

ANÁLISE DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EMPREGANDO A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM RADIAÇÃO SÍNCROTRON (SR-TXRF)

Ficaris M.¹; Moreira S.²

Resumo - A problemática da poluição ambiental tem aumentado devido à expansão populacional e industrial. Grandes centros urbanos, que cresceram desordenadamente, hoje apresentam problemas de poluição em suas regiões, problemas que têm atingido as águas subterrâneas. Áreas utilizadas como lixões têm grandes probabilidades de contaminarem os aquíferos, principalmente os aquíferos livres ou freáticos, que são os mais explorados e os que apresentam maior vulnerabilidade. Conseqüentemente os metais pesados podem chegar às águas subterrâneas. Foram realizadas análises em amostras de água de poços de monitoramento do Aterro Pirelli em Campinas-SP e em poços de abastecimento cadastrados pelo Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE), na região metropolitana de Campinas. Fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF) foi a técnica analítica utilizada para a realização das análises. Os metais ocorrem de forma natural nas águas subterrâneas, porém não em concentrações elevadas (com exceção do ferro); concentrações acima daquelas que podem ser consideradas naturais representam riscos ao ecossistema e ao homem. Os elementos determinados foram: alumínio, ferro, manganês, cobre, cromo, níquel, zinco, bário e chumbo; os resultados obtidos foram comparados com o valor máximo permitido (VMP) pela Portaria nº. 1469 do Ministério da Saúde (MS).

Abstract - The environmental pollution problem has increased due to the industrial and population growth. Big urban centers that grew disorderly today present pollution problems in their regions, problem which have also reached the groundwater. Areas that were used like landfills sites have a big probability of contaminating the aquifers, mainly the unconfined ones, which are the most exploited and present the more vulnerability. Consequently, the heavy metals can get to the groundwater. Analysis were carried out on samples from well monitoring at Landfill Pirelli in Campinas and in supplying wells registered by the Waters and Electric Energy Department in

¹ Universidade Estadual de Campinas: Caixa Postal 6021 - CEP. 13083-852 - Campinas, Fone: (19) 3788-2377, e-mail: mariaf@fec.unicamp.br

² Universidade Estadual de Campinas: Caixa Postal 6021 - CEP. 13083-852 - Campinas, Fone: (19) 3788-2377, e-mail: silvana@fec.unicamp.br

Campinas region. The analytical technique used for achievement of the analysis is the total reflection X ray fluorescence with synchrotron radiation. The metals occur in natural form in the groundwater however not in high concentration, except for iron; concentrations above those considered natural represent risk to the ecosystem and to man. The determined elements were aluminum, iron, manganese, copper, chromium, nickel, zinc, barium and lead. The results were compared with the maximum permitted established by the Brazilian Health Department (Decree n°. 1469).

Palavras-Chave - águas subterrâneas; poços; metais pesados.

INTRODUÇÃO

O número de poços no Brasil é cada vez maior, apesar de não dispor da real quantidade, estima-se que aproximadamente 10.000 poços para abastecimento são perfurados por ano no país, segundo Rebouças [1]. Fala-se em algo em torno de 300.000 poços perfurados no Brasil, onde parte deles não é cadastrada e nem há solicitação de licença ou pedido de outorga. No Estado de São Paulo, em 2001, foram expedidas 4 mil outorgas, das quais 2 mil foram licenças de perfuração de poços [2]. Só no Estado de São Paulo são 308 municípios totalmente abastecidos por águas subterrâneas [3]; diante deste quadro, pode-se ter a visão da grande importância deste recurso no cenário econômico, social e da saúde.

As atividades humanas geram grandes quantidades de despejos e resíduos na medida em que as concentrações industriais e urbanas aumentam. A poluição das águas é uma das conseqüências das atividades antrópicas que se caracteriza pela presença, nos corpos d'água, de matéria ou energia em quantidade ou concentração que ultrapassam os padrões estabelecidos em função dos usos a que se destinam.

Os poluentes, de um modo geral, atingem diretamente as águas superficiais, as quais se autodepuram com relativa facilidade, principalmente quando os referidos poluentes são degradáveis bioquimicamente, mas as águas subterrâneas, embora mais protegidas, são vulneráveis às cargas poluidoras que as atingem por infiltração, através do terreno [4].

A disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos e industriais no solo aumenta a possibilidade de contaminação do recurso hídrico subterrâneo; poços mal construídos, poços abandonados sem tamponamento adequado são também exemplos de causas de poluição, que podem ser agravadas por problemas resultantes da industrialização e da urbanização descontroladas, pelo desenvolvimento de atividades agrícolas predatórias e uso intensivo de insumos químicos modernos [5].

Problemas de lixões e aterros abandonados, com despejos industriais perigosos, podem representar perigo por muitos anos para o solo, para águas superficiais e subterrâneas, com o descarte de materiais como pilhas e baterias usadas junto com o resíduo sólido comum devido ao desconhecimento dos riscos que essa ação representa à saúde humana e ao ambiente ou mesmo por carência de outra alternativa de descarte. Esses produtos contêm metais pesados como mercúrio, chumbo, cádmio, níquel, entre outros, potencialmente perigosos à saúde [6].

Para o monitoramento ambiental são sempre desejáveis novas metodologias analíticas que permitam obter limites de detecção cada vez menores. A Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF, *Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence*) é uma técnica analítica que se desenvolveu bastante nos últimos anos. Ela é destinada à análise de elementos traços presentes em amostras aquosas em concentrações muito baixas, na faixa de algumas partes por bilhão ou ng.mL^{-1} .

O objetivo deste trabalho é utilizar a metodologia analítica da SR-TXRF para verificar a presença de metais pesados em águas subterrâneas e comparar os resultados obtidos com os valores limites estabelecidos pela Portaria nº. 1469 do Ministério da Saúde.

MATERIAIS E MÉTODOS

Instrumentação

Todas as medidas foram realizadas na linha de Fluorescência de Raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP.

Foi utilizado um detector semicondutor de Si(Li) com resolução de 165 eV à 5,9 keV, com janela de berílio de 8 μm de espessura, uma área ativa de 30 mm^2 , acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora multicanal, inserida em um microcomputador da linha IBM PC. Para a excitação das amostras foi utilizada a geometria de reflexão total com radiação síncrotron e feixe policromático.

Coleta, Preservação e Preparo das Amostras

A coleta das amostras de água dos poços de monitoramento dos aterros foi possível através do acompanhamento da empresa contratada para realizar as análises periódicas da água desses poços. Após esgotar a água dos poços e esperar por um período de um dia para a realização da coleta, de acordo com a NBR 13895 [7] e Guia de coleta e preservação de amostras de água [8], foi feita a coleta das amostras dos poços. A empresa forneceu amostras de água para realização das medidas deste trabalho.

No caso dos poços de abastecimento situados em Campinas e região, as coletas foram feitas diretamente da torneira existente na saída do poço, tomando-se o cuidado de verificar se antes da coleta o poço estava em funcionamento, caso estivesse, a coleta era feita em seguida, caso contrário, deixava-se escorrer água de 15 a 20 minutos antes da coleta.

Todas as amostras foram acidificadas até atingirem um pH menor do que 2 e assim foram preservadas e mantidas em refrigeração para análises posteriores, conforme recomenda a APHA [9].

Na preparação das amostras para a análise por TXRF foram utilizados 1 mL de amostra, adicionando-se 100 µL do elemento gálio (concentração de 102,5 µg.mL⁻¹), utilizado como padrão interno, a seguir um volume de 5 µL foi pipetado sobre o suporte para a amostra (lucite ou perspex), e posterior secagem com lâmpada infravermelha. O lucite (perspex) é o material utilizado para suporte das amostras.

As amostras foram medidas por um tempo de 100 segundos, na estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas, utilizando a técnica da reflexão total, com feixe de radiação policromático na excitação das amostras. Para a calibração das amostras e obtenção das intensidades dos elementos foi utilizado o programa Quantitative X-Ray Analysis System (QXAS) fornecido pela *International Atomic Energy Agency* (IAEA).

Calibração do Sistema e Análise Quantitativa

Na TXRF é colocada uma alíquota de 1 a 100 µL da amostra líquida *in natura* ou digerida no centro de um suporte de quartzo ou germânio e seca. O filme fino obtido, com massa entre 10 pg e 10 µg, cobrindo um círculo com aproximadamente 5 mm de diâmetro, está pronto para ser analisado. Se a amostra contiver elementos voláteis, como Hg e As, estes devem ser convertidos em formas químicas mais estáveis pela adição de uma pequena quantidade de uma solução de um agente quelante, como por exemplo APDC, colocada na superfície do suporte da amostra antes da evaporação do solvente [10].

Não há a ocorrência do efeito de absorção e reforço como na EDXRF ou WDXRF, não sendo necessária a correção do efeito matriz em razão da espessura muito fina da amostra e alta energia dos raios X normalmente utilizados na excitação. Portanto, a análise quantitativa é feita através da equação:

$$I_i = s_i \cdot C_i \quad (1)$$

onde:

I_i = intensidade líquida de raios X (cps) da linha característica K ou L do elemento i;

C_i = concentração (ppm ou µg.mL⁻¹) do elemento i e;

s_i = sensibilidade elementar do sistema para o elemento i (cps/ppm ou cps.mL. μg^{-1})

Como na TXRF a amostra normalmente é ultrafina e os efeitos de matriz são desprezíveis, esta técnica permite a determinação simultânea da sensibilidade elementar para vários elementos empregando uma solução padrão multielementar, contendo esses elementos em baixa concentração (na faixa de ppm) e emissores de raios X de energias não muito próximas, evitando a ocorrência de sobreposição de picos.

Para realizar a análise quantitativa, um padrão interno é adicionado à amostra, normalmente tem-se utilizado os elementos Ge e Ga para amostras de água e o Co e Y para outros tipos de amostras. As concentrações dos padrões internos devem ser baixíssimas nas amostras.

Através da equação 2 é possível fazer a relação entre a intensidade do elemento i e o padrão interno Ga:

$$\frac{I_i}{I_{Ga}} = \frac{s_i}{s_{Ga}} \frac{C_i}{C_{Ga}}$$

$$\frac{I_i}{I_{Ga}} C_{Ga} = \frac{s_i}{s_{Ga}} C_i$$

Fazendo:

$$R_i = \frac{I_i}{I_{Ga}} C_{Ga} \tag{2}$$

$$S_R = \frac{s_i}{s_{Ga}}$$

temos:

$$R_i = S_R \cdot C_i \tag{3}$$

Onde: R_i = intensidade relativa

I_i = intensidade do elemento i na amostra

C_i = concentração do elemento i na amostra

I_{Ga} = intensidade do padrão interno (Ga) na amostra
 C_{Ga} = concentração do padrão interno (Ga) na amostra
 s_i = sensibilidade do detector para o elemento i
 s_{Ga} = sensibilidade do detector para o padrão interno Ga
 S_R = sensibilidade relativa do detector para o elemento i

Portanto, através equação 4 pode-se obter a sensibilidade relativa (adimensional) para o elemento **i**. Então, calcula-se a concentração do elemento de interesse utilizando-se a equação:

$$C_i = \frac{I_i}{I_p} \cdot \frac{C_p}{S_R} \quad (4)$$

onde: C_i = concentração do elemento i de interesse (ppm ou $\mu\text{g.mL}^{-1}$)

C_p = concentração do padrão interno (ppm ou $\mu\text{g.mL}^{-1}$)

S_R = sensibilidade relativa (adimensional) em relação ao elemento utilizado como padrão interno

I_i = intensidade dos raios X característicos (cps)

I_p = Intensidade do padrão interno (cps)

Como existe uma alta correlação matemática entre a sensibilidade elementar e o número atômico dos elementos, é possível estimar a sensibilidade para um elemento detectado na amostra e não contido na solução padrão, com base nas sensibilidades elementares dos elementos contidos na solução padrão e conseqüentemente estimar a sua concentração na amostra.

Limite de Detecção

O limite mínimo de detecção LMD_i (cps) para cada elemento i está diretamente relacionado com a intensidade do BG_i (cps) sob o pico desse elemento de acordo com a equação 5 [11]:

$$LMD_i(cps) = 3 \cdot \frac{C_i}{I_i} \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}} \quad (5)$$

Sabendo-se que:

$$\frac{C_i}{I_i} = \frac{C_p}{I_p \cdot S_R} \quad (6)$$

E substituindo na equação 5 temos:

$$LMD_i = 3 \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t} \frac{C_{Ga}}{I_{Ga} S_R}} \quad (7)$$

Onde: t = tempo de contagem, em segundos.

Os limites de detecção para a técnica de TXRF são menores que os da fluorescência convencional devido à baixa intensidade da radiação de fundo sob os picos característicos, ao fluxo de radiação primária disponível para a excitação da amostra que é mais efetivo e à proximidade existente entre a amostra e o detector de raios X.

Para elementos de número atômico abaixo de 13 (Al), o limite de detecção é afetado pelo baixo rendimento de fluorescência, baixo valor para coeficiente do efeito fotoelétrico, absorção dos raios X característicos pela janela de Be e pelo ar contido entre a amostra e o detector. Trabalhando sob vácuo e com o detector sem janela de Be, alguns autores têm obtido limites de detecção de 10 ng (0,2 ppm) e 800 pg (16 ppb) para o Magnésio, de número atômico 12, utilizando TXRF [12].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sistema de Calibração

Para o sistema de calibração foram preparadas dez soluções padrão contendo o elemento gálio (Ga) como padrão interno, cinco para as séries K e cinco para as séries L. A calibração da curva foi usada para o cálculo das respectivas concentrações dos elementos.

A função do padrão interno é eliminar o efeito de geometria, porque o filme fino formado sobre o suporte não possui geometria regular. Desta forma, a contagem obtida na irradiação da amostra depende da posição em que esta for colocada no suporte. Com a adição do padrão interno, o resultado obtido será sempre em relação a este padrão, não importando a posição da amostra.

Nas tabelas 1 e 2 temos as concentrações dos elementos e do padrão interno em cada amostra padrão para o cálculo da sensibilidade para as séries K e L.

Tabela 1 – Concentração dos elementos nas soluções padrão empregados para a calibração das linhas da série K [13].

Concentrações dos elementos ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)						
Z	Elemento	Padrão 1K	Padrão 2K	Padrão 3K	Padrão 4K	Padrão 5K
13	Al	31,675	44,035	54,711	64,023	72,218
14	Si	32,057	44,568	55,372	64,797	73,091
19	K	4,015	7,443	10,403	12,985	15,258
20	Ca	4,027	7,465	10,434	13,024	15,303
22	Ti	3,967	7,354	10,279	12,830	15,076
24	Cr	3,967	7,354	10,279	12,830	15,076
26	Fe	3,979	7,376	10,310	12,869	15,121
28	Ni	3,987	7,391	10,331	12,895	15,152
30	Zn	3,907	7,243	10,124	12,637	14,848
31	Ga	9,318	9,318	9,318	9,318	9,318
33	As	4,267	7,677	10,437	12,691	16,602
34	Se	4,495	8,376	11,760	14,7367	17,376
38	Sr	3,987	7,391	10,331	12,895	15,152

Tabela 2 – Concentração dos elementos nas soluções padrão empregados para a calibração das linhas da série L [13].

Concentrações dos elementos ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)						
Z	Elemento	Padrão 1L	Padrão 2L	Padrão 3L	Padrão 4L	Padrão 5L
31	Ga	9,318	9,318	9,318	9,318	9,318
42	Mo	12,626	23,511	32,991	41,322	48,701
48	Cd	12,626	23,511	32,991	41,322	48,701
56	Ba	4,251	7,915	11,107	13,912	16,396
62	Sm	4,209	7,837	10,997	13,774	16,234
71	Lu	4,209	7,837	10,997	13,774	16,234
78	Pt	4,082	7,602	10,667	13,361	15,747
81	Tl	4,545	8,403	11,719	14,599	17,123
82	Pb	4,251	7,915	11,107	13,912	16,396

A curva de calibração é feita determinando-se a sensibilidade experimental para cada elemento contido nas soluções padrão e, em seguida, levantando a curva da sensibilidade do

espectrômetro de raios X para os elementos na faixa de energia de interesse, incluindo aqueles para os quais não se têm padrões disponíveis. Os padrões foram irradiados por 100 s e os espectros obtidos foram ajustados com a utilização do programa QXAS, obtendo-se a área líquida dos picos dos raios X característicos que estão presentes nos padrões. Os resultados das sensibilidades relativas para as séries K e L, estão nas tabelas 3 e 4, respectivamente. As figuras 1 e 2 mostram as curvas das sensibilidades relativas ajustadas.

Tabela 3 – Sensibilidade relativa para a série K [13].

Elemento	Número Atômico	Sensibilidade relativa	Desvio padrão
Al	13	0,004173	0,001864
Si	14	0,008562	0,004455
K	19	0,066483	0,094981
Ca	20	0,128453	0,033033
Ti	22	0,178593	0,064944
Cr	24	0,393988	0,131761
Fe	26	0,604964	0,177959
Ni	28	0,855524	0,261931
Zn	30	0,953606	0,203442
Ga	31	1,000000	0,000000
As	33	0,985727	0,116932
Se	34	0,609482	0,093855
Sr	38	0,361370	0,106319
Mo	42	0,041428	0,006165

Tabela 4 – Sensibilidade relativa para a série L [13].

Elemento	Número Atômico	Sensibilidade relativa	Desvio padrão
Mo	42	0,014406	0,003657
Cd	48	0,043737	0,009695
Ba	56	0,167508	0,042921
Sm	62	0,221070	0,014225
Lu	71	0,566484	0,020371
Pt	78	0,633927	0,151534
Tl	81	0,470465	0,107105
Pb	82	0,486669	0,129259

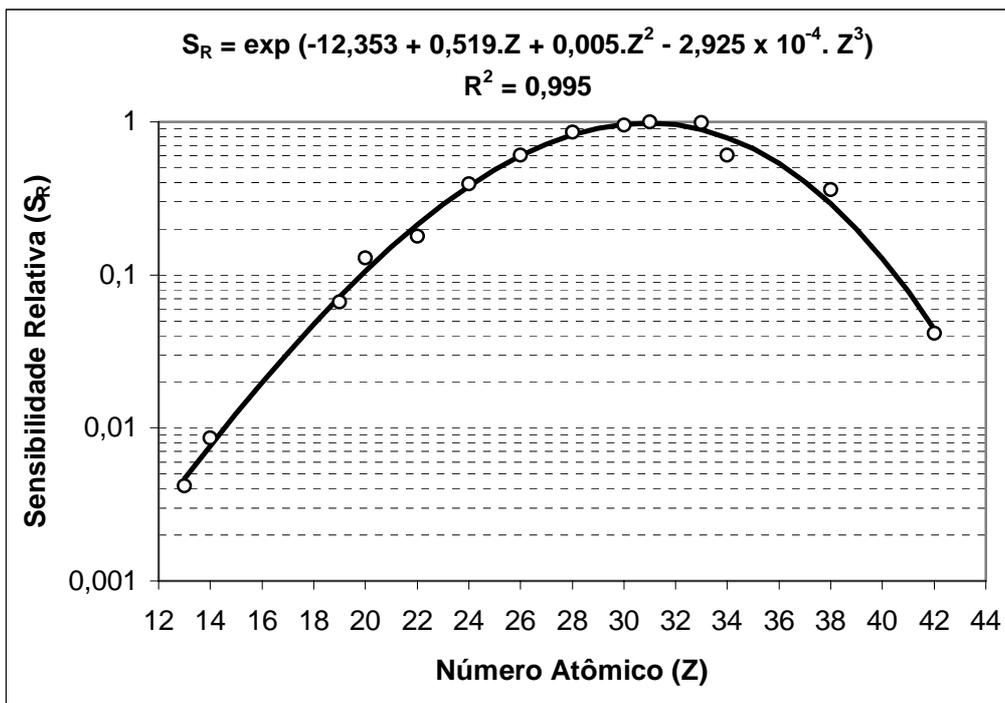


Figura 1 – Curva da sensibilidade relativa (S_R) para a série K [13].

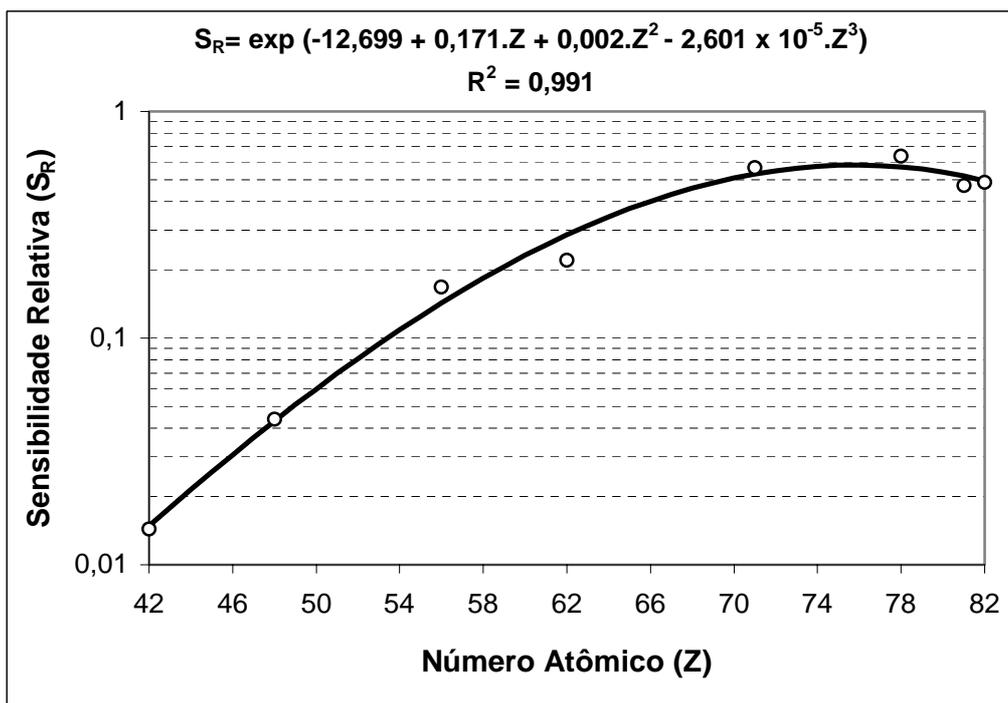


Figura 2 – Curva da sensibilidade relativa (S_R) para a série L [13].

Limite Mínimo de Detecção

O limite mínimo detectável (LMD) foi obtido com base no espectro da radiação de fundo, área abaixo do pico de cada elemento de interesse, nas amostras medidas por 100 s.

Utilizando a equação 7 com os dados das intensidades da radiação de fundo, foram calculados os limites mínimos detectáveis, para as séries K e L, para um tempo de contagem de 100 s e extrapolados para 1000 s. Os limites de detecção foram calculados para os quatro conjuntos de amostras coletas, e posteriormente, foi feita a média dos quatro conjuntos de valores dos limites de detecção, pois os valores eram próximos dos valores médios.

Tabela 5 – Limites de Detecção para as linhas da série K [13].

Número Atômico	Elemento	Limite Mínimo Detectável ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	
		Tempo de Contagem 100 s	Tempo de Contagem 1000 s
13	Al	24,43	7,72
14	Si	25,01	7,91
16	S	10,65	3,37
17	Cl	5,80	1,83
19	K	2,53	0,80
20	Ca	1,62	0,51
22	Ti	0,65	0,21
24	Cr	0,46	0,14
25	Mn	0,42	0,13
26	Fe	0,39	0,12
28	Ni	0,33	0,10
29	Cu	0,45	0,14
30	Zn	0,78	0,25
31	Ga	1,00	0,32
35	Br	1,68	0,53
38	Sr	4,33	1,37

Tabela 6 – Limites de Detecção para as linhas da série L [13].

Número Atômico	Elemento	Limite Mínimo Detectável ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	
		Tempo de Contagem 100 s	Tempo de Contagem 1000 s
56	Ba	1,62	0,51
82	Pb	1,85	0,58

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas tabelas 7 e 8 se encontram os resultados das análises em amostras de águas subterrâneas no Aterro Pirelli coletadas em março e junho de 2003.

Tabela 7 – Concentrações de metais em águas dos poços de monitoramento do Aterro Pirelli - Campinas. Amostras coletadas em março de 2003 (total de amostras = 7) [13].

Concentrações dos elementos ($\mu\text{g.L}^{-1}$) – 2003									
POÇO	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
P53	3269 ± 981	35 ± 8	664 ± 13	22883 ± 86	22 ± 4	83 ± 5	152 ± 6	141 ± 11	41 ± 6
P55	1888 ± 614	< 0,14	21491 ± 100	12752 ± 69	517 ± 7	353 ± 10	1400 ± 15	63 ± 12	359 ± 9
P56	1714 ± 474	10 ± 3	1326 ± 11	2295 ± 14	15 ± 2	26 ± 2	801 ± 7	288 ± 8	152 ± 4
P57	< 7,72	5 ± 1	38 ± 2	38 ± 2	7 ± 1	10 ± 1	26 ± 2	7 ± 2	23 ± 2
P58	439 ± 177	4 ± 1	36 ± 2	189 ± 3	13 ± 1	13 ± 1	40 ± 2	24 ± 2	99 ± 2
PM4	3354 ± 826	23 ± 7	1661 ± 16	12876 ± 48	41 ± 4	43 ± 4	1876 ± 13	1681 ± 20	15 ± 4
PM6	2573 ± 1255	38 ± 15	15987 ± 78	14097 ± 70	22 ± 5	14 ± 5	32 ± 6	4563 ± 45	15 ± 6
VMP*	200	50	100	300	50**	2000	5000	700	10

Tabela 8 – Concentrações de metais em águas dos poços de monitoramento do Aterro Pirelli. Amostras coletadas em junho de 2003 (total amostras = 8) [13].

Concentrações dos elementos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)									
POÇO	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
P50	13375 ± 638	13 ± 2	594 ± 33	176463 ± 1747	37 ± 10	6 ± 1	98 ± 12	66 ± 8	14 ± 5
P53	< 7,72	32 ± 13	3349 ± 37	56026 ± 245	25 ± 6	19 ± 4	507 ± 12	1358 ± 80	411 ± 2
P54	< 7,72	8 ± 1	9 ± 1	135 ± 3	6 ± 1	9 ± 1	37 ± 2	83 ± 8	20 ± 4
P55	2086 ± 804	< 0,14	13938 ± 62	21755 ± 85	23 ± 4	48 ± 5	193 ± 7	< 0,51	191 ± 14
P56	< 7,72	26 ± 6	3812 ± 24	3322 ± 21	37 ± 3	30 ± 3	362 ± 7	2296 ± 50	< 0,58
P57	< 7,72	11 ± 2	8 ± 2	108 ± 3	7 ± 1	20 ± 2	50 ± 3	< 0,51	42 ± 7
P58	< 7,72	7 ± 1	16 ± 1	131 ± 3	6 ± 1	8 ± 1	122 ± 3	15 ± 7	104 ± 5
PM4	< 7,72	14 ± 6	1257 ± 13	4616 ± 23	39 ± 3	14 ± 3	496 ± 7	5456 ± 66	< 0,58
VMP*	200	50	100	300	50**	2000	5000	700	10

* VMP – Valor Máximo Permitido pela Portaria n°. 1469 do Ministério da Saúde (MS).

** Não há valor estabelecido pela Portaria n°. 1469 do MS. Utilizou-se o valor da tabela de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – CETESB [14].

Resultados dos Poços de Abastecimento da Unicamp

A tabela 9 apresenta as concentrações dos elementos resultantes das análises por fluorescência de raios X por reflexão total em amostras de água dos poços de abastecimento da UNICAMP, coletadas em de abril de 2003.

Tabela 9 – Concentrações de metais em águas dos poços de abastecimento da UNICAMP.

Amostras coletadas em abril de 2003 [13].

POÇO	Concentrações dos elementos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)							
	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
P1	233 \pm 3	2 \pm 0,8	50 \pm 2	5 \pm 1	35 \pm 2	44 \pm 2	8 \pm 2	13 \pm 2
P2	237 \pm 3	< 0,13	22 \pm 1	6 \pm 1	13 \pm 1	58 \pm 2	5 \pm 2	9 \pm 2
P3	4 \pm 1	4 \pm 1	25 \pm 1	9 \pm 1	5 \pm 1	190 \pm 3	18 \pm 2	6 \pm 2
P4	4 \pm 1	4 \pm 1	25 \pm 1	9 \pm 1	5 \pm 1	190 \pm 3	18 \pm 2	6 \pm 2
VMP	50	100	300	50	2000	5000	700	10

Os elementos detectados com valores acima do VMP são Cr (em dois poços) e Pb (em um poço). Os quatro poços apresentaram Pb, sendo que em um foi ultrapassado o limite permitido, enquanto que nos outros três, os valores estiveram próximos do máximo permitido. Para Cr, dois poços apresentaram valores quase cinco vezes maiores que o limite permitido, enquanto que Mn e Fe estiveram presentes em concentrações abaixo do VMP.

Região Metropolitana de Campinas (RMC)

A tabela 10 apresenta as concentrações dos elementos resultantes das análises por fluorescência de raios X por reflexão total em amostras de água de poços de abastecimento da região metropolitana de Campinas, coletadas nos meses de maio e abril de 2003 (total de 64 amostras).

Tabela 10 – Concentrações de metais em amostras de água de poços de abastecimento da região metropolitana de Campinas. Amostras coletadas em abril e maio de 2003 [13].

POÇO	Concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$)								
	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
P1	< 7,72	4 ± 1	3 ± 1	38 ± 1	5 ± 1	7 ± 1	65 ± 2	34 ± 2	4 ± 1
P2	< 7,72	4 ± 1	5 ± 1	207 ± 2	5 ± 1	7 ± 1	23 ± 2	9 ± 2	3 ± 1
P3	992 ± 490	21 ± 3	21 ± 3	53 ± 4	< 0,10	< 0,14	26758 ± 83	102 ± 3	9 ± 2
P4	< 7,72	14 ± 3	< 0,13	169 ± 4	11 ± 2	26 ± 5	867 ± 9	15 ± 4	< 0,58
P5	451 ± 185	3 ± 1	3 ± 1	330 ± 4	5 ± 1	8 ± 1	67 ± 2	12 ± 2	4 ± 1
P6	703 ± 276	5 ± 1	4 ± 1	51 ± 2	6 ± 1	14 ± 2	541 ± 5	51 ± 3	5 ± 1
P7	< 7,72	26 ± 2	9 ± 1	58 ± 2	5 ± 1	6 ± 1	199 ± 3	75 ± 3	6 ± 1
P8	< 7,72	603 ± 5	10 ± 4	118 ± 3	6 ± 1	9 ± 2	1016 ± 7	106 ± 4	7 ± 2
P9	< 7,72	3 ± 1	135 ± 3	44 ± 2	5 ± 1	6 ± 1	172 ± 3	18 ± 2	4 ± 1
P10	< 7,72	3 ± 1	< 0,13	38 ± 1	5 ± 1	6 ± 1	271 ± 3	24 ± 2	4 ± 1
P11	420 ± 181	5 ± 1	< 0,13	51 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	8 ± 1	< 0,51	3 ± 1
P12	< 7,72	22 ± 2	< 0,13	33 ± 1	5 ± 1	7 ± 1	26 ± 2	67 ± 3	6 ± 1
P13	< 7,72	8 ± 2	< 0,13	84 ± 2	< 0,10	< 0,14	3317 ± 13	38 ± 8	7 ± 3
P14	< 7,72	12 ± 2	< 0,13	78 ± 2	< 0,10	89 ± 3	2055 ± 10	72 ± 9	38 ± 5
P15	< 7,72	6 ± 1	< 0,13	66 ± 2	< 0,10	39 ± 2	189 ± 3	< 0,51	< 0,58
P16	< 7,72	8 ± 1	< 0,13	113 ± 2	< 0,10	< 0,14	839 ± 6	105 ± 9	7 ± 3
P17	< 7,72	8 ± 1	< 0,13	472 ± 4	< 0,10	3 ± 1	186 ± 3	73 ± 7	10 ± 3
P18	< 7,72	8 ± 1	< 0,13	190 ± 3	< 0,10	7 ± 1	122 ± 3	49 ± 7	7 ± 2
P19	< 7,72	9 ± 1	< 0,13	62 ± 2	< 0,10	4 ± 1	196 ± 3	38 ± 7	14 ± 4
P20	< 7,72	74 ± 7	1335 ± 17	5007 ± 32	90 ± 5	19 ± 6	15753 ± 67	< 0,51	< 0,58
P21	< 7,72	10 ± 2	22 ± 2	88 ± 3	< 0,10	2 ± 1	3492 ± 14	136 ± 11	7 ± 2
P22	< 7,72	8 ± 2	14 ± 2	694 ± 6	< 0,10	< 0,14	5383 ± 18	< 0,51	4 ± 1
P23	< 7,72	12 ± 1	2 ± 1	325 ± 3	5 ± 0,4	11 ± 1	120 ± 3	10 ± 3	7 ± 1
P24	< 7,72	6 ± 1	< 0,13	230 ± 3	5 ± 1	6 ± 1	80 ± 2	< 0,51	5 ± 2
P25	< 7,72	5 ± 1	2 ± 0,6	78 ± 2	< 0,10	4 ± 1	101 ± 2	25 ± 6	2 ± 1
P26	< 7,72	3 ± 1	49 ± 3	5448 ± 19	< 0,10	51 ± 2	326 ± 4	< 0,51	< 0,58
P27	< 7,72	5 ± 1	5 ± 1	64 ± 2	< 0,10	4 ± 1	126 ± 3	25 ± 6	8 ± 2
P28	< 7,72	30 ± 4	98 ± 5	13785 ± 46	< 0,10	41 ± 3	1093 ± 9	69 ± 16	6 ± 2
P29	< 7,72	9 ± 1	9 ± 1	133 ± 3	< 0,10	40 ± 2	1044 ± 6	4 ± 2	11 ± 4
P30	< 7,72	7 ± 1	10 ± 1	57 ± 2	< 0,10	6 ± 1	118 ± 2	< 0,51	4 ± 1
P31	< 7,72	10 ± 1	3 ± 1	86 ± 2	< 0,10	6 ± 2	1724 ± 9	6 ± 2	5 ± 1
VMP	200	50	100	300	50	2000	5000	700	10

Tabela 10 – Continuação.

POÇO	Concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$)								
	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
P32	< 7,72	7 ± 1	2 ± 1	53 ± 2	3 ± 1	6 ± 1	195 ± 3	< 0,51	2 ± 1
P33	< 7,72	6 ± 1	8 ± 1	34 ± 1	4 ± 1	13 ± 1	136 ± 3	3 ± 1	14 ± 3
P34	< 7,72	6 ± 1	3 ± 1	89 ± 2	4 ± 1	13 ± 1	84 ± 2	5 ± 2	3 ± 1
P35	< 7,72	7 ± 1	< 0,13	36 ± 1	4 ± 1	11 ± 1	363 ± 4	5 ± 2	6 ± 2
P36	< 7,72	5 ± 1	2 ± 1	45 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	135 ± 3	< 0,51	5 ± 2
P37	< 7,72	12 ± 4	12 ± 3	1060 ± 12	10 ± 2	15 ± 2	1514 ± 12	9 ± 3	< 0,58
P38	< 7,72	14 ± 5	49 ± 6	2400 ± 23	14 ± 3	< 0,14	4144 ± 23	28 ± 4	10 ± 1
P39	< 7,72	12 ± 5	52 ± 6	2481 ± 25	11 ± 3	17 ± 5	208 ± 7	16 ± 4	< 0,58
P40	< 7,72	18 ± 6	31 ± 5	160 ± 7	11 ± 3	< 0,14	1160 ± 13	49 ± 5	< 0,58
P41	< 7,72	13 ± 4	7 ± 3	108 ± 5	6 ± 2	22 ± 4	241 ± 6	10 ± 3	< 0,58
P42	< 7,72	10 ± 4	13 ± 4	124 ± 6	14 ± 3	15 ± 4	184 ± 5	6 ± 2	< 0,58
P43	< 7,72	10 ± 4	164 ± 7	71 ± 4	10 ± 2	12 ± 4	106 ± 4	8 ± 3	< 0,58
P44	< 7,72	12 ± 4	15 ± 3	85 ± 4	8 ± 2	12 ± 4	113 ± 4	13 ± 3	< 0,58
P45	< 7,72	30 ± 14	< 0,13	1134 ± 26	21 ± 8	626 ± 22	572 ± 18	< 0,51	< 0,58
P46	< 7,72	13 ± 5	6 ± 3	167 ± 6	10 ± 3	12 ± 4	216 ± 6	42 ± 4	11 ± 2
P47	< 7,72	12 ± 5	51 ± 6	800 ± 14	10 ± 3	24 ± 5	344 ± 7	8 ± 4	12 ± 1
P48	< 7,72	13 ± 4	< 0,13	45 ± 3	9 ± 2	10 ± 4	316 ± 6	< 0,51	11 ± 1
P49	< 7,72	13 ± 4	< 0,13	60 ± 4	7 ± 2	21 ± 4	206 ± 5	9 ± 3	< 0,58
P50	< 7,72	14 ± 4	4 ± 2	71 ± 4	9 ± 3	15 ± 4	372 ± 7	5 ± 3	< 0,58
P51	< 7,72	17 ± 6	8 ± 4	156 ± 7	11 ± 3	13 ± 6	146 ± 7	< 0,51	< 0,58
P52	< 7,72	13 ± 4	7 ± 3	175 ± 6	7 ± 3	14 ± 5	169 ± 6	< 0,51	< 0,58
P53	< 7,72	11 ± 4	6 ± 3	160 ± 6	6 ± 3	13 ± 4	126 ± 5	< 0,51	< 0,58
P54	< 7,72	20 ± 8	11 ± 6	156 ± 9	< 0,10	17 ± 9	1960 ± 22	9 ± 5	43 ± 3
P55	< 7,72	13 ± 4	12 ± 3	94 ± 5	10 ± 3	10 ± 4	1779 ± 14	5 ± 1	< 0,58
P56	< 7,72	11 ± 5	691 ± 14	152 ± 7	11 ± 3	16 ± 4	244 ± 6	10 ± 2	11 ± 1
P57	< 7,72	15 ± 6	163 ± 7	149 ± 6	9 ± 3	21 ± 5	158 ± 6	11 ± 7	14 ± 2
P58	< 7,72	8 ± 3	112 ± 5	240 ± 6	7 ± 2	13 ± 3	169 ± 4	14 ± 3	9 ± 1
P59	< 7,72	10 ± 4	158 ± 7	284 ± 7	14 ± 3	11 ± 4	499 ± 7	9 ± 3	< 0,58
P60	< 7,72	14 ± 6	< 0,13	154 ± 7	11 ± 4	13 ± 6	660 ± 11	6 ± 3	19 ± 2
P61	< 7,72	10 ± 4	< 0,13	131 ± 5	9 ± 2	69 ± 4	191 ± 5	15 ± 3	11 ± 1
P62	< 7,72	9 ± 3	7 ± 3	130 ± 5	7 ± 2	17 ± 3	150 ± 5	12 ± 3	< 0,58
P63	< 7,72	17 ± 7	71 ± 8	724 ± 15	47 ± 5	19 ± 6	1279 ± 14	8 ± 4	21 ± 2
P64	< 7,72	17 ± 6	12 ± 5	761 ± 15	20 ± 4	35 ± 6	634 ± 11	13 ± 4	< 0,58
VMP	200	50	100	300	50	2000	5000	700	10

CONCLUSÕES

Com a técnica analítica da fluorescência de raios X por reflexão total e excitação com radiação síncrotron foi possível realizar a análise quantitativa em amostras de água subterrânea para verificar a presença de metais pesados e comparar os resultados obtidos com os valores limites estabelecidos pela Portaria n.º 1469 do MS.

Os valores dos limites de detecção obtidos (de 0,10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ a 7,91 $\mu\text{g.L}^{-1}$) estão na mesma ordem de grandeza dos valores apresentados por outras técnicas analíticas.

Sua grande sensibilidade pôde ser mostrada quando elementos não detectados por outra técnica analítica foram detectados pela SR-TXRF tais como: Al, Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb.

As comparações feitas para o Aterro Pirelli mostram que, apesar da diminuição das concentrações de alguns elementos, ainda há valores acima do máximo permitido para elementos que representam risco à saúde como Ba e Pb, o que era esperado para um aterro que recebeu durante anos vários tipos de resíduo sem nenhum tipo de controle.

Nos poços de abastecimento da UNICAMP, elementos como Cr (237 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e Pb (13 $\mu\text{g.L}^{-1}$) não eram esperados, torna-se necessário o monitoramento destes poços para verificar se estes elementos continuarão a ser detectados com valores acima dos permitidos.

Nos outros poços de abastecimento, localizados na região metropolitana de Campinas, elementos não esperados como Cr e Pb foram detectados. Foram observados 15 poços com valores acima do permitido para o elemento Pb e sua presença é freqüente nos poços analisados, isso indica a necessidade de continuar monitorando estes poços.

Este trabalho é pioneiro na análise de metais pesados em águas subterrâneas na região metropolitana de Campinas utilizando a SR-TXRF.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] REBOUÇAS, A.C. **Groundwater in Brazil**. Episodes, v.11, n.3, p. 209-214.
- [2] DAEE. **Águas Subterrâneas em São Paulo**. Caderno de Recursos Hídricos. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria de Energia, Recursos Hídricos e Saneamento e Departamento de Águas e Energia Elétrica. São Paulo, v.1, n.1, 2003, 128 p.
- [3] CETESB. **Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo 1998 - 2000**. São Paulo, 2001a. 179 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em 13 de dez. de 2002.
- [4] CETESB. **Poluição das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 1977. 87 p.
- [5] ABAS. Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. **Caderno Técnico n.º 3 de Agosto de 1996**. São Paulo, 1996. 46 p.

- [6] RIEDLER, N.V.L. **Impactos sanitários e ambientais devido aos resíduos gerados por pilhas e baterias usadas.** In: XXVIII CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL (AIDIS). Cancún, México. 27 a 31 de outubro de 2002. 8 p.
- [7] NBR 13895. **Construção de Poços de Monitoramento e Amostragem.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. São Paulo, 1987.
- [8] CETESB. **Guia de Coleta e Preservação de Amostras de água.** São Paulo, 1988. 150p.
- [9] APHA. **American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20^a. edição. Washington, EUA, 1988.
- [10] MATSUMOTO, E. **Estudo da contaminação ambiental atmosférica e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF) e reflexão total (TXRF).** 2001. 150p. Tese de doutorado – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [11] LADISICH, W.; RIEDER, R.; WOBRAUSCHEK, P; AIGINGER, H. Total reflection X-ray fluorescence analysis with monoenergetic excitation using rotating anode X-ray tubes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, 330A, p. 501-506, 1993.
- [12] STRELI, C; WOBRAUSCHEK, P; AIGINGER, H. Light element analysis with TXRF. **Advances in X-Ray Analysis**, 35B, p.947, 1992.
- [13] FICARIS, M. **Análise de metais pesados em águas subterrâneas empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF).** 2001. 130 p. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [14] CETESB. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo.** São Paulo, 2001b. 247 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em 08 nov. 2001.