**Utilização de duas variantes da fluorescência de
raios X (EDXRF e TXRF) na determinação de chumbo
em águas e sedimentos**

LIZ MARY BUENO DE MORAES

Dissertação apresentada ao Centro de
Energia Nuclear na Agricultura,
Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Ciências, Área
de Concentração: Energia Nuclear na
Agricultura.

PIRACICABA
Estado de São Paulo – Brasil
Novembro - 2004

**Utilização de duas variantes da fluorescência de
raios X (EDXRF e TXRF) na determinação de chumbo em
águas e sedimentos**

LIZ MARY BUENO DE MORAES

Química

Orientador: Prof. Dr. VIRGÍLIO FRANCO DO NASCIMENTO FILHO

Dissertação apresentada ao Centro
de Energia Nuclear na Agricultura,
Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Ciências, Área
de Concentração: Energia Nuclear na
Agricultura.

P I R A C I C A B A

Estado de São Paulo – Brasil

Novembro - 2004

*A DEUS
pela minha vida, agradeço e ofereço.*

*À minha família, em especial,
à minha mãe e meu pai,
pelo amor incondicional, dedico.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Virgílio Franco do Nascimento Filho, pela oportunidade, orientação, incentivo, compreensão, paciência e amizade dedicados.

Aos meus amigos do Laboratório de Instrumentação Nuclear/CENA: Ana Carla F. Gomes, Fábio Lopes, Richard M. da Cunha e Silva, Luís A. Senicato, Alfredo José F. Mello e Felipe Vitti, pela ajuda e discussão, essenciais para o desenvolvimento deste trabalho, e acima de tudo, pela amizade.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica/CENA: Prof. Dr. Francisco José Krug e o amigo Dário dos Santos Júnior, pelas discussões construtivas. Às técnicas de laboratório, Iolanda Rufini (Tatinha) e Sheila Perdigão, pela ajuda em algumas análises e empréstimo de materiais, e principalmente pela amizade.

Aos colegas de outros laboratórios e seções do CENA, em especial aos amigos da APG e Comissão Organizadora do Encontro Científico dos Pós-Graduandos no CENA/USP, pela amizade e carinho.

À Profa. Dra. Jacinta Enzweiler, do Instituto de Geociências da UNICAMP, por fornecer as amostras certificadas de sedimento e solo.

A Carlos Perez, técnico da linha de luz XRF, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas/SP, pela ajuda nas análises por TXRF.

Ao CNPq pela bolsa concedida e ao CENA/USP pela formação, infra-estrutura e condições técnicas necessárias à realização deste trabalho.

Aos meus amigos e amigas que sempre me apoiaram com palavras de carinho e afeto.

Aos meus pais Elza e Edevarde, por serem a razão da minha vida e sempre acreditarem em mim. Às minhas irmãs Jaqueline e Kellen, por estarem presentes a todo o momento. À minha avó Carolina, pelas orações, carinho e amor dedicados. Aos meus tios Agamenon, Maria Cristina, Amilton e Evanir, pelo amor e carinho. Amo vocês.

À minha pátria amada, BRASIL.

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim”.

Chico Xavier

SUMÁRIO

	Pág.
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xvi
 RESUMO	 xvii
SUMARY	xix
 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVO	 01
 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	 04
2.1 – Pré-concentração	07
 3 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS	 10
3.1 – Fluorescência de raios X	10
3.1.1 – Excitação dos elementos	11
3.1.2 – Dispersão dos raios X	12
3.1.3 – Detecção e medida dos raios X	13
3.2 – Equação fundamental da fluorescência de raios X	14
3.2.1 – Amostra semi-espessa	22
3.2.2 – Amostra fina	23
3.3 – Fluorescência de raios X por reflexão total	23
3.3.1 – Análise quantitativa	25
3.4 – Limite de detecção	29
3.4.1 – Amostra fina por EDXRF	29
3.4.2 – Amostra semi-espessa por EDXRF	30
3.4.3 – Amostra líquida por TXRF	31

4 – EXPERIMENTAL	32
4.1 – Coleta e preparo das amostras	32
4.1.1 – Água	32
4.1.2 – Sedimento em suspensão	33
4.1.3 – Sedimento de fundo	34
4.2 – Pré-concentração da água para EDXRF	34
4.3 – Preparação das amostras de água para TXRF	35
4.4 – Excitação e detecção	36
4.4.1 – Excitação e detecção em EDXRF	36
4.4.2 – Excitação e detecção em TXRF	38
4.5 – Reagentes e soluções	39
4.6 – Amostras certificadas	41
 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	 42
5.1 – Análise de água por EDXRF com pré-concentração	42
5.1.1 – Curva de sensibilidade elementar	42
5.1.2 – Teste de recuperação em soluções padrão	44
5.1.3 – Resultados das análises de amostras de água por EDXRF com pré-concentração	46
5.2 – Análise de sedimento em suspensão por EDXRF	53
5.3 – Análise de água por TXRF	56
5.3.1 – Sensibilidade elementar para Pb e análise de amostra certificada	56
5.3.2 – Teste de recuperação de Pb em solução-padrão.	57
5.3.3 – Teste de recuperação de Pb nas amostras de água	58
5.3.4 – Análise de Pb em amostras de água	59
5.3.5 – Sensibilidade elementar para outros elementos em TXRF	61

5.3.6 – Análise de outros elementos em amostra certificada por TXRF	63
5.3.7 – Análise de outros elementos em água por TXRF..	70
5.4 – Análise de sedimento de fundo por EDXRF	74
5.4.1 – Análise de Pb em amostras certificadas	74
5.4.2 – Análise de Pb em amostras de sedimentos de fundo	75
5.4.3 – Análise de outros elementos em amostras de sedimentos de fundo	78
5.5 – Comparação das concentrações de Pb encontrado nas amostras de água nas análises realizadas por EDXRF (com pré-concentração) e TXRF (direto)	82
5.6 – Comparação das concentrações dos elementos encontrados nas amostras de água nas análises realizadas por EDXRF (com pré-concentração) e TXRF (direto)	83
6 – CONCLUSÕES	86
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Resolução de alguns detectores para os raios X característicos emitidos pela prata	13
Figura 2. Representação esquemática da geometria de excitação para feixe de radiação eletromagnética em fluorescência de raios X	14
Figura 3. Dependência do coeficiente de absorção de massa em função da energia, para os elementos Ca, Cu e U	16
Figura 4. Valores da razão de salto (<i>jump ratio</i>) em função do número atômico	17
Figura 5. Representação esquemática da dependência entre as variáveis na equação fundamental de fluorescência de raios X para excitação de radiação eletromagnética	23
Figura 6. Representação esquemática da refração e reflexão total de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo de incidência	24
Figura 7. Esquema do local de amostragem e os pontos de coleta	32
Figura 8. Suportes de quartzo contendo alíquotas das amostras, após secagem em estufa à temperatura de $28 \pm 3^\circ\text{C}$	36
Figura 9. Foto do sistema excitação/detecção EDXRF do Laboratório de Instrumentação Nuclear do CENA/USP; em destaque o porta amostra	37
Figura 10. Foto do sistema de excitação/detecção TXRF da linha de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas/SP (no destaque o porta-amostra com o suporte de quartzo contendo a amostra seca na posição de irradiação)	38

Figura 11. Foto da imagem produzida pela câmara CCD do feixe de reflexão total na linha de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas/SP, utilizando o suporte de quartzo	39
Figura 12. Sensibilidade elementar em função do número atômico para padrões de filme fino fabricados pela MicroMatter, para raios X característicos $K\alpha$	42
Figura 13. Espectro dos raios X obtidos por EDXRF proveniente da solução-padrão SM após pré-concentração com APDC	45
Figura 14. Espectro dos raios X obtidos por EDXRF proveniente da amostra de água PCC após pré-concentração com APDC ..	47
Figura 15. Distribuição das concentrações de Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) presente nas amostras de água coletadas nos diferentes pontos de amostragem	48
Figura 16. Distribuição das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de água, determinadas por EDXRF, após pré-concentração com APDC (escala linear)...	50
Figura 17. Distribuição das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de água, determinadas por EDXRF, após pré-concentração com APDC (escala logarítmica)	50
Figura 18. Espectro dos raios X obtido por EDXRF proveniente da amostra de sedimento em suspensão PDR	53
Figura 19. Distribuição das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de sedimento em suspensão, determinadas por EDXRF (escala linear)	55
Figura 20. Distribuição das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de sedimento em suspensão, determinadas por EDXRF (escala logarítmica)	55

Figura 21. Curva de calibração obtida para Pb por TXRF a partir de soluções com concentrações conhecidas de Pb	56
Figura 22. Espectro dos raios X obtido por TXRF proveniente da amostra de água POÇO, com adição de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb para o teste de recuperação (o elemento Ga foi adicionado como padrão interno)	59
Figura 23. Distribuição das concentrações de Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) presente nas amostras de água, determinadas por TXRF	60
Figura 24. Sensibilidade elementar em função do número atômico, para os elementos presentes na solução-padrão PM, elementos camada K	61
Figura 25. Sensibilidade elementar em função do número atômico, para os elementos presentes na solução-padrão PM, elementos camada L	62
Figura 26. Distribuição dos valores certificado e obtido para as concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos contidos na amostra certificada de água SRM1640/NIST, determinada por TXRF.	64
Figura 27. Espectro dos raios X obtidos por TXRF proveniente de um suporte de quartzo limpo	65
Figura 28. Espectro de raios x obtido por TXRF proveniente de um suporte de lucite limpo	66
Figura 29. Espectro de raios x obtido por EDXRF proveniente de um suporte de quartzo e lucite limpos	67
Figura 30. Espectro dos raios X obtidos por TXRF proveniente de uma amostra de branco de solução ($0 \mu\text{g L}^{-1}$) com adição do padrão interno Ga ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) em suporte de quartzo	69
Figura 31. Distribuição das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de água, determinadas por TXRF (escala linear)	71

Figura 32. Distribuição das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de água, determinadas por TXRF (escala logarítmica)	71
Figura 33. Espectro dos raios X obtido por EDXRF proveniente da amostra de sedimento de fundo PSP na forma de pastilha ...	75
Figura 34. Distribuição das concentrações de Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) presente nas amostras de sedimento de fundo, determinadas por EDXRF, na forma de pastilhas	77
Figura 35. Distribuição das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de sedimento de fundo, determinadas por EDXRF, na forma de pastilhas (escala linear)	80
Figura 36. Distribuição das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de sedimento de fundo, determinadas por EDXRF, na forma de pastilhas (escala logarítmica)	80

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1. Concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos constituintes das soluções-padrão SM e PM	40
Tabela 2. Concentrações ($\mu\text{g cm}^{-2}$) dos padrões monoelementares de filme fino fabricados pela MicroMatter	41
Tabela 3. Valores das sensibilidades elementares ($\text{cps } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^2$) para os raios X característicos $K\alpha$ obtidas através da curva de sensibilidade elementar e pontualmente para Te e Pb, através dos raios X característicos $L\alpha$	43
Tabela 4. Recuperação na pré-concentração de Pb em filtros de éster de celulose Millipore (n=3)	44
Tabela 5. Concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) e recuperação (%) para as duas soluções-padrão, SM e PM (n=3)	46
Tabela 6. Concentrações e desvio padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) e limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) do Pb nas amostras de água, determinadas por EDXRF, após pré-concentração com APDC, e 300 s de excitação/detecção (n=3)	48
Tabela 7. Concentrações e desvios padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de água, determinadas por EDXRF, após pré-concentração com APDC (n=3)	49
Tabela 8. Limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) para os elementos encontrados nas amostras de água, determinadas por EDXRF, após pré-concentração com APDC e 300 s de excitação/detecção	49
Tabela 9. Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de sedimento em suspensão, determinadas por EDXRF	54

Tabela 10. Limites de detecção ($\mu\text{g g}^{-1}$) para os elementos encontrados nas amostras de sedimento em suspensão, determinadas por EDXRF em 300s de excitação/detecção	54
Tabela 11. Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Pb obtida para a amostra certificada de água SRM1640 produzida pelo NIST, determinada por TXRF (n=3)	57
Tabela 12. Recuperação para Pb na solução-padrão SM	57
Tabela 13. Teste de Recuperação para Pb nas amostras de água, determinadas por TXRF (n=3)	58
Tabela 14. Concentração e desvio padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Pb encontrado nas amostras de água, determinadas por TXRF (n=3)	60
Tabela 15. Limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) para Pb encontrado nas amostras de água, determinadas por TXRF, em 200 s de excitação/ detecção	60
Tabela 16. Sensibilidade elementar ($\text{cps } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$) por TXRF para os elementos que compõem a solução-padrão PM, analisados por raios X $K\alpha$ (Ti ao Br) e $L\alpha$ (Ag ao Pb)	62
Tabela 17. Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos contidos na amostra certificada de água SRM1640/NIST, determinada por TXRF (n=3)	63
Tabela 18. Concentração e desvio padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de água, determinadas por TXRF (n=3)	72
Tabela 19. Limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) para s elementos encontrados nas amostras de água, determinadas por TXRF em 200s de excitação/detecção	72
Tabela 20. Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Pb obtidas nas amostras certificadas de solo SRM2711 e de sedimento SRM1646a,	

produzidas pelo NIST, e analisadas por EDXRF na forma de pastilhas (n=3)	74
Tabela 21. Concentração e desvio padrão ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Pb encontrado nas amostras de sedimento de fundo, determinadas por EDXRF, na forma de pastilha (n=3). Para comparação são dados os limites TEL e PEL	76
Tabela 22. Limites de detecção ($\mu\text{g g}^{-1}$) para Pb encontrado nas amostras de sedimento de fundo, determinadas por EDXRF, na forma de pastilha em 500 s de excitação/detecção	76
Tabela 23. Fatores de absorção para os elementos encontrados nas amostras de sedimento de fundo, obtidos com o auxílio do programa AXIL	78
Tabela 24. Concentrações e desvio padrão ($\mu\text{g g}^{-1}$) para os elementos encontrados nas amostras de sedimento de fundo, determinadas por EDXRF, na forma de pastilhas (n=3). Para comparação são dados os limites TEL e PEL	79
Tabela 25. Limites de detecção ($\mu\text{g g}^{-1}$) para os elementos encontrados nas amostras de sedimento de fundo, determinadas por EDXRF, na forma de pastilhas em 500 s de excitação/detecção	79
Tabela 26. Resultados obtidos para as concentrações e desvio padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Pb nas amostras de água pré-concentradas com APDC (EDXRF) e sem preparo químico (TXRF)	82
Tabela 27. Resultados obtidos para os limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Pb nas amostras de água pré-concentradas com APDC (EDXRF) e sem preparo químico (TXRF)	83
Tabela 28. Resultados obtidos para as concentrações e desvio padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de água	

pré-concentradas com APDC (EDXRF) e sem preparo químico (TXRF)	84
Tabela 29. Resultados obtidos para os limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de água pré-concentradas com APDC (EDXRF) e sem preparo químico (TXRF)	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i> = Espectrometria de absorção atômica
AES	<i>Atomic Emission Spectrometry</i> = Espectrometria de emissão atômica
APDC	<i>ammonium pyrrolidinedithiocarbamate</i> = pirrolidina ditiocarbamato de amônio
AXIL	<i>Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting</i>
CONAMA	<i>Conselho Nacional do Meio Ambiente</i>
DDTC	<i>diethyldithiocarbamate</i>
EDXRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i>
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> = Espectrometria de absorção atômica com chama
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry</i> = Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> = Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
LNLS	<i>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron</i>
NADDTC	<i>sodium diethyldithiocarbamate</i>
NIST	<i>National Institute of Standards & Technology</i>
PEL	<i>Probable Effect Level</i>
SRM	<i>Standard Reference Material</i>
TEL	<i>Threshold Effect Level</i>
TXRF	<i>Total X-Ray Fluorescence</i>
WDXRF	<i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence</i>
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i>

Utilização de duas variantes da fluorescência de raios X (EDXRF e TXRF) na determinação de chumbo em águas e sedimentos

Autor: Liz Mary Bueno de Moraes

Orientador: Prof. Dr. Virgílio Franco do Nascimento Filho

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal a utilização de duas variantes da técnica analítica de fluorescência de raios X, dispersiva em energia - EDXRF e reflexão total TXRF, na determinação de Pb em amostras de águas superficiais e subterrâneas, e em sedimentos em suspensão e de fundo. Cinco amostras de cada matriz foram coletadas em uma área contaminada, nas proximidades da desativada fábrica de baterias Indústria Acumuladores Ajax Ltda., localizada no km 229 da rodovia Jaú-Ipaussu, em Bauru, SP. As variantes EDXRF com pré-concentração com APDC e medida direta por TXRF mostraram resultados satisfatórios na determinação de Pb em soluções-padrão e amostra certificada de água natural SRM1640, produzida pelo NIST, obtendo-se concentrações compatíveis com os valores esperados. A primeira técnica resultou em limite de detecção da ordem de $0,70 \mu\text{g L}^{-1}$, com tempo de análise de 300 s, melhor que a segunda técnica ($4,46 \mu\text{g L}^{-1}$), em 200 s. Estas duas variantes também foram utilizadas para outros elementos químicos, como o Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Br, onde a EDXRF mostrou também melhores limites de detecção para todos os elementos. Para Ni, Cu e Zn, importantes na indústria de baterias, foram encontrados os limites de $0,34 - 0,27$ e $0,24 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, enquanto que por TXRF foram encontrados os valores ao redor de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Na validação destas duas metodologias para análise de água, a EDXRF mostrou resultados mais próximos aos valores esperados, enquanto que por TXRF foram superestimados na maioria das vezes, com exceção para As, Se e Pb. Este erro foi devido a uma

interferência espectral ocasionada provavelmente pela presença dos elementos Ti ao Zn nos componentes metálicos do arranjo experimental, ausentes no suporte refletor de quartzo, colimador do detector ou solução do padrão interno. Sem a eliminação dessa interferência, os resultados obtidos por TXRF para estes elementos, com exceção para As, Se e Pb, só podem ser utilizados como qualitativos. Para análise de sedimentos em suspensão foi utilizada a técnica de EDXRF, assumindo a amostra como filme fino, atingindo limite de detecção da ordem de $2 \mu\text{g g}^{-1}$ para Pb, enquanto que para o Cu e Zn o limite de detecção foi da ordem de $5 \mu\text{g g}^{-1}$, em 300 s. Para sedimento de fundo foi utilizada a mesma técnica, mas admitindo a amostra como espessa, corrigindo-se o efeito matriz através do fator de absorção, validando-a pela análise de amostras certificadas de sedimento (SRM1646a/NIST) e solo (SRM2711/NIST). O limite de detecção para Pb ficou em torno de $2 \mu\text{g g}^{-1}$, e para outros elementos os limites foram de $3,07 \mu\text{g g}^{-1}$ para Ni, $2,12 \mu\text{g g}^{-1}$ para Cu e $1,50 \mu\text{g g}^{-1}$ para Zn, em 500 s. Com base nos valores máximos permitidos para Pb, estabelecidos pela Portaria 1469/00 e Resolução 20/1986 CONAMA, duas amostras de água mostraram-se contaminadas pelos resultados obtidos pela variante EDXRF, e quatro pelos resultados da TXRF. Para os outros elementos, apesar da interferência na TXRF, por esta técnica uma amostra de água ultrapassou o limite permissível para Cu e todas as cinco para Zn, e pela EDXRF uma amostra para Ni e Cu em água, e três para Zn. Na legislação brasileira não há limite máximo permitido para Pb e outros elementos em solos e sedimentos, e portanto foram adotados os limites TEL (*Threshold Effect Level*, nível limiar do efeito) e PEL (*Probable Effect Level*, nível provável do efeito), utilizados pela Agência Ambiental Canadense. As amostras de sedimento em suspensão mostraram concentrações de Pb menores que o limite de detecção, e das cinco amostras de sedimento de fundo, uma amostra apresentou valor acima do limite TEL, e outra, coletada num ponto bem ao lado da fábrica, acima do limite PEL. Para os outros elementos Ni, Cu e Zn, nenhuma das amostras de sedimento em suspensão ou de fundo não ultrapassaram os limites TEL.

Use of two variants of X-ray fluorescence (EDXRF and TXRF) in the determination of lead in waters and sediments

Author: Liz Mary Bueno de Moraes

Adviser: Prof. Dr. Virgílio Franco do Nascimento Filho

SUMARY

This study had as main objective the use of two variants of the analytical technique of X-ray fluorescence, energy dispersive - EDXRF and total reflection - TXRF, for the determination of Pb in superficial and underground water and in suspended and bottom sediment samples. Five samples of each matrix were collected in a contaminated area near the closed battery plant, Indústria de Acumuladores Ajax Ltd., located on km 229 of the Jaú-Ipaussu highway, near the city of Bauru in São Paulo State, Brazil. The two variants – EDXRF with preconcentration with APDC and TXRF direct measurement – had shown satisfactory results in the determination of Pb in standard solutions and certified natural water sample SRM1640/NIST, obtaining compatible concentrations with the expected values. The first technique resulted in a $0.70 \mu\text{g L}^{-1}$ limit of detection, with 300 s analysis time, and the second one $4.46 \mu\text{g L}^{-1}$ in 200 s. These two variants were also used for other chemical elements, such as Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Br. EDXRF also showed better limits of detection for all the elements. For Ni, Cu and Zn, important in the industry of batteries, the limits of 0.34, 0.27 and $0.24 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively, were found, while with TXRF the values of around $1 \mu\text{g L}^{-1}$ were achieved. In the validation of these two methodologies for water analysis, the EDXRF showed results nearer to the expected values, while with TXRF the results were overestimated most of the times, with the exceptions of As, Se and Pb. This error was due to a spectral interference caused probably by the presence of the elements Ti to Zn in the metallic parts of the experimental arrangement, absent in

the quartz reflecting support, detector collimator or internal standard solution. Without the elimination of this interference, the results for TXRF for these elements, with the exceptions of As, Se and Pb, can only be used as qualitative results. For analysis of suspended sediments, the EDXRF technique was used, assuming the sample as thin film, the limit of detection of around $2 \mu\text{g g}^{-1}$ for Pb was reached, while that for Cu and Zn was around $5 \mu\text{g g}^{-1}$, in 300 s. For bottom sediments the same technique was used, but admitting the sample as thick, the matrix effect through the absorption factor was corrected, validating it for the analysis of certified samples of sediment (SRM1646a/NIST) and soil (SRM2711/NIST). The limit of detection for Pb was around $2 \mu\text{g g}^{-1}$ and for other elements the limits were 3.07, 2.12 and $1.50 \mu\text{g g}^{-1}$ for Ni, Cu and Zn, respectively, in 500 s. On the basis of the Brazilian allowed maximum values for Pb, established by Decree 1469/00 and Resolution 20/1986 CONAMA, two water samples were shown to be contaminated by the results gotten with variant EDXRF, and four by the results of TXRF. For the other elements from the TXRF results (despite the interference) one water sample exceeded the permissible limit for Cu and all the five for Zn, and for the EDXRF results one sample for Ni and Cu and three for Zn. In the Brazilian legislation there is no maximum limit allowed for Pb and other elements in soils and sediments; therefore, TEL (Threshold Effect Level) and PEL (Probable Effect Level) limits from the Canadian Environment Agency were adopted. The suspended sediment samples showed Pb concentrations lesser than the limit of detection. From the five bottom sediment samples, one sample presented a value above the TEL limit, and another one, collected in a point very close to the plant, above the PEL limit. For the other elements, Ni, Cu and Zn, none of the suspended or bottom sediment samples exceeded the TEL limits.

1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVO

O chumbo é um poluente ambiental extremamente tóxico de fácil absorção, sendo conhecido os seus efeitos perniciosos desde o começo da era cristã. A exposição aguda ou crônica pode causar desordens metabólicas e neuropsicológicas. Os sintomas neurológicos clássicos da exposição a esse elemento são a encefalopatia em crianças e a neurotoxicidade periférica em adultos e, além disso, interfere na produção de hemoglobina, resultando em anemia (Turner, 1990).

Também causa dano irreversível aos néfrons, levando a uma redução gradual na eficiência da excreção do ácido úrico. Constata-se igualmente, correlação entre altos níveis de chumbo durante a gravidez e maior frequência de natimortos e abortos, podendo o transporte transplacentário deste elemento comprometer o sistema nervoso central do feto.

Também são associados altos níveis de chumbo na corrente sangüínea dos pais com a má formação congênita em crianças, pois os níveis costumeiramente encontrados em alguns locais de trabalho podem ser prejudiciais à espermatogênese. Há ainda evidências limitadas de que possa ser carcinogênico em seres humanos, sendo cânceres de rins os mais estreitamente associados à sua exposição.

De um modo geral, os compostos deste elemento são nocivos

para os animais. O efeito da absorção do elemento nas plantas não parece grave, mas estas o acumulam, o qual será posteriormente absorvido pelos animais em caso de ingestão. Não há muitas referências no caso de contaminação de águas, sendo mais estudadas as contaminações em alimentos e plantas.

As fontes naturais de emissão para a atmosfera constituem-se basicamente na erosão do solo e emissões vulcânicas. As concentrações de chumbo no ar dependem dos locais considerados, ocorrendo menores concentrações em regiões rurais remotas e maiores nos arredores de minas de chumbo e em grandes centros metropolitanos.

A emissão antropogênica é muito maior em relação às emissões naturais. Uma das primeiras fontes antropogênicas foi a descoberta do beneficiamento de minérios de chumbo-prata. Porém, esse tipo de emissão se intensificou com a cunhagem da prata a cerca de 2.500 anos, durante o Império Romano.

Houve uma época em que a combustão da gasolina também contribuiu para as emissões antropogênicas, quando se utilizava o chumbo tetraetila na forma de aditivo. Hoje há outras fontes emissoras, onde os destaques são as indústrias recicladoras de baterias e fundições.

Este trabalho teve como objetivo principal a utilização da fluorescência de raios X (XRF) na determinação quantitativa de Pb dissolvido em amostras de águas superficiais e subterrâneas, e em sedimentos em suspensão e de fundo do córrego Vargem Limpa e do rio Bauru, nas proximidades da desativada Indústria Acumuladores Ajax Limitada, localizada no km 229 da Rodovia Jaú-Ipaussu, no município de Bauru, SP.

Para tanto, na análise das amostras foram utilizadas duas variantes da fluorescência de raios X denominadas por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF), sendo realizadas em duas instituições: (1) no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), em Piracicaba, SP, e (2) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, SP.

Esse trabalho posteriormente servirá de base para um outro mais detalhamento da região, com maior número de amostras de águas naturais, sedimentos em suspensão e de fundo, e também amostras de material particulado em suspensão (aerossol), incluindo ainda estudo de disponibilidade e fracionamento isotópico.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fluorescência de raios X (XRF – *X-Ray Fluorescence*) fundamenta-se na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da matriz, quando devidamente excitada. Até 1966 a XRF era realizada unicamente na sua variante fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF – *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*), utilizando-se espectrômetros baseados na lei de Bragg, os quais necessitam de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector.

Com o desenvolvimento do detector semicondutor de Si(Li) na década de 1960, capaz de discriminar diretamente raios X de energias próximas, foi possível o surgimento de outra variante, denominada fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF – *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*).

Esta variante EDXRF, apesar de ter em geral menor sensibilidade analítica e maior interferência espectral, tem a vantagem do custo bastante reduzido e tem sido utilizada para uma série de aplicações em amostras sólidas (Zucchi & Nascimento Filho, 1995). Com o recente desenvolvimento nos últimos dez anos de outros detectores semicondutores, capazes de trabalhar à temperatura ambiente, esta variante tem possibilitado outras aplicações, inclusive análise *in situ* (Argyaki et al., 1997; Bernick et al., 1995).

A técnica de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF – *Total Reflection X-Ray Fluorescence*) é uma variante da EDXRF, e foi introduzida por Yoneda & Horiuchi (1971). O princípio físico e aplicações foram desenvolvidos por Aiginger & Wobrauscheck (1974) e os primeiros trabalhos datam da década de 1980.

Essa técnica vem sendo bastante desenvolvida nos últimos anos e tem sido aplicada principalmente para a análise de elementos-traço (na faixa de ppb), diretamente em amostras líquidas (da ordem de microlitros), sem a necessidade de pré-concentração (Almeida, 2001; Cunha e Silva et al., 2002; Prange et al., 1993).

Em relação à determinação química dos elementos: ferro, manganês e zinco, a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), apresenta-se satisfatória em alguns extratos; porém, quando se trata de cromo, cobre, níquel e chumbo a técnica se mostra insuficiente quanto à sensibilidade (Davidson et al., 1994). Os métodos espectrofotométricos comumente utilizados para o chumbo empregam reagentes tradicionais (Jin et al., 1987; Depena et al., 1995), entretanto, o seu emprego em análises em larga escala pode ser limitado devido a dificuldades operacionais (Sartini, 1995).

Para este tipo de estudo, envolvendo matrizes líquidas e sólidas, a técnica analítica de fluorescência de raios X tem um grande potencial de aplicação. Por ser não destrutiva e instrumental, e ainda por permitir a análise de vários elementos simultaneamente, de modo rápido e a baixo custo, tem sido utilizada onde há necessidade de correlação entre os elementos essenciais e tóxicos. Assim, ela tem sido empregada para a avaliação qualitativa e quantitativa da composição química em vários tipos de matrizes, de interesse industrial, biológico, agropecuário, agroindustrial, geológico e ambiental (Nascimento Filho, 1999).

Normalmente, a XRF é utilizada para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou seqüencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de digestão química da amostra, e conseqüentemente a destruição da amostra, como na maioria dos equipamentos convencionais de análises químicas. Pelo fato de não necessitar de digestão prévia, apresenta alta velocidade analítica. Deve ser lembrado que os instrumentos convencionais têm leitura rápida, mas necessitam de um tempo longo na digestão de amostras sólidas.

Em análises quantitativas a EDXRF tem a desvantagem de requerer métodos teóricos e experimentais para correção do efeito matriz, como absorção e/ou reforço dos raios X característicos, sendo este efeito devido às interações dos elementos componentes da amostra (Tertian & Claisse, 1982).

Este efeito de matriz não ocorre na TXRF, pois são utilizadas massas muito pequenas das amostras depositadas em um suporte, de modo a formar um filme fino. Dessa forma, não há necessidade de correção para o efeito matriz, podendo-se utilizar nas análises quantitativas uma regressão linear simples entre a intensidade dos raios X e a concentração do elemento presente nas amostras.

Para a análise de amostras sólidas, a TXRF deve ser precedida de digestão química e diluição apropriada, como a utilizada em fotometria de chama, espectrofotometria, absorção/emissão atômica (AAS e AES) e suas variantes (ICP-OES, ICP-MS). Apesar do tempo gasto nesta digestão, apresenta a vantagem de necessitar diminutas quantidades da amostra, da ordem de miligramas (Ayala et al., 1991), e de ser multielementar e simultânea.

Queralt et al. (2003) trabalharam com amostras de águas de córregos e vegetação em torno de áreas de minas de Pb-Zn abandonadas. As

amostras não sofreram digestão química, sendo analisadas diretamente por TXRF e EDXRF, respectivamente. Para tanto, obtiveram o valor de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ como limite de detecção para o Pb por TXRF em amostras de água.

2.1 – Pré-concentração

Para amostras líquidas pode-se recorrer a uma pré-concentração, empregando-se troca iônica, precipitação, quelação, etc., transformando-a em amostra sólida. Apesar de os instrumentos convencionais utilizarem amostras líquidas diretamente, a XRF ainda com o procedimento de pré-concentração se apresenta interessante, pois é uma técnica multielementar e simultânea (Eksperiandova, 2002).

Ellis et al. (1982a, b) utilizaram o procedimento de pré-concentração com ADPC para os elementos Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Hg, Tl e Pb em quantidades traços em amostras de água. Todos os elementos considerados, com exceção do Cr (III), Mn (II) e Tl (I) foram recuperados. Cr (III) é na maior parte inerte por conta da estabilidade da espécie $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ enquanto complexos de Mn(II) são particularmente instáveis e complexos de Tl(I) são solúveis. As sensibilidades por EDXRF são boas para todos os elementos, exceto para Sb (III), devido à baixa excitação da linha de emissão $L\alpha$, rendendo valores de limite de detecção de aproximadamente $0,3 \mu\text{g}$ (3 ppb) e desvio padrão relativo com valores menores ou iguais a 5%. O Pb não sofreu interferências espectrais desses elementos, nem da salinidade e da alta concentração dos íons Ca^{2+} da solução (Van Grieken, 1982).

Ulrich & Hopke (1977) comparando diversos métodos de pré-concentração em XRF, concluíram que APDC a pH 4 era o melhor agente precipitante não específico, superior ao DDTC para Zn e Pb. Encontraram

recuperações adequadas para Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Pb, Hg, Cd, Ti, Cr, Th e Tl, independente do nível de concentração do íon alcalino.

Elder et al. (1975) obteve precipitados em pH 2 com uma solução recém preparada de APDC em recuperações quantitativas para o Cu, Hg e Pb, embora não para Fe e Zn, mas notaram uma forte depressão nas recuperações do zinco em água natural.

Pradzynski et al. (1976) usaram APDC e um carregador de Fe^{3+} e reportaram limites de detecção de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para V, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Se, Hg e Pb, mas não verificaram a influência de íons majoritários e material húmico.

Há outros quelantes que também podem ser empregados para pré-concentração. Lau & Ho (1993) utilizaram o quelante polimérico piperazina-1,4-bis (ditiocarbamato). Elementos como Fe, Co, Ni, Cu, Zn Hg e Pb foram quantificados a partir de amostras de água, na faixa de pH 6-7. Os limites de detecção foram da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e os testes de recuperação entre 97 e 105%.

Em um estudo, Holynska et al. (1996) combinaram dois agentes quelantes, NaDDTC e APDC, na proporção de 1:1, e um solvente orgânico (MIBK – metil isobutil cetona) para posterior extração e análise por TXRF. Foram usadas amostras de água duas vezes destilada (branco), amostras de água mineral e de torneira. Os limites de detecção para Pb foram de $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ e os testes de recuperação ficaram na faixa de 99,25%.

Para Alvarez et al. (2000) o melhor agente precipitador (quelante) foi o APDC em pH 4, o qual mostra respostas adequadas para vários metais, incluindo o chumbo, em amostras de águas de chuva. Foram feitos estudos da influência do pH, da estabilidade e da concentração do agente quelante. As

soluções de APDC se mostraram estáveis dentro de um intervalo de tempo de até 96 h após a preparação. A acidez da água foi analisada em pH na faixa de 3 a 7, garantindo uma precipitação quantitativa. A precipitação com APDC mostrou ser um método relativamente simples e comprovado para atingir um fator de concentração de até 1000, que pode ser usado em EDXRF com um limite de detecção da ordem de $1\mu\text{g L}^{-1}$.

Simabuco et al. (1998) coletaram amostras de água de três cidades e as submeteram a pré-concentração com APDC, obtendo limites de detecção de $8\mu\text{g L}^{-1}$ para os elementos Fe, Cu, Zn e Pb (Kump et al., 1997).

Almeida et al. (2002) usaram uma matriz diferente, no caso álcool, e realizaram a pré-concentração, obtendo boa resposta para os elementos Fe, Cu e Zn, com limites de detecção na faixa de ng L^{-1} . As concentrações desses elementos se encontram nessa faixa, para amostras analisadas de aguardentes de cana.

Também se pode utilizar um feixe branco de radiação síncrotron (sem filtro) para excitação das amostras no modo de energia dispersiva. Simabuco et al. (1998) analisaram amostras de água de rios, pré-concentradas com uma solução 1% de APDC. A suspensão foi filtrada em membrana de celulose de $0,45\mu\text{m}$ de porosidade, secas e analisadas. O limite de detecção para Pb encontrado foi de $8,08\mu\text{g L}^{-1}$.

3 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 – Fluorescência de raios X

A análise por fluorescência de raios X é um método qualitativo baseado na medida das intensidades (números de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada (Bertin, 1975; Nascimento Filho, 1999). Os raios X emitidos por tubo de raios X, ou raios X ou gama por uma fonte radioativa, podem ser utilizados na excitação dos elementos, os quais, por sua vez, emitirão linhas espectrais com energias características e cujas intensidades estão relacionadas com a sua concentração na amostra.

Quando um átomo de um elemento presente em uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons dos níveis internos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios X, de energia característica, podendo ser utilizado para a identificação do elemento emissor (Lederer et al., 1967).

Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste em três fases: (1) excitação dos elementos que constituem a amostra;

(2) dispersão dos raios X característicos emitidos e (3) detecção e medida desses raios X.

3.1.1 – Excitação dos elementos

Para provocar a emissão dos raios X característicos pelos elementos que constituem a amostra, a excitação pode ser feita de vários modos: (1) por partículas carregadas aceleradas, como elétrons, prótons ou íons; (2) por raios X e gama, partículas alfa e beta, emitidos por radionuclídeos; e (3) por raios X gerados em tubos. Deste modo, as máquinas geradoras de raios X têm sido as mais utilizadas, mas em análises de amostras com altos teores têm-se empregado fontes radioativas. Dependendo da energia da radiação X ou gama emitida pelo radionuclídeo utilizado, pode-se enfocar uma faixa ou outra de elementos de interesse.

Dentre os radionuclídeos utilizados como fontes de excitação, os mais interessantes do ponto de vista experimental, têm sido aqueles que se desintegram por captura eletrônica, com conseqüente emissão de raios X, como o ^{55}Fe (meia-vida física de 2,7 anos; emissor de raios X Mn- $K\alpha$, de 5,9 keV) e ^{109}Cd (1,27 anos; raios X Ag- $K\alpha$, 22,2 keV), e por emissão de partícula alfa, como o ^{238}Pu (86,4 anos; raios X U-L, de 13,6 e 17,2 keV) e ^{241}Am (428 anos; raios X Np-L, de 13,9 e 17,7 keV, e ainda os raios gama de 59,5 keV).

O tubo de raios-X é a fonte mais utilizada para geração de energia necessária para excitação, sendo o do tipo Coolidge (Ohlweiler, 1981). Um tubo altamente evacuado contendo um cátodo em forma de filamento de tungstênio (W) e um ânodo maciço (alvo) de molibdênio (Mo). Circuitos distintos servem para aquecer o filamento e acelerar os elétrons emitidos pelo cátodo em direção ao alvo. Sob impacto contra o alvo, os elétrons são levados à condição de

repouso, transferindo sua energia cinética aos átomos do alvo de molibdênio (material anódico). O resultado é a emissão de raios X na forma de um espectro contínuo. Nem toda a energia elétrica se converte em energia radiante, o restante perde-se na forma de calor, por isso a necessidade de refrigerar o tubo.

Como já mencionado, para haver a produção de raios X característicos há necessidade de se retirar elétrons localizados nos níveis mais internos dos átomos, por exemplo, camada K, e para isto a energia mínima para excitação deve ser superior à energia de ligação do elétron nesta camada, denominada energia de ligação eletrônica. Após ocorrer a ionização, um elétron mais externo tende a ocupar a vacância, havendo desse modo a emissão de raios X de energia característica, cujo valor depende da diferença da energia de ligação do elétron nos dois níveis eletrônicos.

3.1.2 – Dispersão dos raios X

Os métodos de dispersão usados na maioria dos espectrômetros de raios X podem ser classificados em duas categorias: dispersão por comprimento de onda (WDXRF) e dispersão por energia (EDXRF), também chamada de não-dispersivo.

Na WDXRF há necessidade de um instrumento específico, onde os raios X característicos são selecionados por um cristal, de acordo com seus comprimentos de onda, obedecendo à lei de Bragg da difração.

No caso da EDXRF, os raios X são selecionados através de pulsos eletrônicos produzidos em um detector apropriado, sendo as amplitudes destes pulsos diretamente proporcionais às energias dos raios X.

3.1.3 – Detecção e medida dos raios X

Os detectores mais utilizados na WDXRF são os proporcionais a gás e os cintiladores sólidos de NaI(Tl), denominados de baixa resolução (note-se que neste caso a separação dos raios X é feita pelo cristal difrator), e na EDXRF, os semicondutores de Si(Li), Ge(Li) e Ge hiperpuro, denominados de alta resolução, pois têm a habilidade de separar diretamente os raios X característicos (Figura 1).

Na EDXRF, o detector semiconductor de Si(Li) é empregado na detecção de raios X de energia entre 1 a 25 keV, ou seja, raios X K (transição camada L $\rightarrow$ K) emitidos pelos elementos de número atômico na faixa de 11 (Na) a 50 (Sn) e raios X L (transição M $\rightarrow$ L) dos elementos pesados, na faixa de 31 (Ga) a 92 (U). Para os raios X K de alta energia, emitidos pelos elementos de número atômico alto ($Z > 50$), são mais aconselhados o uso dos detectores de Ge(Li) e Ge hiperpuro, devido à sua maior eficiência de detecção nesta região.

Figura 1. Resolução de alguns detectores para os raios X característicos emitidos pela prata.

3.2 – Equação fundamental da fluorescência de raios X

Para excitações com radiações eletromagnéticas, como as realizadas com tubos de raios X e fontes radioativas, há uma relação simples entre a intensidade de uma linha característica ($K\alpha$ ou $L\alpha$) e a concentração do analito, como será visto a seguir.

Assumindo que a amostra seja homogênea, com espessura uniforme D e desprezando os efeitos de reforço, a equação que descreve a intensidade da linha $K\alpha$ do analito de interesse produzida numa camada dx a uma profundidade x (Figura 2) pode ser escrita como produto de três probabilidades (Nascimento Filho, 1999): (1) a probabilidade da absorção do feixe de radiação eletromagnética primária ou de excitação pela amostra, atravessando a espessura $x/\sin\theta$; (2) a probabilidade de excitação e posterior emissão do raio X $K\alpha$ do analito presente na camada dx ; e (3) a probabilidade de absorção do raio X característico $K\alpha$ ao atravessar a espessura $x/\sin\theta$, ser detectado.

Figura 2. Representação esquemática da geometria de excitação para feixe de radiação eletromagnética em fluorescência de raios X.

A probabilidade P_1 de absorção do raio X primário pela amostra, atravessando a espessura $x/\text{sen}\theta_0$ pode ser expressa através da equação 1:

$$P_1 = e^{-\mu_0 \cdot \rho_0 \cdot x / \text{sen} \theta_0} \quad (1)$$

onde:

μ_0 = coeficiente de absorção de massa da matriz ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$) na energia dos fótons incidentes;

ρ_0 = densidade da matriz (g cm^{-3}); e

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

O valor de μ_0 pode ser calculado como a somatória dos produtos dos coeficientes de absorção de massa pela fração em massa de todos os elementos presentes na amostra.

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

$$P_2 = \tau \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot w.f. \cdot \rho \cdot dx \quad (2)$$

onde:

τ = coeficiente de absorção de massa para efeito fotoelétrico do analito ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$) na energia de excitação;

j = razão de salto (*jump ratio*) $K \rightarrow L$;

w = rendimento da fluorescência da camada K;

f = fração de fótons K emitidos como raios $K\alpha$ característicos do analito; e

ρ = “densidade” (g cm^{-3}) ou concentração do analito em base de volume na camada dx .

O coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico exatamente na energia do corte de absorção (Figura 3), tem dois valores: um superior, que indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas K, L, M, etc., e um inferior, que indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas, com exceção da camada K (ou seja, camadas L, M, etc.).

Figura 3. Dependência do coeficiente de absorção de massa em função da energia, para os elementos Ca, Cu e U.

Desse modo, a razão entre os valores, superior e inferior, denominada de razão de salto ou *jump ratio*, indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas em relação à probabilidade das camadas L, M, etc. Por outro lado, o termo $(1-1/j)$ representa probabilidade de se ionizar a camada K em relação a todas as camadas K, L, M, etc., e assim, o termo $\tau \cdot (1-1/j)$ representa o número de ionizações ocorridas na camada K (Figura 4).

Figura 4: Valores da razão de salto (*jump ratio*) em função do número atômico

Os parâmetros fundamentais τ , $(1-1/j)$, w e f da equação 2 são descritos conceitualmente como:

τ = coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico do analito ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$) na energia de excitação, ou seja, probabilidade de retirar elétron de todas as camadas (K, L, M, etc.);

j = razão de salto (*jump ratio*) do analito para a camada K,

$1-1/j$ = probabilidade de retirar elétrons da camada K;

w = rendimento de fluorescência para a camada K, ou seja, probabilidade de haver emissão de raio X característico K em relação às vacâncias da camada K;

f = intensidade de emissão, ou seja, probabilidade de haver emissão do raio X característico $K\alpha$ em relação aos raios X característicos K (em outras palavras, $K\alpha + K\beta$).

Esses parâmetros, para um dado analito, dependem unicamente da energia de excitação e podem ser agrupados em um único termo K , denominado de constante dos parâmetros fundamentais, e a assim a equação 2 pode ser reescrita como:

$$P_2 = K \cdot \rho \cdot dx \quad (3)$$

A constante dos parâmetros fundamentais K corresponde ao termo:

$$K = \tau \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot w \cdot f \quad (4)$$

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

$$P_3 = e^{-\mu \cdot \rho_0 \cdot x / \sin\theta} \cdot \varepsilon \quad (5)$$

onde:

μ = coeficiente de absorção de massa da matriz ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$);

ε = eficiência do detector na energia dos fótons característicos, e

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

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

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

$$dI = G \cdot e^{-\mu_0 \cdot \rho_0 \cdot x / \sin \theta_0} \cdot \tau \cdot w \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot f \cdot \rho \cdot dx \cdot e^{-\mu \cdot \rho_0 \cdot x / \sin \theta} \cdot \varepsilon \quad (6)$$

onde:

G = fator de geometria.

Sendo G é uma constante de proporcionalidade e depende da geometria do sistema de excitação-detecção, da corrente do tubo ou da atividade da fonte, etc., contudo, não depende do próprio analito.

A equação 6 pode ser descrita como:

$$dI = G \cdot e^{-(\mu_0/\sin\theta + \mu/\sin\theta_0) \cdot \rho_0 \cdot x} \cdot \tau \cdot w \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot f \cdot \rho_0 \cdot \varepsilon \cdot dx \quad (7)$$

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

$$\chi = \mu_0/\sin\theta_0 + \mu/\sin\theta \quad (8)$$

Pode-se reescrever a equação 7 na forma:

$$dI = G \cdot \varepsilon \cdot K \cdot e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot x} \cdot \rho \cdot dx \quad (9)$$

Integrando a equação acima sob a espessura total **D** da amostra, obtém-se a intensidade fluorescente **I** (contagens s⁻¹) para um dado analito:

$$I = G \cdot \varepsilon \cdot K \cdot \rho \cdot \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi \cdot \rho_0} \quad (10)$$

A razão ρ/ρ_0 representa a “densidade” do analito em relação à densidade da matriz e, portanto, é a própria concentração **C** do analito na amostra, ou seja, a concentração fracional do analito em base de massa (g analito/g matriz). Sendo assim:

$$I = G \cdot \varepsilon \cdot K \cdot C \cdot \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi} \quad (11)$$

Já, a sensibilidade do espectrômetro de raios X, representada por S , para o analito, pode ser descrita da seguinte maneira:

$$S = G \cdot \epsilon \cdot K \quad (12)$$

Desse modo pode-se redefinir a equação 11 assim:

$$I = S \cdot C \cdot \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi} \quad (13)$$

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

$$c = C \cdot \rho_o \cdot D \quad (14)$$

e, portanto, pode-se reescrever a equação 11 na forma:

$$I = S \cdot c \cdot \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi \cdot \rho_o \cdot D} \quad (15)$$

A razão apresentada na equação 15 é denominada de fator de absorção A para o analito:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi \cdot \rho_o \cdot D} \quad (16)$$

Assim, a equação 15 pode ser reescrita na forma:

$$I = S.c.A \quad (17)$$

Desta forma, a concentração dos analitos na amostras, em termos de densidade superficial c , está relacionada com a intensidade I dos raios X característicos $K\alpha$ ou $L\alpha$, com a sensibilidade elementar S , experimental ou teoricamente determinada, e o fator de absorção A .

3.2.1 – Amostras semi-espessa e espessa

No caso de amostras semi-espessa ou espessa, a radiação incidente e o raio X característico são absorvidos de modo considerável, e sendo assim, para se calcular a concentração do analito faz-se necessária a determinação teórica ou experimental do fator de absorção.

Os métodos experimentais propostos para isto são o denominado de “emissão/transmissão” ou “do irradiador” (Simabuco, 1993), e também o de “espalhamento coerente/incoerente”. Teoricamente também se pode calcular o fator de absorção através da equação 16, tendo os valores da densidade superficial da amostra c ($\rho_0 D$ - g matriz/cm² matriz) e do coeficiente de absorção de massa total χ (equação 8). Esse cálculo pode ser realizado com o auxílio de programas específicos, como por exemplo, o programa AXIL, onde os valores dos coeficientes de absorção de massa, em função da energia das radiações eletromagnéticas, etc., estão armazenados na memória do programa.

Figura 5. Representação esquemática da dependência entre as variáveis na equação fundamental de fluorescência de raios X para excitação de radiação eletromagnética.

3.2.2 – Amostra fina

Para amostras consideradas finas, ou filmes finos, o termo $\chi \cdot \rho_0 \cdot D$ na equação 16 tende a zero, ou seja, $\chi \cdot \rho_0 \cdot D \rightarrow 0$, e o termo $e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D} \rightarrow 1 - \chi \cdot \rho_0 \cdot D$, e nesta condição, o fator de absorção tem valor unitário, ou seja, $A = 1$, como mostra a equação 18.

$$I = S.c \quad (18)$$

3.3 – Fluorescência de raios X por reflexão total

Quando um feixe de radiação monocromática deslocando-se em um meio com índice de refração n_1 incide sobre uma superfície plana de outro meio com índice de refração n_2 , podem ocorrer dois fenômenos: (a) refração,

em que o feixe penetra no meio n_2 e sofre uma mudança de direção, e (b) reflexão total, onde o feixe é refletido na superfície do meio n_2 e o ângulo de incidência é igual ao ângulo de emergência.

Para que o fenômeno da reflexão total ocorra, o ângulo de incidência deve ser menor que um determinado ângulo, denominado ângulo crítico ϕ_{crit} . Por outro lado, se o ângulo de incidência for igual ao ângulo crítico, o feixe monocromático seguirá paralelo à superfície do meio n_2 (Figura 6).

Figura 6. Representação esquemática da refração e reflexão total de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo de incidência.

Esse ângulo crítico é definido pela lei de Snell (equação 19) sendo dependente da densidade eletrônica do material refletor e da energia do feixe monoenergético. Por exemplo, utilizando-se um refletor de quartzo e feixe monocromático $K\alpha$ do Mo, com energia de 17,44 keV, o ângulo crítico será de 6,4 minutos.

$$\phi_{crit} = \frac{99,1}{E} \sqrt{\frac{\rho_0 \cdot Z}{A}} \quad (19)$$

onde:

ϕ_{crit} = ângulo crítico (minuto);

E = energia do feixe incidente (keV);

ρ_0 = densidade do material refletor (g cm^{-3});

Z = número de elétrons em um átomo ou molécula componente do material refletor (elétrons mol^{-1});

A = átomo-grama ou molécula-grama do material refletor (g mol^{-1}).

Na técnica de TXRF, uma alíquota de 10 a 50 μL da amostra é pipetada e seca sobre um suporte refletor, formando um filme fino, e excitada na geometria de reflexão total. Deste modo, o feixe incidente será totalmente refletido não adentrando no suporte, e conseqüentemente, não produzirá espalhamento por efeitos Rayleigh e Compton, e também resultará em um baixo nível de *background*. Mesmo assim, os elementos componentes da amostra serão excitados pelo feixe incidente antes e depois de ser refletido.

Pode-se reduzir a distância entre a amostra e detector de 3 a 5 mm, enquanto na EDXRF essa distância é de 2 a 4 cm, aumentando assim a eficiência de detecção dos raios X característicos maximizando a razão *pico/background*.

3.3.1 – Análise quantitativa

Em TXRF o fator de absorção mostrado na equação 17 torna-se unitário ($A = 1$) devido à formação de um filme fino, e deste modo a concentração do analito pode ser correlacionada diretamente com a intensidade e à sensibilidade.

Mas há outros fatores, como flutuações no gerador de raios X, emissão de raio X pelo ânodo, erros operacionais (como pipetagem), erro de geometria, etc., que necessitam ser corrigidos e para isso se utiliza um elemento químico como padrão interno, por exemplo, o Ga, para corrigir essas instabilidades de sistema. Neste caso o elemento utilizado como padrão interno não pode fazer parte da amostra, ou deve ocorrer em concentrações baixíssimas.

Deste modo a equação 18 pode ser reescrita fazendo-se as correções das intensidades pela adição de um elemento químico (não componente da amostra em análise) como padrão interno (Nascimento Filho et al., 1999). Para o analito a equação 15 é descrita como:

$$I_i = S_i \cdot C_i \cdot A_i \quad (20)$$

onde $A_i = 1$, no caso de amostras finas, e assim a equação 20 pode ser reescrita:

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (21)$$

Para o padrão interno a equação 17 é descrita desta maneira:

$$I_p = S_p \cdot C_p \cdot A_p \quad (22)$$

onde $A_p = 1$, para o caso de amostras finas, e assim a equação 22 será:

$$I_p = S_p \cdot c_p \quad (23)$$

Realizando a razão entre as equações 21 e 23 obtem-se:

$$\frac{I_i}{I_p} = \frac{S_i}{S_p} \cdot \frac{c_i}{c_p} \quad (24)$$

onde:

I_i = intensidade do analito (cps);

I_p = intensidade dos raios X característicos do padrão interno (cps);

S_i = sensibilidade do analito (cps $\mu\text{g}^{-1} \text{cm}^2$);

S_p = sensibilidade do padrão interno (cps $\mu\text{g}^{-1} \text{cm}^2$);

c_i = densidade superficial do analito (g cm^{-2});

c_p = densidade superficial do padrão interno (g cm^{-2});

A razão entre a sensibilidade do analito S_i pela sensibilidade do padrão interno S_p , pode ser denominada de sensibilidade relativa S_i' , e, portanto:

$$\frac{I_i}{I_p} = \frac{c_i}{c_p} \cdot S_i' \quad (25)$$

A equação 24 representa a relação entre as intensidades e densidades superficiais do analito e do padrão interno.

Faz-se necessária a conversão das densidades superficiais em concentrações. Quando se toma uma alíquota λ (microlitros ou cm^3) de uma

solução com concentração do analito C_i (g analito/cm³ de solução), tem-se que a massa m_i (g) do analito é dada por:

$$m_i = C_i \cdot \lambda \quad (26)$$

A densidade superficial do analito é dada pela razão entre a concentração C (g analito) pela área do “spot” A (cm²) após secar a alíquota λ (cm³) sobre o refletor de quartzo, e, portanto tem-se para o analito:

$$c_i = \frac{C_i}{A} \quad (27)$$

e para o padrão interno:

$$c_p = \frac{C_p}{A} \quad (28)$$

onde:

C_i = concentração do analito (g cm⁻³ de solução);

C_p = concentração do padrão interno (g cm⁻³ de solução);

A = área do “spot” (cm²).

Substituindo c_i e c_p na equação 25, temos:

$$\frac{I_i}{I_p} = \frac{C_i}{C_p} \cdot S_i' \quad (29)$$

e rearranjando a equação 29, pode-se escrever:

$$\frac{I_i}{(I_p/C_p)} = C_i \cdot S_i' \quad (30)$$

Fazendo-se R_i o primeiro termo da equação 30:

$$R_i = \frac{I_i}{(I_p/C_p)} \quad (31)$$

e substituindo a equação 31 na 30, tem-se:

$$R_i = S_i' \cdot C_i \quad (32)$$

onde:

R_i = intensidade relativa (g cm^{-3}) dos raios X característicos do analito;

C_i = concentração do analito (g cm^{-3});

S_i' = sensibilidade relativa do analito (adimensional);

3.4 – Limite de detecção

3.4.1 – Amostra fina por EDXRF

Conforme descrito em detalhes por Curie (1968), o limite de detecção em fluorescência de raios X em amostras finas, é pode ser calculado através da equação:

$$LD = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{I_{i(BG)}}{t}} \quad (33)$$

onde:

LD = limite de detecção para o analito (g cm^{-2});

$I_{i(BG)}$ = intensidade (cps) do *background* sob o pico do analito;

S = sensibilidade do analito ($\text{cps g}^{-1} \text{ cm}^2$);

t = tempo de excitação/detecção (s).

3.4.2 – Amostras semi-espessa e espessa por EDXRF

No caso de amostras semi-espessas e espessas deve ser levado em consideração o fator de absorção. Assim, o limite de detecção pode ser dado pela equação:

$$LD = \frac{3}{S A} \sqrt{\frac{I_{i(BG)}}{t}} \quad (34)$$

onde:

LD = limite de detecção para o analito (g cm^{-2});

$I_{i(BG)}$ = intensidade (cps) do *background* sob o pico do analito;

S = sensibilidade do analito ($\text{cps g}^{-1} \text{ cm}^2$);

A = fator de absorção (adimensional);

t = tempo de excitação/detecção (s).

3.4.3 – Amostra líquida por TXRF

Na TXRF para se calcular o limite de detecção, utiliza-se a mesma fórmula para amostras finas (equação 33), porém, deve ser levado em consideração o padrão interno, como descrito por Nascimento Filho et al. (1999).

$$LD = 3 \frac{C_{Ga}}{I_{Ga} S'_i} \sqrt{\frac{I_{i(BG)}}{t}} \quad (35)$$

onde:

LD = limite de detecção para o analito (g cm⁻³);

I_{i(BG)} = intensidade (cps) do *background* sob o pico do analito;

S'_i = sensibilidade relativa do analito (adimensional);

C_{Ga} = concentração do padrão interno Ga (g cm⁻³);

I_{Ga} = intensidade dos raios X característicos do padrão interno Ga (cps);

t = tempo de excitação/detecção (s).

4 – EXPERIMENTAL

4.1 – Coleta e preparo das amostras

4.1.1 – Água

Foram coletadas amostras de águas superficiais e subterrâneas em três pontos do córrego Vargem Limpa, um ponto no rio Bauru e um ponto em um poço artesiano de uma propriedade em frente à indústria Acumuladores Ajax Ltda, conforme pode ser visto na Figura 7. Como controle foi utilizada amostra de água deionizada.

Figura 7: Esquema do local de amostragem e os pontos de coleta.

As amostras foram codificadas da seguinte maneira:

- **PSP** = **P**onto sobre a ponte na rodovia **SP** 225 – córrego Vargem Limpa
- **POÇO** = **Poço** Artesiano de sítio Estrela Guia
- **PDR** = **P**onto no **d**reno do sítio Estrela Guia
- **PCC** = **P**onto no antigo **C**ountry **C**lub
- **PAB** = **P**onto no porto de areia do Alemão no rio **B**auru

As amostras coletadas foram acondicionadas em garrafas plásticas, com capacidade para 1 litro, acidificadas com 1 mL HNO₃ (destilado abaixo do ponto de ebulição em destilador de quartzo) para preservar as condições de coleta e evitar proliferação de fungos. As garrafas foram armazenadas em *freezer*.

Posteriormente, foram filtradas em membranas de éster de celulose, de 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro, fabricados pela Millipore, para a retenção de sedimentos em suspensão.

4.1.2 – Sedimento em suspensão

As amostras dos sedimentos em suspensão foram obtidas através da filtragem das amostras de água e ficaram retidas em filtros de éster de celulose, de 45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro, fabricados pela Millipore. Os filtros foram secos em estufa à temperatura de 28 ± 3 °C e submetidos à análise direta por EDXRF, como amostras finas, considerando-se 15,205 cm² a área efetiva (local de deposição) no filtro. Essa técnica é a mesma utilizada para aerossol (material particulado em suspensão).

4.1.3 – Sedimento de fundo

Com o auxílio de uma draga, foi coletado sedimento de fundo do córrego Vargem Limpa em três pontos e do rio Bauru em um ponto próximo ao porto de areia (Figura 7). Depois de secas, peneiradas e moídas (granulometria 100 *mesh*), as amostras dos sedimentos de fundo foram analisadas diretamente por EDXRF, na forma de pastilhas de 31 mm de diâmetro, com massa total de 1,7 g, após homogeneização de 0,5 g de sedimento com 1,2 g de ácido bórico. As amostras certificadas SRM2711 e SRM1646a fabricadas pelo NIST (item 4.5) também passaram pelo mesmo processo de preparo e análise.

No preparo das pastilhas foi utilizado um agitador automático da marca Retsch, modelo MM2, para homogeneização da amostra (sedimento de fundo) com o ácido bórico, e posteriormente uma prensa automática até 35 toneladas da marca SPEX, modelo 3624B X-PRESS.

4.2 – Pré-concentração da água para EDXRF

Na pré-concentração foi utilizado o agente quelante não específico APDC. A 100 mL da amostra de água, que passou pela filtração para retenção do sedimento em suspensão, foi adicionado NaOH diluído para ajustar o pH ao valor 3; em seguida, foi adicionado 1 mL da solução de APDC 2% e agitou-se por 20 minutos. Após esta etapa deixou-se a solução em repouso por 10 minutos e em seguida foi agitada e filtrada em membranas de éster de celulose, de 0,45 μm de porosidade e 47 mm de diâmetro, fabricadas pela Millipore. Em seguida, o filtro foi seco em estufa à temperatura de 28 ± 3 °C (Almeida et al., 2002; Simabuco et al., 2000). As amostras foram feitas em triplicatas, utilizando-se a média entre elas para a quantificação do Pb.

Foram preparadas soluções multielementares padrão a partir de soluções monoelementares padrão produzidas pela Aldrich, para serem realizados os testes de recuperação. Estas foram submetidas aos mesmos tratamentos das amostras de água para pré-concentração.

No preparo da pré-concentração foram utilizados uma bomba de vácuo, um agitador magnético e um conjunto de funis Duran Schott com capacidade para 250 mL, resultando em filtros com 15,205 cm² de área efetiva.

4.3 – Preparação das amostras de água para TXRF

Para a análise por TXRF foram adicionadas alíquotas contendo o elemento Ga como padrão interno (proveniente da solução estoque Ga 10 mg L⁻¹) às amostras e soluções-padrão (item 3.3.1). Também foi utilizada para o teste de recuperação a solução estoque de Pb 10 mg L⁻¹. Abaixo está o esquema de preparo da amostra para um volume final de 1 mL em tubos Eppendorf:

- *amostras de água sem adição de Pb*: 50 µL padrão interno + 950 µL da amostra.
- *amostras de água com adição de Pb*: 50 µL padrão interno + 100 µL solução de Pb + 850 µL da amostra.
- *soluções-padrão*: 50 µL padrão interno + 950 µL da solução-padrão.
- *amostra certificada*: 50 µL padrão interno + 950 µL da amostra certificada.

Posteriormente foram pipetados 10 µL de amostra em suportes de quartzo (30 mm de diâmetro e 4,1 mm de espessura), secos em estufa à temperatura de 28 ± 3 °C e levados para análise por TXRF (Figura 8).

Figura 8. Suportes de quartzo contendo alíquotas das amostras, após secagem em estufa à temperatura de 28 ± 3 °C.

4.4 – Excitação e detecção

4.4.1 – Excitação e detecção em EDXRF

As medidas por EDXRF (filtros e pastilhas) foram realizadas no Laboratório de Instrumentação Nuclear do Centro de Energia Nuclear na Agricultura -CENA/USP.

O conjunto usado para a excitação foi composto de um tubo de raios X com 2 kW de potência máxima, com alvo de Mo e filtro de Zr, acoplado a um gerador de alta tensão, produzindo os raios X $K\alpha = 17,44$ keV. As condições de alta tensão e amperagem foram 25 kV e 10 mA. O tempo de excitação/detecção utilizado para os filtros (água pré-concentrada e sedimento em suspensão) foi de 300 s e para as pastilhas (sedimento de fundo) 500 s.

O sistema de detecção dos raios X foi composto por um espectrômetro baseado em um detector semicondutor de Si(Li), de alta resolução, com janela de Be de 12,7 μm de espessura e resolução de 165 eV a 5,89 keV, 80 mm² de área ativa e 3 mm de espessura (modelo SLP-10160-P), acoplado a um módulo amplificador (modelo 572) e placa multicanal (modelo ACE-4K-W3), fabricados pela EG&G Ortec, inserida em um microcomputador.

Figura 9. Foto do sistema excitação/detecção EDXRF do Laboratório de Instrumentação Nuclear, do CENA/USP, **destacando** o porta-amostra.

4.4.2 – Excitação e detecção em TXRF

A excitação das amostras (água nos suportes de quartzo) foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas/SP, nas seguintes condições operacionais: feixe branco com energia máxima de 25 keV, com altura de 0,2 mm e largura de 5 mm, filtro de Al no feixe, colimador de Ta no detector e tempo de excitação/detecção de 200 s. Na detecção foram utilizados um espectrômetro de raios X com detector semicondutor de Ge hiperpuro.

Figura 10. Foto do sistema de excitação/detecção por TXRF da linha de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas/SP, destacando o porta-amostra com o suporte de quartzo contendo a amostra seca na posição de irradiação.

Figura 11. Foto da imagem produzida pela câmara CCD do feixe de reflexão total na linha de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas/SP, utilizando o suporte de quartzo.

4.5 – Reagentes e soluções

O ácido HNO_3 utilizado foi o de grau *suprapur* para acidificar as amostras e preparar o banho para a descontaminação das vidrarias e recipientes de conserva das amostras.

A solução, para pré-concentração, de APDC 2% (m/v) foi preparada a partir do reagente *1-pyrrolidinecarbodithioic acid, ammonium salt* 97% (ácido 1-pirrolidinacarboditióico, sal de amônio 97%), produzido pela Aldrich.

Foram preparadas soluções de Pb nas concentrações de 0, 100, 500 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, a partir de uma solução estoque de Pb de 10 mg L^{-1} e esta foi obtida de uma solução-padrão produzida pela Aldrich. As soluções de Pb foram utilizadas na determinação da curva de calibração.

O padrão interno utilizado foi uma solução estoque de Ga preparado numa concentração de 10 mg L^{-1} a partir de uma solução-padrão produzida pela Aldrich.

As soluções-padrão, Solução Multielementar (SM) e Padrão Multielementar (PM) (Tabela 1), utilizadas para os testes de recuperação, foram preparadas a partir de soluções-padrão multielementares e monoelementares produzidas pela Aldrich. Todas as diluições foram preparadas com água deionizada do sistema deionizador de água MILLI-Q da Millipore.

Tabela 1. Concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos constituintes das soluções-padrão SM e PM.

Elementos	SM	PM
Ti	1000	-
V	-	1000
Cr	-	1000
Mn	-	1000
Fe	500	1000
Co	-	1000
Ni	1000	2000
Cu	-	1000
Zn	1000	2000
Ag	-	2000
Cd	-	2000
Ba	-	1000
Pb	1000	2000

4.6 – Amostras certificadas

Para a validação da metodologia de determinação de chumbo total em água pelas variantes da fluorescência de raios X, foi utilizada uma amostra certificada de água *SRM1640 Natural Water Standard Reference Material*, produzida pelo NIST. Para sedimento foram utilizados dois padrões de sedimento: *SRM1646a – Estuarine Sediment* e *SRM2711 – Montana Soil*, ambos produzidos pelo NIST.

Para a determinação das sensibilidades elementares foram utilizados padrões monoelementares de filme fino, produzidos pela MicroMatter/USA. As concentrações desses padrões estão expressas na Tabela 2.

Tabela 2. Concentrações ($\mu\text{g cm}^{-2}$) dos padrões monoelementares de filme fino fabricados pela MicroMatter.

Elementos-Padrão	Concentração
Cl	24,21
K	26,69
Ca	30,90
Sc	21,87
Ti	43,30
Mn	44,70
Fe	49,40
Cu	42,30
Zn	16,16
Te	31,54
Pb	48,30

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Análise de água por EDXRF com pré-concentração

5.1.1 – Curva de sensibilidade elemental

Utilizando os padrões monoelementares de filmes finos fabricados pela MicroMatter foi determinada a curva de sensibilidade elemental (equação 18), mostrada na Figura 12, para os raios X característicos $K\alpha$.

Figura 12. Sensibilidade elemental em função do número atômico para padrões de filme fino fabricados pela MicroMatter, para os raios X característicos $K\alpha$.

Através da equação de correlação entre o número atômico e a sensibilidade elementar obteve-se os valores das sensibilidades elementares para os analitos de interesse: Ti, Mn, Fe, Cu e Zn, Tabela 3, que foram utilizadas nos cálculos das concentrações dos analitos nas amostras a partir das intensidades dos raios X característicos obtidos.

Para os elementos Te e Pb, as sensibilidades elementares foram calculadas através dos valores das concentrações (Tabela 2) e as intensidades dos raios X característicos $L\alpha$ obtidos, utilizando a equação 18.

Tabela 3. Valores das sensibilidades elementares ($\text{cps } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^2$) para os raios X característicos $K\alpha$ obtidas através da curva de sensibilidade elementar e pontualmente para Te e Pb, através dos raios X característicos $L\alpha$.

Elementos	Sensibilidade Pontual	Sensibilidade Experimental
Ti	0,8383	0,8234
Cr	-	1,8232
Mn	2,3171	2,4830
Fe	3,2131	3,2494
Co	-	4,1224
Ni		5,1020
Cu	6,3025	6,1882
Zn	7,4242	7,3810
Br	-	14,9440
Te	0,1926	-
Pb	4,6427	-

5.1.2 – Teste de recuperação em soluções padrão

Objetivando analisar os efeitos do APDC na pré-concentração do Pb, foram preparadas soluções de concentrações 0, 10, 50, 100, 500 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Com a sensibilidade obtida para o Pb de $4,64 \text{ cps } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^2$ e as intensidades dos raios X característicos $L\alpha$ foi calculada a concentração, após a pré-concentração, e com isto a recuperação, conforme Tabela 4.

Nota-se que nas concentrações de 100 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ as recuperações foram satisfatórias da ordem de 85%. Mesmo estando abaixo do esperado, o teste de recuperação provou que é possível pré-concentrar o Pb quando forem tratadas amostras muito diluídas. Na concentração de 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ a recuperação foi total. Porém para concentrações entre 10 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ a recuperação ficou entre 45 e 63%.

Tabela 4. Recuperação na pré-concentração de Pb em filtros de éster de celulose Millipore (n=3).

Concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
10	45,00
50	63,00
100	85,42
500	87,40
1000	101,63

Foram também utilizadas as duas soluções-padrão (item 4.4), SM e PM, para reforçarem o teste de recuperação para Pb e também para outros

elementos contidos nestas soluções. A título de ilustração, na Figura 13 encontra-se o espectro de raios X proveniente da solução padrão SM, após pré-concentração com APDC, analisada por EDXRF, podendo-se visualizar os picos dos raios X característicos K dos elementos Ti, Fe, Ni e Zn e L do elemento Pb.

Do mesmo modo anterior foram calculadas as concentrações e a recuperação para os elementos contidos nestas soluções, e os valores obtidos estão expressos na Tabela 5.

Figura 13. Espectro dos raios X obtido por EDXRF proveniente da solução-padrão SM após pré-concentração com APDC.

Tabela 5. Concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) e recuperação (%) para as duas soluções-padrão, SM e PM (n=3).

Elementos	SM		PM	
	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Fe	500	110,99	1000	96,75
Co	-	-	1000	102,14
Ni	1000	117,34	2000	101,78
Cu	-	-	1000	94,86
Zn	500	107,05	2000	93,34
Pb	1000	102,01	2000	93,06

Comparando as duas soluções-padrão nota-se uma recuperação muito satisfatória tanto para Pb como para os demais elementos. Porém quando se trabalha com elementos com números atômicos próximos e/ou seguidos, como por exemplo, o Fe e o Co, há uma tendência de um deles mascarar o resultado do outro, havendo uma interferência espectral. Na solução PM o Co se destaca na recuperação em relação ao Fe, e já na solução SM o Fe tem uma recuperação maior, porque não entra em interferência com o Co, pois este elemento não se encontra nesta solução. Levando em consideração o aumento da concentração do Fe, mesmo assim a recuperação ainda foi um pouco menor na solução PM em relação à solução SM, e o mesmo acontecendo para o Pb, as recuperações foram muito boas nas duas soluções (93,06 e 102,01 %).

5.1.3 – Resultados das análises de amostras de água por EDXRF com pré-concentração

Depois de realizados os testes de recuperação, as cinco amostras de água foram submetidas à pré-concentração com APDC e analisadas.

A título de ilustração na Figura 14 o espectro dos raios X proveniente da amostra PCC após pré-concentração com APDC, analisada por EDXRF, podendo-se visualizar os picos dos elementos Fe, Zn e Pb (o pico de Ar é devido ao ar).

Com base na intensidade e sensibilidade foram calculados as concentrações e o limite de detecção para Pb mostradas na Tabela 6 e Figura 15. Para os demais elementos encontrados nas amostras, os valores das concentrações estão na Tabela 7 e Figuras 16 e 17, e os limites de detecção na Tabela 8.

Figura 14. Espectro dos raios X obtido por EDXRF proveniente da amostra de água PCC após pré-concentração com APDC.

Tabela 6. Concentrações e desvio padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) e limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) do Pb nas amostras de água, determinadas por EDXRF, após pré-concentração com APDC, e 300 s de excitação/detecção ($n=3$).

Concentrações					
Elemento	PDR**	PAB**	PCC**	POÇO*	PSP**
Pb	$19,27 \pm 1,93$	$26,62 \pm 3,94$	$34,84 \pm 0,15$	$25,01 \pm 1,16$	$20,03 \pm 2,08$
Limite de detecção					
Elemento	PDR	PAB	PCC	POÇO	PSP
Pb	0,58	0,57	0,60	0,70	0,64

* Portaria 1469/00: limite máximo permitido = $10 \mu\text{g L}^{-1}$

** CONAMA resolução nº 20/1986: limite máximo permitido = $30 \mu\text{g L}^{-1}$

Figura 15: Distribuição das concentrações de Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) presente nas amostras de água coletadas nos diferentes pontos de amostragem.

Tabela 7. Concentrações e desvios padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de água, determinadas por EDXRF, após pré-concentração com APDC (n=3).

Elemento	PDR	PAB	PCC	POÇO	PSP
Ti	20,25 $\pm$ 0,43	53,51 $\pm$ 9,83	27,61 $\pm$ 3,64	24,79 $\pm$ 5,13	16,32 $\pm$ 2,57
Cr	13,48 $\pm$ 0,59	20,71 $\pm$ 5,70	18,72 $\pm$ 3,10	11,12 $\pm$ 1,82	10,01 $\pm$ 0,39
Mn	25,15 $\pm$ 5,26	18,52 $\pm$ 1,70	20,56 $\pm$ 3,18	9,30 $\pm$ 2,32	9,62 $\pm$ 1,79
Fe	1139,5 $\pm$ 65,6	2052,7 $\pm$ 403	1572,8 $\pm$ 93,3	98,04 $\pm$ 0,78	386,1 $\pm$ 7,7
Co	56,62 $\pm$ 0,43	90,92 $\pm$ 4,43	20,16 $\pm$ 0,52	8,73 $\pm$ 1,91	40,14 $\pm$ 2,87
Ni	5,66 $\pm$ 1,83	32,43 $\pm$ 1,05	8,25 $\pm$ 0,42	3,18 $\pm$ 0,28	5,02 $\pm$ 0,07
Cu	3,06 $\pm$ 0,57	29,39 $\pm$ 1,42	3,57 $\pm$ 0,56	12,51 $\pm$ 0,17	2,73 $\pm$ 0,34
Zn	46,93 $\pm$ 0,63	78,37 $\pm$ 8,30	34,43 $\pm$ 1,40	15,70 $\pm$ 0,10	11,43 $\pm$ 1,98
Br	8,87 $\pm$ 1,18	7,78 $\pm$ 3,29	11,50 $\pm$ 1,15	11,58 $\pm$ 0,36	10,63 $\pm$ 1,56
Pb	19,27 $\pm$ 1,93	26,62 $\pm$ 3,94	34,84 $\pm$ 0,15	25,01 $\pm$ 1,16	20,03 $\pm$ 2,08

Tabela 8. Limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) para os elementos encontrados nas amostras de água, determinadas por EDXRF, após pré-concentração com APDC e 300 s de excitação/detecção.

Elemento	PDR	PAB	PCC	POÇO	PSP
Ti	1,80	1,87	1,99	1,72	1,67
Cr	0,88	0,86	0,91	0,80	0,77
Mn	0,72	0,67	0,71	0,64	0,63
Fe	0,52	0,58	0,52	0,47	0,46
Co	0,39	0,44	0,39	0,37	0,37
Ni	0,31	0,34	0,30	0,31	0,30
Cu	0,25	0,27	0,24	0,26	0,26
Zn	0,21	0,23	0,22	0,24	0,23
Br	0,28	0,28	0,29	0,34	0,32
Pb	0,58	0,57	0,60	0,70	0,64

Os gráficos que seguem representam as concentrações para todos os elementos encontrados nas amostras de água. O primeiro, Figura 16, está em escalar linear e o segundo, Figura 17, em escala logarítmica para melhor visualização.

Figura 16. Distribuição das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de água, determinadas por EDXRF, após pré-concentração com APDC (escala linear).

Figura 17. Distribuição das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de água, determinadas por EDXRF, após pré-concentração com APDC(escala logarítmica).

Na avaliação da amostra de água POÇO, água subterrânea, foi adotado o valor máximo permitido como sendo o padrão de potabilidade da Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde.

Para a avaliação das amostras PDR, PAB, PCC e PSP, águas superficiais, foram utilizados os padrões de qualidade estabelecidos para corpos de água classe 2, estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 20/86, uma vez que o córrego Vargem Limpa e o Rio Bauru encontram-se enquadrados nesta classe, de acordo com o Decreto Estadual nº 10.755/1977.

Nas amostras PDR, PAB e PSP as concentrações de Pb estão abaixo do permitido, $30 \mu\text{g L}^{-1}$, porém para as amostra PCC e POÇO as concentrações de Pb estão acima dos limites permitidos, que são $30 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

O elemento Fe encontra-se presente em todas as amostras, e com concentrações muito elevadas nas amostras PDR, PAB, PCC e PSP, acima do valor máximo permitido pelo CONAMA, $300 \mu\text{g L}^{-1}$. Na amostra POÇO a concentração de $98,04 \mu\text{g L}^{-1}$ está abaixo do limite permitido, $300 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para o elemento Ti não há limites estabelecidos na Portaria nem na Resolução. Em duas amostras nota-se concentrações próximas, 46,93 e $53,51 \mu\text{g L}^{-1}$, PDR e PAB, respectivamente. O mesmo ocorre com as amostras PCC e POÇO, e somente a amostra PSP apresentou concentração abaixo das outras amostras.

O Cr teve comportamento parecido com o elemento Ti, nas amostras PAB e PCC com concentrações muito próximas, 20,71 e $18,72 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. As amostras PDR, POÇO e PSP também tiveram

concentrações próximas, 13,48 - 11,12 e 10,01 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Todas as concentrações estão abaixo do limite máximo permitido, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, valor para Cr (VI).

Para o elemento Mn o valor máximo permitido é 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em três das cinco amostras as concentrações são de 25,15 - 18,52 e 20,56 $\mu\text{g L}^{-1}$ para PDR, PAB e PCC, respectivamente. As demais amostras tiveram concentrações menores, 9,30 e 9,62 $\mu\text{g L}^{-1}$ para POÇO e PSP, respectivamente, e todas estão abaixo do limite permitido.

As concentrações para Co mostraram-se muito diferentes entre as amostras, variando da menor concentração, POÇO com 8,73 $\mu\text{g L}^{-1}$, a mais elevada, PAB com 90,92 $\mu\text{g L}^{-1}$, uma concentração dez vezes maior. Todas as amostras têm concentrações abaixo do valor máximo permitido, 200 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Nas amostras PDR, PCC, POÇO e PSP os níveis de Ni foram 5,66 - 8,25 - 3,18 e 5,02 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Já para a amostra PAB a concentração encontrada foi maior (32,43 $\mu\text{g L}^{-1}$) estando acima do máximo permitido, 25 $\mu\text{g L}^{-1}$.

O elemento Cu apresentou concentração acima do valor máximo permitido (20 $\mu\text{g L}^{-1}$) para a amostra PAB, com 29,39 $\mu\text{g L}^{-1}$. As demais amostras apresentaram concentrações menores que o limite máximo permitido.

Em todas as amostras o Zn apresentou concentrações acima do valor máximo permitido, 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, aproximadamente 8 vezes na amostra PAB e 4 vezes nas amostras PDR e PCC.

Para o Br não há valores máximos permitidos na Resolução CONAMA, havendo somente na Portaria, com o valor de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ na forma de brometo. Este elemento apresentou valores de concentração próximos para todas as amostras. A menor concentração foi encontrada na amostra PAB ($7,78 \mu\text{g L}^{-1}$) e a maior na amostra POÇO ($11,58 \mu\text{g L}^{-1}$) estando todas abaixo do limite máximo permitido.

5.2 – Análise de sedimento em suspensão por EDXRF

A título de ilustração a Figura 18 mostra o espectro dos raios X proveniente da amostra de PDR, sedimento em suspensão depositado em filtro de éster de celulose, analisado por EDXRF, podendo-se visualizar os picos dos raios X característicos dos elementos Ti, Mn, Fe e Cu, e a ausência dos demais elementos, sendo que o Pb não foi detectado em nenhuma amostra.

Figura 18. Espectro dos raios X obtido por EDXRF proveniente da amostra de sedimento em suspensão PDR.

Assim as concentrações elementares para as amostras de sedimento em suspensão nos filtros estão apresentadas na Tabela 9 e os limites de detecção na Tabela 10.

Tabela 9. Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de sedimento em suspensão, determinadas por EDXRF.

Elemento	PDR	PCC	POÇO	PSP
Ti	2060,47	596,94	3354,38	407,24
Mn	191,41	nd	nd	nd
Fe	5476,17	2677,63	4609,49	1551,32
Cu	79,53	nd	44,64	nd
Zn	nd	nd	36,91	21,37

nd = não detectado

Tabela 10. Limites de detecção ($\mu\text{g g}^{-1}$) para os elementos encontrados nas amostras de sedimento em suspensão, determinadas por EDXRF em 300s de excitação/detecção.

Elemento	PDR	PCC	POÇO	PSP
Ti	44,67	17,55	22,75	15,38
Mn	16,12	5,75	7,39	5,12
Fe	11,95	4,43	5,45	4,02
Cu	5,70	2,11	2,60	1,96
Zn	5,53	1,89	2,36	1,75

Os gráficos a seguir mostram as concentrações dos elementos em todas as amostras. Na Figura 19 o gráfico está em escala linear, e na Figura 20 está em escala logarítmica, permitindo uma melhor visualização da distribuição das concentrações dos elementos nas amostras.

Figura 19. Distribuição das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de sedimento em suspensão, determinadas por EDXRF (escala linear).

Figura 20. Distribuição das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de sedimento em suspensão, determinadas por EDXRF (escala logarítmica).

Como era de se esperar, Fe e Ti estão presentes em todas as amostras. O elemento Mn foi encontrado somente na amostra PDR, enquanto o Cu e o Zn apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção em duas amostras. Somente uma amostra não pode ser analisada, PAB, devido a grande quantidade de matéria orgânica depositada no filtro.

5.3 – Análise de água por TXRF

5.3.1 – Sensibilidade elementar para Pb e análise de amostra certificada

Com as soluções contendo Pb nas concentrações de 0, 10, 100, 500 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi obtida a curva de calibração (figura 21), sendo determinada a sensibilidade elementar para ser posteriormente utilizada para o teste de recuperação da amostra certificada. A sensibilidade experimental calculada para Pb é de 1,4364.

Figura 21. Curva de calibração obtida para Pb por TXRF a partir de soluções com concentrações conhecidas de Pb.

Para validação da técnica TXRF foi utilizada a amostra certificada de água SRM1640, produzida pelo NIST. Foram feitas triplicatas para os cálculos da concentração e os valores obtido e certificado estão expressos na Tabela 11. A concentração de Pb encontrada na amostra certificada foi concordante com o valor certificado com nível de confiança de 95%.

Tabela 11. Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Pb obtida para a amostra certificada de água SRM1640 produzida pelo NIST, determinada por TXRF (n=3).

	Certificado		Obtido	
	Média	IC	Média	IC
Pb	27,89	27,54 - 28,24	27,39	18,34 – 36,43

* média e intervalo de confiança ao nível de 95%

5.3.2 – Teste de recuperação de Pb em solução-padrão

Além do uso da amostra certificada para validação da metodologia, foi utilizada a solução-padrão SM (item 4.5) e os valores de três testes de recuperação estão na Tabela 12. O teste de recuperação para o Pb na solução-padrão SM mostrou-se satisfatório, com média levemente acima de 100%.

Tabela 12. Recuperação para Pb na solução-padrão SM.

Elemento	Recuperação (%)			Média
	I	II	III	
Pb	104,19	109,18	102,99	105,45

5.3.3 – Teste de recuperação de Pb nas amostras de água

Para validação da metodologia foi também realizado um teste de recuperação em amostra de água. Uma quantidade conhecida de Pb foi adicionada de modo a aumentar a concentração de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, e em seguida foi feito o teste de recuperação. Os valores da recuperação encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13. Teste de Recuperação para Pb nas amostras de água, determinadas por TXRF (n=3).

Amostras	Recuperação Pb (%)
PDR	115,58
PAB	148,00
PCC	131,91
POÇO	106,63
PSP	140,01

Comparando-se os valores da recuperação entre as soluções-padrão SM e PM, (item 5.1.2) e as amostras de água com adição, pode-se dizer que a recuperação foi muito satisfatória em ambas, apresentando valores acima de 100%.

A Figura 22 mostra o espectro dos raios X proveniente da amostra POÇO após adição de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb, depositada em suporte de quartzo e analisada por TXRF.

Figura 22. Espectro dos raios X obtido por TXRF proveniente da amostra de água POÇO, com adição de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb para o teste de recuperação (o elemento Ga foi adicionado como padrão interno).

5.3.4 – Análise de Pb em amostras de água

As amostras de água também foram submetidas à análise depois da filtração, e na Tabela 14 e Figura 23 estão expressos os valores encontrados para concentrações de Pb. Os valores dos limites de detecção estão na Tabela 15.

Tabela 14. Concentração e desvio padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Pb encontrado nas amostras de água, determinadas por TXRF (n=3).

	PDR**	PAB**	PCC**	POÇO*	PSP**
Pb	45,90 $\pm$ 4,89	46,73 $\pm$ 0,57	43,42 $\pm$ 13,59	18,58 $\pm$ 0,13	24,32 $\pm$ 1,14

* Portaria 1469/00: limite máximo permitido = 10 $\mu\text{g L}^{-1}$

** CONAMA resolução nº 20/1986: limite máximo permitido = 30 $\mu\text{g L}^{-1}$

Tabela 15. Limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) para Pb encontrado nas amostras de água, determinadas por TXRF, em 200 s de excitação/detecção.

	PDR	PAB	PCC	POÇO	PSP
Pb	4,46	3,59	2,77	1,91	2,12

Figura 23. Distribuição das concentrações de Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) presente nas amostras de água, determinadas por TXRF.

O valor máximo permitido para Pb em água é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e a amostra POÇO apresentou valor de concentração acima, $18,58 \mu\text{g L}^{-1}$, mostrando que está imprópria para consumo.

Nas amostras PDR, PAB e PCC os níveis de concentração encontrados para Pb, $45,90 - 46,73$ e $43,42 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, estão acima do limite máximo permitido, $30 \mu\text{g L}^{-1}$, estando somente a amostra PSP abaixo desse limite, $24,32 \mu\text{g L}^{-1}$.

5.3.5 - Sensibilidade elemental para outros elementos em TXRF

Também foi elaborada uma curva de sensibilidade elemental para outros elementos presentes na água, para camada K (Figura 24) e camada L (Figura 25), utilizando-se a solução-padrão PM (item 4.4). Os valores das sensibilidades elementares estão expressos na Tabela 16.

Figura 24. Sensibilidade elemental em função do número atômico, para os elementos presentes na solução-padrão PM, elementos camada K.

Figura 25. Sensibilidade elementar em função do número atômico, para os elementos presentes na solução-padrão PM, elementos camada L.

Tabela 16. Sensibilidade elementar (cps μg^{-1} L) por TXRF para os elementos que compõem a solução-padrão PM, analisados por raios X $K\alpha$ (Ti ao Br) e $L\alpha$ (Ag ao Pb).

Elemento	Sensibilidade Pontual	Sensibilidade Experimental
Ti	-	0,0655
V	0,1238	0,1326
Cr	0,1930	0,2075
Mn	0,2570	0,2902
Fe	0,3905	0,3807
Co	0,4305	0,4790
Ni	0,5926	0,5847
Cu	0,6725	0,6990
Zn	0,7973	0,8207
Br	-	1,5462
Ag	0,0115	0,0039
Cd	0,0195	0,0093
Ba	0,0653	0,0528
Pb	0,2321	0,2031

5.3.6 – Análise de outros elementos em amostra certificada por TXRF

Com os valores das sensibilidades elementares (item 5.3.5) e as intensidades relativas obtidas foram calculadas as concentrações de oito elementos contidos na amostra certificada de água SRM1640, produzida pelo NIST, e os valores certificados e obtidos estão na Tabela 17 e Figura 26.

Tabela 17. Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos contidos na amostra certificada de água SRM1640/NIST, determinada por TXRF (n=3).

Elementos	Certificado		Obtido	
	Média	IC	Média	IC
Cr	38,6	34,63 – 42,57	70,16	48,76 – 91,56
Mn	121,5	118,77 – 124,23	286,71	148,09 – 425,33
Fe	34,3	30,33 – 38,27	51,26	38,63 – 63,89
Co	20,28	19,51 – 21,05	42,81	25,59 – 60,03
Ni	27,4	25,41 – 29,39	55,25	32,63 – 77,87
Cu	85,2	82,22 – 88,18	153,30	108,41 – 198,19
Zn	53,2	50,47 – 55,93	93,15	75,9 – 110,40
As	26,67	25,65 – 27,69	23,38	13,95 – 32,81
Se	21,96	20,69 – 23,23	21,18	10,13 – 32,23
Pb	27,89	27,57 – 28,24	27,39	18,34 – 36,43

Figura 26. Distribuição dos valores certificado e obtido para as concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos contidos na amostra certificada de água SRM1640/NIST, determinada por TXRF.

Os elementos analisados na amostra certificada SRM1640 apresentaram praticamente o dobro do valor certificado das concentrações, com exceção para As e Se, cujos valores podem ser considerados muito próximos. Estes dois elementos possuem energias dos raios X característicos $K\alpha$ muito próximas às energias dos raios X característicos $L\alpha$ do Pb, 10,552 keV, e essa proximidade poderia ser um fator comprometedor na análise desses elementos.

Na tentativa de se explicar a maior concentração, quando analisado por TXRF, para os elementos analisados na amostra certificada (com exceção do As, Se e Pb) foram levantadas três hipóteses. Esta concentração se deve a superestimativa das intensidades dos raios X característicos destes elementos, e a sua origem pode ser devida: (1) irradiação da amostra na

condição de não reflexão total (refração); (2) presença de elementos contaminantes no colimador de Ta utilizado no detector; e (3) presença de elementos contaminantes na alíquota de Ga adicionado como padrão interno.

Para testar a primeira hipótese foram irradiados vários suportes de quartzo limpo, ou seja, sem amostra ou alíquota de Ga. Para melhor ilustrar a Figura 27 mostra o espectro obtido por TXRF para um dos quartzos limpos.

Figura 27. Espectro dos raios X obtidos por TXRF proveniente de um suporte de quartzo limpo.

Pode-se observar uma considerável quantidade de picos entre as regiões dos raios X característicos dos elementos Si ao Zn, dando uma indicativa que a fonte de interferência seja o quartzo em condição de não reflexão total, ou seja, em condição de refração. Se a primeira hipótese for verdadeira, as razões entre as intensidades destes elementos em relação ao Si

deveriam permanecer constantes em uma irradiação de vários quartzos limpos, visto que o Si é o elemento principal da composição do quartzo. Assim se a condição de reflexão total não tivesse sido obedecida o elemento Si e os outros componentes do quartzo (Cr ao Zn) seriam igualmente excitados e apresentariam uma mesma razão irradiando-se vários suportes de quartzo. Deste modo foram irradiados três suportes de quartzo limpos, mas as razões das intensidades foram totalmente ao acaso, indicando ser falsa essa hipótese e por tanto os raios X característicos do Ca ao Zn não são provenientes deste suporte refletor. Isto foi confirmado irradiando-se suportes refletores de lucite limpos, e na Figura 28 é mostrado um espectro obtido com esse material, composto basicamente de C e H, elementos não produtores de raios X característicos detectáveis. Na Figura 28 pode-se observar os picos dos elementos do Ca ao Zn, com exceção do Si, comprovando, então, não ser o refletor de quartzo a fonte de interferências.

Figura 28. Espectro de raios x obtido por TXRF proveniente de um suporte de lucite limpo.

Para comprovar a pureza dos suportes refletores de quartzo e lucite foram irradiados os dois suportes por EDXRF, nas mesmas condições operacionais utilizadas para as amostras de água após pré-concentração e as amostras de sedimento em suspensão e de fundo. A Figura 29 mostra os espectros obtidos para quartzo e lucite. Com exceção do pico do elemento Si no suporte de quartzo e do Ar (proveniente do ar atmosférico) nenhum outro pico foi observado, portanto pode ser comprovado que os raios X característicos dos elementos interferentes não provem do suporte refletor de quartzo.

Figura 29. Espectro de raios x obtido por EDXRF proveniente de um suporte de quartzo e lucite limpos.

Nas Figuras 27 e 28 pode-se ainda observar a presença dos raios X característicos L do Ta, metal utilizado como colimador em frente ao detector,

levando a segunda hipótese, ou seja, a presença de elementos contaminantes neste colimador.

Do mesmo modo, as razões entre as intensidades dos elementos Ti ao Zn em relação à intensidade do Ta deveriam ser constantes em irradiações de vários suportes refletores limpos. Tanto no quartzo como no lucite essas razões não permaneceram constantes, indicando que os elementos Ti ao Zn não fazem parte da matriz do colimador.

Na terceira hipótese as razões entre as intensidades dos elementos Ti ao Zn em relação à intensidade do Ga deveriam permanecer constantes, quando irradiados suportes refletores de quartzo e lucite após a adição de uma mesma alíquota desse elemento usado como padrão interno.

Para melhor ilustração a Figura 30 mostra o espectro de um refletor de quartzo irradiado após a adição de 20 μL de uma solução contendo 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ga.

Pode-se observar pela Figura 30 os picos dos elementos Si (principal componente do quartzo), Ca a Zn, Ta (componente do colimador utilizado em frente ao detector) e Ga (adicionado como padrão interno).

Figura 30. Espectro dos raios X obtidos por TXRF proveniente de uma amostra de branco de solução ($0 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb) com adição do padrão interno Ga ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) em suporte de quartzo.

Foram calculadas as razões das intensidades desses elementos em relação à intensidade do Ga, porém elas não se mostraram constantes, indicando também que a solução de padrão interno Ga não é a fonte de interferência. De acordo com a ficha técnica da solução-padrão de Ga, produzida pela Aldrich, o único elemento traço presente é o Si na concentração de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ na solução original de concentração 10 mg L^{-1} . Deve ser lembrado que a solução de trabalho foi de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ga, resultando uma concentração de $0,025 \mu\text{g L}^{-1}$ de Si.

Desse modo resta uma quarta hipótese, mas sem a possibilidade de ser testada: provavelmente os metais utilizados na construção do arranjo

experimental contenham os elementos Ca ao Zn. Assim as concentrações dos elementos Cr ao Zn, determinadas por TXRF não pode ser validada pela análise da amostra certificada de água SRM1640 e os resultados podem ser utilizados somente como parâmetros qualitativos, sendo de maior confiabilidade os resultados obtidos com EDXRF após pré-concentração com APDC.

Deve ser ressaltado que para os elementos As, Se e Pb os resultados foram concordantes e por tanto a técnica TXRF pôde ser validada, pois esses elementos não foram observados nos espectros dos suportes refletores de quartzo e lucite limpos e mesmo após a adição do padrão interno Ga.

5.3.7 – Análise de outros elementos em água por TXRF

Apesar da afirmativa de que a técnica TXRF pode ser utilizada somente para fins qualitativos (item 5.3.6), foram realizadas as análises das amostras de água coletadas, determinando-se os elementos Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Br. As concentrações se encontram na Tabela 18 e seus respectivos limites de detecção na Tabela 19.

As Figuras 31 e 32 mostram as concentrações dos elementos em todas as amostras. Na Figura 31 o gráfico está em escala linear, e na Figura 32 em escala logarítmica, permitindo uma melhor visualização da distribuição das concentrações dos elementos nas amostras.

Figura 31. Distribuição das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de água, determinadas por TXRF (escala linear).

Figura 32. Distribuição das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de água, determinadas por TXRF (escala logarítmica).

Tabela 18. Concentração e desvio padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de água, determinadas por TXRF (n=3).

Elemento	PDR	PAB	PCC	POÇO	PSP
Ti	64,95 $\pm$ 0,06	13,76 $\pm$ 3,40	75,20 $\pm$ 29,93	84,64 $\pm$ 56,73	137,15 $\pm$ 6,41
Cr	nd	6,42 $\pm$ 0,37	nd	nd	2,69 $\pm$ 1,71
Mn	292,64 $\pm$ 30,62	121,27 $\pm$ 1,92	112,83 $\pm$ 9,55	10,16 $\pm$ 1,90	16,85 $\pm$ 1,60
Fe	1446,5 $\pm$ 65	2541,4 $\pm$ 100,1	3897 $\pm$ 1015	67,52 $\pm$ 11,97	938,5 $\pm$ 110,9
Co	20,20 $\pm$ 1,30	23,65 $\pm$ 1,59	18,53 $\pm$ 4,53	0,65 $\pm$ 0,09	6,40 $\pm$ 0,88
Ni	11,77 $\pm$ 0,08	7,14 $\pm$ 1,12	4,80 $\pm$ 0,16	1,77 $\pm$ 0,12	6,75 $\pm$ 0,37
Cu	2,59 $\pm$ 0,40	39,80 $\pm$ 1,36	7,49 $\pm$ 1,85	6,81 $\pm$ 0,61	5,35 $\pm$ 1,37
Zn	42,31 $\pm$ 0,94	129,29 $\pm$ 0,27	43,86 $\pm$ 0,71	43,01 $\pm$ 1,48	31,99 $\pm$ 1,93
Br	69,26 $\pm$ 10,30	21,45 $\pm$ 1,22	5,79 $\pm$ 0,35	2,44 $\pm$ 0,20	3,09 $\pm$ 0,10
Pb	45,90 $\pm$ 4,89	46,73 $\pm$ 0,57	43,42 $\pm$ 13,59	18,58 $\pm$ 0,13	24,32 $\pm$ 1,14

nd = não detectado

Tabela 19. Limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) para s elementos encontrados nas amostras de água, determinadas por TXRF em 200s de excitação/detecção.

Elemento	PDR	PAB	PCC	POÇO	PSP
Ti	13,40	8,37	5,93	3,62	4,18
Cr	4,35	2,95	1,97	1,15	1,39
Mn	3,13	2,20	1,47	0,82	1,03
Fe	2,06	1,45	0,97	0,52	0,68
Co	1,76	1,34	0,90	0,46	0,62
Ni	1,18	0,96	0,64	0,36	0,44
Cu	1,04	0,89	0,60	0,36	0,42
Zn	0,98	0,85	0,59	0,38	0,43
Br	0,72	0,62	0,46	0,31	0,35
Pb	4,46	3,59	2,77	1,91	2,12

Para o elemento Ti não há valores máximos permitidos na Resolução Nº 20/86 do CONAMA nem na Portaria 1469/00 do Ministério da Saúde. Apresentou altas concentrações nas amostras PDR, PCC, POÇO e PSP, somente na amostra PAB mostrou uma concentração mais baixa.

O Cr foi detectado somente nas amostras PAB e PSP, e suas concentrações estão abaixo do valor máximo permitido que é de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (valor para Cr VI).

Para o elemento Mn o máximo permitido é de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, e nas amostras PDR, PAB e PCC as concentrações estão acima desse valor, 292,64 – 121,27 e 112,83 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Para as amostras POÇO e PSP os valores estão abaixo do permitido.

Para as amostras PDR ($1446,47 \mu\text{g L}^{-1}$), PAB ($2541,44 \mu\text{g L}^{-1}$), PCC ($3897,00 \mu\text{g L}^{-1}$) e PSP ($938,51 \mu\text{g L}^{-1}$) as concentrações de Fe estão bem acima do valor permitido, $300 \mu\text{g L}^{-1}$. Somente a amostra POÇO ($67,52 \mu\text{g L}^{-1}$) tem concentração abaixo do permitido.

Em todas as amostras as concentrações de Co e Ni estão abaixo do valor máximo permitido, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ e $25 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Na amostra PAB, o Cu apresentou concentração acima do valor máximo permitido de $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Nas demais amostras as concentrações estão abaixo desse valor.

Já em todas as amostras o elemento Zn encontra-se com concentração acima do valor máximo permitido, $10 \mu\text{g L}^{-1}$, principalmente na

amostra PAB, cuja concentração é de $129,29 \mu\text{g L}^{-1}$, um valor muito elevado para esse elemento.

No caso do Br há estabelecido pela Portaria 1469/00 do Ministério da Saúde, o valor máximo permitido de $25 \mu\text{g L}^{-1}$, porém na forma de brometos. Usando como parâmetro este valor, a amostra PDR encontra-se com valor acima do permitido: $69,26 \mu\text{g L}^{-1}$.

5.4 – Análise de sedimento de fundo por EDXRF

5.4.1 – Análise de Pb em amostras certificadas

As amostras certificadas, na forma de pastilhas, foram analisadas e os valores obtidos das concentrações de Pb foram concordantes com os valores especificados, conforme mostrado na Tabela 20. O fator de absorção para Pb foi calculado teoricamente através da equação 16 com o auxílio do programa AXIL e os valores são 0,303 e 0,329 para as amostras certificadas SRM2711 e SRM1646a, respectivamente.

Tabela 20. Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Pb obtidas nas amostras certificadas de solo SRM2711 e de sedimento SRM1646a, produzidas pelo NIST, e analisadas por EDXRF na forma de pastilhas (n=3).

	SRM2711 – Solo				SRM1646a – Sedimento			
	Certificado		Obtido		Certificado		Obtido	
	Média	IC	Média	IC	Média	IC	Média	IC
Pb	1162	1085-1239	1026,74	877,2-1176,3	11,7	8,72-14,68	10,47	8,57-12,37

* média e intervalo de confiança em nível de 95%

5.4.2 – Análise de Pb em amostras de sedimentos de fundo

A título de ilustração na Figura 33 encontra-se o espectro dos raios X proveniente da amostra PSP, analisada por EDXRF, na forma de pastilha.

Figura 33. Espectro dos raios X obtido por EDXRF proveniente da amostra de sedimento de fundo PSP na forma de pastilha.

Foi realizado com o auxílio do programa AXIL a determinação do fator de absorção para Pb, para análise na forma de pastilha semi-espessa (equação 16), admitindo-se em uma primeira aproximação um sedimento de referência (com composição média de Na = 0,058%, Mg = 0,187%, Al = 10,948%, Si = 32,47%, O = 50,184%, K = 0,714%, Ca = 0,119%, Ti = 3,366% e Fe = 1,938%) e ácido bórico (H = 4,89%, B = 17,48% e

O = 77,63%), misturados na proporção de 0,5 g de sedimento para 1,2 g de ácido bórico. Em seguida foram calculadas as concentrações de Fe e Ti deste sedimento e recalculados os fatores de absorção. Esse procedimento foi realizado para as quatro amostras de sedimento de fundo, e os fatores de absorção encontrados para Pb foram 0,274 – 0,327 – 0,278 e 0,289 para PDR, PAB, PCC e PSP, respectivamente.

Os valores de concentração para Pb nesses sedimentos de fundo estão mostrados na Tabela 21 e visualizados na Figura 34, e os limites de detecção na Tabela 22. No sedimento de fundo POÇO não foi detectado esse elemento.

Tabela 21. Concentração e desvio padrão ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Pb encontrado nas amostras de sedimento de fundo, determinadas por EDXRF, na forma de pastilha (n=3). Para comparação são dados os limites TEL e PEL.

	PDR	PAB	PCC	PSP	TEL*	PEL**
Pb	52,64 $\pm$ 0,14	2,44 $\pm$ 0,45	8,24 $\pm$ 0,23	122,42 $\pm$ 6,45	35	91,3

* TEL = *Threshold Effect Level*

** PEL = *Probable Effect Level*

Tabela 22. Limites de detecção ($\mu\text{g g}^{-1}$) para Pb encontrado nas amostras de sedimento de fundo, determinadas por EDXRF, na forma de pastilha em 500 s de excitação/detecção.

	PDR	PAB	PCC	PSP
Pb	2,19	1,82	2,04	2,06

Figura 34. Distribuição das concentrações de Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) presente nas amostras de sedimento de fundo, determinadas por EDXRF, na forma de pastilhas.

Como não há legislação nacional para avaliação da qualidade de sedimentos, foram adotados os valores limites estabelecidos nos critérios da Agência Ambiental Canadense (Canadá, 2001), usando os níveis de classificação: TEL (*Threshold Effect Level*, nível limiar do efeito) e PEL (*Probable Effect Level*, nível provável do efeito). O primeiro nível consiste numa concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos, enquanto o segundo nível representa uma concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos. Para Pb os valores são 35 e $91,3 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente (Tabela 21).

As amostras PAB e PCC apresentaram concentrações abaixo do valor permitido TEL, que é de $35 \mu\text{g g}^{-1}$ para Pb. A amostra PDR apresentou concentração acima do limite TEL e abaixo do limite permitido PEL, que é de $91,3 \mu\text{g g}^{-1}$. Somente a amostra PSP apresentou valor de concentração acima do limite PEL. Essa amostra foi coletada no primeiro ponto, ao lado da Indústria

Ajax (Figura 7), podendo-se afirmar que neste ponto o sedimento encontra-se contaminado.

Para a amostra PDR o teor de Pb também é considerado alto. O local onde foi coletada esta amostra é um dreno do córrego Vargem Limpa dentro de uma propriedade em frente da Indústria Ájax.

5.4.3 – Análise de outros elementos em amostras de sedimentos de fundo

Nos espectros de raios X foram visualizados os elementos Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn nas amostras de sedimento de fundo. Para os cálculos das concentrações e limites de detecção para todos os elementos encontrados nas amostras foram utilizados os fatores de absorção (Tabela 23), calculados da mesma forma que para o Pb (item 5.42). Os valores das concentrações e dos limites de detecção para estes elementos estão nas Tabelas 24 e 25, respectivamente.

Tabela 23. Fatores de absorção para os elementos encontrados nas amostras de sedimento de fundo, obtidos com o auxílio do programa AXIL.

Elementos	PDR	PAB	PCC	PSP
Ti	0,0356	0,0364	0,0358	0,0359
Cr	0,0558	0,0589	0,0537	0,0575
Mn	0,0706	0,0748	0,0680	0,0729
Fe	0,0892	0,0947	0,0859	0,0910
Co	0,1110	0,1180	0,1070	0,1150
Ni	0,1170	0,1410	0,1270	0,1330
Cu	0,1420	0,1720	0,1440	0,1500
Zn	0,1710	0,2060	0,1730	0,1800

Tabela 24. Concentrações e desvio padrão ($\mu\text{g g}^{-1}$) para os elementos encontrados nas amostras de sedimento de fundo, determinadas por EDXRF, na forma de pastilhas (n=3). Para comparação são dados os limites TEL e PEL.

Elementos	PDR	PAB	PCC	PSP	TEL*	PEL**
Ti	6272 $\pm$ 737	3549 $\pm$ 534	10983 $\pm$ 1508	4044 $\pm$ 436	-	-
Cr	199,97 $\pm$ 14,7	59,52 $\pm$ 0,23	158,7 $\pm$ 3,3	141,5 $\pm$ 1,6	37,3	90
Mn	329,31 $\pm$ 14,33	98,62 $\pm$ 8,20	334,34 $\pm$ 30,44	308,95 $\pm$ 23,14	-	-
Fe	11101 $\pm$ 713	2272 $\pm$ 167	7715 $\pm$ 363	9665 $\pm$ 642	-	-
Co	79 $\pm$ 5,6	12,12 $\pm$ 2,11	57,81 $\pm$ 0,16	58,13 $\pm$ 4,02	-	-
Ni	3,95 $\pm$ 0,95	nd	nd	nd	18	35,9
Cu	12,17 $\pm$ 0,28	3,80 $\pm$ 0,43	8,12 $\pm$ 0,26	5,46 $\pm$ 0,69	35,7	197
Zn	10,71 $\pm$ 0,57	6,30 $\pm$ 0,15	6,48 $\pm$ 0,02	5,16 $\pm$ 0,34	123	315
Pb	52,64 $\pm$ 0,14	2,44 $\pm$ 0,45	8,24 $\pm$ 0,23	122,42 $\pm$ 6,45	35	91,3

nd = não detectado

* TEL = *Threshold Effect Level*

** PEL = *Probable Effect Level*

Tabela 25. Limites de detecção ($\mu\text{g g}^{-1}$) para os elementos encontrados nas amostras de sedimento de fundo, determinadas por EDXRF, na forma de pastilhas em 500 s de excitação/detecção.

Elementos	PDR	PAB	PCC	PSP
Ti	82,75	60,97	78,01	81,27
Cr	22,43	17,13	22,74	21,60
Mn	13,59	10,42	13,64	13,36
Fe	7,33	5,80	7,48	7,45
Co	4,34	3,67	4,46	3,81
Ni	3,07	2,36	2,94	3,08
Cu	2,05	1,61	2,04	2,12
Zn	1,45	1,18	1,50	1,49
Pb	2,19	1,82	2,04	2,06

A título de ilustração os gráficos das Figuras 35 e 36 representam a distribuição das concentrações nas amostras de sedimento de fundo para os elementos encontrados. A Figura 35 se refere às concentrações em escala

linear e a Figura 36 apresenta as concentrações em escala logarítmica para melhor visualização da distribuição.

Figura 35. Distribuição das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de sedimento de fundo, determinadas por EDXRF, na forma de pastilhas (escala linear).

Figura 36. Distribuição das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de sedimento de fundo, determinadas por EDXRF, na forma de pastilhas (escala logarítmica).

Dos sete elementos quantificados, quatro deles, ou seja, Ti, Mn, Fe e Co, não possuem valores máximos permitidos nos critérios usados pela Agência Ambiental Canadense. Para as quatro amostras os elementos Ti e Fe apresentaram concentrações muito elevadas em comparação com os demais elementos.

Para Cr as concentrações nas amostras PDR, PCC e PSP apresentaram valores acima do máximo permitido PEL, $90 \mu\text{g g}^{-1}$. A amostra PAB apresentou um valor de concentração menor que o PEL, porém acima do permitido TEL, $37,3 \mu\text{g g}^{-1}$.

O elemento Mn teve um comportamento parecido com o Cr. As mesmas amostras, PDR, PCC e PSP apresentaram concentrações mais elevadas e na amostra PAB teve uma concentração bem menor em relação às outras.

O Co em duas amostras mostrou uma concentração muito próxima, $57,81 \mu\text{g g}^{-1}$ para PCC e $58,13 \mu\text{g g}^{-1}$ para PSP. A maior concentração foi encontrada na amostra PDR, $79 \mu\text{g g}^{-1}$, e a menor na amostra PAB, $12,12 \mu\text{g g}^{-1}$.

Não foram obtidas intensidades de raios X para Ni nas amostras PCC e PSP e na amostra PAB a concentração encontrada foi abaixo do limite de detecção. Somente na amostra PDR observou-se uma concentração pequena e está abaixo do valor máximo permitido TEL, $18 \mu\text{g g}^{-1}$.

Para o Cu o valor máximo permitido TEL é $35,7 \mu\text{g g}^{-1}$ e PEL é $197 \mu\text{g g}^{-1}$. Todas as amostras apresentaram concentrações abaixo desses níveis.

O elemento Zn apresentou concentrações abaixo de $11 \mu\text{g g}^{-1}$, para todas as amostras e esses valores estão abaixo do máximo permitido TEL $123 \mu\text{g g}^{-1}$.

5.5 – Comparação das concentrações de Pb encontrado nas amostras de água nas análises realizadas por EDXRF (com pré-concentração) e TXRF (direto)

Comparando os resultados obtidos para as amostras de água, pelas variantes EDXRF e TXRF, nota-se que as concentrações encontradas para Pb são maiores quando feita a análise por TXRF, conforme pode ser observado na Tabela 26. Somente a amostra POÇO apresentou concentração pouco maior quando analisada por EDXRF.

Já, para os limites de detecção, as amostras de água pré-concentradas e analisadas por EDXRF apresentaram valores menores que para a análise das amostras sem preparo químico e analisadas por TXRF (Tabela 27).

Tabela 26. Resultados obtidos para as concentrações e desvio padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Pb nas amostras de água pré-concentradas com APDC (EDXRF) e sem preparo químico (TXRF).

	Amostras				
	PDR	PAB	PCC	POÇO	PSP
EDXRF	$19,27 \pm 1,93$	$26,62 \pm 3,94$	$34,84 \pm 0,15$	$25,01 \pm 1,16$	$20,03 \pm 2,08$
TXRF	$45,90 \pm 4,89$	$46,73 \pm 0,57$	$43,42 \pm 13,59$	$18,58 \pm 0,13$	$24,32 \pm 1,14$

Tabela 27. Resultados obtidos para os limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Pb nas amostras de água pré-concentradas com APDC (EDXRF) e sem preparo químico (TXRF).

	Amostras				
	PDR	PAB	PCC	POÇO	PSP
EDXRF*	0,58	0,57	0,60	0,70	0,64
TXRF**	4,46	3,59	2,77	1,91	2,12

* 300 s de excitação/detecção

** 200 s de excitação/detecção

5.6 – Comparação das concentrações dos elementos encontrados nas amostras de água nas análises realizadas por EDXRF (com pré-concentração) e TXRF (direto)

Apenas alguns dos elementos encontrados nas amostras de água tiveram suas concentrações próximas quando determinados pelas duas técnicas utilizadas, EDXRF e TXRF, como pode ser observado na Tabela 28.

A Tabela 29 mostra os limites de detecção determinados nas duas técnicas, para os nove elementos encontrados nas amostras de água. Todos os elementos apresentaram bons limites de detecção, abaixo de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para EDXRF e abaixo de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ para TXRF. As exceções foram para o Ti que apresentou limites de detecção acima desses valores nas duas técnicas e em todas as amostras, Cr com limite de detecção de $4,35 \mu\text{g L}^{-1}$ na amostra PDR por TXRF e Mn na mesma amostra com limite de detecção de $3,13 \mu\text{g L}^{-1}$ também por TXRF.

Tabela 28. Resultados obtidos para as concentrações e desvio padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de água pré-concentradas com APDC (EDXRF) e sem preparo químico (TXRF).

Elementos	PDR		PAB		PCC		POÇO		PSP	
	EDXRF	TXRF	EDXRF	TXRF	EDXRF	TXRF	EDXRF	TXRF	EDXRF	TXRF
Ti	20,25 $\pm$ 0,43	64,95 $\pm$ 0,06	53,51 $\pm$ 9,83	13,76 $\pm$ 3,40	27,61 $\pm$ 3,64	75,20 $\pm$ 29,93	24,79 $\pm$ 5,13	84,64 $\pm$ 56,73	16,32 $\pm$ 2,57	137,15 $\pm$ 6,41
Cr	13,48 $\pm$ 0,59	nd	20,71 $\pm$ 5,70	6,42 $\pm$ 0,37	18,72 $\pm$ 3,10	nd	11,12 $\pm$ 1,82	nd	10,01 $\pm$ 0,39	2,69 $\pm$ 1,71
Mn	25,15 $\pm$ 5,26	292,64 $\pm$ 30,62	18,52 $\pm$ 1,70	121,27 $\pm$ 1,92	20,56 $\pm$ 3,18	112,83 $\pm$ 9,55	9,30 $\pm$ 2,32	10,16 $\pm$ 1,90	9,62 $\pm$ 1,79	16,85 $\pm$ 1,60
Fe	1139,5 $\pm$ 65,6	1446,5 $\pm$ 65	2052,7 $\pm$ 403	2541,4 $\pm$ 100,1	1572,8 $\pm$ 93,3	3897 $\pm$ 1015	98,04 $\pm$ 0,78	67,52 $\pm$ 11,97	386,1 $\pm$ 7,7	938,5 $\pm$ 110,9
Co	56,62 $\pm$ 0,43	20,20 $\pm$ 1,30	90,92 $\pm$ 4,43	23,65 $\pm$ 1,59	20,16 $\pm$ 0,52	18,53 $\pm$ 4,53	8,73 $\pm$ 1,91	0,65 $\pm$ 0,09	40,14 $\pm$ 2,87	6,40 $\pm$ 0,88
Ni	5,66 $\pm$ 1,83	11,77 $\pm$ 0,08	32,43 $\pm$ 1,05	7,14 $\pm$ 1,12	8,25 $\pm$ 0,42	4,80 $\pm$ 0,16	3,18 $\pm$ 0,28	1,77 $\pm$ 0,12	5,02 $\pm$ 0,07	6,75 $\pm$ 0,37
Cu	3,06 $\pm$ 0,57	2,59 $\pm$ 0,40	29,39 $\pm$ 1,42	39,80 $\pm$ 1,36	3,57 $\pm$ 0,56	7,49 $\pm$ 1,85	12,51 $\pm$ 0,17	6,81 $\pm$ 0,61	2,73 $\pm$ 0,34	5,35 $\pm$ 1,37
Zn	46,93 $\pm$ 0,63	42,31 $\pm$ 0,94	78,37 $\pm$ 8,30	129,29 $\pm$ 0,27	34,43 $\pm$ 1,40	43,86 $\pm$ 0,71	15,70 $\pm$ 0,10	43,01 $\pm$ 1,48	11,43 $\pm$ 1,98	31,99 $\pm$ 1,93
Br	8,87 $\pm$ 1,18	69,26 $\pm$ 10,30	7,78 $\pm$ 3,29	21,45 $\pm$ 1,22	11,50 $\pm$ 1,15	5,79 $\pm$ 0,35	11,58 $\pm$ 0,36	2,44 $\pm$ 0,20	10,63 $\pm$ 1,56	3,09 $\pm$ 0,10
Pb	19,27 $\pm$ 1,93	45,90 $\pm$ 4,89	26,62 $\pm$ 3,94	46,73 $\pm$ 0,57	34,84 $\pm$ 0,15	43,42 $\pm$ 13,59	25,01 $\pm$ 1,16	18,58 $\pm$ 0,13	20,03 $\pm$ 2,08	24,32 $\pm$ 1,14

nd = não detectado

Tabela 29. Resultados obtidos para os limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos encontrados nas amostras de água pré-concentradas com APDC (EDXRF) e sem preparo químico (TXRF).

Elementos	PDR		PAB		PCC		POÇO		PSP	
	EDXRF	TXRF	EDXRF	TXRF	EDXRF	TXRF	EDXRF	TXRF	EDXRF	TXRF
Ti	1,80	13,40	1,87	8,37	1,99	5,93	1,72	3,63	1,67	4,18
Cr	0,88	4,35	0,86	2,95	0,91	1,97	0,80	1,15	0,77	1,39
Mn	0,72	3,13	0,67	2,20	0,71	1,47	0,64	0,82	0,63	1,03
Fe	0,52	2,06	0,58	1,45	0,52	0,97	0,47	0,52	0,46	0,68
Co	0,39	1,76	0,44	1,34	0,39	0,90	0,37	0,46	0,37	0,62
Ni	0,31	1,18	0,34	0,96	0,30	0,64	0,31	0,36	0,30	0,44
Cu	0,25	1,04	0,27	0,89	0,24	0,60	0,26	0,36	0,26	0,42
Zn	0,21	0,98	0,23	0,85	0,22	0,59	0,24	0,38	0,23	0,43
Br	0,28	0,72	0,28	0,62	0,29	0,46	0,34	0,31	0,32	0,35
Pb	0,58	4,43	0,57	3,59	0,60	2,77	0,70	1,91	0,64	2,12

Um fator a considerar na comparação dos resultados de EDXRF e TXRF é a presença de colóides. As amostras de água após a filtração apresentaram uma certa turbidez, indicando a remanescência de colóides. Em TXRF a irradiação é direta e a concentração de cada elemento é a soma da quantidade do elemento dissolvido com a quantidade do elemento presente no colóide, enquanto que em EDXRF, com pré-concentração com APDC, a concentração é devida somente a quantidade do elemento dissolvido. Desse modo é de se esperar uma maior concentração por TXRF em relação a EDXRF nas amostras que apresentaram uma maior turbidez após a filtração.

De modo geral as concentrações de Ti, Mn e Fe (elementos indicativos da presença de colóides oriundos de sedimentos em suspensão) mostraram ser superiores por TXRF em relação a EDXRF nas amostras que apresentaram turbidez após a filtração.

A amostra PCC apresentou maior turbidez, e analisando-se a Tabela 28 pode ser notado que as concentrações de Ti, Mn e Fe foram superiores na análise por TXRF em relação a EDXRF, e o mesmo ocorreu para as amostras com grau de turbidez um pouco menor, PDR, PAB e PSP. As amostras que apresentaram maior turbidez foram PAB e PCC e em menor grau, PDR e PSP. A amostra POÇO não apresentou turbidez e nem maior concentração para Fe (e praticamente também para Mn).

6 – CONCLUSÕES

As metodologias para determinação de Pb em amostras de água, através da pré-concentração com APDC com posterior medida por EDXRF e medida direta por TXRF, foram bastante satisfatórias. Uma amostra certificada de água natural SRM1640, produzida pelo NIST, e soluções-padrão foram analisadas e as concentrações encontradas foram compatíveis com o valor certificado. A primeira técnica resultou em limites de detecção da ordem de $0,70 \mu\text{g L}^{-1}$, com tempo de análise de 300 s, melhor do que pela segunda técnica ($4,46 \mu\text{g L}^{-1}$), com um tempo de 200 s.

Cinco amostras de água foram coletadas em locais próximos à Indústria Ajax, fabricante de baterias, e analisadas por estas técnicas, obtendo-se valores coincidentes para a concentração de Pb. Com base nos valores máximos permitidos para Pb, estabelecidos pela Portaria 1469/00 e Resolução 20/1986 CONAMA, as amostras PDR, PAB, PCC e POÇO encontram-se contaminadas por Pb, comparando os valores obtidos por TXRF. Quando se comparam os valores obtidos por EDXRF, somente as amostras PCC e POÇO encontram-se contaminadas.

Para análise de sedimentos em suspensão foi utilizada a técnica de EDXRF, assumindo a amostra como filme fino, atingindo limite de detecção da ordem de $2 \mu\text{g g}^{-1}$, com um tempo de análise de 500 s. As amostras de sedimento coletadas apresentaram uma concentração menor que este limite.

A determinação de Pb em amostras de sedimento de fundo por EDXRF, assumindo a amostra a amostra como espessa, mostrou-se satisfatória, sendo validada com amostras certificadas de sedimento (SRM1646a/NIST) e solo (SRM2711/NIST), com limites de detecção em torno de $2 \mu\text{g g}^{-1}$, para um tempo de análise de 500 s.

Na legislação brasileira não há limite máximo permitido para Pb em solos e sedimentos e portanto foram adotados os limites TEL (*Threshold Effect Level*, nível limiar do efeito) de $35,0 \mu\text{g g}^{-1}$ e PEL (*Probable Effect Level*, nível provável do efeito) de $91,3 \mu\text{g g}^{-1}$, utilizados pela Agência Ambiental Canadense (Environment Canadá). A amostra PDR apresentou um valor de concentração acima do limite TEL, e a amostra PSP, coletada num ponto bem ao lado da Indústria Ájax, acima do limite PEL.

Outros elementos químicos, como o Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Br, puderam ser analisados por estas duas variantes da fluorescência de raios X. Para amostras de água a técnica de pré-concentração com APDC e posterior medida por EDXRF mostrou também melhores limites de detecção em relação a TXRF, para todos os elementos. Para os elementos Ni, Cu e Zn, importantes na indústria de baterias, foram encontrados os limites de detecção $0,34 - 0,27$ e $0,24 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, enquanto que por TXRF foram encontrados $1,18 - 1,04$ e $0,98 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Na validação destas duas metodologias para análise destes elementos em água, a EDXRF mostrou resultados mais próximos aos valores das soluções-padrão, enquanto que os resultados obtidos por TXRF foram superestimados na maioria das vezes. Foi constatada uma fonte de interferência na TXRF para quase todos os elementos analisados, com exceção para As, Se e Pb, e foi comprovado que esta interferência não é devido deles no suporte refletor de quartzo, colimador do detector ou solução do padrão

interno, e provavelmente devido à presença nos componentes metálicos do arranjo experimental.

Sem a eliminação dessa interferência os resultados de concentração obtidos por TXRF para estes elementos, com exceção para As, Se e Pb, só podem ser utilizados como qualitativos. Mesmo assim, uma amostra (PAB) ultrapassou os limites de concentração permissíveis para Ni e Cu em água, e três ultrapassaram os limites para Zn (PAB, PDR e PCC) pela análise dos resultados da EDXRF, enquanto que pela TXRF uma ultrapassou para Cu (PAB) e todas as cinco para Zn.

Na análise destes outros elementos em amostras de sedimento de fundo por EDXRF, os limites de detecção foram de $3,07 \mu\text{g g}^{-1}$ para Ni, $2,12 \mu\text{g g}^{-1}$ para Cu e $1,50 \mu\text{g g}^{-1}$ para Zn, com um tempo de análise de 500s, validada pela análise de amostras certificadas produzidas pelo NIST.

As concentrações para os elementos Ni, Cu e Zn nas amostras de sedimento em suspensão e de fundo, obtidas nos vários pontos de coleta, mantiveram quase que inalteradas e sempre abaixo dos limites TEL.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIGINGER, H.; WOBRAUSCHECK, P. A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region. **Nuclear Instruments and Methods**, v.144, p.1313-1321, 1974.

ALMEIDA, E. Utilização das técnicas de fluorescência de raios X por dispersão de energia e reflexão total na pesquisa agropecuária. Piracicaba, 2001. 62p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.

ALMEIDA, E.; NASCIMENTO FILHO, V.F.; VALENCIA, E.P.E.; CUNHA e SILVA, R.M. Concentrations of Fe, Cu and Zn in rum by EDXRF using APDC preconcentration. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.252, p.541-544, 2002.

ALVAREZ, A.M.; ALVAREZ, J.R.E.; ALVAREZ, P.R. Heavy metal analysis of rainwaters by nuclear related techniques: Application of APDC precipitation and energy dispersive X-ray fluorescence. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.245, n.3, p.485-489, 2000.

ARGYRAKI, A.; RAMSEY, M.H.; POTTS, P.J. Evaluation of portable X-ray fluorescence instrumentation for *in situ* measurements of lead on contaminated land. **Analyst**, v.122, p.743-749, 1997.

AYALA, R.E.; ALVAREZ, E.M.; WOBRAUSCHEK, P. Direct determination of lead in whole human blood by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta**, v.46B, p.142-1432, 1991.

BERNICK, M.B.; GETTY, D.; PRINCE, G.; SPRENGER, M. Statistical evaluation of field-portable X-ray fluorescence soil preparation methods. **Journal of Hazardous Materials**, v.43, p.111-116, 1995.

BERTIN, E.P. **Principles and practices of X-ray spectrometric analysis**. London: Plenum Press, 1975. 1079p.

BRASIL. Leis, decretos, etc. Decreto Estadual nº 10755 de 22 de novembro de 1977. Dispõe sobre o enquadramento dos corpos de água receptores na classificação prevista no Decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976, e dá providências correlatas.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986. **Diário Oficial**, 30 jul. 1986. Dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 1469, de 29 de dezembro de 2000. **Diário Oficial**, 19 fev. 2001. Seção 1, p.84. Normas de qualidade da água para consumo humano.

CANADA. Environment Canada. **Table B-4. Sediment toxicity screening values for aquatic life**. Ottawa: Lower Ottawa River SLRA, 2001. p.1-2.

CUNHA e SILVA, R.M.; NASCIMENTO FILHO, V.F.; VALENCIA, E.P.E.; ALMEIDA, E. Determination of Fe, Cu and Zn in Brazilian sugar-cane spirit from Piracicaba city region, SP, using total reflection X-ray fluorescence technique. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.252, n.3, p.541-544, 2002.

CURIE, L.A. Limits for quantitative detection and quantitative determination. **Analytical Chemistry**, v.40, p.586-593, 1968.

DAVIDSON, C.M.; THOMAS, R.P.; McVEY, S.E.; PERALA, R.; LITTLEJOHN, D.; URE, A.M. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. **Analytica Chimica Acta**, v.291, p.277-286, 1994.

DEPENA, Y.P.; GALLEGGO, M.; VALCARCEL, M. On-line sorbent extraction, preconcentration and determination of lead by atomic-absorption spectrometry. **Talanta**, v.42, p.211-218, 1995.

EKSPERIANDOVA, L.P.; BLANK, A.B.; MAKAROVSKAYA, Y.N. Analysis of waste water by X-ray fluorescence spectrometry. **X-Ray Spectrometry**, v.31, p.259-263, 2002.

ELDER, J.F.; PERRY, S.K.; BRADY, F.P. Application of energy-dispersive X-ray fluorescence to trace metal analysis of natural waters. **Environmental Science & Technology**, v.9, n.12, p.1039-1042, 1975.

ELLIS, A.T.; LEYDEN, D.E.; WEGSCHEIDER, W.; JABLONSKI, B.B.; BODNAR, W.B. Preconcentration methods for the determination of trace elements in water by X-ray fluorescence spectrometry. Part 1. **Analytica Chimica Acta**, v.142, p.73-87, 1982a.

ELLIS, A.T.; LEYDEN, D.E.; WEGSCHEIDER, W.; JABLONSKI, B.B.; BODNAR, W.B. Preconcentration methods for the determination of trace elements in water by X-ray fluorescence spectrometry. Part 2. Interference studies. **Analytica Chimica Acta**, v.142, p.89-100, 1982b.

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

JIN, L.Z.; WU, D.C.; NI, Z.M. Determination of lead, cadmium, cobalt, copper, tin, arsenic and molybdenum in seawater and biological samples by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry after pre-separation and preconcentration with APDC precipitation. **Acta Chimica Sinica**, v.45, n.8, p.808-812, 1987.

KUMP, P.; NECEMER, M.; VEBER, M. Determination of trace elements in mineral water using total reflection X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate. **X-Ray Spectrometry**, v.26, p.232-236, 1997.

LAU, O.W.; HO, S.Y. Simultaneous determination of traces of iron, cobalt, nickel, copper, mercury and lead in water by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration as their piperazino-1,4-bis(dithiocarbamate) complexes. **Analytica Chimica Acta**, v.280, p.269-277, 1993.

LEDERER, C.M.; HOLLANDER, J.M.; PERLMAN, I. **Table of isotopes**. 6.ed. New York: John Wiley, 1967. 594p.

NASCIMENTO FILHO, V.F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**. Piracicaba: ESALQ, Depto. de Física e Meteorologia; CENA, 1999. 32p. http://www.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/cen-5723/EDXRF_TXRF.doc

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

OHLWEILER, O.A. **Fundamentos de análise instrumental**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981. 486p.

PRADZYNSKI, A.H.; HENRY, R.E.; STEWART, J.S. Determination of ppb concentrations of transition metals by radioisotope-excited energy-dispersive X-ray Spectrom. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, v.32, p.219-228, 1976.

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

QUERALT, I.; MARQUES, A.F.; CARVALHO, M.L.; BORDALO, M. Total reflection X-ray fluorescence and energy-dispersive X-ray analysis of runoff water and vegetation from abandoned mining of Pb-Zn ores. **Spectrochimica Acta**, v.58B, p.2191-2198, 2003.

SARTINI, R.P. Determinação espectrofotométrica automatizada de chumbo em materiais vegetais, baseada no complexo ternário chumbo/iodeto/verde de malaquita. Piracicaba, 1995. 79p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.

SIMABUCO, S.M. Emprego da fluorescência de raios-X por dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo. São Paulo, 1993. 153p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

SIMABUCO, S.M.; MATSUMOTO, E.; NASCIMENTO FILHO, V.F. Determinação de metais pesados em águas naturais por fluorescência de raios X com radiação síncrotron. In: SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE

ANÁLISIS POR TÉCNICAS DE RAYOS X, 5., Huerta Grande, Argentina, 1998. **Anais**. Huerta Grande, 1998. p.84-89.

SIMABUCO, S.M.; FIGUEROA, R.; GARCÍA, M.; NASCIMENTO FILHO, V.F
Comparação das concentrações de metais em águas potáveis das cidades de Córdoba, Temuco e Campinas por EDXRF. In: SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE ANÁLISIS POR TÉCNICAS DE RAYOS X, 5., Huerta Grande, Argentina, 1998. **Anais**. Huerta Grande, 2000. p.31-36.

TERTIAN, R.; CLAISSE, F. **Principles of quantitative X-Ray fluorescence analysis**. London: Hieden, 1982. 385p.

TURNER, D.R. The chemistry of metal pollutants in water. In: HARRISON, H.M. (Ed.) **Pollution: causes, effects and control**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1990. p.19-32.

ULRICH, M.M.; HOPKE, P.K. Preconcentration for trace analysis. **Research-Development**, v.28, n.1, p.34, 1977.

VAN GRIEKEN, R. Preconcentration methods for the analysis of water by X-ray spectrometric techniques. **Analytical Chimica Acta**, v.143, p.3-34, 1982.

YONEDA, Y.; HORIUCHI, T. Optical flats for use in X-ray spectrochemical microanalysis. **The Review of Scientific Instruments**, v.42, n.7, p.1069-1070, 1971.

ZUCCHI, O.L.A.D.; NASCIMENTO FILHO, V.F. Caracterização qualitativa e quantitativa de elementos, pela técnica de fluorescência de raios X, em suplementos minerais para animais. Parte 2: Dispersão de energia. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.30, p.1441-1452, 1995.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

JENKINS, R.; GOULD, R.W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray spectrometry**.
New York: Marcel Dekker, 1981. 588p.