



Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia Civil



UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

Aplicação da fluorescência de raios X dispersiva em energia  
para monitoramento ambiental pela análise elementar de  
folhas de *Nerium oleander* e *Rhododendrom ferrigineum*

Autor: Jefferson Ferreira Pinto

Campinas – SP

Agosto - 1999



Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia Civil



**Aplicação da fluorescência de raios X dispersiva em energia  
para monitoramento ambiental pela análise elementar de  
folhas de *Nerium oleander* e *Rhododendrom ferrigineum***

**Autor: Jefferson Ferreira Pinto**

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Silvana Moreira Simabuco**

Dissertação de mestrado submetida à Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Recursos Hídricos, em 06 de agosto de 1999

Atesto que esta é a versão definitiva da dissertação/tese.
06/08/00
Prof. Dr.
Matrícula: 14-247-4

**Campinas – SP**

**Agosto - 1999**



N.º CHAMADA: TUNICAMP  
2658a

V. \_\_\_\_\_ Ex. \_\_\_\_\_

TOMBO BC/ 42559

PROC. 161278100

C  D

PREC. R\$ 11,00

DATA 30/09/00

N.º CPD \_\_\_\_\_

CM-00145845-9

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

P658a Pinto, Jefferson Ferreira  
 Aplicação da fluorescência de raios X dispersiva em  
 energia para monitoramento ambiental pela análise  
 elementar de folhas de *Nerium oleander* e  
*Rhododendrom ferrigineum* / Jefferson Ferreira  
 Pinto.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientadora: Silvana Moreira Simabuco  
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
 Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.

1. Ar - Poluição. 2. Fluorescência de raio X. 3.  
 Radiação sincrotônica. 4. Monitoramento ambiental.  
 I. Simabuco, Silvana Moreira. II. Universidade  
 Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil.  
 III. Título.



**Universidade Estadual de Campinas**  
**Faculdade de Engenharia Civil**

**Aplicação da fluorescência de raios X dispersiva em energia  
para monitoramento ambiental pela análise elementar de  
folhas de *Nerium oleander* e *Rhododendrom ferrigineum***

**Autor: Jefferson Ferreira Pinto**

**Dissertação de Mestrado Aprovada pela Banca Examinadora Constituída por:**

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Silvana Moreira Simabuco", written over a horizontal line.

Profa. Dra. Silvana Moreira Simabuco  
Presidente e Orientadora – FEC/UNICAMP

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Abel Maia Genovez", written over a horizontal line.

Prof. Dr. Abel Maia Genovez

FEC/UNICAMP

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Edgar Francisco Oliveira de Jesus", written over a horizontal line.

Prof. Dr. Edgar Francisco Oliveira de Jesus

COPPE/UFRJ

Campinas, 06 de Agosto de 1999.

À minha esposa, que apesar da aparência frágil,  
é o alicerce onde sempre me apóio nos momentos difíceis,  
e que procuro solidificar ainda mais nos momentos felizes;  
e aos meus pais pela minha formação como pessoa

"Quando não se pode fazer tudo o que se deve,  
deve-se fazer tudo o que se pode."

(Santo Agostinho)

## **Agradecimentos**

**Em especial a orientadora Silvana Moreira Simabuco, pela amizade, confiança e ajuda.**

Aos professores com os quais tive o prazer de conviver durante o mestrado, que muito auxiliaram na minha formação acadêmica.

Aos colegas de classe e convívio geral, antigos e novos, pela amizade e companheirismo.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia Civil, pelo apoio prestado.

Ao Sistema de Bibliotecas da UNICAMP.

Ao Departamento de Radioisótopos do Centro de Energia Nuclear na Agricultura.

Ao Instituto Agrônômico de Campinas.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

A Dr<sup>a</sup>. Mônica Ferreira de Abreu, pelas conversas construtivas.

Ao Dr. Virgílio Francisco do Nascimento Filho, pelo interesse e colaboração.

Ao Dr. Edgar Francisco Oliveira de Jesus, por ampliar os objetivos deste trabalho

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro (processo nº 131772/97-0).

E a todos aqueles que de alguma forma auxiliaram neste trabalho.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b> .....	1
<b>2</b>	<b>Objetivos</b> .....	3
<b>3</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b> .....	5
3.1	Monitoramento da poluição ambiental .....	5
3.2	Biomonitoramento .....	8
3.3	Fluorescência de raios X em amostras biológicas .....	11
3.4	Amostragem .....	15
<b>4</b>	<b>Material e Método</b> .....	20
4.1	Equipamentos .....	20
4.1.1	Espectrômetro de raios X com excitação por tubo .....	20
4.1.2	Espectrômetro de raios X com excitação por Radiação Síncrotron .....	22
4.2	Plano de amostragem .....	23
4.3	Tratamento prévio das amostras .....	24
4.4	Digestão das amostras .....	25
4.4.1	Análise por Fluorescência de raios X dispersiva em energia (ED-XRF) .....	26
4.4.2	Análise por Fluorescência de raios X por Reflexão Total (TXRF) .....	26
4.5	Preparo da porção analítica .....	26
4.5.1	Análise por Fluorescência de raios X dispersiva em energia (ED-XRF) .....	26
4.5.2	Análise por Reflexão Total (TXRF) .....	27
4.6	Condições analíticas instrumentais .....	27
4.6.1	Espectrômetro de raios X com excitação por tubo .....	27
4.6.2	Espectrômetro de raios X com excitação por Radiação Síncrotron .....	28
4.7	Tratamento dos espectros de raios X .....	29
4.8	Quantificação elementar das amostras .....	31



4.8.1	Análise por fluorescência de raios X dispersiva em energia (ED-XRF) .....	32
4.8.2	Análise por Reflexão Total (TXRF) .....	34
4.9	Limites mínimos de detecção .....	36
4.10	Análise de resultados .....	38
<b>5</b>	<b>Resultados e discussões</b> .....	<b>39</b>
5.1	Quantificação por ED-XRF .....	40
5.2	Quantificação por TXRF .....	42
5.3	Resultados analíticos .....	48
5.3.1	Amostras de azaléia .....	48
5.3.2	Amostras de espirradeira .....	48
5.3.3	Amostra certificada .....	48
5.4	Discussões .....	48
<b>6</b>	<b>Conclusões</b> .....	<b>62</b>
<b>7</b>	<b>Revisão bibliográfica</b> .....	<b>64</b>
<b>Apêndice A</b>	.....	<b>71</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

2.1	<i>Nerium oleander</i> ou espirradeira .....	4
2.2	<i>Rhododendron ferrigineum</i> ou azaléia .....	4
3.1	Operações e nomes envolvidos nas etapas de amostragem e análise .....	16
4.1	Tubo de raios X com ânodo de Mo usado para as medidas por fluorescência de raios X convencional .....	21
4.2	Arranjo experimental da fluorescência de raios X dispersiva em energia com excitação por tubo de raios X e geometria 45° .....	21
4.3	Vista geral da Linha de Fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) .....	22
4.4	Vista superior da geometria de excitação/deteccção por Reflexão Total com Radiação Síncrotron com a placa de lucite .....	29
4.5	Modelo de geometria de excitação/deteccção usualmente utilizada em EDXRF....	32
4.6	Esquema de geometria de excitação/deteccção comumente utilizada em TXRF.....	35
5.1	Modelo de nomenclatura adotado para as amostras de azaléia e espirradeira coletadas no São Bernardo, Centro, Jardim Aurélia, Shangrilá, Taquaral UNICAMP nas datas 30 de abril, 30 de junho, 13 de outubro e 2 de dezembro de 1998 e 25 de janeiro de 1999 .....	39
5.2	Espectros obtidos para os padrões finos (MicroMatter) de Fe, Pb e Branco, com um tempo de medida de 100 segundos para Fe e Pb, e 1000 segundos para o Branco, por ED-XRF e excitação por tubo de raios X .....	40
5.3	Curva analítica de sensibilidade elementar em função do número atômico obtida para ED-XRF e excitação por tubo de raios X .....	41
5.4	Espectros das amostras de folhas não lavadas de azaléia coletadas no ponto de amostragem Sangrilá em 25/janeiro/99 (S5AN) e no Taquaral em 30/junho/98 (T2NA) por ED-XRF com excitação por tubo de raios X .....	41
5.5	Curva analítica de sensibilidade elementar em função do número atômico obtida para ED-XRF e excitação com Radiação Síncrotron .....	42

5.6	Limites mínimos de detecção ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) em função do número atômico ( $Z$ ) para análise por fluorescência de raios X convencional com excitação por tubo .....	43
5.7	Limites mínimos de detecção ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) em função do número atômico ( $Z$ ) para análise por fluorescência de raios X convencional com excitação por Radiação Síncrotron .....	43
5.8	Espectros obtidos para os padrões 3L e 6L com um tempo de leitura de 200 segundos, por TXRF com excitação por Radiação Síncrotron .....	44
5.9	Curvas da sensibilidade relativa em função da concentração para os elementos Cr, Co e Cu (a), Mn, Ni e Zn (b), V, Fe, As e Se (c), Ba, Tl e Pb (d) .....	44
5.10	Curva analítica de calibração da sensibilidade relativa em função do número atômico para a linha K por TXRF com excitação por Radiação Síncrotron .....	46
5.11	Curva analítica de calibração da sensibilidade relativa em função do número atômico para a linha L por TXRF com excitação por Radiação Síncrotron .....	46
5.12	Espectros da amostra das folhas lavadas de espirradeira coletadas no Taquaral em 13/outubro/98 (T3EL) por TXRF com excitação por radiação Síncrotron em duas leituras diferentes .....	47
5.13	Concentrações de Ferro (a), Cobalto (b), Níquel (c), Cobre (d), Zinco (e) e Chumbo (f) em amostras de azaléia coletadas durante a amostragem de 30 de junho de 1998 .....	51
5.14	Concentrações de Ferro (a), Cobalto (b), Níquel (c), Cobre (d), Zinco (e) e Chumbo (f) em amostras de azaléia coletadas durante a amostragem de 25 de janeiro de 1999 .....	52
5.15	Concentrações de Ferro (a), Cobalto (b), Níquel (c), Cobre (d), Zinco (e) e Chumbo (f) em amostras de azaléia coletadas no Parque Shangrilá .....	53
5.16	Concentrações de Ferro (a), Cobalto (b), Níquel (c), Cobre (d), Zinco (e) e Chumbo (f) em amostras de azaléia coletadas no Parque Taquaral .....	54
5.17	Concentrações de Ferro (a), Cobalto (b), Níquel (c), Cobre (d), Zinco (e) e Chumbo (f) em amostras de espirradeira coletadas durante a amostragem de 30 de junho de 1998 .....	55

5.18	Concentrações de Ferro (a), Cobalto (b), Níquel (c), Cobre (d), Zinco (e) e Chumbo (f) em amostras de espirradeira coletadas durante a amostragem de 25 de janeiro de 1999 .....	56
5.19	Concentrações de Ferro (a), Cobalto (b), Níquel (c), Cobre (d), Zinco (e) e Chumbo (f) em amostras de espirradeira coletadas no Parque Shangrilá .....	57
5.20	Concentrações de Ferro (a), Cobalto (b), Níquel (c), Cobre (d), Zinco (e) e Chumbo (f) em amostras de espirradeira coletadas no Parque Taquaral .....	58

## ÍNDICE DE TABELAS

3.1	Limite de emissão elementar em aerossóis e materiais particulados pela lei alemã de 1990 .....	7
3.2	Contaminações ambientais de amostras por vários elementos .....	17
4.1	Fluxo de veículos automotores nos locais de amostragem .....	23
4.2	Índices pluviométricos nas datas de amostragem .....	23
4.3	Padrões elementares comercializados pela MicroMatter .....	28
4.4	Padrões usados na calibração do sistema de Reflexão Total com Radiação Síncrotron (TXRF-SY) .....	30
5.1	Coefficientes lineares, angulares e de correlação das curvas apresentadas na figura 5.9 .....	45
5.2	Resultados analíticos para as amostras de azaléia ( $\mu\text{g}$ do elemento/g de amostra seca) .....	49
5.3	Resultados analíticos para as amostras de espirradeira ( $\mu\text{g}$ do elemento/g de amostra seca) .....	50
5.4	Comparação dos valores certificados e medidos da amostra certificada IAEA HAY, V-10 .....	50

## Lista de símbolos e abreviações

Al	- Alumínio
APDC	- ditiocarbamato de pirrolina de amônio
As	- Arsênio
AXIL	- <i>Analysis of X-ray spectra by Iterative Least-squares fitting</i>
B	- Boro
Ba	- Bário
Br	- Bromo
C	- Carbono
Ca	- Cálcio
Cl	- Cloro
Co	- Cobalto
Cr	- Cromo
Cu	- Cobre
ED-XRF	- Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia Convencional
EECE	- <i>Element Concentration Cadasters in Ecosystems</i>
F	- Flúor
Fe	- Ferro
GeV	- Giga ( $10^9$ ) Elétron Volts
GE-XRF	- Fluorescência de Raios X por Emissão em Baixo Ângulo
H	- Hidrogênio
HCl	- ácido clorídrico
I	- Iodo
IAEA	- Agência Internacional de Energia Atômica
IUPAC	- <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K	- Potássio
$K\alpha$ e $K\beta$	- Linhas espectrais formadas pela excitação da camada eletrônica K
Li	- Lítio
$\mu\text{g/g}$	- micrograma/grama
M $\Omega$	- $10^6$ ohms (resistividade elétrica)

Mg	- Magnésio
Mn	- Mangânes
Mo	- Molibdênio
N	- Nitrogênio
Na	- Sódio
ng/g	- nanograma ( $10^{-9}$ grama)/grama
NH <sub>4</sub> OH	- Hidróxido de Amônia
Ni	- Níquel
O	- Oxigênio
P	- Fósforo
P.A.	- Para análise (grau de qualidade de um reagente)
PIXE	- Emissão de Raios X Induzida por Partícula
Pb	- Chumbo
QXAS	- <i>Quantitative X-ray Analysis System</i>
S	- Enxofre
Se	- Selênio
S <sub>i</sub>	- sensibilidade analítica para o elemento <i>i</i>
Si	- Silício
Sn	- Estanho
SY-XRF	- Fluorescência de Raios X induzida por Radiação Síncrotron
SP	- Estado de São Paulo
TXRF	- Fluorescência de Raios X por Reflexão Total
V	- Vanádio
v/v	- Volume/volume
WD-XRF	- Fluorescência de Raios X por Dispersão em Comprimento de Onda
Z	- Número Atômico
Zn	- Zinco
Zr	- Zircônio
°C	- Graus Celsius

# **Aplicação da fluorescência de raios X dispersiva em energia para monitoramento ambiental pela análise elementar de folhas de *Nerium oleander* e *Rhododendrom ferrigineum***

**Autor: Jefferson Ferreira Pinto**  
**Orientadora: Silvana Moreira Simabuco**

## **Resumo**

O presente trabalho teve como objetivo realizar um monitoramento da poluição atmosférica na cidade de Campinas (SP), aplicando a técnica analítica da Fluorescência de Raios X Dispersiva em Energia convencional (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF), com excitação por Tubo de Raios X e por Radiação Síncrotron, para a análise dos elementos V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se e Pb em folhas de *Nerium oleander* e *Rhododendrom ferrigineum*, empregadas aqui como bioindicadoras da poluição ambiental, e se possível avaliar os efeitos da distribuição espacial e a contribuição climática na concentração elementar nas folhas dos vegetais estudados.

Foram amostrados pontos urbanos e rurais, em diferentes épocas do ano, sendo coletada folhas das plantas citadas. O material amostrado foi dividido em duas partes, uma delas lavada com detergente e água desmineralizada, com o objetivo de quantificar a perda de elementos durante o processo de lavagem, e a segunda não foi lavada, em seguida as duas partes foram secas em estufa, moídas e então mineralizadas com digestão nítrico-perclórica.

Para análise por ED-XRF foi realizada ainda uma pré-concentração com ditiocarbamato de pirrolidina de amônio (APDC), sendo os ditiocarbamatos insolúveis separados por filtração em membrana de celulose e o material depositado foi analisado com excitação por Tubo de Raios X e por Radiação Síncrotron.

Para análise por Reflexão Total (TXRF) com excitação por Radiação Síncrotron a amostra digerida recebeu a adição de um padrão interno (Gálio), e a seguir um pequeno volume (10 µl) foi depositado em placa de lucite para detecção dos raios X característicos.

Os resultados obtidos mostram que o fluxo de veículos automotores pode ser associado a distribuição dos elementos estudados nas folhas de *Nerium Oleander* e *Rhododendrom ferrigineum* empregadas neste trabalho como bioindicadoras da poluição ambiental atmosférica na cidade de Campinas.



**Energy dispersive X-ray fluorescence technique applied to environmental biomonitoring by leave analysis of *Nerium oleander* and *Rhododendrom ferrigineum***

**Author: Jefferson Ferreira Pinto**  
**Adviser: Silvana Moreira Simabuco**

**Abstract**

The purpose of this work was realize the biomonitoring of the atmospheric pollution in Campinas City (SP), applying the Energy Dispersive X-ray Fluorescence technique (ED-XRF) and Total Reflection (TXRF), with X-ray Tube and Synchrotron Radiation excitations for the elemental analysis of V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se and Pb in *Nerium oleander* and *Rhododendrom ferrigineum* leaves, employed here as bioindicator from environmental pollution in order to evaluate the effects of spatial distribution and the climatic contribution on the elemental concentration on the vegetable.

Urban and rural sites were sampling in different seasons and leaves from vegetables described above were collected. The sampling material was divided in two parts, one of them was washed by detergent and deionized water, in order to quantify the element losses due the washing, and the second one wasn't washed, following the both parts of material were dried in stove, crushed and so the samples were submitted to an nitric-perchloric digestion. For the analysis by ED-XRF the samples were preconcentrated with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC), and the suspension was separated by filtration in cellulose membrane, then the samples were analyzed with X-ray Tube and Synchrotron Radiation excitations.

For Total Reflection (TXRF) analysis with Synchrotron Radiation excitation was added to the sample digested an internal standard (Gallium) and following a small volume (10 µl) was deposited in Lucite for the X-ray detection.

The results obtained shown that the vehicle flow can be associated to the distribution of the elements in the *Nerium Oleander* and *Rhododendrom ferrigineum* leaves employed in this work as bioindicator of atmospheric pollution from Campinas City.

## 1 Introdução

Todas as formas de seres vivos encontrados na natureza são constituídos basicamente por onze elementos químicos essenciais (Hidrogênio, Carbono, Nitrogênio, Oxigênio, Sódio, Magnésio, Fósforo, Enxofre, Cloro, Potássio e Cálcio) e mais alguns presentes em pequenas quantidades. O equilíbrio entre os elementos químicos e a concentração dos mesmos nos seres vivos sempre é sujeito a variação devido as ocorrências naturais.

Nos últimos 100 anos o homem vem promovendo alterações profundas na biosfera, acarretando mudanças nas composições do ar, da água e do solo e estas invariavelmente podem alterar o comportamento dos seres vivos. A complexidade e a multiplicidade dos fatores responsáveis pelo ciclo bio-geoquímico de muitos elementos torna necessário o estudo de determinados sistemas de maneira isolada, pois é praticamente impossível um estudo de impacto ambiental considerando todos os fatores simultaneamente.

Um parâmetro comparativo da ação dos diferentes elementos químicos nos seres vivos só pode ser obtido considerando indivíduos da mesma espécie no mesmo estágio do ciclo biológico e sob condições climáticas semelhantes.

O estudo da deposição de materiais particulados e aerossóis, sobre a superfície de vegetais, torna possível a caracterização e monitoramento de diversos constituintes da poluição atmosférica urbana, industrial e rural, sendo que a absorção dos elementos contidos nestes materiais particulados e aerossóis, geralmente representa a entrada do mesmo na

cadeia alimentar. O nível de absorção depende da concentração dos poluentes, das condições climáticas (umidade relativa, temperatura, radiação solar), espécie do vegetal, estágio de desenvolvimento e disponibilidade de água e nutrientes pelo solo, entre outros fatores. Condições ambientais controladas permitem a análise tanto de um contaminante isolado como de diversos contaminantes simultaneamente e também do tempo de resposta do ser vivo ao agente contaminante.

A análise foliar atualmente é utilizada como um critério para diagnosticar deficiências ou toxidez dos nutrientes, podendo servir também para monitoramento ambiental, revelando a existência de elementos tóxicos nas plantas que podem conseqüentemente ser transferidas à cadeia alimentar, podendo vir a causar problemas devido a bioacumulação.

A descoberta de espécies com a capacidade de reter determinados elementos químicos do meio ambiente, sendo consideradas assim como espécies de alto fator de concentração, podem auxiliar futuramente no tratamento de áreas contaminadas.

## 2 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é avaliar e, se possível, monitorar os efeitos da poluição atmosférica urbana da cidade de Campinas (SP) utilizando folhas de *Nerium oleander* (figura 2.1) e *Rhododendron ferrigineum* (figura 2.2), conhecidas popularmente como espirradeira e azaléia, respectivamente. Estas plantas estão disponíveis em diversos parques e praças da cidade de Campinas e podem agir como bioindicadoras. A determinação da concentração elementar nas folhas destes vegetais foi realizada pela técnica analítica quali-quantitativa de fluorescência de raios X dispersiva em energia baseada em geometria convencional (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF), com excitação por tubo de raios X e por Radiação Síncrotron. A escolha das espécies vegetais citadas deve-se a referências já existentes na literatura e por estas serem facilmente encontradas na cidade de Campinas em diversos locais.

Para alcançar estes objetivos as metas a serem atingidas foram:

a) - Realizar um levantamento bibliográfico dos diversos métodos de preparação de amostras biológicas para análise por ED-XRF, selecionando o mais indicado para a análise dos elementos Vanádio (V), Cromo (Cr), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Selênio (Se) e Chumbo (Pb);

b) - Coletar amostras de folhas de *Nerium oleander* e *Rhododendron ferrigineum* sujeitas à diferentes níveis de poluição ambiental, desde áreas de alto fluxo diário de veículos até regiões rurais com baixo fluxo diário de veículos. Os mesmos locais

foram amostrados diversas vezes ao longo do ano para avaliar a influência das condições climáticas.

c) - Empregar ED-XRF e TXRF com excitação por Radiação Síncrotron para a análise quantitativa das amostras de folhas de *Nerium oleander* e *Rhododendron ferrigineum*.

d) - Avaliar estatisticamente os resultados analíticos obtidos para o potencial de monitoramento ambiental pela análise das folhas de *Nerium oleander* e *Rhododendron ferrigineum* com as técnicas analíticas empregadas.



Figura 2.1 – *Nerium oleander*  
(espírradeira)



Figura 2.2 – *Rhododendron ferrigineum*  
(azaléia)

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

### 3 Revisão bibliográfica

#### 3.1 Monitoramento da poluição ambiental

Deste o início da revolução industrial, o homem vem promovendo mudanças na superfície da Terra com uma intensidade e extensão sem precedentes, sendo as que acarretam maior risco para o futuro da raça humana aquelas relacionadas à química do ar e da água (Rabello, 1985). O desenvolvimento industrial acelerado, o crescimento populacional, o desflorestamento e o próprio cultivo da terra são fatores antrópicos que resultam invariavelmente em agressões ao meio ambiente em escala local e até planetária.

Os sistemas de monitoramento ambiental, mesmo em países desenvolvidos, precisam ser revistos e devem ser considerados a relevância do progresso ambiental e a identificação de problemas emergentes. Para o monitoramento ambiental geralmente são usados indicadores que forneçam respostas quali-quantitativas aos diversos constituintes da biosfera, que ilustram a qualidade do desenvolvimento de uma nação.

O estudo da atmosfera têm aumentado muito nos últimos anos, sendo os trabalhos divididos em três categorias: **a)** alterações atmosféricas em escala global, como as mudanças climáticas globais e a destruição da camada de ozônio estratosférico; **b)** alterações regionais, como o aumento do ozônio troposférico, estudo dos gases traços de vida curta na troposfera, a capacidade oxidante, a química dos aerossóis e a deposição ácida e **c)** a atmosfera de ambientes internos. A IUPAC (International Union of Pure and Applied

Chemistry), em 1995, adotou um projeto para áreas de maior interesse e necessidades de pesquisa para o entendimento da química da atmosfera (Akimoto, 1995).

O interesse pelo monitoramento e controle da poluição ambiental tem aumentado muitos nos últimos anos. Como resultado direto deste interesse temos um grande número de artigos científicos publicados sugerindo novas formas de análise e novas formas de tratamento de diversos poluentes. As exigências de organizações ambientalistas tem forçado os governos a assumirem limites legislativos cada vez mais rigorosos para as concentrações de poluentes lançados no meio ambiente. Algumas vezes são simuladas, em escala reduzida, o mal funcionamento de sistemas de tratamento de emissões para se avaliar os riscos potenciais em casos de acidentes reais (Osán *et al.*, 1996).

Variações na concentração durante o lançamento de poluentes e características climáticas dinâmicas requerem a análise de um grande número de amostras diretas para a obtenção de dados médios de concentrações de contaminantes. A biota é freqüentemente utilizada, pois permite a redução de dados ambientais comparativos entre as diferenças sazonais de uma região (Pietiläinen *et al.*, 1981).

Estudos realizados em áreas de alta densidade populacional mostram os aerossóis e materiais particulados como grupos bastante abundantes na atmosfera (Osán *et al.*, 1996). Veículos automotores de combustão interna e usinas de incineração de resíduos são importantes fontes destes contaminantes para o meio ambiente, além da contaminação por diversos gases também nocivos. Materiais particulados relacionados a emissão de veículos podem sofrer deposição próxima da fonte ou serem transportados por correntes atmosféricas e afetar regiões distantes, chegando a atingir vários quilômetros de distância (Marques *et al.*, 1993). Existem limites legislativos de valores de tolerância humana à aerossóis e materiais particulados (tabela 3.1), porém possuímos um conhecimento limitado dos efeitos destes em todo o ecossistema (Osán *et al.*, 1996).

É conhecido que os veículos automotores de combustão interna podem emitir: chumbo (aditivo do combustível); cádmio (borracha); zinco, cobre, manganês, cromo e outros metais pesados (abrasão de partes metálicas); e vapores orgânicos(combustível) (Dániel *et al.*, 1997).

Tabela 3.1 Limite de emissão elementar em aerossóis e materiais particulados pela lei alemã de 1990 (Haupt *et al.*, 1997):

Elementos	Concentração (mg/m <sup>3</sup> )
Cd, Tl e seus compostos	< 0,05
Hg e seus compostos	< 0,05
V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Sn, Sb, Pb e seus compostos	< 0,5

A concentração de materiais particulados emitidos pode ser reduzida pela filtragem dos gases nas chaminés e nos escapamentos dos veículos automotores, porém as partículas com diâmetros aerodinâmicos menores que 3,5  $\mu\text{m}$  não são retidas nos processos de filtragem e tem a tendência de se acumularem nos organismos vivos (Haupt *et al.*, 1997).

Como consequência direta dos poluentes lançados no meio ambiente existem alterações na concentração dos mesmos na biota. Novos tipos de danos observados em florestas são freqüentemente associados a poluição antropogênica e há alterações na distribuição de nutrientes nas árvores. Na parte sul da Suécia, o pH do solo baixou entre 0,3 e 1,0 unidade em décadas recentes e a situação nutricional das plantas também mudou. A mais provável consequência da acidificação do solo é, para o ecossistema sueco, a diminuição significativa de nutrientes minerais como magnésio, potássio e zinco, devido a lixiviação. A alta deposição de nitrogênio antropogênico no ecossistema florestal, com o aumento de nitrogênio disponível (nitratos) para as árvores, fazem com que estas cresçam mais rapidamente aumentando assim a demanda de outros nutrientes (Boman *et al.*, 1996).

Com a diminuição do pH do solo ocorre maior mobilidade de diversos metais pesados, gerando altos fatores de concentração (concentração na planta em relação a concentração no solo) de metais pesados para solos ácidos, quando comparado a solos básicos. Os metais Cádmio (Cd) e Cromo (Cr) também apresentam fatores de concentração alto para solos básicos, indicando alta disponibilidade em ambas as condições de pH (Dániel *et al.*, 1997).

Nem sempre o aumento da poluição provoca danos ao sistema em estudo. Experimentos demonstram que uma duplicação da concentração de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) atmosférico atual, de 343 partes por milhão de volume (ppmv), pode ter efeitos positivos



sobre o crescimento das principais culturas de alimentos e fibras. Este aumento no crescimento varia de 10% para culturas como milho, sorgo e cana de açúcar, até 50% em culturas como arroz, trigo, soja e batata, dependendo da disponibilidade de nutrientes no solo (Rabello, 1985).

Muitos materiais biológicos, tanto de origem vegetal, tais como líquens, musgo, gramíneas, brotos e folhas, quanto de origem animal, tais como cabelos, sangue e pulmão, tem sido utilizados em estudos de monitoramento do ar e da água (Calliari *et al.*, 1995).

Outra forma de monitoramento do ar e da água é realizada analisando-se elementos e/ou compostos retidos em filtros especiais, devido a passagem forçada de quantidades gasosas ou líquidas conhecidas. Este tipo de amostragem é muito comum para estudos de aerossóis na atmosfera (Haupt *et al.*, 1997).

O estudo de metais pesados em alimentos e bebidas está recebendo muita atenção devido ao efeito direto destes elementos no organismo humano. Os resultados obtidos não podem ser considerados como resultados de contaminação ambiental, pois durante o processo de manufaturamento destes produtos alguns elementos podem ser adicionados ou removidos (Carvalho *et al.*, 1996).

### 3.2 Biomonitoramento

Os seres vivos são compostos basicamente por onze elementos químicos de baixo número atômico: H, C, N, O, Na, Mg, P, S, Cl, K e Ca. Estes elementos são conhecidos como elementos essenciais.

Muitos outros elementos também estão presentes, só que em menor quantidade, sendo conhecidos como elementos traços. Os elementos F, Al, Si, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo e I são elementos traços essenciais a todos os seres vivos. Os animais de sangue quente, incluindo os humanos, necessitam ainda dos elementos Cr e Sn enquanto que os vegetais necessitam ainda do elemento B. Os elementos Li e Br são essenciais a alguns grupos ou espécies, mas sua essencialidade geral ainda é questionável.

Estes elementos são conhecidos como indispensáveis a vida pois: a) estão presentes

nos tecidos de todos os seres vivos; **b)** estão presentes em concentração aproximadamente constante dentro de uma mesma espécie; e **c)** suas deficiências causam anomalias estruturais e/ou fisiológicas, dependendo da espécie estudada.

A presença de outros elementos nos organismos vivos é consequência do contato com o meio ambiente e pode ser considerado como contaminação ambiental. Estudos, como o projeto global EECE (Element Concentration Cadasters in Ecosystems), tem sido direcionados para determinar a composição e o fluxo de elementos químicos no ecossistema em escalas local, regional e global (Markert, 1994).

A grande maioria dos elementos traços essenciais são partes vitais de sistemas enzimáticos. Mesmo não estando presentes na estrutura protéica alguns elementos traços essenciais participam como catalisadores de reações secundárias.

Todas as células vivas são caracterizadas pela habilidade de obter do ambiente diferentes elementos com um gradiente de concentração ou transformar determinados compostos em outros, necessários para o seu desenvolvimento. A obtenção destes elementos e/ou transformação destes compostos dependem de muitos fatores. Por exemplo, a obtenção de elementos do solo pelas plantas depende da abundância destes elementos na litosfera, da forma destes elementos, do pH do solo, das características climáticas e da constituição genética da planta. Os animais superiores desenvolveram mecanismos hemodinâmicos para conservar deficiências e rejeitar excessos (Valkovic, 1989). Desvios na concentração de elementos ou compostos específicos, assim como suas presenças ou ausências, podem expressar características genéticas ou fisiológicas de determinados indivíduos dentro de uma população.

Quando um organismo, ou parte dele, é usado para obter informações de um elemento ou composto de uma certa parte da biosfera temos um monitor biológico ou bioindicador, que fornece informações sobre a qualidade do meio ambiente. Quando o processo é padronizado, o bioindicador pode ser usado para propósitos de biomonitoramento, que significa quantificar a qualidade do meio ambiente em função do tempo e do espaço (Markert & Weckert, 1993), podendo ser empregado para determinar: **a)** características naturais regionais, tais como correntes marítimas ou atmosféricas e composição do solo; **b)** efeitos das atividades antrópicas, tais como índice de poluição do ar e da água; e **c)** efeitos

fisiológicos de determinados elementos ou compostos *in vitro*.

Estudos comparativos mostram que os vegetais são mais indicados que os animais, incluindo o *Homo sapiens*, para o monitoramento do impacto ambiental, pois são expostos às condições ambientais (climáticas e espaciais) mais fáceis de serem determinadas e podem acumular agentes tóxicos e gerar respostas eco-fisiológicas proporcionais às concentrações destes (Guderian, 1977 e Osán *et al.*, 1996). Estas respostas podem ser divididas em prejuízo, dano e prejuízo secundário. Prejuízo se refere a danos reversíveis do metabolismo, queda na atividade fotossintética, necrose foliar, queda de folhas e redução do crescimento, enquanto que dano refere-se a redução do valor econômico, ecológico, estético e do uso da planta. Por outro lado, prejuízo secundário é quando ocorrem efeitos bióticos (*e.g.* mais sujeito a pragas) e abióticos (*e.g.* menor resistência ao inverno) como resultado da redução da resistência da planta (Guderian, 1977).

Segundo o mesmo autor (Guderian, 1977) a análise das influências da concentração de alguns poluentes no desenvolvimento de vegetais foram realizadas pioneiramente por Stöckhardt na segunda metade do século passado, que através de trabalhos sistemáticos estabeleceu o estudo da poluição como disciplina científica. Outros trabalhos também citados com destaque foram os desenvolvidos por Von Schröder e Reuss em 1883, Schimitz-Dumont em 1896 e Wisliceus em 1901, entre outros. Os principais fatores que influenciam no monitoramento ambiental, com uso dos vegetais como bioindicadores, são: espécie em estudo, grau de desenvolvimento botânico, disponibilidade de nutrientes e as condições climáticas. A análise dos vegetais ainda é uma importante ferramenta para o diagnóstico do estado de crescimento, valor alimentício, deficiência nutricional, etc, sendo um parâmetro importante nos estudos agrônômicos. (Garivait *et al.*, 1997 e Abreu, 1997).

No caso específico dos vegetais superiores os elementos H, C e O, provenientes da água e do ar, constituem 90% do peso da matéria vegetal seca, sendo tratados como elementos essenciais. Os elementos N, P e K são conhecidos como macronutrientes primários e o Mg, S e Ca são conhecidos como macronutrientes secundários. A concentração de elementos traços nos vegetais pode transmitir algumas informações sobre o ambiente geoquímico e atmosférico no qual o mesmo está se desenvolvendo (Gilfrich *et al.*, 1991).

Guderian (1977) e Hong & Vinh Ha (1996) citam o espinafre (*Spinacia oleracea*) como um bom absorvedor de elementos traços do ar, solo e água, sendo assim considerado como um bom bioindicador da poluição ambiental.

Em Portugal foram desenvolvidas pesquisas onde folhas de *Nerium oleander*, planta em forma de arbusto comumente usada como ornamento em parques e jardins, foram empregadas como bioindicadoras da poluição atmosférica proveniente do tráfego de veículos automotores de combustão interna e pelas indústrias. Os resultados mostram valores de concentração de metais pesados presentes nas folhas diretamente proporcionais ao fluxo diário de veículos e à atividade industrial (Marques *et al.*, 1993).

Com o objetivo de se identificar a dinâmica do elemento cobre (princípio ativo de fungicidas cúpricos freqüentemente usados em lavouras de uvas, frutas cítricas, pêssegos, maçãs, café e cacau) o ecossistema nas lavouras de cacau foi dividido em três compartimentos: cacauzeiros, solo e animais. O compartimento cacauzeiro é composto por folhas, amêndoas, caule, raiz e serrapilheira (folhas secas sobre o solo), enquanto que o compartimento solo foi dividido em camadas de 0 à 5 cm (superficial), de 0 à 15 cm e de 15 à 35 cm, sendo também coletada a solução do solo em duas camadas: de 0 à 5 cm e de 20 à 25 cm de profundidade e, finalmente o compartimento animais é constituído por minhocas, formigas e piolhos-de-cobra (gongos). Observou-se bioacumulação do elemento cobre em todos os compartimentos estudados do ecossistema (Lima, 1996).

Uma técnica alternativa para minimizar o volume de lixo urbano é a compostagem de resíduos orgânicos, sendo o resíduo posteriormente empregado como adubo orgânico. Um risco deste procedimento é o aumento de metais pesados disponíveis no solo, podendo inclusive contaminar hortaliças. Este aumento deve-se tanto a contaminação do material inicial quanto a diminuição do pH do solo devido ao próprio material compostado (Lima *et al.*, 1998).

### 3.3 Fluorescência de raios X em amostras biológicas

A espectroscopia de raios X é um método analítico que apresenta uma equação

fundamental completamente descrita com base em constantes físicas e quantidades universais, é considerada um método absoluto (Hulanicki, 1995) que engloba uma série de técnicas analíticas quali-quantitativas multielementares, simultâneas e não destrutivas, válidas para uma faixa ampla de valores de concentração, e é amplamente utilizada para a análise de amostras, orgânicas e/ou inorgânicas (*e.g.* materiais metálicos, não metálicos, geológicos, arqueológicos e biológicos). Pode ainda ser usada para determinar o tipo de ligação química, com maior influência do número de oxidação, para enxofre (S) e outros elementos do terceiro período, com  $Z < 18$ , devido a dependência entre a ligação química e as linhas características  $K\alpha$  e  $K\beta$  (Pinkerton *et al.*, 1990). Devido ao fato de existir relação entre o raio X característico e o número atômico do elemento, a fluorescência de raios X (XRF) pode ser empregada para a quantificação de elementos, mesmo que não exista padrão disponível de um determinado elemento.

Dependendo da origem dos raios X e do sistema de detecção, o método pode ser dividido em: Fluorescência de Raios X por Dispersão em Comprimento de Onda (WD-XRF); Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (ED-XRF); Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF); Emissão de Raios X Induzida por Partícula (PIXE), Fluorescência de Raios X induzida por Radiação Síncrotron (SY-XRF) e Fluorescência de Raios X por Emissão em Baixo Ângulo (GE-XRF) (Sansoni, 1992 e Claes *et al.*, 1997). Dentre estes, o método mais empregado é a fluorescência de raios X dispersiva em energia (ED-XRF) devido a algumas características particulares: **a)** a análise de amostras desconhecidas é mais rápida e fácil devido a detecção quase simultânea dos diferentes sinais analíticos; **b)** apresenta pequena limitação quanto a forma de apresentação da amostra; e **c)** podem ser empregadas diferentes fontes de excitação como tubos de raios X e fontes radioisotópicas (He & Espen, 1991). O emprego da técnica da reflexão total (TXRF) vem aumentando ultimamente, sendo mais empregada para análise de amostras líquidas de pequeno volume.

A Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), Espectroscopia de Emissão Atômica Induzida por Plasma Acoplado (ICP-AES) e Polarografia são outras técnicas também usadas para a determinação de elementos traços em amostras biológicas, porém geralmente necessitam de uma laboriosa preparação de amostra, grandes quantidades de

amostra e procedimentos de separação de interferentes antes de se determinar a composição elementar (Sansoni, 1992 e Hong & Vinh Ha, 1996), além do fato de serem destrutivas. A análise por Ativação Neutrônica (NAA) também pode ser empregada para a determinação simultânea (em torno de até trinta elementos), sendo ideal para análise de alguns elementos de interesse biológico, tal como nitrogênio, porém requer em certos casos um alto tempo analítico para alguns elementos (Pietäinen *et al.*, 1981).

Como desvantagens da ED-XRF pode-se dizer que esta técnica não permite a determinação e quantificação de elementos de baixo número atômico ( $Z < 13$ ), além de necessitar do emprego de amostras com alta homogeneidade. Além disso, a ED-XRF é sensível a interferências causadas pelos elementos que constituem a própria amostra (efeito matriz), que podem diminuir a intensidade de raios X de elementos de alto número atômico, devido a efeitos de absorção dos raios X característicos destes elementos pela própria amostra, ou podem aumentar as intensidades de raios X de elementos de baixo número atômico (reforço) pois os raios X característicos gerados por elementos de alto número atômico presentes na amostra também contribuem para a excitação dos elementos de baixo número atômico, e apresenta limite de detecção superior aos métodos analíticos convencionais para alguns tipos de amostras. Esta última desvantagem pode ser minimizada pelo emprego de técnicas de pré-concentração dos elementos de interesse.

A pré-concentração de determinados elementos pode ser feita através de métodos químicos ou físicos. Os métodos químicos visam a precipitação dos elementos de interesse pela adição de reagentes orgânicos como dietilditiocarbamato de sódio (NaDDTC), ditiocarbamato de pirrolidina de amônio (APDC) e 1-(2-pyridylazo)-2-naftol (PAN). Os métodos físicos (*e.g.* evaporação do solvente para análise de elementos não voláteis) visam diminuir o volume total na amostra preservando os elementos de interesse (Claes *et al.*, 1997). A técnica de pré-concentração com APDC possui ainda o conveniente de diminuir os teores de potássio (K) e de cálcio (Ca), que porventura existam na amostra, contribuindo para a redução do ruído de fundo (*background*) analítico nas técnicas de Fluorescência de Raios X (Kump *et al.*, 1997).

O efeito matriz implica no fato de que a intensidade característica do elemento  $i$  pode ser aumentada pela excitação secundária do elemento  $j$  porque os fótons

característicos do elemento  $j$  (originados na excitação primária) podem arrancar um elétron interior do elemento  $i$  desde que a energia emitida pelo elemento  $j$  seja superior a energia de ligação do elétron no elemento  $i$ . A radiação assim gerada, conhecida como fluorescência secundária, é adicionada a intensidade primária característica e resulta em um erro sistemático positivo (Dyck *et al.*, 1986). A fluorescência secundária oferece uma importante contribuição para elementos de número atômico ( $Z$ )  $< 20$  (Ca) quando a amostra também possui elementos vizinhos de número atômico levemente maiores (Jenkins, 1980).

Quando a amostra apresenta densidade superficial baixa, o efeito matriz não ocorre, a amostra é denominada fina, e neste caso não são necessárias correções para as intensidades dos fótons característicos, resultando em uma curva analítica linear para intensidade fluorescente *versus* concentração ou quantidade do analito. Para as amostras de densidade superficial média, onde a amostra é transparente aos raios X incidentes e emergentes, pode ser usado o método da transmissão para correção do efeito matriz, conforme citado por Simabuco & Nascimento Filho (1994). Para amostras de densidade superficial média ou alta o efeito matriz pode ser corrigido com emprego de técnicas de regressão multivariada ou pelo uso do método dos parâmetros fundamentais. O método de regressão multivariada tem o inconveniente de exigir um número elevado de padrões de concentração variada para cada matriz, para fornecer resultados precisos (Kenny & Brittain, 1986). O método dos parâmetros fundamentais necessita de um número reduzido de padrões para cada matriz, porém é necessário especificar a estequiometria da amostra para aumentar a precisão do método. Os métodos de regressão multivariada e dos parâmetros fundamentais necessitam de recursos computacionais devido ao grande número e complexidade de cálculos (Jenkins, 1980).

A forma de preparação de amostras biológicas para posterior análise por ED-XRF deve ser função do objetivo final analítico e pode ser dividida em duas etapas: tratamento da amostra biológica a ser analisada e forma pela qual este material será analisado. Entre diversas formas de tratamento da amostra podemos citar: calcinação em mufla à 600°C (Raghavaiah *et al.*, 1996); lavagem com água desionizada (Marques *et al.*, 1993); mineralização com ácido nítrico concentrado e água oxigenada (Carvalho *et al.*, 1996); moagem após secagem a 60°C por 10 dias (Boman *et al.*, 1996); microlaminação do

material congelado (Klochenkämper & von Bohlen, 1996); e liofilização (Hong & Vinh Ha, 1996). O material pode ser analisado como: deposição uniforme de pó finamente moído sobre uma superfície adesiva (Raghavaiah *et al.*, 1996); pastilha prensada do material finamente moído sem ou com a adição de agente ligante (Boman *et al.*, 1996; Osán *et al.*, 1996; Watson, 1996); deposição da solução em um filme fino (Mylar) seguida de secagem (Hong & Vinh Ha, 1996); ou ainda diretamente no filtro onde foi depositada a solução ou o pó finamente moído (Sulkowski *et al.*, 1996).

### 3.4 Amostragem

A intenção de toda boa amostragem é minimizar as diferenças entre as propriedades estimadas para a amostra e as propriedades atuais do lote ou população em estudo, limitando ou controlando as incertezas geradas pela operação de amostragens com procedimentos práticos, pois geralmente apenas uma pequena parte do material amostrado será realmente analisado.

O plano de amostragem deve prever as realizações físicas, tais como o fracionamento, remoção e preparação. Requer a consideração das ferramentas usadas na amostragem, os recipientes usados, preservação das porções removidas e precauções necessárias para evitar mudanças nas características da amostra (esterilidade, contaminação, perda de mistura, etc.). Quando possível o analista deve participar pessoalmente da amostragem para garantir que não ocorram mudanças na composição e estrutura do material amostrado, durante o transporte e o armazenamento. Quando não for possível participar, deve-se ter pelo menos um conhecimento da origem e história da amostra (Holynska, 1993). A amostragem termina com a entrada da amostra no laboratório, dando início as operações analíticas. As diferentes etapas das operações de amostragem e analíticas, com suas respectivas nomenclaturas adotadas, podem ser observadas na figura 3.1.

O uso da amostra sempre introduz uma incerteza, seja devido a heterogeneidade do material de origem ou devido a extrapolação de uma porção pequena para o todo, que constitui o erro de amostragem. É conhecido que o erro potencial de amostragem é



responsável por aproximadamente 2/3 do erro total, fazendo com que a redução do erro analítico assuma uma importância secundária (Horwitz, 1990).

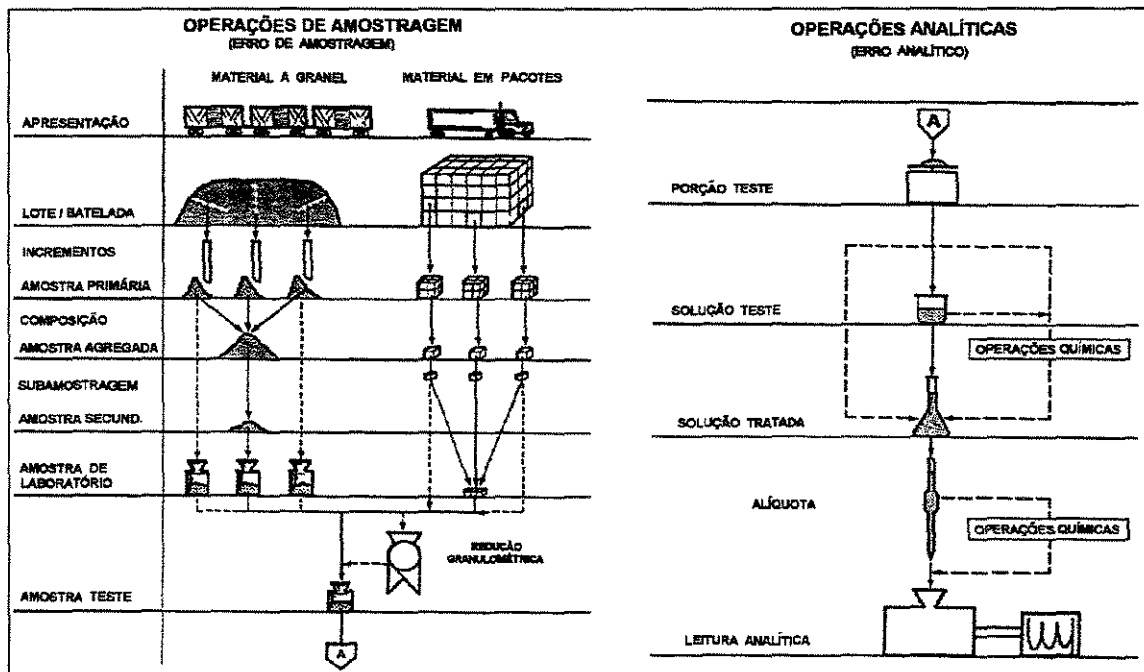


Figura 3.1 - Operações e nomes envolvidos na etapas de amostragem e análise (Ure *et al.*, 1988)

Em química ambiental e clínica geralmente encontra-se uma condição de amostragem dinâmica, onde o material de origem está constantemente mudando em relação ao tempo, e a remoção de uma porção do material de origem representa apenas o estado naquele tempo e condições particulares. Isto corresponde a monitoramento e o plano de amostragem deve prever a remoção de unidades fisicamente comparáveis em cada período de amostragem. É fato que nestas condições dificilmente pode-se reproduzir as condições ambientais (climáticas, físicas ou químicas) de amostragem.

Geralmente os elementos de interesse estão compreendidos em uma faixa de concentração muito baixa, ou seja, concentrações na faixa de nanogramas/grama (ng/g) a microgramas ( $\mu\text{g/g}$ ). Contaminações significativas podem ocorrer durante a amostragem pelo ambiente, ou pelo próprio procedimento de amostragem, pelo ar ou pelos materiais usados na amostragem, conforme exemplificado na tabela 3.2. Recomenda-se que todos os

materiais e recipientes usados sejam lavados com ácido nítrico e enxaguados com água destilada antes do uso (Holynska, 1993).

Tabela 3.2 - Contaminações ambientais de amostras por vários elementos (Holynska, 1993).

Elemento	Ar não filtrado ( $\mu\text{g/g}$ )	Ar filtrado ( $\mu\text{g/g}$ )	Fumaça de cigarro ( $\mu\text{g/g}$ )	Cabelo ( $\mu\text{g/g}$ )
Al	3000	6		4 - 29
As	55	< 0,01	2,85	0,2 - 3,7
Cd	2,8	0,1		0,24 - 2,7
Cr	39	< 0,006	0,39	0,1 - 3,6
Fe	3230	< 0,006	7,3	5 - 68
K	7920	< 0,004		150 - 860
Mn	116	< 0,006		0,3 - 5,7
Ni	70	< 0,50		0,6 - 6,5
Pb	2150	< 0,04		3 - 70
Ti	258	3		0,05 - 14
Zn	1640	< 0,02		99 - 450

Obter uma amostra vegetal representativa de uma determinada espécie é uma tarefa complexa e exige conhecimentos bem específicos que devem levar em consideração alguns fatores: **a)** fatores intrínsecos da planta, como a natureza da espécie, estágio vegetativo, distribuição e funcionamento das raízes e volume de produção dos frutos; **b)** fatores do ambiente, como variações climáticas, suprimento de água, estado sanitário da planta, natureza e manejo do solo, etc; e **c)** interação entre os elementos minerais. O material vegetal pode ser analisado em um contexto agronômico de disponibilidade nutricional e também em um contexto ambiental para avaliar a poluição e seu monitoramento (Klockenkämper & von Bohlen, 1996).

O sucesso da análise elementar de folhas de vegetais depende, em grande parte, do procedimento de coleta do material e, principalmente, do tempo decorrido entre a coleta da amostra e sua chegada no laboratório. Recomenda-se que este tempo seja breve para que os

processos fisiológicos de respiração e decomposição e reações de hidrólise, de oxidação e redução e fotoquímicas não venham comprometer os resultados da análise. É conveniente conservar o material coletado em geladeira, quando a distância do local de coleta ao laboratório for grande, ou quando não for possível trazer o material no mesmo dia em que foi colhido. Jones *et al.* (1991) recomenda um tempo máximo de doze horas entre a coleta e o manuseio da amostra ou conservar a temperatura de 4 °C.

Quando as amostras de folhas se destinam exclusivamente às determinações de macronutrientes, a lavagem pode ser mais simples visando apenas eliminar as contaminações grosseiras do material, como excesso de pó, através da passagem e agitação da amostra em água de torneira e depois água destilada. O tempo de contato deve ser o menor possível para evitar difusão de elementos solúveis, para a água de lavagem.

Amostras de folhas que se destinam a determinação de micronutrientes devem ser lavadas cuidadosamente em água de torneira, solução diluída de detergente (0,1% v/v), água destilada até remoção completa do excesso de detergente, e finalmente água desionizada (Wallace *et al.*, 1980). Quando necessitar de uma lavagem mais drástica deve-se começar com uma solução de ácido clorídrico (HCl) 3% (v/v), executando-se depois o procedimento acima (Pavan *et al.*, 1984). A eficiência do processo de lavagem está relacionada a estrutura superficial da planta, se rugosa, lisa ou com pêlos (Quevauviller, 1995).

As contaminações de pesticidas e adubos foliares dificilmente são removidas no processo de lavagem sem o uso de ácido clorídrico. Por isso, a coleta dessas amostras deve ser orientada para evitar que estas contaminações venham a prejudicar o resultado das análises (Abreu, 1997). Amostras destinadas a determinação de elementos superficiais não devem ser lavadas.

Secagem em forno ou liofilização são comumente aplicados como métodos de secagem das amostras vegetais. Durante a secagem em forno é importante o controle da temperatura para que apenas a água absorvida seja eliminada (Raj Mittal *et al.*, 1993). Alguns materiais vegetais, *e.g.* repolho, sofrem decomposição em temperatura maior que 85 °C, sendo que os materiais biológicos nunca devem ser secos em temperatura superior a 100 °C. Deve-se ainda destruir as enzimas responsáveis pela decomposição da amostra (Quevauviller, 1995). Após a secagem o material necessita ser moído, devendo apresentar-se

homogêneo, e devido a forma cilíndrica final obtida fica difícil determinar a distribuição granulométrica (Garivait *et al.*, 1997).

A estocagem deve ser feita preferencialmente em frascos de plástico ou vidro bem vedados. A amostra seca pode ser armazenada à temperatura ambiente ou à 4 °C, por muito tempo sem representar variações químicas (Houba *et al.*, 1995) e segundo Quevauviller (1995) estas condições foram adequadas à análise de elementos em baixa concentração.

Métodos de digestão são usados para destruição da matriz orgânica. Digestão por via seca ou calcinação consiste em aquecimento do material em mufla com temperatura entre 400 e 500 °C. Digestão em baixa temperatura é uma técnica onde o material é oxidado em um fluxo de oxigênio ativo (ou nascente) em temperatura até 120 °C. Digestão úmida, com mistura de ácidos oxidantes, oferece baixa perda de elementos da amostra, é rápida e eficiente na destruição da matriz orgânica. Quando é realizada em recipientes fechados previne a perda de elementos voláteis como Hg, As, Se, Br e I. Recentemente o uso de recipientes fechados tem aumentado devido a introdução de fornos de aquecimento de microondas em laboratórios (Holynska, 1993). Recomenda-se a preparação de replicatas em todas as etapas de preparação de amostra para detectar possíveis contaminações e também permitir o cálculo estatístico do erro envolvido. (Boman *et al.*, 1996).

## **4 Material e Método**

### **4.1 Equipamentos**

#### **4.1.1 Espectrômetro de raios X com excitação por tubo**

O espectrômetro de raios X utilizado é baseado em um tubo de raios X com ânodo de Mo (figura 4.1) com conjunto de filtros de Mn, Ni, V, Zr e Fe modelo PW2215/20 (Philips) ligado a um gerador de alta tensão modelo PW 1830/25 e um detector semicondutor de Si(Li) modelo SL 30165 (Canberra) com janela de berílio de 25,4  $\mu\text{m}$  de espessura, com uma camada de ouro de 20 nm, diâmetro sensível de 6 mm e uma camada morta de 0,1 mm, acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora de pulsos multicanal modelo S100 (Canberra), inserida dentro de um microcomputador da linha IBM PC (Simabuco, 1993). A geometria para a fluorescência de raios X com excitação por tubo (ED-XRF-T) foi de 45° para excitação/detecção e pode ser vista na figura 4.2.

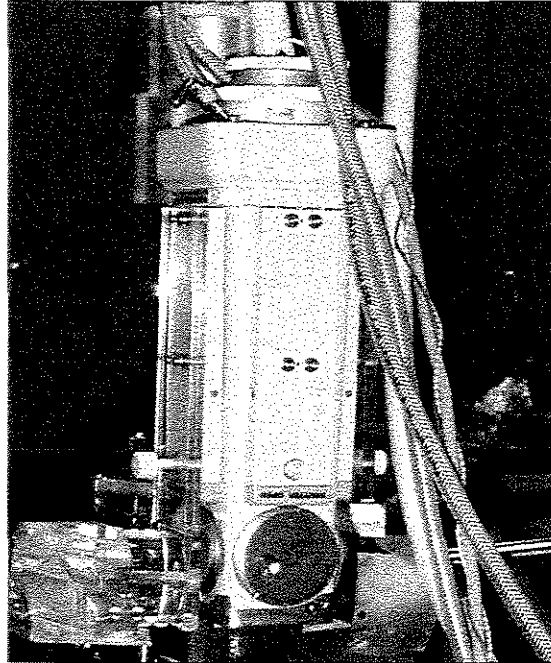


Figura 4.1 - Tubo de raios X com ânodo de Mo usado para as medidas por fluorescência de raios X convencional.

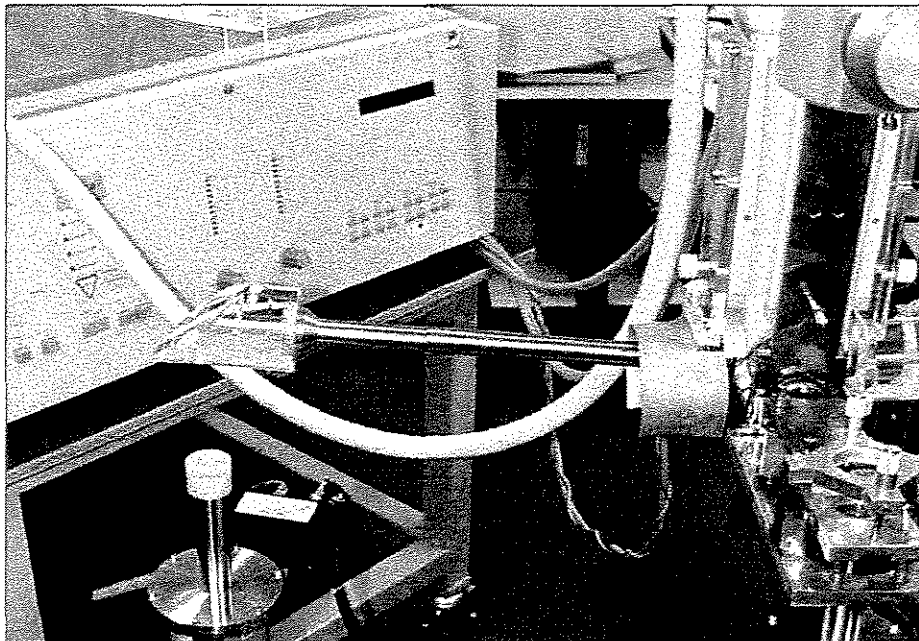


Figura 4.2 - Arranjo experimental da fluorescência de raios X dispersiva em energia com excitação por tubo de raios X e geometria  $45^\circ$ .

#### 4.1.2 Espectrômetro de raios X com excitação por Radiação Síncrotron

A Fonte de Luz Síncrotron (ou acelerador circular de elétrons) possui um diâmetro de 30 metros sendo a energia final dos elétrons de 1,37 GeV, produzindo radiação eletromagnética abrangendo desde o infravermelho até os raios X.

A estação experimental de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (figura 4.3) possui um detector semicondutor de Ge hiperpuro modelo 7905-WR/S (Canberra), com janela de berílio de 25  $\mu\text{m}$  de espessura, acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora de pulsos multicanal AccuSpec B (Canberra), inserida dentro de um microcomputador da linha IBM PC. No caso da TXRF com Radiação Síncrotron (TXRF-SY) foi utilizado um ângulo abaixo do crítico para que ocorresse a reflexão total dos raios X incidentes sendo o detector posicionado a 90° em relação ao feixe. Para a fluorescência de raios X convencional com Luz Síncrotron (EDXRF-SY) a geometria para excitação/deteção dos raios X foi também de 45°.



Figura 4.3 - Vista geral da Linha de Fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas- SP.

## 4.2 Plano de amostragem

Para o acompanhamento das variáveis climáticas e espaciais foram amostrados pontos sujeitos à diferentes níveis de poluição atmosférica causada por veículos automotores, sendo as amostragens repetidas ao longo do ano. As características dos locais de amostragens quanto ao fluxo de veículos automotores e quanto ao índice pluviométrico podem ser visualizadas na tabela 4.1 e 4.2, respectivamente.

Tabela 4.1 - Fluxo de veículos automotores nos locais de amostragem

Local	Vegetal Coletado	Veículos por hora <sup>(a)</sup>	Logradouro
Centro	azaléia	2199	Av. Francisco Glicério, 300
Jardim Aurélia	azaléia/espírradeira	1816	Av. John Boyd Dunlop, 500
Taquaral	azaléia/espírradeira	1044	Av. Heitor Penteado, 2000
São Bernardo	espírradeira	295	Rua Alves do Banho, 700
UNICAMP	azaléia	<200	Próximo ao Ciclo Básico
Shangrilá	azaléia/espírradeira	<100	Condomínio Fechado

<sup>(a)</sup> Correspondente ao fluxo máximo horário obtido no intervalo das 07:00 às 09:00 horas ou das 17:00 às 19:00 horas, sendo ainda considerados valores unitários para motocicletas e automóveis de passeio e valores duplos para caminhões e ônibus.

Tabela 4.2 - Índices pluviométricos nas datas de amostragem

Data	Precipitação (mm) nos dois dias anteriores	Precipitação (mm) nos cinco dias anteriores	Precipitação (mm) nos dez dias anteriores
30/abril/98	2,5	22,3	22,3
30/junho/98	0,0	5,9	18,8
13/outubro/98	6,2	80,8	106,2
02/dezembro/98	0,0	4,4	10,8
25/janeiro/99	0,9	0,9	119,0



Para a coleta das amostras vegetais foi adotado o método de amostragem atualmente em uso na Seção de Química Analítica do Instituto Agronômico de Campinas, sendo coletadas as folhas superiores, recentemente maduras, com aparência adulta semelhante as demais. Isto porque tais folhas são a sede de metabolismos e refletem as mudanças do estado nutricional da planta (Trani *et al.*, 1983).

A espirradeira foi escolhida por ter sido relatada por Marques *et al.* (1993) como uma boa indicadora da poluição atmosférica, não sendo entretanto avaliado a influência climática durante o monitoramento e a azaléia por ser comum em parques e jardins na cidade de Campinas.

### 4.3 Tratamento prévio das amostras

O método de tratamento prévio adotado foi também o usado pela Seção de Química Analítica do Instituto Agronômico de Campinas, o qual é descrito a seguir.

Cada amostra foi inicialmente dividida em duas porções, sendo uma acondicionada em saco de papel e a outra lavada cuidadosamente com uma solução diluída de detergente (0,1 % v/v) com o auxílio de pincel de cerdas macias e posteriormente com água destilada até remoção completa do detergente e finalmente com água desionizada. O procedimento de lavagem descrito apresenta bons resultados para a remoção de material particulado depositado nas folhas vegetais, o que foi o objetivo deste trabalho, sendo entretanto ineficiente para a remoção de pesticidas e adubos foliares, sendo indicado nestes casos uma lavagem inicial com solução ácida (HCl 3% v/v). A amostra lavada teve o excesso de água eliminado por escoamento sendo também acondicionada em saco de papel.

As amostras lavada e não lavadas foram acondicionadas em sacos de papel e colocadas para secar em estufa com circulação forçada de ar (Soc. Fabbe Ltda, modelo 170) à temperatura de 65 à 70 °C por 48 horas até a obtenção de peso constante.

O material vegetal seco foi moído em moinho tipo faca (Marconi, modelo MA 2340-série 94) e acondicionado em frascos plásticos, sendo que a granulometria final obtida

não foi determinada, devido ao formato cilíndrico das partículas, mas apresentou-se bastante homogêneo.

#### 4.4 Digestão das amostras

Para a digestão das amostras foi usado o método de digestão nítrico-perclórica realizada na Seção de Química Analítica do Instituto Agrônomo de Campinas. A digestão nítrico perclórica, além de todos os cuidados usualmente necessários no manuseio de ácidos concentrados, apresenta risco de explosão devido a alta reatividade do ácido perclórico concentrado com substâncias orgânicas, e apresenta baixa eficiência para materiais metálicos ou geológicos.

Foi transferida uma massa de 200 mg da amostra para um tubo de vidro micro-Kjeldahl, a seguir foi adicionado 3,00 ml de uma mistura ácido nítrico P.A. (Synth) e ácido perclórico 70% P.A. (Mallinckrodt) em uma proporção de 2/1 (v/v), respectivamente. Foi aguardado um intervalo de pelo menos 20 minutos para ocorrer uma pré digestão da amostra em temperatura ambiente com os tubos já no bloco digestor micro-Kjedahl (Marconi). A temperatura do bloco digestor foi gradativamente elevada até 160 °C, permanecendo nesta temperatura por aproximadamente 40 minutos, até o volume ser reduzido à metade. Logo em seguida a temperatura foi elevada lentamente à 210 °C, onde permaneceu por aproximadamente 20 minutos, até quase a secagem do líquido do tubo. Caso fosse empregada uma massa maior do que 200 mg seria necessária uma pré-digestão da amostra, com ácido nítrico concentrado e leve aquecimento durante alguns minutos, com o objetivo de decompor parte da matriz orgânica, evitando assim o risco de explosão devido a adição direta de ácido perclórico concentrado. Após o esfriamento do tubo poderia ser adicionada a mistura ácida nítrico-perclórica descrita acima, sendo o restante do procedimento seguido normalmente .

Para cada série de digestão foram preparadas amostras em brancos, que correspondem a amostras onde não ocorreu a adição de material vegetal, seguindo-se entretanto todas as outras etapas. Tais amostras são indispensáveis para o acompanhamento

analítico quanto a contaminação causada pelo próprio ambiente de trabalho e também pelos materiais empregados.

#### **4.4.1 Análise por Fluorescência de raios X dispersiva em energia (ED-XRF)**

Para a análise por ED-XRF, que inclui ainda uma etapa de pré-concentração as amostras digeridas foram transferidas para frascos plásticos, sendo o volume completado com água desmineralizada a 100 ml.

#### **4.4.2 Análise por Fluorescência de raios X por Reflexão Total (TXRF)**

Para a análise por TXRF as amostras, depois de digeridas, tiveram seu volume completado para 10 ml com água desmineralizada, sendo então homogeneizadas e transferidas para frascos plásticos.

O volume final completado não foi inferior ao descrito devido a baixa solubilidade de alguns sais formados após o resfriamento do tubo micro-Kjedahl.

### **4.5 Preparo da porção analítica**

#### **4.5.1 Análise por Fluorescência de raios X dispersiva em energia (ED-XRF)**

As soluções destinadas a análise por EDXRF sofreram uma etapa de pré-concentração dos elementos de interesse. O método de pré-concentração escolhido foi o que utiliza o agente quelante Ditiocarbamato de Pirrolidina de Amônio (APDC) para a formação de quelatos metálicos insolúveis, apresentando recuperação de aproximadamente 96% para os elementos estudados neste trabalho, quando utilizado o procedimento descrito a seguir.

Foi transferido quantitativamente a solução resultante da etapa de digestão para um balão de vidro de fundo chato de capacidade de 100 ml, ajustou-se o pH 3,0 com uso de uma solução de Hidróxido de Amônia -  $\text{NH}_4\text{OH}$  - P.A. (Nuclear). A seguir foram adicionados 2,0 ml de uma solução aquosa de Ditiocarbamato de Pirrolidina de Amônio (APDC) P.A. (Nuclear) 1% (m/v) preparada diariamente. A mistura foi agitada com uso de

agitadores magnéticos por 20 minutos sendo posteriormente filtrada em filtros de membrana de celulose de 2,5 mm de diâmetro e 45  $\mu\text{m}$  de porosidade (Millipore).

O filtro com o material depositado foi armazenado em placa de Petri (Millipore) de 45 mm de diâmetro e colocado no dessecador para secagem sob vácuo a temperatura ambiente, onde foi mantida até a leitura instrumental.

#### **4.5.2 Análise por Reflexão Total (TXRF)**

Foi extraída uma alíquota de 500  $\mu\text{l}$  da solução resultante da etapa de digestão a qual adicionou-se uma alíquota de 5  $\mu\text{l}$  de uma solução padrão de gálio (Ga) de 1025 ppm (Aldrich) usado como padrão interno. Após a homogeneização foi pipetada uma alíquota de 10  $\mu\text{l}$  em um suporte de lucite de 25 mm de diâmetro e 3,0 mm de espessura.

O suporte com o material depositado foi armazenado em placa de Petri (Millipore) de 45 mm de diâmetro e levada ao dessecador para secagem sob vácuo a temperatura ambiente, sendo mantida nestas condições até a leitura instrumental.

### **4.6 Condições analíticas instrumentais**

#### **4.6.1 Espectrômetro de raios X com excitação por tubo**

O tubo de raios X com ânodo de Mo foi operado com uma voltagem de 20 kV e corrente de 25 mA, utilizando-se um filtro de Zr na saída do feixe do tubo.

Foram medidos os padrões elementares finos fornecidas pela MicroMatter (Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e Pb) com um tempo de detecção variando de 100 a 500 s, conforme mostra a tabela 4.3, sendo o padrão branco, também fornecido pelo mesmo fabricante, medido por 1000 s e as amostras de azaléia por 600 s, sendo que as amostras de espirradeira não foram analisadas por esta técnica analítica.

Tabela 4.3 - Padrões elementares comercializados pela MicroMatter

Elemento		Densidade superficial ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Tempo de medida (s)
Z	Símbolo		
20	Ca	30,9	500
21	Sc	21,87	500
22	Ti	43,3	200
25	Mn	44,7	100
26	Fe	49,4	100
29	Cu	42,3	100
30	Zn	15,4	100
82	Pb	48,3	100

#### 4.6.2 Espectrômetro de raios X com excitação por Radiação Síncrotron

As medidas com radiação síncrotron foram realizadas com um feixe polienergético (branco), com energia máxima de aproximadamente 22 keV, e um absorvedor de Alumínio (Al) de 0,5 mm de espessura na saída do feixe. Foram utilizadas duas diferentes configurações para a medida das amostras e padrões, uma das configurações foi a fluorescência de raios X convencional (EDXRF-SY) e a outra sua variante, a reflexão total (TXRF-SY) como mostra a figura 4.4.

##### a) Reflexão total com Radiação Síncrotron (TXRF-SY)

Para esta geometria foi utilizado um colimador de 4,0 mm de diâmetro na entrada da janela do detector para se evitar um tempo morto muito elevado ou mesmo a saturação do detector devido as altas taxas de contagem.

Os padrões preparados pela diluição em água Milli-Q, com 18 M $\Omega$  de resistividade (Millipore, modelo Academic) do padrão multielementar 41399-2, lote 03212HQ (Sigma-Aldrich), com adição de Gálio (Ga) como padrão interno, apresentados na tabela 4.4 foram medidos por um tempo de 200 s. As amostras de espirradeira foram medidas por 500 s, e as de azaléia não foram medidas por esta técnica.

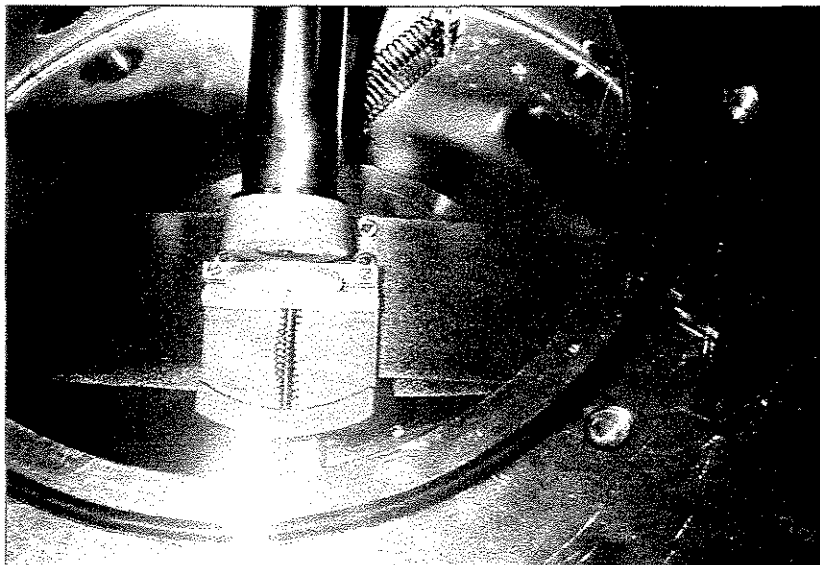


Figura 4.4 - Vista superior da geometria de excitação/detecção por Reflexão Total com Radiação Síncrotron com a placa de lucite

#### **b) Fluorescência de raios X convencional com Radiação Síncrotron (EDXRF-SY)**

Nesta geometria foi utilizado um colimador de 3,0 mm de diâmetro na entrada da janela do detector, sendo os padrões elementares finos da MicroMatter (Ti, Mn, Cu, Zn, Pb e o branco) já descritos anteriormente, medidos por um tempo de 200 s, enquanto que as amostras de azaléia foram medidas por 300 s e as de espirradeira por 500 s.

### **4.7 Tratamento dos espectros de raios X**

Para a identificação das linhas espectrais características de cada elemento e determinação das intensidades fluorescentes utilizou-se o módulo AXIL (*Analysis of X-ray spectra by Iterative Least-squares fitting*) do pacote computacional QXAS (*Quantitative X-ray Analysis System*), distribuído gratuitamente pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). O módulo AXIL e o pacote QXAS estão amplamente relatados na literatura e possuem um manual com todos os algoritmos numéricos empregados nos diversos módulos destes. (Bernasconi & Tajani, 1996).

Tabela 4.4 - Padrões usados na calibração do sistema de Reflexão Total com Radiação Síncrotron (TXRF-SY)

Elemento		Concentração em µg/mL (ppm)				
Z	Nome	2L	3L	4L	5L	6L
23	V	0,971	1,905	2,804	3,670	4,504
24	Cr	0,388	0,762	1,121	1,468	1,802
25	Mn	0,971	1,905	2,804	3,670	4,504
26	Fe	1,942	3,809	5,607	7,340	9,009
27	Co	0,971	1,905	2,804	3,670	4,504
28	Ni	0,971	1,905	2,804	3,670	4,504
29	Cu	0,485	0,952	1,402	1,835	2,252
30	Zn	0,971	1,905	2,804	3,670	4,504
31	Ga	9,951	9,762	9,579	9,404	9,234
33	As	3,883	7,619	11,215	14,679	18,018
34	Se	3,883	7,619	11,215	14,679	18,018
56	Ba	3,883	7,619	11,215	14,679	18,018
81	Tl	3,883	7,619	11,215	14,679	18,018
82	Pb	3,883	7,619	11,215	14,679	18,018

Inicialmente o sistema foi calibrado para uma correta concordância entre os picos espectrais e suas correspondentes energias, em KeV, que permitiu a identificação de todos os elementos detectados nas amostras. Foi realizado então um ajuste para determinação da linha de ruído de fundo (ou "*background*") e integração de todos os picos para a determinação da taxa de contagem pelo método polinomial linear (equação 4.1). Este método de ajuste é o mais empregado devido a rapidez de processamento, precisão e exatidão (Vekemans *et al.*, 1994). Um dos critérios usados para indicar a qualidade do ajuste do espectro de raios X é o valor residual, definido pela equação 4.2, que deve estar compreendido entre -3 e +3.

$$Y_{background}(i) = \sum_{l=0}^L \alpha_l \cdot P_l(i) \quad 4.1$$

Onde:  $Y_{background}$  = taxa de contagem do "background"

$L$  = ordem do modelo polinomial

$\alpha_l$  = coeficiente em função de características do pico

$P_{l(i)}$  = valores dos polinômios ortogonais

$$Res = \frac{Y_{modelo} - Y_{background}}{\sigma} \quad 4.2$$

Onde: Res = valor residual do ajuste de regressão

$Y_{modelo}$  = taxa de contagem estimada pelo modelo

$Y_{background}$  = taxa de contagem do "background"

$\sigma$  = desvio padrão

#### 4.8 Quantificação elementar das amostras

Quando um feixe de radiação eletromagnética atravessa um meio (ar ou vácuo) e atinge uma superfície plana de um dado material, podem ocorrer a absorção (energia do feixe é transformada em outro tipo energético, e.g. calor), a refração (o feixe adentra pelo material, podendo sofrer desvio em sua trajetória), a reflexão (o feixe é refletido pela superfície do material, em um ângulo de emergência igual ao de incidência) ou ainda a difração (o feixe incidente atravessa o material, emergindo em diferentes direções). A ocorrência de um ou outro processo dependerá da energia da radiação incidente, da densidade eletrônica do material atingido e do ângulo de incidência da radiação.

Nas análises realizadas por Fluorescência de Raios X Dispersiva em Energia os fenômenos mais importantes que ocorrem (absorção, refração e reflexão) estão relacionados com o arranjo geométrico do sistema e as condições analíticas, além da própria amostra, e encontram-se mais detalhados a seguir.



#### 4.8.1 Análise por fluorescência de raios X dispersiva em energia (ED-XRF)

A fluorescência de raios X dispersiva em energia convencional utiliza para a excitação da amostra e para detecção dos raios X característicos ângulos compreendidos em  $30^\circ$  e  $60^\circ$  (figura 4.5). Nesta situação ocorrem a absorção e a refração do feixe de raios X incidente. Parte da energia incidente pode ainda ser espalhada pelos efeitos Rayleigh, com energia igual a energia de incidência e por isso conhecido como espalhamento elástico, ou Compton, com energia abaixo da energia de incidência, conhecido também como espalhamento inelástico. A absorção e os efeitos Rayleigh e Compton podem ser agrupados, compondo o chamado efeito matriz, contribuindo no aumento do espectro "continuum" sob os picos característicos.

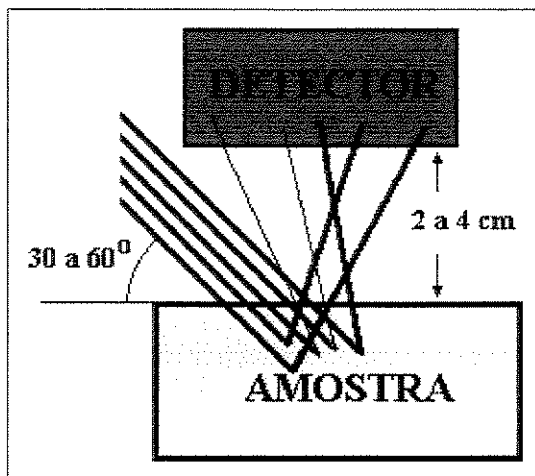


Figura 4.5 - Modelo de geometria de excitação/detecção usualmente utilizada em EDXRF

As amostras preparadas para ED-XRF segundo o procedimento descrito podem ser consideradas finas, isto é, neste tipo de amostra não ocorre interferências devido ao efeito matriz e para a quantificação elementar das mesmas foi utilizado o método quantitativo da sensibilidade elementar, que consiste em determinar a sensibilidade das linhas características para alguns elementos a partir de padrões de composição conhecida. A partir destes padrões levantou-se uma curva da sensibilidade ( $S_i$ ) em função do número atômico ( $Z$ ) para a faixa de energia de interesse.

Quando existem mais de três padrões elementares para as linhas espectrais K ou L podem ser interpolados e/ou extrapolados valores de sensibilidade para elementos presentes na amostra a ser analisada mas não representados pelos padrões, sendo esta característica

uma das grandes vantagens das técnicas de fluorescência de raios X.

Existe um módulo para análise quantitativa simples por sensibilidade elementar no *software* QXAS onde a calibração, para determinar-se as sensibilidades elementares, é realizada com o uso dos resultados dos ajustes dos espectros dos padrões, de acordo com a equação 4.3.

$$S_i = \frac{N_i}{I \cdot c_i \cdot t} \quad 4.3$$

Onde:  $S_i$  = sensibilidade para o elemento  $i$  ( $\text{cps} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mA}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ )

$N_i$  = taxa de contagem dos raios X da linha característica do elemento  $i$  (contagens)

$I$  = intensidade da corrente do espectro de excitação (mA)

$c_i$  = densidade superficial do elemento  $i$  ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

$t$  = tempo de medida (s)

A interpolação e/ou extrapolação do valor da sensibilidade para elementos que não estejam disponíveis como padrão pode ser feita para qualquer elemento de número atômico ( $Z$ ) através da equação 4.4:

$$\frac{S(Z)}{\mu_m(Z)} = a_0 + a_1 \cdot Z + a_2 \cdot Z^2 + \dots \quad 4.4$$

Onde:  $S(Z)$  = sensibilidade para o elemento de número atômico  $Z$

$\mu_m(Z)$  = coeficiente de atenuação de massa para o elemento de número atômico  $Z$

$a_i$  = parâmetros em função da ordem de regressão

Finalmente podem ser estimadas as concentrações elementares na amostra desconhecida a partir das sensibilidades calculadas e o resultado final pode ser expresso em % de massa ou densidade superficial ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ).

### 4.8.2 Análise por Reflexão Total (TXRF)

O fenômeno da reflexão total foi descoberto em 1930 pelo pesquisador Compton, sendo utilizada pioneiramente em fluorescência de raios X no ano de 1971 (Yoneda e Horiuchi, 1971). O princípio físico foi definido claramente quatro anos depois (Aiginger e Wobrauschek, 1974), e o primeiro instrumento compacto desenvolvido entre 1978 e 1982 (Knoth e Schwenke, 1978, 1980; Schwenke e Knoth, 1982).

A reflexão total é baseada no fato de que há um ângulo, denominado ângulo crítico ( $\phi_{crit}$ ) (Aiginger, 1991; Prange e Schwenke, 1992), no qual a radiação não é refratada e tampouco refletida, permanecendo no plano da interface. Este ângulo crítico (em minutos) pode ser calculado pela equação 4.5.

$$\phi_{crit} = \frac{99,1}{E} \left( \frac{\rho Z}{A} \right)^{1/2} \quad 4.5$$

Onde:  $\phi_{crit}$  = ângulo crítico (minutos)

E = energia da radiação incidente (KeV)

$\rho$  = densidade do material ( $g \cdot cm^{-3}$ ),

Z = número de elétrons do elemento (ou molécula) considerado

A = massa atômica ou molecular do material ( $g \cdot mol^{-1}$ )

Desse modo, se um feixe de radiação policromático, contendo radiações desde zero até um valor máximo,  $E_{max}$ , incidir sobre um material com um ângulo crítico ( $\phi_{crit}$ ) para determinada energia, os raios de energia  $E_{crit}$  terá o sentido da interface, enquanto que as radiações de energia entre zero até este valor crítico sofrerão reflexão, e as de energia entre o valor crítico e o valor máximo sofrerão a refração.

Esta variante da fluorescência de raios X por dispersão de energia, foi denominada de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF, "*total reflexion X-ray fluorescence*") e vem sendo bastante desenvolvida nos últimos anos, principalmente na análise de elementos traços (na faixa de nanogramas ou ppb) em amostras líquidas da ordem de microlitros, em pesquisas ligadas ao Monitoramento Ambiental, Oceanografia, Biologia, Medicina, Mineralogia, etc (figura 4.6). Os limites de detecção para a técnica de TXRF são

bem superiores aos da fluorescência dispersiva em energia convencional, devido, principalmente, a três fatores: a) baixa intensidade do "continuum" sob os picos característicos devido a ausência de efeitos de absorção e espalhamento; b) fluxo da radiação primária disponível para a excitação da amostra é mais efetivo, pois percorre toda a amostra; e c) possibilidade de posicionar o detector bem próximo da amostra, aumentando a possibilidade de detecção dos raios X característicos.

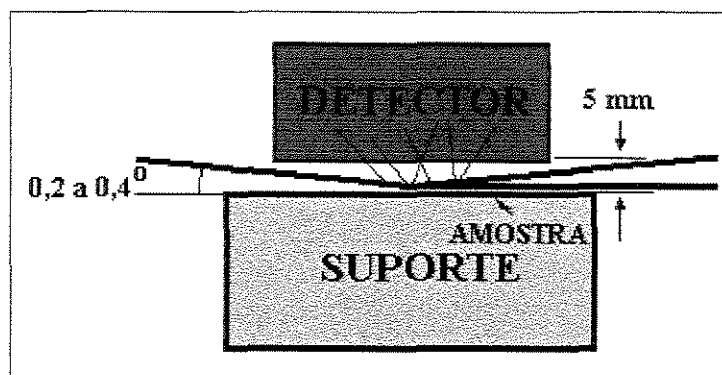


Figura 4.6 - Esquema de geometria de excitação/detecção comumente utilizada em TXRF

Na análise por TXRF a deposição da amostra no suporte e posterior secagem a vácuo não garante a uniformidade da mesma e além disto durante a excitação não se pode garantir qual porção da amostra está sendo efetivamente excitada e devido a estes fatos torna-se então necessário a adição de um padrão interno, que não interfira nas linhas características dos elementos presentes na amostra. Na TXRF não ocorre o efeito matriz porque são usados volumes muito pequenos de amostra (1-50  $\mu\text{l}$ ) e para a calibração do sistema são usados padrões multielementares com concentrações variadas adicionadas de um padrão interno com concentração constante, o qual deve também ser adicionado às amostras desconhecidas, na mesma concentração.

Com a contagem relativa para cada elemento é traçado um gráfico que geralmente apresenta-se como uma função linear passando pela origem os eixos. Deste gráfico é extraído o coeficiente angular, sendo então o processo novamente repetido para cada elemento contido no padrão. Com os valores de coeficientes angulares é traçado um novo gráfico em função do número atômico, sendo realizada uma nova regressão que permite

obter os valores para elementos não presentes nos padrões, desde que existam pelo menos três valores para cada linha espectral característica (K ou L).

Existe um módulo para análise quantitativa de regressão da contagem relativa elementar *versus* concentração, no QXAS, onde a calibração é realizada através de uma regressão da contagem relativa (intensidade do elemento *i* dividida pela intensidade do padrão interno e multiplicada pela concentração do padrão interno) *versus* concentração.

O sistema determina então a sensibilidade relativa e traça um gráfico desta variável *versus* a concentração para cada um dos elementos contidos no padrão, sendo extraído o coeficiente angular para cada um dos elementos.

A interpolação e/ou extrapolação do valor da sensibilidade relativa para elementos que não estejam disponíveis no padrão pode ser feita conhecendo-se o número atômico (*Z*) do elemento e empregando-se a equação 4.6:

$$S_{\text{relativa}}(Z) = a_0 + a_1 \cdot Z + a_2 \cdot Z^2 + \dots \quad 4.6$$

Onde:  $S_{\text{relativa}}(Z)$  = sensibilidade relativa para o elemento de número atômico *Z*

$a_i$  = parâmetros em função da ordem de regressão

Finalmente podem ser estimadas as concentrações elementares na amostra desconhecida, em  $\mu\text{g/g}$  (ppm), a partir das sensibilidades relativas calculadas.

#### 4.9. Limites mínimos de detecção

O limite mínimo de detecção é a menor quantidade ou concentração detectada derivada do menor valor de leitura observado com um nível confiável de segurança em função do procedimento analítico, podendo ser avaliado de uma maneira geral pelas equações 4.7 e 4.8.

$$X_L = X_{bl} - k \cdot S_{bl} \quad 4.7$$

$$c_L = \frac{(X_L - \bar{X}_{bl})}{S} \quad 4.8$$

Onde:

$X_L$  = menor medida significativa

$X_{bl}$  = medida dos valores em branco

$k$  = constante em função da confiabilidade (3 representa 90% de confiança)

$S_{bl}$  = desvio padrão em branco

$S$  = sensibilidade analítica

Em qualquer espectro obtido pelas técnicas de fluorescência de raios X pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõem a amostra, que se origina de interações das radiações espalhadas pela amostra com o detector (*background*). Assim, em cada pico no espectro de raios X há uma área devida em parte à intensidade de raios X característicos do elemento  $i$  e uma parte devido ao *background*. O limite mínimo de detecção (LMD) para cada elemento  $i$  está diretamente relacionada com a intensidade do *background* sob o pico desse elemento de acordo com a equação 4.9.

$$\text{LMD}_i = \frac{k}{S_i} \cdot \sqrt{I_{bg_i}} \quad 4.9$$

Onde:

$\text{LMD}_i$  = Limite mínimo de detecção (em função da unidade de  $S_i$ )

$k$  = constante em função da confiabilidade (3 representa 90% de confiança)

$S_i$  = sensibilidade elementar

$I_{bg_i}$  = intensidade do "*background*" sob o pico (contagens por unidade de tempo)

O valor de limite mínimo de detecção pode ser usado como um parâmetro comparativo entre diferentes técnicas analíticas, devendo ser padronizado para um determinado tempo analítico.

#### **4.10 Análise dos resultados**

Os resultados analíticos obtidos pela técnicas apresentadas foram avaliados estatisticamente, integrados e interpretados. Comparando-se os resultados analíticos elementares entre diferentes locais amostrados na mesma data avaliou-se a influência espacial na distribuição dos poluentes atmosféricos urbanos. Quando comparou-se a concentração elementar para diferentes datas de amostragem para um mesmo local avaliou-se a influência climática na distribuição dos poluentes estudados.

As amostras de azaléia e de espirradeira foram assim avaliadas quanto ao potencial para serem utilizadas como bioindicadoras e para o biomonitoramento ambiental atmosférico na cidade de Campinas.

## 5 Resultados e discussões

As amostras coletadas nos locais e datas descritos anteriormente foram identificadas conforme modelo apresentado na figura 5.1.

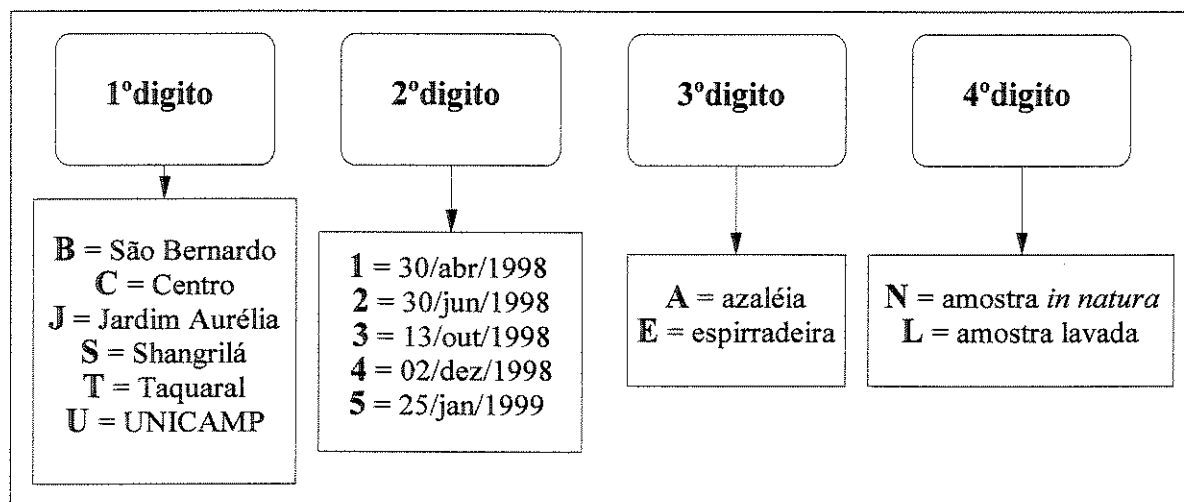


Figura 5.1 - Modelo de nomenclatura adotado para as amostras de azaléia e espirradeira coletadas no São Bernardo, Centro, Jardim Aurélia, Shangrilá, Taquaral e UNICAMP, nas datas 30 de abril, 30 de junho, 13 de outubro e 2 de dezembro de 1998 e 25 de janeiro de 1999.



## 5.1 Quantificação por ED-XRF

O procedimento para obtenção da curva analítica de sensibilidade elementar não difere quanto a forma de excitação da amostra, se por tubo de raios X, radiação síncrotron ou fontes radioisotópicas, pois considera a corrente de excitação da amostra, que no caso da excitação por Radiação Síncrotron (e também por fontes radioisotópicas) é variável.

Inicialmente ajustou-se todos os espectros dos padrões usando como método o ajuste polinomial linear de ordem 9. Os espectros obtidos dos padrões de Fe, Pb e do branco com excitação por tubo de raios X podem ser observados na figura 5.2. A partir do ajuste dos espectros dos padrões finos de composição conhecida, calculou-se a sensibilidade elementar e a curva obtida em função do número atômico, para excitação com tubo de raios X, pode ser observada na figura 5.3, assim como sua respectiva equação de regressão. Em seguida aplicou-se estes valores para os espectros ajustados das amostras de azaléia, obtendo-se finalmente os valores de concentração em  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Alguns espectros de amostras reais analisadas por ED-XRF e excitação com tubo, podem ser observados na figura 5.4.

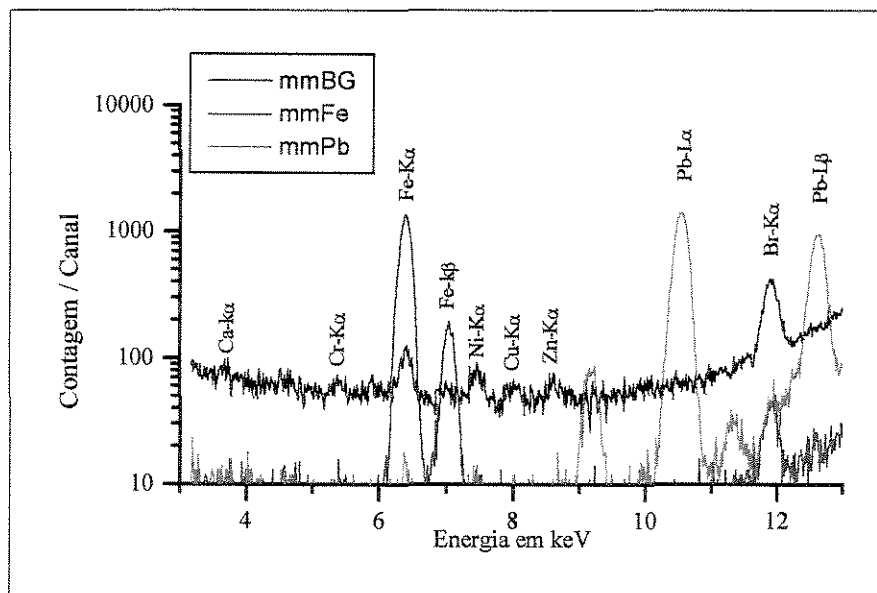


Figura 5.2 - Espectros obtidos para os padrões finos (MicroMatter) de Fe, Pb e Branco, com um tempo de medida de 100 segundos para Fe e Pb, e 1000 segundos para o Branco, por ED-XRF e excitação por tubo de raios X.

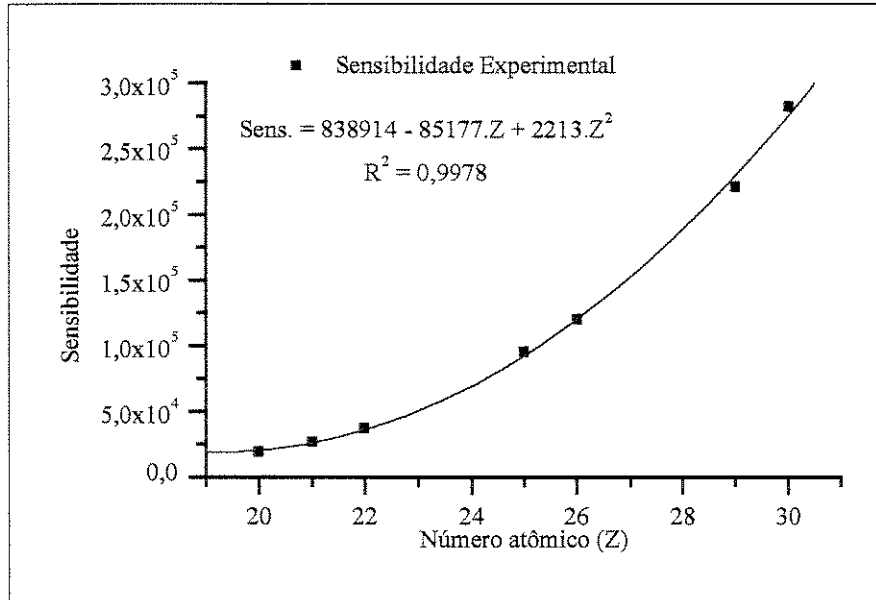


Figura 5.3 - Curva analítica de sensibilidade elementar em função do número atômico obtida para ED-XRF e excitação por tubo de raios X.

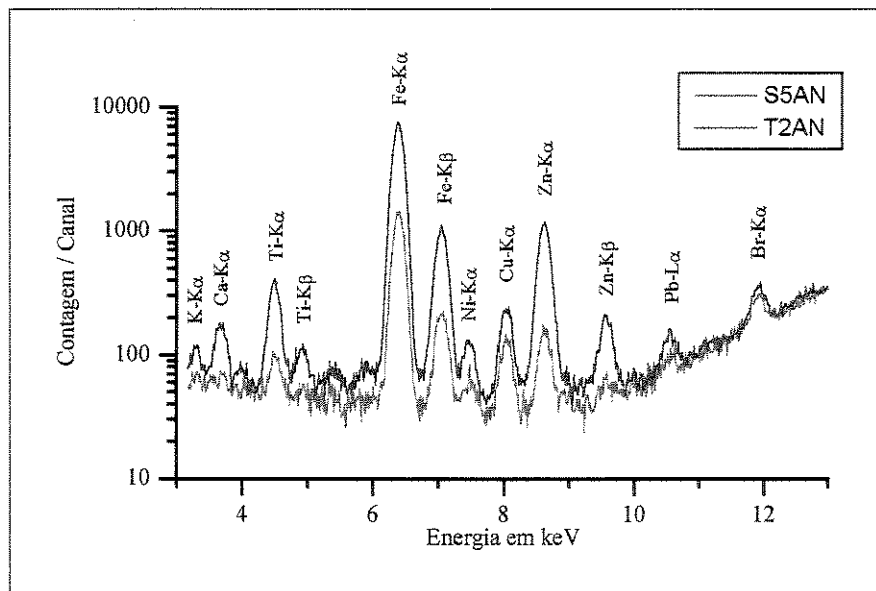


Figura 5.4 - Espectros das amostras de folhas não lavadas de azaléia coletadas no ponto de amostragem Sangrilá em 25/janeiro/99 (S5AN) e no Taquaral em 30/junho/98 (T2NA) por ED-XRF com excitação por tubo de raios X.

Já a figura 5.5 mostra a curva de sensibilidade elementar em função do número atômico obtida para a análise por ED-XRF mas com excitação por Radiação Síncrotron. As curvas do limite mínimo de detecção em função do número atômico para as análises por fluorescência de raios X convencional com excitação por tubo e Radiação Síncrotron estão apresentadas nas figuras 5.6 e 5.7, respectivamente.

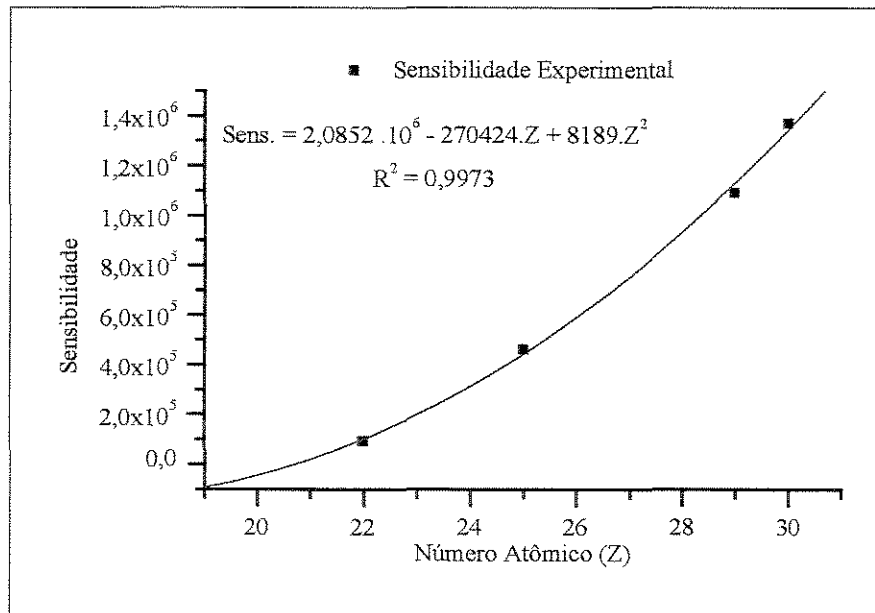


Figura 5.5 - Curva analítica de sensibilidade elementar em função do número atômico obtida para ED-XRF e excitação com Radiação Síncrotron.

## 5.2 Quantificação por TXRF

Inicialmente ajustou-se todos os espectros dos padrões multielementares, podendo ser observado na figura 5.8 os espectros dos padrões 3L e 6L. A seguir calculou-se a relação entre a contagem do elemento e a contagem do padrão interno (Ga) para cada um dos elementos contidos nos padrões. As curvas obtidas para os elementos V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ba, Tl e Pb podem ser observadas na figura 5.9, enquanto que na tabela 5.1 são apresentados os coeficientes angulares, lineares e de correlação para cada uma das curvas.

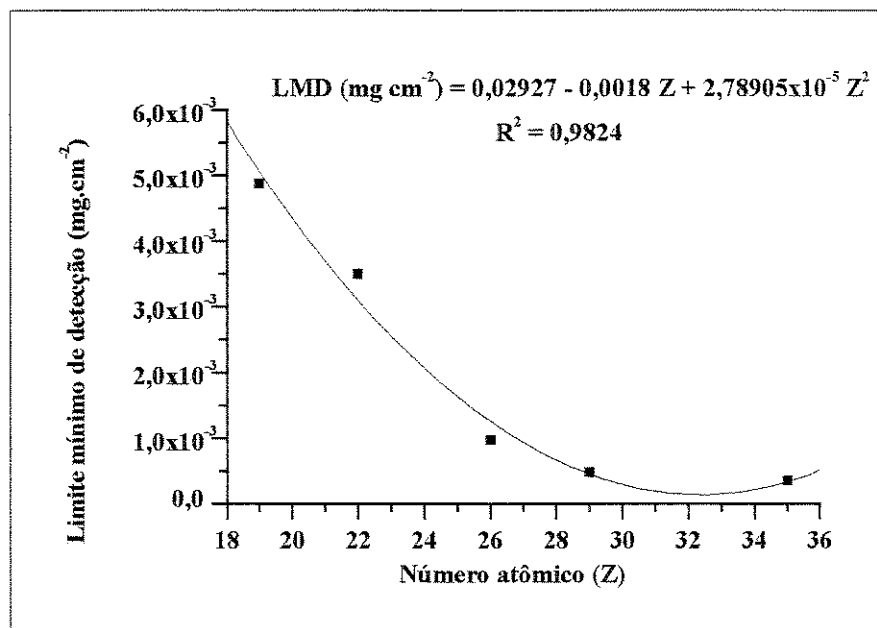


Figura 5.6 - Limites mínimos de detecção ( $\text{mg.cm}^{-2}$ ) em função do número atômico (Z) para análise por fluorescência de raios X convencional com excitação por tubo.

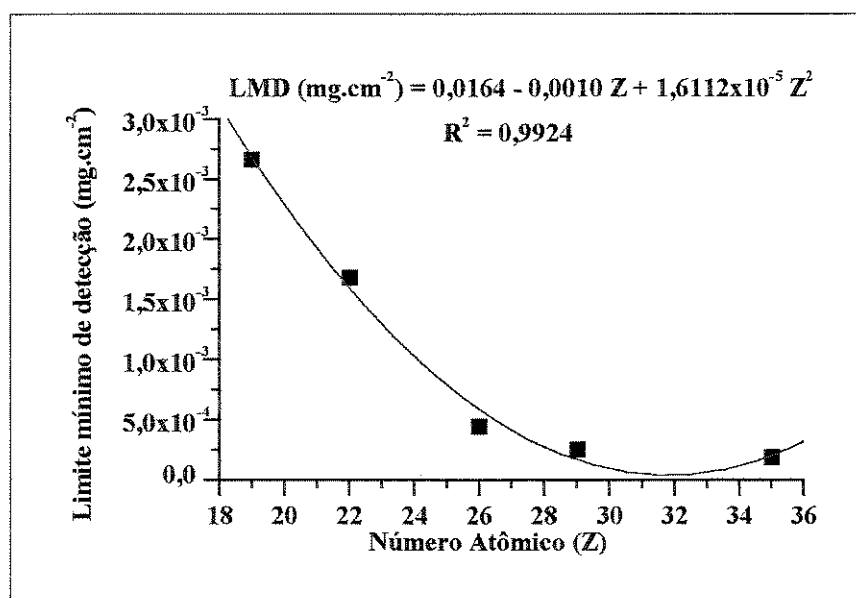


Figura 5.7 - Limites mínimos de detecção ( $\text{mg.cm}^{-2}$ ) em função do número atômico (Z) para análise por fluorescência de raios X convencional com excitação por Radiação Síncrotron.

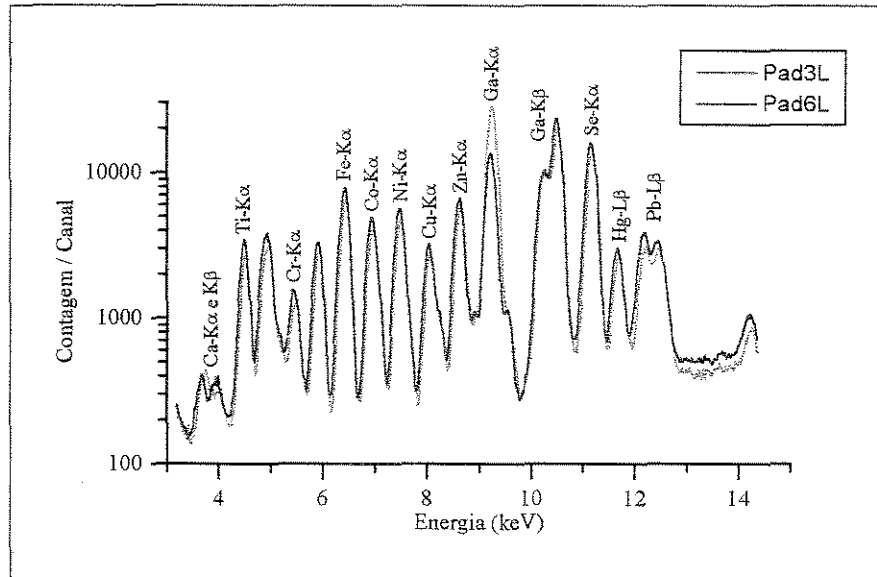


Figura 5.8 - Espectros obtidos para os padrões 3L e 6L com um tempo de leitura de 200 segundos, por TXRF com excitação por Radiação Síncrotron.

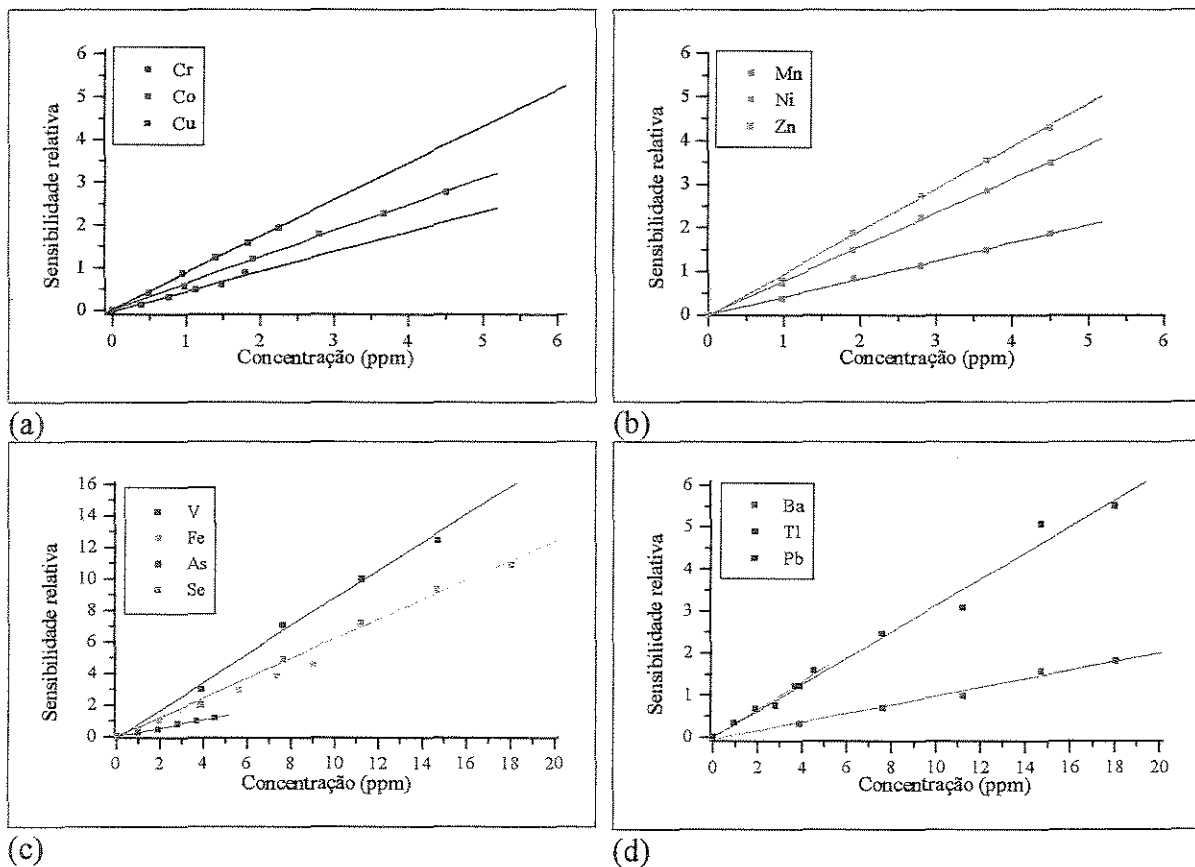


Figura 5.9 - Curvas da sensibilidade relativa em função da concentração para os elementos Cr, Co e Cu (a), Mn, Ni e Zn (b), V, Fe, As e Se (c), Ba, Tl e Pb (d).

Tabela 5.1. Coeficientes lineares, angulares e de correlação das curvas apresentadas na figura 5.9.

Número Atômico	Elemento	Coeficiente linear	Coeficiente Angular	Coeficiente de correlação
23	V	-0,0182	0,2624	0,9965
24	Cr	-0,0391	0,4659	0,9905
25	Mn	-0,0059	0,4104	0,9990
26	Fe	0,0031	0,5148	0,9996
27	Co	0,0013	0,6158	0,9997
28	Ni	-0,0060	0,7771	0,9998
29	Cu	0,0067	0,8580	0,9993
30	Zn	-0,0266	0,9709	0,9991
33	As	-0,1281	0,8882	0,9981
34	Se	-0,0614	0,6231	0,9980
56	Ba	-0,06551	0,1030	0,9931
81	Tl	-0,0203	0,3143	0,9902
82	Pb	-0,0182	0,3341	0,9873

Com os coeficientes angulares das equações de regressão para cada um dos elementos contidos nos padrões calculou-se a curva analítica de calibração para as linhas K e L, em função da relação da taxa de contagem do elemento de interesse pela contagem do padrão interno Ga. As curvas de calibração para as linhas K e L obtidas, assim como as equações da regressão, podem ser observadas nas figuras 5.10 e 5.11.

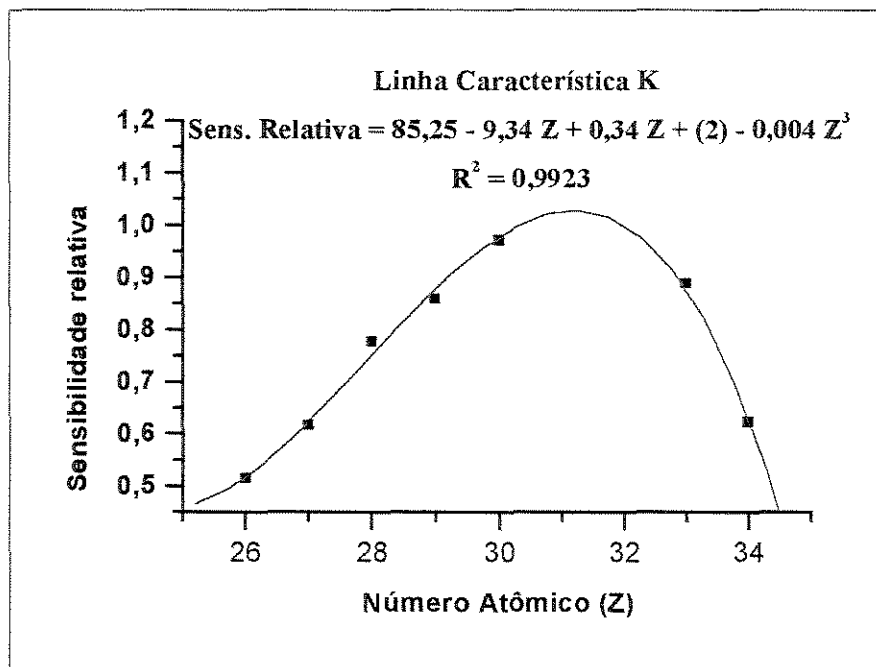


Figura 5.10 - Curva analítica de calibração da sensibilidade relativa em função do número atômico para a linha K por TXRF com excitação por Radiação Síncrotron

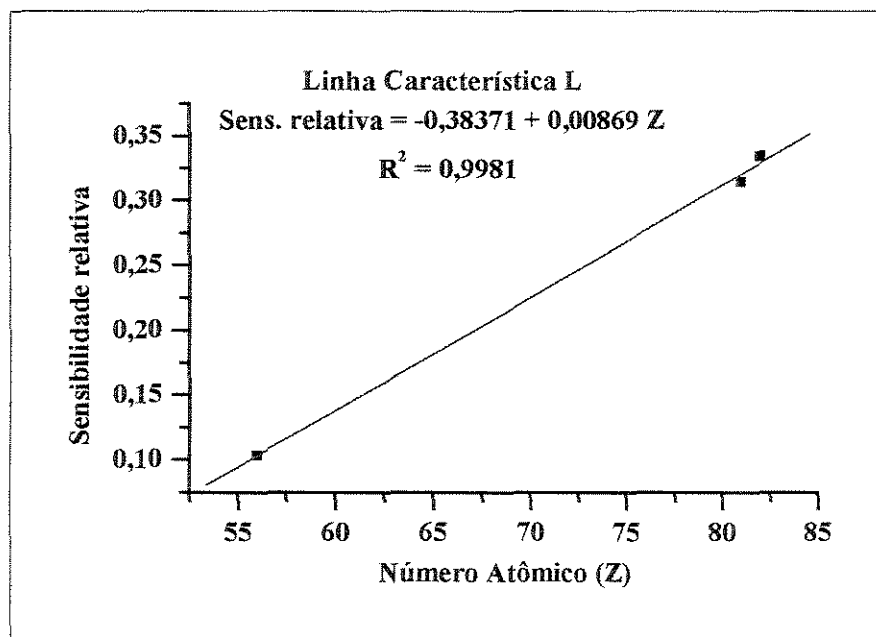


Figura 5.11 - Curva analítica de calibração da sensibilidade relativa em função do número atômico para a linha L por TXRF com excitação por Radiação Síncrotron.

A análise por TXRF de amostras reais preparadas conforme o procedimento descrito mostrou-se não satisfatória devido a características químicas da solução depositada na placa de lucite, pois como trata-se de uma solução proveniente de uma digestão nítrico-perclórica a alta concentração de cloro ocasionou uma saturação do detector durante a análise.

A própria deposição na placa de lucite não foi homogênea, o que causou diferenças significativas entre diferentes leituras da mesma amostra, quando a mesma foi apenas rotacionada no porta amostra. Devido a carga térmica do feixe sobre a amostra ocorria também a perda de água retida na deposição quando comparada a amostra seca em dessecador, pois ao final da análise a mesma apresentava o aspecto de cristais depositados, enquanto que a armazenada no dessecador apresentava-se como uma deposição uniforme transparente. Devido aos inconvenientes citados acima optou-se por não considerar os resultados obtidos por TXRF e excitação por Radiação Síncrotron.

Espectros mostrando as diferenças nas intensidades fluorescentes para uma mesma amostra de espirradeira analisada por TXRF e Radiação Síncrotron podem ser observados na figura 5.12.

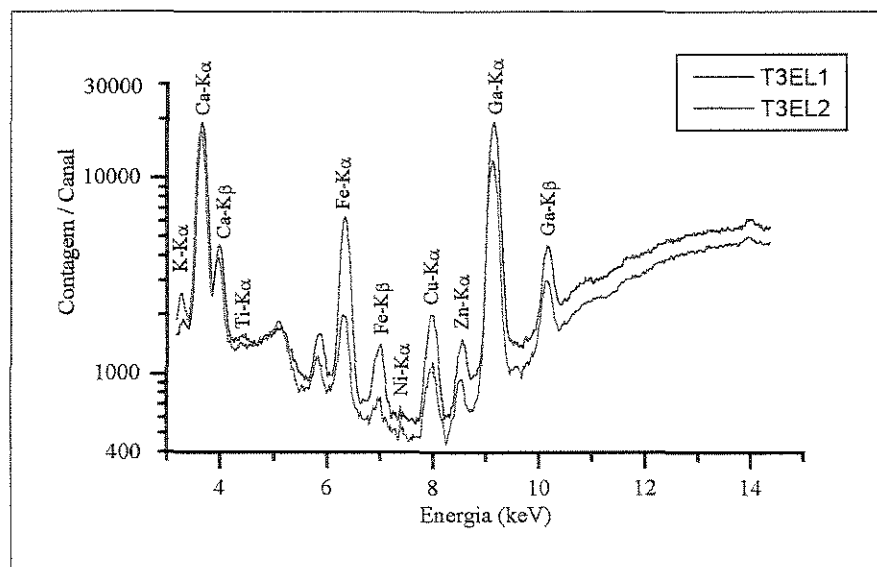


Figura 5.12 - Espectros da amostra das folhas lavadas de espirradeira coletadas no Taquaral em 13/outubro/98 (T3EL) por TXRF com excitação por radiação Síncrotron em duas leituras diferentes.



### **5.3 Resultados analíticos**

#### **5.3.1 Amostras de azaléia**

Os resultados obtidos para as amostras de azaléia estão apresentados na tabela 5.2 sendo os valores de concentração expressos em  $\mu\text{g/g}$  de amostra vegetal seca e correspondem a média dos resultados analíticos de ED-XRF com excitação por tubo e por Radiação Síncrotron.

#### **5.3.2 Amostras de espiroleira**

Para as amostras de espiroleira os resultados obtidos estão apresentados na tabela 5.3, sendo os valores de concentração também expressos em  $\mu\text{g/g}$  de amostra vegetal seca e correspondem a média dos resultados analíticos de ED-XRF para excitação apenas com Radiação Síncrotron, não tendo sido estas amostras medidas com excitação por tubo de raios X.

#### **5.3.3. Amostra certificada**

Com a finalidade de se verificar a validade do método foi analisada uma amostra certificada de origem biológica (feno) fornecida pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, HAY, V-10) e os resultados obtidos são apresentados na tabela 5.4.

### **5.4 Discussões**

A seguir serão apresentados os valores de concentrações elementares para as amostras de azaléia agrupados por: amostragem 2 (figura 5.13), amostragem 5 (figura 5.14), Parque Shangrilá (5.15), Parque Taquaral (5.16) e também para as amostras de espiroleira agrupadas na mesma seqüência, ou seja, amostragem 2 (figura 5.17), amostragem 5 (figura 5.18), Parque Shangrilá (figura 5.19) e Parque Taquaral (figura 5.20).

Tabela 5.2 - Resultados analíticos para as amostras de azaléia ( $\mu\text{g}$  do elemento/g de amostra seca)

Nome	V - Ka	r- Ka	Mn - Ka	Fe - Ka	Co - Ka	Ni- Ka	Cu- Ka	Zn- Ka	Se- Ka	Pb- La
S2AL	< 2,52	< 1,41	< 0,66	218,27 $\pm$ 6,40	0,97 $\pm$ 0,36	1,84 $\pm$ 0,21	86,02 $\pm$ 2,40	22,57 $\pm$ 0,73	1,02 $\pm$ 0,21	2,58 $\pm$ 0,34
S2AN	< 8,38	< 1,46	< 0,69	288,40 $\pm$ 8,64	< 1,44	5,15 $\pm$ 0,22	28,99 $\pm$ 1,56	14,33 $\pm$ 0,53	1,78 $\pm$ 0,20	2,02 $\pm$ 0,31
S3AL	< 2,25	< 1,16	< 0,32	120,53 $\pm$ 3,51	1,37 $\pm$ 0,14	2,09 $\pm$ 0,84	24,86 $\pm$ 1,28	6,33 $\pm$ 0,27	1,80 $\pm$ 0,22	2,34 $\pm$ 0,34
S3AN	< 3,69	< 1,22	< 0,93	321,53 $\pm$ 8,12	< 1,92	2,03 $\pm$ 0,98	62,67 $\pm$ 1,66	13,27 $\pm$ 0,44	1,70 $\pm$ 0,21	2,03 $\pm$ 0,31
S4AL	< 1,84	< 1,12	< 0,48	159,97 $\pm$ 4,91	< 0,52	2,13 $\pm$ 0,24	50,58 $\pm$ 2,55	13,29 $\pm$ 0,48	< 0,45	1,14 $\pm$ 0,29
S4AN	< 2,92	< 1,18	< 0,74	239,63 $\pm$ 6,38	< 1,53	1,97 $\pm$ 0,20	00,27 $\pm$ 4,84	18,03 $\pm$ 0,55	0,52 $\pm$ 0,20	2,34 $\pm$ 0,38
S5AL	< 2,57	< 1,52	< 0,48	144,03 $\pm$ 3,75	0,86 $\pm$ 0,44	1,98 $\pm$ 0,56	5,53 $\pm$ 0,27	12,95 $\pm$ 0,42	< 0,51	1,20 $\pm$ 0,27
S5AN	< 2,23	< 1,74	< 0,51	158,05 $\pm$ 4,40	0,79 $\pm$ 0,22	1,30 $\pm$ 0,24	5,20 $\pm$ 0,25	6,32 $\pm$ 0,56	< 0,55	1,60 $\pm$ 0,32
T2AL	< 2,47	< 1,43	< 0,67	199,35 $\pm$ 5,74	1,08 $\pm$ 0,32	3,20 $\pm$ 0,25	7,62 $\pm$ 0,32	25,24 $\pm$ 0,79	< 0,49	6,51 $\pm$ 0,51
T2AN	< 4,94	< 1,78	< 1,60	542,53 $\pm$ 15,11	< 3,58	3,38 $\pm$ 0,27	8,35 $\pm$ 0,35	38,57 $\pm$ 1,14	< 0,51	4,33 $\pm$ 0,42
T3AL	< 1,90	< 1,22	< 0,52	143,62 $\pm$ 4,31	0,57 $\pm$ 0,18	2,73 $\pm$ 0,25	86,53 $\pm$ 2,46	21,72 $\pm$ 0,77	0,87 $\pm$ 0,21	2,94 $\pm$ 0,39
T3AN	< 5,11	< 1,52	02 $\pm$ 0,35	322,81 $\pm$ 9,02	< 1,74	2,99 $\pm$ 0,34	95,18 $\pm$ 2,54	26,12 $\pm$ 0,81	0,58 $\pm$ 0,15	3,02 $\pm$ 0,34
T4AL	< 3,28	< 1,39	< 0,83	296,44 $\pm$ 8,43	1,90 $\pm$ 0,72	2,74 $\pm$ 0,25	7,48 $\pm$ 0,31	17,31 $\pm$ 0,56	< 0,45	3,09 $\pm$ 0,34
T4AN	< 3,91	< 1,35	< 1,35	453,77 $\pm$ 11,77	< 3,60	3,64 $\pm$ 0,24	9,95 $\pm$ 0,38	25,45 $\pm$ 0,73	0,84 $\pm$ 0,17	3,36 $\pm$ 0,35
T5AL	< 3,02	< 1,75	< 0,72	228,23 $\pm$ 11,85	1,50 $\pm$ 0,45	3,20 $\pm$ 0,27	8,16 $\pm$ 0,32	26,13 $\pm$ 0,74	< 0,62	2,89 $\pm$ 0,36
T5AN	< 2,98	< 1,64	< 1,12	335,90 $\pm$ 8,40	2,44 $\pm$ 0,94	2,97 $\pm$ 0,25	8,88 $\pm$ 0,38	31,04 $\pm$ 0,88	< 0,73	3,32 $\pm$ 0,45
U2AL	< 2,02	< 1,20	< 0,48	113,28 $\pm$ 3,20	0,83 $\pm$ 0,27	4,09 $\pm$ 0,31	46,61 $\pm$ 1,23	34,07 $\pm$ 1,04	0,94 $\pm$ 0,15	2,13 $\pm$ 0,32
U2AN	< 2,32	< 1,29	< 0,65	173,35 $\pm$ 4,80	1,43 $\pm$ 0,15	4,49 $\pm$ 0,27	64,15 $\pm$ 1,85	40,81 $\pm$ 1,14	2,99 $\pm$ 0,22	2,68 $\pm$ 0,35
J5AL	< 1,35	< 1,23	< 0,30	59,88 $\pm$ 1,85	0,22 $\pm$ 0,07	2,31 $\pm$ 0,24	6,21 $\pm$ 0,29	4,47 $\pm$ 0,42	< 0,59	1,13 $\pm$ 0,28
J5AN	< 1,90	< 1,43	< 0,49	143,78 $\pm$ 4,01	0,70 $\pm$ 0,18	2,85 $\pm$ 0,28	7,73 $\pm$ 0,36	12,39 $\pm$ 0,56	< 0,65	2,23 $\pm$ 0,36
C2AN	< 2,25	< 1,28	< 0,41	114,25 $\pm$ 3,23	0,46 $\pm$ 0,18	4,50 $\pm$ 0,28	45,95 $\pm$ 1,28	50,98 $\pm$ 0,18	1,14 $\pm$ 0,18	2,68 $\pm$ 0,35
C2AN	< 2,34	< 1,68	< 0,81	189,71 $\pm$ 5,32	1,26 $\pm$ 0,25	4,06 $\pm$ 0,28	28,46 $\pm$ 0,81	41,22 $\pm$ 1,18	1,54 $\pm$ 0,17	4,89 $\pm$ 0,41
C5AL	< 2,09	< 1,52	< 0,54	80,03 $\pm$ 2,16	< 0,37	3,63 $\pm$ 0,25	11,08 $\pm$ 0,41	27,40 $\pm$ 0,83	< 0,61	1,30 $\pm$ 0,35
C5AN	< 2,78	< 1,37	< 0,74	181,45 $\pm$ 4,17	1,23 $\pm$ 0,38	4,24 $\pm$ 0,25	12,37 $\pm$ 0,39	23,75 $\pm$ 0,65	< 0,60	2,08 $\pm$ 0,36

Tabela 5.3 - Resultados analíticos para as amostras de espirradeira ( $\mu\text{g}$  do elemento/g de amostra seca)

Nome	V- Ka	Mn- Ka	Fe- Ka	Co- Ka	Ni- Ka	Cu- Ka	Zn- Ka	Pb- La
B2EL	< 3,39	< 0,73	84,85 ± 1,41	0,62 ± 0,14	0,56 ± 0,04	3,43 ± 0,08	4,36 ± 0,04	5,35 ± 0,31
B2EN	< 3,34	< 0,50	100,34 ± 0,91	0,58 ± 0,10	0,97 ± 0,06	5,26 ± 0,07	6,94 ± 0,06	7,51 ± 0,43
B5EL	< 2,01	< 0,26	59,03 ± 0,63	0,32 ± 0,08	0,93 ± 0,06	7,69 ± 0,11	15,11 ± 0,07	7,60 ± 0,52
B5EN	< 1,95	< 0,34	53,32 ± 0,51	0,32 ± 0,08	0,61 ± 0,04	4,58 ± 0,08	6,83 ± 0,06	4,12 ± 0,27
J2EL	< 2,24	< 0,94	192,95 ± 2,45	1,42 ± 0,45	1,16 ± 0,06	11,42 ± 0,14	11,00 ± 0,07	8,01 ± 0,48
J2EN	< 2,02	< 0,69	182,56 ± 1,67	1,29 ± 0,21	0,93 ± 0,04	9,74 ± 0,07	9,88 ± 0,06	7,13 ± 0,39
J5EL	< 1,55	< 0,37	67,07 ± 0,52	0,48 ± 0,08	1,23 ± 0,04	9,97 ± 0,08	6,81 ± 0,04	7,62 ± 0,46
J5EN	< 2,59	< 0,65	157,34 ± 1,52	0,95 ± 0,20	7,29 ± 0,13	19,28 ± 0,14	11,94 ± 0,70	7,23 ± 0,45
S1EL	< 1,66	< 0,27	62,75 ± 0,52	0,46 ± 0,08	0,61 ± 0,03	3,91 ± 0,04	5,82 ± 0,06	4,55 ± 0,29
S1EN	< 2,65	< 0,53	138,60 ± 1,26	0,99 ± 0,21	1,26 ± 0,07	8,35 ± 0,11	11,80 ± 0,07	10,49 ± 0,58
S2EL	< 1,39	< 0,26	65,63 ± 0,51	0,44 ± 0,84	0,80 ± 0,04	5,83 ± 0,07	5,92 ± 0,06	6,87 ± 0,46
S2EN	< 2,13	< 0,43	107,91 ± 0,98	0,74 ± 0,17	1,09 ± 0,06	6,26 ± 0,07	11,40 ± 0,08	7,46 ± 0,50
S3EL	< 1,52	< 0,33	79,99 ± 0,65	0,47 ± 0,11	7,77 ± 0,08	20,43 ± 0,10	11,90 ± 0,08	7,63 ± 0,53
S3EN	< 2,68	< 0,55	146,64 ± 1,40	0,70 ± 0,22	16,50 ± 0,15	36,75 ± 0,14	17,76 ± 0,07	9,20 ± 0,59
S4EL	< 1,90	< 0,27	66,72 ± 0,65	0,47 ± 0,10	1,13 ± 0,04	6,94 ± 0,07	8,96 ± 0,08	3,24 ± 0,39
S4EN	< 2,48	< 0,70	185,91 ± 2,55	1,18 ± 0,35	10,43 ± 0,15	26,76 ± 0,15	15,87 ± 0,08	9,50 ± 0,52
S5EL	< 1,65	< 0,27	48,70 ± 0,48	0,48 ± 0,07	1,67 ± 0,056	14,75 ± 0,11	25,78 ± 0,10	8,73 ± 0,51
S5EN	< 2,43	< 0,60	92,25 ± 1,29	0,77 ± 0,18	15,54 ± 0,13	29,29 ± 0,18	15,27 ± 0,84	8,80 ± 0,49
T1EL	< 1,86	< 0,59	150,74 ± 1,73	1,03 ± 0,27	1,19 ± 0,08	13,97 ± 0,11	14,53 ± 0,08	9,00 ± 0,66
T1EN	< 2,60	< 0,96	279,73 ± 3,42	2,11 ± 0,45	0,96 ± 0,56	11,35 ± 0,14	10,10 ± 0,06	8,22 ± 0,48
T2EL	< 1,99	< 0,65	159,72 ± 1,95	1,08 ± 0,24	0,90 ± 0,07	16,65 ± 0,11	8,97 ± 0,07	8,44 ± 0,56
T2EN	< 2,32	< 0,93	246,14 ± 2,44	1,89 ± 0,27	0,89 ± 0,06	11,55 ± 0,11	10,79 ± 0,6	6,86 ± 0,45
T3EL	< 1,67	< 0,40	95,42 ± 0,70	0,58 ± 0,10	3,82 ± 0,07	16,67 ± 0,10	11,29 ± 0,07	8,10 ± 0,49
T3EN	< 2,23	< 0,93	259,94 ± 2,23	2,01 ± 0,38	3,35 ± 0,08	15,89 ± 0,18	17,45 ± 0,07	8,55 ± 0,53
T4EL	< 1,62	< 0,65	111,48 ± 1,30	0,82 ± 0,11	1,14 ± 0,06	11,54 ± 0,08	9,17 ± 0,06	10,30 ± 0,58
T4EN	< 2,74	< 1,11	309,60 ± 14,03	2,58 ± 0,59	1,48 ± 0,07	13,05 ± 0,17	19,79 ± 0,08	9,42 ± 0,59
T5EL	< 1,71	< 0,52	113,60 ± 1,18	0,76 ± 0,13	1,20 ± 0,07	15,05 ± 0,13	11,71 ± 0,07	9,80 ± 0,55
T5EN	< 3,35	1,72 ± 0,51	346,62 ± 3,11	2,62 ± 0,59	1,28 ± 0,08	12,21 ± 0,14	30,07 ± 0,11	9,33 ± 0,58

Tabela 5.4 - Comparação entre os valores certificados e os medidos para a amostra certificada IAEA –HAY V-10.

Elemento	Valor Certificado (mg/kg)	Valor Medido (mg/kg)	Erro Percentual
Fe	185±6,5	165±1,3	10,8
Ni	4,00±0,55	4,80± 0,08	20,0
Cu	9,4±0,45	11,2±0,08	19,1
Zn	24 ±3	16,8±0,07	30,0
Pb	1,6±0,55	1,86 ± 0,14	16,2

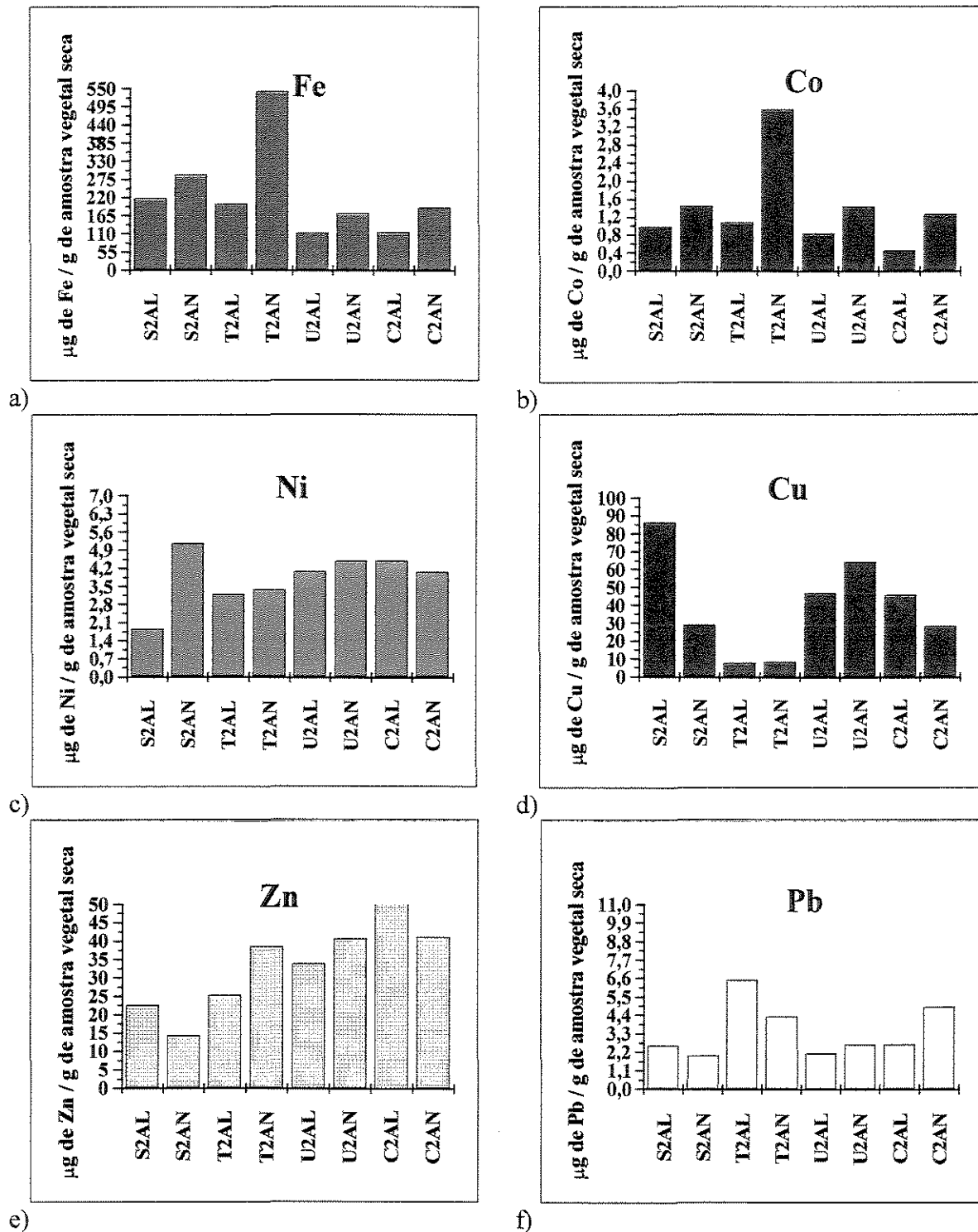


Figura 5.13 – Concentrações de Ferro (a), Cobalto (b), Níquel (c), Cobre (d), Zinco (e) e Chumbo (f) em amostras de azaléia coletadas durante a amostragem de 30 de junho de 1998.

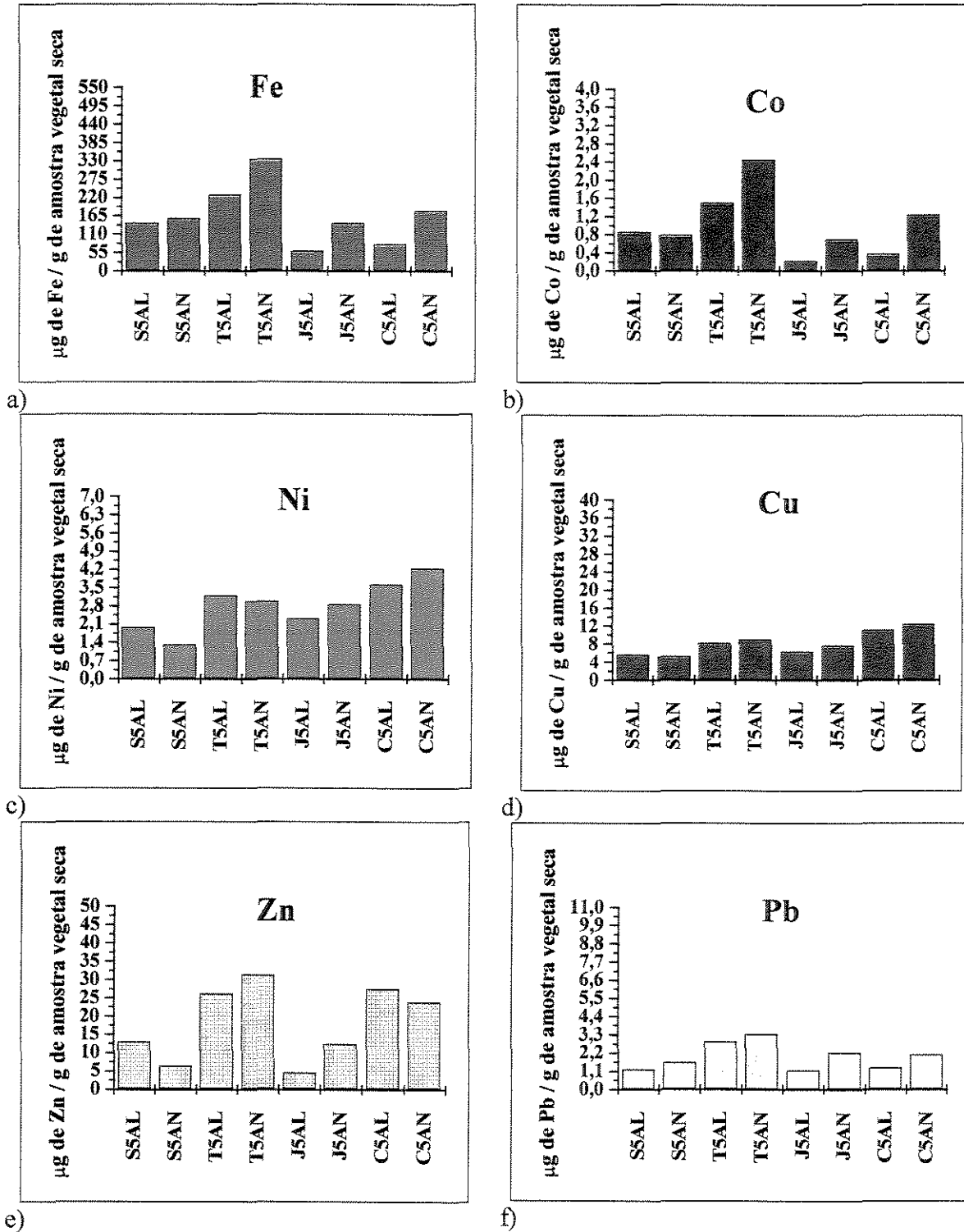


Figura 5.14 – Concentrações de Ferro (a), Cobalto (b), Níquel (c), Cobre (d), Zinco (e) e Chumbo (f) em amostras de azaléia coletadas durante a amostragem de 25 de janeiro de 1999.

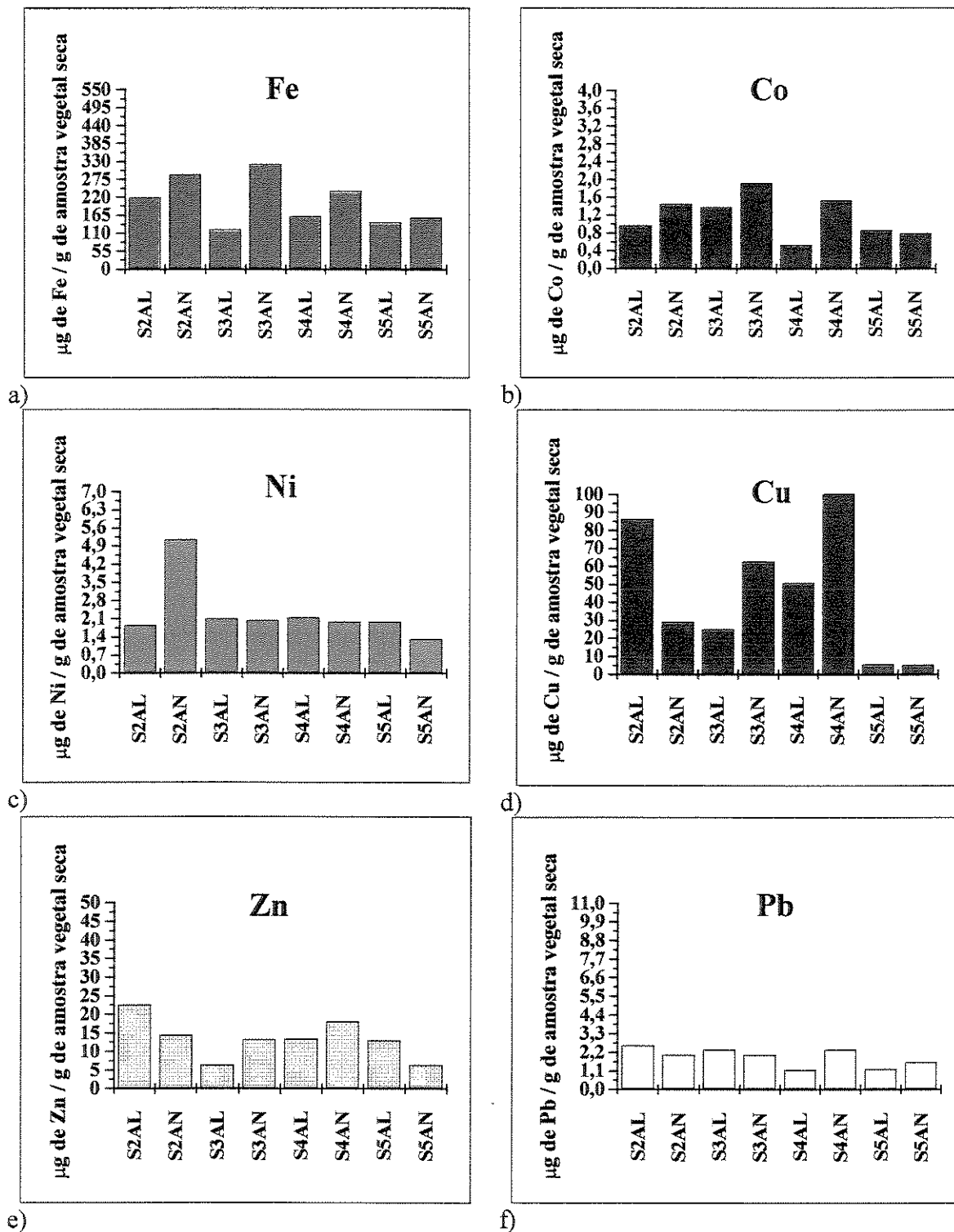


Figura 5.15 – Concentrações de Ferro (a), Cobalto (b), Níquel (c), Cobre (d), Zinco (e) e Chumbo (f) em amostras de azaleia coletadas no Parque Shangrilá.

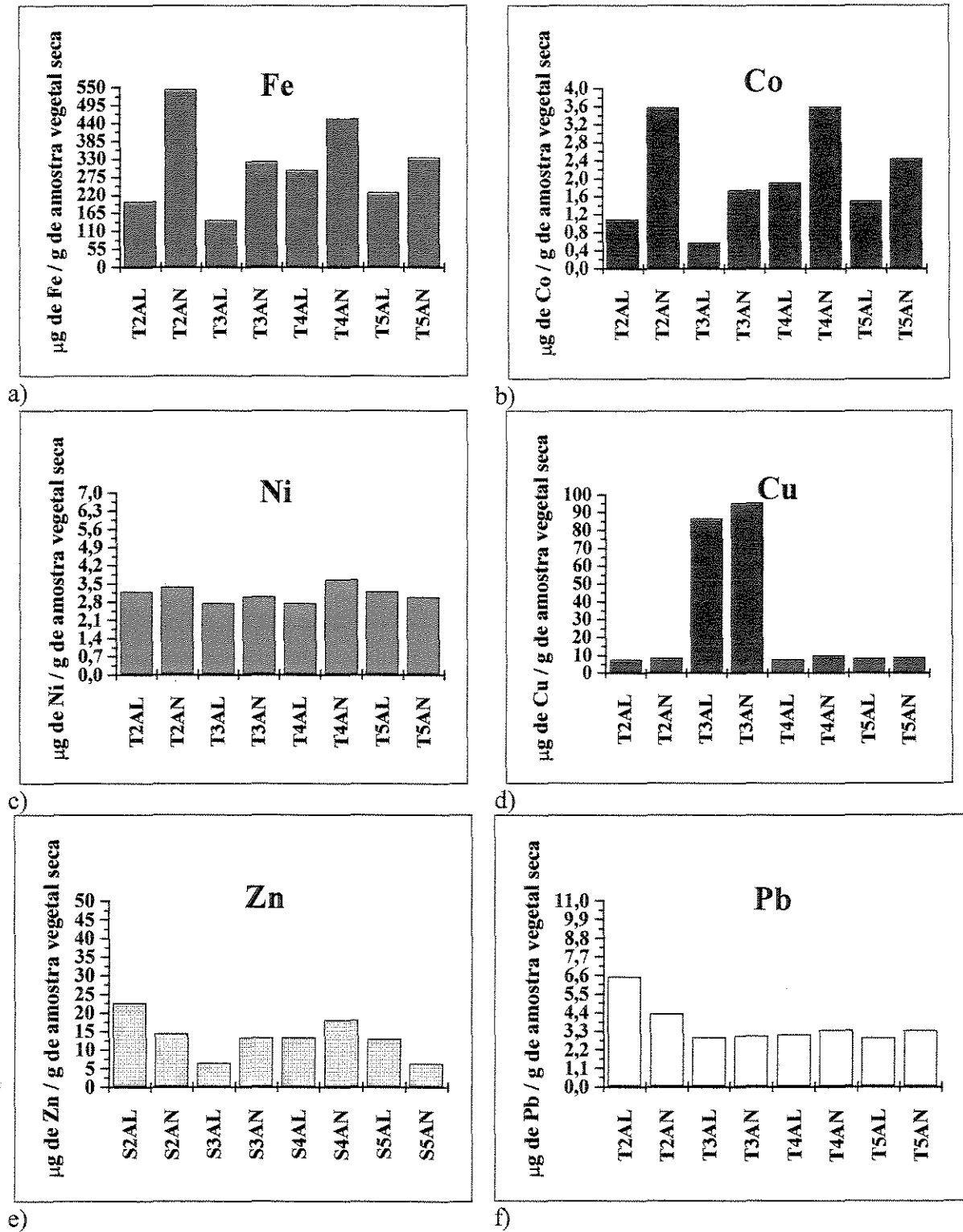


Figura 5.16 – Concentrações de Ferro (a), Cobalto (b), Níquel (c), Cobre (d), Zinco (e) e Chumbo (f) em amostras de azaléia coletadas no Parque Taquaral.

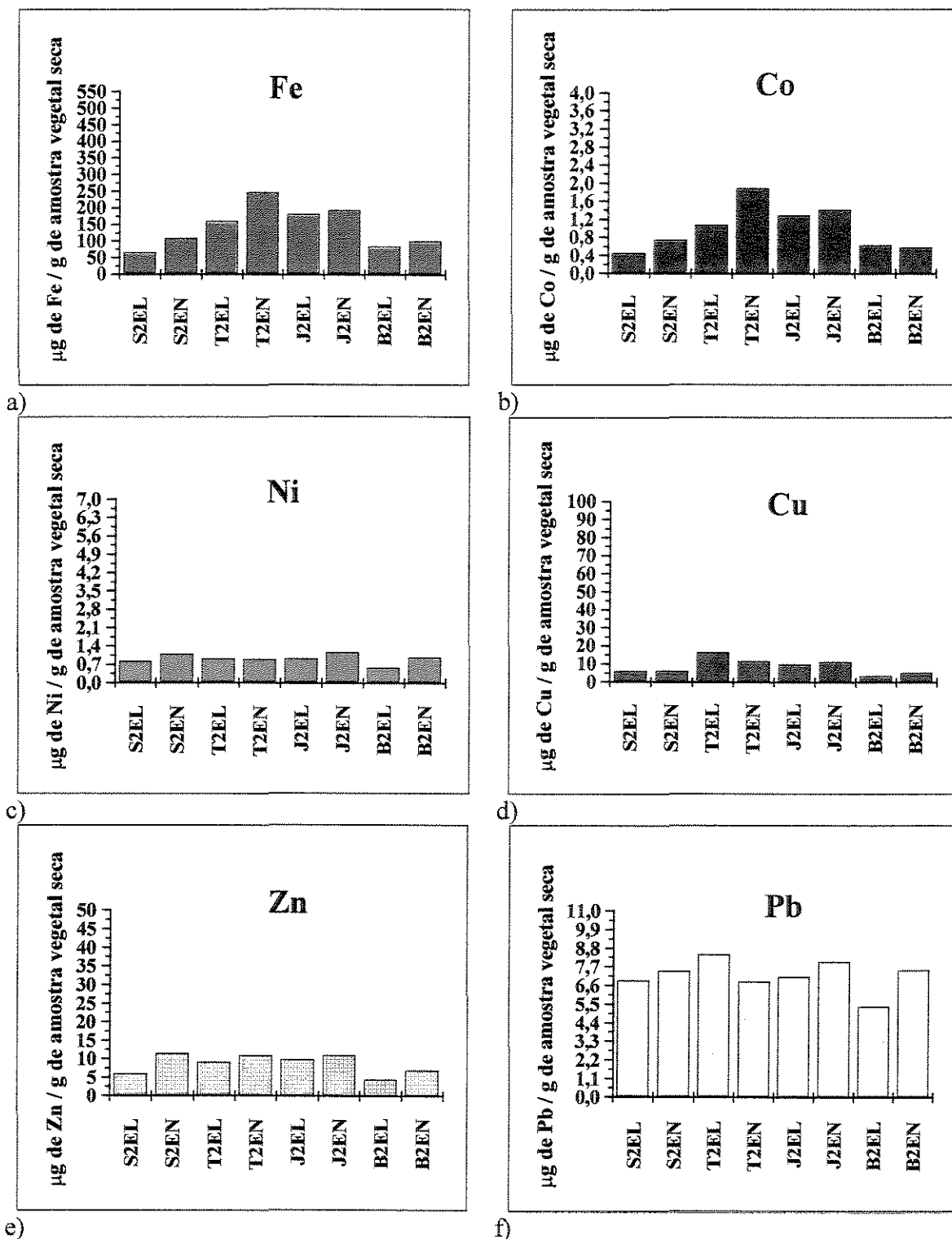


Figura 5.17 – Concentrações de Ferro (a), Cobalto (b), Níquel (c), Cobre (d), Zinco (e) e Chumbo (f) em amostras de espirradeira coletadas durante a amostragem de 30 de junho de 1998.



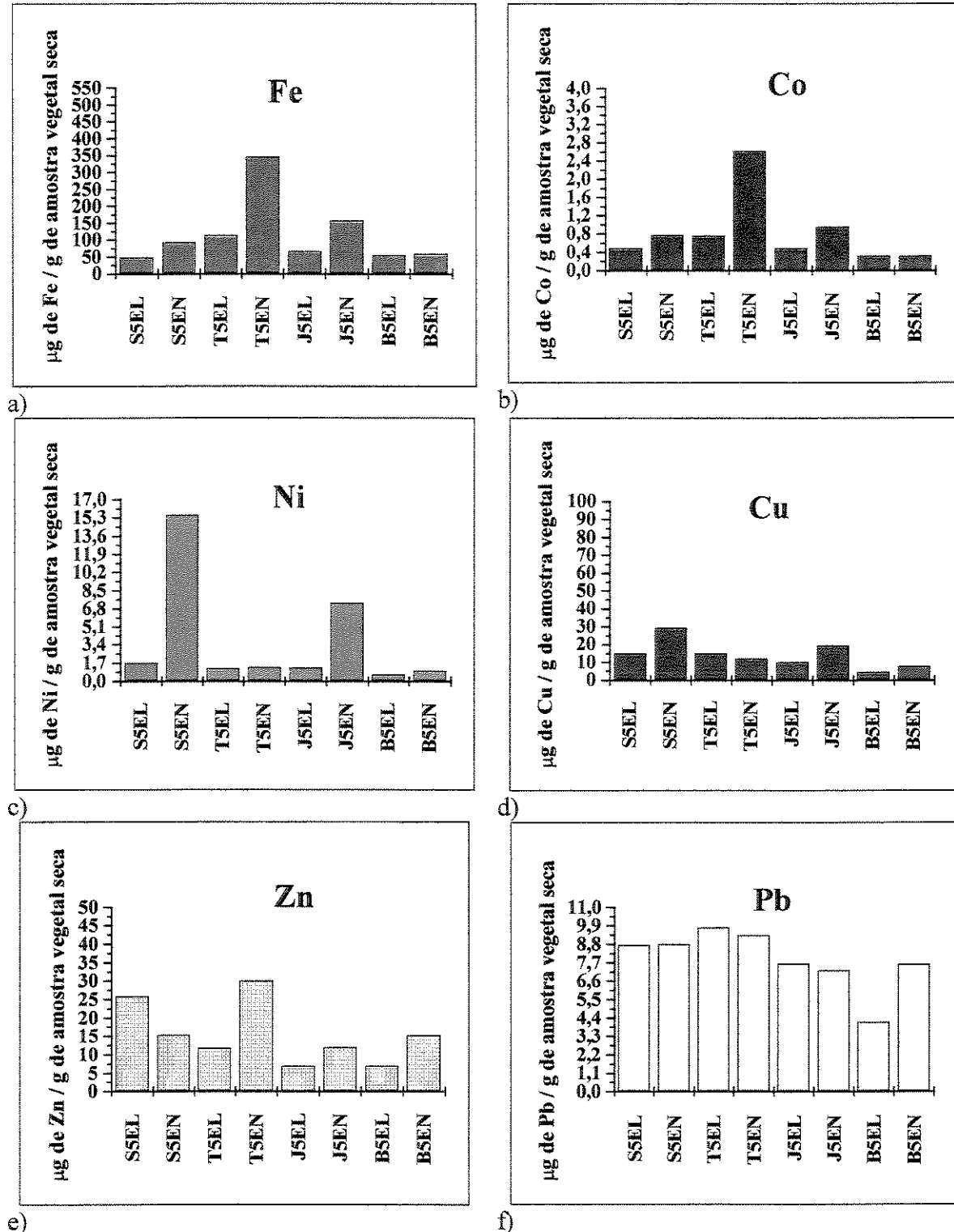


Figura 5.18 – Concentrações de Ferro (a), Cobalto (b), Níquel (c), Cobre (d), Zinco (e) e Chumbo (f) em amostras de espirradeira coletadas durante a amostragem de 25 de janeiro de 1999.

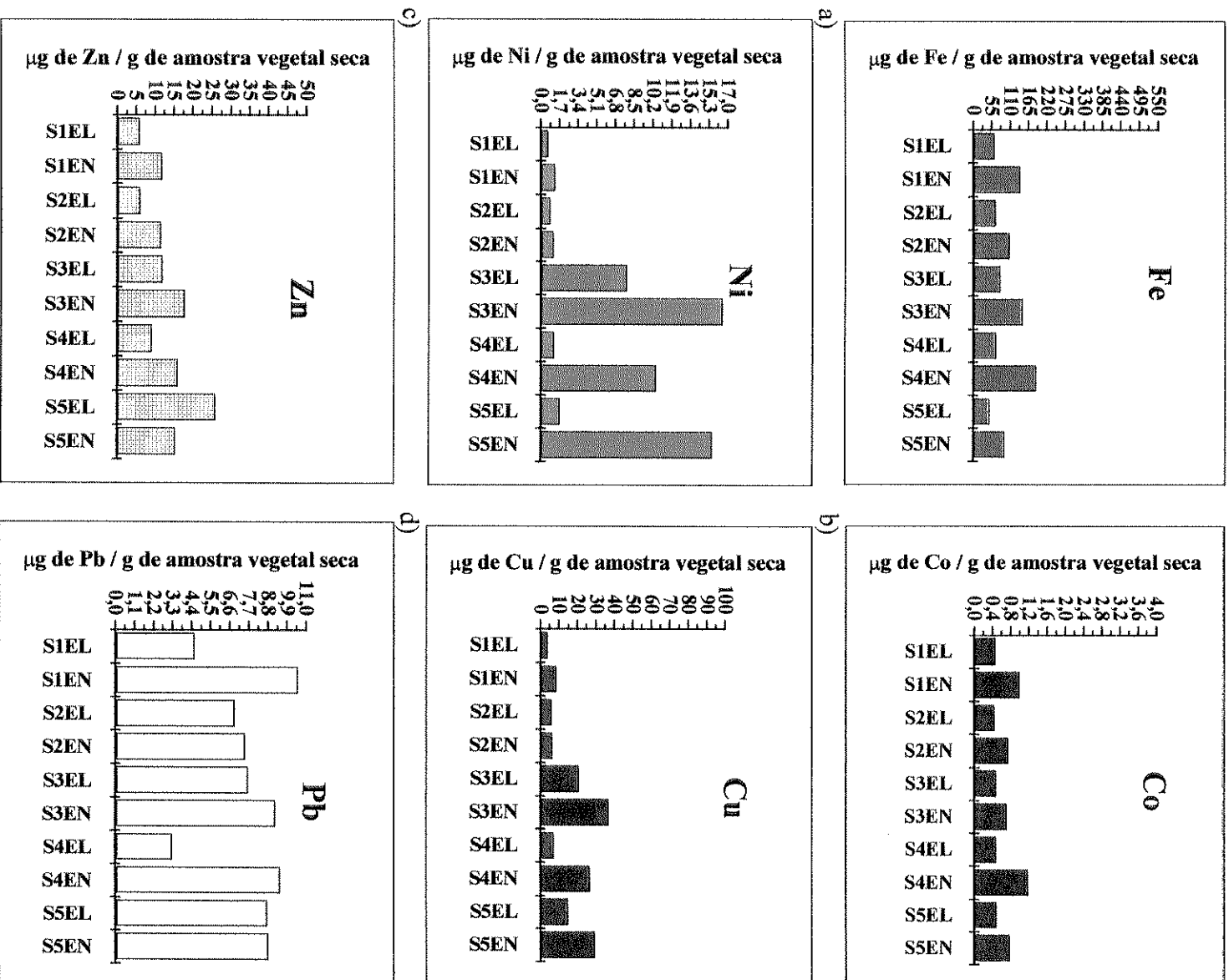


Figura 5.19 – Concentrações de Ferro (a), Cobalto (b), Níquel (c), Cobre (d), Zinco (e) e

Chumbo (f) em amostras de espirradeira coletadas no Parque Shangrilá.

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL

SEÇÃO CIRCULANTE

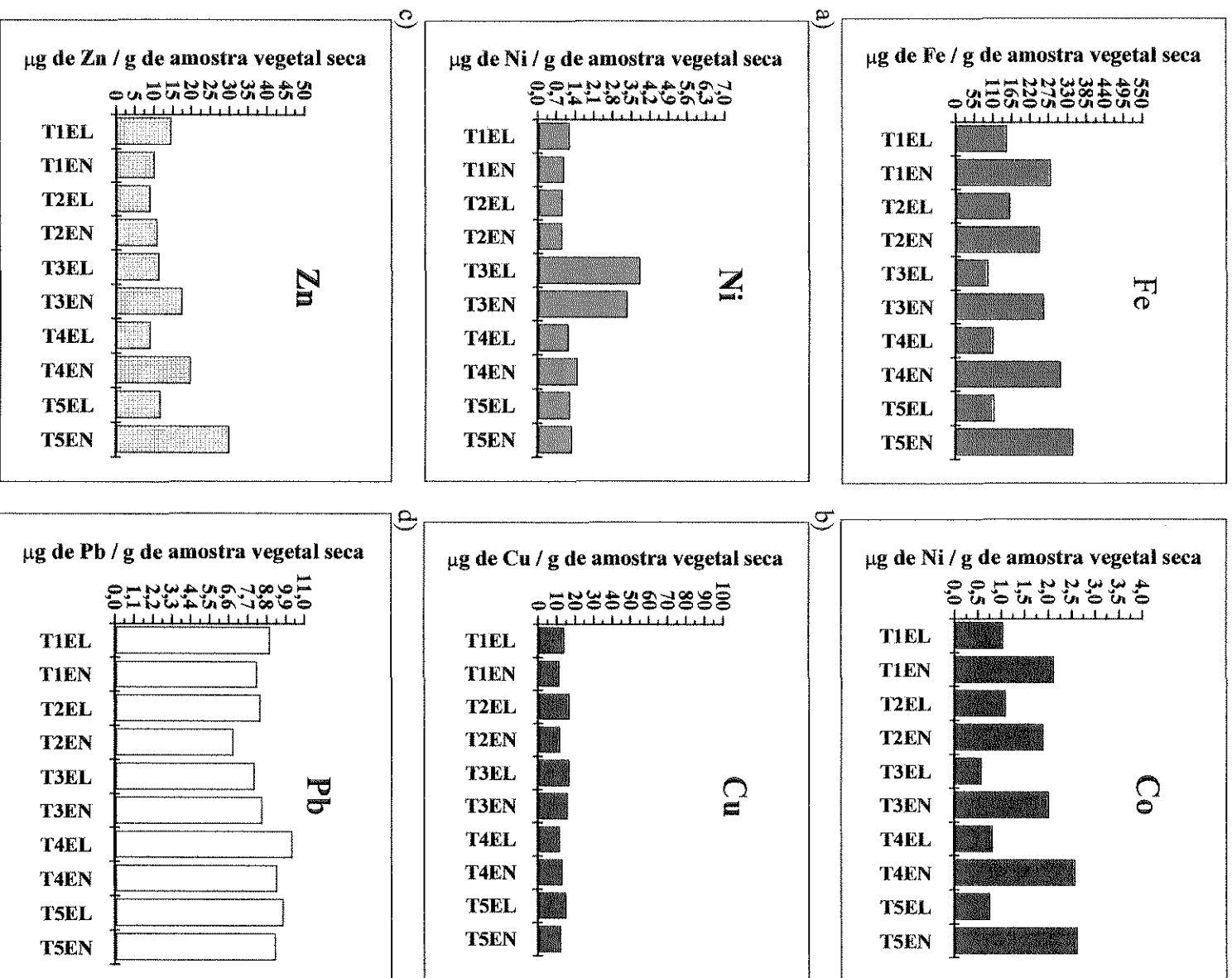


Figura 5.20 – Concentrações de Ferro (a), Cobalto (b), Níquel (c), Cobre (d), Zinco (e) e Chumbo (f) em amostras de espirradeira coletadas no Parque Taquaral.

A seguir será realizada a discussão dos resultados obtidos. Primeiramente serão comparados os resultados obtidos para as amostras de azaléia e espirradeira coletadas em 30/junho/98 (amostragem 2), figuras 5.13 e 5.17.

Para o elemento Fe pode-se observar pela figura 5.17 (a) que as concentrações obtidas correspondem a expectativa, ou seja, os locais de maior tráfego de veículos (Taquaral e Jardim Aurélia) se comparados com os de menor fluxo de veículos (Shangrilá e São Bernardo) apresentaram uma variação significativa nas concentrações de Ferro para as amostras de espirradeira na amostragem 2 realizada em 30/junho/98.

Para as amostras de azaléia coletadas na mesma data e em diferentes locais não se pode observar uma relação direta com o fluxo de veículos, pois as amostras coletadas no Condomínio Fechado (Shangrilá) com circulação apenas de moradores (<100 veículos/hora) apresentou altas concentrações de Ferro (figura 5.13 (a)) semelhantes aos outros locais com alto fluxo de veículos como o do Centro da cidade e UNICAMP.

Quando se compara as amostras não lavadas coletadas no mesmo ponto (Taquaral) pode-se observar que as amostras de azaléia apresentaram concentrações de 542  $\mu\text{g}$  de Fe/g de amostra (figura 5.16 (a)) enquanto que as amostras de espirradeira apresentaram valores de 246  $\mu\text{g}$  de Fe/g de amostra (figura 5.20 (a)). Já para as amostras lavadas de azaléia e espirradeira no mesmo local e data de amostragem não se observaram diferenças significativas, sendo as concentrações encontradas iguais a 160  $\mu\text{g}$  de Fe/g e 199  $\mu\text{g}$  de Fe/g para a espirradeira e azaléia respectivamente (figuras 5.16 (a) e 5.20 (a)).

O mesmo fato pode ser observado para as amostras de azaléia e espirradeira coletadas em 25/janeiro/99 em diferentes locais, como mostram as figuras 5.14 e 5.18.

De maneira geral pudemos verificar que para a maioria dos elementos as concentrações nas amostras não lavadas foram superiores as das amostras lavadas, como podemos notar pelas figuras 5.20 (a) e (b).

Pelos resultados obtidos pode também se verificar que nas amostras lavadas tanto de azaléia quanto de espirradeira não houve uma variação significativa da concentração para a maioria dos elementos, indicando desta forma que a lavagem das amostras acarreta perdas significativas para alguns elementos como é o caso do elemento Ni para as amostras de

espirradeira nas amostragens de 13/outubro, 2 dezembro/98 e 25/janeiro/99 em especial para as amostras coletadas no Shangrilá (figura 5.19 (c)).

Para o elemento Cobalto as amostras de espirradeira coletadas no Taquaral em diferentes datas de amostragem (T1EN, T2EN, T3EN, T4EN, T5EN) foram as que apresentaram valores mais elevados de concentração (figura 5.20 (b)). Pode-se ainda concluir que para este elemento e para as amostras de espirradeira coletadas em diferentes locais e mesma data (B2EL, B2EN, J2EL, J2EN, S2EL, S2EN, T2EL, T2EN), os valores mais elevados de concentração obtidos correspondem aos locais de maior fluxo de veículos, como pode ser vista na figura 5.17 (b).

Para as amostras de azaléia coletadas no Shangrilá em diferentes datas (S2, S3, S4, S5) foi verificado que apenas a última amostragem das amostras lavadas e não lavadas apresentou concentrações abaixo do limite de detecção para o elemento Selênio, conforme pode ser observado na tabela 5.2. Resultados semelhantes para o mesmo elemento foram observados para as amostras de azaléia coletadas no Taquaral (T2, T3, T4 e T5).

No que se refere ao elemento Cobre, podemos notar pela figura 5.17 (d) que os resultados das amostras de espirradeira não lavadas e coletadas em 30/junho/98 correspondem aos valores esperados pois as concentrações mais elevadas deste elemento são coerentes com o fluxo diário de veículos (T2EN > J2EN > S2EN > B2EN).

Porém o mesmo fato não foi observado para este elemento (Cu) na amostragem 5 de espirradeira realizada em 25/janeiro/99 (figura 5.18 (d)). Isto pode ser explicado pelo fato de que o total de precipitação nos dez dias anteriores as datas de amostragem diferem bastante. Em junho a precipitação corresponde a 18,8 mm enquanto que para a amostragem feita em janeiro o total foi de 119,0 mm.

Quanto a comparação dos teores de cobre para amostras de espirradeira não lavadas e coletadas em diferentes datas e no mesmo local (T1EN, T2EN, T3EN, T4EN, T5EN - Taquaral) pudemos verificar que os teores deste elemento não apresentaram uma variação significativa em relação as datas de amostragem e, tampouco pode-se notar diferenças significativas para as amostras lavadas (T1EL, T2EL, T3EL, T4EL, T5EL) e não lavadas (figura 5.20 (d)).

Para as amostra de azaléia coletadas em 30/junho/98 (T2AL, T2AN, S2AL, S2AN, C2AL, C2AN) e 25/janeiro/99 (T5AL, T5AN, S5AL, S5AN, C5AL, C5AN), correspondentes as amostragens 2 e 5 respectivamente, pode-se verificar que o comportamento das amostras coincide com os dados de tráfego veicular, pois nestas duas amostragens temos uma diminuição gradativa das concentrações dos elementos Zn e Pb em relação ao menor fluxo de veículos, isto é, Taquaral, Centro da Cidade e Shangrilá (figuras 5.13 (e) (f) e 5.14 (e) (f)).

Observando-se as figuras 5.17 (f) e 5.18 (f) pode-se notar que as concentrações do elemento chumbo para as amostras de espirradeira coletadas em 30/junho/98 (B2EL, B2EN, J2EL, J2EN, S2EL, S2EN, T2EL, T2EN) e 25/janeiro/99 (B5EL, B5EN, J5EL, J5EN, S5EL, S5EN, T5EL, T5EN) e em diferentes locais de amostragem não diferem significativamente, pois as amostras coletadas no Shangrilá e São Bernardo onde o fluxo de veículo é baixo apresentaram valores de concentração próximos aos valores das amostras coletadas no Taquaral e Jardim Aurélia com fluxo de veículos bem maior.

Quando se avalia os mesmos fatores para as amostras de azaléia é possível se observar uma diferença significativa nas concentrações de chumbo em função do fluxo de veículos. As amostras coletadas em 30/junho/99, no Taquaral e Centro da Cidade (T2AL, T2AN, C2AL, C2AN) apresentaram concentrações mais elevadas do que as coletadas na mesma data nos pontos de amostragem Shangrilá e UNICAMP (S2AL, S2AN, U2AL, U2AN), conforme mostra a figura 5.13 (f).

## 6 Conclusões

Pode-se concluir que o emprego da análise por Fluorescência de Raios X Convencional (ED-XRF) com diferentes formas de excitação (Tubo de Raios X e Radiação Síncrotron) se mostrou adequada para avaliação dos teores de metais presentes nas amostras de Nerium oleander (espirradeira) e Rhododendron ferrigneum (azaléia).

Pelo emprego desta técnica foi possível avaliar-se as variações nas concentrações dos elementos Ferro, Cobalto, Níquel, Cobre, Zinco e Chumbo em todas as amostras de azaléia e espirradeira, coletadas em diferentes datas e locais de amostragem.

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que, para a maioria dos elementos, houve uma boa correlação entre concentração e fluxo de veículos, indicando que as plantas utilizadas neste trabalho podem ser empregadas como bioindicadoras da poluição ambiental atmosférica.

Através das análises das folhas lavadas e não lavadas pode-se concluir que ocorreu uma perda significativa para a maioria dos elementos quando as folhas foram submetidas à lavagem. Esta perda é atribuída ao material depositado superficialmente (poeira e aerossóis), indicando desta forma que a preparação de amostra mais indicada para a avaliação da poluição ambiental é a não lavagem das folhas de azaléia.

No que se refere ao elemento chumbo pode-se concluir que este é facilmente assimilado pelas duas plantas empregadas pois a concentração deste elemento foi praticamente constante tanto para amostras lavadas quanto para amostras não lavadas.

Para uma melhor avaliação do emprego destas plantas como bioindicadoras concluímos ser necessário um levantamento de outros fatores que podem influir nos resultados obtidos, como por exemplo, podemos citar o estudo do material particulado em suspensão na atmosfera (aerossóis) e características dos solos.

No que se refere ao índice pluviométrico não se obteve uma correlação entre este fator e a concentração dos elementos analisados, indicando desta forma a necessidade do levantamento de outros fatores, como por exemplo a poluição industrial e outros fatores climáticos. Assim a avaliação dos vegetais estudados quanto ao potencial para biomonitoramento não foi conclusiva.

Quanto a sensibilidade da técnica empregada pode-se concluir observando-se os resultados obtidos que para a maioria dos elementos foi possível avaliar concentrações acima de  $1\mu\text{g}$  do elemento por grama de amostra vegetal seca.

Quando se empregou a fluorescência de raios X convencional com excitação por Radiação Síncrotron obteve-se limites de detecção duas vezes superior a excitação por Tubo de Raios X e ainda os resultados obtidos com as duas diferentes formas de excitação mostraram uma boa concordância.

O método de tratamento prévio das amostras empregado neste trabalho (digestão nitro-perclórica) não foi adequada para a análise por Reflexão Total (TXRF) principalmente devido ao alto teor de cloro residual e do salino total, que acarretou na não reprodutibilidade dos dados obtidos.



## 7 Referências Bibliográficas

- Abreu, M.F. de, *Extração e determinação simultânea por emissão em plasma de nutrientes e elementos tóxicos em amostras de interesse agrônômico*, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997, 132 p.
- Aiginger, H., *Historical Development and Principles of Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis (TXRF)*, *Spectrochimica. Acta*, **46B**: 1313 (1991).
- Aiginger, H., e Wobrauschek, P., *A Method for Quantitative X-ray Fluorescence Analysis in the Nanogram Region*, *Nuclear Instruments and Methods*, **114**, 157 (1974).
- Akimoto, H., *Major Concerns And Reserch Needs for Our Understanding of the Chemistry of the Atmosphere*, *Pure and Applied Chemistry*, **67**, 2064 (1995).
- Bernasconi, G. e Tajani, <sup>a</sup> em *QXAS – Quantitative X-Ray Analysis System*, Documentation Version 1.2., 228p., 1996
- Boman, J., Larsson, C., Olsson, M. e Raitio, H., *Trace Element Analysis of Scots Pine and Norway Spruce Needles by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry*, *X-Ray Spectrometry*, **25**, 89 (1996).

- Calliari, I., Caniglia, G., Nardi, S., Tollardo, A. M. e Callegaro, R., *EDXRS Study of Liquens as Biomonitors and Effect of Washing Procedure on Element Concentrations*, X-ray Spectrometry, **24**, 143 (1995).
- Carvalho, M.L., Barreiros, M.A., Costa, M.M., Ramos, M.T. e Marques, M.I., *Study of Heavy Metals in Madeira Wine by Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*, X-Ray Spectrometry, **25**, 29 (1996).
- Claes, M., Van Grieken, R. e Bokx, P. de, *Comparison of Grazing Emission XRF with Total Reflection XRF and Other X-Ray Emission Techniques*, X-ray Spectrometry, **26**, 153 (1997).
- Dániel, P., Kovács, B., Prokisch, J. e Györi, Z., *Heavy metal dispersion detected in soils and plants alongside roads in Hungary*, Chemical Speciation and Bioavailability, **9**, 83 (1997).
- Dyck, P. M. V., Török, S. B. e Grieken, R. E. V., *Enhancement Effect in X-ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples of Medium Thickness*, Analytical Chemistry, **58**, 1761 (1986).
- Garivait, S., Quisefit, J. P., de Chateaubourg, P. e Malingre, G., *Multi-Element Analysis of Plant by WDXRF Using the Scattered Radiation Correction Method*, X-ray Spectrometry, **26**, 257 (1997).
- Gilfrich, J. V., Gilfrich, N. L., Skelton, E. F., Kirkland, J. P., Qadri, S. B. e Nagel, D. J., *X-Ray Fluorescence Analysis of Tree Rings*, X-ray Spectrometry, **20**, 203 (1991).
- Guderian, R., em *Air Pollution - Phytotoxicity of Acids Gases and Its Significance in Air Pollution Control*. Trad. Jeffrey Brandt, C., Ed. Springer-Verlag Berlin - Heidelberg, Germany 1977, 127 p.

- Haupt, O, Linnow, K., Harmel, R., Schaefer, C. e Dannecker, W., *Qualitative X-Ray Fluorescence Analysis of Emitted Aerosol Particles from Incineration Plants Sampled on Quartz Fibre Filters*, *X-ray Spectrometry*, **26**, 79 (1997).
- He, F. e Van Espen, P. J., *General Approach for Quantitative Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis Based on Fundamental Parameters*, *Analytical Chemistry*, **63**, 2237 (1991).
- Holynska, B., *Sampling and Sample Preparation in EDXRS*, *X-ray Spectrometry*, **22**, 192 (1993).
- Hong, N.T. e Vinh Ha, H., *Application of EDXRF to the Determination of Lead and Other Trace Elements in the Body Fluids of Industrial Workers in Vietnam*, *X-ray Spectrometry*, **25**, 3 (1996).
- Horwitz, H., *Nomenclature for sampling in analytical chemistry*, *Pure and Applied Chemistry*, **62**, p.1193 (1990).
- Houba, V.J.G., Novozamsky, I. e van der Lee, J.J., *Influence of storage of plant samples on their chemical composition*, *Sci Total Environ.* **176**, p. 73 (1995).
- Hulanicki, A., *Absolute methods in analytical chemistry*, *Pure and Applied Chemistry*, **67**, 1905 (1995).
- Jenkins, R., *Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis - IV: X-ray emission spectroscopy*, *Pure and Applied Chemistry*, **52**, 2541 (1980).
- Jones Jr., J.B., Wolf, B. e Mills, H.A. em *Plant analysis Handobook*, Micromacro Publishing, Inc. Athens, USA 1991, 203 p.

- Kenny, E. M. e Brittain, H. G., *X-ray Spectrometric Determination of Europium(III) in Various Oxides: Comparison of Fundamental Parameter and Multiple Regression Methods*, *Analytical Chemistry*, **58**, 1234 (1986).
- Klockenkämper, R., von Bohlen, A., *Elemental Analysis of Environmental Samples by Total Reflection X-Ray Fluorescence: a Review*, *X-Ray Spectrometry*, **25**, 156 (1996).
- Knoth, J. e Schwenke, H., *An X-ray Fluorescence Spectrometer With Totally Reflecting Sample Support for Trace Analysis at the ppb Level*, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, **291**, 200 (1978).
- Knoth, J., e Schwenke, H., *A New Totally X-ray Fluorescence Spectrometer With Detection Limits Below 10 pg*, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, **301**, 7 (1980).
- Kump, P., Necemer, M. e Veber, M., *Determination of Trace Elements in Mineral Water Using Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry after Preconcentration with Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate*, *X-ray Spectrometry*, **26**, 232 (1997).
- Lima, J. S., *Fungicida à Base de Cobre Intoxica os Cacaueis*, *Ciência Hoje*, **20**, 18 (1996).
- Lima, J. S., Litchtig, J., Oliveira, E. de e Menk, J. R. F., *Composto feito de lixo pode contaminar hortaliças*, *Ciência Hoje*, **24**, 58 (1998).
- Marques, M.I., Carvalho, M.L., Öblad, M., Amorim, P. e Ramos, M.T., *EDXRF Analysis of Trace Elements In Nerium oleander for Pollution Monitoring*, *X-Ray Spectrometry*, **22**, 244 (1993).
- Markert, B., *Element Concentration Cadasters in Ecosystems: Progress Report*, Apresentação Oral na 25<sup>th</sup> General Assembly of International Union of Biological Sciences (IUBS) in Paris, 1994.

- Markert, B. e Weckert, V., *Time-and-site Integrated Long-term Biomonitoring of Chemical Elements by Means of Mosses*, Toxicological and Environmental Chemistry, **40**, 43 (1993).
- Osán, J., Török, Sz., Török, K., Németh, L. e Lábár, J.L., *Physiological Effect of Accidental Fly Ash Deposition on Plants and Chemical Study of the Dusted Plant Leaves by XRF and EPMA*, X-Ray Spectrometry, **25**, 167 (1996).
- Pavan, M.A., Chaves, J.C.D., Miyazawa, M., Cardoso, R.M.L. e Silva, E. da, *Remoção de resíduos químicos e físicos da superfície das folhas para diagnóstico nutricional do cafeeiro*. Rev. Bras. Ciência do Solo, **8**, p. 319 (1984).
- Pietiläinen, K., Adams, F., Nullens, H. e Van Espen, P., *Multielement Analysis of Phytoplankton by Tube Excited Energy-dispersive X-Ray Fluorescence*, X-ray Spectrometry, **10**, 31 (1981).
- Pinkerton, A., Norrish, K. e Randall, P. J., *Determination of Forms of Sulphur in Plant Material by X-Ray Fluorescence Spectrometry*, X-ray spectrometry, **19**, 63 (1990).
- Prange, A., e Schwenke, H. *Trace Element Analysis Using Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry*, Advances in X-Ray Analysis, **35**, 899 (1992).
- Quevauviller, Ph., *Conclusions of the workshop Improvements of trace element determinations in plant matrices*, Sci Total Environ, **176**, p. 141 (1995).
- Rabello, A. L., *Efeito Estufa: Uma Ameaça no Ar*, Ciência Hoje, **5**, 29, 51(1985).
- Raj Mittal, Allawadhi, K. L., Sood, B. S., Singh, N., Kumar, A. e Kumar, P., *Determination of Potassium and Calcium in Vegetables by X-Ray Fluorescence Spectrometry*, X-ray Spectrometry, **22**, 413 (1993).

- Raghavaiah, C. V., Chadrsekhar Rao, M. V. S., Sree Krihna Murthy, G., Varaprasad, N. V. S., Ramana Rao, P. V. e Sastry, D. L., *Determination of Zinc in Human Head Hair Using Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry*, X-Ray Spectrometry, **25**, 123 (1996).
- Sansoni, B., *Nuclear and Nuclear Related Analytical Techniques*. IAEA - Application of Isotopes and Radiation em: Conservation of the Environment. Proceeding of a Symposium, Karlsruhe, Germany, 17 (1992).
- Schwenke, H., e Knoth, J., *A highly sensitive energy-dispersive X-ray spectrometer with multiple total reflection of the exciting beam*, Nuclear Instruments and Methods, **193**, 239 (1982).
- Simabuco, S. M., *Emprego da Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia no Estudo da Dinâmica da Vinhaça no Solo*. Tese de doutorado, IPEN/USP, São Paulo, 1993, 133p.
- Simabuco, S. M. e Nascimento Filho, V. F., *Quantitative Analysis by Energy Dispersive X-ray Fluorescence By the Transmission Method Applied to Geological Samples*, Scientia Agrícola, **51(2)**, 197 (1994).
- Sulkowski, M., Sulkowski, M. e Hirner, A.V., *Determination of Trace Elements in Small Amounts of Specimen on Filter Material by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry*, X-Ray Spectrometry, **25**, 83 (1996).
- Trani, P.E., Hiroce, H. e Bataglia, O.C. em *Análise Foliar: Amostragem e Interpretação*, Fundação Cargil, Campinas, 1983, 18 p.

- Ure, A. M., Butler, L. R. P., Scoot, R. O. e Jenkins, R., *Nomenclature, symbols, units and their usages in spectrochemical analysis - X: Preparation of materials for analytical atomic spectroscopy and other related techniques*, Pure and Applied Chemistry, **60**, 1461 (1988).
- Valkovic, V., em *X-Ray Spectroscopy in Environmental Sciences*, CRC Press, Inc., Boca Raton, USA 1989, p. 275-306.
- Vekemans, B., Janssens, K., Vincze, L., Adams, F. e Van Espen, P., *Analysis of X-ray Spectra by Iterative Least Squares (AXIL): New Developments*, X-ray Spectrometry, **23**, 278 (1994).
- Wallace, A., Kinnear, J., Cha, J.W. e Romney, E.M., *Effect of washing procedures on mineral analyses and their clusters analyses for orange leaves*, Journal of Plant Nutr., **2**, 1 (1980).
- Watson, J.S., *Fast, Simple Method of Powder Pellet Preparation for X-Ray Fluorescent Analysis*, X-Ray Spectrometry, **25**, 173 (1996).
- Yoneda, Y., e Horiuchi, T., *Optical Flats for Use in X-ray Spectrochemical Microanalysis*, Review of Scientific Instruments, **42**: 1069 (1971).

## **Apêndice A**

### **Recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC): Nomenclatura, Símbolos, Unidades e Usos em Análise Espectroquímica**



## ÍNDICE

A.1	Introdução .....	A3
A.1.1	Comentários gerais da nomenclatura .....	A3
A.1.2	Similaridade entre espectroscopia de raios X e óptica .....	A4
A.2	Termos gerais relacionados a análise espectroquímica .....	A5
A.2.1	Termos e símbolos para quantidades físicas de uso geral .....	A6
A.3	Termos relacionados a origem de fótons de raios X .....	A6
A.3.1	Geração de Raios X por elétrons .....	A8
A.3.2	Geração de raios X por íons positivos .....	A10
A.3.3	Geração de raios X por fótons .....	A11
A.3.4	Correspondência entre as notações Siegbahn e IUPAC .....	A13
A.3.5	Tabela de termos relacionados a geração de raios X .....	A14
A.4	Termos relacionados à amostra .....	A15
A.4.1	Termos que descrevem a amostra de laboratório, amostra teste ou suas análises diretas .....	A15
A.4.2	Termos usados na preparação ou pré-tratamento da amostra teste ..	A16
A.4.3	Termos gerais aplicáveis a fluorescência de raios X .....	A17
A.5	Termos relacionados a medida de raios X .....	A19
A.5.1	Dispersão por comprimento de onda .....	A19
A.5.2	Dispersão de energia .....	A22
A.5.3	Termos relacionados a medida dos raios X .....	A25
A.6	Termos relacionados a interpretação de dados de raios X em análise quantitativa .....	A25
A.6.1	Conceitos gerais .....	A25
A.6.2	Curvas e funções analíticas .....	A30
A.6.3	Equação dos parâmetros fundamentais .....	A32
A.6.4	Termos usados no tratamento e análise de dados .....	A33
A.7	Referências bibliográficas .....	A33

## **A.1 Introdução**

### **A.1.1 Comentários gerais da nomenclatura**

O propósito deste documento é sistematizar uma nomenclatura consistente para pesquisas e trabalhos em análise espectroquímica. Muitos dos termos já foram definidos em documentos de nomenclatura, especialmente aqueles desenvolvidos pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), IUPAP (International Union of Pure and Applied Physics) e ASTM (American Society for Testing Materials). O fato de que muitos dos símbolos, unidades, nomes e definições previamente recomendadas são repetidas neste documento demonstra que a nomenclatura de um campo específico, isto é, análise espectroquímica, é profundamente baseada em nomenclaturas gerais da química e da física. Contudo, uma adaptação do sistema geral de nomenclatura para um campo específico requer uma seleção cuidadosa dos termos e adição de outros novos.

As nomenclaturas e práticas descritas neste documento geralmente são as mesmas da espectroscopia óptica. Em alguns instantes, contudo, práticas estabelecidas a muito tempo requerem o uso de símbolos e terminologias especiais.

Essencialmente toda medida de raios X é feita por técnicas de contagem de fótons. Raramente os resultados são convertidos para fluxo radiante, irradiante ou exposição radiante. O termo fluxo de fótons pode ser apropriado quando as medidas são corrigidas pela eficiência do detector, mas isto raramente é feito para análises espectroquímicas de

raios X (isto é feito para medidas de distribuição espectral de "bremstrahlung"). Portanto o termo Intensidade de Raios X ( $I$ ) é usado e expresso como fótons detectados por unidade de tempo. Do mesmo modo, o termo Intensidade Relativa de Raios X ( $I_R$ ) é usado para representar a intensidade do analito existente em uma espécie desconhecida dividido pela intensidade para uma dada concentração do elemento analito ou de um elemento que atue como padrão interno.

Os termos usados para os parâmetros do cristal analisador e para os coeficientes de atenuação dos raios X são bem estabelecidos e usados regularmente na literatura, não sendo confundidos com símbolos usados em outros campos da espectroscopia.

A nomenclatura usada para o espectro de emissão de raios X foi introduzida por M. Siegbahn, em 1920, e é baseada na origem destas linhas. Desde sua introdução foram observadas linhas espectrais sem nomes determinados pela nomenclatura de Siegbahn, particularmente para as séries M e N. Outro problema é que a natureza não sistemática torna a nomenclatura difícil de se interpretar. Muitos espectroscopistas concordaram sobre a necessidade de uma nova e sistemática nomenclatura para o espectro de emissão de raios X. Neste documento será apresentada uma nova nomenclatura para as linhas de emissão e cortes de absorção, chamada de notação IUPAC, que tem a vantagem de ser fácil e simples de se extrapolar a todos os níveis de transições. Ela é consistente com as notações usadas em espectroscopia eletrônica e espectroscopia de elétron Auger.

### **A.1.2 Similaridade entre espectroscopia de raios X e óptica**

Existem algumas similaridades mas também importantes diferenças entre espectroscopia de raios X e espectroscopia óptica. Como qualquer outro método espectroscópico de emissão, espectroscopia de raios X consiste em três etapas: a) excitação para produzir a emissão de linhas características dos elementos constituintes da amostra; b) medida da intensidade destas linhas características; e c) conversão das intensidades medidas em concentração através de procedimentos de calibração, que podem incluir correções do efeito matriz. Os comprimentos de onda da região de interesse fazem com que

os equipamentos e procedimentos difiram consideravelmente das outras técnicas espectroscópicas.

## A.2 Termos gerais relacionados a análise espectroquímica

A quantidade de substância resultante da análise é descrita como  $q$ , e a unidade em que ela foi medida deve ser explícita (por exemplo, grama (g), miligrama (mg), litro (L), ou microlitro ( $\mu\text{L}$ )). A concentração é representada pelo símbolo  $c$ , em termos de massa, volume, número, ou por quaisquer outras medidas, mas a unidade sempre deve ser citada. Para quantidades muito pequenas, a expressão partes por milhão (ppm) por peso pode ser usada para impurezas em sólidos. Para impurezas traço em solução, o termo  $\mu\text{g/ml}$  é menos confuso que ppm, sendo portanto recomendado. O termo partes por bilhão (ppb) é ambíguo, devendo ser evitado.

Normalmente a concentração é expressa em relação a amostra inteira. A proporção entre a concentração de um elemento particular e outro elemento (normalmente presente em maior quantidade) é denominada razão de concentração (de X para Y) e é dada pelo símbolo  $c_r$ . Em análises espectroquímicas, o denominador geralmente é a concentração de um elemento no material de referência R, enquanto que o numerador é a concentração do elemento a ser determinado, o analito X. O elemento de referência pode ser um importante componente existente na amostra, ou pode ser um elemento especialmente adicionado para este propósito. Quando a razão de concentração é usada as duas concentrações devem estar na mesma unidade.

Ruído de fundo é toda radiação originária do sistema que atinge e fornece uma leitura no detector quando nenhum analito está presente, ou seja, quando realizamos uma medida analítica em branco.

Junto ao ruído de fundo, radiação de outras linhas espectrais próximas podem perturbar a medida da linha espectral desejada. Estas linhas são denominadas de linhas interferentes.

Outro tipo de radiação indesejada é aquela que atinge o detector de diferentes modos e esta radiação é identificada como radiação perdida.

### A.2.1 Termos e símbolos para quantidades físicas de uso geral

#### Quantidades físicas básicas:

Tabela 1 - Quantidades físicas básicas

Nome	Unidade prática	Símbolo
Linear	m	<i>l</i>
Massa	Kg	<i>m</i>
Tempo	S	<i>t</i>
Corrente elétrica	A	<i>I</i>
Temperatura termodinâmica	K	<i>T</i>
Quantidade de matéria	Mol	<i>mol</i>
Intensidade luminosa	Cd	<i>I<sub>n</sub></i>

### A.3 Termos relacionados a origem de fótons de raios X

Os fótons de raios X característicos usados na análise de espectroscopia de raios X são fótons originários de transições eletrônicas entre níveis de energia mais internos das camadas eletrônicas dos átomos. Para originar as emissões características o átomo necessita primeiro ser ionizado em, digamos, camadas eletrônicas K, L ou M. A ionização pode ocorrer por fótons ou partículas cuja energia exceda a energia de ligação do elétron nas camadas particulares.

A excitação por elétrons recebe o nome de excitação primária (por exemplo microsondas eletrônicas), por fótons recebe o nome de excitação secundária ou fluorescente e por partículas pesadas como prótons, deutérios ou átomos pesados em



### A.3.1 Geração de Raios X por elétrons

Quando um feixe de elétrons colide com um alvo ou amostra existem três formas dos elétrons perderem energia. A medida da perda de energia por unidade de distância percorrida pelo elétron é denominada energia de freamento do elétron,  $\delta E/\delta x$ .

#### Colisões de baixa energia

Muitas interações com átomos resultam em perdas energéticas de poucos elétronvolts (eV) pelo elétron. Estas perdas energéticas do elétron são transformadas geralmente em calor no material irradiado.

#### Produção de raios X característicos

Uma pequena fração, 1 por  $10^3$  ou menos, das interações eletrônicas, ioniza os átomos e podem resultar na emissão de fótons característicos. A seção cruzada para ionização pelos elétrons,  $Q$ , descreve a probabilidade de ocorrer uma ionização, a unidade geralmente é  $\text{cm}^2$  e é dada como a seção cruzada para produzir determinada ionização, como por exemplo,  $Q_K$ ,  $Q_{LII}$ , etc..., onde o subscrito se refere ao nível ou subnível ionizado.  $Q$  é usado na equação:

$$\delta A/\delta x = q \cdot Q \cdot i \cdot n_i \quad (1)$$

onde  $q$  é o número de elétrons por  $\text{cm}^2$  normalmente incidentes em uma camada fina de material contendo  $n_i$  átomos por unidade de volume do elemento  $i$  produzindo  $\delta A$  ionizações em uma camada de espessura  $\delta x$  e área de  $1 \text{ cm}^2$ . Como será descrito posteriormente,  $Q$  é relatado conceitualmente e matematicamente como coeficiente de absorção fotoelétrica para a radiação. Os valores de  $Q$  são relativamente constantes para todas as energias eletrônicas maiores que duas vezes a energia de ligação do nível ou subnível considerado.

### Espectro *continuum*

Alguns dos elétrons incidentes (na ordem de 1 por  $10^3$ ) realizam interações em que perdem centenas ou milhares de elétronvolts de energia por desaceleração mas não ionizam átomos. Estas interações geram fótons de raios X, entretando os fótons emitidos formam um espectro contínuo. A distribuição espectral aumenta suavemente desde o limite de comprimento de onda curto Dune-Hunt,  $\lambda_{\min}$  (correspondente a energia do elétron máxima incidente), atingindo o pico entre 1,5 e 2 vezes o comprimento de onda mínimo, decrescendo lentamente com comprimento de ondas maiores. O espectro *continuum* também é chamado de "*Bremsstrahlung*" e aparece como um ruído de fundo interferindo na medida das linhas espectrais características.

O espectro *continuum* pode ser apropriado para relatar a intensidade espectral,  $I$ . Índices  $\lambda$  ou  $E$  podem ser adicionados caso a medida analítica seja em comprimento de onda ou energia, respectivamente. Os valores medidos devem ser corrigidos pela eficiência de detecção e o índice de reflexão do cristal.

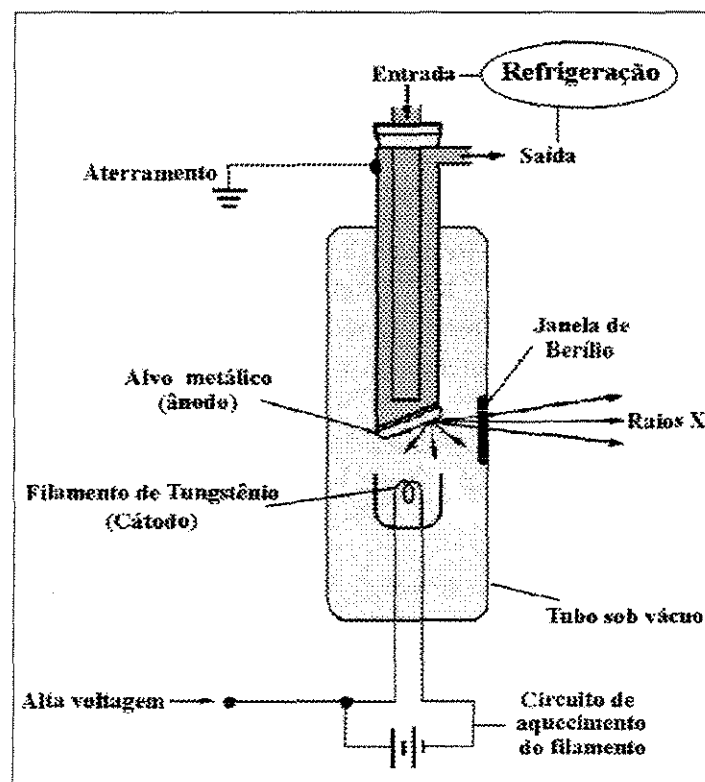


Figura 2 - Esquema de funcionamento de um tubo de raios X



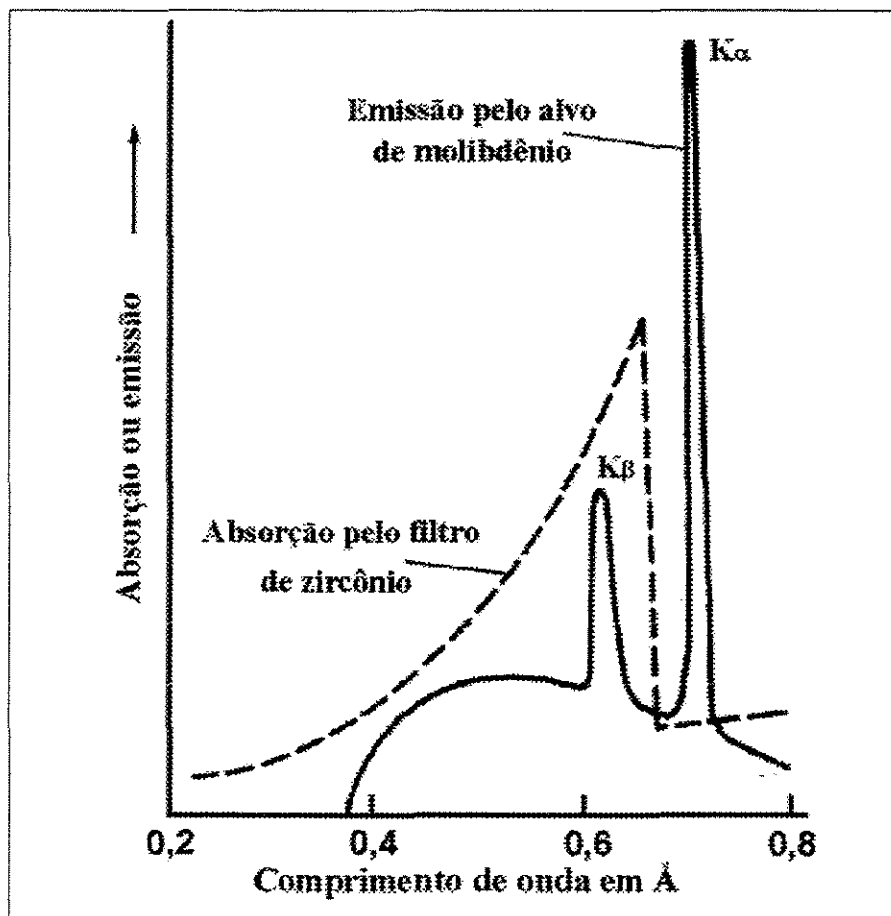


Figura 3 - Uso do filtro na saída do tubo de raios X para produzir radiação monocromática

### A.3.2 Geração de raios X por íons positivos

Íons são similares aos elétrons no modo que geram raios X, exceto que não geram medidas diretas de *continuum*. Entretanto os elétrons que são ejetados dos átomos durante a ionização geram o espectro *continuum*. Para prótons, o número de fótons característicos gerados são similares aqueles gerados por elétrons, sendo a energia dos fótons em torno de 100 vezes maior que a energia dos elétrons.

### A.3.3 Geração de raios X por fótons

A medida mais comum de excitação para fótons de raios X característicos para análise espectroquímica é usando a radiação resultante do decaimento radiativo de uma fonte radioativa ou a radiação de um tubo de raios X para excitar os átomos da amostra. Esta excitação por radiação originando a emissão de fótons é denominada fluorescência de raios X. A radiação do tubo de raios X é denominada radiação primária e a fluorescência de raios X é denominada radiação secundária. Radiação primária é geralmente citada em termos de intensidade espectral  $I_\lambda$  ou  $I_E$ , ou tabulada como  $I_\lambda \Delta_\lambda$  ou  $I_E \Delta_E$ . As tabelas listam o número de fótons para intervalos específicos  $\Delta_\lambda$  ou  $\Delta_E$ . Para o fóton primário causar uma emissão característica sua energia deve exceder a energia de ligação ou energia de ionização do elétron nos níveis eletrônicos correspondentes. A energia de ligação é conhecida como  $E_K$ ,  $E_{LI}$ , etc... O comprimento de onda correspondente é chamado de comprimento de onda característico da produção de absorção e é dado por  $\lambda_{K\text{ abs}}$ ,  $\lambda_{LI\text{ abs}}$  etc...

Dois parâmetros importantes no controle da intensidade dos raios X característicos emitidos por cada elemento da amostra são os coeficientes de emissão de fóton e de atenuação linear.

#### **Coefficiente de emissão de fóton (produção de fluorescência) - $\omega$**

Quando um elétron das camadas externas preenche a vacância nas camadas internas de um átomo excitado, um fóton característico ou outro elétron externo é emitido (o elétron recebe o nome de elétron Auger). A eficiência de produção de fluorescência é menor que 10% para elementos de baixo número atômico, aproximando-se de 100% para elementos de alto número atômico. De acordo com o nível originalmente excitado recebe o nome de  $\omega_K$ ,  $\omega_L$ , etc...

#### **Coefficiente de atenuação linear - $\mu$**

Quando um feixe de raios X passa através de um material, a redução da intensidade por unidade de distância percorrida é representada pelo coeficiente de atenuação linear. A atenuação linear total é formada por dois componentes: coeficiente de atenuação fotoelétrica

linear ( $\tau$ ) e coeficiente de dispersão linear ( $\sigma$ ). Para os comprimentos de onda geralmente explorados (dos elementos com número atômico ( $Z$ ) > 10) o coeficiente de atenuação fotoelétrica linear ( $\tau$ ) é usualmente dez vezes maior que o coeficiente de dispersão linear ( $\sigma$ ). Desta forma, a ionização dos átomos é relacionada apenas ao coeficiente de atenuação linear ( $\tau$ ) e pode ser expressa pela equação:

$$\delta A / \delta x = - \delta q / \delta x = \tau q \quad (2)$$

onde  $q$  representa o número de fótons perdidos por absorção fotoelétrica por unidade de distância percorrida e  $\tau$  substitui o termo  $Q$  da equação (1). Ao contrário de  $Q$ , contudo,  $\tau$  cresce aproximadamente como  $\lambda^3$  ou  $1/E^3$ , exceto para leve decréscimo no corte de absorção característico. A proporção do coeficiente de absorção nos dois lados do corte de absorção é a razão de salto do corte de absorção,  $r$ .

### **Coefficiente de atenuação de massa - $\mu/\rho$**

Quando tratamos da transmissão de raios X em amostras multielementares é costume utilizar o coeficiente de atenuação de massa no lugar do coeficiente de atenuação linear ( $\mu$ ), onde  $\rho$  é a densidade. Por conveniência o coeficiente de atenuação de massa do elemento matriz  $j$  para uma radiação característica do elemento analito  $i$  é freqüentemente escrito como  $\mu_{ij}$ . Para  $k$  componentes na matriz  $M$  (incluindo o elemento analito  $i$ ) o coeficiente de atenuação de massa total é simplesmente:

$$\mu_{ik} = \sum_{j=1}^k \mu_{ij} \cdot c_j \quad (3)$$

onde  $c_1, c_2, \text{etc.}$  são as concentrações dos elementos expressas em fração.

### **Fluorescência secundária**

Fluorescência secundária se refere a ionização do elemento analito presente na amostra pela radiação característica de outro elemento também contido na amostra,

resultando em um aumento do sinal medido. Fluorescência secundária oferece uma importante contribuição para elementos de número atômico  $< 20$  quando a amostra também possui elementos vizinhos de número atômico levemente maiores daqueles fótons característicos efetivos na ionização dos elementos analitos.

### A.3.4 Correspondência entre as notações Siegbahn e IUPAC

As notações IUPAC e Siegbahn podem ser comparadas na tabela a seguir. Os principais motivos que levaram a criação da notação IUPAC foram: a) é sistemática b) simples e fácil de aplicar a qualquer nível de transição; c) abrange todas as transições das séries M e N; d) é consistente com a notação usada em espectroscopia eletrônica; e) está relacionada a notação usada em espectroscopia de elétron Auger.

Tabela 2 - Correspondência entre as notações dos diagramas de linhas IUPAC e Siegbahn.

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	K-L <sub>3</sub>	$L\alpha_1$	L <sub>3</sub> -M <sub>5</sub>	$L\gamma_1$	L <sub>2</sub> -N <sub>4</sub>	$M\alpha_1$	M <sub>5</sub> -N <sub>7</sub>
$K\alpha_2$	K-L <sub>2</sub>	$L\alpha_2$	L <sub>3</sub> -M <sub>4</sub>	$L\gamma_2$	L <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	$M\alpha_2$	M <sub>5</sub> -N <sub>6</sub>
$K\beta_1$	K-M <sub>3</sub>	$L\beta_1$	L <sub>2</sub> -M <sub>4</sub>	$L\gamma_3$	L <sub>1</sub> -N <sub>3</sub>	$M\beta$	M <sub>4</sub> -N <sub>6</sub>
$K\beta^I_2$	K-N <sub>3</sub>	$L\beta_2$	L <sub>3</sub> -N <sub>5</sub>	$L\gamma_4$	L <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	$M\gamma$	M <sub>3</sub> -N <sub>5</sub>
$K\beta^{II}_2$	K-N <sub>2</sub>	$L\beta_3$	L <sub>1</sub> -M <sub>3</sub>	$L\gamma_4$	L <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	$M\zeta$	M <sub>4,5</sub> -N <sub>2,3</sub>
$K\beta_3$	K-M <sub>2</sub>	$L\beta_4$	L <sub>1</sub> -M <sub>2</sub>	$L\gamma_5$	L <sub>2</sub> -N <sub>1</sub>		
$K\beta^I_4$	K-N <sub>5</sub>	$L\beta_5$	L <sub>3</sub> -O <sub>4,5</sub>	$L\gamma_6$	L <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>		
$K\beta^{II}_4$	K-N <sub>4</sub>	$L\beta_6$	L <sub>3</sub> -N <sub>1</sub>	$L\gamma_8$	L <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>		
$K\beta_{4x}$	K-N <sub>4</sub>	$L\beta_7$	L <sub>3</sub> -O <sub>1</sub>	$L\gamma_8$	L <sub>2</sub> -N <sub>6(7)</sub>		
$K\beta^I_5$	K-M <sub>5</sub>	$L\beta_7$	L <sub>3</sub> -N <sub>6,7</sub>	$L\eta$	L <sub>2</sub> -M <sub>1</sub>		
$K\beta^{II}_5$	K-M <sub>4</sub>	$L\beta_9$	L <sub>1</sub> -M <sub>5</sub>	$L\iota$	L <sub>3</sub> -M <sub>1</sub>		
		$L\beta_{10}$	L <sub>1</sub> -M <sub>4</sub>	$L_s$	L <sub>3</sub> -M <sub>3</sub>		
		$L\beta_{15}$	L <sub>3</sub> -N <sub>4</sub>	$L_t$	L <sub>3</sub> -M <sub>2</sub>		
		$L\beta_{17}$	L <sub>2</sub> -M <sub>5</sub>	$L_u$	L <sub>3</sub> -N <sub>6,7</sub>		
				$L_v$	L <sub>2</sub> -N <sub>6(7)</sub>		

### A.3.5 Tabela de termos relacionados a geração de raios X

Tabela 3: Termos relacionados a geração de raios X

Nome	Unidade prática	Símbolo
Intensidade de raios X	$s^{-1}$	$I$
Intensidade relativa de raios X	1	$I_r$
Intensidade espectral	$s^{-1} \text{Å}^{-1}$	$I_{\lambda}$
	$s^{-1} eV^{-1}$	$I_E$
Energia de ionização ou energia de ligação, para o nível indicado	J, eV, keV	$E_i, E_K, E_{LII}, E_M,$ etc...
Energia do fóton emitido	J, eV, keV	$E_{K\alpha}, E_{L\beta},$ etc...
Comprimento de onda do corte de absorção	nm, Å	$\lambda_i, \lambda_{K\text{abs}}, \lambda_{L\text{abs}},$ etc...
Comprimento de onda do fóton emitido	nm, Å	$\lambda_{K\alpha}, \lambda_{K\beta}, \lambda_{L\alpha},$ etc...
Razão de salto do corte de absorção	L	$r$
Seção de ionização para o nível eletrônico específico	$cm^2$	$Q_i, Q_K, Q_{LII},$ etc...
Coefficiente de atenuação linear para o fóton	$cm^{-1}$	$\mu$
Coefficiente de atenuação de massa para o fóton	$cm^2 g^{-1}$	$\mu / \rho, \mu_{ij}, \mu_i$
Coefficiente de absorção fotoelétrica linear	$cm^{-1}$	$\tau$
Coefficiente de dispersão linear	$cm^{-1}$	$\sigma$
Produção de emissão de fóton (produção de fluorescência) para um nível específico	1	$\omega, \omega_K, \omega_{LIII},$ etc...

## **A.4 Termos relacionados à amostra**

### **A.4.1 Termos que descrevem a amostra de laboratório, amostra teste ou suas análises diretas**

#### **Materiais metálicos**

Na análise de materiais metálicos pode-se utilizar a amostra de laboratório como amostra analítica, após um tratamento mínimo da superfície. O tratamento propriamente dito deve ser realizado conforme procedimento específico para a técnica analítica a ser empregada.

Devemos lembrar que muitos dos procedimentos de tratamentos de superfície são fontes potenciais de contaminação e cuidados especiais devem ser tomados.

#### **Materiais líquidos**

A amostra de laboratório, como amostra de água que pode ser acidificada na coleta, deve ser sub-amostrada e/ou filtrada para obtenção da amostra teste, que pode ser usada diretamente como amostra analítica. Alternativamente os analitos na amostra de laboratório ou teste podem ser separados e/ou pré-concentrados por troca iônica, vaporização seletiva, extração ou precipitação, etc... para formar a amostra analítica.

#### **Materiais sólidos não metálicos**

Pode ser formada por amostras inorgânicas, orgânicas ou ambas. Quando a amostra não for homogênea devemos diminuir a granulometria para obtermos uma amostra representativa. A subamostragem do material em pó deve ser feita com a técnica de quarteamento, ou procedimentos similares.

Para materiais de composição complexa, como por exemplo, partículas em misturas não homogêneas ou partículas contidas em líquidos, a amostra teste e a amostra analítica devem ser tratadas sob condições específicas que devem ser sempre citadas, como pressão, temperatura, procedimento de mistura, etc...

### **Micro amostras de laboratório**

Pode ocorrer que a micro amostra de laboratório seja obtida diretamente de uma amostra única, como por exemplo, sangue de apenas um indivíduo, fazendo com que a amostra não seja representativa da população em estudo.

Uma micro amostra seletiva é uma pequena porção do material que foi separado da amostra de laboratório por um método seletivo, como magnetismo, densidade ou separação manual. Quando uma partícula individual é analisada, devemos usar o termo análise de partícula individual.

### **A.4.2 Termos usados na preparação ou pré-tratamento da amostra teste**

#### **Materiais analisados na forma sólida**

Os materiais podem ser analisados: **a)** diretamente; ou após **b)** ser misturado com um aditivo, um diluente, um volatilizador, etc...; **c)** lavagem; **d)** mineralização (ou calcinação); **e)** desproteínação; **f)** fundição; **g)** emulsificação; entre outros tipos de tratamento.

#### **Dissolução de materiais**

Os materiais devem ser dissolvidos, quando for necessário que a amostra analítica seja líquida. As principais formas de dissolução de uma amostra são: **a)** digestão ácida; **b)** digestão parcial; **c)** digestão básica; **d)** decomposição enzimática; **e)** decomposição fotoquímica; **f)** decomposição térmica; e **g)** oxidação anódica.

#### **Pré-concentração e separação**

Quando é necessário elevar a proporção analito/matriz, para atingirmos o limite de detecção e/ou quantificação ou reduzir os efeitos interferentes, devemos utilizar métodos de pré-concentração e separação.

Geralmente os métodos de pré-concentração são específicos para determinados elementos e/ou compostos.

A separação do analito da matriz pode ser feita pela formação de um composto volátil através de reações físico-químicas. Tanto os constituintes indesejáveis da matriz quanto os analitos podem ser eliminados desta forma, sendo que os analitos devem ser recuperados para análise posterior. Outros métodos comuns de pré-concentração são os métodos de extração em fase sólida e métodos de complexação em fase líquida dos analitos de interesse.

### **Especiação de elementos e/ou compostos**

O termo especiação é aplicado para a identificação de um composto particular ou estado de oxidação de um elemento. Pode ser aplicada diretamente pelo uso de um método específico para o composto particular do analito.

Existem cuidados especiais durante os estágios de preparação para prevenir alterações da forma das espécies de interesse ou estágios de separação adicionais são introduzidos para separar as várias espécies de analitos.

### **A.4.3 Termos gerais aplicáveis a fluorescência de raios X**

#### **Amostra volumosa**

Amostras sólidas ou líquidas de uma grama ou mais são geralmente usadas em espectroscopia de raios X. Quando a amostra é fina o suficiente para que a intensidade da radiação emitida (fluorescente) não seja modificada pelo aumento da espessura, a amostra é descrita como uma amostra volumosa de espessura efetiva infinita.

#### **Amostra sólida**

Minerais e metais devem ter a superfície tratada por polidores ou abrasivos. Providenciar que as amostras de referência e as amostras desconhecidas sejam preparadas da mesma maneira, sendo uma rugosidade superficial tolerável, sem correções matemáticas, de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  para elementos de número atômico acima de 25 e de 10  $\mu\text{m}$  para elementos com número atômico próximo de 12.



### **Amostra em pó**

Minerais e metais podem ser preparados pela compressão do pó em uma câmara com ou sem o uso de ligantes. É desejável que a granulometria do material de referência seja parecida com a granulometria da amostra. O tamanho de partícula tolerável sem correção matemática é similar a rugosidade superficial para os mesmos elementos.

### **Amostra de soluções sólidas**

São preparadas dissolvendo sólidos ou pós em bórax ou fluxos similares para fazer uma amostra homogênea. O procedimento sacrifica a intensidade porque ocorre diluição da amostra porém elimina correções matemáticas para o tamanho da partícula ou outras heterogeneidades da amostra original e geralmente reduz efeitos interelementos.

### **Amostra líquida**

Esta é geralmente acondicionada em um recipiente com uma janela fina para passar os raios X incidentes e emergentes. Líquidos voláteis podem mudar de composição devido evaporação de um ou mais componentes.

### **Amostra de tamanho limitado**

Quando a quantidade de material é muito pequeno para preparar uma amostra volumosa a relação entre intensidade dos raios X e concentração para cada analito dependerá da massa da amostra e também da composição. É vantajoso o uso de apenas 0,5 a 1,0 mg/cm<sup>2</sup> ou menos ainda quando uma quantidade maior do material esteja disponível. Para algumas quantidades limitadas a intensidade dos raios X do analito é essencialmente linear com a concentração, independente da composição da matriz.

## A.5 Termos relacionados a medida de raios X

Os raios X característicos de diferentes elementos são distinguidos por seus comprimentos de onda,  $\lambda$ , ou pela energia,  $E$ , dependendo do tipo de equipamento usado para a medida.

### A.5.1 Dispersão por comprimento de onda

Dispersão por comprimento de onda se refere a separação espacial dos raios X característicos de acordo com seus comprimentos de onda.

#### Difração por cristal ou grades difratantes

A radiação policromática emitida pela espécie é limitada a um feixe aproximadamente paralelo através da passagem por um colimador (veja fig. 4). O feixe é direcionado ao cristal analisador que difrata seletivamente diferentes comprimentos de onda com diferentes ângulos, de acordo com a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

onde  $n$  é a ordem de difração,  $d$  é o espaço interplanar para os planos de difração, e  $\theta$  é o ângulo de Bragg entre a radiação incidente e o plano difratante.

O ângulo total entre a radiação incidente e a radiação difratada recebe o nome de  $2\theta$ . Grades com espaçamento muito fino podem ser usadas no lugar de cristais para comprimentos de onda maiores que 1 nm mas uma camada de pseudo-cristais de estearato de bário são preferíveis acima de 10 nm.

Pela rotação do cristal cada comprimento de onda é difratado, um por vez, até um comprimento de onda máximo,  $\lambda_{\text{máx}}$  onde  $\lambda_{\text{máx}} = 2d$ . O limite prático é aproximadamente 1,8 devido limitações mecânicas do espectrômetro.

Deve existir um sincronismo de deslocamento angular entre o plano difratante e o detector na razão de 1:2.

### Dispersão angular

A mudança do ângulo  $\theta$  para uma dada mudança no comprimento de onda é dada pela equação:

$$d\theta/d\lambda = n/(2d \cos \theta) = \tan \theta/\lambda \quad (5)$$

que significa que a melhor separação das linhas é obtida com um cristal de espaçamento  $d$  pequeno ou para altas ordens de difração.

### Características do cristal

A reflexão seletiva da radiação monocromática atualmente ocorre em uma pequena faixa angular devido imperfeições no cristal. A figura formada geralmente é uma gaussiana e indica o grau de perfeição do cristal. Três propriedades do pico permitem que diferentes cristais sejam comparados quantitativamente: **a)** largura a meia altura ( $W$ ), que apresenta valores de alguns segundos de arco até alguns minutos de arco; **b)** coeficiente de difração do pico ( $P$ ), que é o valor da maior fração difratada ( $P$ ), apresentando valores de 0,2 à 0,8 para cristais comuns; e **c)** coeficiente de reflexão ( $R$ ), que corresponde a  $\int P\theta d\theta$ , dada em raio.

### Resolução espectrométrica

Quando a radiação passa pelo colimador ocorre uma divergência angular. A intensidade decresce linearmente com o ângulo de cada lado do feixe direto, formando uma figura triangular. A distribuição na intensidade média é descrita como resolução do colimador ( $B_c$ ). A resolução é expressa em comprimento de onda ou unidades de energia e diminui com o aumento da energia do fóton.

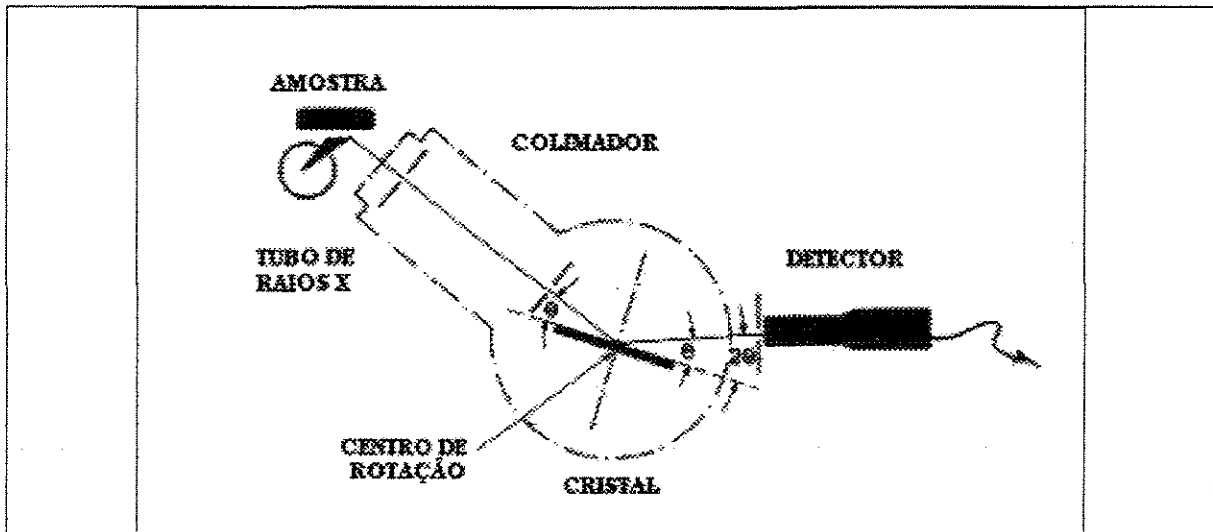


Figura 4 - Espectrômetro de raios X por comprimento de onda

### **Detectores usados em espectrômetros de dispersão por comprimento de onda**

Geralmente são usados dois tipos de detectores: a) detectores proporcionais a gás e b) detectores de cintilação.

#### **a) Detectores proporcionais a gás**

São mais usados para comprimentos de ondas maiores que 0,15 ou 0,20 nm. Estes detectores usam uma câmara contendo gás nobre, como argônio (Ar) ou xenônio (Xe) que absorvem os fótons de raios X (e uma pequena mistura adicional de gases amortizantes, como vapores orgânicos ou halogênio, para prevenir a reabsorção da descarga). A absorção de um fóton de raios X pelo gás nobre gera um par de íons eletrônicos; o número de pares formados é proporcional a energia do fóton absorvido. Um campo elétrico forte acelera os elétrons para um fio no centro do detector. No processo de aceleração ionizações adicionais são produzidas (amplificação a gás) mas esta amplificação é aproximadamente independente do número de pares iônicos iniciais e a amplitude final do pulso permanece proporcional a energia do fóton. As incertezas estatísticas no número de pares eletrônicos formados e na amplificação gasosa resulta uma distribuição de amplitude de pulso, quando fótons de energia constante são absorvidos. Resolução do detector  $\Gamma$ , em eV, é a largura total do meio máximo da distribuição de amplitude de pulsos e é dada empiricamente por:

$$\Gamma \approx 2,35 \sqrt{1,7 \varepsilon E} \quad (6)$$

onde 2,35 é a largura média máxima da curva de erros normais, o fator 1,7 é uma característica do detector e deve ser empiricamente calculado,  $\varepsilon$  é a energia de ionização (15,8 para o gás argônio) e  $E$  é a energia do fóton. Para fótons de 6000 eV,  $\Gamma$  corresponde a  $\approx 950$  eV.

Depois da detecção da absorção de um fóton de raios X existe um período conhecido como tempo morto,  $t_d$ , durante o qual o sistema não é capaz de responder apropriadamente para um novo fóton absorvido. Tanto o detector quanto os amplificadores eletrônicos contribuem para o tempo morto, que pode durar até 2  $\mu$ s.

#### **b) Detectores de cintilação**

São geralmente usados para comprimentos de onda menores que 0,20 nm. O detector consiste em um cristal como o iodeto de sódio, NaI, ativado com tálio, Tl, que faz com que emissões de radiação visível ocorra quando raios X são absorvidos. Uma célula fotomultiplicadora acoplada ao cristal amplifica a emissão e produz um pulso eletrônico proporcional a energia do fóton de raios X.

O detector de cintilação tem uma resolução em torno de três vezes maior que o detector proporcional à gás, com um tempo morto aproximadamente igual.

#### **A.5.2 Dispersão de energia**

Dispersão de energia se refere a separação dos fótons característicos de acordo com sua energia. Neste caso não é necessário o uso de espectrômetro de cristal ou de grades difratantes, mas para ter viabilidade prática, o detector deve ter resolução de energia maior que os detectores proporcional a gás e de cintilação usados na dispersão por comprimento de onda.

### **Detectores de estado sólido**

O detector de estado sólido mais comum é de silício-lítio, Si(Li), que consiste em um disco de silício dopado com lítio na região central. Um potencial de sentido reverso é aplicado entre as superfícies. Quando um fóton de raios X é absorvido na região central ocorre a produção de vacâncias eletrônicas proporcionais as energias dos fótons absorvidos. Os elétrons e vacâncias são atraídos para a superfície oposta e constituem um pulso elétrico.

No circuito de detecção de Si(Li) o tempo morto,  $t_D$ , é muito maior que em detectores proporcionais devido ao processamento e estocagem de cada pulso, mas a correção para obter a intensidade corrigida ( $I_c$ ) é feita eletronicamente pelo circuito de contagem, que mede tempo apenas quando o circuito está pronto para aceitar um pulso. Contudo outros fatores, como a velocidade de acumulação de pulsos no amplificador, limitam a faixa de contagem para 20.000 contagens por segundo, aproximadamente.

### **Resolução dos detectores de Si(Li), válido para outros detectores semicondutores**

Devido a defeitos, impurezas e outras perdas mecânicas o número de vacâncias eletrônicas apresentam uma variação estatística para uma energia de fóton constante. A distribuição de amplitude de pulso para fótons de raios X característicos pode ser expressa em termos de resolução de energia. A equação para a contribuição estatística  $\Gamma_s$  para a largura cheia da distribuição de amplitude de pulso, é dada pela relação:

$$\Gamma_s = 2,35 \sqrt{F \cdot \varepsilon \cdot E} \quad (7)$$

onde  $F$  é um fator adimensional (fator de Fano), com valor estimado entre 0,10 e 0,13 para o detector de Si (Li),  $E$  é a energia do fóton em eV. Para energia de fótons de 6.000 eV o valor de  $\Gamma$  deve ser em torno de 125 eV.

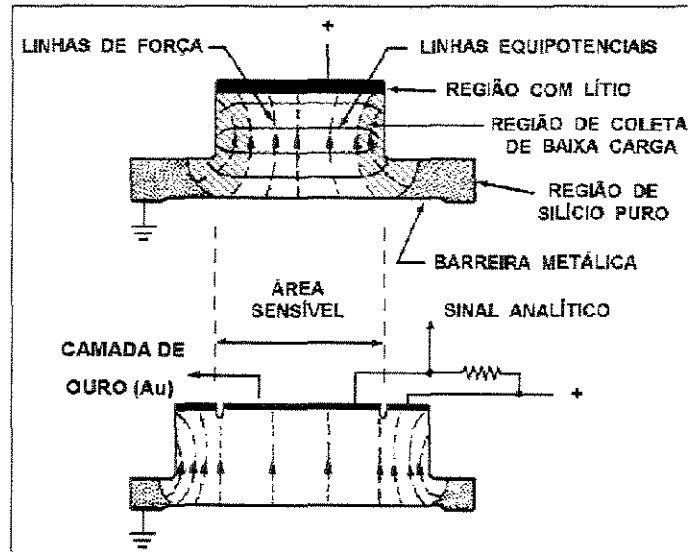


Figura 5 - Esquema de detector semiconductor de Si(Li)

**Analizador multicanal**

Em análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia o analisador multicanal é o equipamento para estocar informações do detector de Si(Li). Cada canal (célula de memória) corresponde a pequenos incrementos de energia,  $\Delta E$ . Cada pulso do detector é estocado em um canal apropriado de acordo com a amplitude do pulso (energia do fóton). As informações estocadas no analisador multicanal são as intensidades espectrais em função da energia  $I_E \Delta E$ , para a radiação absorvida.

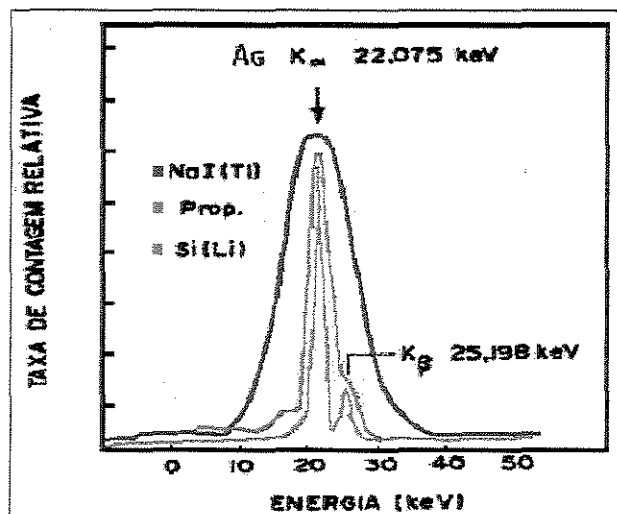


Figura 6 - Resolução de diferentes tipos de detectores

### A.5.3 Termos relacionados a medida dos raios X

Tabela 4 - Termos relacionados a medida dos raios X

Nome	Unidade prática	Símbolo
Energia por elétron no detector	eV	$\varepsilon$
Fator de Fano	1	$F$
Resolução do detector ou espectrômetro	eV, nm	$\Gamma$
Ângulo de Bragg para difração do cristal	rad., graus	$\theta$
Espaço entre planos difratores do cristal	nm, Å	$d$
Comprimento de onda	nm, Å	$\lambda$
Curvatura do cristal	rad., graus	$W$
Coefficiente de difração de pico	1	$P$
Coefficiente de reflexão integral	rad	$R$
Dispersão angular	rad/nm, rad/Å	$d\theta/d\lambda$
Tempo morto de detecção	s	$t_D$

## A.6 Termos relacionados a interpretação de dados de raios X em análise quantitativa

### A.6.1 Conceitos gerais

#### Medida de concentração e quantidade

Em todos os ramos de análise espectroquímica a medida de quantidade,  $x$ , de algumas características espectrais (*e.g* banda espectral, intervalo, etc...) do analito é observada. A concentração,  $c$ , e a quantidade,  $q$ , da substância contida na amostra deve ser derivada de uma medida observada. Incertezas randômicas e sistemáticas do valor de  $x$  e sua relação com  $c$  ou  $q$  determinam a precisão e exatidão da análise.

Quando medimos separadamente as linhas características de cada elemento contido na amostra, a medida da intensidade espectral de cada raio X permite a quantificação do



elemento correspondente. O procedimento geral é usar a intensidade relativa ( $I_r$ ) dos raios X como medida de parâmetro. Para obter a intensidade relativa é necessário corrigir o tempo morto e a interferência de fundo.

### Sensibilidade

Um método é dito sensível quando uma pequena mudança na concentração,  $c$ , ou quantidade,  $q$ , causa uma grande mudança na medida,  $x$ ; isto é, quando a  $\delta x/\delta c$  ou  $\delta x/\delta q$  é grande. A sensibilidade,  $S_i$ , para o elemento  $i$  é definida como a inclinação da curva de calibração analítica.  $S_i$  pode variar com a magnitude de  $c_i$  ou  $q_i$ . Para baixos valores de  $c_i$  ou  $q_i$   $S_i$  usualmente é constante, podendo também ser em função de  $c$ , de  $q$  e de outros analitos presentes na amostra para valores elevados de  $c_i$  ou  $q_i$ .

### Desvio Padrão

Quando a mesma medida é repetida  $n$  vezes, os valores observados para  $x$  não será exatamente o mesmo todas as vezes. Um termo usual que descreve a variação randômica de  $x$  é o desvio padrão,  $s$ . O valor de  $s$  é dado pela expressão:

$$s = \left[ \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2 / (n - 1) \right]^{1/2} \quad (8)$$

onde  $x_j$  é uma medida individual. Em senso comum a equação A.8 fornece o valor correto,  $s$ , do desvio padrão de uma população apenas quando  $n$  é infinito. Quando  $n$  é um número pequeno, digamos 10, o símbolo  $s$  pode ser usado para indicar o desvio padrão estimado obtido de um número pequeno de medidas.

### Desvio padrão relativo

Desvio padrão relativo,  $s_r$ , é simplesmente  $s$  dividido por  $x$ . Preferencialmente é expresso como uma fração decimal mas pode ser expresso em porcentagem (pela multiplicação por 100) nos casos em que não possam ocorrer confusões com porcentagem de concentração.

### Variância

Diversos fatores contribuem para a incerteza randômica nas medidas ou determinações, *e.g.* variações randômicas no número de fótons emitidos ou absorvidos, variações nas configurações instrumentais, erros no tempo de medida, e contaminação por reagentes. Cada um destes fatores contribuem para o desvio padrão do resultado final de acordo com as regras da variância. A variância total é dada pela expressão:

$$s_t^2 = s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 + \dots s_m^2 \quad (9)$$

onde os subscritos se referem a fatores estatisticamente independentes que contribuem para a incerteza. Particularmente, correções da linha de base e análise de amostras em branco devem ser feitas para muitos procedimentos espectroquímicos e os desvios padrão de linha de base,  $s_l$ , e amostras em branco  $s_b$ , são alguns termos que contribuem para  $s_t$  (as limitações introduzidas por  $s_l$  serão tratadas posteriormente).

### Precisão

As incertezas randômicas nos valores de medida,  $x$ , ou a incerteza correspondente em estimar a concentração,  $c$ , ou quantidade,  $q$ , é representada pela precisão, que é convenientemente expressa em termos de desvio padrão ou desvio padrão relativo, como discutido anteriormente. Para sistemas multicomponentes, a precisão em  $c_i$  ou  $q_i$  para o elemento  $i$  pode depender não apenas da precisão de  $x_i$  mas também da precisão de  $x_i$  em relação a cada um dos outros componentes presentes.

As medidas de raios X são fáceis de estimar pois os fótons são contados isoladamente e a emissão do fóton é um processo randômico no tempo, sendo que a distribuição de Poisson pode ser assumida. Assim sendo, o desvio padrão para a contagem,  $s(N)$ , para uma medida isolada de  $N$  contagens, quando  $N$  é grande, é simplesmente:

$$s(N) = \sqrt{N} = \sqrt{I_t} \quad (10)$$

onde  $I$  é a intensidade em contagens por segundo e  $t$  é o intervalo de tempo de contagem. As regras para adicionar a variância aplicada para os efeitos dos erros randômicos introduzidos pela subtração do ruído de fundo ou tomando razões de intensidades. Por exemplo, quando o sinal  $N_P$  em contagem total na posição de linha de pico e  $N_B$  na posição de ruído de fundo são mencionadas junto, o valor de  $s(N)$  para a linha característica sobre o ruído de fundo será:

$$s(N) = \sqrt{N_P + N_R} = \sqrt{(I_P + I_R) t} \quad (11)$$

$N_P$  e  $N_R$  são geralmente números grandes (maiores que 1000) fazendo que o desvio padrão para uma única medida seja uma aproximação boa do verdadeiro desvio padrão,  $\sigma$ . O desvio padrão relativo,  $s_r$ , pode ser escrito como:

$$s_r = \sqrt{N_P + N_R} / (N_P - N_R) \quad (12)$$

### **Exatidão**

Exatidão relata a concordância entre a medida de concentração e o “valor real”. As principais limitações da exatidão são: **a)** erros randômicos; **b)** erros sistemáticos embutidos no procedimento analítico empregado, fornecendo desvio positivos ou negativo no resultado médio analítico para valores conhecidos; e **c)** em sistemas multicomponentes, o tratamento de efeitos interferentes podem envolver algum grau de aproximação que leva para a reprodutibilidade mas estima incorretamente as concentrações.

### **Limite de detecção**

O limite de detecção expressa a concentração,  $c_i$ , ou a quantidade,  $q_i$ , derivada da menor medida,  $x_i$ , que pode ser detectada, com uma certeza razoável, para um dado procedimento analítico. O valor de  $x_i$  é dado pela equação:

$$x_l = x_b + k s_b \quad (13)$$

onde  $x_b$  é a média das medidas analíticas em branco,  $s_b$  é o desvio padrão das medidas analíticas em branco e  $k$  é um fator numérico escolhido de acordo com o grau de confiança desejado.

Neste contexto a medida analítica em branco  $x_b$  se refere a medida observada na amostra que intencionalmente não contém analito e que essencialmente tenha a mesma composição do material em estudo. O valor de  $s_b$  deve ser determinado para as condições de medida a serem usadas para avaliação de  $x_l$  e  $x_b$ . A concentração, ou quantidade, mínima detectada, é a concentração, ou quantidade, correspondente a:

$$\begin{aligned} c_l &= x_l - x_b \cdot S \\ q_l &= x_l - x_b \cdot S \end{aligned} \quad (14)$$

onde  $S$  (sensibilidade) é assumida como constante para baixos valores de  $c$  ou  $q$ . Os valores para  $x_b$  e  $s_b$  geralmente não podem ser determinados teoricamente mas podem ser encontrados empiricamente pela medida de um número suficiente de medidas, digamos 20. Quando contagem estatística está envolvida, como em espectroscopia de raios X,  $s_b$  é geralmente estimado diretamente de uma medida única de  $s_r$  porque é assumida a distribuição de Poisson para a energia dos fótons.

O valor de 3 para  $k$  na equação (13) é fortemente recomendada. Para este valor um nível de confiança de 99,6% é aplicado apenas para distribuição gaussiana. Em baixas concentrações uma distribuição não gaussiana é preferível.

Contudo, os valores de  $x_b$  e  $s_b$  são estimados baseados apenas nos limites medidos. Em um senso prático, o valor  $3 \cdot s_r$  corresponde a um nível de confiança de 90%.

### A.6.2 Curvas e funções analíticas

Em geral a relação de medida  $x$  com a concentração  $c$  ou quantidade  $q$  é chamada de função analítica. O gráfico traçado da função analítica, com quaisquer coordenadas usadas, é chamada de curva analítica.

#### Sistemas sem efeitos interelementos

Para sistemas de um componente ou sistemas multicomponentes sem efeitos interelementos, a medida  $x_i$  do elemento  $i$  pode ser expresso em função da concentração  $c_i$  ou da quantidade  $q_i$ , e.g.  $x_i = g_i(c_i)$  ou  $x_i = g_i(q_i)$ . Estas funções são chamadas de funções de calibração analítica. O gráfico correspondente a esta função é chamado curva de calibração analítica e é determinada pelas observações das amostras de referência de concentrações conhecidas.

As funções de avaliação analítica,  $c_i = f_i(x_i)$  or  $q_i = f_i(x_i)$  são geralmente usadas, seus gráficos correspondentes são chamados de curvas de avaliação analítica. Estas curvas são derivadas das curvas de calibração analítica pela troca do eixo de  $x$  pelos eixos de  $c$  ou  $q$ . A diferença entre avaliação analítica e calibração analítica pode parecer supérflua inicialmente. A diferença é trivial no caso de análise de sistemas de um componente, mas assume importância para sistemas multicomponentes quando a medida de um componente é dependente de vários efeitos interelementares.

#### Sistemas com efeitos interelementos

A medida  $x_i$  para o elemento  $i$  pode não depender apenas da concentração  $c_i$  (ou quantidade  $q_i$ ) mas também da concentração ou quantidade de outros elementos presentes. A função de calibração analítica é obtida da seguinte forma:  $x_i = g_i(c_1, c_2, c_3, \dots, c_n)$  e a função de avaliação analítica é obtida da seguinte forma:  $c_i = f_i(c_1, c_2, c_3, \dots, c_n)$ .

Estas funções relacionais podem ser expressas em diversas formas aproximadas. Em uma aproximação simples, o efeito do elemento  $j$  no elemento  $i$  pode ser expressa como uma constante multiplicadora  $a_{ij}$  para fornecer a equação linear  $c_i = \sum a_{ij} x_j$ .

Esta aproximação pode ser válida apenas para uma pequena faixa dos valores de  $c$ , sendo necessário uma família de curvas analíticas para um único analito devido variações na concentração de outros elementos. Isto torna a curva analítica apropriada para um intervalo limitado de concentração e encoraja o uso de esquemas de interpretação de dados mais poderosos.

Em casos especiais funções analíticas não lineares podem ser linearizadas, com boa aproximação, pela introdução de variáveis de configuração que são funções convenientes de  $c_j$  ou  $x_j$ .

Uma forma geral de função analítica é a equação de regressão:

$$c_i / I_{r,i} = \alpha_{i0} + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} c_j \quad (15)$$

onde  $I_{r,i}$  é a intensidade relativa medida para o elemento  $i$ ,  $\alpha_{i0}$  é a interceptação no eixo  $c_i / I_{r,i}$ ,  $\alpha_{ii} + \alpha_{i0} \approx 1$  e outros valores de  $\alpha_{ij}$  determinados empiricamente representando os coeficientes de influência dos efeitos do elemento  $j$  sobre o elemento  $i$ . Valores numéricos para  $\alpha_{ij}$  são obtidos medindo uma série de amostras de referência de composição conhecida e resolvendo as equações simultâneas representadas pela equação (15) para os valores de  $\alpha$ .

A forma particular da equação (15) tem algumas vantagens em relação a outras formas de regressão linear: a) não é linear em  $I_{r,i}$ , o que fornece uma melhor aproximação para curvas analíticas reais; b) a curva obtida que resulta para uma faixa local de  $c_i$  não é condicionada a passar pela origem (devido ao termo  $\alpha_{i0}$ ); c) é fácil de resolver para diversos valores de  $\alpha$  porque como  $I_{r,i}$  e  $c$  são conhecidos da amostra de referência as equações são lineares para  $\alpha$ , e d) as equações são lineares quando resolvidas como desconhecidas porque os valores de  $I_{r,i}$  são medidos e permanecem constante para cada equação.

### A.6.3 Equação dos parâmetros fundamentais

Os parâmetros físicos fundamentais podem ser usados para a relação intensidade *versus* concentração sem a necessidade de recursos empíricos. Os parâmetros fundamentais necessários são: intensidade espectral da radiação primária, coeficiente de atenuação de massa, coeficiente de emissão de fóton para uma linha específica e a fração de absorção para cada camada eletrônica. As equações que são usadas contem aproximações sobre todos os comprimentos de onda e todas as profundidades na amostra e trata a excitação primária separadamente para interações. Algumas equações requerem resolução computacional mas permitem uma máxima versatilidade analítica.

$$c_i = \frac{N_{il}}{G \cdot \varepsilon(E_{il}) \cdot \sum_n I(E_n) \cdot [ Q_{il}(E_n) \cdot A'_{il}(E_n) + H_{il}(E_n) ]} \quad (16)$$

onde:

$c_i$  = concentração do elemento  $i$  na amostra

$N_{il}$  = taxa de contagem de raios X da linha característica  $l$  do elemento  $i$

$G$  = constante instrumental independente da amostra e do elemento (fator de geometria do espectrômetro)

$E_{il}$  = energia do raio X emergente da amostra

$E_n$  = energia do raio X incidente na amostra

$\varepsilon(E_{il})$  = eficiência relativa de detecção para a radiação característica

$I(E_n)$  = distribuição de intensidade do espectro de excitação

$Q_{il}(E_n)$  = eficiência de produção de raios X para excitação por fótons de energia  $E_n$

$A'_{il}(E_n)$  = fator de correção de efeito de absorção de massa para efeito fotoelétrico do elemento de interesse na energia de excitação (1 para amostras finas)

$H_{il}(E_n)$  = fator de correção de interações internas (produção de fluorescência secundária)

O chamado fator de geometria ( $G$ ) depende da geometria de excitação/detecção, da atividade da fonte, de coeficientes instrumentais do espectrômetro de fluorescência de raios X, mas não do próprio elemento  $i$ .

A eficiência do detector,  $\varepsilon(E_{ii})$ , pode ser calculada usando-se os valores especificados das espessuras dos absorvedores e das janelas de berílio do detector.

A sensibilidade total do espectrômetro de raios X está relacionada ao fator de geometria ( $G$ ), e à eficiência de detecção,  $\varepsilon(E_{ii})$ . Portanto, a calibração do espectrômetro pelo método dos parâmetros fundamentais pode ser realizada utilizando-se um pequeno número de padrões.

#### A.6.4 Termos usados no tratamento e análise de dados

Tabela 5 - Termos usados no tratamento e análise de dados

Nome	Unidades práticas	Símbolo
Número total de eventos por posição de linha de pico	1	$N_P, N_B$
Desvio padrão relativo	1	$s_r$
Coeficiente de influência do efeito do elemento $i$ devido presença do elemento $j$	1	$\alpha_{ij}$
Desvio padrão por contagem	Contagens	$s(N)$

#### A.7 Referências bibliográficas

Jenkins, R., Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis - IV: X-ray emission spectroscopy, Pure and Applied Chemistry, **52**, 2541 (1980).

Ure, A. M., Butler, L. R. P., Scoot, R. O. e Jenkins, R., Nomenclature, symbols, units and their usages in spectrochemical analysis - X: Preparation of materials for analytical



atomic spectroscopy and other related techniques, *Pure and Applied Chemistry*, **60**, 1461 (1988).

Fassel, V. A., Nomenclature, symbols, units and their usages in spectrochemical analysis - I: General atomic spectroscopy, *Pure and Applied Chemistry*, **30**, 653 (1972.)

Butler, L. R. P., Laqua, K. e Strasheim, A., Nomenclature, symbols, units and their usages in spectrochemical analysis - V: Radiation sources, *Pure and Applied Chemistry*, **57**, 1453 (1985).