

**Análise de Água e Sedimento de Pontos Turísticos da
Cidade de Guarapuava, PR por Fluorescência de Raios X
com Dispersão em Energia (EDXRF)**

**Water and Sediment Analysis of Touristic Places in
Guarapuava, PR by means of Energy Dispersive X-ray
Fluorescence**

Osmar dos Reis Antunes Junior

Departamento de Química – UNICENTRO, Guarapuava, PR
osmarjunior8r@hotmail.com

Gabriel Eleusis Vicente de Biasi

Departamento de Física – UNICENTRO, Guarapuava, PR
gabrielbiasi2@gmail.com

Fábio Luiz Melquiades

Departamento de Física – UNICENTRO, Guarapuava, PR
fmelquiades@unicentro.br

Sueli Pércio Quinaia

Departamento de Química – UNICENTRO, Guarapuava, PR
spquinaia@unicentro.br

Resumo: A técnica de Fluorescência de Raios X com Dispersão em Energia (EDXRF) vem sendo muito usada para análises de metais traços em diferentes amostras ambientais. Neste trabalho são apresentados os resultados do monitoramento de seis pontos turísticos da cidade de Guarapuava (PR), no período de inverno e de verão de 2008. O trabalho consistiu no uso de um sistema portátil de EDXRF. Para as amostras de água, a concentração de Fe variou de 0.026 ± 0.004 a 5.1 ± 1.0 , em mg L⁻¹. Para os sedimentos, considerando todos os pontos de amostragem, foram identificados qualitativamente Mn, Cu, Sr, Y e Nb, e foi possível quantificar os seguintes elementos e faixas de concentrações,

em mg kg⁻¹: Ca (1977 – 10162), Ti (12494 – 22320), Fe (36972 – 88452), Zn (73 – 185) e Zr (158 - 960). A performance do equipamento foi muito boa e os resultados satisfatórios para equipamentos portáteis.

Palavras-chave: água; fluorescência de raios x; metal; sedimento.

Abstract: The use of the Energy Dispersive X Ray Fluorescence (EDXRF) have increasingly been applied for *in situ* trace metal analysis in different kinds of samples. Results of monitoring samples, of the winter and summer period in 2008, from 6 touristic places in Guarapuava, a city in Paraná – Brazil, are presented. The work consisted on the use of a portable EDXRF system. For water membrane measurements, Fe concentration was quantified from 0.026±0.004 to 5.1±1.0, in mg L⁻¹. For sediments, considering all the sampling locations, Mn, Cu, Sr, Y and Nb were identified qualitatively, and it was possible to quantify the following range of elements and concentrations, mg kg⁻¹: Ca (1977 – 10162), Ti (12494 – 22320), Fe (36972 – 88452), Zn (73 – 185) and Zr (158 - 960). The performance of the equipment was very good and the results are quite satisfactory for portable equipment.

Key words: metal; sediment; water; x-ray fluorescence.

1 Introdução

O crescimento da população mundial neste século, acompanhada de um aumento dos parques industriais, trouxeram vários problemas para o meio ambiente, entre eles a contaminação dos corpos d'água e conseqüentemente do sedimento de fundo por resíduos orgânicos e inorgânicos produzidos pela própria população[1].

A disposição de resíduos contendo espécies metálicas em corpos d'água mesmo em pequenas concentrações geram problemas ambientais como alterações das características físico-químicas da água. Os metais exercem efeitos tóxicos sobre a cadeia alimentar, podendo acarretar vários distúrbios à saúde humana. Os metais

também podem reduzir a capacidade de autorecuperação do ambiente, devido à ação tóxica sobre os microorganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica presente na água, causando a deterioração de sua qualidade[2,3].

A contaminação do meio aquático por metais pesados não pode ser avaliada, baseando-se exclusivamente nos teores encontrados na água. Devido à proximidade das relações entre a qualidade dos sedimentos e a qualidade da água, sedimentos contaminados podem funcionar como uma fonte de poluição ambiental difusa de longa duração, mesmo que a poluição da água seja consideravelmente reduzida[4].

A técnica de Fluorescência de raios X com Dispersão em Energia (EDXRF) vem sendo muito usada para análises de metais traços em diferentes amostras ambientais[5]. A metodologia de EDXRF com equipamento portátil permite um mapeamento rápido e uma classificação de regiões contaminadas. Com a orientação desta metodologia de baixo custo, uma alta densidade de dados semi-quantitativos pode ser gerada no local, praticamente em tempo real[6]. Além disso, a EDXRF é uma técnica não destrutiva, possibilitando a confirmação dos resultados com outra metodologia analítica.

Este trabalho teve como objetivo a quantificação de metais pesados presentes em amostras de água e sedimento, coletadas em alguns pontos turísticos da cidade de Guarapuava, estado do Paraná, através da técnica de EDXRF, empregando-se equipamento portátil.

2 Materiais e métodos

2.1 Metodologia de EDXRF

A fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica analítica não destrutiva usada para obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar de amostras. Esta metodologia está baseada na produção e detecção de raios X

característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra **quando irradiada** com elétrons, prótons, raios X ou raios gama de energias apropriadas[7].

Para quantificação das amostras foi usada a equação de parâmetros fundamentais, Equação (1):

$$I=S.c.A \quad (1)$$

Sendo I a intensidade líquida dos picos de interesse (cps); c sua concentração (mL L⁻¹ ou mg kg⁻¹); S a sensibilidade elementar (cps L mL⁻¹ ou cps kg mg⁻¹) e A o fator de absorção (adimensional).

A intensidade líquida de cada pico de interesse é a subtração da área total pela área do fundo do espectro na região selecionada, dividido pelo tempo de aquisição. O limite de detecção pode ser calculado através da Equação (2)[8]:

$$LD = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{I_{i(BG)}}{t}} \quad (2)$$

onde LD é o limite de detecção para o analito (unidades de concentração); I_{i(BG)} é a intensidade (cps) do fundo do espectro sob o pico do analito (cps) e t é o tempo de excitação/ detecção (s).

O sistema de medidas é composto por um tubo de raio X portátil (alvo de Ag, filtro de Ag de 50 µm, 4 W) para excitar amostra, um detector de Si-PIN (resolução de 221 eV para energia de 5,9 keV e janela de Be de 25 µm) com eletrônica para aquisição e avaliação do espectro e um suporte para acomodar o conjunto para realização das medidas em campo.

As condições de medidas foram: 28kV, 10 µA, filtro Ag de 50 µm, colimador de Ag, 500s.

2.2 Origem das amostras

Amostras de água foram coletadas em julho e dezembro de 2008, em seis pontos turísticos da cidade de Guarapuava (PR). Amostras de sedimentos dos mesmos pontos foram coletadas em dezembro de 2008. Os pontos amostrados, indicados na figura 1, foram: Parque das Crianças (Pq Crianças), Lagoa das Lágrimas (Lg Lágrimas) e três pontos no Parque do Lago (Lg P1, Lg P2, Lg

P3) na área urbana da cidade, e o Parque do Jordão (Pq Jordão) que fica num distrito a dez quilômetros do centro.

Todos os procedimentos envolvidos durante as etapas de amostragem e preparação de amostras seguiram os protocolos de técnicas limpas validados internacionalmente[9]. As amostras coletadas foram acondicionadas em frascos apropriados confeccionados a partir de materiais inertes, previamente descontaminados em banho de ácido nítrico 10% v/v por 24 horas.

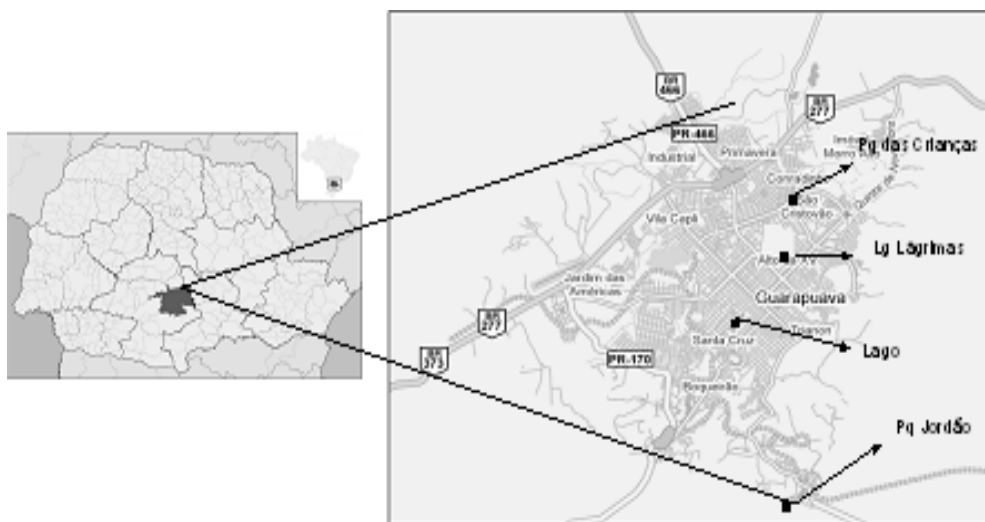


Figura 1. Mapa da cidade de Guarapuava (PR), com a indicação dos pontos de amostragem

Fonte: <http://maps.google.com.br>

2.3 Preparação das amostras de água

O procedimento consiste em filtrar um litro de amostra para retenção do material particulado em suspensão, utilizando membranas de ésteres de celulose de 47 mm de diâmetro e 0,45 µm de tamanho de poro. Em seguida, um procedimento de pré-concentração é aplicado para obtenção da fração de metais dissolvidos na amostra.

A pré-concentração é indispensável na detecção de metais em água, devido ao fato de a concentração ser relativamente baixa, menor que o limite de detecção das técnicas disponíveis para medida. Os metais dissolvidos, normalmente encontrados em

nível de traço, não são retidos por filtro comum. A metodologia de pré-concentração através da precipitação direta com reagentes orgânicos e posterior medida direta do precipitado filtrado em membrana é a técnica mais apropriada para o sistema de análise utilizado neste trabalho. Neste caso, a pré-concentração dos metais é obtida pela adição de um agente quelante a uma solução e a retenção dos complexos metálicos[10].

O APDC (Ditiocarbamato de Pirrolidina de Amônia), agente quelante a ser utilizado, é não específico e reage com íons metálicos, formando complexos muito estáveis e insolúveis com a maioria dos metais de transição[11].

A solução de APDC a 2% foi preparada no dia da realização de cada procedimento de pré-concentração. São realizadas triplicatas de 300 mL de amostra em pH 4, cujo ajuste é feito utilizando HNO_3 e NaOH. Em seguida, 1 mL da solução de APDC é adicionada à amostra e colocada sob agitação em agitador magnético por dez minutos para a quelação, logo após, filtradas em membranas de ésteres de celulose[12].

2.4 Quantificação das amostras de água

Os valores de sensibilidade para amostras em membranas foram obtidos das medidas de padrões monoelementares depositados em filmes de policarbonato (MicroMatter Inc.). Foram medidos os padrões de K, Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se e Br.

2.5 Preparação das amostras de sedimento

As amostras de sedimentos das margens dos lagos e rios foram coletados com uma pá de plástico e armazenados em sacos plásticos, pois o uso de instrumentos de metal poderia contaminar a amostra.

Após a coleta, todas as amostras de sedimentos foram secas em uma estufa a 60°C por 48 horas. Depois de secas foram maceradas com um almofariz e um pistilo de ágata, em seguida foram peneiradas em uma peneira de aço inox de 250 μm de espessura. Após o procedimento anterior, as amostras de sedimento foram armazenadas em sacos plásticos sendo protegidas da umidade e do sol.

Para análise com o equipamento portátil de EDXRF, três gramas de cada amostra foram pesadas no recipiente de análise com o filme de Mylar.

2.6 Quantificação das amostras de sedimento

Foram medidos cinco padrões multielementares de solo e argila: IAEA375, IPT51, IPT57, IPT134 e PTXRF04 in-natura (sem nenhum tipo de preparação) para obtenção dos valores de sensibilidade. Para cada elemento foram construídas curvas de calibração (concentração X intensidades) cujo coeficiente angular é a sensibilidade.

3 Resultados e discussões

3.1 Resultados das amostras de água

A figura 2 apresenta a curva de sensibilidade elementar utilizada para obter os valores de sensibilidade mobilizados para o cálculo da concentração dos elementos encontrados nas amostras de água.

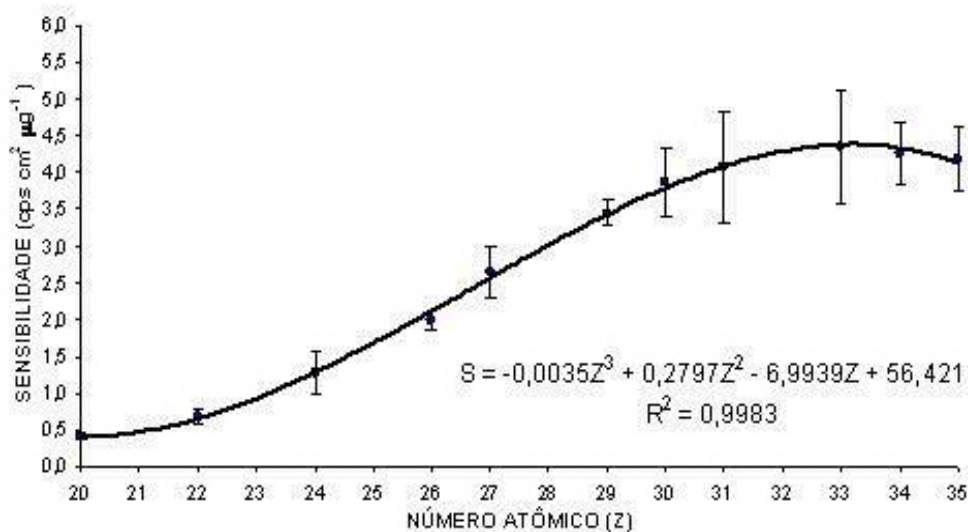


Figura 2. Curva de sensibilidade elementar para os raios X característicos $K\alpha$, utilizando os padrões MicroMatter

Nas amostras de água foram quantificados Fe, Ni e Cu. Os valores de sensibilidade utilizados para calcular as concentrações nas amostras de água foram: Fe (1,99), Ni (3,00), Cu (3,45) em (cps/(mg cm⁻²)).

O cálculo da concentração de Ni é afetada por uma interferência do detector, que possui uma haste de Ni, sustentando o cristal de Si. Desta forma, os desvios associados a este elemento são grandes, da ordem de 50%, o que dificulta sua estimativa com segurança. Devido a este fator, desprezamos a contaminação por Ni nas amostras, cuja concentração foi 0,02 e 0,04 mg L⁻¹ no Lg P1. O limite máximo permitido para o Ni é 0,025 mg L⁻¹ [13].

Foram encontradas pequenas concentrações de Cu em dois pontos de amostragem, na primeira coleta: Lg P2 (0,003 ± 0,001) mg L⁻¹ e Lg P3 (0,003 ± 0,001) mg L⁻¹. Ambos abaixo do limite máximo permitido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA que é 0,009 mg L⁻¹[13].

A tabela 1 apresenta os resultados das análises para o Fe, no mês de dezembro os metais dissolvidos apresentaram valores elevados em todos os pontos analisados, comparados com mês de julho. As concentrações do Fe nos três pontos do Lago e no Parque do Jordão estiveram acima dos valores permitidos pelo CONAMA para águas classe 1. Este limite é de 0,3 mg L⁻¹ para íons de Fe dissolvidos[13].

Tabela 1. Valores de concentração do Fe, do material particulado em suspensão (MPS) e metal dissolvido (MD) em (mg L⁻¹)

Pontos	Julho		Dezembro	
	MPS	M D	MPS	M D
Lg P 1	0,268±0,091	0,026± 0,004	2,430±0,320	2,588±0,440
Lg P 2	0,278±0,063	0,278±0,063	2,976±0,980	1,800±0,350
Lg P 3	>0,040	0,007±0,006	3,362±0,430	0,542±0,060
LG Lágrimas	0,106±0,010	0,005±0,002	2,430±0,320	0,250±0,080
Pq Crianças	0,135±0,013	0,008±0,002	2,802±0,300	0,160±0,030
Pq Jordão	0,225±0,044	0,040±0,010	5,134±1,020	0,674±0,150

Na figura 3, nota-se que, independente do local de coleta, as maiores concentrações foram registradas para o Fe no mês de dezembro.

As amostras dos pontos P1, P2 e P3 do Parque do Lago e do Parque do Jordão estão acima da concentração máxima permitida na coleta de dezembro de

2008, pontos que apresentam contaminação. Já no Parque das Crianças e Lagoa das Lágrimas nos dois períodos de coleta não foi detectado índice de contaminação por Fe ou por qualquer outro elemento analisado neste estudo.

A figura 4 apresenta um espectro mostrando os elementos que foram possíveis de identificar nas amostras de água. Todos os espectros apresentam um comportamento semelhante. A diferença ocorre quando é possível identificar outro elemento que não se encontra nesse espectro no caso das amostras Lg P2 e Lg P3, identificando Cu.

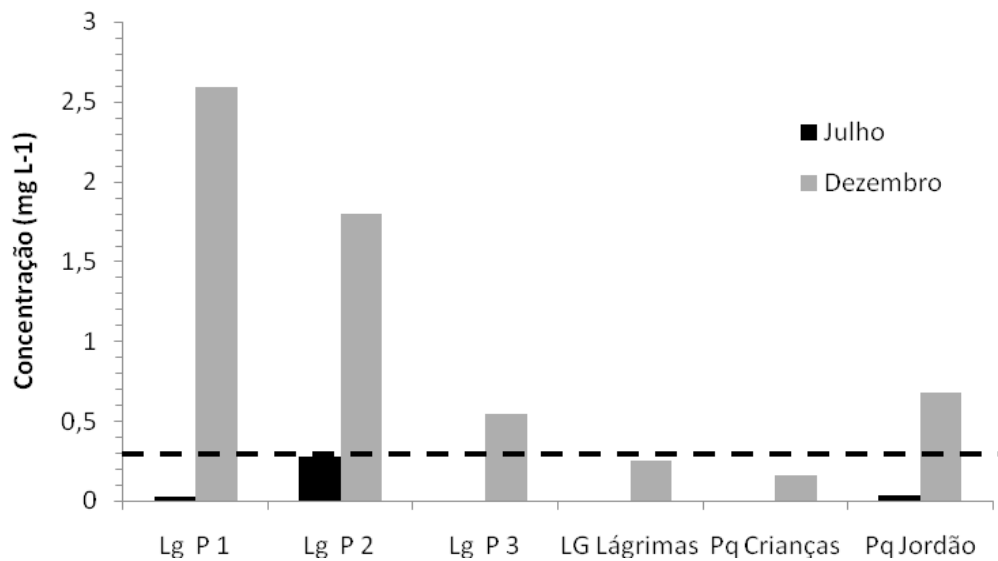


Figura 3. Valores de concentração para o Fe dissolvido, em (mg L⁻¹). A linha pontilhada indica o valor máximo permitido de acordo com a regulamentação do CONAMA[13]

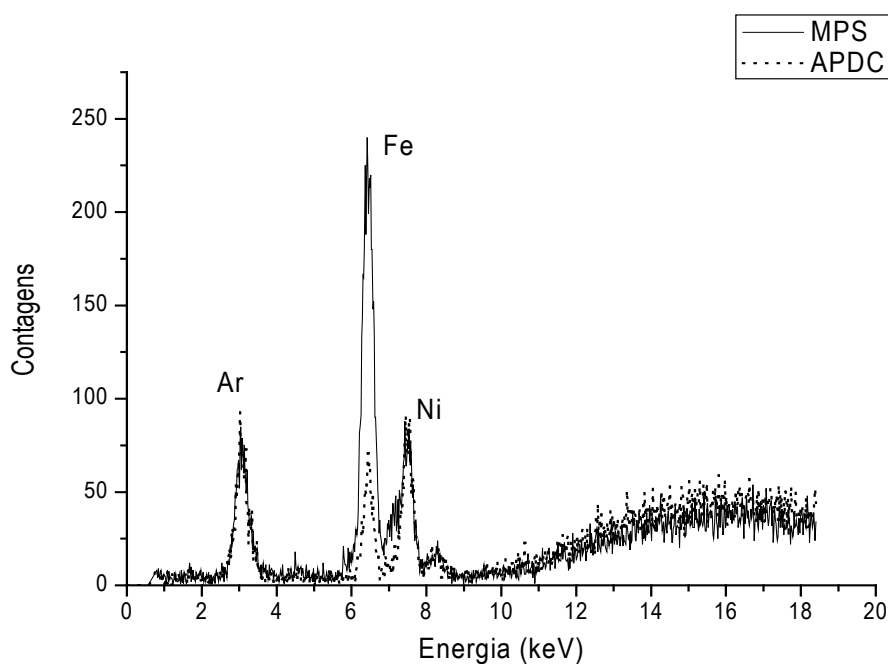


Figura 4. Espectro de EDXRF de MPS e do material complexado com APDC

3.2 Resultados das amostras de sedimentos

Os valores de sensibilidade obtidos a partir dos materiais de referência certificados foram, em cps kg mg⁻¹, 0,00080 ± 0,00003 (Ca), 0,0021 ± 0,0001 (Ti), 0,0160 ± 0,0001 (Fe), 0,030 ± 0,002 (Zn) e 0,075 ± 0,007 (Zr).

Os limites de detecção obtidos para estes elementos foram: 574 (Ca), 229 (Ti), 28 (Fe), 14 (Zn) e 9 (Zr), em mg kg⁻¹. Foram identificados nas amostras de sedimento os elementos Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Y, Zr e Nb de modo quantitativo ou qualitativo, conforme tabela 2. A figura 5 apresenta um espectro representativo dos elementos que foram possíveis de identificar nas amostras de sedimentos.

Tabela 2. Resultados de concentração (mg kg^{-1}) dos elementos encontrados em amostras de sedimento em pontos turísticos de Guarapuava. Desvios com 95% de confiabilidade

	Lg P1	Lg P2	Lg P3	Pq Jordão	LG Lagrimas	Pq Crianças
Ca	6860±932	10162±2532	< 574	1977±508	< 574	8250±1437
Ti	17991±1665	12494±3059	12534±942	14719±891	22320±385	13730±274
Mn	IQ	IQ	IQ	IQ	IQ	IQ
Fe	49183±5732	36972±3120	57387±6754	88452±36586	57330±3944	60447±963
Cu	IQ	IQ	NI	IQ	NI	IQ
Zn	185±49	88±9	103±2	88±4	73±11	108±22
Sr	IQ	IQ	IQ	IQ	IQ	IQ
Y	IQ	IQ	IQ	IQ	IQ	IQ
Zr	423±148	342±200	792±225	158±34	960±144	416±7
Nb	IQ	IQ	IQ	IQ	IQ	IQ

IQ – Identificação qualitativa; NI – Abaixo do limite detecção

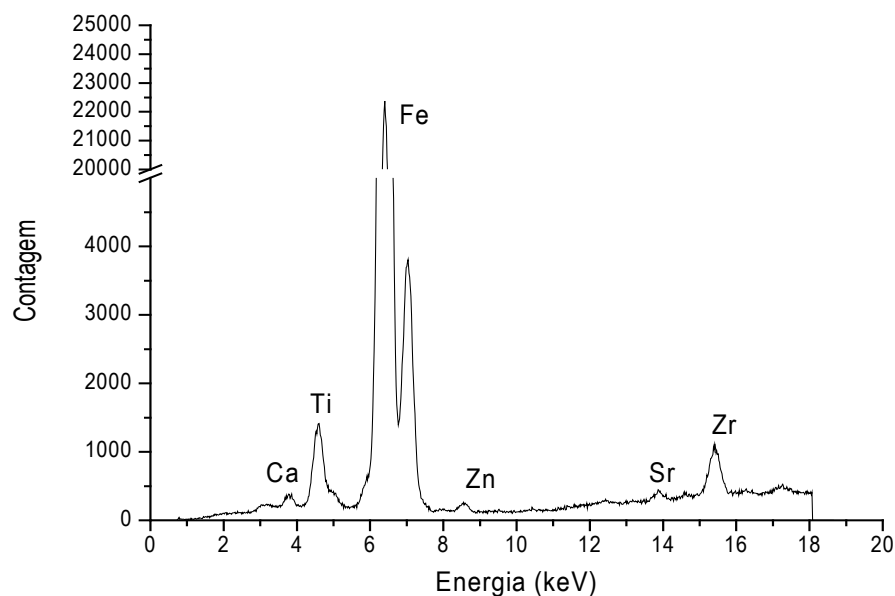


Figura 5. Espectro do sedimento das amostras Parque do Lago – Lg P1

4 Conclusão

Nas amostras de água foram determinados Fe, Ni e Cu. A coleta de dezembro apresentou concentrações maiores em relação ao período de julho. Foi evidenciado um problema de contaminação de Fe, nos pontos do Parque do Lago (P1, P2 e P3) e Parque do Jordão. Nas amostras de sedimento foi possível identificar quantitativamente Ca, Ti, Fe, Zn, Zr e qualitativamente Mn Cu, Sr, Y, Nb, de modo que os elementos Fe e Ti apresentaram valores elevados de concentração.

Portanto, a técnica de EDXRF demonstrou eficiência para análises quali-quantitativa das amostras de água e sedimentos, identificando os pontos com possíveis contaminações por elementos específicos.

5 Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni, coordenador do Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UEL pelo desenvolvimento técnico e pelo apoio na realização deste trabalho. Os autores também agradecem a Fundação Araucária pela bolsa de Iniciação Científica.

6 Referências

- [1] VIVES, A. E. S. *Estudo da remoção de metais pesados em sistemas de tratamentos de água TXRF*. Universidade Metodista de Piracicaba (Unimep), 2007
- [2] GAMBRELL, R. P. Trace and toxic metals in wetlands. A review. *J Environ Qual* v. 23, p. 883-891, 1994.
- [3] TRIESDELL, S. E; BRESLIN, V. T. Heavy metals in the environment. *J Environ Qual* v. 24, p. 827-833, 1995.
- [4] VIVES, A. E. S.; BRIENZA, S. M. B. *Emprego de Fluorescência de Raio X dispersiva para avaliação da poluição por metais pesados em amostras de água e sedimentos de lagos*. Rio de Janeiro, 2002.

- [5] MELQUIADES F. L.; APPOLONI C. R. Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis. *J Radioanal Nucl Ch* v. 262, p. 533-541, 2004.
- [6] WEST, M. et al. Atomic Spectrometry update. X Ray fluorescence spectrometry. *J Anal Atom Spectrom* v. 23, p. 1409-1437, 2008.
- [7] SILVA, R. M. C.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; APPOLONI, C. R. *Fluorescência de Raios X por dispersão em energia. 2004* (Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada. DFIS/CCE/UEL - LFNA - PT01/20043). Disponível em: <<http://www.fisica.uel.br/gfna>>. Acesso em: abr. 2009.
- [8] CURIE, L. A. Limits for quantitative detection and quantitative determination. *Anal Chem* v. 40, p. 586-593, 1968.
- [9] U.S.EPA, Method 1669 – Sampling ambient water for determination of trace metals at EPA water quality criteria level. Off. Sc. And Technol. Eng. And Analysis Division. Washington, DC. 1999.
- [10] CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochim Acta Part B*, v. 58, p. 1177–1233, 2003.
- [11] SALVADOR, M. J. et al. Quality control of commercial tea by X-ray Fluorescence. *X- Ray Spectrom* v. 31, p. 141-144, 2002.
- [12] MELQUIADES F. L., et al. Factorial design for Fe, Cu, Zn, Se and Pb preconcentration optimization with APDC and analysis with a portable X-Ray fluorescence system, *Talanta* v. 73, p. 121-126, 2007.
- [13] BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n 375, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.