								
Set-C10								
Out-C11								
Nov-C12								

Figura 5.28: *Valores máximos e mínimos apresentados pelos elementos estudados em P4.*

Concentrações Máximas(vermelho) e Mínimas(amarelo) para os elementos analisados em P5								
Coletas	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
Dez-C1								
Jan-C2								
Fev-C3								
Mar-C4								
Abr-C5								
Mai-C6								
Jun-C7								
Jul-C8								
Ago-C9								
Set-C10								
Out-C11								
Nov-C12								

Figura 5.29: *Valores máximos e mínimos apresentados pelos elementos estudados em P5.*

Concentrações Máximas(vermelho) e Mínimas(amarelo) para os elementos analisados em P6								
Coletas	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
Dez-C1								
Jan-C2								
Fev-C3								
Mar-C4								
Abr-C5								
Mai-C6								
Jun-C7								
Jul-C8								
Ago-C9								
Set-C10								
Out-C11								
Nov-C12								

Figura 5.30: *Valores máximos e mínimos apresentados pelos elementos estudados em P6.*

5.8.2 Comparação com Valores Orientados pela CETESB.

Na Tabela 5.17 são apresentados valores de concentração em ppm que "garantem"a qualidade do solo, como estabelecidos pela CETESB em 2005 para Solos e Águas Subterrâneas no estado de São Paulo [27]. Estas com-

parações servem apenas como um indicativo, já que estamos comparando solos com sedimento. Os Valores Orientados estabelecem um limite de concentração de substâncias no solo, esses valores estão divididos em Valor de Referência de Qualidade, Prevenção e Intervenção.

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

Valor de Prevenção - VP é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. Deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes.

Valor de Intervenção - VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição

genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola (Área de Proteção Máxima), Residencial e Industrial. A área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

Os valores encontrados para estes elementos no Rio Toledo estão acima dos Valores de Referência de Qualidade(VRQ) sugerindo uma análise mais detalhada dos agentes poluidores.

Para comparação com os outros valores de prevenção e intervenção identificaremos os pontos P1 a P3 como áreas que sofrem influência de regiões agrícolas, P4 e P5 como área residencial e P6 como área que sofre influência de regiões industriais para melhor explanação dos dados obtidos.

O elemento cromo têm valores mínimos acima do valor de prevenção para todos os pontos. Nos pontos P3 e P4 os estes valores ultrapassam o mínimo para intervenção, P5 está próximo ao limite e P6 está abaixo do limite de intervenção.

Os valores mínimos apresentados pelo elemento cobalto já ultrapassam o valor de intervenção para áreas industriais.

As concentrações de níquel encontradas estão todas acima do valor de prevenção, mas estão abaixo dos limites de intervenção em P4 e P6, enquanto que nos pontos P1 a P3 estão acima.

As concentrações míminas apresentadas pelo elemento cobre, em todas as áreas, estão acima ou muito próximas aos limites de intervenção. As

Tabela 5.17: Faixa de concentração apresentada pelos elementos traço estudados e Valores Orientados para solo.

Solo(ppm peso seco)						
	Rio Toledo (faixa)	VRQ	Prevenção	Intervenção		
				Agrícola P1 a P3	Residencial P4 a P5	Industrial P6
Co	108-606	13	25	35	65	90
Cr	91-706	40	75	150	300	400
Cu	300-760	35	60	200	400	600
Mn	557-5070	-	-	-	-	-
Ni	28-94	13	30	70	100	130
Pb	12-175	17	72	180	300	900
V	503-3460	275	-	-	-	-
Zn	70344	60	300	450	1000	2000

concentrações máximas estão acima do valor de intervenção para os pontos P1 a P4 e P6, enquanto que para P5 está no limite, sugerindo uma análise mais precisa do solo para este elemento.

O elemento zinco apresentou concentrações mínimas na faixa que compreende VRQ e valores de prevenção, enquanto que as máximas estão um pouco acima da prevenção mas não atingem os valores de intervenção.

Tanto os valores mínimos apresentados quanto os valores máximos para o elemento chumbo não ultrapassam o valor de prevenção.

Capítulo 6

Conclusão

O presente trabalho analisou os elementos traço V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb em amostras de sedimentos coletadas ao longo do Rio Toledo, apresentando as frações em massa elementar para o período de um ano. Através da comparação desses valores com valores de qualidade de solo foi possível sugerir possíveis fontes poluentes.

Com a técnica PIXE, além dos elementos de interesse, pudemos identificar elementos majoritários Al, Si, Ti e Fe que constituem a matriz do sedimento. Sabendo a matriz pudemos escolher uma amostra padrão referenciada adequada para corrigir as concentrações de nossas amostras e assim quantificar os elementos de interesse.

Da análise dos dados obtidos, concentração nos pontos de coleta em função dos meses de coleta, não foi possível definir um padrão comportamental para os elementos estudados, mas pudemos observar que as concentrações elementares apresentaram uma certa dependência com as estações chuvosas, para a maioria dos pontos de coleta. As concentrações máximas foram obtidas nos meses de escassez de chuva, entre os meses abril e setembro, enquanto

que as mínimas foram observadas no período chuvoso, outubro a março.

As concentrações encontradas para os elementos traço em nosso estudo, se comparadas a outros países, abrangem valores altos, com exceção do elemento Níquel, cujas concentrações encontram-se em uma faixa comparável a faixa de outros países (Tabela 5.10). Para os elementos-traço V, Co, Cu e Pb as faixas em que se encontram as concentrações são muito maiores que as dos países aos quais foram comparadas. Já os valores para os elementos traço Cr, Mn e Zn se situam no mesmo intervalo apresentado para os outros países.

Os resultados mostram que áreas próximas aos locais de coleta têm influência na concentração de alguns dos elementos estudados, assim como a concentração elementar dos pontos escolhidos são maiores que a do ponto de referência, para a maior parte do elementos. Este fato não é decisivo para julgar se o sedimento está ou não contaminado, pois as concentrações obtidas em excesso podem fazer parte da própria constituição sedimentar daquele determinado ponto do rio. No entanto não se descarta um cuidado maior no manuseio do solo em que se tem atividades agrícolas e industriais e se encontram em locais próximos aos rios, principalmente de fontes de água utilizada para consumo da população.

O estudo realizado pode contribuir para a fiscalização da qualidade do sedimento do rio Toledo, por parte das autoridades competentes, para que haja um maior controle da qualidade do solo de áreas vizinhas, sedimento e água do rio. Como sugestão para a continuação deste trabalho, podem ser realizadas comparações entre valores das concentrações obtidas para o sedimento e concentrações obtidas para a água coletada junto com as coletas de sedimento, trabalho realizado pelo Dr. Fernando R. Espinoza-Quiñones[25].

Referências Bibliográficas

[1] Guilherme, L.R.G., Marques, J.J., Pierangeli, M.A.P., Zuliani, D.Q., Campos, M.L. e Marchi, G. Elementos-Traço em solos e sistemas aquáticos. Tópicos Ci Solo, $4 : 345 - 390, 2005$.

[2] Alloway, B.J., Davies, B.E. Heavy metal content of plants growing on soils contaminated by lead mining - J Agric Sci (Camb)(1971).

[3] Bingham, F.T., Page, A.L., Mahler, R.J. & Ganje, T.J. Cadmium availability to rice in sludge-amended soil under "flood"and "non-flood"Culture. Soil Sci. Soc. Am. J., 40:715-720(1976).

[4] Silva, M.L.S. Avaliação de elementos traço essenciais e não essenciais em solo contaminado sob cultivo de plantas. Tese de Doutoramento, ESALQ-USP

[5] Johansson, T.B., Akselsson, K.R. & Johansson, S.A.E., Nucl. Instr. Meth., **84**, 141(1970).

[6] Saldanha, T.C.B., Araújo, M.C.U., Neto, B.B. Análise Multicomponente simultânea por espectrofotometria de absorçao molecular UV-VIS, Química Nova, 22(6) (1999).

[7] Sussulini A., Arruda, M.A.Z. Determinação de Cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem. Eclética Química, Volume 31, número 1, 2006.

[8] Kabata-Pendias, A., Pendias, H. Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton, Florida, c1984.

[9] Baruthio, F., Toxic effects of chromium ans its compounds. Biol Trace. Elem Res. 32: 145-153, (1992).

[10] Giannetti, B.F., Almeida, C.M.V.B., Bonilla, S.H. e Vendrameto, O., Nosso Cromo de Cada Dia: Benefícios e Riscos. Laboratório de Físico-Química Teórica e Aplicada, Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Paulista, São Paulo, Brasil, (2008).

[11] RAMALHO, J.F.G.P., Sobrinho, N.M.B.A e Velloso, A.C.X. Contaminação da Microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. Pesq. agropec. bras. vol.35 no.7 Brasília July 2000.

[12] Jesus, C.A.G., ZINCO. Balanço Mineral Brasileiro, (2001).

[13] Wikipédia, pt.wikipedia.org/wiki/Zinco. Pesquisa feita em 16 de juho de 2008.

[14] Johansson, S.A.E., Campbell, J.L., Malmqvist, K.G. Particle-induced X-ray emission spectrometry (PIXE). Wiley, New York (1995).

[15] Perujo, J.A. et al. Deviation of K_{beta}/K_{alpha} intensity ratio from theory observed in proton-induced x-ray spectra in the $22 \leq Z \leq 32$ region, J. Phys. B, 20, 4973, (1987).

[16] Margulis, W., Implantação do Método de Análise por PIXE e Aplicação na Análise de Aerossóis, Tese de Mestrado, Departamento de Física, PUC. Rio de Janeiro (1977).

[17] Leigthon, R.B. Principles of Mordern Physics. McGraw-Hill (1959).

[18] Tabacniks, M.H., Desenvolvimento para análise de filtros de fibra de vidro pelo método PIXE, Tese de Doutorado, IFUSP, São Paulo (1991).

[19] Johansson, S.A.E., Johansson, T.B., Nucl. Instr. Meth., **137**, 476-516(1976).

[20] Johansson, S.A.E., Campbell, PIXE: A novel Technique for Elemental Analysis. Wiley, New York (1988).

[21] Quantitative X-Ray analysis system (QXAS) software package, IAEA, Vienna. Version 1994.

[22] Guelph PIXE Program, Maxwell, J. A. Physics Dept., University of Guelph, Canada. Version 1995.

[23] Jenkins, R., Gould, R.W., Gedcke, D. Quantitative X-ray Spectrometry, Second Edition.

[24] Aburaya, J.H., Padronização de Análises PIXE de Amostras Sólidas em Alvos Espessos. Dissertação de Mestrado, IFUSP, São Paulo-SP (2005).

[25] Espinoza-Quiñones, F.R., Palacio, S.M., Silva, E.A., Zacarkim, C.E., Seolatto, A.A., Lorez, E.K., Martins, C.V.B., Trace Elements In Sediment And Water Of Toledo River Using Pixe And TXRF Techniques. UNIOESTE, Paraná.

[26] Reference Material 8704 of the Buffalo River Sediment, Lindstrom, A.P., Turk, G.C., Wood, L.J., Yu, L.L., Greenberg, R.R. of the NIST Analytical Chemistry Division, Gaithersburg-USA. Report of Investigation Issue Date: 3 March 2000.

[27] Valores Orientadores Para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, Aenxo Único a que se refere o artigo 1º da Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E,de 23 de novembro de 2005.

Capítulo 7

Anexo 1

National Institute of Standards & Technology

Report of Investigation

Reference Material 8704

Buffalo River Sediment

This Reference Material (RM) is intended primarily for use in the analysis of sediments, soils, or materials of a similar matrix. A unit of RM 8704 consists of 50 g of freeze-dried, radiation-sterilized, homogenized, river sediment that is very similar in composition to SRM 2704, Buffalo River Sediment, having been collected at the same time and location (see Source and Preparation of Material).

Reference Concentration Values: Reference values for concentrations of 25 elements are given in Table 1. Reference values are noncertified values that are the best estimate of the true value; however, the values do not meet the NIST criteria for certification and are provided with associated uncertainties that may not include all sources of uncertainty.

Information Concentration Value: An information value for arsenic is provided in Table 2. An information value is a noncertified value for which there is insufficient information to assign an uncertainty.

Expiration of Reference Values: The reference values of RM 8704 are valid, within the measurement uncertainties specified, until **01 January 2008**, provided the RM is handled in accordance with instructions given in this report (see Instructions for Use). The reference values are nullified if the RM is contaminated or otherwise modified.

Maintenance of Reference Values: NIST will monitor this RM over the period of its validity. If substantive changes occur that affect the reference values before expiration, NIST will notify the purchaser. Return of the attached registration card will facilitate notification.

Statistical consultation was provided by W.F. Guthrie of the NIST Statistical Engineering Division.

The overall direction and coordination of the analyses were provided by G.C. Turk of the NIST Analytical Chemistry Division.

Spectrometric measurements were performed by A.P. Lindstrom, G.C. Turk, L.J. Wood, and L.L. Yu of the NIST Analytical Chemistry Division. Instrumental Neutron Activation Analysis was performed by R.R. Greenberg of the NIST Analytical Chemistry Division.

The support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald.

Willie E. May, Chief
Analytical Chemistry Division

Gaithersburg, MD 20899
Report of Investigation Issue Date: 3 March 2000

Thomas E. Gills, Director
Office of Measurement Services

SOURCE, PREPARATION, AND ANALYSIS

Source and Preparation of Material: The river sediment for SRM 2704 Buffalo River Sediment and RM 8704 Buffalo River Sediment was collected from the Buffalo River in the area of the Ohio Street Bridge, Buffalo, NY. The U.S. Army Corps of Engineers, under contract to NIST, collected and screened approximately 908 kg of river sediment and placed it in six 55-gallon, Teflon[1] -lined drums. The drums were loaded onto a refrigerated truck and transported to the Technimed Corporation, Fort Lauderdale, FL for freeze-drying of the contents. The freeze-dried sediment was shipped to a laboratory contracted by NIST where it was screened and passed through a 150 ∝m (100 mesh) sieve and retained on a 38 ∝m (400 mesh) sieve. The SRM 2704 portion of the freeze-dried sediment was sieved and blended at NIST and subsequently radiation-sterilized, and bottled into 50 g units. The RM 8704 portion of the freeze-dried and sieved sediment was retained for approximately 6 years before being blended, radiation-sterilized, divided by a spinning riffler, and bottled into 50 g units.

Methods of Analysis

Spectrometric Comparison to SRM 2704: Samples weighing approximately 0.25 g were taken from each of 8 bottles of RM 8704 and 8 bottles of SRM 2704. The samples were put into solution using a lithium metaborate fusion procedure. The solutions of the two materials were spectrometrically compared using both inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICPOES). Mass fraction values for 18 elements in RM 8704 were calculated from the relative signal intensities (optical and/or mass spectrometric) of RM 8704 versus SRM 2704 and the certified mass fractions of SRM 2704. ICPMS measurements were made for arsenic, barium, calcium, cadmium, cobalt, chromium, copper, iron, magnesium, nickel, lead, titanium, thallium, uranium, vanadium, and zinc. For some elements ICPMS signals were measured at more that one mass, and the equally-weighted mean value was used as the ICPMS value. ICPOES measurements were made for aluminum, barium, calcium, cobalt, chromium, iron, potassium, magnesium, manganese, sodium, lead, titanium, uranium, vanadium, and zinc. For the elements for which both ICPMS and ICPOES measurements were made, the equally-weighted mean value was used.

Combustion Analysis: Carbon was determined in 8 bottles of RM 8704 and 8 bottles of SRM 2704 at LECO Corporation, Inc. using combustion analysis with infrared detection. In a manner analogous to the spectrometric comparison, the mass fraction of carbon was calculated from the relative carbon signals of RM 8704 versus SRM 2704 and the certified mass fraction of carbon in SRM 2704. The sample size was 0.25 g.

Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA): Samples weighing approximately 0.25 g were taken from each of 8 bottles of RM 8704 and 2 bottles of SRM 2704. Using standards prepared from dried filter papers onto which known amounts of the analytes of interest had been deposited, cerium, cobalt, chromium, cesium, europium, iron, hafnium, antimony, scandium, and thorium, were determined by INAA. SRM 2704 was analyzed as a quality control sample.

NOTICE AND WARNINGS TO USERS

Use: A minimum sample weight of 0.25 g (dry weight - see Instructions for Drying) should be used for analytical determinations relating to the reference values on this report of investigation.

Sample preparation procedures should be designed to effect complete dissolution. If volatile elements (i.e., mercury, arsenic, selenium) are to be determined, precautions should be taken in the dissolution of RM 8704 to avoid volatilization losses.

Instructions for Drying: When nonvolatile elements are to be determined, samples should be dried for 2 hours at 110 °C. Volatile elements (i.e., mercury, arsenic, selenium) should be determined on samples as received; separate samples should be dried as previously described to obtain a correction factor for moisture. Correction for moisture is to be made to the data for volatile elements before comparing to the reference values. This procedure, which was used for the determination of the volatile elements, ensures that these elements are not lost during drying. The approximate mass loss on drying has been found to be 0.8 %.

[1] Certain commercial equipment, instruments, or materials are identified in this report to adequately specify the experimental procedure. Such identification does not imply recommendation or endorsement by the NIST, nor does it imply that the materials or equipment identified are necessarily the best available for the purpose.

Table 1. Reference Concentration Values for Selected Elements for RM 8704

Element	Mass Fraction (%)		
Aluminum	6.10	±	0.18
Calcium	2.641	±	0.083
Carbon	3.351	±	0.017
Iron	3.97	±	0.10
Magnesium	1.200	±	0.018
Potassium	2.001	±	0.041
Sodium	0.553	±	0.015
Titanium	0.457	±	0.020

Element	Mass Fraction (mg/kg)		
Antimony	3.07	±	0.32
Barium	413	±	13
Cadmium	2.94	±	0.29
Cerium	66.5	±	2
Cesium	5.83	±	0.12
Chromium	121.9	±	3.8
Cobalt	13.57	±	0.43
Europium	1.31	±	0.038
Hafnium	8.4	±	1.5
Lead	150	±	17
Manganese	544	±	21
Nickel	42.9	±	3.7
Scandium	11.26	±	0.19
Thorium	9.07	±	0.16
Uranium	3.09	±	0.13
Vanadium	94.6	±	4.0
Zinc	408	±	15

Reference Value Uncertainties: The uncertainty in the reference values for aluminum, calcium, potassium, and sodium, derived from spectrometric comparison to SRM 2704 using ICPOES, is expressed as an expanded uncertainty, U, at the 95 % level of confidence, and is calculated according to the ISO Guide [1]. The expanded uncertainty is calculated as $U = ku_c$, where u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effects of the ICPOES measurement uncertainty and the uncertainty of the SRM 2704 certified value. The uncertainty for the SRM 2704 certified value has been recalculated from the original data according to ISO measurement uncertainty guidelines. The coverage factor, k, was obtained from the Student's t-distribution corresponding to the calculated effective degrees of freedom of u_c using a level of confidence of 95 %.

The uncertainty in the reference values for cadmium and nickel, derived from spectrometric comparison to SRM 2704 using ICPMS, is expressed as an expanded uncertainty, U, at the 95 % level of confidence, and is calculated according to the ISO Guide [1]. The expanded uncertainty is calculated as $U = ku_c$, where u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effects of the ICPMS measurement uncertainty and the uncertainty of the certified value of SRM 2704. The uncertainty for the certified value of SRM 2704 has been recalculated from the original data according to ISO measurement uncertainty guidelines. The coverage factor, k, was obtained from the Student's t-distribution corresponding to the calculated effective degrees of freedom of u_c using a level of confidence of 95 %.

The uncertainty in the reference values for magnesium, titanium, barium, manganese, lead, uranium, vanadium, and zinc, derived from spectrometric comparison to SRM 2704 using the equally weighted mean of ICPMS and ICPOES measurements, is expressed as an expanded uncertainty, U, at the 95 % level of confidence, and is calculated according to the ISO Guide [1]. The expanded uncertainty is calculated as $U = ku_c$, where u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effects of the ICPOES measurement uncertainty, the ICPMS measurement uncertainty, and the uncertainty of the SRM 2704 certified value. The uncertainty for the SRM 2704 certified value has been recalculated from the original data according to ISO measurement uncertainty guidelines. The coverage factor, k, was obtained from the Student's t-distribution corresponding to the calculated effective degrees of freedom of u_c using a level of confidence of 95 %.
The uncertainty in the reference values for iron, cobalt, and chromium, derived from the equally weighed mean of a

National Institute of Standards & Technology

Report of Investigation

Reference Material 8704

Buffalo River Sediment

This Reference Material (RM) is intended primarily for use in the analysis of sediments, soils, or materials of a similar matrix. A unit of RM 8704 consists of 50 g of freeze-dried, radiation-sterilized, homogenized, river sediment that is very similar in composition to SRM 2704, Buffalo River Sediment, having been collected at the same time and location (see Source and Preparation of Material).

Reference Concentration Values: Reference values for concentrations of 25 elements are given in Table 1. Reference values are noncertified values that are the best estimate of the true value; however, the values do not meet the NIST criteria for certification and are provided with associated uncertainties that may not include all sources of uncertainty.

Information Concentration Value: An information value for arsenic is provided in Table 2. An information value is a noncertified value for which there is insufficient information to assign an uncertainty.

Expiration of Reference Values: The reference values of RM 8704 are valid, within the measurement uncertainties specified, until **01 January 2008**, provided the RM is handled in accordance with instructions given in this report (see Instructions for Use). The reference values are nullified if the RM is contaminated or otherwise modified.

Maintenance of Reference Values: NIST will monitor this RM over the period of its validity. If substantive changes occur that affect the reference values before expiration, NIST will notify the purchaser. Return of the attached registration card will facilitate notification.

Statistical consultation was provided by W.F. Guthrie of the NIST Statistical Engineering Division.

The overall direction and coordination of the analyses were provided by G.C. Turk of the NIST Analytical Chemistry Division.

Spectrometric measurements were performed by A.P. Lindstrom, G.C. Turk, L.J. Wood, and L.L. Yu of the NIST Analytical Chemistry Division. Instrumental Neutron Activation Analysis was performed by R.R. Greenberg of the NIST Analytical Chemistry Division.

The support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald.

Willie E. May, Chief
Analytical Chemistry Division

Gaithersburg, MD 20899
Report of Investigation Issue Date: 3 March 2000

Thomas E. Gills, Director
Office of Measurement Services

SOURCE, PREPARATION, AND ANALYSIS