



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FÁBIO LUIZ MELQUIADES

**MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM ÁGUA COM
EQUIPAMENTO PORTÁTIL DE EDXRF**

Londrina
2007

FÁBIO LUIZ MELQUIADES

**MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM ÁGUA COM
EQUIPAMENTO PORTÁTIL DE EDXRF**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial ao título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos R. Appoloni

Co-orientador: Dr. Paulo Sérgio Parreira

Londrina

2007

FÁBIO LUIZ MELQUIADES

**MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM ÁGUA COM
EQUIPAMENTO PORTÁTIL DE EDXRF**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial ao título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos R. Appoloni

Co-orientador: Dr. Paulo Sérgio Parreira

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni

Prof. Dr. Virgílio F. Nascimento Filho

Prof. Dr. Silvana Moreira

Prof. Dr. Sônia M. Nobre Gimenez

Prof. Dr. Pedro H. Arruda Aragão

Londrina, 06 de dezembro de 2007.

DEDICO

*À Mãe, Rainha e Vencedora Três
Vezeas Admirável de Schoenstatt
que cuida de tudo perfeitamente,
conduzindo minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni e ao Dr. Paulo Sérgio Parreira pela amizade e companheirismo, pela excelente orientação e ensinamentos transmitidos.

À minha esposa Elaine e ao meu filho Pedro pelo amor, incentivo e compreensão em todos os momentos.

À Prof^a Dr^a Maria Josefa Yabe, do Departamento de Química da UEL, pelo acompanhamento do trabalho, especialmente na coleta, preparação e pré-concentração das amostras, bem como na discussão dos resultados obtidos.

À Prof^a Dr^a Sônia Maria Nobre Gimenez, do Departamento de Química da UEL, pela colaboração na preparação das amostras.

Ao Instituto Ambiental do Paraná – Secretaria Regional de Londrina, especialmente à Gelsy Wani P. Soares Gonçalves e à Leda Neiva Dias, pela possibilidade de trabalho em colaboração na coleta e comparação dos resultados das amostras do Lago Igapó.

Ao Luiz Antônio Quitério Dias por fornecer informações e materiais referente às normas internacionais de coleta, preparação e armazenamento de amostras.

Aos meus familiares, especialmente meus pais, pela dedicação e pelo incentivo.

Ao físico Fábio Lopes pelo companheirismo e discussões sobre detalhes do trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Física Nuclear Aplicada pelo companheirismo e amizade.

Aos colegas do Departamento de Física da UEL, pelo convívio e amizade.

Às seguintes instituições, pela formação, oportunidade de realização do curso, infra-estrutura e facilidades oferecidas na execução deste trabalho: UNICENTRO, UEL, CNPq e Fundação Araucária.

MELQUIADES, Fábio Luiz. **Medida da concentração de metais em água com equipamento portátil de EDXRF**. 2007. 116fls. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

RESUMO

O desenvolvimento de novas técnicas analíticas e metodologias capazes de identificar e quantificar os componentes de amostras complexas, como aquelas relacionadas a problemas ambientais, é uma tendência atual. Os objetivos deste trabalho foram: fazer uso da técnica de fluorescência de raios X, com equipamento portátil, para identificação dos elementos químicos existentes na água e a medida da sua concentração no local de amostragem; implementar no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina, a metodologia de quantificação de metais em amostras aquosas, através de medidas de amostras *in natura* e pré-concentradas em filtros de membrana usando a técnica de Fluorescência de Raios-X com Dispersão em Energia (EDXRF) e otimizar a metodologia de pré-concentração e adaptá-la para utilização em campo. As análises foram realizadas em laboratório e *in situ*, com água *in natura* e amostras pré-concentradas em membranas. O trabalho consistiu na utilização de um tubo de raios X portátil (alvo de Ag, filtro de Ag de 50 μm , 4 W) para excitar a amostra e um detector de Si-PIN (resolução de 221 eV para a energia de 5,9 keV e janela de Be de 25 μm) com a eletrônica padrão para aquisição e avaliação do espectro. As amostras foram filtradas em membranas para retenção do material particulado em suspensão. Após isso, o procedimento de pré-concentração otimizado, utilizando a precipitação com APDC foi aplicado nas amostras com posterior filtração em membranas. Ambos os filtros foram analisados para obtenção dos metais não dissolvidos e dissolvidos. A metodologia foi validada através da análise dos materiais de referência certificados SRM1640 e SRM1643e preparados nas mesmas condições das amostras. Foram analisadas amostras de vários pontos da cidade de Londrina, PR, sendo possível identificar e quantificar Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e Pb. A performance e robustez do equipamento foram muito boas e os resultados satisfatórios para medidas *in situ* empregando equipamento portátil. Considerando as medidas em membranas, os limites de detecção do sistema estão abaixo dos valores máximos permitidos, satisfazendo a legislação nacional e internacional para corpos de água doce. Além disso, o limite de quantificação, que é da ordem de 0,01 mg L⁻¹ para a maioria dos elementos, torna viável a aplicação da metodologia para análises em água. A EDXRF portátil mostrou-se uma ferramenta muito útil para análises ambientais, por ser uma técnica de análise rápida, eficiente e conveniente, com potencial para substituir métodos laboratoriais demorados e com custo elevado.

Palavras-chave: Água, Fluorescência de Raios X, EDXRF portátil, Metais.

MELQUIADES, Fábio Luiz. **Measurement of metal concentration in water using a portable EDXRF system**. 2007. 116fls. Tese (PhD thesis in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

ABSTRACT

Development of new analytical techniques and methodologies capable to identify and quantify the composition of complex samples, as the ones related to environmental problems, is an actual tendency. The objectives of this work were: to use X-ray fluorescence technique, with portable equipment, to identify and quantify the chemical elements present in the water and its concentration measurement in the sampling place; implement in the Applied Nuclear Physics Laboratory of State University of Londrina, the metal quantification methodology for aqueous samples, through the *in natura* measurement and preconcentrated in membranes samples using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) technique, to optimize the preconcentration methodology and to adapt it for field use. The analyses were realized at laboratory and *in situ*, measuring *in natura* water and preconcentrated samples in membranes. It was employed a portable X-ray tube (Ag target, 50 μm Ag filter, 4 W) to excite the samples and a Si-PIN detector (221 eV resolution for 5.9 KeV energy and 25 μm Be window) with standard electronics for acquisition and evaluation of the spectra. The samples were filtered for suspended particulate matter retention. After this, the optimized preconcentration procedure, with APDC precipitation, was applied. Both filters were analyzed for non-dissolved and dissolved metal analysis. The standard reference materials SRM1640 and SRM1643e, prepared in the same conditions of the samples, were analyzed for methodology validation. Samples from several points at Londrina city, Paraná State, Brazil, were analyzed. It was possible to identify and quantify Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn and Pb. The equipment performance and robustness were very good and the results satisfactory for *in situ* analysis employing a portable system. Considering membrane measurements, the system detection limits are below the maximum values established by national and international legislation for drinking water. Besides this, the quantification limit, that is around 0.01 mg L⁻¹ for the majority of the elements, makes viable the methodology application for water analysis. Portable EDXRF has shown to be an useful tool for environmental analysis, as it is a fast, efficient and convenient technique, with potential to substitute high cost and time consuming laboratory methods.

Key words: Water, X-ray fluorescence, Portable EDXRF, Metal.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Tipos de espalhamento envolvidos quando uma radiação mono energética incide sobre a amostra.....	25
Figura 2 – Energia dos raios X em função do número atômico. (Extraído de VANDECASTEELE; BLOCK, 1993).	26
Figura 3 - Representação esquemática da fluorescência de raio X com dispersão de energia.....	27
Figura 4 - Representação esquemática da dependência entre as variáveis na equação fundamental de fluorescência de raio X para excitação de radiação eletromagnética (Extraída de NASCIMENTO FILHO, 1999).....	30
Figura 5 - Esquema ilustrativo do procedimento de coleta e preparação das amostras.....	39
Figura 6 – Gráficos normais com resultados do planejamento fatorial $2^{(5-1)}$	43
Figura 7 – Gráficos normais com resultados do planejamento fatorial 2^3	44
Figura 8 – Resultados do planejamento uni variado	45
Figura 9 - Sistema portátil de EDXRF. (1) amostra, (2) tubo de raios X, (3) detector de raios X, (4) Eletrônica padrão, (5) Contador Geiger Muller para monitoração da área.	46
Figura 10 - Fotos da acomodação dos equipamentos para transporte ao local de amostragem (superior esquerda). Disposição dos equipamentos em um dos locais de amostragem (superior direita). Equipamentos de filtragem e pré-concentração <i>in situ</i> (centrais). Sistema completo de EDXRF instalado em campo (inferiores)	49
Figura 11 – Exemplo da utilização do software WinQXAS para obtenção das áreas líquidas dos picos, juntamente com o ajuste utilizado.	54
Figura 12 – Curva de calibração para os raios X característicos $K\alpha$ e $L\alpha$ para alguns elementos.....	55
Figura 13 - Espectro dos padrões multielementares líquidos	57
Figura 14 - Curva de calibração para os raios X característicos $K\alpha$ e $L\alpha$ para concentrações entre 0,01 e 2,0 mg L ⁻¹	58
Figura 15 - Curva de sensibilidade elementar, em cps cm ² μg^{-1} , para a linha $K\alpha$ obtida a partir de padrões mono elementares em diferentes concentrações.	59
Figura 16 – Curva de sensibilidade elementar para os raios X característicos $K\alpha$, utilizando os padrões MicroMatter.	60
Figura 17 - Curvas de sensibilidade elementar para os raios X característicos $L\alpha$, utilizando os padrões MicroMatter.	60
Figura 18 – Comparação entre os espectros da primeira e segunda filtragem da membrana com o padrão Sigma Aldrich 70002 e a membrana de branco.	64

Figura 19 – Comparação entre os espectros da primeira e segunda filtragem da membrana com o padrão Sigma Aldrich 70006 e a membrana de branco.	65
Figura 20 - Gráfico comparativo entre os resultados de FAAS e EDXRF mostrando a equivalência entre as metodologias a menos de um ponto para o Pb.	69
Figura 21 - Locais de amostragem: Córrego Baroré (superior à esquerda) e Lago Igapó IV (superior à direita). Preparação e medida das amostras (fotos inferiores).	80
Figura 22 - Comparação entre o branco e as amostras do Córrego Baroré e Igapó IV para amostras <i>in natura</i> .	81
Figura 23 - Comparação entre a mesma membrana medida em campo e em laboratório. Membrana de material particulado em suspensão do Córrego Baroré.	82
Figura 24 – Equipamentos montados na Chácara.	84
Figura 25 – Espectro de comparação entre o branco, à medida <i>in situ</i> e em laboratório da amostra <i>in natura</i> do Ribeirão Capivara.	85
Figura 26 - Pontos de coleta de amostras nos Lagos Igapó e seus efluentes	90
Figura 27 - Valores de concentração para Fe dissolvido nas amostras do Lago Igapó medidas por EDXRF portátil. A linha vermelha indica o limite estabelecido pelo CONAMA para águas classe 1.	92
Figura 28 - Valores de concentração total, em mg L ⁻¹ , do monitoramento de Ca, Ti, Mn e Fe.	94
Figura 29 - Comparação entre os valores de concentração de Fe total para EDXRF e AAS.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de qualidade da água segundo a Resolução CONAMA nº 357. Valores máximos de concentração, em mg L ⁻¹ , para alguns parâmetros inorgânicos em água doce.....	37
Tabela 2 - Riscos toxicológicos de alguns metais à saúde humana	37
Tabela 3 - Resumo das metodologias de preparação de amostra para pré-concentração com APDC.....	41
Tabela 4 - Seqüência de Planejamentos Fatoriais executados para busca da situação otimizada.	42
Tabela 5 – Resultados do planejamento fatorial 2 ² , em mg L ⁻¹	44
Tabela 6 - Valores de concentração para os padrões mono elementares, em mg L ⁻¹	51
Tabela 7 - Concentração dos padrões MicroMatter, em µg cm ⁻² . O desvio em cada valor é de ±5%.	52
Tabela 8 – Limites de detecção e quantificação para padrões <i>in natura</i> com um sistema portátil de EDXRF. Valores em mg L ⁻¹ com 95% de confiabilidade.	56
Tabela 9 - Resultados dos padrões multielementares líquidos para validação da metodologia. Intervalos de concentração em mg L ⁻¹ com 95% de confiabilidade.	57
Tabela 10 - Valores de sensibilidade elementar (cps cm ² µg ⁻¹) obtidos pontualmente e ajustados a partir da curva de sensibilidade utilizando os padrões mono elementares em diferentes concentrações.....	59
Tabela 11 - Valores de sensibilidade elementar (cps cm ² µg ⁻¹) obtidos experimentalmente e calculada a partir das curvas de sensibilidade utilizando os padrões MicroMatter.	61
Tabela 12 - Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) para medidas em membranas utilizando as curvas de concentração. Valores com 95% de confiabilidade.	62
Tabela 13 - Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) para medidas em membranas utilizando a sensibilidade elementar dos padrões Micromatter. Valores em µg do elemento.....	63
Tabela 14 - Resultados das medidas de FAAS com o objetivo de verificar a eficácia do agente quelante APDC. Valores de concentração em mg L ⁻¹ . Os valores de recuperação correspondem ao percentual da concentração medida em relação ao valor certificado, sem considerar os desvios.	66
Tabela 15 - Comparação dos resultados para membranas preparadas a partir de padrões multielementares e medidas por FAAS e EDXRF utilizando as curvas de calibração e os padrões MicroMatter. Valores de concentração em mg L ⁻¹ e valores de recuperação em relação ao valor certificado.....	70
Tabela 16 - Fatores de correção para a eficiência da metodologia de pré-concentração com APDC.....	73

Tabela 17 - Comparação dos elementos determinados no Material de Referência Certificado SRM1640 com equipamento portátil utilizando as curvas de calibração e os padrões MicroMatter. Valores em mg L ⁻¹ e desvios com 95% de confiança.....	74
Tabela 18 - Comparação dos elementos determinados no Material de Referência Certificado SRM1643e com equipamento portátil utilizando as curvas de calibração e os padrões MicroMatter. Valores em mg L ⁻¹ e desvios com 95% de confiança.....	74
Tabela 19 - Comparação dos resultados, com valores corrigidos para eficiência da metodologia de pré-concentração, para membranas preparadas a partir de padrões multielementares e medidas por FAAS e EDXRF utilizando as curvas de calibração e os padrões MicroMatter. Valores de concentração em mg L ⁻¹ e valores de recuperação em relação ao valor certificado.	77
Tabela 20 - Resultados dos limites mínimos de detecção, em mg L ⁻¹ , para amostras <i>in natura</i> medidas no laboratório.	81
Tabela 21 - Valores de concentração e desvio padrão, em mg L ⁻¹ , para as amostras do Ribeirão Baroré.	83
Tabela 22 - Valores de concentração e desvio padrão, em mg L ⁻¹ , para as amostras do Lago Igapó IV.....	83
Tabela 23 - Resultados de concentração e desvio padrão, em mg L ⁻¹ , para amostras <i>in natura</i> medidas no laboratório.	86
Tabela 24 – Comparação entre os valores de concentração e desvio padrão, em mg L ⁻¹ , para a análise <i>in situ</i> e em laboratório das amostras do Ribeirão Capivara.	87
Tabela 25 - Valores de concentração e desvio padrão, em mg L ⁻¹ , para as amostras do Ribeirão Capivara.	87
Tabela 26 - Comparação entre os valores de concentração e desvio padrão, em mg L ⁻¹ , para a análise <i>in situ</i> e em laboratório das amostras do poço artesiano da Chácara.....	88
Tabela 27 - Valores de concentração e desvio padrão, em mg L ⁻¹ , para as amostras do poço artesiano da Chácara 1.....	88
Tabela 28 - Valores de concentração e desvio padrão, em mg L ⁻¹ , para as amostras da saída da manilha.....	89
Tabela 29 - Valores de concentração total e desvio padrão, em mg L ⁻¹ , para as amostras do Lago Igapó e seus efluentes.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS - Atomic Absorption Spectrometry = Espectrometria de absorção atômica
- AES - Atomic Emission Spectrometry = Espectrometria de emissão atômica
- APDC - Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate = pirrolidina ditiocarbamato de amônia
- AXIL - Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DDTC - Diethyldithiocarbamate = dietil ditiocarbamato
- EDXRF - Energy Dispersive X-Ray Fluorescence = Fluorescência de raios X por dispersão em energia
- FAAS - Flame Atomic Absorption Spectrometry = Espectrometria de absorção atômica com chama
- FPXRF - Field Portable X-Ray Fluorescence = Fluorescência de raios X portátil para uso em campo.
- HPGe - Hiper pure Germanium = Germânio hiper-puro
- ICP-MS - Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry = Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente
- MPS - Material Particulado em Suspensão
- NAA - Nêutron Activation Analysis = Análise por ativação neutrônica
- NaDDTC - sodium diethyldithiocarbamate = dietil ditiocarbamato de sódio
- NbDDTC - niobium diethyldithiocarbamate = dietil ditiocarbamato de nióbio
- NIST - National Institute of Standards and Technology
- SEM - Standard Reference Material = Material de referência padrão
- TXRF - Total X-Ray Fluorescence = Fluorescência de raios X por reflexão total
- USEPA - United States Environmental Protection Agency
- WDXRF - Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence = Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda
- XRF - X-Ray Fluorescence = Fluorescência de raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS E METAS.....	18
2 REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1 TÉCNICAS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO.....	22
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA	24
3.2 EQUAÇÃO FUNDAMENTAL DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	28
3.3 ANÁLISE QUALITATIVA.....	31
3.4 ANÁLISE QUANTITATIVA	32
3.5 LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO	34
3.6 LIMITES MÁXIMOS PERMITIDOS	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 AMOSTRAS.....	38
4.2 METODOLOGIA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO	39
4.2.1 Otimização da metodologia de pré-concentração com APDC.....	41
4.3 SISTEMA PORTÁTIL DE EXCITAÇÃO/DETECÇÃO POR EDXRF	45
4.4 DESCRIÇÃO DAS MEDIDAS <i>IN SITU</i>	47
4.4 AMOSTRAS CERTIFICADAS.....	50
4.4.1 Medidas <i>in natura</i>	50
4.4.2 Medidas em Membranas	51
4.5 PROCESSAMENTO DOS ESPECTROS	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 MEDIDAS <i>IN NATURA</i>	55
5.1.1 Curvas de Calibração	55
5.1.2 Limites de detecção e quantificação	56
5.1.3 Validação da metodologia para medidas <i>in natura</i>	56
5.2 MEDIDAS EM MEMBRANAS	58
5.2.1 Curvas de calibração e sensibilidades	58
5.2.2 Limites de detecção e quantificação	62
5.2.3 Eficiência do procedimento de pré-concentração com APDC	63
5.2.3.1 Teste da filtragem do resíduo por EDXRF	64
5.2.3.2 Teste do resíduo por medidas com FAAS	65
5.2.4 Validação da metodologia para amostras em membranas.....	74
5.4 RESULTADOS DE AMOSTRAS AMBIENTAIS	80
5.4.1 Primeira Medida <i>In Situ</i>	80
5.4.2 Segunda Medida <i>In Situ</i>	84
5.5 RESULTADOS DE MONITORAMENTO NO LAGO IGAPÓ	89
5.6 CUSTO/BENEFÍCIO DA METODOLOGIA E DOS EQUIPAMENTOS	96
CONCLUSÃO	97
REFERÊNCIAS	99
APÊNDICES	104
APÊNDICE A – Testes para definição da geometria de medida.....	105
APÊNDICE B – Teste de secagem das membranas.....	110
APÊNDICE C – Teste de variação de volume para medidas de água <i>in natura</i>	113

1 INTRODUÇÃO

A presença de certos metais no ambiente tem sido uma preocupação constante, devido à toxicidade e à existência de apenas uma tênue diferença de concentração entre o seu caráter essencial e tóxico (PONCE et al. 1998). Alguns destes elementos metálicos desempenham, em pequenas concentrações, funções biológicas essenciais para o homem e a sua deficiência pode acarretar distúrbios no metabolismo, da mesma forma que elevadas concentrações também acarretam desequilíbrios (ARANHA et al. 1994, SARGENTELLI; MAURO; MASSANBRI, 1996).

Atualmente o interesse pela proteção da água no ambiente e a expansão dos programas de monitoramento da qualidade da água, resultou em uma crescente necessidade da determinação de traços de metais em água, adicionada ao interesse pelo traço de metais em processamento industrial de água e outras soluções aquosas. Deste modo é cada vez mais freqüente a necessidade de metodologias adequadas para a avaliação de metais em níveis como os exigidos por leis ambientais e conseqüentemente, para controlar rejeitos que freqüentemente são lançados no ambiente (MANTOVANO et al. 1997).

É alto o preço que se paga pelo desequilíbrio causado, impedindo o ciclo de recuperação natural da água, e a tendência é um agravamento deste quadro. O homem é o principal responsável por este fato. As principais fontes de contaminação da água por metais provém das indústrias (produzem muitos compostos tóxicos e metais que são despejados diretamente nos rios ou no ambiente e por precipitação contaminam a água), do lixo (pilhas, baterias, etc.), da utilização de fertilizantes e pesticidas, da erosão e desmatamento, da mineração e das usinas de tratamento de água (a maior parte delas não é capaz de remover metais e outros compostos tóxicos).

A análise de elementos por fluorescência de raios X (XRF) teve um grande avanço como técnica instrumental após o surgimento de detectores semicondutores de Si (Li), Ge (Li) e HPGe (germânio hiperpuro), que possibilitaram discriminar raios X de energias bem próximas. Uma outra vantagem é que esta

técnica de análise não é destrutiva e permite a identificação e quantificação de vários elementos ao mesmo tempo. A desvantagem destes detectores é com relação ao seu alto custo e a necessidade de funcionarem resfriados à temperatura criogênica.

Com o desenvolvimento nos últimos anos, e crescente avanço na tecnologia de detectores resfriados por efeito Peltier, como detectores de diodo de Si-PIN ou de CdTe-PIN, que são pequenos, leves, funcionam à temperatura ambiente, possuem desempenhos próximos àqueles dos detectores criogênicos e com custo quase uma ordem de grandeza menor, a XRF com equipamento portátil (FPXRF – *Field Portable X-Ray Fluorescence*) mostrou-se totalmente factível (KHUSAINOV et al. 1999, LONGONI et al. 1998). Este cenário sugere que a FPXRF parece ser ideal para análises não destrutivas no campo, uma vez que os detectores criogênicos de alta resolução, como os de Si(Li), HPGe não são apropriados para instrumentação portátil.

A técnica de XRF é um método bem estabelecido na área de pesquisas ambientais. A XRF portátil é utilizada, por exemplo, para mapeamento de regiões contaminadas, para a obtenção de uma estimativa de fontes de poluição ambiental e a distribuição de analitos em áreas contaminadas e para examinar e aperfeiçoar processos de remediação (MORGENSTERN; BRÜGGEMANN; WENNRICH, 2004).

Embora a fluorescência de raios X seja essencialmente uma técnica analítica multi-elementar, simples, rápida, barata e versátil, ela não tem sido intensamente aplicada à análise de amostras aquosas. A dificuldade encontra-se na preparação de alvos contendo todos os elementos adequadamente enriquecidos e distribuídos com uniformidade suficiente para permitir uma análise com a sensibilidade desejada (VAN KRIEKEN et al. 1976). Os metais estão normalmente presentes em amostras naturais somente em nível de traços ou ultra traços. Por isso técnicas com baixos limites de detecção são usadas para determinar traços de elementos em amostras ambientais (NGUYEN; BOMAN; LEERMAKERS, 1998), seguidas por morosos processos de pré-concentração das amostras. A técnica de EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) pode atingir limites de detecção da ordem de 1 a 20

ppm para amostras sem tratamento químico e da ordem de 1 a 20 ppb após pré-concentração.

Uma técnica sub variante da EDXRF é a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF) (HOLYNSKA et al. 1995), na qual a sensibilidade analítica é maior que na EDXRF, contudo exige um arranjo experimental mais refinado (para obtenção do ângulo crítico do feixe incidente), dificultando sua adaptação para equipamentos portáteis. Por outro lado o tratamento e preparação de amostras são diferenciados e por vezes mais simples do que para EDXRF. No caso de amostras líquidas basta pipetar alguns microlitros de amostra em um suporte específico para realização das medidas.

Existem outros métodos, mais sensíveis e acurados comparados com a EDXRF, para determinação de metais em laboratório (ICP-MS e AAS, por exemplo), entretanto, são métodos que exigem mais preparo prévio das amostras e possuem maior custo. A metodologia de XRF com equipamento portátil permite um mapeamento rápido e uma classificação de regiões contaminadas. Com a orientação desta metodologia de baixo custo, uma alta densidade de dados semiquantitativos pode ser gerada no local, praticamente em tempo real. Além disso, a FPXRF é uma técnica não destrutiva, possibilitando a confirmação dos resultados analisando a amostra com outra metodologia.

Alguns trabalhos vêm sendo conduzidos na região de Londrina, com o objetivo de caracterizar a bacia do Ribeirão Cambé, quanto à contribuição de metais, usando a técnica de espectrometria de emissão atômica com fonte de emissão de plasma de argônio induzido. Foi possível identificar os elementos Pb, Ni, Cd, Cr e Cu, introduzidos por fontes, cuja origem está na urbanização e industrialização, e Fe, Al, Mn, Ca e Mg, como produto, principalmente do carregamento de partículas através das águas de escoamento (YABE; OLIVEIRA, 1998; YABE; GIMENEZ; BISINOTI, 2004). Face a estes dados, uma metodologia alternativa, com alta velocidade analítica e empregando um equipamento de menor custo, como a fluorescência de raios X permite fazer, se mostra importante.

Além disso, no resultado da Conferência da Organização das Nações Unidas sobre meio ambiente é recomendado o desenvolvimento de métodos adequados de controle da poluição das águas, levando em consideração práticas salubres e tradicionais (AGENDA 21 item 18.40 (c) (iv)).

1.1 OBJETIVOS E METAS

Fazer uso da técnica de fluorescência de raios X, com equipamento portátil, para identificação dos elementos existentes na água e a medida da sua concentração no local de amostragem, possibilitando verificar seu risco à saúde e ao meio ambiente devido à quantidade existente.

Implementar no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UEL, a metodologia de quantificação de metais em amostras aquosas, através de medidas de amostras *in natura* e pré-concentradas em filtros de membrana usando a técnica de EDXRF.

Otimizar a metodologia de pré-concentração e adaptá-la para utilização em campo.

Ao final pretende-se obter um protocolo para análise de metais em água de efluentes, riachos ou lagos, com o uso da FPXRF e pré-concentração da amostra por precipitação direta. Este protocolo será executado e testado fornecendo a concentração dos metais encontrados nas devidas amostras.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Durante o período deste estudo foram consultados diversos artigos de revisão do Journal of Analytical and Atomic Spectrometry que tratam especificamente de XRF (POTTS et al. 2003, 2004, 2005) e também de análises ambientais (CAVE et al. 2000, 2001, HILL et al. 2004, BUTLER et al. 2005), contendo uma coletânea anual muito interessante de trabalhos.

Ivanova, Djingova e Kuleff (1998) compararam a aplicabilidade de EDXRF com diferentes fontes radioativas para determinação de elementos tóxicos em plantas. As que apresentaram melhor desempenho foram às fontes de ^{238}Pu e ^{109}Cd . Hou et al (2004) descreveu os recentes avanços da instrumentação portátil de XRF, mostrando que ela é uma das poucas técnicas viáveis e aceitáveis para quantificação de metais em campo, podendo ser aplicada em amostras ambientais, como solo, água e material particulado, amostras arqueológicas, pinturas, ligas metálicas entre outras. Apesar de não ser comparável, em termos do limite de detecção e acurácia com as técnicas tradicionais como ICP-AES e AAS, ela é atrativa pela rapidez e facilidade.

Melquiades e Appoloni (2004) revisaram a aplicação de FPXRF na análise de amostras ambientais, em particular amostras de água.

Burba et al (1978) realizou uma comparação, analisando água potável e água do mar usando EDXRF, AAS e NAA. Ambos os estudos revelam a natureza complementar das técnicas mostrando resultados muito satisfatórios. Da mesma maneira, Nguyen, Boman, Leemarks (1998) e colaboradores organizaram um estudo interanalítico comparando EDXRF, ICP-MS e FAAS para a análise de materiais de referência internacionais e amostras ambientais (carvão, madeira, água, vegetação e peixes). Boas concordâncias foram encontradas entre as diferentes técnicas citadas.

Dois procedimentos semiquantitativos foram comparados utilizando um sistema de laboratório de WDXRF e um sistema portátil de EDXRF (ZWICKY; LIENEMANN, 2004). O objetivo foi analisar 28 materiais de referência certificados (CRMs) de ligas de níquel. Constatou-se que as análises por WDXRF podem ser

aceitas como determinações quantitativas e os resultados de FPXRF não atingem a qualidade exigida para análise laboratorial, mas é bom o suficiente para pesquisas em campo.

A FPXRF foi estudada como um método alternativo, para caracterização rápida no local, de rejeitos metálicos, analisando filtros de membrana utilizados para monitorar ou identificar fontes poluidoras na qualidade do ar de ambientes fechados e avaliar chumbo e zinco de um depósito de sucata. Cálculos estatísticos e várias comparações foram realizados concluindo que a FPXRF produziu bons coeficientes de regressão (BERNICK; CAMPAGNA, 1995a, BERNICK et al. 1995b) quando comparado à amostras preparadas em laboratório.

Kirtay, Kellum e Apitz (1998), testaram a capacidade de um equipamento portátil para realizar análises em amostras de sedimento de vários locais. A comparação de FPXRF com métodos de análise padrão mostraram que existem diferenças fundamentais entre os métodos, mas coeficientes de correlação da ordem de $R^2 > 0,70$ foram encontradas para uma grande variedade de amostras de sedimento contaminadas analisadas em campo.

Kalnick e Singhvi (2001) mostraram que a técnica de FPXRF fornece aproximações analíticas efetivas e viáveis para diversos tipos de amostras ambientais, dando ênfase na análise *in situ* de traços de metais. Este método foi usado com sucesso pela equipe da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) em análise *on site* de metais no solo e sedimento, para orientar programas de desocupação e interdição.

Zamora et al. (1997) determinaram o nível de alguns elementos traço em água potável de fornecimento público usando filme fino para EDXRF e também AAS. Os elementos de interesse na água foram pré-concentrados e então filtrados em membranas de nitrato de celulose. A utilização de EDXRF de alta resolução para determinação de elementos pesados tóxicos foi estudada por Russel e James (1997). Eles usaram uma técnica rápida combinada com uma única etapa de preparação de amostra na análise de resíduos perigosos, obtendo limites de detecção da ordem de 3 a 17 mg kg^{-1} .

Uma pesquisa sobre a possibilidade de determinar alguns metais pesados por EDXRF em plantas e solo usando fonte de excitação de Am-241 foi realizada (IVANOVA; DJINGOVA; KULEFF, 1998). A aplicabilidade do método proposto para tratar um grande número de amostras de solo e plantas para determinação de traços de metais foi comparada com materiais de referência padrão (KATAHIRA; YONEDA; MORISAWA, 2000). Também usando fontes de Cd-109 e Am-241 em EDXRF, amostras de cinzas produto de chaminés de usinas de carvão, coletadas em filtros, foram analisadas quantitativamente para vários elementos (AKYÜZ; AKYÜZ; BASSARI, 1998).

A metodologia de EDXRF foi utilizada para quantificação de vários elementos tais como Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb em água de chuva (ALVAREZ; ALVAREZ; ALVAREZ, 2000), chá comercial (SALVADOR et al. 2002) e aguardente (ALMEIDA et al. 2002). A análise de sedimento e um índice de geoacumulação foram determinados para avaliar o nível de contaminação por metais em rios de abastecimento de água potável. As amostras foram coletadas no inverno e no verão com notável diferença (VIVES et al. 2002; BRIENZA et al. 2002). Em todos estes estudos foi empregado o método de pré-concentração com um agente quelante chamado pirrolidina ditiocarbamato de amônia (APDC) e posterior filtragem em membrana de celulose.

Bos e Vrielink (2005) desenvolveram um software para análise quantitativa por XRF onde foram consideradas interações de espalhamento para cálculo da concentração. Eles verificaram que se os padrões de calibração e as amostras são preparados na mesma matriz, as contribuições do espalhamento são desprezíveis. Caso contrário, os efeitos de espalhamento geram um erro significativo a partir do Ti e aumenta com o número atômico.

Wills e Lachance (2004) apresentaram expressões para a derivação das emissões fluorescentes primárias e secundárias e para os coeficientes de absorção e reforço que venham a influenciar no resultado de uma medida, assumindo uma fonte de excitação monocromática. Os autores comentam que o trabalho é útil para fornecer uma definição mais consistente da emissão teórica de amostras

infinitamente espessas, quando comparado com o formalismo clássico envolvendo o coeficiente de atenuação de massa.

2.1 TÉCNICAS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

A maioria dos procedimentos publicados para pré-concentração multi-elementar de elementos traço aplicáveis à análise de água por XRF estão revisadas e criticamente avaliadas por Van Grieken (1982). Após testar várias metodologias, Ellis et al. (1982) indicam como métodos ótimos o uso de APDC e NBDDTC para pré-concentração e análise por EDXRF, pois estes agentes concentram a maioria dos metais de interesse, não apresentam problemas de manuseio e possuem boa reprodutibilidade.

Norrgren et al. (2000) introduziram e avaliaram algumas metodologias baseadas em ensaios *in situ* para análise de peixes e água. Uma das metodologias utilizadas na amostragem de água foi um dispositivo com membrana semipermeável para acumulação passiva de pesticidas.

No trabalho de Kennedy et al (1998), foram preparadas amostras por métodos de pré-concentração que consistiam na dissolução de metais como carbamatos. Um método de pré-concentração usando um agente complexante que é retido em uma membrana foi empregado para determinação de elementos terras raras por XRF. O método foi aplicado com sucesso para pré-concentração de Sm, Eu, Gd de diferentes amostras (DE VITO; OLSINA; MASI, 2000).

A co-precipitação com APDC e posterior filtragem em membranas de ester de celulose, é um procedimento bem conhecido e utilizado para pré-concentrar metais em amostras líquidas (SALVADOR et al. 2002; ALMEIDA et al. 2002; VIVES et al. 2002; BRIENZA et al. 2002). Complementando este método, Alvarez et al. (2000) estabeleceu um procedimento completo para determinação de vários metais em água de chuva, usando APDC antes da análise por EDXRF. Foram investigadas a influência de diferentes fatores como tempo de resposta do precipitador, a

concentração de APDC, o metal carregador, o agente oxidante, o pH ideal para a solução entre outros. Num trabalho semelhante Narin e Soylak (2003) avaliaram separadamente o efeito de pH na retenção dos elementos, a quantidade de APDC, efeitos do tipo e do tamanho de poro das membranas, o volume de amostra e a interferência de outros elementos.

Um artigo de revisão sobre a pré-concentração de elementos a partir de soluções é apresentado por Pisareva et al. (2004). Nele está descrita a vantagem no uso de co-precipitantes orgânicos para pré-concentração de metais devido a sua alta eficiência e seletividade, além da simplicidade do procedimento subsequente com o concentrado. Ele destaca ainda que no caso de amostras de águas naturais, os metais podem formar complexos solúveis, mas também metais suspensos e sedimentos de superfície. Neste caso foi convencionado que todas as partículas retidas por uma membrana de 0,45 μm de poro são consideradas componentes suspensos e as que passarem na filtração, componente dissolvida.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA

A fluorescência de raios X é um método quantitativo baseado nas medidas de energia e intensidade (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes de uma amostra. Quando uma amostra é irradiada por radiação eletromagnética ou partículas carregadas, seus elementos tendem a ejetar os elétrons do interior dos níveis do átomo, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de fótons de raios X de energia característica e bem definida permitindo a identificação dos elementos na amostra. A intensidade destes fótons é diretamente proporcional à concentração do elemento na amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A análise por fluorescência de raio X consiste em três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X emitidos pela amostra e detecção dos mesmos.

A excitação dos elementos pode ser realizada de várias maneiras: excitação por elétrons, prótons ou íons, partículas alfa, partículas beta, excitação por raios X ou gama emitidos por radioisótopos, através de um tubo de raios X ou utilizando luz síncrotron.

No espectro de raios X estão presentes espalhamentos elásticos e inelásticos pela amostra. Na Figura 1, considera-se uma radiação incidente monoenergética entrando na amostra normal à superfície e a radiação espalhada composta de espalhamento elástico, espalhamento Compton e raios X característicos, todos deixando a amostra também normal à superfície (CESAREO, 1992).

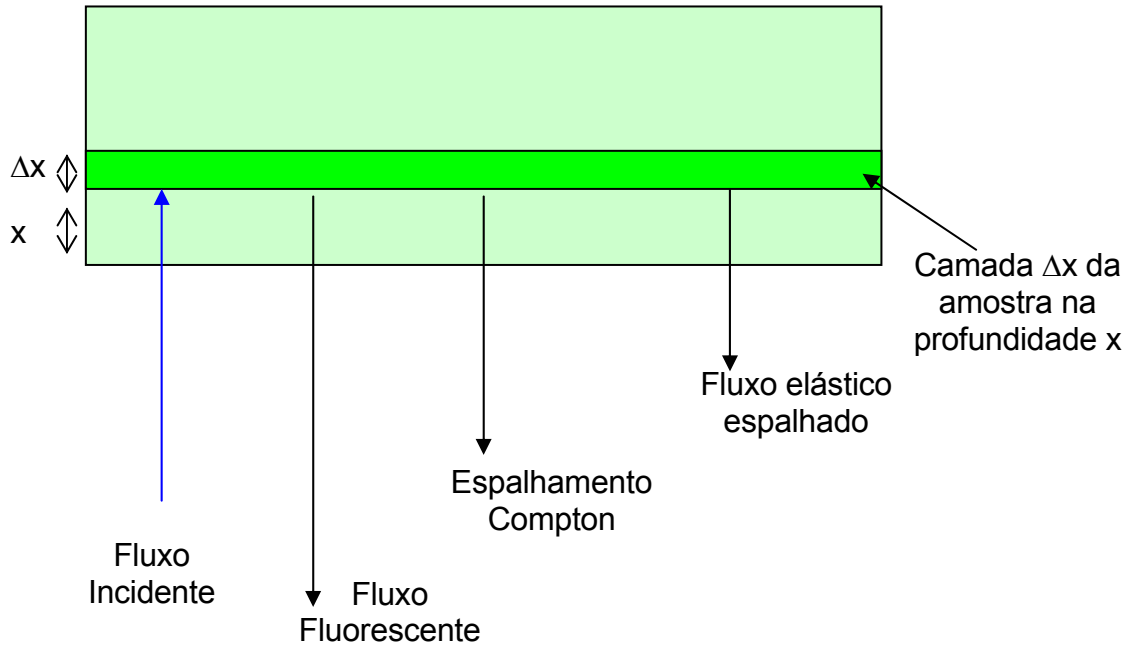


Figura 1 - Tipos de espalhamento envolvidos quando uma radiação monoenergética incide sobre a amostra.

Para haver produção de raios X característicos há necessidade de se retirar elétrons localizados nas camadas mais internas, e para isto a energia mínima deve ser superior à energia de ligação do elétron nessa camada. Esta energia pode ser calculada de modo aproximado, aplicando a teoria de Bohr para átomos hidrogenóides, fazendo algumas considerações sobre a experiência de Moseley. A equação abaixo permite a realização deste cálculo para elétrons das camadas K e L dos átomos de um elemento (NASCIMENTO FILHO, 1999),

$$E = K \left(\frac{Z - b}{n} \right)^2 \quad \text{Equação 1}$$

onde E é a energia do raio X; K é uma constante com valor de 13,65 eV; b é a constante de Moseley com os valores: 1 para a camada K e 7,4 para a camada L; Z é o número atômico do elemento e n é o número quântico principal do nível eletrônico ($n=1$ para a camada K, $n=2$ para a camada L).

Através da Equação 1 pode ser observado que a energia de ligação para uma dada camada é diretamente proporcional ao quadrado no número atômico

do elemento, de modo que a radiação, por exemplo, a série K, tem menor energia para os elementos mais leves, conforme a Figura 2.

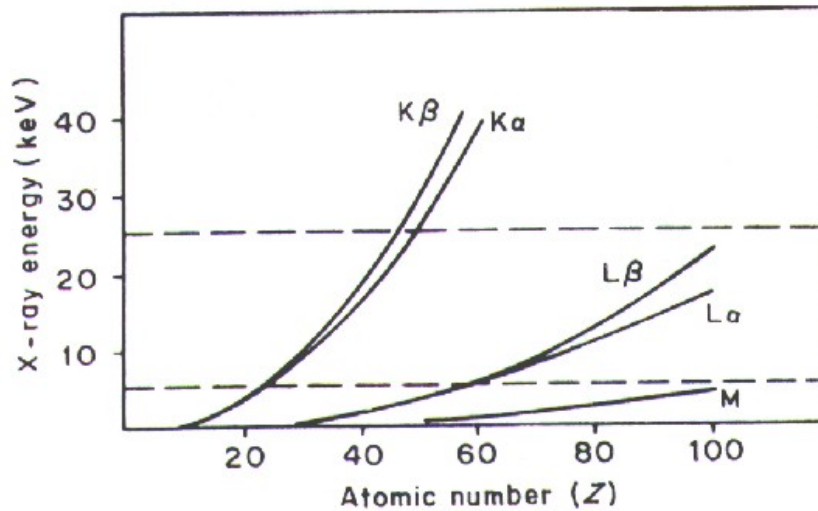


Figura 2 – Energia dos raios X em função do número atômico. (Extraído de VANDECASTEELE; BLOCK, 1993).

A energia característica do raio X emitido pela amostra após a excitação, depende da diferença de energia do elétron nos níveis quânticos, ou seja:

$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad \text{Equação 2}$$

onde E_x é a energia do raio X característico, E_{ni} e E_{nf} são as energias do elétron nos níveis inicial e final, respectivamente.

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).

Na fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, que é uma técnica mais antiga, os raios X emitidos pela amostra são dispersos espacialmente com base em seus comprimentos de onda selecionados por um cristal

analisador, de acordo com seus comprimentos de onda, obedecendo à lei de Bragg da difração (VANDECASTEELE; BLOCK, 1993).

Já na fluorescência de raios X com dispersão de energia, um detector apropriado recebe diretamente todas as linhas de raios X da amostra. Os raios X são selecionados através de pulsos eletrônicos produzidos no detector. Estes pulsos são diretamente proporcionais às energias dos raios X. A Figura 3 mostra um arranjo experimental para EDXRF.

Em equipamentos de fluorescência de raio X que fazem uso da dispersão de energia com detectores semicondutores a Equação 2 é fundamental para se entender a proporcionalidade entre a energia (ou amplitude do pulso produzido no detector) e o elemento a ser analisado.

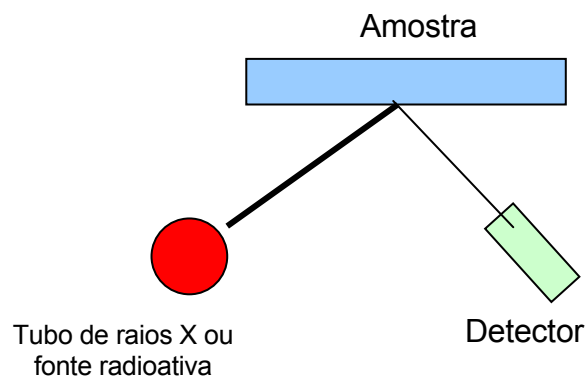


Figura 3 - Representação esquemática da fluorescência de raio X com dispersão de energia.

A sensibilidade analítica da XRF depende de muitos fatores: da energia (espectro) e intensidade da radiação incidente, da geometria do arranjo experimental (ângulo sólido para excitação e detecção), da refletividade do cristal analisador (no caso de WDXRF) e da eficiência do detector. O limite de detecção depende da sensibilidade e da radiação de fundo. Cada uma delas em suas peculiaridades apresenta vantagens e desvantagens.

3.2 EQUAÇÃO FUNDAMENTAL DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A taxa de contagem de um elemento genérico em uma camada de massa por unidade de área $\rho_0 dx$ (g cm^{-2}) a uma profundidade x (cm), para amostras homogêneas, depende dos seguintes fatores (VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002):

$$dI = G \left[e^{-\mu_0 \cdot \rho_0 \cdot x / \sin \theta_0} \right] \left[\tau \cdot w \cdot \left(1 - \frac{1}{j} \right) \cdot f \cdot \rho \cdot dx \right] \left[e^{-\mu \cdot \rho_0 \cdot x / \sin \theta} \cdot \varepsilon \right] \quad \text{Equação 3}$$

I = intensidade ou taxa de contagem (cps)

G = fator de geometria;

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});

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

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

w = rendimento da fluorescência da camada K;

j = razão de salto (*jump ratio*);

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

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

μ = coeficiente de absorção de massa da matriz ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$) na energia do raio X característico;

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

ε = eficiência do detector na energia dos fótons característicos.

Nesta equação, **G** é uma constante de proporcionalidade e depende da geometria do sistema de excitação-deteção, da corrente do tubo ou da atividade da fonte, contudo, não depende do próprio analito.

Os outros termos podem ser considerados como o produto de três probabilidades (NASCIMENTO FILHO, 1999). O primeiro corresponde à probabilidade da absorção do feixe de radiação eletromagnética primária ou de excitação pela amostra, atravessando a espessura $x/\text{sen}\theta$. O segundo é devido a probabilidade de excitação e posterior emissão do raio X ($K\alpha$ por exemplo) do analito presente na camada dx e por fim a probabilidade de absorção do raio X característico ao atravessar a espessura $x/\text{sen}\theta$, ser detectado.

Integrando a Equação 3 em dx e fazendo algumas considerações obtemos a equação dos parâmetros fundamentais para a XRF.

$$I = S.c.A \quad \text{Equação 4}$$

Desta forma, a concentração **c** dos elementos de interesse na amostra, em termos de densidade superficial, está relacionada com a intensidade **I** dos raios X característicos ($K\alpha$ ou $L\alpha$), com a sensibilidade elementar **S**, determinada teórica ou experimentalmente, e com o fator de absorção **A**.

A Figura 4 traz uma representação esquemática com o significado de cada termo da Equação 4 relacionado com a Equação 3.

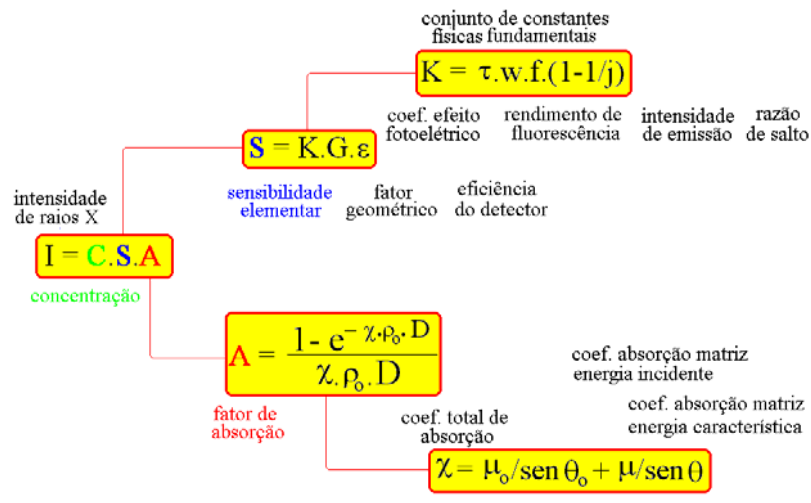


Figura 4 - Representação esquemática da dependência entre as variáveis na equação fundamental de fluorescência de raio X para excitação com radiação eletromagnética (extraída de NASCIMENTO FILHO, 1999).

Em alguns casos, ao invés de se referir à concentração c do elemento em base de massa, é mais conveniente expressá-la em termos da densidade superficial C . A conversão da concentração do analito dada em $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ pode ser realizado através da equação:

$$c_i = \frac{C_i}{\rho_0 D} = \frac{C_i}{m/a} \quad \text{Equação 5}$$

onde:

C = concentração do analito ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

c = densidade superficial do analito na amostra ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)

ρ_0 = densidade da amostra ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

D = espessura da amostra (cm)

a = área da amostra (cm^2)

m = massa do analito na amostra (g)

o índice i refere-se ao analito de interesse.

3.3 ANÁLISE QUALITATIVA

O desenvolvimento de novas técnicas analíticas e métodos que sejam capazes de identificar e quantificar os componentes de amostras complexas, tais como aquelas relacionadas a problemas ambientais ou proteção alimentar são amplamente exploradas. Entretanto, do ponto de vista prático, torna-se importante reconsiderar até onde resultados quantitativos são realmente necessários. Em rotinas de laboratório, por exemplo, é usual em um primeiro estágio verificar se um ou mais elementos estão presentes/ausentes na amostra antes de estimar sua concentração. Por exemplo, avaliando se uma amostra de água potável está livre de poluentes. Então, ao invés de tentar quantificar os poluentes na amostra como primeiro objetivo, poderia ser suficiente assegurar se eles estão presentes abaixo ou acima de um determinado nível de concentração permitido. Métodos qualitativos são usados neste caso como técnicas de mapeamento antes da quantificação por métodos rotineiros o que possibilita a redução no tempo e custo das análises (TRULLOLS; RUISÁNCHEZ; RIUS, 2004).

A definição de métodos qualitativos de acordo com a Comunidade Européia é: “avaliação da presença ou ausência de um ou mais elementos em uma amostra devido a suas propriedades físicas e químicas” (657/EC, 2002), e de acordo com a *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC): “método de análise cuja resposta é a presença ou ausência do elemento, detectada direta ou indiretamente em certa quantidade de amostra” (FELDSINE; ABEYTA; ANDREWS, 2002).

Métodos analíticos baseados em detecção instrumental fornecem respostas instrumentais, onde a decisão final é feita comparando a resposta da amostra teste com a resposta da amostra dos elementos de interesse nos níveis especificados (amostra padrão). Ao invés de se trabalhar no domínio de concentração se trabalha no domínio de resposta. Por exemplo, sabendo o limite de detecção do sistema de medidas, uma vez detectado o elemento, pode-se afirmar que ele está presente na amostra com concentração acima de determinado valor.

Concluindo, a partir das definições, métodos analíticos qualitativos são usados para encontrar se uma amostra contém um ou mais elementos específicos. Nestes casos o resultado da análise pode ser somente binário: presença/ausência ou sim/não. A resposta presença/ausência está relacionada a um nível específico de concentração. Abaixo deste limite, a concentração do elemento é desprezada.

3.4 ANÁLISE QUANTITATIVA

Para realizar a quantificação dos elementos presentes na amostra utilizando o método dos parâmetros fundamentais (Equação 4) é necessário conhecer previamente os valores das sensibilidades elementares, fator geométrico, eficiência de detecção, fator de absorção, entre outros fatores. Este procedimento tem a vantagem de necessitar de um único padrão para cada elemento a ser analisado. Porém torna-se essencial determinar o fator de absorção da amostra para cada energia/elemento de interesse.

A determinação do fator de absorção pode ser contornada nas análises semiquantitativas, supondo-se conhecido os componentes majoritários da matriz e supondo que todas as amostras tenham uma composição similar.

O fator de absorção é escrito da seguinte forma:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi \cdot \rho_0 \cdot D} \quad \text{Equação 6}$$

com:

$$\chi = \mu_0 / \text{sen}\theta_0 + \mu / \text{sen}\theta \quad \text{Equação 7}$$

Uma amostra fina é obtida, por exemplo, depositando e secando líquidos em filmes finos, por deposição a vácuo, pela aplicação de tintas, camadas finas de tecidos biológicos, entre outros. Em amostras consideradas finas ou filmes

finos, no limite de ($D \rightarrow 0$), o termo $\chi \cdot \rho_o \cdot D$ tende a zero, ou seja, $\lim (\chi \cdot \rho_o \cdot D) \rightarrow 0$, e logo o fator de absorção tem valor unitário.

$$A = 1 \text{ (amostra fina)} \quad \text{Equação 8}$$

Assim, a equação para o cálculo da concentração simplifica-se.

$$C_i = \frac{I_i}{S_i} \quad \text{Equação 9}$$

O índice i nas grandezas refere-se ao elemento de interesse.

Outro caso é o de amostras infinitamente espessas, como líquidos, ligas metálicas, minerais, pastilhas, que são analisados com uma espessura maior que poucos décimos de milímetro (CESAREO, 1992). Em amostras espessas, no limite de ($D \rightarrow \infty$), o termo $\chi \cdot \rho_o \cdot D$ na Equação 6 tende a infinito e o valor do fator de absorção assume o seguinte valor:

$$A = \frac{1}{\chi \cdot \rho_o \cdot D} \text{ (amostra espessa)} \quad \text{Equação 10}$$

Neste caso, torna-se necessário obter o valor dos três parâmetros para se calcular a concentração, ou seja,

$$C_i = \frac{I_i}{S_i A_i} \quad \text{Equação 11}$$

3.5 LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Em um espectro de pulsos de raios X pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõem a amostra, chamada de *background*. Este contínuo é devido à detecção do espalhamento Compton do feixe incidente pela amostra.

Assim, a intensidade líquida de cada pico de interesse no espectro é a subtração da área total pela área do background na região selecionada no espectro, dividido pelo tempo de aquisição.

Conforme descrito em detalhes por Curie (1968), o limite de detecção (LD) em XRF para amostras finas, pode ser calculado através da equação:

$$LD = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{I_{i(BG)}}{t}} \quad \text{Equação 12}$$

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).

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:

$$LD = \frac{3}{S A} \sqrt{\frac{I_{i(BG)}}{t}} \quad \text{Equação 13}$$

onde, A = fator de absorção (adimensional).

Outra grandeza a ser considerada é o limite de quantificação (LQ), definido como o valor mínimo a partir do qual é possível determinar com acurácia e precisão a

concentração do elemento na amostra. A equação para o limite de quantificação é, conforme Curie (1968):

$$LQ = \frac{10}{S A} \sqrt{\frac{I_{i(BG)}}{t}} \quad \text{Equação 14}$$

3.6 LIMITES MÁXIMOS PERMITIDOS

A Resolução que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes na atual legislação brasileira é a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (BRASIL, 2005).

Os padrões de qualidade das águas determinados nesta Resolução estabelecem limites individuais para cada substância em cada classe. As águas doces são classificadas, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes, em cinco classes de qualidade.

De acordo com o Art. 4º desta Resolução, as águas doces são classificadas em:

I - classe especial: águas destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção;
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e,
- c) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

II - classe 1: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;

c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000;

d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película.

e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

III - classe 2: águas que podem ser destinadas:

a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;

b) à proteção das comunidades aquáticas;

c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000;

d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e

e) à aquicultura e à atividade de pesca.

IV - classe 3: águas que podem ser destinadas:

a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;

b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;

c) à pesca amadora;

d) à recreação de contato secundário; e

e) à dessedentação de animais.

V - classe 4: águas que podem ser destinadas:

a) à navegação; e

b) à harmonia paisagística.

As concentrações máximas permitidas pela Resolução CONAMA nº 357 para alguns metais estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Padrões de qualidade da água segundo a Resolução CONAMA nº 357. Valores máximos de concentração, em mg L⁻¹, para alguns parâmetros inorgânicos em água doce.

Elemento	Classe 1 e 2	Classe 3
Al (dissolvido)	0,1	0,2
As	0,01	0,033
Ba	0,7	1,0
Cd	0,001	0,01
Pb	0,01	0,033
Co	0,05	0,2
Cu (dissolvido)	0,009	0,013
Cr	0,05	0,05
Fe (dissolvido)	0,3	5
Mn	0,1	0,5
Hg	0,0002	0,002
Ni	0,025	0,025
Ag	0,01	0,05
Se	0,01	0,05
V	0,1	0,1
Zn	0,18	5

Na Tabela 2 estão os principais metais utilizados industrialmente e encontrados no meio ambiente, indicando seus riscos à saúde humana.

Tabela 2 – Riscos toxicológicos de alguns metais à saúde humana

Metal	Efeitos
Alumínio	Anemia por deficiência de ferro; intoxicação crônica
Arsênio	Câncer (seios paranasais)
Cádmio	Câncer de pulmões e próstata; lesão nos rins
Chumbo	Saturnismo (cólicas abdominais, tremores, fraqueza muscular, lesão renal e cerebral)
Cobalto	Fibrose pulmonar (endurecimento do pulmão) que pode levar à morte
Cromo	Asma (bronquite); câncer
Manganês	Distúrbios no sistema nervoso central. Bronquite aguda, asma brônquica e pneumonia.
Mercúrio	Intoxicação do sistema nervoso central
Níquel	Câncer de pulmão e seios paranasais
Zinco	Sensações como paladar adocicado e secura na garganta, tosse, fraqueza, dor generalizada, arrepios, febre, náusea, vômito

Fonte: CUT-RJ

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS

As amostras foram coletadas em dois pontos da cidade de Londrina. Na região do Ribeirão Capivara, na zona sul da cidade e também no Lago Igapó e seus afluentes. Foram realizadas medidas testes em laboratório e medidas no local de amostragem com equipamentos portáteis.

Para as medidas em laboratório foram coletadas amostras de água superficiais em garrafas de polietileno e preparadas no mesmo dia para minimizar a perda de elementos em baixa concentração. No caso das medidas *in situ*, a água foi coletada em baldes ou béqueres plásticos.

O procedimento consistiu em separar 10 mL de amostra para análise *in natura* e na filtragem de 1 L de amostra para retenção do material particulado em suspensão (MPS) na água e nesta quantidade filtrada aplicou-se o procedimento de pré-concentração conforme item 4.2.

As amostras foram analisadas por EDXRF de duas maneiras: *in natura*, ou seja, na forma líquida e filtradas em membranas. Nas membranas foi analisado o material particulado em suspensão na água (para determinar os metais não dissolvidos ou contidos no sedimento em suspensão), e a amostra pré-concentrada, após quelação (para determinar os metais dissolvidos/disponíveis na água).

A Figura 5 traz um esquema do procedimento de coleta e preparação das amostras.

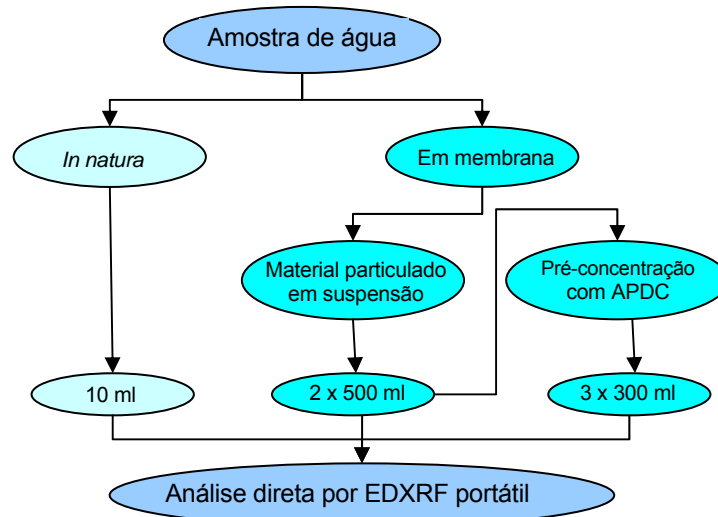


Figura 5 - Esquema ilustrativo do procedimento de coleta e preparação das amostras

4.2 METODOLOGIA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

A concentração de elementos traço não pode ser determinada diretamente em água *in natura* (forma líquida) pela maioria das técnicas instrumentais devido a várias razões, dentre elas: a concentração dos elementos é relativamente baixa, menor do que o limite de detecção das técnicas disponíveis para medida, sensibilidade insuficiente das técnicas de detecção, interferência dos elementos majoritários da matriz, entre outros. Estes fatores tornaram os procedimentos de pré-concentração indispensáveis na detecção e monitoramento de poluentes em água.

O pré-tratamento da amostra é uma das etapas que mais consome tempo no procedimento de medida de traços metálicos em análises ambientais. Entre os métodos de pré-concentração destacam-se: evaporação, colunas trocadoras de íons, filtros coletores, precipitação com agentes quelantes e uso de monitores passivos (VAN GRIEKEN, 1976, VAN GRIEKEN, 1982, ELLIS et al. 1982, KINGSTON e PELLA, 1981, MCCOMB e GESSER, 1999).

Como o objetivo do trabalho é quantificar metais totais presentes na água usando um sistema portátil de EDXRF, a preparação da amostra deve ser a mais simples e rápida possível. Os metais dissolvidos, normalmente encontrados em

nível de traço, não são retidos por um filtro comum. Sendo assim, a metodologia de pré-concentração através da precipitação direta com reagentes orgânicos e posterior medida direta do precipitado filtrado em membrana, é a técnica mais apropriada para este sistema de análise. Neste caso, a pré-concentração dos metais é obtida pela adição de um agente quelante a uma solução aquosa e a retenção dos complexos metálicos formados em uma fase orgânica (CAMEL, 2003).

No método de precipitação, os carbamatos são os reagentes mais populares e atrativos devido à baixa solubilidade aquosa de seus metais quelatos (VAN GRIKEN, 1982). Os reagentes mais comuns são NaDDTC, DDTC e APDC (ELLIS et al. 1982). O APDC é um agente quelante, não específico, que reage com íons metálicos formando complexos muito estáveis e insolúveis com a maioria dos metais de transição (SALVADOR et al. 2002, VIVES et al. 2002). Devido a estas propriedades e seu bom desempenho, ele foi escolhido neste estudo por ser o que melhor se adapta aos objetivos deste trabalho.

Basicamente a pré-concentração com APDC consiste em corrigir o pH da mistura, adicionar certa quantidade de quelante, com concentração específica, a um determinado volume de solução, e deixar agitar por um período de tempo antes da filtração.

Para ajuste do pH foi utilizado HNO_3 e NaOH. A solução de APDC (Sigma-Aldrich) foi preparada no dia da realização de cada procedimento de pré-concentração. Após o ajuste do pH, a solução de APDC foi adicionada à amostra e colocada sobre o agitador magnético para quelação. Em seguida foi filtrada em um sistema de filtração (Advantec Inc.) com auxílio de uma bomba de vácuo, utilizando membranas de ésteres de celulose de 47 mm de diâmetro e 0,45 μm de tamanho de poro (Millipore Inc.), resultando em uma área efetiva de aproximadamente 9,6 cm^2 . Os filtros foram secos à temperatura ambiente antes da análise direta por EDXRF.

4.2.1 Otimização da metodologia de pré-concentração com APDC[†]

A literatura apresenta vários trabalhos que utilizam o APDC como agente precipitador de vários elementos simultaneamente, porém com grandes diferenças no valor dos fatores utilizados para realização da pré-concentração conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Resumo das metodologias de preparação de amostra para pré-concentração com APDC

Referência	Volume de amostra (mL)	pH	Concentração de APDC (m/v)	Volume APDC (mL)	Tempo de agitação (min)
Ellis e Leyden 1982	100	4	1%	1	15
Salvador et al 2002	200	3	1%	4	20
Simabuco et al 1995	200	3	1%	4	20
Alvarez et al. 2000	1000	3-7	1%	4-25	30
Almeida et al., 2002	100	3	2%	1	20
Nkono e Asubiojo 1982	200	4	1%	2	15
Necemer e Kump 1999	50	4	0,5%	2	30
Narin e Soylak, 2003	250	2	0-10mg		10

Embora o APDC seja usado em muitos trabalhos como complexante de metais, uma análise multivariada da influência mútua entre os fatores envolvidos durante o procedimento não foi encontrado em nenhum deles. Em dois trabalhos diferentes, Alvarez et al. (2000) e Narin e Soylak (2003), realizou-se um estudo dos diferentes fatores que influenciam a precipitação com APDC, porém os resultados são divergentes e não foi aplicada análise multivariada.

Com o intuito de obter informações mais conclusivas sobre as condições ótimas para utilização deste quelante, foi realizado um planejamento fatorial para otimização da metodologia de pré-concentração, considerando 5 fatores: pH, volume de amostra, concentração de APDC, volume de APDC e tempo de agitação.

[†] Este item refere-se ao artigo: F.L. Melquiades, P.S. Parreira, M.J. Yabe, M.Z. Corazza, R. Funfas, C.R. Appoloni, Factorial design for Fe, Cu, Zn, Se and Pb preconcentration optimization with APDC and analysis with a portable X-Ray fluorescence system, *Talanta* v. 73, p 121 – 126, 2007, doi:10.1016/j.talanta.2007.03.004

Foram preparadas soluções multielementares a partir de soluções estoque monoelementares (Sigma-Aldrich), diluídas em água destilada. A solução multi-elementar foi constituída dos seguintes elementos, com concentrações em mg L⁻¹: Mn(0,5), Fe(0,3), Cu(0,5), Zn(0,3), Se(0,3), Pb(0,5).

Foi realizado um planejamento fatorial fracionário $2^{(5-1)}$ e dois planejamentos fatoriais completos: 2^3 e 2^2 , conforme a Tabela 4.

Tabela 4 - Seqüência de Planejamentos Fatoriais executados para busca da situação otimizada.

Planejamento 1			
	Fator	Nível (-)	Nível (+)
1	pH	3	5
2	Volume da amostra	100 ml	200 ml
3	Concentração de APDC	1%	2%
4	Volume de APDC	1 ml	4 ml
5	Tempo de Agitação	5 min	20 min

Planejamento 2			
	Fator	Nível (-)	Nível (+)
1	pH	5	6
2	Volume da amostra	200 ml	250 ml
3	Tempo de Agitação	5 min	10 min

Planejamento 3			
	Fator	Nível (-)	Nível (+)
1	pH	4	5
2	Volume da amostra	300 ml	250 ml

A Figura 6 apresenta os gráficos normais para o fatorial fracionário $2^{(5-1)}$, na qual percebe-se que os efeitos dos fatores 1 e 2 se afastam da tendência, no sentido positivo do eixo, indicando que os valores tendem a ser maiores que os testados. Este comportamento foi verificado para todos os elementos com exceção do Se, sendo que, para este elemento, o valor de pH deve ser reduzido. Percebe-se ainda, analisando os valores a partir do qual o efeito tem um significado real, que estes fatores se confirmam. Os valores para os efeitos significativos estão no canto direito inferior de cada gráfico da Figura 6. A partir desta análise fixou-se os valores do volume de APDC para 1 mL com concentração de 2%, visto que estes fatores não influenciaram o resultado final.

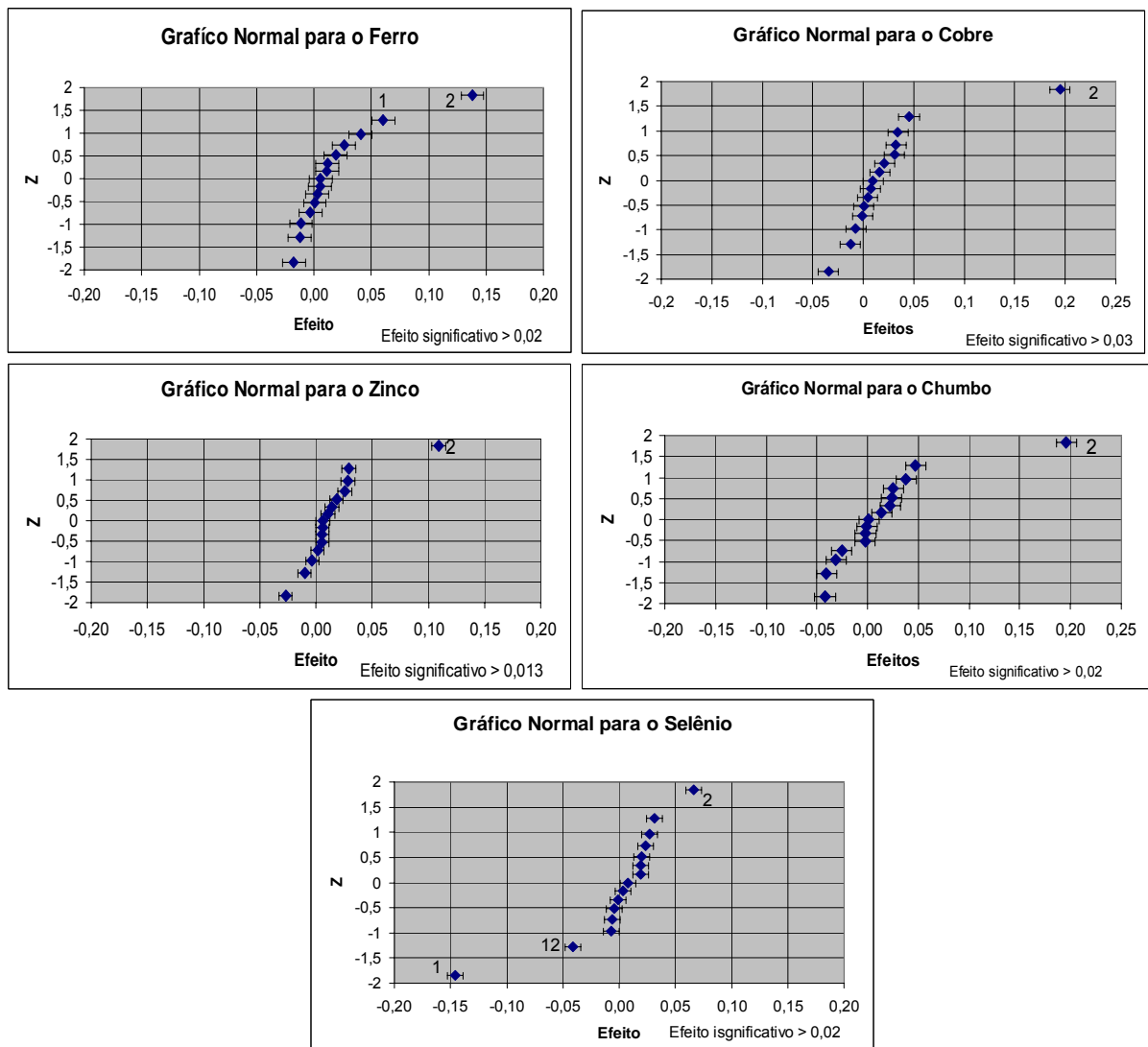


Figura 6 – Gráficos normais com resultados do planejamento fatorial $2^{(5-1)}$

No planejamento fatorial 2^3 aumentaram-se os valores dos fatores 1 e 2 conforme mostra a Tabela 4. Os resultados estão na Figura 7, onde nota-se que os mesmos fatores continuam influenciando o resultado. O fator 1 indica agora, que o pH deve ser reduzido, e o fator 2 que o volume deve ser aumentado. Novamente o comportamento é diferente para o Se, dificultando sua determinação nestas condições.

A Tabela 5 apresenta o resultado do planejamento fatorial 2^2 , optando-se pelo ensaio L onde os 5 elementos foram determinados, com desvios da ordem de 10%. Este ensaio corresponde a volume de amostra 300 mL e pH 4.

A Figura 8 apresenta o resultado do planejamento uni variado onde foi construída a curva de pH para cada um dos elementos estudados. Percebe-se uma grande queda na recuperação de selênio a partir do pH 5. Isto supostamente ocorre devido a mudança no estado de oxidação do metal que inviabiliza sua preconcentração com APDC.

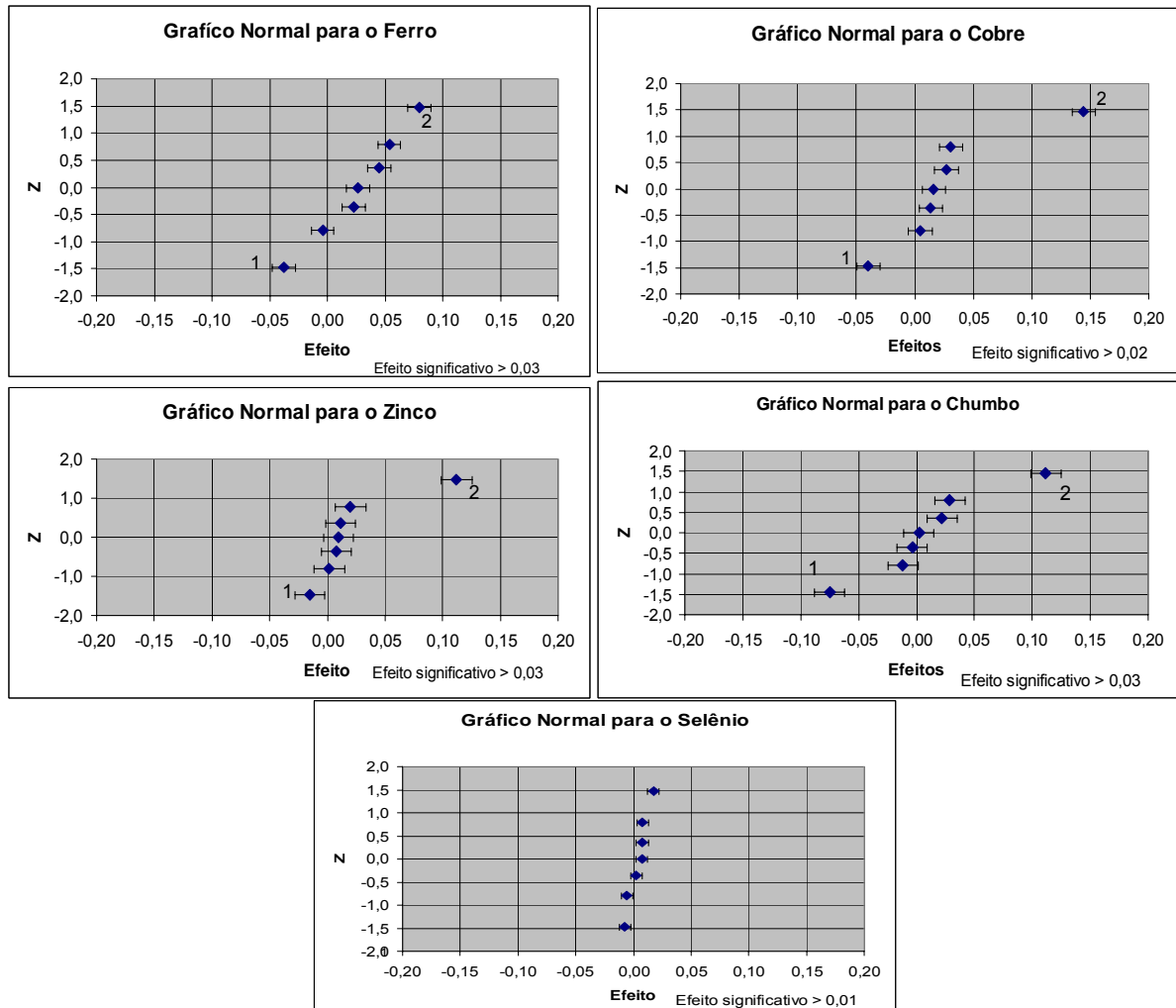


Figura 7 – Gráficos normais com resultados do planejamento fatorial 2^3 .

Tabela 5 – Resultados do planejamento fatorial 2^2 , em mg L⁻¹.

Ensaio	Fe (0,3) *		Cu (0,5) *		Zn (0,3) *		Se (0,3) *		Pb (0,5) *	
	Conc.	desvio	Conc.	desvio	Conc.	Desvio	Conc.	desvio	Conc.	desvio
I	0,32	0,03	0,46	0,01	0,27	0,01	0,02	0,01	0,47	0,02
J	0,26	0,01	0,41	0,01	0,19	0,01	0,27	0,01	0,38	0,01
K	0,25	0,02	0,49	0,01	0,24	0,01	0,01	0,00	0,44	0,01
L	0,25	0,01	0,46	0,04	0,25	0,02	0,32	0,03	0,42	0,05

* concentração na solução multielementar

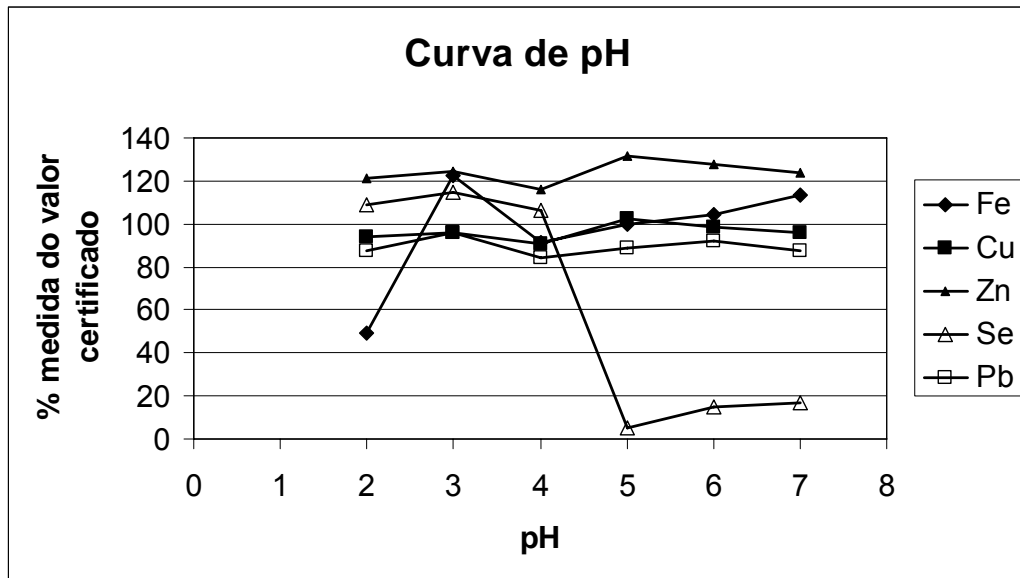


Figura 8 – Resultados do planejamento uni variado

A partir dos resultados das três etapas de planejamento fatorial e um planejamento uni variado, concluiu-se que a melhor situação otimizada, para pré-concentração de Fe, Cu, Zn, Se e Pb em uma amostra multi-elementar, utilizando a metodologia de precipitação com APDC é a seguinte: 300 mL de amostra em pH 4, com 1 mL de APDC 2% e tempo de agitação de 10 minutos, conforme Melquiades et al. 2007.

Este procedimento de pré-concentração e filtragem em membranas foi utilizado na preparação de padrões para calibração e validação da metodologia, bem como, em todas as amostras analisadas.

4.3 SISTEMA PORTÁTIL DE EXCITAÇÃO/DETECÇÃO POR EDXRF

O sistema de excitação/deteção de EDXRF é composto por um mini tubo de raios X com alvo de Ag, *spot* de 5 mm de diâmetro aproximadamente e 4 W de potência máxima (Moxtek Inc. 2003). Foi empregado um detector de raios X tipo Si-PIN com pré-amplificador, resolução de 221 eV para a linha de 5,9 keV do Mn, janela de Be de 25 μm (Amptek Inc. 1998); fonte de alta tensão com amplificador,

modelo PX2CR, analisador multicanal modelo MCA8000A, notebook para aquisição, armazenamento e análise dos dados. O tubo e o detector foram montados em um suporte planejado e construído para utilização em campo, visto que todo o sistema é portátil, possibilitando a sua utilização no local de amostragem. A Figura 9 apresenta uma foto com detalhes do sistema.

Foram realizados vários testes para otimização da melhor geometria de medida. Com isso optou-se pela utilização de um colimador de Ag no detector, que melhorou o limite de detecção do sistema. Verificou-se ainda a necessidade da utilização de um filtro de Ag de 50 μm de espessura no tubo de raio X. As medidas foram realizadas com 28 kV, 10 μA e tempo de aquisição de 500 s. Detalhes destes testes estão descritos no Apêndice A.

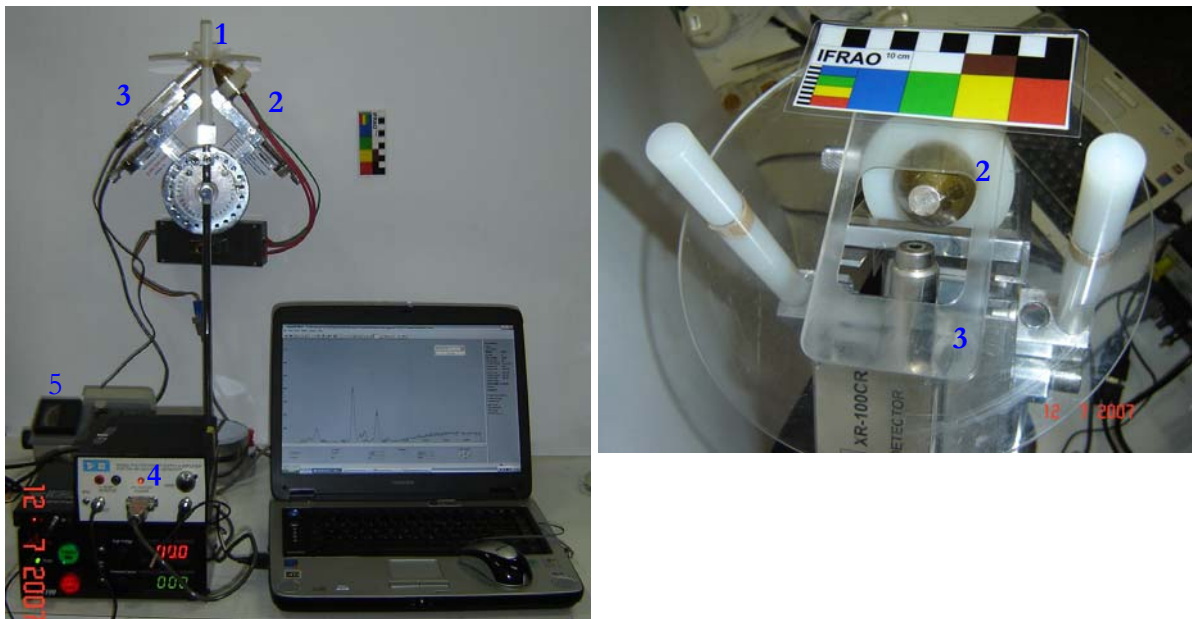


Figura 9 - Sistema portátil de EDXRF. (1) amostra, (2) tubo de raios X, (3) detector de raios X, (4) Eletrônica padrão, (5) Contador Geiger Muller para monitoração da área.

4.4 DESCRIÇÃO DAS MEDIDAS *IN SITU*

O equipamento necessário para a realização das medidas *in situ* pode ser acomodado no porta malas de um carro comum. São necessárias duas malas pequenas (tamanho padrão para bagagem de mão em aviões), uma para acomodar o sistema de excitação/detecção de EDXRF e outra para colocar os equipamentos, reagentes e materiais para a realização do procedimento de pré-concentração em campo. Separadamente leva-se um *notebook*, um gerador de energia elétrica portátil e um conjunto de mesas e bancos retráteis.

Ao chegar no local de amostragem, monta-se inicialmente o sistema de filtragem e pré-concentração das amostras. São filtrados 1 L de água, dividido em dois ou três filtros dependendo da quantidade de material particulado em suspensão na água, visto que a filtragem pode levar até 30 min. Uma vez montado o sistema, faz-se a coleta da água e inicia-se a filtragem da mesma nos filtros de ésteres de celulose de 0,45 μm . Enquanto isso monta-se o equipamento de EDXRF para análise e inicia-se sua calibração.

Conforme os filtros com material particulado ficam prontos eles são colocados para secagem ao sol, quando possível. Necessita-se de um tempo mínimo de 30 minutos de secagem do filtro (ver detalhes no Apêndice B).

A seqüência de medidas executada normalmente é a seguinte: medida de um branco de água milli-Q, medida da amostra *in natura* no recipiente Chemplex, medida de um branco em membrana, medida das membranas com material particulado em suspensão e medida das membranas com amostra pré-concentrada utilizando APDC.

Após a filtragem de 1 L de amostra, aplica-se o procedimento de pré-concentração ao percolado, e deixa-se agitar por 10 min num agitador magnético, faz-se então a filtragem desta solução para retenção dos metais complexados. Enquanto a pré-concentração está sendo realizada os demais filtros são analisados por 500 s no sistema de EDXRF.

Em 4 h de trabalho no campo com uma equipe de três pessoas familiarizadas com o equipamento, incluindo o tempo de montagem e desmontagem de todo o equipamento, é possível realizar, em geral, a filtragem de 12 membranas e a realização de 14 análises por EDXRF. Algumas fotos do sistema e de um dos locais de amostragem estão na Figura 10.

Este procedimento foi realizado visando viabilizar um laudo ambiental. No caso de demarcação de área contaminada numa situação emergencial, ou verificação qualitativa dos metais existentes em determinada amostra, o procedimento descrito pode ser mais rápido e abrangente, descartando a preparação de duplicatas ou triplicatas e facilitando o procedimento de análise dos resultados.



Figura 10 - Fotos da acomodação dos equipamentos para transporte ao local de amostragem (superior esquerda). Disposição dos equipamentos em um dos locais de amostragem (superior direita). Equipamentos de filtração e pré-concentração *in situ* (centrais). Sistema completo de EDXRF instalado em campo (inferiores)

4.4 AMOSTRAS CERTIFICADAS

4.4.1 Medidas *in natura*

Foram preparados padrões mono elementares de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Hg e Pb com concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹ a partir de soluções estoque (Sigma-Aldrich-Fluka) diluídas em água MilliQ.

A análise de amostras *in natura* foi realizada utilizando 10 mL de solução. Este volume foi determinado através de dois procedimentos diferentes (Apêndice C).

As amostras e padrões foram acondicionados em recipientes próprios para XRF (Chemplex Inc.) recobertos com filme de polipropileno (Mylar, Chemplex Inc.). As dimensões do recipiente são as seguintes: diâmetro interno de 32,2 mm com área de 8,14 cm², capacidade máxima de 12 mL. Sua altura é de aproximadamente 23 mm. O filme de Mylar tem a espessura de 6 µm.

A validação foi feita através da medida de padrões multielementares que continham seguintes elementos: Sigma Aldrich 70002 (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn), Sigma Aldrich 70006 (Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Tl, V, Zn) e Padrão DW da High Purity Inc.: Drinking Water Primary Standard (DWPS) (Ag, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Se), Drinking Water Secondary Standard (DWSS) (Cu, Fe, Mn, Zn) para análise de água potável.

As soluções foram preparadas em duplicatas e medidas três vezes cada uma.

4.4.2 Medidas em Membranas

A curva de sensibilidade para determinação da concentração das amostras foi feita através de duas metodologias:

a) Utilizando o método de pré-concentração otimizado anteriormente (item 4.2), foram preparados padrões mono elementares de Cr (VI), Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Hg e Pb, em diferentes concentrações para cada elemento, conforme Tabela 6. Os padrões foram filtrados em membranas de ésteres de celulose de 0,45 µm de tamanho de poro. Foram feitas duplicatas de cada membrana e preparados nove brancos.

Cada membrana foi irradiada em três pontos diferentes no sistema de EDXRF portátil utilizando 28 kV, 10 µA, filtro de Ag-50 µm, com colimador de Ag no detector, por 500s.

Tabela 6 - Valores de concentração para os padrões mono elementares, em mg L⁻¹.

Elemento	Filtro 1	Filtro 2	Filtro 3	Filtro 4	Filtro 5	Filtro 6
Cr	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0
Fe	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0	
Co	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0
Nio	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0
Cu	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0
Zn	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0	
Se	0,01	0,05	0,5	1,0	2,0	
Hg	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0
Pb	0,01	0,05	0,5	1,0	2,0	

b) Utilizando-se padrões MicroMatter, os valores das sensibilidades elementares foram determinados também a partir da leitura de padrões mono elementar depositados em filmes de policarbonato (MicroMatter Inc.). Foram medidos os seguintes padrões: K, Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se e Br, para linha K. Para linha L utilizamos: Te, Cs, Ba, W, Au, Pb e Bi. As concentrações dos padrões estão na Tabela 7.

Foram utilizados os materiais de referência padrão SRM1640 e SRM1643e, ambos do NIST (National Institute of Standards and Technology) para validação da metodologia. O padrão SRM1640 foi preparado sem diluição, onde foi corrigido o pH utilizando-se cristais de NaOH. O padrão SRM1643e consiste em 250 mL de amostra, onde utilizamos 200 mL do padrão, diluídos em água Milli-Q para 300 mL. Em ambos os casos, aplicou-se o procedimento de preconcentração conforme item 4.2.

Também foram realizadas diferentes diluições para obtenção de membranas padrão. Com as soluções padrão multielementes citadas no item anterior, foram realizadas diluições para um volume final de 300 mL onde foram colocados 90, 300, 500 e 1000 μL dos padrões em diferentes combinações e aplicado o procedimento de pré-concentração (item 4.2).

Tabela 7 - Concentração dos padrões MicroMatter, em $\mu\text{g cm}^{-2}$. O desvio em cada valor é de $\pm 5\%$.

Padrão	Elemento 1	Concentração	Elemento 2	Concentração
KCl	K	25,4	Cl	23,0
CaF ₂	Ca	24,9	F	23,6
Ti	Ti	47,9		
Cr	Cr	45,1		
Fe	Fe	47,9		
Co	Co	50,5		
Cu	Cu	44,0		
ZnTe	Zn	16,8	Te	32,8
GaAs	Ga	5,6	As	38,1
Se	Se	49,0		
CsBr	Cs	29,1	Br	17,5
SrF ₂	Sr	33,6	F	14,5
MoO ₃	Mo	33,9	O	17,0
BaF ₂	Ba	34,4	F	9,5
WO ₃	W	38,6	O	10,1
Au	Au	46,0		
Pb	Pb	42,4		
Bi	Bi	45,0		

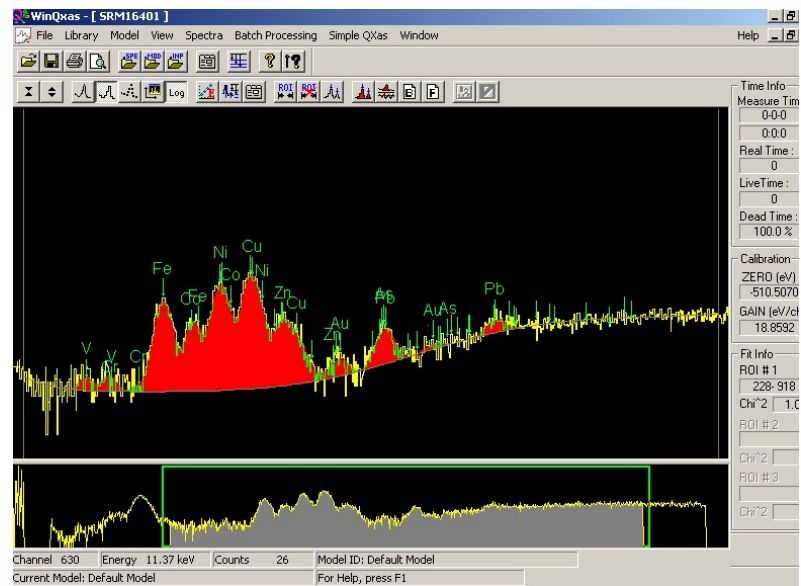
4.5 PROCESSAMENTO DOS ESPECTROS

A aquisição dos espectros foi realizada utilizando o software PMCA, que acompanha o sistema de detecção. Este programa armazena os espectros na forma de arquivos. ASC.

A análise das áreas dos picos e a desconvolução dos mesmos foi feita através do software Winxas, disponibilizado pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA). Como este programa analisa espectros na forma. SPE, o *software* SPEDAC, também da AIEA, foi utilizado para conversão dos arquivos de .ASC para .SPE.

A Figura 11 mostra um exemplo da utilização do software WinQXAS para obtenção das áreas líquidas dos picos. Nela está a aplicação do modelo juntamente com o ajuste obtido e os valores das áreas para a amostra de referência padrão SRM 1640.

Os cálculos, gráficos e análises estatísticas foram realizados utilizando os programas Origin e Microsoft Excel.



WinQXAS - [SRM16401]

File Window Help

WinQXAS version 1.30, Aug 2001 Sep, 18 2007 11:27:16

Document filename: SRM16401
Spectrum ID:
Model ID: Default Model

Fitting Region: channels 228 - 918, ChiSquare = 1.0

Line	E (keV)	Peak area	σ (keV)	CHI-SQ
V - KA1	4.980	60	± 21	1.2
V - KB1	5.427	-190	± 192	1.0
Cr - KA1	5.412	220	± 192	1.0
Cr - KB1	5.947	31	± 22	0.7
Fe - KA1	6.386	1573	± 48	1.2
Fe - KB1	7.069	236	± 60	1.0
Co - KA1	6.925	665	± 59	1.1
Co - KB1	7.649	72	± 58	1.4
Ni - KA1	7.478	1736	± 67	1.3
Ni - KA2	7.461	888	± 34	1.3
Ni - KB1	8.265	301	± 91	1.0
Cu - KA1	8.048	2396	± 74	1.1
Cu - KA2	8.028	1196	± 38	1.2
Cu - KB1	8.905	404	± 35	0.8
Zn - KA1	8.639	559	± 33	0.8
Zn - KA2	8.616	287	± 17	0.8
Zn - KB1	9.572	30	± 40	1.6
As - KA1	10.544	-128	± 280	0.8
As - KA2	10.508	-66	± 161	0.9
As - KB1	11.724	13	± 38	1.2
Au - LZM+	11.442	60	± 38	1.1
Au - LZM+	13.382	13	± 8	1.2
Au - LZM1	10.308	2	± 1	0.8
Au - LZM1	12.974	0	± 0	1.1
Au - LZ0+	13.730	1	± 1	1.2
Au - LZ01	13.626	0	± 0	1.1
Au - LZ03	10.962	0	± 0	1.1
Au - LZ05	9.716	110	± 38	1.7
Au - LZ04	9.628	12	± 4	1.5
Au - LZ05	11.585	22	± 8	1.2
Au - LZ0+	11.967	2	± 1	1.2
Au - LZ01	8.484	6	± 2	0.8
Au - LZ01	11.160	2	± 1	0.8
Au - LZ01	11.211	0	± 0	1.4
Au - LZ05	11.515	3	± 1	1.1
Pb - LZM+	12.514	236	± 104	1.1
Pb - LZM+	14.764	51	± 23	1.0
Pb - LZM1	11.348	6	± 3	1.2
Pb - LZM1	14.308	2	± 1	1.2
Pb - LZ0+	15.178	7	± 3	0.7
Pb - LZ01	15.053	0	± 0	0.8
Pb - LZ03	12.127	0	± 0	0.8
Pb - LZ05	10.962	685	± 403	0.8
Pb - LZ0+	10.450	78	± 46	0.9
Pb - LZ05	12.623	142	± 83	1.1
Pb - LZ0+	12.601	16	± 9	1.1
Pb - LZ01	9.185	39	± 23	1.0
Pb - LZ01	12.143	10	± 6	0.8
Pb - LZ01	12.888	2	± 1	1.1
Pb - LZ05	13.015	21	± 12	1.0

Current Model: Default Model For

Figura 11 – Exemplo da utilização do software WinQXAS para obtenção das áreas líquidas dos picos, juntamente com o ajuste utilizado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MEDIDAS *IN NATURA*

5.1.1 Curvas de Calibração

Na Figura 12 estão às curvas de calibração obtidas a partir dos padrões líquidos com diferentes concentrações. Para os elementos das linhas K os desvios médios ficaram em torno de 15% e para os das linhas L em torno de 10%.

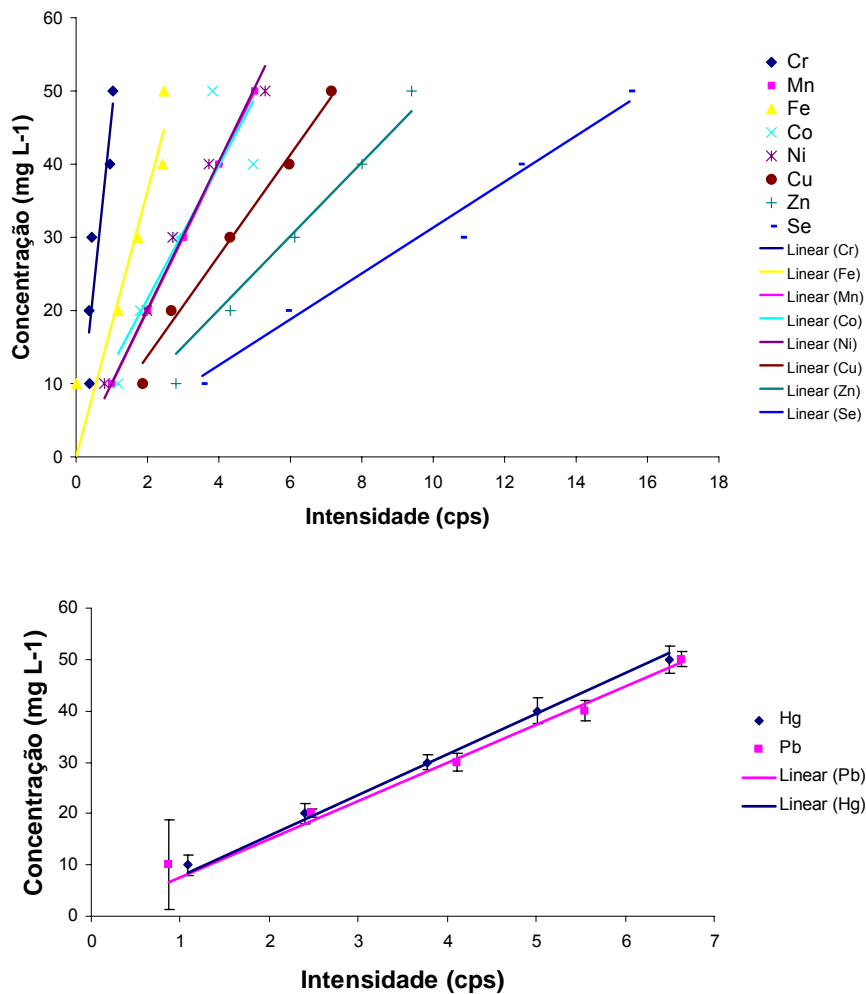


Figura 12 – Curva de calibração para os raios X característicos K α (superior) e L α (inferior) para alguns elementos.

5.1.2 Limites de detecção e quantificação

Na Tabela 8 são apresentados os limites de detecção e quantificação calculados a partir das equações 13 e 14. Para este cálculo foram utilizadas as médias do contínuo sob os picos para cada um dos padrões medidos.

Tabela 8 – Limites de detecção e quantificação para padrões *in natura* com um sistema portátil de EDXRF. Valores em mg L^{-1} com 95% de confiabilidade.

Elemento	Limite de Detecção	Limite de Quantificação
Cr	$12,5 \pm 1,5$	$41,8 \pm 4,9$
Mn	$7,5 \pm 0,8$	$24,8 \pm 2,7$
Fe	$4,9 \pm 0,5$	$16,3 \pm 1,8$
Co	$2,7 \pm 0,3$	$9,1 \pm 0,9$
Ni	$2,8 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,8$
Cu	$2,1 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,7$
Zn	$1,6 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,6$
Se	$1,9 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,4$
Hg	$3,4 \pm 0,2$	$11,5 \pm 0,8$
Pb	$3,7 \pm 0,2$	$12,4 \pm 1,2$

5.1.3 Validação da metodologia para medidas *in natura*

Os elementos possíveis de serem identificados nos padrões multielementares utilizados para validação da metodologia estão apresentados na Tabela 9.

Alguns elementos como Mn, Fe e Co nos padrões Sigma Aldrich não puderam ser determinados com acurácia, pois estão próximos ao limite de quantificação. A quantificação de Zn e Pb foi afetada por limitações do sistema (resolução do detector) e por interferência com outros elementos, dificultando a desconvolução dos picos para obtenção das áreas líquidas com a precisão necessária. A quantificação de Se foi comprometida devido a variações no seu estado de oxidação com a mudança de pH, diminuindo a eficiência do procedimento de

preconcentração Contudo fica evidente que a identificação qualitativa destes elementos não é comprometida, como mostra a Figura 13.

Tabela 9 - Resultados dos padrões multielementares líquidos para validação da metodologia. Intervalos de concentração em mg L^{-1} com 95% de confiabilidade.

Amostra 70002			Amostra DW		
Elemento	Concentração Certificada	Concentração Medida	Elemento	Concentração Certificada	Concentração Medida
Cr	47,5 - 52,5	43,4 - 65,0	Cr	95 - 105	79,3 - 111,5
Mn	9,5 - 10,5	16,2 - 24,4	Mn	47,5 - 52,5	41,6 - 51,0
Fe	9,5 - 10,5	7,5 - 16,9	Fe	91 - 105	75,2 - 102,0
Co	9,5 - 10,5	5,2 - 14,8	Cu	47,5 - 52,5	44,7 - 48,4
Ni	47,5 - 52,5	45,3 - 60,1	Zn	47,5 - 52,5	43,1 - 47,3
Cu	9,5 - 10,5	9,8 - 14,4	Se	95 - 105	39,7 - 46,9
Zn	9,5 - 10,5	11,3 - 12,3	Hg	19 - 21	13,99 - 23,1
Pb	95 - 105	91,1 - 99,3	Pb	95 - 105	7,1 - 88,1

Amostra 70006		
Elemento	Concentração Certificada	Concentração Medida
Mn	9,5 - 10,5	7,1 - 33,9
Fe	95 - 105	71,8 - 96,4
Co	9,5 - 10,5	6,8 - 11,8
Ni	19 - 21	17,7 - 24,1
Cu	19 - 21	19,1 - 22,5
Zn	95 - 105	75,8 - 85,4
Se	95 - 105	74,2 - 82,2
Pb	38 - 42	35,7 - 74,3

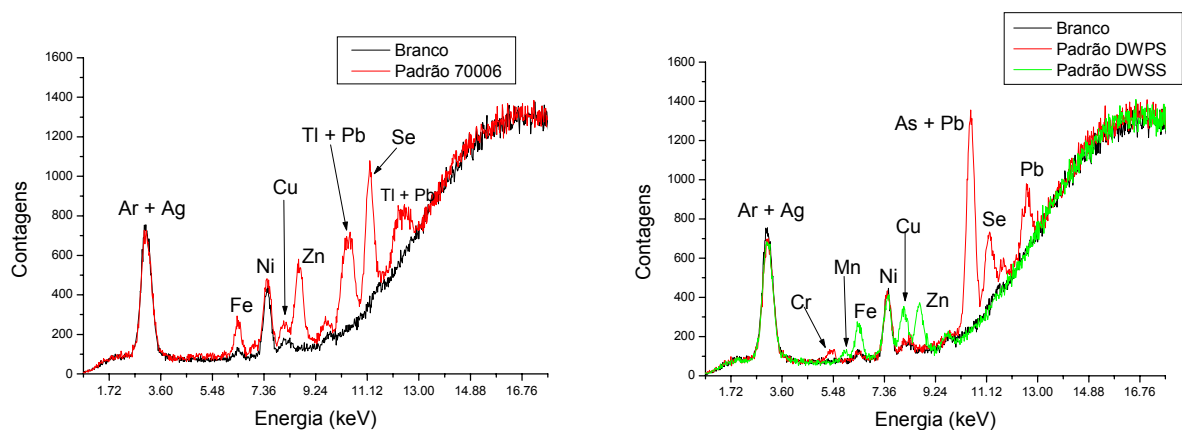


Figura 13 - Espectro dos padrões multielementares líquidos

5.2 MEDIDAS EM MEMBRANAS

5.2.1 Curvas de calibração e sensibilidades

As curvas de calibração para os padrões mono elementares em diferentes concentrações está na Figura 14.

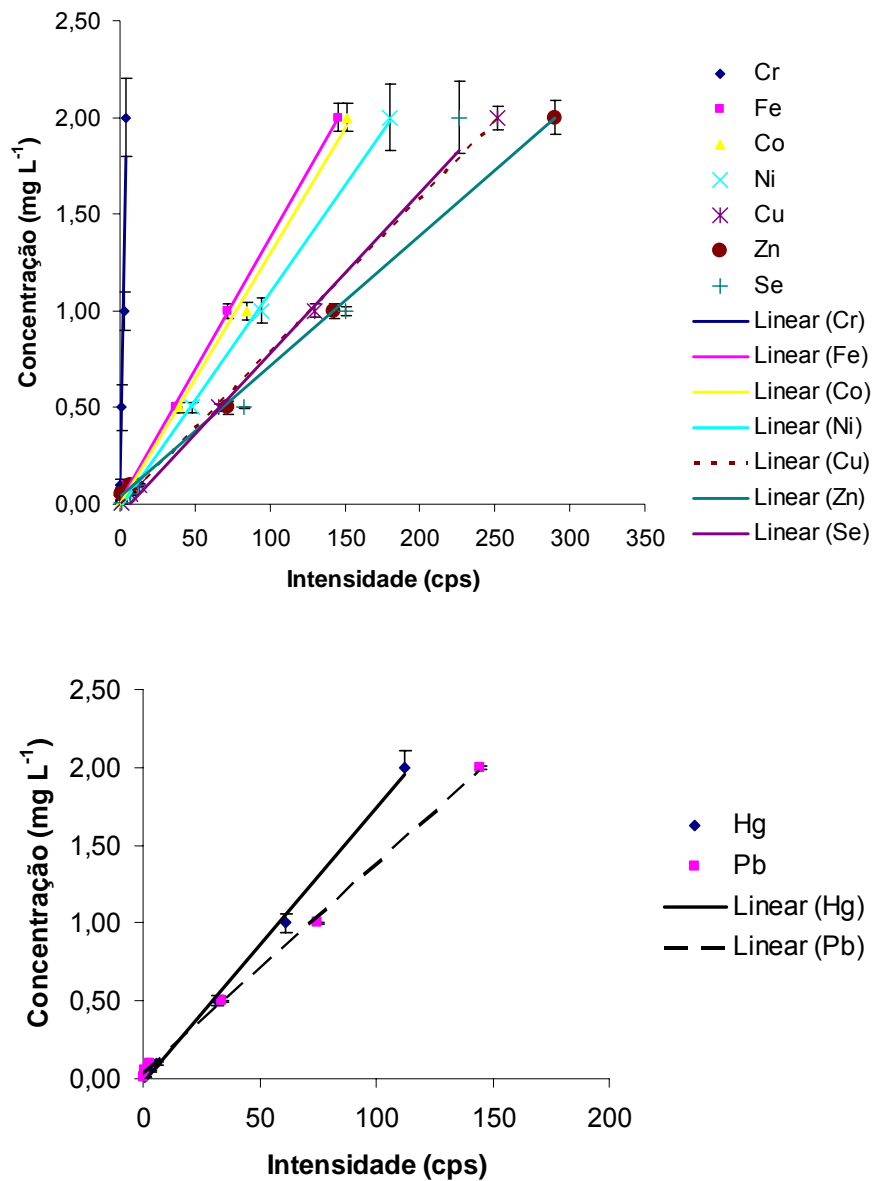


Figura 14 - Curva de calibração para os raios X característicos K α (superior) e L α (inferior) para concentrações entre 0,01 e 2,0 mg L⁻¹.

Utilizando os valores de inclinação das retas de cada elemento da Figura 14 foi determinada a sensibilidade elementar e a partir destes dados construída a curva de sensibilidade para os raios X característicos $K\alpha$, apresentada na Figura 15.

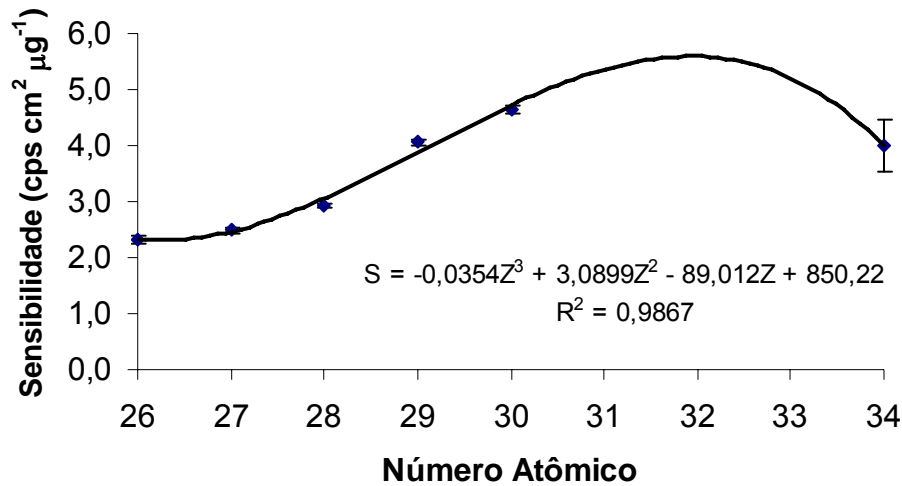


Figura 15 - Curva de sensibilidade elementar, em $\text{cps cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$, para a linha $K\alpha$ obtida a partir de padrões mono elementares em diferentes concentrações.

A Tabela 10 traz os valores de sensibilidade elementar experimental, determinados a partir das retas de concentração e também determinados pela equação obtida do ajuste da curva de sensibilidade apresentada na Figura 15 para $26 \leq Z \leq 34$.

Tabela 10 - Valores de sensibilidade elementar ($\text{cps cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$) obtidos pontualmente e ajustados a partir da curva de sensibilidade utilizando os padrões mono elementares em diferentes concentrações.

Elemento	Sensibilidade Experimental	Sensibilidade Ajustada
Fe	2,33	2,49
Co	2,49	2,65
Ni	2,92	3,26
Cu	4,06	4,11
Zn	4,63	4,97
Ga		5,64
Ge		5,91
As		5,56
Se	4,00	4,37
Hg	1,84	
Pb	2,32	

Com os padrões MicroMatter foram construídas três curvas de sensibilidade. Uma para a linha $K\alpha$ e duas para as diferentes faixas de número atômico da linha $L\alpha$, como mostram a Figura 16 e a Figura 17. A Tabela 11 apresenta os valores de sensibilidades obtidos a partir da medida dos padrões Micromatter utilizando as linhas $K\alpha$ para elementos do Ca ao Br e as linhas $L\alpha$ para os demais elementos.

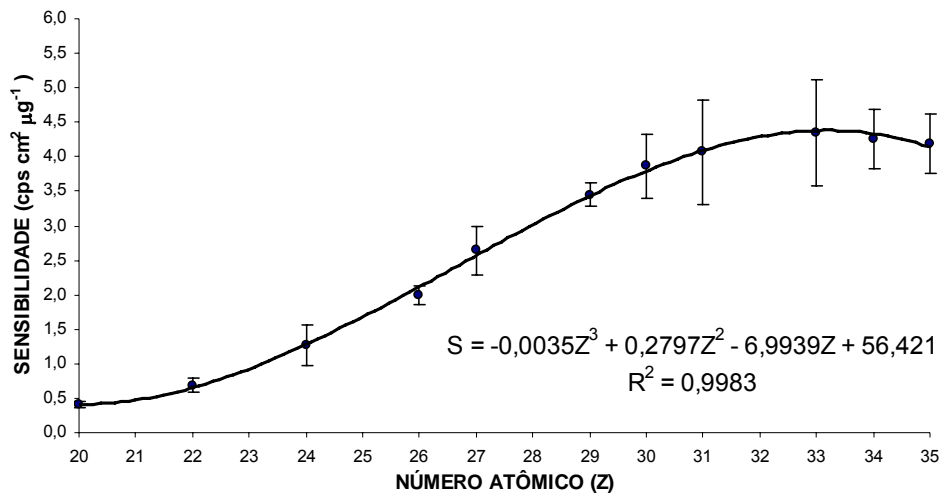


Figura 16 – Curva de sensibilidade elementar para os raios X característicos $K\alpha$, utilizando os padrões MicroMatter.

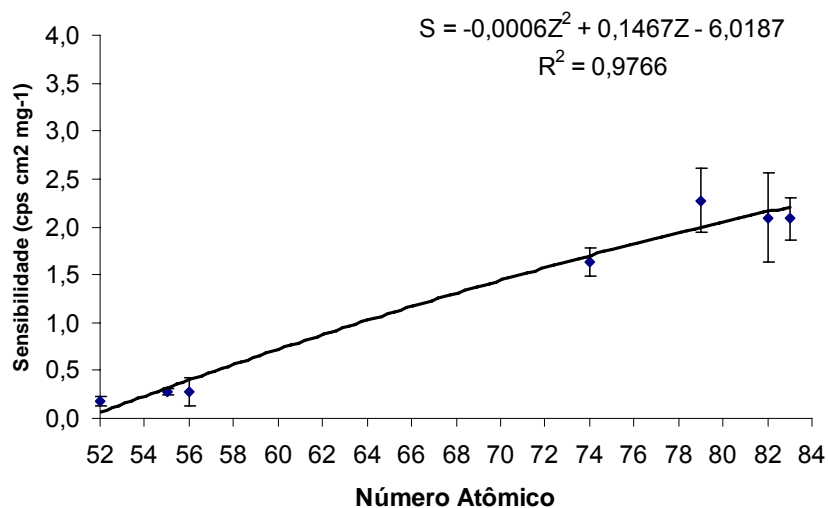


Figura 17 - Curvas de sensibilidade elementar para os raios X característicos $L\alpha$, utilizando os padrões MicroMatter.

Tabela 11 - Valores de sensibilidade elementar (cps cm² µg⁻¹) obtidos experimentalmente e calculada a partir das curvas de sensibilidade utilizando os padrões MicroMatter.

Elemento	Sensibilidade Experimental	Sensibilidade Calculada
Ca	0,40	0,41
Sc		0,46
Ti	0,69	0,63
V		0,90
Cr	1,27	1,25
Mn		1,66
Fe	1,99	2,10
Co	2,64	2,55
Ni		3,00
Cu	3,45	3,41
Zn	3,86	3,78
Ga		4,07
Ge		4,27
As		4,35
Se	4,26	4,29
Br	4,20	4,08
Te	0,19	0,15
Cs	0,27	0,23
Ba	0,28	0,24
Ta	1,64	1,65
W	2,27	2,26
Hg		2,26
Tl		2,23
Pb	2,10	2,16
Bi	2,09	2,05

Comparando os valores de sensibilidade calculados através das curvas de calibração e dos padrões MicroMatter (Tabela 10 e Tabela 11) verifica-se que os valores são semelhantes, não influenciando significativamente no cálculo da concentração utilizando um ou outro valor. Desta forma, o uso de padrões preparados diminui consideravelmente os custos e viabiliza a preparação de padrões na faixa de concentração de interesse, além de ser mais adequado para o transporte, no caso de medidas em campo.

5.2.2 Limites de detecção e quantificação

Os valores obtidos para os limites de detecção e quantificação, a partir do *background* sob a região dos picos de cada elemento nos espectros de branco, estão na Tabela 12. Neste caso a sensibilidade utilizada no cálculo foi a determinada pelas curvas de calibração. Comparando os valores máximos permitidos pela Resolução CONAMA nº 375 (BRASIL, 2005) para águas doces classe 1, com os valores dos limites alcançados, verifica-se que todos eles estão acima do limite de detecção do sistema e no limiar do limite de quantificação para Cu, Se e Pb, atendendo a normativa.

Tabela 12 - Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) para medidas em membranas utilizando as curvas de concentração. Valores com 95% de confiabilidade.

Elemento	LD (μg do elemento)	LQ (μg do elemento)	LD (mg L^{-1})	LQ (mg L^{-1})	CONAMA ^a (mg L^{-1})
Cr	12,0 \pm 3,0	40,1 \pm 9,9	0,040 \pm 0,010	0,13 \pm 0,01	0,05
Fe	0,53 \pm 0,09	1,75 \pm 0,31	0,0017 \pm 0,0003	0,006 \pm 0,001	0,3 (dissolvido)
Co	0,41 \pm 0,09	1,36 \pm 0,29	0,0014 \pm 0,0003	0,005 \pm 0,001	0,05
Ni	0,47 \pm 0,25	1,58 \pm 0,80	0,0016 \pm 0,0008	0,005 \pm 0,003	0,025
Cu	0,33 \pm 0,07	1,10 \pm 0,25	0,0011 \pm 0,0002	0,004 \pm 0,001	0,009 (dissolvido)
Zn	0,29 \pm 0,04	0,97 \pm 0,14	0,0010 \pm 0,0001	0,003 \pm 0,001	0,18
Se	0,47 \pm 0,08	1,58 \pm 0,25	0,0016 \pm 0,0003	0,005 \pm 0,001	0,01
Hg	0,78 \pm 0,11	2,59 \pm 0,36	0,0026 \pm 0,0004	0,009 \pm 0,001	0,0002
Pb	0,72 \pm 0,08	2,40 \pm 0,26	0,0024 \pm 0,0003	0,008 \pm 0,001	0,01

a - Valores estabelecidos pela Comissão Nacional do Meio Ambiente.

Na Tabela 13 estão os valores dos limites de detecção e quantificação obtidos a partir da área do fundo sob a região do pico nos espectros de cada um dos elementos medidos a partir dos padrões Micromatter.

Tabela 13 - Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) para medidas em membranas utilizando a sensibilidade elementar dos padrões Micromatter. Valores em μg do elemento.

Elemento	LD	LQ	Elemento	LD	LQ
Ca	1,32±0,42	4,39±1,41	Te	3,66±1,02	12,22±3,41
Ti	1,66±0,47	5,53±1,57	Cs	3,27±0,40	10,89±1,34
Cr	1,46±0,22	4,85±0,75	Ba	2,27±0,14	7,58±0,45
Fe	0,69±0,13	2,28±0,45	W	0,92±0,01	3,06±0,03
Co	0,53±0,09	1,76±0,28	Au	0,80±0,02	2,67±0,06
Cu	0,50±0,08	1,65±0,26	Pb	0,84±0,01	2,81±0,02
Zn	0,28±0,02	0,94±0,05	Bi	0,85±0,03	2,84±0,12
Ga	1,90±0,05	6,34±0,18			
As	0,25±0,01	0,84±0,03			
Se	0,52±0,01	1,74±0,01			
Br	0,36±0,01	1,19±0,03			

Comparando a Tabela 12 com a Tabela 13 percebe-se que a maioria dos valores são equivalente dentro dos desvios, comprovando a possibilidade da preparação de padrões para construção da curva de sensibilidade. A exceção foi o Cr, cujo valor do LD, obtido a partir da curva de calibração com membranas preparadas utilizando o procedimento de preconcentração, ficou muito acima do valor obtido com os padrões MicroMatter, justamente pelo fato do estado de oxidação do Cr ser sensível ao valor do pH, o que neste caso, tornou baixa sua eficiência de recuperação, refletindo num valor de LD acima do esperado.

5.2.3 Eficiência do procedimento de pré-concentração com APDC

Foram realizados dois testes para verificar se a quelação/complexação dos metais presentes nas soluções é realmente efetiva, isto é, se o agente quelante APDC interage com todos os metais complexando praticamente 100% do que havia na solução.

5.2.3.1 Teste da filtragem do resíduo por EDXRF

Após a filtragem da solução com o agente quelante, foi separado o resíduo, ou seja, a água que passou pela membrana e ficou armazenada no kitassato. Este resíduo foi filtrado novamente em outra membrana.

Este procedimento foi adotado na preparação das membranas com os padrões multielementares Sigma Aldrich 70002 e 70006.

A medida das membranas da segunda filtragem foi comparada com o espectro da membrana obtido na primeira filtragem e também com o espectro da membrana de branco (água milli-Q + APDC). As Figura 18 e Figura 19 mostram esta comparação.

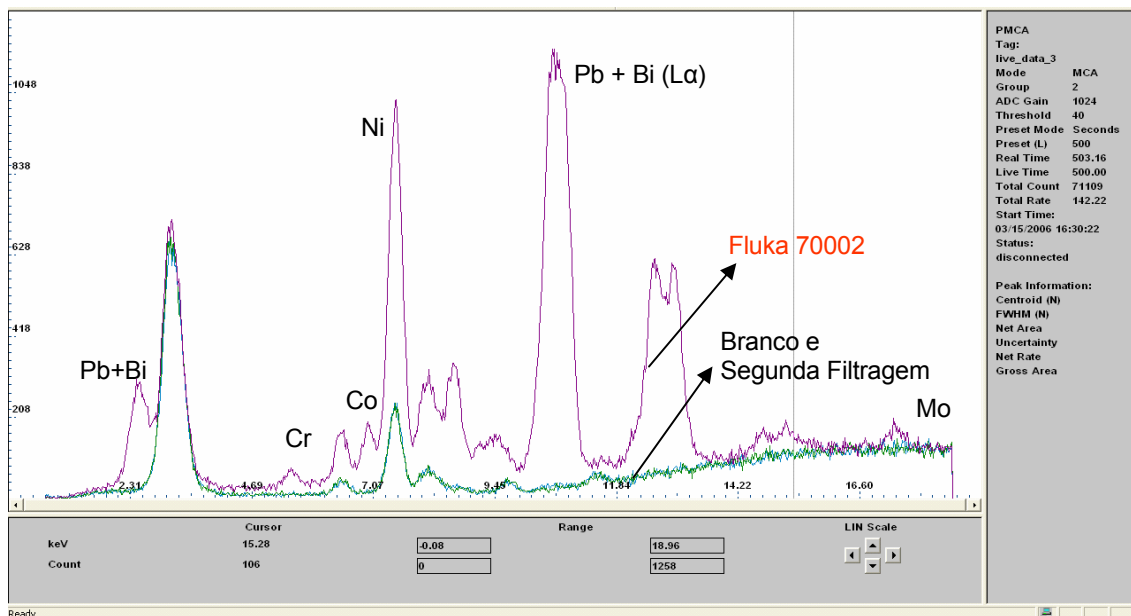


Figura 18 – Comparação entre os espectros da primeira e segunda filtragem da membrana com o padrão Sigma Aldrich 70002 e a membrana de branco.

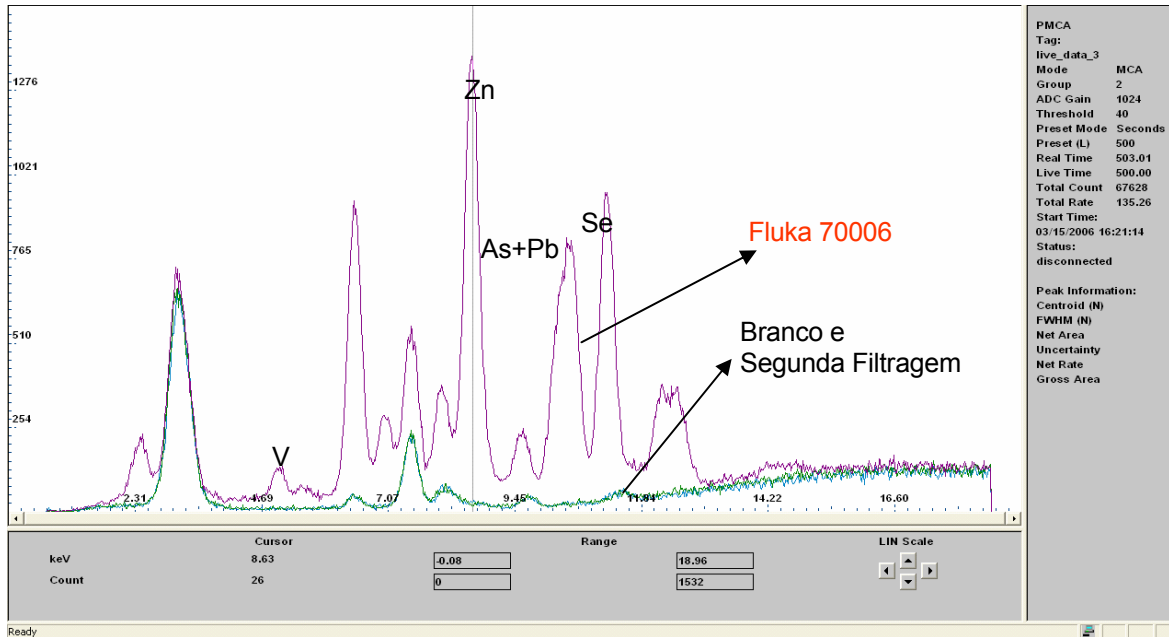


Figura 19 – Comparação entre os espectros da primeira e segunda filtragem da membrana com o padrão Sigma Aldrich 70006 e a membrana de branco.

Observando os espectros, percebe-se que não existe diferença entre a segunda filtragem e o branco levando a concluir que ou a quantidade de metal presente no resíduo é muito pequena, ou realmente o APDC agregou todo o metal existente na amostra.

5.2.3.2 Teste do resíduo por medidas com FAAS

Foram realizadas medidas com Espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS), no Laboratório de Química Analítica do Departamento de Química da UEL, a fim de verificar a eficácia da pré-concentração com APDC.

Com as membranas multielementares preparadas anteriormente (ver item 4.4.2), cujas soluções foram filtradas em membranas e o percolado (água que ficou depositada no Kitassato após a filtragem) foi armazenado em geladeira para posterior análise com FAAS.

Como o método de FAAS analisa somente amostras líquidas, as membranas foram dissolvidas em 5 mL de HNO₃ concentrado, em banho maria a 50 °C e elevado seu volume para 25 mL com água Milli-Q. Desta forma, as membranas dissolvidas, os brancos e os resíduos da filtragem foram analisados e seus resultados comparados com as medidas realizadas por EDXRF.

No equipamento de FAAS foram feitas medidas para os seguintes elementos: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb.

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 14. Nela podemos perceber que a concentração de Mn no resíduo foi sempre maior do que no próprio padrão. Isto indica que o Mn não foi retido na primeira filtragem e que o APDC não é um bom complexador para este metal. No caso do Fe e do Ni, os valores obtidos foram acima do valor certificado, indicando alguma contaminação na amostra ou problemas com o equipamento de medida. Para o Cu e para o Zn, os valores negativos no resíduo indicam a ausência do elemento, confirmando a eficácia do APDC. Para o Cu os resultados estão de acordo com os valores certificados e para o Zn os resultados não foram satisfatórios. O Pb foi encontrado em pequena concentração no resíduo, indicando quelação parcial. Os resultados estão razoavelmente de acordo com os valores certificados.

Tabela 14 - Resultados das medidas de FAAS com o objetivo de verificar a eficácia do agente quelante APDC. Valores de concentração em mg L⁻¹. Os valores de recuperação correspondem ao percentual da concentração medida em relação ao valor certificado, sem considerar os desvios.

Mn			
Amostra	Concentração Medida	Valor Certificado	Recuperação
Padrão 70006 300 µL/300mL	0,0005±0,0001	0,010±0,001	5%
resíduo padrão 70006	0,0015±0,0002		
Padrão 70006 90 µL/300mL	0,0015±0,0002	0,0030±0,0002	49%
resíduo padrão 70006	0,0019±0,0003		
Padrão 70006 1000 µL/300mL	0,0026±0,0004	0,033±0,002	8%
resíduo padrão 70006	0,0046±0,0007		
Padrão 70002 300 µL/300mL	0,0017±0,0003	0,010±0,001	17%
resíduo padrão 70002	0,0026±0,0004		
Padrão 70002 1000µL/300mL	0,0019±0,0003	0,033±0,002	6%
resíduo padrão 70002	0,0047±0,0007		

Padrão DW 300µL/300mL	0,0028±0,0004	0,050±0,003	6%
resíduo padrão DW	0,0069±0,0010		
Padrão DW 90µL/300mL	0,0030±0,0005	0,015±0,001	20%
resíduo padrão DW	0,0036±0,0005		
Padrão DW 500µL/300mL	0,0030±0,0004	0,083±0,004	4%
resíduo padrão DW	0,0114±0,0017		

Fe			
Amostra	Concentração Medida	Valor Certificado	Recuperação
Padrão 70006 300µL/300mL	0,176±0,026	0,100±0,005	176%
resíduo padrão 70006	0,000		
Padrão 70006 90µL/300mL	0,068±0,010	0,030±0,002	225%
resíduo padrão 70006	0,013±0,002		
Padrão 70006 1000µL/300mL	0,484±0,073	0,333±0,017	145%
resíduo padrão 70006	0,023±0,003		
Padrão 70002 300µL/300mL	0,030±0,005	0,010±0,001	302%
resíduo padrão 70002	0,030±0,005		
Padrão 70002 1000µL/300mL	0,055±0,008	0,033±0,002	166%
resíduo padrão 70002	0,046±0,007		
Padrão DW 300µL/300mL	0,164±0,025	0,100±0,005	164%
resíduo padrão DW	0,056±0,008		
Padrão DW 90µL/300mL	0,070±0,010	0,030±0,002	232%
resíduo padrão DW	0,073±0,011		
Padrão DW 500µL/300mL	0,246±0,037	0,167±0,008	147%
resíduo padrão DW	0,085±0,013		

Ni			
Amostra	Concentração Medida	Valor Certificado	Recuperação
Padrão 70006 300µL/300mL	0,026±0,004	0,020±0,001	128%
resíduo padrão 70006	0,005±0,001		
Padrão 70006 90µL/300mL	0,012±0,0036	0,006±0,001	207%
resíduo padrão 70006	0,003±0,001		
Padrão 70006 1000µL/300mL	0,092±0,014	0,067±0,003	139%
resíduo padrão 70006	0,003±0,001		
Padrão 70002 300µL/300mL	0,066±0,010	0,050±0,003	132%
resíduo padrão 70002	0,001±0,001		
Padrão 70002 1000µL/300mL	0,203±0,030	0,167±0,008	122%
resíduo padrão 70002	0,006±0,001		

Cu			
Amostra	Concentração Medida	Valor Certificado	Recuperação
Padrão 70006 300µL/300mL	0,022±0,003	0,020±0,001	109%
resíduo padrão 70006	-0,002		
Padrão 70006 90µL/300mL	0,006±0,001	0,0060±0,0003	98%
resíduo padrão 70006	-0,001		
Padrão 70006 1000µL/300mL	0,079±0,012	0,067±0,003	118%
resíduo padrão 70006	-0,001		
Padrão 70002 300µL/300mL	0,012±0,002	0,010±0,001	120%
resíduo padrão 70002	-0,002		
Padrão 70002 1000µL/300mL	0,037±0,006	0,033±0,002	111%
resíduo padrão 70002	-0,002		
Padrão DW 300µL/300mL	0,057±0,009	0,050±0,003	114%
resíduo padrão DW	-0,002		

Padrão DW 90µL/300mL	0,014±0,002	0,015±0,001	96%
resíduo padrão DW	-0,007		
Padrão DW 500µL/300mL	0,099±0,015	0,083±0,004	119%
resíduo padrão DW	-0,005		
Zn			
Amostra	Concentração Medida	Valor Certificado	Recuperação
Padrão 70006 300µL/300mL	0,059±0,009	0,100±0,005	59%
resíduo padrão 70006	-0,005		
Padrão 70006 90µL/300mL	0,006±0,001	0,030±0,002	19%
resíduo padrão 70006	-0,005		
Padrão 70006 1000µL/300mL	0,227±0,034	0,333±0,017	68%
resíduo padrão 70006	-0,004		
Padrão 70002 300µL/300mL	0,004±0,001	0,010±0,001	42%
resíduo padrão 70002	-0,005		
Padrão 70002 1000µL/300mL	0,021±0,003	0,033±0,002	64%
resíduo padrão 70002	-0,005		
Padrão DW 300µL/300mL	0,035±0,005	0,050±0,003	71%
resíduo padrão DW	-0,005		
Padrão DW 90µL/300mL	0,004±0,001	0,015±0,001	24%
resíduo padrão DW	-0,004		
Padrão DW 500µL/300mL	0,069±0,010	0,083±0,004	83%
resíduo padrão DW	-0,004		
Pb			
Amostra	Concentração Medida	Valor Certificado	Recuperação
Padrão 70006 300µL/300mL	0,052±0,008	0,012±0,001	434%
resíduo padrão 70006	0,007±0,001		
Padrão 70006 90µL/300mL	0,016±0,002	0,040±0,002	41%
resíduo padrão 70006	0,010±0,001		
Padrão 70006 1000µL/300mL	0,171±0,026	0,133±0,007	128%
resíduo padrão 70006	0,018±0,003		
Padrão 70002 300µL/300mL	0,098±0,015	0,100±0,005	98%
resíduo padrão 70002	0,023±0,004		
Padrão 70002 1000µL/300mL	0,378±0,057	0,333±0,017	113%
resíduo padrão 70002	0,030±0,004		
Padrão DW 300µL/300mL	0,112±0,017	0,100±0,005	112%
resíduo padrão DW	0,036±0,005		
Padrão DW 90µL/300mL	0,020±0,003	0,030±0,002	66%
resíduo padrão DW	0,049±0,007		
Padrão DW 500µL/300mL	0,213±0,032	0,167±0,008	128%
resíduo padrão DW	0,060±0,009		

Comparando os resultados das mesmas membranas analisadas por EDXRF (medidas em triplicata de dois filtros de padrão, com 95% de confiabilidade) e FAAS, obteve-se uma excelente equivalência entre os dois métodos, visto que os valores de concentração coincidiram, dentro dos desvios, para a maioria dos dados. A Figura 20 apresenta este resultado que pode ser visto também na Tabela 15, onde os

desvios para as medidas de FAAS estão com um desvio padrão e para as medidas de EDXRF estão com 95% de confiança.

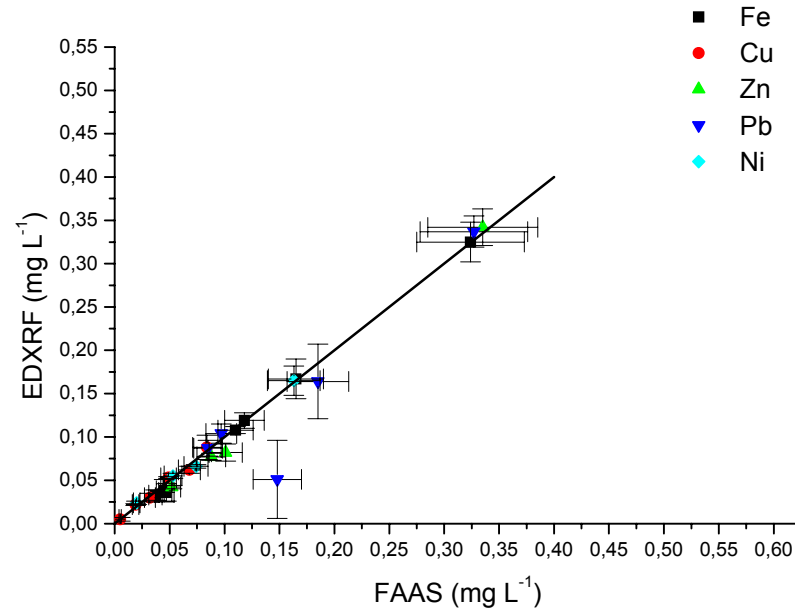


Figura 20 - Gráfico comparativo entre os resultados de FAAS e EDXRF mostrando a equivalência entre as metodologias a menos de um ponto para o Pb.

Tabela 15 - Comparação dos resultados para membranas preparadas a partir de padrões multielementares e medidas por FAAS e EDXRF utilizando as curvas de calibração e os padrões MicroMatter. Valores de concentração em mg L⁻¹ e valores de recuperação em relação ao valor certificado.

Fe							
Amostra	Concentração certificada	Concentração FAAS	Recup.	Concentração EDXRF (Curvas de Calibração)	Recup.	Concentração EDXRF (Curva Micromatter)	Recup.
Padrão 70006 300µL/300mL	0,100±0,005	0,176±0,026	176%	0,122±0,009	122%	0,143±0,011	143%
Padrão 70006 90µL/300mL	0,030±0,002	0,068±0,010	225%	0,039±0,013	130%	0,046±0,015	153%
Padrão 70006 1000µL/300mL	0,333±0,017	0,484±0,073	145%	0,332±0,024	100%	0,389±0,028	117%
Padrão 70002 300µL/300mL	0,010±0,001	0,030±0,005	302%	a		a	
Padrão 70002 1000µL/300mL	0,033±0,002	0,055±0,008	166%	0,034±0,006	102%	0,040±0,005	120%
Padrão DW 300µL/300mL	0,100±0,005	0,164±0,025	164%	0,110±0,004	110%	0,129±0,005	129%
Padrão DW 90µL/300mL	0,030±0,002	0,070±0,010	232%	0,037±0,010	123%	0,043±0,012	143%
Padrão DW 500µL/300mL	0,167±0,008	0,246±0,037	147%	0,171±0,023	101%	0,200±0,027	118%
Ni							
Amostra	Concentração Certificada	Concentração FAAS	Recup.	Concentração EDXRF (Curvas de Calibração)	Recup.	Concentração EDXRF (Curva Micromatter)	Recup.
Padrão 70006 300µL/300mL	0,020±0,001	0,026±0,004	128%	0,028±0,002	140%	a	
Padrão 70006 90µL/300mL	0,006±0,001	0,012±0,0036	207%	a		a	
Padrão 70006 1000µL/300mL	0,067±0,003	0,092±0,014	139%	0,077±0,003	116%	0,074±0,003	111%
Padrão 70002 300µL/300mL	0,050±0,003	0,066±0,010	132%	0,064±0,004	128%	0,063±0,004	126%
Padrão 70002 1000µL/300mL	0,167±0,008	0,203±0,030	122%	0,198±0,024	119%	0,192±0,017	115%

a – valor abaixo do limite de quantificação para o sistema de EDXRF portátil

Cu							
Amostra	Concentração Certificada	Concentração FAAS	Recup.	Concentração EDXRF (Curvas de Calibração)	Recup.	Concentração EDXRF (Curva Micromatter)	Recup.
Padrão 70006 300µL/300mL	0,020±0,001	0,022±0,003	109%	0,022±0,001	110%	0,025±0,002	125%
Padrão 70006 90µL/300mL	0,0060±0,0003	0,006±0,001	98%	0,005±0,002	83%	0,007±0,002	117%
Padrão 70006 1000µL/300mL	0,067±0,003	0,079±0,012	118%	0,062±0,004	93%	0,071±0,004	107%
Padrão 70002 300µL/300mL	0,010±0,001	0,012±0,002	120%	a		a	
Padrão 70002 1000µL/300mL	0,033±0,002	0,037±0,006	111%	0,030±0,005	90%	0,035±0,004	105%
Padrão DW 300µL/300mL	0,050±0,003	0,057±0,009	114%	0,053±0,001	106%	0,062±0,003	124%
Padrão DW 90µL/300mL	0,015±0,001	0,014±0,002	96%	a		a	
Padrão DW 500µL/300mL	0,083±0,004	0,099±0,015	119%	0,087±0,014	105%	0,102±0,017	123%

Zn							
Amostra	Concentração Certificada	Concentração FAAS	Recup.	Concentração EDXRF (Curvas de Calibração)	Recup.	Concentração EDXRF (Curva Micromatter)	Recup.
Padrão 70006 300µL/300mL	0,100±0,005	0,059±0,009	59%	0,062±0,003	62%	0,075±0,007	75%
Padrão 70006 90µL/300mL	0,030±0,002	0,006±0,001	19%	a		a	
Padrão 70006 1000µL/300mL	0,333±0,017	0,227±0,034	68%	0,275±0,017	83%	0,330±0,020	99%
Padrão 70002 300µL/300mL	0,010±0,001	0,004±0,001	42%	a		a	
Padrão 70002 1000µL/300mL	0,033±0,002	0,021±0,003	64%	a		a	
Padrão DW 300µL/300mL	0,050±0,003	0,035±0,005	71%	0,034±0,002	68%	0,041±0,004	82%
Padrão DW 90µL/300mL	0,015±0,001	0,004±0,001	24%	a		a	
Padrão DW 500µL/300mL	0,083±0,004	0,069±0,010	83%	0,066±0,008	80%	0,079±0,009	95%

a – valor abaixo do limite de quantificação para o sistema de EDXRF portátil

Pb							
Amostra	Concentração Certificada	Concentração FAAS	Recup.	Concentração EDXRF (Curvas de Calibração)	Recup.	Concentração EDXRF (Curva Micromatter)	Recup.
Padrão 70006 300µL/300mL	0,012±0,001	0,052±0,008	434%	a		a	
Padrão 70006 90µL/300mL	0,040±0,002	0,016±0,002	41%	a		a	
Padrão 70006 1000µL/300mL	0,133±0,007	0,171±0,026	128%	0,047±0,041	35%	0,052±0,045	39%
Padrão 70002 300µL/300mL	0,100±0,005	0,098±0,015	98%	0,079±0,008	79%	0,087±0,009	87%
Padrão 70002 1000µL/300mL	0,333±0,017	0,378±0,057	113%	0,308±0,016	92%	0,338±0,012	101%
Padrão DW 300µL/300mL	0,100±0,005	0,112±0,017	112%	0,095±0,010	95%	0,105±0,022	105%
Padrão DW 90µL/300mL	0,030±0,002	0,020±0,003	66%	a		a	
Padrão DW 500µL/300mL	0,167±0,008	0,213±0,032	128%	0,150±0,039	90%	0,164±0,043	98%

a – valor abaixo do limite de quantificação para o sistema de EDXRF portátil

Com esta análise ficou comprovado que o APDC não é um bom quelante para o Mn. Para o Cu os resultados foram excelentes, com valores de recuperação com desvios menores que 20%. Verificou-se a presença, em concentrações da ordem de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe, Ni e Pb nos resíduos, indicando que o APDC foi parcialmente eficiente. Os valores de recuperação para o Fe e Ni ficaram acima dos valores certificados, sugerindo que a amostra foi contaminada. Para o Pb os resultados foram razoáveis.

Com os dados da Tabela 15 foram construídos gráficos de concentração medida versus concentração certificada a fim de calcular os fatores de correção pelos quais devem ser multiplicados os valores de concentração obtidos. Estes valores encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Fatores de correção para a eficiência da metodologia de pré-concentração com APDC.

Elemento	Fator de correção (FAAS)	Fator de correção (Curvas de Concentração)	Fator de correção (Curvas MicroMatter)
Fe	0,670	0,979	0,836
Ni	0,801	0,852	0,854
Cu	0,857	1,006	0,866
Zn	1,474	1,242	1,035
Pb	0,866	1,095	0,998

De modo geral pode-se verificar que o APDC favorece a análise multi-elementar de amostras aquosas, possibilitando a quantificação de vários elementos.

5.2.4 Validação da metodologia para amostras em membranas

A validação da metodologia, para medida em membranas, foi feita utilizando os padrões NIST SRM1640 e SRM1643e preparados conforme item 4.2. Os resultados obtidos, considerando os fatores de correção referentes à eficiência da preconcentração com APDC (Tabela 16), com desvios de 95% de confiança estão na Tabela 17 e Tabela 18. Os valores de variação apresentados correspondem ao percentual de concentração medido em relação ao valor certificado.

Tabela 17 - Comparação dos elementos determinados no Material de Referência Certificado SRM1640 com equipamento portátil utilizando as curvas de calibração e os padrões MicroMatter. Valores em mg L⁻¹ e desvios com 95% de confiança.

Elemento	Concentração Certificada	Concentração (Curvas de calibração)	Varição Percentual*	Concentração (Curva MicroMatter)	Varição Percentual*
V	0,0130±0,0004	a		0,006±0,002	-56%
Fe	0,0343±0,0016	0,036±0,002	6%	0,047±0,003	36%
Co	0,0203±0,0003	0,018±0,001	-14%	0,018±0,001	-13%
Ni	0,0274±0,0008	0,027±0,002	0%	0,033±0,002	22%
Cu	0,0852±0,0012	0,054±0,002	-36%	0,069±0,003	-19%
Zn	0,0532±0,0011	0,013±0,001	-75%	0,014±0,001	-74%
Pb	0,0279±0,0001	0,036±0,011	30%	0,038±0,012	37%

a – identificação qualitativa do elemento

* em relação ao valor certificado.

Tabela 18 - Comparação dos elementos determinados no Material de Referência Certificado SRM1643e com equipamento portátil utilizando as curvas de calibração e os padrões MicroMatter. Valores em mg L⁻¹ e desvios com 95% de confiança.

Elemento	Concentração Certificada	Concentração (Curvas de calibração)	Varição Percentual*	Concentração (Curva MicroMatter)	Varição Percentual*
V	0,0216±0,0003	a		0,012±0,004	-46%
Fe	0,056±0,001	0,092±0,003	64%	0,110±0,008	96%
Co	0,0155±0,0002	0,014±0,001	-9%	0,013±0,003	-14%
Ni	0,0357±0,0004	0,029±0,003	-18%	0,033±0,010	-7%
Cu	0,0130±0,0002	0,009±0,001	-31%	0,011±0,004	-19%
Zn	0,045±0,001	0,011±0,001	-75%	0,011±0,001	-76%
Se	0,0068±0,0001	0,007±0,001	-3%	0,006±0,001	-9%
Pb	0,0112±0,0001	0,027±0,006	140%	0,027±0,016	141%

a – identificação qualitativa do elemento

* em relação ao valor certificado.

Verificou-se que a variação percentual dos elementos não foi satisfatória. Em primeiro lugar devido à concentração dos elementos nos padrões serem da ordem de $10^1 \mu\text{g L}^{-1}$ para a maioria dos elementos, ou seja, eles estão muito próximos do limite de quantificação do sistema (Tabela 12), dificultando sua determinação com acurácia. Outra razão, é que no caso das curvas obtidas com os padrões MicroMatter, estes possuem concentração duas ordens de grandeza maior que a concentração dos elementos na solução. Para a calibração feita com os padrões mono elementares em membranas, os valores de concentração estão próximos do limite inferior da curva sendo necessária sua extrapolação, gerando assim um resultado pouco preciso.

Ainda com o intuito de validação, foram utilizadas as soluções multielementares Sigma-Aldrich 70002 e 70006 e os padrões HighPurity DWPS e DWSS, diluídas em diferentes concentrações, conforme o item 4.4.2. Os resultados para estes ensaios estão na Tabela 19 (equivalente a Tabela 15 com a correção para eficiência da pré-concentração). Os desvios para as medidas de FAAS estão com um desvio padrão e para as medidas de EDXRF estão com 95% de confiança.

Analisando estes resultados verificamos que existe uma boa concordância entre os valores obtidos com as duas técnicas, especialmente para o Cu. E que a recuperação é melhor do que nos padrões SRM, justamente pelo fato da concentração ser maior e estar entre os limites de concentração para as curvas de calibração e mais próximo da concentração dos padrões MicroMatter. Percebe-se ainda na Tabela 19, que as duas metodologias de EDXRF para cálculo da concentração são equivalentes.

Um dos fatores que influenciou na quantificação dos elementos foi a complexidade da matriz, onde os efeitos de interferência e reforço dos diversos elementos presentes nas soluções foram relevantes, uma vez que os padrões possuem entre 12 e 29 elementos em diferentes concentrações.

Associa-se ainda, que um dos motivos das diferenças encontradas entre os valores de concentração obtidos com as curvas de calibração e a curva Micromatter, é devido à composição da matriz, visto que os padrões Micromatter são

depositados em membranas de policarbonato, enquanto que, usando as curvas de calibração, ambos, os padrões e amostras, foram preparados na mesma matriz de ésteres de celulose.

Contudo, com base nestes resultados e considerações, verificou-se que ambas as metodologias para cálculo da concentração por EDXRF são equivalentes. Portanto, optou-se pela utilização da metodologia de cálculo da concentração através da curva de sensibilidade obtida dos padrões MicroMatter, com correção para eficiência do procedimento de preconcentração, visto que com esta curva pode-se quantificar um maior número de elementos, por exemplo, Ca e Ti. Sendo assim, os resultados para as amostras analisadas foram calculados com estes parâmetros.

Tabela 19 - Comparação dos resultados, com valores corrigidos para eficiência da metodologia de pré-concentração, para membranas preparadas a partir de padrões multielementares e medidas por FAAS e EDXRF utilizando as curvas de calibração e os padrões MicroMatter. Valores de concentração em mg L⁻¹ e valores de recuperação em relação ao valor certificado.

Fe							
Amostra	Concentração certificada	Concentração FAAS	Recup.	Concentração EDXRF (Curvas de Calibração)	Recup.	Concentração EDXRF (Curva Micromatter)	Recup.
Padrão 70006 300µL/300mL	0,100±0,005	0,118±0,018	118%	0,119±0,009	119%	0,120±0,009	120%
Padrão 70006 90µL/300mL	0,030±0,002	0,045±0,007	151%	0,038±0,013	127%	0,038±0,013	128%
Padrão 70006 1000µL/300mL	0,333±0,017	0,324±0,049	97%	0,325±0,023	98%	0,325±0,023	98%
Padrão 70002 300µL/300mL	0,010±0,001	0,020±0,003	202%	a		a	0%
Padrão 70002 1000µL/300mL	0,033±0,002	0,037±0,006	111%	0,033±0,006	100%	0,033±0,004	100%
Padrão DW 300µL/300mL	0,100±0,005	0,110±0,016	110%	0,108±0,004	108%	0,108±0,004	108%
Padrão DW 90µL/300mL	0,030±0,002	0,047±0,007	156%	0,036±0,010	121%	0,036±0,010	120%
Padrão DW 500µL/300mL	0,167±0,008	0,165±0,025	97%	0,167±0,023	98%	0,167±0,023	98%
Ni							
Amostra	Concentração Certificada	Concentração FAAS	Recup.	Concentração EDXRF (Curvas de Calibração)	Recup.	Concentração EDXRF (Curva Micromatter)	Recup.
Padrão 70006 300µL/300mL	0,020±0,001	0,020±0,003	100%	0,028±0,002	139%	a	
Padrão 70006 90µL/300mL	0,006±0,001	0,010±0,001	166%	a		a	
Padrão 70006 1000µL/300mL	0,067±0,003	0,074±0,011	111%	0,077±0,002	115%	0,063±0,003	95%
Padrão 70002 300µL/300mL	0,050±0,003	0,053±0,008	106%	0,064±0,003	127%	0,054±0,004	108%
Padrão 70002 1000µL/300mL	0,167±0,008	0,163±0,024	98%	0,193±0,020	116%	0,164±0,017	98%

a – valor abaixo do limite de quantificação para o sistema de EDXRF portátil

Cu							
Amostra	Concentração Certificada	Concentração FAAS	Recup.	Concentração EDXRF (Curvas de Calibração)	Recup.	Concentração EDXRF (Curva Micromatter)	Recup.
Padrão 70006 300µL/300mL	0,020±0,001	0,018±0,003	94%	0,022±0,001	111%	0,022±0,002	108%
Padrão 70006 90µL/300mL	0,0060±0,0003	0,005±0,001	84%	0,005±0,002	84%	0,006±0,002	101%
Padrão 70006 1000µL/300mL	0,067±0,003	0,068±0,010	101%	0,062±0,004	94%	0,061±0,003	92%
Padrão 70002 300µL/300mL	0,010±0,001	0,010±0,002	103%	a		a	
Padrão 70002 1000µL/300mL	0,033±0,002	0,032±0,005	95%	0,030±0,005	91%	0,030±0,003	91%
Padrão DW 300µL/300mL	0,050±0,003	0,049±0,007	98%	0,053±0,001	107%	0,054±0,003	107%
Padrão DW 90µL/300mL	0,015±0,001	0,012±0,002	82%	a	0%	a	
Padrão DW 500µL/300mL	0,083±0,004	0,084±0,013	102%	0,088±0,014	105%	0,088±0,015	106%
Zn							
Amostra	Concentração Certificada	Concentração FAAS	Recup.	Concentração EDXRF (Curvas de Calibração)	Recup.	Concentração EDXRF (Curva Micromatter)	Recup.
Padrão 70006 300µL/300mL	0,100±0,005	0,088±0,013	88%	0,077±0,004	77%	0,078±0,007	78%
Padrão 70006 90µL/300mL	0,030±0,002	0,008±0,001	28%	a	0%	a	0%
Padrão 70006 1000µL/300mL	0,333±0,017	0,335±0,050	100%	0,342±0,021	102%	0,342±0,021	102%
Padrão 70002 300µL/300mL	0,010±0,001	0,006±0,001	61%	a		a	
Padrão 70002 1000µL/300mL	0,033±0,002	0,031±0,005	94%	a	0%	a	0%
Padrão DW 300µL/300mL	0,050±0,003	0,052±0,008	104%	0,042±0,002	84%	0,042±0,004	85%
Padrão DW 90µL/300mL	0,015±0,001	0,005±0,001	36%	a	0%	a	
Padrão DW 500µL/300mL	0,083±0,004	0,101±0,015	122%	0,082±0,010	99%	0,082±0,009	99%

a – valor abaixo do limite de quantificação para o sistema de EDXRF portátil

Pb							
Amostra	Concentração Certificada	Concentração FAAS	Recup.	Concentração EDXRF (Curvas de Calibração)	Recup.	Concentração EDXRF (Curva Micromatter)	Recup.
Padrão 70006 300µL/300mL	0,012±0,001	0,045±0,007	376%	a		a	
Padrão 70006 90µL/300mL	0,040±0,002	0,014±0,002	35%	a		a	
Padrão 70006 1000µL/300mL	0,133±0,007	0,148±0,022	111%	0,051±0,045	39%	0,052±0,045	39%
Padrão 70002 300µL/300mL	0,100±0,005	0,085±0,013	85%	0,087±0,009		0,087±0,009	87%
Padrão 70002 1000µL/300mL	0,333±0,017	0,327±0,049	98%	0,337±0,018	101%	0,337±0,012	101%
Padrão DW 300µL/300mL	0,100±0,005	0,097±0,014	97%	0,104±0,011	104%	0,105±0,022	105%
Padrão DW 90µL/300mL	0,030±0,002	0,017±0,003	57%	a	0%	a	
Padrão DW 500µL/300mL	0,167±0,008	0,184±0,028	111%	0,164±0,043	99%	0,164±0,043	98%

a – valor abaixo do limite de quantificação para o sistema de EDXRF portátil

5.4 RESULTADOS DE AMOSTRAS AMBIENTAIS

5.4.1 Primeira Medida *In Situ*

No dia 28/09/2006 foi realizada a primeira análise de metais em água, *in situ*, utilizando o sistema portátil de EDXRF. O local de estudo foi nas proximidades do Lago Igapó IV, na entrada do Córrego Baroré, em Londrina. Esta coleta foi realizada em período de seca. A Figura 21 mostra os dois locais de amostragem estudados e os equipamentos de preparação e análise das amostras.



Figura 21 - Locais de amostragem: Córrego Baroré (superior à esquerda) e Lago Igapó IV (superior à direita). Preparação e medida das amostras (fotos inferiores).

Foram analisados 10 mL de água *in natura* de cada amostra, acondicionada no recipiente Chemplex com filme de Mylar.

De cada amostra foram separadas 3 porções de 300 mL e filtradas em 3 filtros de ésteres de celulose de 0,45 µm de poro para retenção do material particulado em suspensão (MPS). Em seguida a quantidade total de água foi dividida em três béqueres, com 300 mL cada para aplicar o procedimento de pré-concentração. Com isso foram preparados e medidos seis filtros para cada ponto de amostragem. Os filtros foram colocados para secar ao sol por aproximadamente 30 min.

Os resultados para as amostras *in natura* são apresentados na Figura 22. Neste caso não foi notada diferença entre o branco e as amostras, indicando que os possíveis elementos a serem identificados estão abaixo do limite de detecção do sistema para a matriz na forma líquida. Os valores de concentração obtidos estão na Tabela 20.

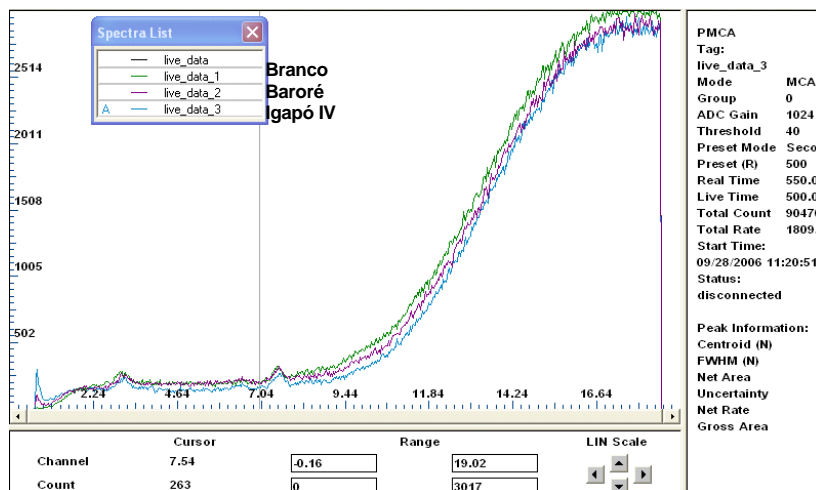


Figura 22 - Comparação entre o branco e as amostras do Córrego Baroré e Igapó IV para amostras *in natura*.

Tabela 20 - Resultados dos limites mínimos de detecção, em mg L⁻¹, para amostras *in natura* medidas no laboratório.

Elemento	Igapó IV	Ribeirão Baroré
Cr	<20,5	<23,9
Mn	<12,4	<14,8
Fe	<8,0	<9,6
Co	<4,5	<5,4
Ni	<4,6	<5,5
Cu	<3,3	<3,9
Zn	<2,6	<3,0
Se	<2,8	<3,1
Hg	<5,3	<5,9
Pb	<5,7	<6,4

Para as amostras analisadas em membranas, foram obtidos resultados equivalentes comparando a medida da amostra filtrada em campo e seca ao sol por 30 minutos, e a mesma membrana medida em laboratório após 24h da preparação. Um dos resultados está na Figura 23. Para as membranas pré-concentradas com APDC no Ribeirão Baroré e para amostras do Lago Igapó IV este comportamento se reproduziu.

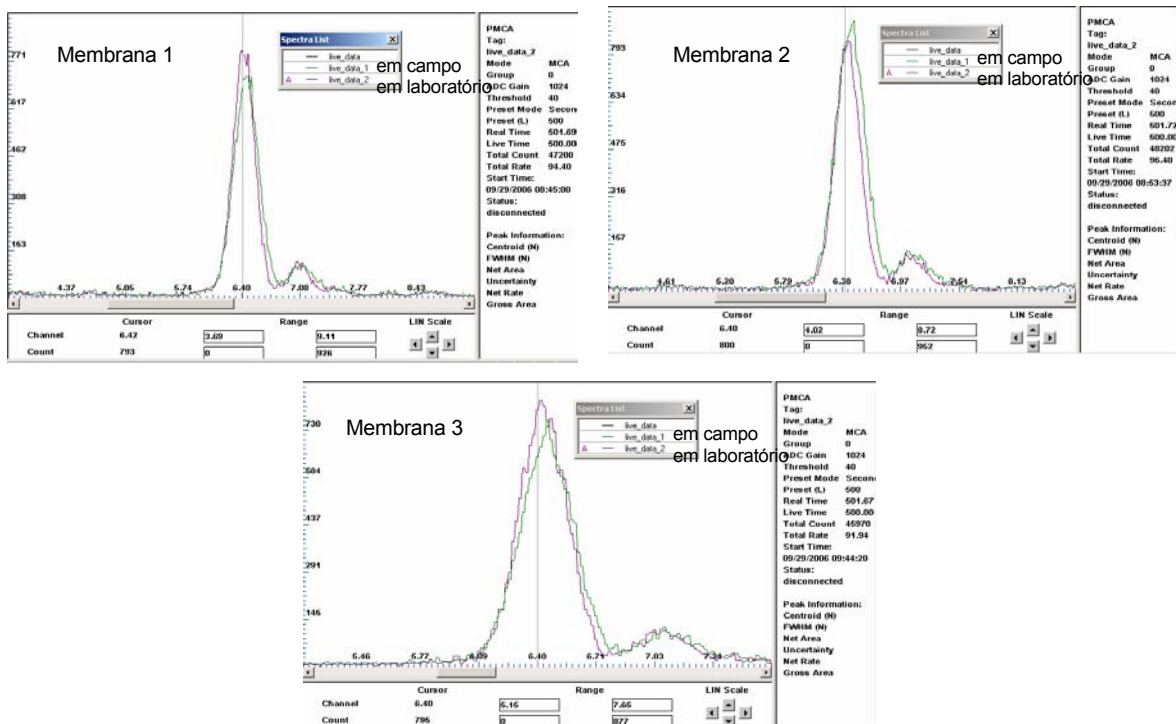


Figura 23 - Comparação entre a mesma membrana medida em campo e em laboratório. Membrana de material particulado em suspensão do Córrego Baroré.

Os valores de concentração e desvio padrão encontrados para os elementos medidos estão na Tabela 21 e na Tabela 22. Estes resultados são a média de 3 repetições em cada uma das 3 membranas obtidas de cada amostra.

Tabela 21 - Valores de concentração e desvio padrão, em mg L⁻¹, para as amostras do Ribeirão Baroré.

Elemento	MPS na água	Pré-concentração com APDC
V	<0,045	<0,037
Cr	<0,003	<0,003
Mn	<0,002	<0,002
Fe	0,37±0,01	0,029±0,001
Co	<0,001	<0,001
Ni	<0,001	<0,001
Cu	<0,001	<0,001
Zn	<0,001	<0,001
As	<0,001	<0,001
Se	<0,001	<0,002
Hg	<0,002	<0,002
Pb	<0,002	<0,003

Tabela 22 - Valores de concentração e desvio padrão, em mg L⁻¹, para as amostras do Lago Igapó IV.

Elemento	MPS na água	Pré-concentração com APDC
Ca	0,034±0,003	
Ti	0,032±0,003	
V	<0,040	<0,039
Cr	<0,003	<0,003
Mn	<0,019	<0,002
Fe	0,70±0,02	0,024±0,002
Co	<0,001	<0,001
Ni	<0,001	<0,001
Cu	<0,001	<0,001
Zn	<0,001	<0,001
As	<0,001	<0,001
Se	<0,001	<0,002
Hg	<0,002	<0,002
Pb	<0,002	<0,003

A maior quantidade de ferro encontrada no material particulado em suspensão (MPS) na água pode ser atribuída a partículas de solo. De acordo com os valores estabelecidos na legislação do CONAMA (BRASIL, 2005), não foi verificada contaminação nas amostras analisadas.

5.4.2 Segunda Medida In Situ

A segunda medida *in situ* foi realizada no dia 13/03/2007, no Ribeirão Capivara em uma chácara na zona sul de Londrina. Esta chácara está localizada próxima a uma fábrica de baterias e a dois *campi* universitários. Ela fica a aproximadamente 500 m da rodovia e a água de chuva proveniente desta, desemboca neste ribeirão antes de chegar à chácara.

Neste dia foram coletadas amostras de três pontos: no Ribeirão Capivara nas dependências da chácara, num poço artesiano da mesma chácara e na saída da manilha que transporta a água de chuva da rodovia, onde se formou um buraco que retêm a água antes da mesma escoar para o ribeirão. Esta amostragem foi realizada em período chuvoso. A Figura 24 mostra os equipamentos montados no local de preparação e medida das amostras.

Do Ribeirão Capivara e da saída da manilha foram preparados três membranas (3 x 300 mL) de material particulado em suspensão e em seguida 3 membranas pré-concentradas com APDC. Do poço artesiano, como a água estava mais limpa, foram preparadas duas membranas (2 x 500 mL) de material particulado em suspensão na água. A amostra da saída da manilha foi preparada e analisada somente em laboratório devido às condições climáticas que indicavam o início de chuva.



Figura 24 – Equipamentos montados na Chácara.

De cada amostra foi separado 10 mL de água in natura e acondicionada no recipiente Chemplex para análise.

O resultado das amostras *in natura* apresentou divergências entre a medida *in situ* e a medida em laboratório conforme exemplifica a Figura 25. Verificou-se grande diferença na concentração de ferro entre a amostra medida em campo e a mesma amostra medida em laboratório.

Constatou-se visualmente que, como a amostra foi coletada em período de chuva, a água apresentava uma enorme quantidade de material particulado em suspensão, basicamente solo. Na medida em campo este solo estava suspenso na amostra, uma vez que esta foi a primeira amostra a ser analisada. Após um período de repouso e subsequente medida em laboratório, o material particulado depositou-se no fundo do recipiente, na superfície do filme de Mylar e desta forma, uma concentração maior foi detectada em laboratório, visto que a camada efetiva de medida é de aproximadamente 1 mm de profundidade na água.

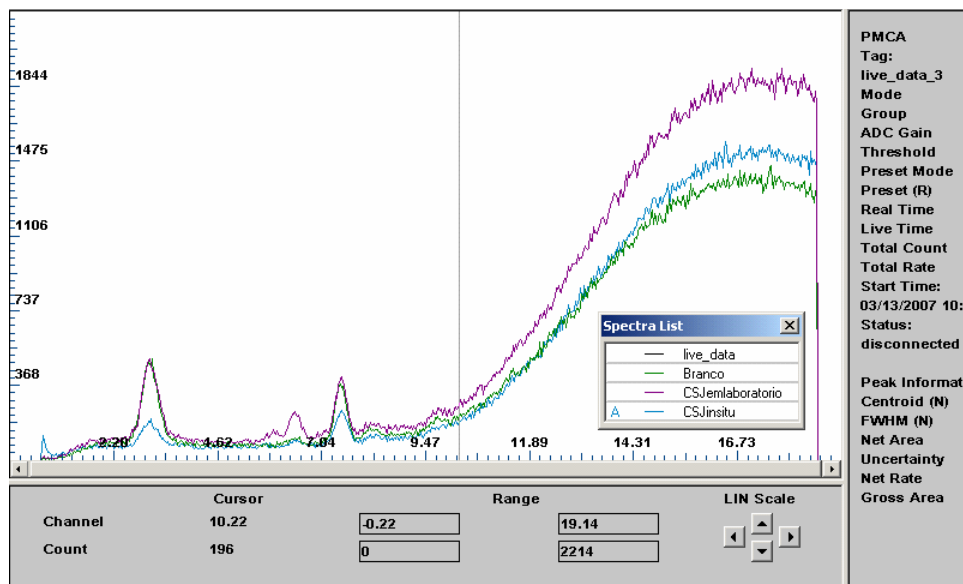


Figura 25 – Espectro de comparação entre o branco, à medida *in situ* e em laboratório da amostra *in natura* do Ribeirão Capivara.

Desta forma, para esta situação em particular, o resultado obtido em campo para as amostras *in natura* estaria sub estimado. A Tabela 23 apresenta os resultados para a análise em laboratório.

Tabela 23 - Resultados de concentração e desvio padrão, em mg L⁻¹, para amostras *in natura* medidas no laboratório.

Elemento	Rib. Cap. Chac. SJ.	Poço Chac. SJ	Saída da manilha
Ti		a	
Cr	<23,7	<25,6	<26,7
Mn	<14,0	<15,7	<16,3
Fe	94±5	595±8	80±6
Co	<5,1	<5,6	<5,8
Ni	<5,2	<5,6	<6,0
Cu	<3,6	<3,9	<4,1
Zn	<2,8	<2,9	<3,2
Se	<2,6	<2,6	<2,6
Hg	<5,2	<5,3	<5,5
Pb	<5,4	<5,4	<5,7

a – identificação qualitativa do elemento

A Tabela 24 mostra a comparação entre os resultados obtidos em campo e em laboratório para as medidas em membranas no Ribeirão Capivara. A Tabela 25 apresenta os valores de concentração para este ponto de amostragem.

Tabela 24 – Comparação entre os valores de concentração e desvio padrão, em mg L⁻¹, para a análise *in situ* e em laboratório das amostras do Ribeirão Capivara.

MPS na água			Pré-concentração com APDC		
Elemento	Concentração <i>in situ</i>	Concentração em laboratório	Elemento	Concentração <i>in situ</i>	Concentração em laboratório
Ti	0,045±0,002	0,065±0,013	Ti	a	a
Fe	1,119±0,003	1,24±0,10	Fe	0,069±0,016	0,067±0,011
Zn	0,014±0,001	0,014±0,002	Zn	0,017±0,003	0,018±0,002

a – valor menor que o limite de quantificação do sistema

Tabela 25 - Valores de concentração e desvio padrão, em mg L⁻¹, para as amostras do Ribeirão Capivara.

Elemento	Concentração MPS	Concentração APDC
Ti	0,065±0,013	<0,009
V	<0,007	<0,008
Cr	<0,005	<0,006
Mn	<0,003	<0,004
Fe	1,24±0,10	0,067±0,011
Co	<0,002	<0,003
Ni	<0,002	<0,002
Cu	<0,001	<0,002
Zn	0,014±0,002	0,018±0,002
As	<0,001	<0,002
Se	<0,002	<0,002
Hg	<0,002	<0,003
Pb	<0,002	<0,003

A Tabela 26 mostra a comparação entre os resultados obtidos em campo e em laboratório para as medidas em membranas no poço artesiano da Chácara e a Tabela 27 os valores de concentração com os limites de detecção.

Tabela 26 – Comparação entre os valores de concentração e desvio padrão, em mg L^{-1} , para a análise *in situ* e em laboratório das amostras do poço artesiano da Chácara.

MPS na água			Preconcentração com APDC		
Elemento	Concentração <i>in situ</i>	Concentração em laboratório	Elemento	Concentração <i>in situ</i>	Concentração em laboratório
Ti	0,19±0,12	0,23±0,16	Ti	a	a
Fe	1,52±0,85	1,7±1,1	Fe	a	a
Zn	a	a	Zn	a	a

a – valor menor que o limite de quantificação do sistema

Tabela 27 - Valores de concentração e desvio padrão, em mg L^{-1} , para as amostras do poço artesiano da Chácara 1.

Elemento	Concentração MPS	Concentração APDC
Ti	0,19±0,12	<0,011
V	<0,006	<0,008
Cr	<0,004	<0,006
Mn	<0,003	<0,004
Fe	1,7±1,1	<0,004
Co	<0,001	<0,003
Ni	<0,001	<0,002
Cu	<0,001	<0,002
Zn	<0,001	<0,002
As	<0,001	<0,002
Se	<0,001	<0,002
Hg	<0,001	<0,003
Pb	<0,002	<0,003

Os resultados para as medidas da amostra da saída da manilha estão na Tabela 28. Identificou-se a presença de chumbo no material particulado em suspensão em níveis superiores ao estabelecido na legislação.

Tabela 28 - Valores de concentração e desvio padrão, em mg L⁻¹, para as amostras da saída da manilha.

Elemento	Concentração MPS	Concentração APDC
Ti	0,098±0,027	0,014±0,002
V	<0,010	<0,008
Cr	<0,006	<0,006
Mn	<0,005	<0,004
Fe	1,82±0,14	0,078±0,006
Co	<0,003	<0,003
Ni	<0,002	<0,002
Cu	<0,002	<0,002
Zn	<0,001	<0,002
As	<0,001	<0,002
Se	<0,001	<0,002
Hg	<0,002	<0,003
Pb	0,103±0,008	<0,004

De forma geral verificou-se a presença de Fe e Ti nas amostras provenientes do solo, que devido à chuva, se concentram nos ribeirões e rios. Na amostra da saída da manilha verificou-se a presença de Pb, que comprova a origem antrópica deste elemento.

5.5 RESULTADOS DE MONITORAMENTO NO LAGO IGAPÓ

Foram realizadas três coletas no lago Igapó e seus afluentes no verão e inverno de 2006 e no inverno de 2007. As amostras foram coletadas em conjunto com a equipe do Instituto Ambiental do Paraná (IAP) com o objetivo de monitorar os pontos escolhidos e comparar os resultados do IAP com os resultados obtidos com a metodologia apresentada neste trabalho.

Para este estudo, as amostras foram preparadas no Laboratório de Química Analítica da Universidade Estadual de Londrina e medidas com o equipamento portátil de EDXRF no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UEL.

Foi coletado 1 litro de amostra de cada um dos 10 pontos selecionados, conforme mostra a Figura 26.



Figura 26 - Pontos de coleta de amostras nos Lagos Igapó e seus efluentes

As amostras foram filtradas em duas membranas (2 x 500 mL) para retenção do material particulado em suspensão e em seguida foram preparadas três membranas (3 x 300 mL) pré-concentradas com APDC.

Os resultados obtidos por EDXRF estão na Tabela 29. Foi possível quantificar Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn nas amostras. Para as amostras do Ribeirão Capivara, Córrego Água Fresca, Córrego Rubi e Ribeirão Cambé foi percebida uma pequena contaminação por Zn na coleta do inverno de 2007, visto que o limite estabelecido pelo CONAMA para águas classe 1 é $0,18 \text{ mg L}^{-1}$.

Em relação ao Fe e ao Cu, cujos limites de concentração na legislação referem-se à fração dissolvida do metal, para o Cu não foi identificada contaminação em nenhuma das amostras. No caso do Fe, a quantidade de metal dissolvido variou de $0,003 \pm 0,001$ a $0,590 \pm 0,027 \text{ mg L}^{-1}$. Os pontos com possível contaminação podem ser identificados na Figura 27.

Tabela 29 - Valores de concentração total e desvio padrão, em mg L⁻¹, para as amostras do Lago Igapó e seus efluentes.

LAGO IGAPÓ I				LAGO IGAPÓ IV			
Elemento	mar/06	jun/06	mai/07	Elemento	mar/06	jun/06	mai/07
Ca	<0,009	0,04±0,01	0,04±0,01	Ca	<0,009	<0,009	<0,010
Ti	0,029±0,003	0,12±0,01	0,11±0,01	Ti	0,027±0,015	0,023±0,002	0,024±0,005
V	<0,004	<0,006	<0,004	V	<0,003	<0,004	<0,004
Cr	<0,003	<0,004	<0,003	Cr	<0,002	<0,003	<0,003
Mn	<0,002	0,052	<0,002	Mn	<0,001	<0,002	0,005±0,001
Fe	0,32±0,04	0,82±0,04	0,64±0,02	Fe	0,66±0,14	0,65±0,12	0,62±0,04
Co	<0,001	<0,001	<0,001	Co	<0,001	<0,001	<0,001
Ni	0,010	<0,001	<0,001	Ni	0,010±0,003	<0,001	<0,001
Cu	<0,001	<0,001	0,003±0,001	Cu	<0,001	<0,001	0,009±0,001
Zn	<0,001	0,003±0,001	0,07±0,01	Zn	<0,001	<0,001	0,14±0,01
As	<0,001	<0,001	<0,001	As	<0,001	<0,001	<0,001
Se	<0,001	<0,001	<0,001	Se	<0,001	<0,001	<0,001
Hg	<0,001	<0,002	<0,002	Hg	<0,001	<0,002	<0,002
Pb	<0,003	<0,003	<0,002	Pb	<0,002	<0,002	<0,002

LAGO IGAPÓ II				CÓRREGO CAPIVARA			
Elemento	mar/06	jun/06	mai/07	Elemento	mar/06	jun/06	mai/07
Ca	<0,009	0,032±0,005	<0,010	Ca	<0,011	0,04±0,01	<0,012
Ti	0,014±0,003	0,051±0,007	0,07±0,04	Ti	0,043±0,001	0,14±0,02	0,11±0,04
V	<0,004	<0,005	<0,005	V	<0,002	<0,006	<0,004
Cr	<0,003	<0,003	<0,003	Cr	<0,001	<0,004	<0,003
Mn	0,029±0,002	0,043±0,003	0,012±0,002	Mn	<0,001	0,044±0,003	<0,002
Fe	0,25±0,06	0,60±0,04	0,56±0,11	Fe	0,28±0,02	0,89±0,04	0,71±0,10
Co	<0,001	<0,001	<0,001	Co	<0,001	<0,001	<0,001
Ni	0,012±0,001	<0,001	<0,001	Ni	0,009±0,005	<0,001	<0,001
Cu	<0,001	<0,001	0,003±0,001	Cu	<0,001	<0,001	0,004±0,001
Zn	<0,001	<0,001	0,077±0,002	Zn	<0,001	<0,001	0,19±0,02
As	<0,001	<0,001	<0,001	As	<0,001	<0,001	<0,001
Se	<0,001	<0,001	<0,001	Se	<0,001	<0,001	<0,001
Hg	<0,001	<0,002	<0,002	Hg	<0,001	<0,002	<0,002
Pb	<0,003	<0,003	<0,002	Pb	<0,003	<0,003	<0,002

LAGO IGAPÓ III				CÓRREGO LEME			
Elemento	mar/06	jun/06	mai/07	Elemento	mar/06	jun/06	mai/07
Ca	<0,009	<0,010	0,02±0,01	Ca	<0,009	<0,010	0,02±0,01
Ti	0,023±0,004	0,033±0,004	0,10±0,01	Ti	0,015±0,003	<0,005	0,04±0,01
V	<0,003	<0,004	<0,005	V	<0,001	<0,004	<0,003
Cr	<0,002	<0,003	<0,004	Cr	<0,001	<0,002	<0,005
Mn	0,039±0,003	0,008±0,001	0,016±0,002	Mn	<0,001	<0,003	<0,002
Fe	0,37±0,03	0,57±0,04	0,92±0,09	Fe	0,18±0,02	0,12±0,01	0,36±0,06
Co	<0,001	<0,001	<0,001	Co	<0,001	<0,001	<0,001
Ni	0,011±0,003	<0,001	<0,001	Ni	0,005±0,003	<0,001	<0,001
Cu	<0,001	<0,001	0,005±0,001	Cu	<0,001	<0,001	0,003±0,001
Zn	<0,001	<0,001	0,102±0,004	Zn	<0,001	<0,001	0,055±0,005
As	<0,001	<0,001	<0,001	As	<0,001	<0,001	<0,001
Se	<0,001	<0,001	<0,001	Se	<0,001	<0,001	<0,001
Hg	<0,001	<0,002	<0,002	Hg	<0,001	<0,002	<0,002
Pb	<0,002	<0,002	<0,002	Pb	<0,003	<0,003	<0,002

CÓRREGO ÁGUA FRESCA				CÓRREGO BARORÉ			
Elemento	mar/06	jun/06	mai/07	Elemento	mar/06	jun/06	mai/07
Ca	<0,010	0,021±0,002	0,017±0,009	Ca	<0,010	<0,010	<0,009
Ti	0,006±0,002	0,016±0,004	0,07±0,02	Ti	0,02±0,01	<0,004	<0,004
V	<0,001	<0,004	<0,005	V	<0,001	<0,003	<0,003
Cr	<0,001	<0,003	<0,003	Cr	<0,001	<0,002	<0,002
Mn	0,005±0,002	0,042±0,015	0,010±0,002	Mn	<0,001	<0,002	<0,002
Fe	0,17±0,05	0,31±0,04	0,63±0,09	Fe	0,46±0,06	0,33±0,02	0,35±0,02
Co	<0,001	<0,001	<0,001	Co	<0,001	<0,001	<0,001
Ni	0,006±0,003	<0,001	<0,001	Ni	<0,001	<0,001	<0,001
Cu	<0,001	<0,001	0,004±0,001	Cu	<0,001	<0,001	0,004±0,001
Zn	<0,001	<0,001	0,30±0,02	Zn	<0,001	<0,001	0,17±0,01
As	<0,001	<0,001	<0,001	As	<0,001	<0,001	<0,001
Se	<0,001	<0,001	<0,001	Se	<0,001	<0,001	<0,001
Hg	<0,001	<0,002	<0,002	Hg	<0,001	<0,002	<0,002
Pb	<0,003	<0,003	<0,003	Pb	<0,002	<0,002	<0,002

CÓRREGO RUBI				RIBEIRÃO CAMBÉ			
Elemento	mar/06	jun/06	mai/07	Elemento	mar/06	jun/06	mai/07
Ca	<0,009	<0,009	<0,009	Ca	0,000	<0,010	<0,019
Ti	0,000	0,014±0,005	0,033±0,003	Ti	0,006±0,001	0,023±0,006	0,29±0,09
V	0,000	<0,004	<0,004	V	<0,001	<0,004	<0,008
Cr	<0,02	<0,003	<0,003	Cr	<0,001	<0,003	<0,004
Mn	0,000	<0,002	<0,002	Mn	<0,001	<0,002	<0,002
Fe	0,25±0,01	0,18±0,03	0,24±0,01	Fe	0,27±0,02	0,72±0,04	2,5±0,3
Co	<0,001	<0,001	<0,001	Co	<0,001	<0,001	<0,002
Ni	<0,001	<0,001	<0,001	Ni	0,005±0,003	<0,001	<0,001
Cu	<0,001	<0,001	0,004±0,001	Cu	<0,001	<0,001	0,006±0,001
Zn	<0,001	<0,001	0,295±0,010	Zn	<0,001	<0,001	0,215±0,010
As	<0,001	<0,001	<0,001	As	<0,001	<0,001	<0,001
Se	<0,001	<0,001	<0,001	Se	<0,001	<0,001	<0,001
Hg	<0,0001	<0,002	<0,002	Hg	<0,001	<0,002	<0,002
Pb	<0,002	<0,003	<0,002	Pb	<0,002	<0,003	<0,002

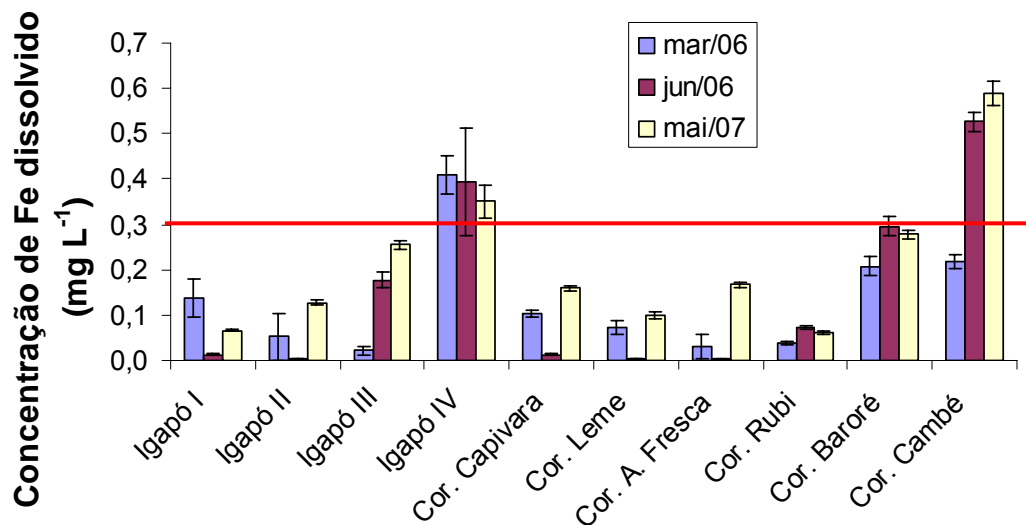


Figura 27 - Valores de concentração para Fe dissolvido nas amostras do Lago Igapó medidas por EDXRF portátil. A linha vermelha indica o limite estabelecido pelo CONAMA para águas classe 1.

Através da Figura 27 podemos inferir a dinâmica do ferro dissolvido nos pontos avaliados. O Ribeirão Cambé e o Córrego Baroré desembocam no Lago Igapó IV, que por sua vez abastece os demais lagos. Analisando a concentração de ferro dissolvido nos lagos, percebe-se que ela vai diminuindo do Lago Igapó IV até o Lago Igapó I, sugerindo que o ferro está sendo diluído no percurso.

A variação de concentração de Ca, Ti, Mn e Fe durante o período de monitoração pode ser visto nos gráficos da Figura 28. O titânio, encontrando somente na fração não dissolvida, é proveniente do solo contido no material particulado em suspensão.

A presença de cálcio está supostamente associada ao despejo de resíduos da construção civil nas galerias pluviais que desembocam no rio, visto que meses depois, foi verificado pela Secretaria Municipal do Meio Ambiente da cidade de Londrina, a poluição do Lago Igapó II por cal ou tinta a base de água (FOLHA DE LONDRINA, 2007).

O Instituto Ambiental do Paraná avaliou a presença de Cr, Fe, Cd, Hg e Pb nas amostras, utilizando a técnica de Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Desta análise foi encontrado apenas valores para Fe acima do limite de detecção do sistema utilizado. Sendo assim, as concentrações de Fe puderam ser comparadas entre as duas técnicas. A Figura 29 traz esta comparação, mostrando que existe boa correlação entre os resultados.

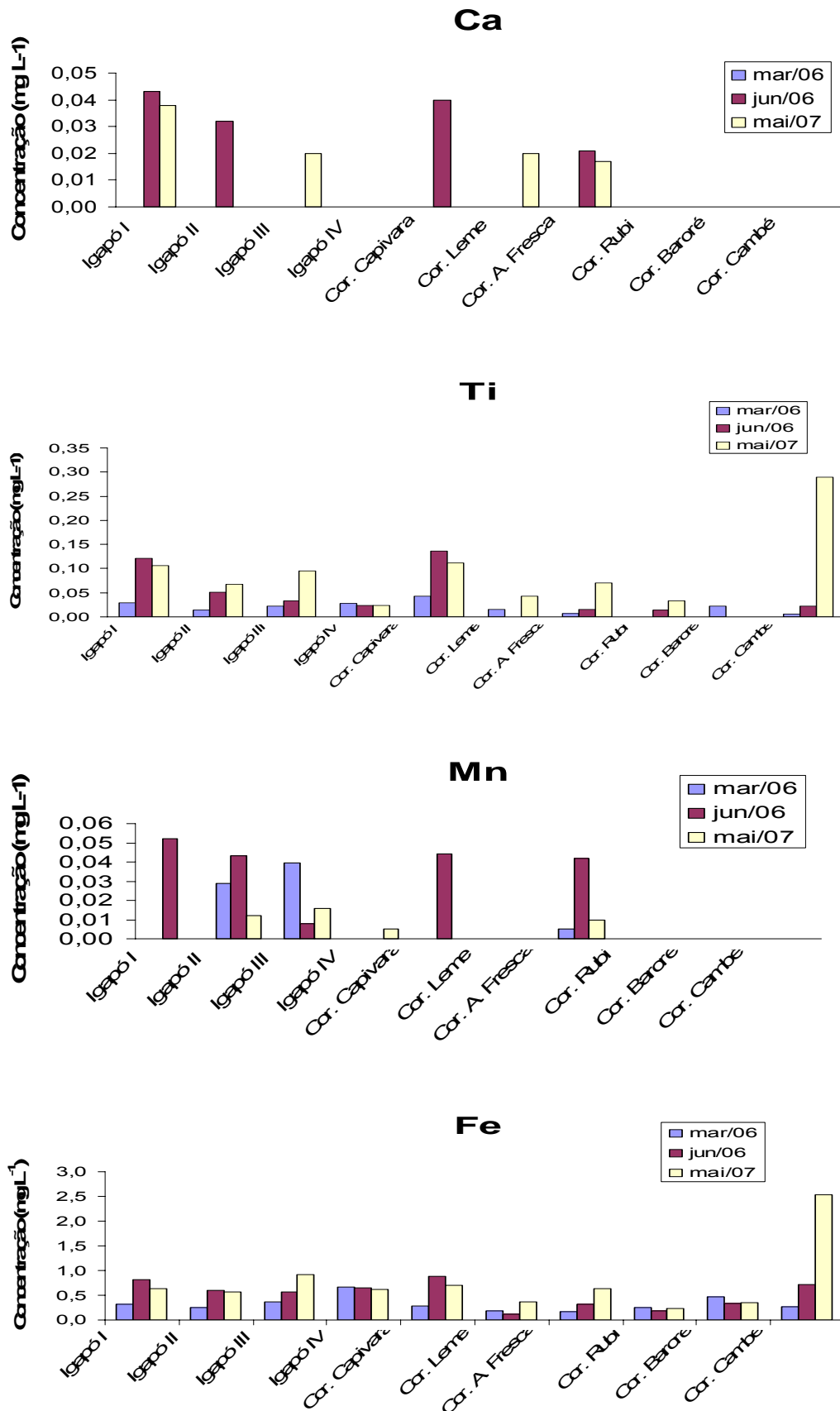


Figura 28 - Valores de concentração total, em mg L^{-1} , do monitoramento de Ca, Ti, Mn e Fe.

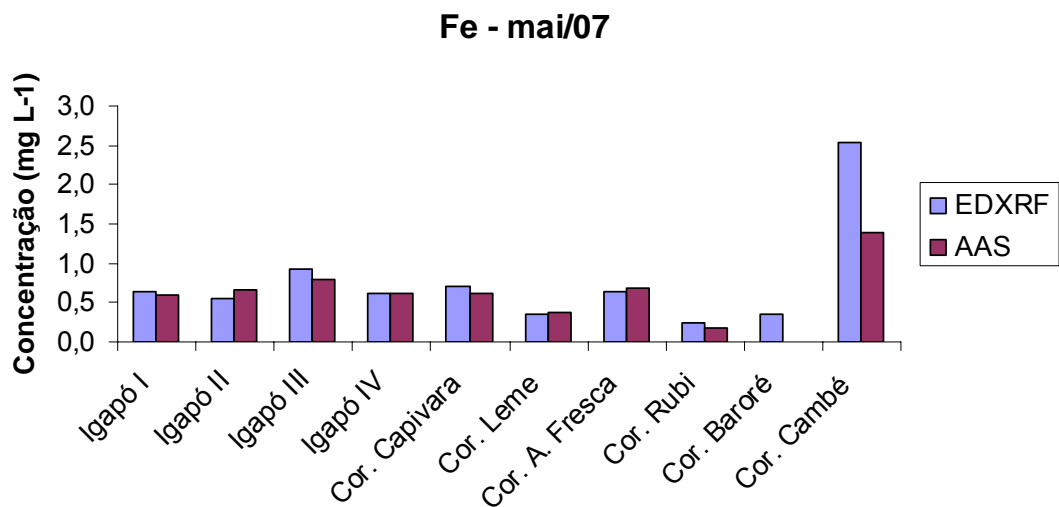
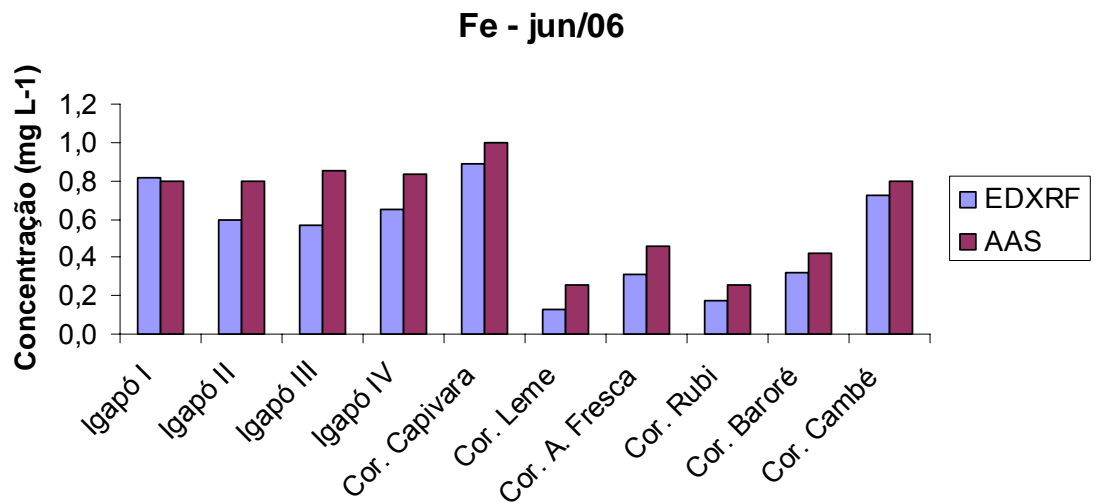
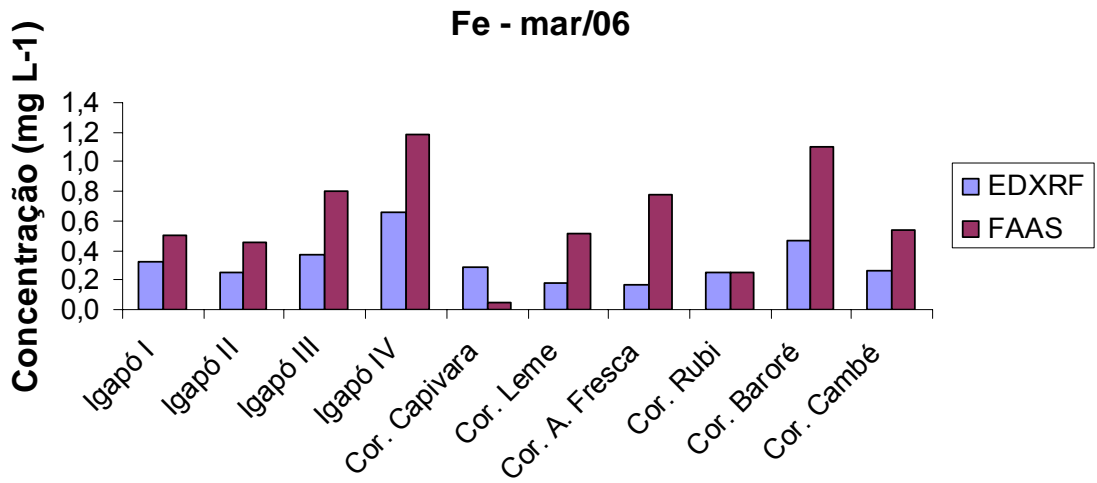


Figura 29 - Comparação entre os valores de concentração de Fe total para EDXRF e AAS.

5.6 CUSTO/BENEFÍCIO DA METODOLOGIA E DOS EQUIPAMENTOS

O equipamento de EDXRF utilizado mostrou-se muito robusto, uma vez que as medidas feitas ao longo do tempo, com os padrões e com os brancos, se reproduziram após o transporte montagem e desmontagem do sistema.

Neste trabalho foram preparadas e analisadas em torno de 400 membranas, incluindo os testes iniciais, os padrões preparados, os testes de planejamento fatorial e de eficiência da metodologia de pré-concentração e as amostras analisadas.

O valor do sistema completo EDXRF, constituído de mini-tubo de raios X, detector de Si-PIN com respectivas eletrônicas para seu funcionamento, notebook e suporte para posicionamento do sistema de excitação detecção com graus de liberdade de rotação e translação, está orçado na ordem de \$20.000 dólares.

O valor para medidas em campo pode ser estimado da ordem de R\$ 30,00 reais para análise qualitativa e R\$ 100,00 reais para análise quantitativa por amostra medida.

A metodologia de preparação de amostras utilizada não gera resíduos, uma vez que os filtros podem ser armazenados e o percolado pode ser descartado normalmente.

Durante a preparação das amostras testes e dos padrões mono elementares e multielementares gerou-se um total de aproximadamente 5 L de solução com concentrações variadas dos diferentes metais existentes nos padrões. Resíduo este que foi armazenado em galões plásticos e acondicionados no depósito de resíduos do Departamento de Química da UEL, para posterior tratamento e devido descarte segundo as normas da área.

CONCLUSÃO

A performance do equipamento foi muito boa e os resultados bastante satisfatórios para medidas *in situ* empregando um equipamento portátil, para as quais desvios da ordem de 30% são aceitáveis (de acordo com Report IAEA-TECDOC-1456, 2005). Neste trabalho os desvios ficaram na faixa de 3% a 12% para Fe e Ti que foram encontrados em maiores concentrações. Para os valores próximos ao limite de quantificação do sistema, os desvios variaram de 10 a 30%.

A metodologia de análise e quantificação apresentou bons resultados, tanto para amostras *in natura*, quanto para amostras em membranas, considerando os resultados obtidos com os materiais de referência certificados e os diferentes padrões utilizados para validação da técnica.

Ficou comprovado que os valores de sensibilidade determinados com a utilização de padrões MicroMatter, ou com a utilização de padrões mono elementares preparados em diferentes concentrações, fornecem resultados equivalentes.

A metodologia de pré-concentração com APDC mostrou-se eficiente para análise multi-elementar de metais em água, especialmente para Fe, Co, Ni, Cu, Se, Hg e Pb, para os quais foram obtidos valores de recuperação com desvios menores que 20%.

A medida *in situ* é viável, sendo que em 4 h de trabalho é possível preparar, medir e analisar em torno de 12 membranas e apresentar um relatório parcial da concentração de metais no local amostrado. Além disso, foi verificado que as medidas em campo e em laboratório conduzem a resultados equivalentes, dentro dos desvios estimados, comprovando a robustez do sistema em diferentes condições de uso.

No caso de medidas *in natura*, a preparação da amostra é dispensada. Como os limites de detecção são altos, duas ou três ordens de grandeza

maiores que os valores máximos permitidos, este tipo de análise é indicado para amostras com alto nível de concentração de metais e para regiões com grande índice de contaminação.

Considerando as medidas em membranas, os limites de detecção do sistema estão abaixo dos valores máximos permitidos, satisfazendo a legislação nacional e internacional para corpos de água doce. Além disso, o limite de quantificação, que é da ordem de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ para a maioria dos elementos, torna viável a aplicação da metodologia para análises em água.

A EDXRF portátil mostrou-se uma ferramenta muito útil para análises ambientais, por ser uma técnica de análise rápida, eficiente e conveniente, com potencial para substituir métodos laboratoriais demorados e com custo elevado. Sendo assim, os dados obtidos em campo permitem que uma equipe de agências fiscalizadoras tomem decisões fundamentadas, em relação ao local analisado. Além disso, a metodologia pode ser utilizada no mapeamento de regiões para identificação de pontos com maior contaminação.

REFERÊNCIAS

657/EC: Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. Official Journal of European Communities, 17/08/2002.

AGENDA 21 – Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável – Rio de Janeiro 1992. Curitiba – IPARDES, 2001
IPARDES – Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social.

AKYÜZ T.; AKYÜZ S.; BASSARI A. Radioisotope excited XRF analysis of ashes from coal fired power plants in Turkey. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.227, p.43-47, 1998.

ALMEIDA E. et al. 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 R. P. Heavy metals analysis of rain waters by nuclear related techniques: Application of APDC precipitation and energy dispersive X ray fluorescence. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.245, p.485-489, 2000.

AMPTEK Inc. Operating manual – XR-100CR X-ray detector system and PX2CR power supply / shaper, 1998.

ARANHA, S. et al. Níveis de cádmio e chumbo em fígados e rins bovinos. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v.54, n.1, p.16-20, 1994.

BERNICK M. B. et al. Results of field portable X-ray fluorescence analysis of metal contaminants in soil sediments. **Journal of Hazardous Materials**, v.43, p.101-110, 1995.

BERNICK M. B.; CAMPAGNA P. R. Application of field portable fluorescence spectrometers for field screening air monitoring filters for metals. **Journal of Hazardous Materials**, v.43, p.91-99, 1995.

BOS M.; VRIELINK J. A. M. The influence of scattering process in quantitative X-ray fluorescence analysis. **Analytica Chimica Acta**, v.545, p.92-98, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n 375, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.

BRIENZA S. M. B. et al. Disponibilidade de metais pesados em sedimentos de lagos utilizando técnicas de extração química e de fluorescência de raios X. In: National Meeting of Nuclear Applications, 6. 2002, Rio de Janeiro, Anais do VI National Meeting of Nuclear Applications Rio de Janeiro, 2002.

BURBA P. et al. Preconcentration and determination of trace elements in fresh water and sea water. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.291, p.273-277, 1978.

BUTLER O. T. et al. Environmental Analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.20, p.301-330, 2005.

CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta Part B**, v.58, p.1177-1233, 2003.

CAVE M. R. et al. Environmental Analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.15, p.181-235, 2000.

_____. Environmental Analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.16, p.194-235, 2001.

CESAREO, R. et al. Interaction of keV photons with matter and new applications. **Physics Reports**, v.213, n.3, 1992.

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

CUT-RJ, disponível em <www.ambientebrasil.com.br/residuos/artigos/metais.html> consultado em 12/12/2007.

DE VITO I. E.; OLSINA R. A.; MASI A. N. Enrichment method for trace amounts of rare earth elements using chemofiltration and XRF determination. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.368, p.392-396, 2000.

ELLIS, A. T. et al. 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, 1982.

FELDSINE P.; ABEYTA, C.; ANDREWS, W. AOAC International Methods Committee Guidelines for Validation of Qualitative and Quantitative Food Microbiological Official Methods of Analysis **Journal of AOAC International**, v.85, p.1187-1200, 2002.

AUGUSTO, L. Córrego Água Fresca é poluído com tinta. **Folha de Londrina**, Caderno cidades, 10/08/2007.

HILL S. J. et al. Environmental Analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.19, p.301-330, 2004.

HOLYNSKA B. et al. Multifunctional system for energy dispersive X-ray fluorescence analysis. **Journal of Trace and Microprobe Techniques**, v.13, p.163-175, 1995.

HOU X., et al. Recent Advances in Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.39, n.1, p.1-25, 2004.

IAEA-TECDOC-1456, In situ applications of X-ray fluorescence techniques, p.220, Viena, 2005.

IVANOVA J. U.; DJINGOVA R.; KULEFF I. Determination of some heavy and toxic elements in plants and soils with ED-XRF using ^{241}Am excitation sources. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.28, p.29-32, 1998.

KALNICKY J. D.; SINGHVI R. Field portable XRF analysis of environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**, v.83, p.93-122, 2001.

KATAHIRA K.; YONEDA M.; MORISAWA S. Characteristics of metal element distribution in urban surface soil and plants: observations in Kyoto city area and stochastic analysis. **Environmental Technology**, v.21, p.505-513, 2000.

KENNEDY V. J. et al. PIXE analysis of trace pollutants in Chaliyar river in Malabar, India. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B**, v.134, p.224-228, 1998.

KHUSAINOV A. K. et al. Portable γ and X-ray analyzers based on CdTe PIN detectors. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A**, v.428, p.223-231, 1999.

KINGSTON, H.; PELLA, P. A. Preconcentration of trace metals in environmental and biological samples by cation exchange resin filters for X-ray Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v.53, p.223-227, 1981.

KIRTAY V. J.; KELLUM J. H.; APITZ S. E. Field portable X-ray Fluorescence Spectrometry for metals in marine sediments: results for multiple sites. **Water Science Technology**, v.37, p.141-148, 1998.

LONGONI A. et al. A portable XRF spectrometer for non-destructive analyses in archeometry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A**, v.409, p.407-409, 1998.

MANTOVANO J. L. et al. Determinação simultânea de cobre, níquel e chumbo por fluorescência de raios-x Técnica da Camada Delgada, XI ENFIR/IV ENAN Joint Nuclear Conference, Poços de Caldas, MG; 1997.

MCCOMB M. E.; GESSER H. D. Analysis of trace metals in water by *in situ* sample preconcentration combined with WDXRF and ICP-OES. **Talanta**, v.49, p.869-879, 1999.

MELQUIADES F. L.; APPOLONI C. R. Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.262, n.2, p.533-541, 2004.

MELQUIADES F. L. et al., Factorial design for Fe, Cu, Zn, Se and Pb preconcentration optimization with APDC and analysis with a portable X-Ray fluorescence system, **Talanta**, v.73 p.121-126, 2007.

MORGENSTERN P.; BRÜGGEMANN L.; WENNRICH R. Validation of an X-ray methodology with environmental concern. **Spectrochimica Acta B**, v.59, p.185-197, 2004.

MOXTEK Inc. Operating Manual – Miniature Bullet X-ray Tube, 2003.

NARIN I.; SOYLAK M. Enrichment and determinations of nickel(II), cadmium(II), copper(II), cobalt(II) and lead (II), in natural waters, tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamates chelates by membrane filtration – flame atomic absorption spectrometry combination. **Analytica Chimica Acta**, v.493, p.205-212, 2003.

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. Disponível em <http://www.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/cen-5723/EDXRF_TXRF.doc>

NECEMER M.; KUMP P., Application of APDC precipitation and X-ray spectrometry in the analysis of ⁵⁵Fe in nuclear liquid wastes. **Spectrochimica Acta B**, v.54, p.621-625, 1999.

NGUYEN T. H.; BOMAN J.; LEEMARKS M. EDXRF and ICP-MS analysis of environmental samples. **X-Ray Spectrometry**, v.27, p.265-276, 1998.

NKONO N. A.; ASUBIOJO O. I. Elemental composition of drinking water supplies in three states in Southeastern Nigeria, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.227, p.117-119, 1998

NORRGREN L. et al. Environmental monitoring of the Kafue River, located in Copperbelt, Zambia. **Arch. Environ. Contam. Toxicol**, v.38, p.334-341, 2000.

PISAREVA V. P.; TSIZIN G.I.; ZOLOTOV Y. A. Filters for preconcentration of elements from solutions. **J.Appl. Chem.**, v.59, n.10, p.912-929, 2004.

PONCE L. C. et al. Determinação de chumbo através da Fluorescência de raios X de energia dispersiva após pré-concentração em sílica modificada com 1-(2piridilazo)-2-naftol. **Química Nova**, v.19, n.1, p.30-32, 1996.

POTTS P. J. et al. X-ray Fluorescence Spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.18, p.1297-1316, 2003.

_____. X-ray Fluorescence Spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.19, p 1397-1419, 2004.

_____. X-ray Fluorescence Spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v 20; p 1124-1154, 2005.

RUSSELL P. A.; JAMES R. Determination of toxic elements in liquid hazardous waste using high resolution EDXRF. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.12, p.25-32, 1997.

SALVADOR M. J. et al. Quality control of commercial tea by X-ray Fluorescence. **X-Ray Spectrometry**, v.31, p.141-144, 2002.

SARGENTELLI V.; MAURO A. E.; MASSANBRI A. C. Aspecto do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, v.19, n.3, 1996.

SIMABUCO S. M. et al. Monitoramento de metais a nível de traços em águas naturais da região de Campinas por EDXRF, In: III Encontro Nacional de Aplicações Nucleares, 1995.

TRULLOLS E.; RUISÁNCHEZ I.; RIUS F. Validation of Qualitative Analytical Methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v.23, n.2, 2004.

VAN GRIEKEN R. E. Preconcentration methods for the analysis of water by XRF techniques. **Analytica Chimica Acta**, v.143, p.3-34, 1982.

VAN GRIEKEN R. E. et al. Enrichment procedures for water analysis by x-ray energy spectrometry. **Advances in X-ray Analysis**, v.19, p.435-447, 1976.

VAN GRIEKEN R. E.; MARKOWICZ A. A., **Handbook of X-Ray Spectrometry**, 2ed, New York: Marcel Dekker Inc, 2002.

VANDECASTEELE C.; BLOCK C.B., **Modern Methods for Trace Elements Determination**, New York: John Willey & Sons, 1993.

VIVES A. E. S. et al. Emprego da Fluorescência de Raios X para avaliação da poluição por metais pesados em amostras de água e sedimentos de lagos. Anais do VI National Meeting of Nuclear Applications Rio de Janeiro, 2002.

WILLIS J. P.; LACHANCE G. R. A new approach to correcting theoretical emitted intensities for absorption and enhancement effects. **X-Ray Spectrometry**, v.33, p.204–211, 2004.

YABE M. J. S.; GIMENEZ S. M. N.; BISINOTI M. C. Avaliação da influência de metais pesados no sistema aquático da bacia hidrográfica da cidade de Londrina (PR). **Analytica**, v.2, n.8, p.22-27, 2004.

YABE M. J. S.; OLIVEIRA E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**, v.21, n.5, p.551-556, 1998.

ZAMORA P. P. et al. Zirconium and hafmium determination by EDXRF with solid phase preconcentration. **Talanta**, v.44, p.811-816, 1997.

ZWICKY C. N.; LIENEMANN P. Quantitative or semi quantitative? Laboratory based WDXRF versus portable EDXRF spectrometer: results obtained from measurements on nickel base alloys. **X-ray Spectrometry**, v.33, p.294-300, 2004.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Testes para definição da geometria de medida[†]

A.1 TESTE COM DIFERENTES COLIMADORES E FILTROS

Analisando os espectros do tubo de raios X utilizando o detector de Si-PIN verificou-se que o tubo apresentava alguns elementos contaminantes em seu espectro, como Ag do qual é feito o alvo do mesmo, Fe, Ni e Cu provenientes da carcaça do tubo. Além disso, na fabricação do detector, o cristal é fixado com uma haste de níquel[‡]. Desta forma estes elementos sempre estarão presentes nos espectros.

Frente a isso foram realizados vários testes, utilizando-se diferentes colimadores no detector (Al, Ag ou Pb), diferentes filtros no tubo de raios X (Ag e Mo), visando minimizar a influência dos elementos contaminantes, com diferentes tensões e correntes.

O filtro de Mo é feito em resina com aproximadamente 1 mm de espessura. Os filtros de Ag são metálicos e foram confeccionados em espessuras de 10 a 200 µm. Os colimadores têm abertura de 3 mm de diâmetro.

Foram medidos 9 padrões certificados tipo filme fino, depositados em membranas de policarbonato (K, Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e Pb) e um branco, todos da MicroMatter Inc. Em seguida mediu-se dois padrões certificados NIST (National Institute of Standard and Technology) SRM1832 e SRM1833 para confirmar a acurácia das curvas de sensibilidade.

Foram testadas as seguintes configurações: colimadores de Al e Pb sem filtro no tubo de raios X, colimadores de Al, Pb e Ag com filtro de Mo no tubo e

[†] Este apêndice refere-se ao artigo: F.L. Melquiades, P.S. Parreira, C.R. Appoloni, F. Lopes, Estudo da sensibilidade de detecção de um sistema portátil de EDXRF com um detector de Si-PIN e tubo de raio X. In: International Nuclear Atlantic Conference, 2005, Santos. Cd de Trabalhos do Inac 2005.

[‡] KUMP, P., NECEMER, M., RUPNIK, Z. Development of the quantification procedures for *in situ* XRF analysis. **IAEA/AL/130 REPORT**, Vienna, 12-16 March, Attachment 5.10 - SLO-29042, 2001.

filtro de Ag com colimador de Ag. A Figura 30 e a Figura 31 mostram a comparação entre as configurações testadas.

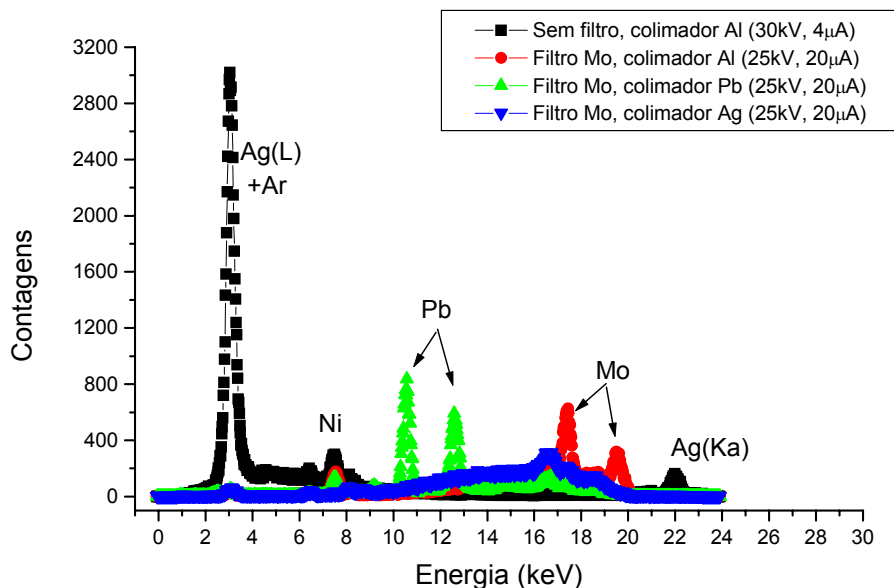


Figura 30 - Comparação entre os espectros medidos do branco MicroMatter, com filtro de Mo, utilizando diferentes colimadores. Tempo de aquisição de 200 s.

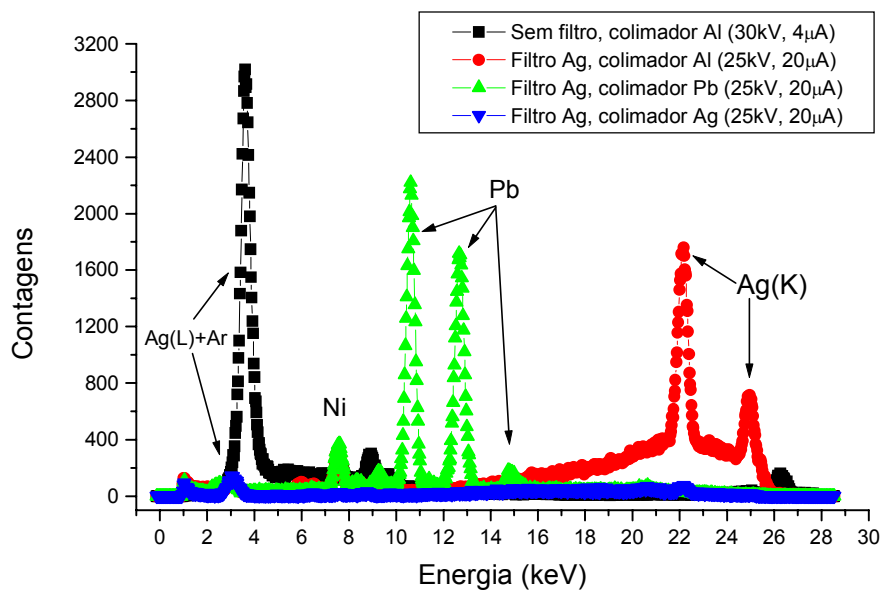


Figura 31 – Comparação entre os espectros medidos do branco MicroMatter, com filtro de Ag de 50 μm, utilizando diferentes colimadores. Tempo de aquisição de 200 s.

Mesmo qualitativamente, é possível perceber que o menor fundo é percebido utilizando o filtro de Ag e o colimador de Ag, resultado este que foi confirmado quantitativamente comparando os resultados nas amostras certificadas, como mostra a Tabela 30.

Tabela 30 - Resultados das medidas dos padrões certificados NIST SRM1832 e SRM1833 para diferentes configurações no tubo e detector. Valores de concentração em $\mu\text{g cm}^{-2}$.

Elemento (n. atom.)	Filtro Mo	Filtro Mo	Filtro Mo	Filtro Mo	Filtro Mo	Valor Certificado
	Colimador de Pb	Colimador de Pb	Colimador de Al	Colimador de Ag	Colimador de Ag	
	25kV 40 μA	25kV 20 μA	25kV 40 μA	25kV 20 μA	25kV 10 μA	
K(19)	11,02	14,50	10,51	11,14	30,48	17,4 (1,6)
Ca(20)	16,53	17,67	16,68	18,59	51,80	19,99 (1,30)
Ti(22)	11,07	11,10	9,91	10,06	12,20	12,9 (1,8)
V(23)	3,96	4,33	4,38	4,47	14,74	4,5 (0,5)
Mn(25)	4,69	5,03	5,58	5,37	31,47	4,5 (0,5)
Fe(26)	12,73	13,11	12,02	12,51	31,12	14,3 (0,5)
Co(27)	1,10	1,00	1,00	1,02	3,12	0,99 (0,1)
Cu(29)	3,20	2,58	2,54	2,43	7,43	2,52 (0,16)
Zn(30)	3,44	3,82	3,02	3,05	8,64	3,8 (0,2)
Pb(82)			12,79	12,65	39,98	15,9 (0,9)

Elemento (n. Atom.)	Filtro Mo	Filtro Mo	Filtro Mo	Filtro Ag-50	Filtro Ag-10	Valor Certificado
	Colimador de Ag	Colimador de Ag	Colimador de Ag	Colimador de Ag	Colimador de Ag	
	25kV 40 μA	25kV 20 μA	25kV 10 μA	28kV 20 μA	28kV 20 μA	
K(19)	6,24	9,74	22,64			17,4 (1,6)
Ca(20)	16,77	17,83	15,15	15,25	0,64	19,99 (1,30)
Ti(22)	11,40	10,98	11,90	9,38	0,36	12,9 (1,8)
V(23)	4,73	4,63	4,69	4,68	6,03	4,5 (0,5)
Mn(25)	5,17	5,31	5,38	3,65	0,19	4,5 (0,5)
Fe(26)	14,86	15,93	14,95	10,97	0,57	14,3 (0,5)
Co(27)	1,38	1,16	1,12	1,12	1,05	0,99 (0,1)
Cu(29)	3,01	2,69	3,02	2,03	0,50	2,52 (0,16)
Zn(30)	3,84	3,83	3,73	2,81	0,40	3,8 (0,2)
Pb(82)	15,47	14,67	14,57	8,83	4,07	15,9 (0,9)

Os valores destacados estão relacionados com as concentrações (C) do padrão SRM 1833 e os demais valores ao SRM 1832.

A.2 TESTE COM DIFERENTES ESPESSURAS DE FILTRO DE AG

Para verificar qual a melhor espessura para filtro de Ag, foi irradiado o filme de Mylar, utilizando colimador de Ag no detector e 7 filtros de diferentes espessuras no tubo (20, 30, 50, 70, 100, 150 e 200 μm).

Constatou-se que os filtros de 20 e 30 μm não conseguem barrar o feixe inicial do tubo, conforme mostra a Figura 32. Nota-se também que o fundo reduz consideravelmente com os filtros de 70 e 100 μm e mais ainda com os de 150 e 200 μm . Porém perde-se em intensidade do feixe incidente.

Para fundamentar a escolha do melhor filtro, foram preparados padrões multielementares, utilizando o procedimento de precipitação com APDC, em membranas de ésteres de celulose. Os filtros continham: Pb, Co e Fe 1 mg L^{-1} cada e Zn, Cr, $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ cada.

Para avaliar a melhor situação, foi calculada a razão pico fundo e o desvio percentual na área líquida para cada elemento determinado, cujos resultados são apresentados na Tabela 31.

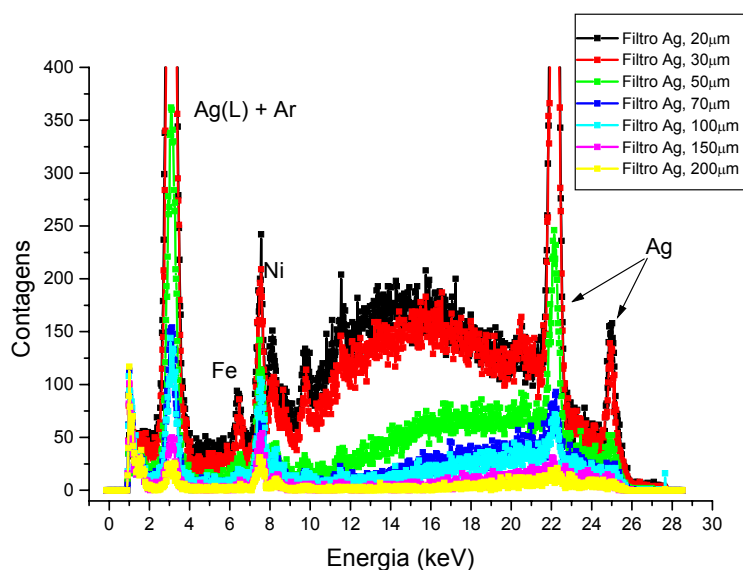


Figura 32 - Espectro de um filme de Mylar, com filtros de Ag de diferentes espessuras, medidos com 28 kV, 10 μA , 200 s, com colimador de Ag no detector.

Tabela 31 - Resultados da razão pico fundo e do erro percentual na contagem líquida dos elementos determinados com filtros de Ag de diferentes espessuras para duas membranas distintas. As condições das medidas foram 28kV, 10 μ A por 200s.

Membrana A									
Contagens líquidas					Contagens no fundo				
Elemento	Espessura do filtro em μ m				Elemento	Espessura do filtro em μ m			
	50	70	100	150		50	70	100	150
Cr	41	15	5	12	Cr	208	112	85	20
Fe	1665	633	484	285	Fe	212	116	96	27
Co	1972	938	620	252	Co	267	125	102	33
Zn	1277	534	439	221	Zn	382	143	122	44
Pb	1572	771	547	273	Pb	483	132	134	51
Razão pico fundo					Erro percentual				
Elemento	Espessura do filtro em μ m				Elemento	Espessura do filtro em μ m			
	50	70	100	150		50	70	100	150
Cr	0,2	0,1	0,1	0,6	Cr	51%	100%	260%	67%
Fe	7,9	5,5	5,0	10,6	Fe	3,0%	5,1%	6,0%	8,8%
Co	7,4	7,5	6,1	7,6	Co	4,6%	7,1%	8,5%	29,0%
Zn	3,3	3,7	3,6	5,0	Zn	4,6%	7,1%	8,0%	11,8%
Pb	3,3	5,8	4,1	5,4	Pb	4,4%	5,4%	6,9%	7,0%

Membrana B									
Contagens líquidas					Contagens no fundo				
Elemento	Espessura do filtro em μ m				Elemento	Espessura do filtro em μ m			
	50	70	100	150		50	70	100	150
Cr	18	14	17	12	Cr	242	93	66	38
Fe	2123	890	668	347	Fe	273	107	72	42
Co	2892	1055	709	464	Co	324	119	86	46
Zn	1687	646	557	321	Zn	409	161	114	54
Pb	2081	826	686	405	Pb	550	184	145	60
Razão pico fundo					Erro percentual				
Elemento	Espessura do filtro em μ m				Elemento	Espessura do filtro em μ m			
	50	70	100	150		50	70	100	150
Cr	0,1	0,2	0,3	0,3	Cr	122%	100%	70,6%	66,7%
Fe	7,8	8,3	9,3	8,3	Fe	4,5%	4,0%	4,8%	7,2%
Co	8,9	8,9	8,2	10,1	Co	3,8%	6,6%	13,5%	15,7%
Zn	4,1	4,0	4,9	5,9	Zn	3,8%	6,3%	6,5%	8,1%
Pb	3,8	4,5	4,7	6,8	Pb	3,7%	5,6%	6,0%	4,7%

Conclui-se que a maior razão pico fundo se dá para o filtro de 150 μ m, porém para o filtro de 50 μ m obtém-se o menor desvio. Sendo assim optou-se pelo filtro de 50 μ m que possibilita resultados com maior precisão.

APÊNDICE B

Teste de secagem das membranas

Como descrito anteriormente, o processo de separação do material particulado em suspensão ou de pré-concentração das amostras de água, consiste em filtrar uma solução onde os metais encontram-se complexados para retenção dos mesmos para análise direta por EDXRF. Após a filtragem as membranas ficam molhadas o que gera um aumento de fundo nos espectros devido ao maior espalhamento dos raios X que incidem ou emergem da amostra.

Foram feitos testes com amostras de material particulado em suspensão na água filtrados em membranas de ésteres de celulose. A amostra é proveniente do Ribeirão Capivara.

Estas membranas foram medidas em diferentes tempos para avaliar o período de secagem necessário para se obter uma resposta quantitativa segura. Os tempos avaliados foram 5min, 15min, 30min, 1h, 2h, 3h, 8h, 24h. As membranas foram secas à temperatura ambiente com umidade relativa do ar em torno de 65%.

As medidas foram realizadas com 28 kV, 10 μ A, filtro de Ag de 50 μ m no tubo de raios X, colimador de Ag no detector e tempo de aquisição de 500 s (aproximadamente 8min).

A Figura 1 traz um gráfico comparando os espectros nos diferentes tempos de secagem avaliados.

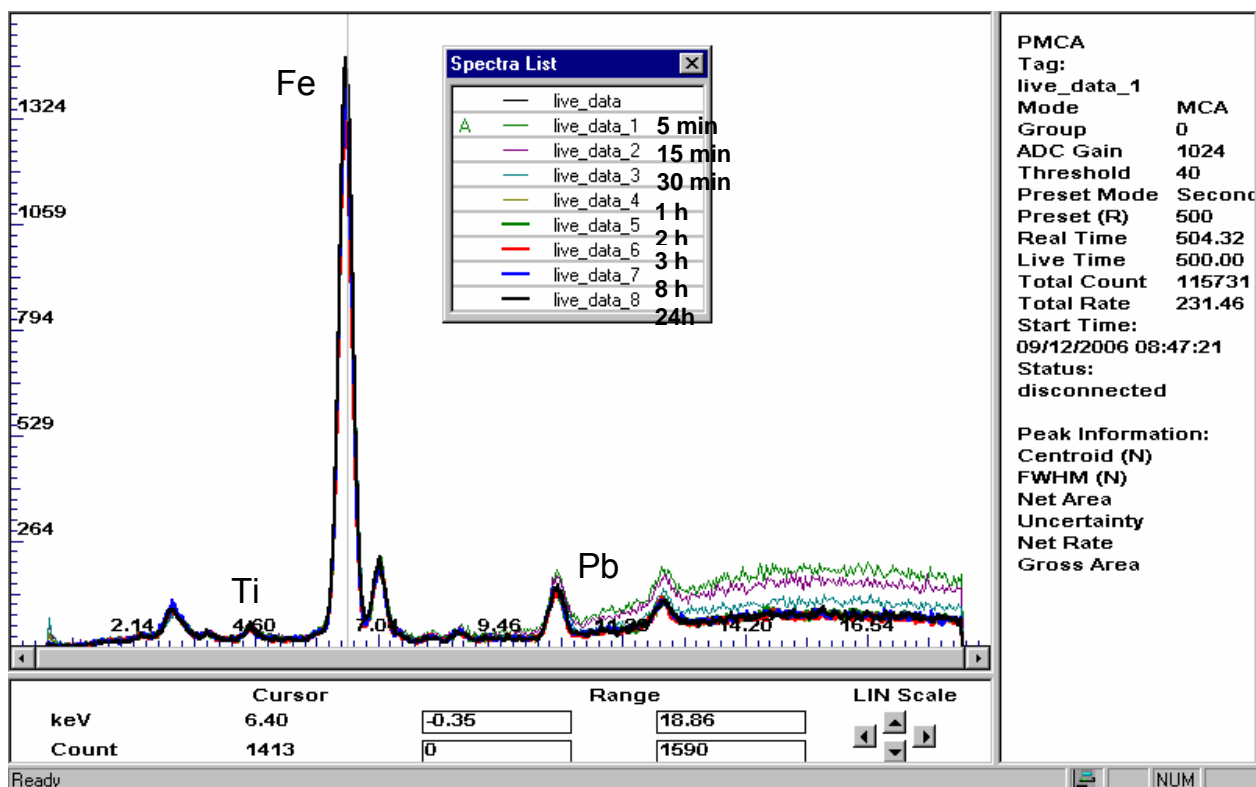


Figura 1 - Espectros em diferentes tempos de secagem da membrana. Amostra do Ribeirão Capivara

Verifica-se que a análise qualitativa não é comprometida com o filtro úmido. A análise quantitativa para baixa energia, menor que 8 KeV, sofre pouca interferência sendo sugerido um tempo mínimo de 1 h de secagem para analisar todo o espectro.

Nas medidas realizadas *in situ* a membrana foi colocada para secar ao Sol por 30 min, visto que 1 h é um tempo de espera relativamente longo para medidas em campo.

A Figura 2 traz os espectros comparando as medidas da mesma membrana realizadas *in situ* e em laboratório. Para o pico de Fe foram encontradas as seguintes contagens líquidas para as medidas realizadas em triplicata: 1179 ± 76 , 1119 ± 55 e 1248 ± 59 .

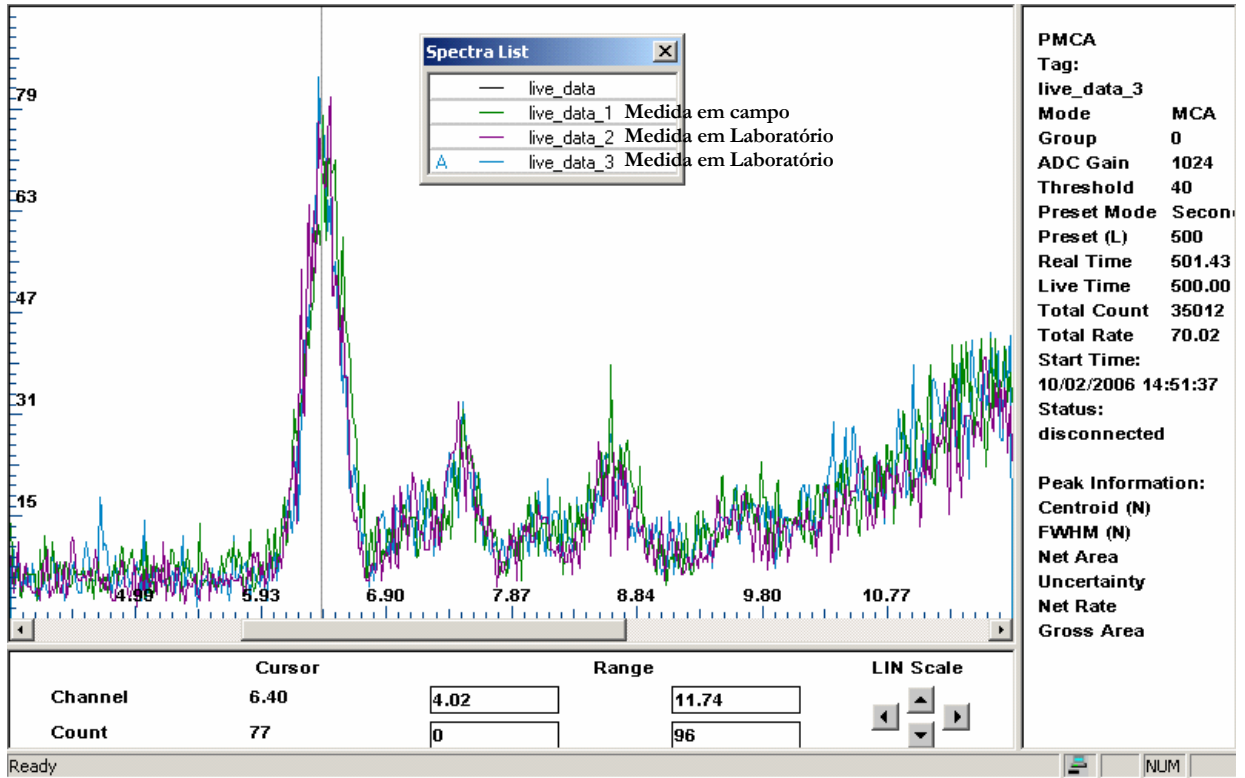


Figura 2 - Comparação entre a mesma membrana medida em campo, após 30 min de secagem ao Sol, e depois de 24 h, em laboratório.

Neste caso, não foi notada diferença entre a amostra medida em campo e a medida em laboratório, mostrando que a secagem ao Sol é viável e eficiente, diminuindo consideravelmente o tempo de secagem da membrana, agilizando a análise *in situ*.

APÊNDICE C

Teste de variação de volume para medidas de água *in natura*

Foram realizados dois procedimentos a fim de verificar a influência da espessura da camada de água, para quantificação de metais em amostras de água *in natura*, utilizando o recipiente Chemplex com filme de Mylar.

As dimensões do recipiente são as seguintes: diâmetro interno de 32,2 mm com área de 8,14 cm², capacidade máxima de 12 mL. Sua altura é de aproximadamente 23 mm. Uma foto do recipiente está na Figura 1.

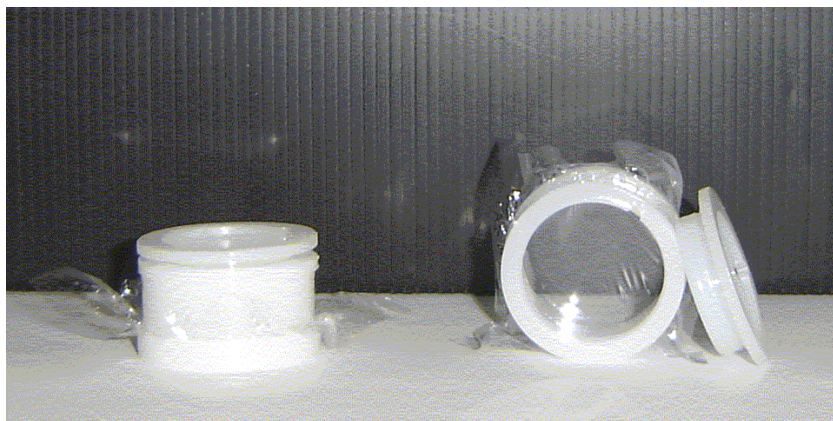


Figura 1 - Recipiente Chemplex com filme de Mylar.

C.1. ESTIMATIVA TEÓRICA

Primeiro estimou-se o volume mínimo de amostra necessária para realização de medidas com água *in natura* através do cálculo teórico da espessura mínima da camada de água no recipiente. Para tanto, foi utilizada a seguinte equação:

$$I = I_0 e^{-\mu \rho x}$$

$$x = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \frac{1}{\mu \rho}$$

Equação 15

onde:

I é a energia remanescente após uma profundidade x .

I_0 é a intensidade do feixe incidente.

μ é o coeficiente de atenuação do meio

ρ é a densidade do meio

x é a espessura do meio

Foram utilizados os seguintes valores para as variáveis, considerando-se como meio a água:

$I = 10\%$ de I_0 , desta forma espera-se detectar ao menos 10% dos fótons de determinado elemento que estão presentes na água.

$\mu_{\text{água}} = 10,4 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ para fótons de 8 keV e $\mu_{\text{água}} = 5,3 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ para fótons de 10 keV (Cesareo, p.226)⁴.

$\rho_{\text{água}} = 1 \text{ g cm}^{-3}$

A Tabela 1 mostra os resultados de espessura e volume mínimos para Fe, Cu e Zn. Por exemplo, para uma lamina de água serão detectados 10 % dos fótons de Fe que estiverem numa profundidade de 2,2 mm.

Tabela 1 - Valores mínimos de espessura e volume de amostra de água *in natura* para identificação de metais por EDXRF.

Elemento	Energia da linha $K\alpha$ (keV)	Coefficiente de atenuação para água ($\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$)	Espessura (cm)	Volume de amostra (cm^3)
Fe	6,400	10,4	0,22	1,79
Cu	8,042	5,3	0,43	3,50
Zn	8,632	5,3	0,43	3,50

⁴ CESAREO R. X-ray physics: Interaction with matter, production, detection. **Rivista del nuovo cemento**, v.23, n.7, p.1-231, 2000.

C.2. TESTE EXPERIMENTAL

Com uma solução monoelementar com 45 mg L^{-1} de Fe, foram realizadas medidas variando o volume de água de 1 a 10 mL, de 1 em 1 mL.

As condições de medida foram: 28 kV, $10 \mu\text{A}$, filtro Ag $50 \mu\text{m}$, colimador de Ag, tempo de medida de 200 s.

A Figura 2 mostra a comparação dos espectros obtidos, sendo possível perceber que para 1 e 2 mL, existe uma diferença significativa em relação aos demais. Para estes dois volumes a espessura da lâmina de água é da ordem de 1 mm de espessura. Com 3 mL a espessura da lâmina de água fica em torno de 2 mm.

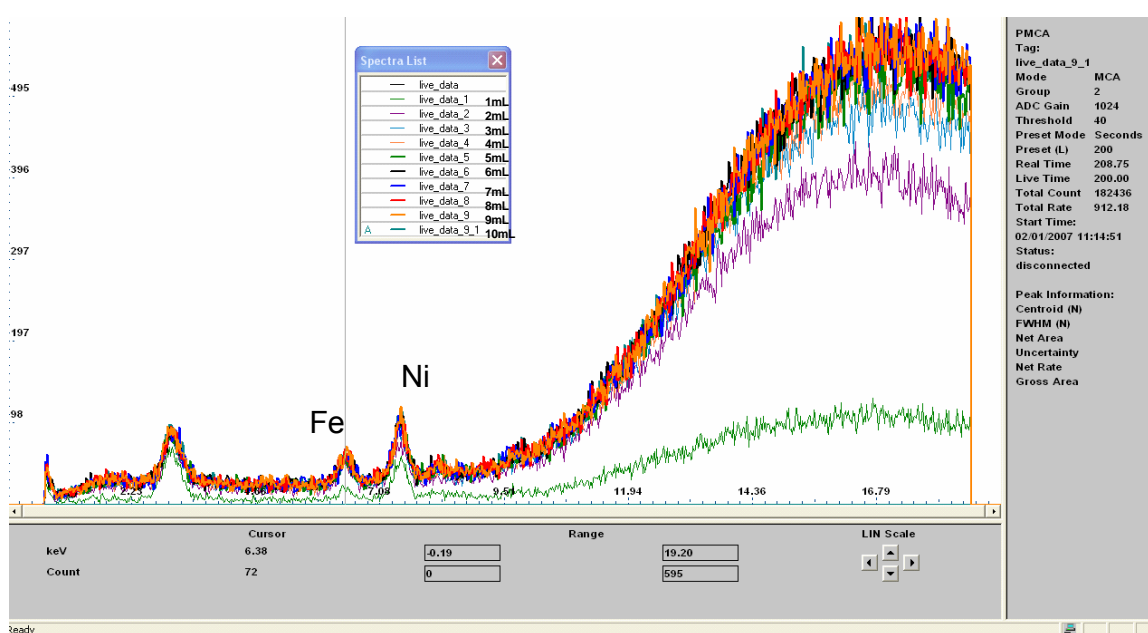


Figura 2 - Espectro do padrão de água *in natura* de 45 mg L^{-1} para volume de amostra de 1 a 10 mL.

A Tabela 2 vem confirmar os resultados qualitativos trazendo a concentração encontrada para cada volume. Percebe-se que para 1 mL não recuperamos a concentração inicial, pois nesta situação o fundo do recipiente não é preenchido totalmente, ficando espaços em branco impossibilitando a quantificação. Para os demais volumes o resultado é coerente dentro do desvio que fica em torno de

13%. Considerando medidas *in natura*, sem qualquer tipo de preparação química da amostra, este resultado é muito satisfatório.

Tabela 2 – Resultados obtidos para a solução padrão de ferro nos diferentes volumes.

Volume (mL)	Concentração (mg L ⁻¹)	Desvio
1	19,2	2,9
2	51,3	6,8
3	47,0	6,1
4	49,3	6,6
5	43,3	5,3
6	47,7	5,9
7	43,2	6,6
8	51,7	6,0
9	53,2	6,2
10	43,4	5,8

A partir deste resultado pode-se concluir que o volume mínimo necessário de solução é de 3 mL e a partir deste volume os resultados são equivalentes considerando-se os desvios mostrados.