



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA
E URBANISMO
ÁREA DE SANEAMENTO E AMBIENTE**

**MONITORAMENTO E AVALIAÇÃO DA EMISSÃO DE DUTOS E
FONTES ESTACIONÁRIAS DE INDÚSTRIAS CERÂMICAS
POR MEIO DE MÉTODO POTENCIOMÉTRICO E
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

Roney José da Fonseca

Campinas

2007

**MONITORAMENTO E AVALIAÇÃO DA EMISSÃO DE DUTOS E
FONTES ESTACIONÁRIAS DE INDÚSTRIAS CERÂMICAS
POR MEIO DE MÉTODO POTENCIOMÉTRICO E
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

Roney José da Fonseca

Orientadora: Silvana Moreira

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

**Campinas, SP
2007**

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

F733m	<p>Fonseca, Roney José da Monitoramento e avaliação da emissão de dutos e fontes estacionárias de indústrias cerâmicas por meio de método potenciométrico e fluorescência de raios X / Roney José da Fonseca.- Campinas, SP: [s.n.], 2007.</p> <p>Orientador: Silvana Moreira Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.</p> <p>1. Fluoretos. 2. Cerâmica – Indústria. 3. Fluorescência de raio X. 4. Chaminés. 5. Radiação sincrotrônica. I. Moreira, Silvana. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.</p>
-------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Titulo em Inglês: Monitoring and evaluation of ducts and stationary source emissions from ceramic industries by potentiometry and X-ray fluorescence methods

Palavras-chave em Inglês: Fluoride, Ducts, Stationary sources, Ceramic industry, X-Ray fluorescence, Synchrotron radiation

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Carlos Gomes da Nave Mendes, Ana Elisa Sirito de Vives

Data da defesa: 31/08/2007

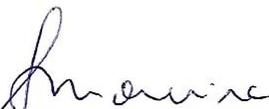
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil

**MONITORAMENTO E AVALIAÇÃO DA EMISSÃO DE DUTOS E
FONTES ESTACIONARIAS DE INDÚSTRIAS CERÂMICAS
POR MEIO DE MÉTODOS POTENCIOMÉTRICO E
DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

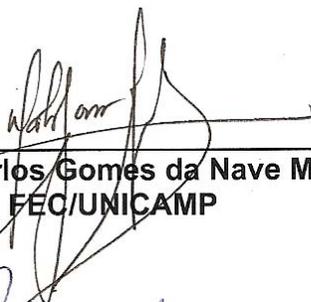
Roney José da Fonseca

Dissertação Apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

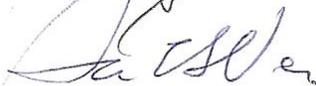
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dra. Silvana Moreira
Presidente e Orientador/FEC-UNICAMP



Prof. Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes
FEC/UNICAMP



Prof. Dra. Ana Elisa Sirito de Vives
FEAU/UNIMEP

Campinas, 31 de agosto de 2007.

DEDICATÓRIA

**Aos meus queridos pais, Sonia e Jovail;
E minha esposa Caren.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos técnicos e ao laboratório BIOAGRI AMBIENTAL, por ter materializado as condições para o desenvolvimento deste trabalho, disponibilizando horários e recursos para este fim.

A minha orientadora, Professora Silvana Moreira, pelo carinho com que me recebeu, me acompanhou e me ajudou durante todo o Mestrado, pela orientação sempre voltada para a abordagem dos processos de maneira integrada e pelo estímulo para que eu desenvolvesse esse trabalho com liberdade.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (FEC) e Centro de Ensino Superior Tecnológico (CESET) da UNICAMP, cujos cursos foram muito valiosos para minha formação.

Aos amigos Ariston da Silva Melo Júnior, José Weber Neto e Bruna Fernanda de Faria, pela presteza e atenção com que me ajudaram nas análises de metais.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela viabilidade da realização das medidas na linha de Fluorescência de Raios X (D09B-XRF).

Aos meus pais e familiares, que torcem por mim em todos os instantes.

E, finalmente, a Caren Fernanda Navarro Fonseca, que paciente e carinhosamente, me ajudou na formalização deste trabalho.

RESUMO

FONSECA, Roney José. Monitoramento e Avaliação de Emissão de Dutos e Fontes Estacionárias de Indústrias Cerâmicas por meio de Métodos Potenciométricos e da Fluorescência de Raios X. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 149p. Dissertação de Mestrado.

O objetivo deste trabalho foi monitorar e avaliar a emissão de fluoreto e de metais de dutos e fontes estacionárias de indústrias cerâmicas da região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (SP). Nos últimos anos houve um crescimento das empresas neste setor, causando reflexos ambientais nesta região responsável por 60% da produção de pisos esmaltados. O principal causador destes danos é o flúor na forma de fluoreto gasoso e ácido fluorídrico, comumente encontrado no solo e na argila utilizada na fabricação de pisos e artefatos cerâmicos. No período de 2004 a 2007 foram coletadas amostras dos gases emitidos por diversas indústrias cerâmicas desta região. Os compostos a base de flúor foram analisados por potenciometria e alguns metais pela técnica de fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron. Altas concentrações de elementos como Cromo, Níquel e Chumbo foram observadas nas amostras analisadas e, em valores superiores aos permitidos pela legislação. No que se refere à emissão de fluoreto total foi verificado que 61,5% das empresas monitoradas

apresentaram valores de emissão acima do permitido (5,0 mg/Nm³). Foi verificado ainda que o fluoreto foi emitido principalmente na forma de fluoreto gasoso. Desta forma a problemática ambiental na região de Santa Gertrudes não está associada apenas à emissão de flúor, mas também está relacionada à presença de metais pesados presentes em altas concentrações nas emissões atmosféricas provenientes do setor cerâmico.

Palavras chave: Fluoreto, Dutos, Fontes Estacionárias, Indústria Cerâmica, Fluorescência de Raios X, Radiação Síncrotron.

ABSTRACT

FONSECA, Roney José. Monitoring and evaluation of ducts and stationary sources emissions from ceramic industries by Potentiometry and X-Ray Fluorescence Methods, Campinas, Civil Engineering, Architecture and Urban Design College, University of Campinas, 2007. 149p. Thesis (Master Degree).

The purpose of this work was monitoring and evaluation the emissions of fluoride and metals of ducts and stationary sources from ceramics industries of Santa Gertrudes region (SP). In recent years there had been a growth of companies in this sector, causing environmental repercussions in this region responsible for 60% of the production of porcelain tiles. The main cause of these damages is fluorine as fluoride gaseous and fluoridric acid, commonly found in soil and clay used in the manufacture of ceramic artifacts. During 2004 until 2007 gaseous samples were collected in different industries. The fluorine compounds were analyzed by potentiometry method and some metals by X-ray fluorescence analysis. High concentrations of Chromium, Nickel and Lead were observed in the samples and the values were higher than the permitted by the Brazilian legislation. In relation to fluoride emission 61,5% of the industries monitored showed values above the established by the legislation (5.0 mg/Nm^3). In this way the environmental pollution in Santa Gertrudes region was not associated just to

fluorine emission but also with the heavy metals present in high concentrations in the atmospheric emissions from stationary sources of ceramic industries.

Keywords: Fluoride, Ducts, Stationary Sources, Ceramic Industry, X-Ray Fluorescence, Synchrotron Radiation.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1 Representação dos fundamentos da fluorescência de Raios X. (a) efeito fotoelétrico; (b) emissão proveniente de transmissões eletrônicas.....	34
Figura 3.2 Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação policromático, incidindo sobre um material, a um ângulo ϕ qualquer.....	39
Figura 3.3 Geometria de excitação/detecção da EDXRF e TXRF, com linhas contínuas (pretas) representando os raios X incidentes e espalhados, e as tracejadas (coloridas), os raios X característicos.....	40
Figura 5.1 Mapa referenciando a localização das cidades amostradas no estado.....	78
Figura 5.2 Mapa detalhando a região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.....	78
Figura 5.3 Esquema ilustrativo da seleção da seção transversal para amostragem.	80
Figura 5.4 Esquema da determinação do número de pontos externos à fonte estacionária (CETESB L9.221).....	81

	Página
Figura 5.5 Modelo de Boquilhas de Aço Inox utilizado nas amostragens.....	84
Figura 5.6 Sonda de amostragem.....	84
Figura 5.7 Tubo de Pitot acoplado a sonda de amostragem.....	85
Figura 5.8 Sistema de aquecimento de gases (Caixa Quente).....	85
Figura 5.9 Modelo de Borbulhador de Aço Inox tipo Greenburg-Smith.....	86
Figura 5.10 Sistema de resfriamento de gases com os borbulhadores em série.....	86
Figura 5.11 Modelo de Equipamento de Controle de Poluição utilizado nas amostragens de Emissões Atmosféricas.....	87
Figura 5.12 Ilustração do manômetro.....	88
Figura 5.13 Ilustração do Trem de amostragem para a coleta de Fluoreto.....	89
Figura 5.14 Trem de amostragem para a coleta de Fluoreto com a coleta em andamento.....	89
Figura 5.15 Geometria do esquema experimental utilizado na SR-TXRF.....	99
Figura 5.16 (a) Vista geral do anel de armazenamento de elétrons do LNLS; (b) Emissão de luz síncrotron devido à aceleração dos elétrons num dipolo do anel de armazenamento, que altera a sua trajetória (LNLS, 2005).....	100
Figura 5.17 Mapa das linhas de Luz. Operacionais em raios X (azul); Operacionais em ultravioleta e raios X moles (vermelho) e Novas linhas previstas (verde).....	101
Figura 5.18 Imagem da estação experimental na linha D09B-XRF do LNLS.....	103
Figura 5.19 Detector e porta-amostra no sistema SR-TXRF do LNLS.....	104

	Página
Figura 6.1	Curva de Calibração do Fluoreto pelo Método Potenciométrico.. 109
Figura 6.2	Concentração média de Fluoreto Total emitido pelas fontes estacionárias nas amostras coletadas em 2004..... 112
Figura 6.3	Concentração de Fluoreto Gasoso e Fluoreto Sólido emitido pelas fontes estacionárias nas amostras coletadas em 2004..... 113
Figura 6.4	Concentração média de Fluoreto Total emitido pelas fontes estacionárias nas amostras coletadas em 2005..... 115
Figura 6.5	Concentração de Fluoreto Gasoso e Fluoreto Sólido emitido pelas fontes estacionárias nas amostras coletadas em 2005..... 115
Figura 6.6	Concentração média de Fluoreto Total emitido pelas fontes estacionárias nas amostras coletadas em 2006..... 117
Figura 6.7	Concentração de Fluoreto Gasoso e Fluoreto Sólido emitido pelas fontes estacionárias nas amostras coletadas em 2006..... 118
Figura 6.8	Concentração média de Fluoreto Total emitido pelas fontes estacionárias nas amostras coletadas em 2007..... 119
Figura 6.9	Concentração de Fluoreto Gasoso e Fluoreto Sólido emitido pelas fontes estacionárias nas amostras coletadas em 2007..... 119
Figura 6.10	Comparativo anual das indústrias cerâmicas que não atendem a legislação para a emissão de fluoreto total..... 120
Figura 6.11	Comparativo da emissão de flúor de uma empresa monitorada com e sem a instalação de filtro de cal..... 121
Figura 6.12	Média da emissão de fluoreto total em cada uma das cidades pertencentes ao Pólo Cerâmico no ano de 2004..... 122
Figura 6.13	Média da emissão de fluoreto total em cada uma das cidades pertencentes ao Pólo Cerâmico no ano de 2005..... 122

	Página
Figura 6.14 Média da emissão de fluoreto total em cada uma das cidades pertencentes ao Pólo Cerâmico no ano de 2006.....	123
Figura 6.15 Média da emissão de fluoreto total em cada uma das cidades pertencentes ao Pólo Cerâmico no ano de 2007.....	123
Figura 6.16 Sensibilidade relativa, experimental e ajustada, em função do número atômico para os elementos contidos na série K por SR-TXRF.....	127
Figura 6.17 Sensibilidade relativa, experimental e ajustada, em função do número atômico para os elementos contidos na série L por SR-TXRF.....	128
Figura 6.18 Limite mínimo de detecção em função do número atômico para os elementos da série K, por SR-TXRF.....	129
Figura 6.19 Concentrações de Chumbo determinadas por SR-TXRF nas indústrias cerâmicas amostradas em 2005 e 2006.....	133
Figura 6.20 Somatória das concentrações de Cr, Mn, Ni, Cu, Zn e Pb, comparados com o valor da somatória estabelecida pela legislação CONAMA 264/99.....	134
Figura 6.21 Concentrações de Cromo e Níquel determinadas por SR-TXRF nas indústrias cerâmicas amostradas em 2005 e 2006.....	135

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 4.1 Características do Flúor.....	54
Tabela 4.2 Padrão de Emissão de Fluoretos para Indústrias Cerâmicas.....	61
Tabela 4.3 Limites de Emissão para fornos de co-processamento.....	70
Tabela 5.1 Datas de Amostragens e municípios amostrados em 2004.....	95
Tabela 5.2 Datas de Amostragens e municípios amostrados em 2005.....	96
Tabela 5.3 Datas de Amostragens e municípios amostrados em 2006.....	97
Tabela 5.4 Datas de Amostragens e municípios amostrados em 2007.....	98
Tabela 5.5 Características gerais da linha D09B-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.....	102
Tabela 6.1 Repetitividade do método potenciométrico.....	108
Tabela 6.2 Reprodutividade do método potenciométrico.....	108
Tabela 6.3 Curva de calibração de fluoreto pelo método potenciométrico.....	109
Tabela 6.4 Taxa de Recuperação: Concentração Real <i>versus</i> Concentração Teórica.....	110
Tabela 6.5 Taxa de Recuperação: Repetitividade <i>versus</i> Reprodutividade.....	110
Tabela 6.6 Concentrações e Incertezas nas amostragens de Fluoreto Total (mg/Nm ³) realizadas em 2004.....	111

	Página
Tabela 6.7 Concentrações e Incertezas nas amostragens de Fluoreto Total (mg/Nm ³) realizadas em 2005.....	114
Tabela 6.8 Concentrações e Incertezas nas amostragens de Fluoreto Total (mg/Nm ³) realizadas em 2006.....	116
Tabela 6.9 Concentrações e Incertezas nas amostragens de Fluoreto Total (mg/Nm ³) realizadas em 2007.....	118
Tabela 6.10 Concentração (mg.L ⁻¹) dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa para os elementos da série K.....	125
Tabela 6.11 Concentração (mg.L ⁻¹) dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa para os elementos da série L.....	126
Tabela 6.12 Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência <i>Drinking Water Pollutants</i> (Aldrich).....	130
Tabela 6.13 Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência <i>Trace Elements in Natural Water</i> (NIST/SRM 1640).....	131
Tabela 6.14 Concentrações (mg/Nm ³) de Al, S, Cl, K, Ca e Fe determinadas por SR-TXRF.....	132
Tabela 6.15 Concentrações (mg/Nm ³) de Cr, Mn, Ni, Cu, Zn e Pb determinadas por SR-TXRF.....	132

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

As	Arsênio
Ba	Bário
Be	Berílio
BG	Background
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental
CO	Monóxido de Carbono
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de Carbono
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cps	Contagem por segundo
Cr	Cromo
Cu	Cobre
ED-XRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia)
F	Flúor
Fé	Ferro

HC	Hidrocarbonetos
Hg	Mercúrio
K	Potássio
LMD	Limite de Detecção do Método
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
Mn	Manganês
MP	Material Particulado
Ni	Níquel
NO₂	Dióxido de Nitrogênio
NO_x	Óxidos de Nitrogênio
O₃	Ozônio
Pb	Chumbo
PIB	Produto Interno Bruto
PQAR	Padrão de Qualidade do Ar
Se	Selênio
SEMA	Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Paraná
Sb	Antimônio
Sn	Estanho
SO₂	Dióxido de Enxofre
SR-TXRF	<i>Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron)
Te	Telúrio
Ti	Titânio
Tl	Tálio
TXRF	<i>Total Reflection X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X por Reflexão Total)
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UNICEF	Fundo das Nações Unidas para a Infância
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência Americana de Proteção Ambiental)

V	Vanádio
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X)
Zn	Zinco
WD-XRF	<i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda)

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	9
ABSTRACT.....	11
LISTA DE FIGURAS.....	13
LISTA DE TABELAS.....	17
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	19
1. INTRODUÇÃO.....	27
2. OBJETIVOS.....	31
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	31
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	31
3. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	33
3.1 FUNDAMENTO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	33
3.2 ANÁLISE QUANTITATIVA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (ED-XRF).....	35
3.3 FUNDAMENTO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF).....	38
3.4 ANÁLISE QUANTITATIVA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF).....	41

3.5 LIMITE DE DETECÇÃO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	45
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	47
4.1 EMISSÕES ATMOSFÉRICAS	47
4.2. O FLÚOR	52
4.2.1 Origem	52
4.2.2 História.....	53
4.2.3 Abundância e obtenção	53
4.2.4 Principais características do Flúor	54
4.2.5 Compostos de Flúor.....	55
4.2.6 Características do Ácido fluorídrico	56
4.2.7 O Flúor na Água.....	56
4.2.8 O Flúor no Solo.....	58
4.2.9 O Flúor no Ar	59
4.2.10 Legislação Ambiental de Fluoretos Gasosos no Brasil.....	60
4.2.11 Tecnologias de Controle de Poluição.....	61
4.3 EFEITOS DOS METAIS NA SAÚDE E NO MEIO AMBIENTE.....	63
4.3.1 Elemento Cádmiio	64
4.3.2 Elemento Chumbo	65
4.3.3 Elemento Cobre	65
4.3.4 Elemento Cromo	66
4.3.5 Elemento Zinco	66
4.4 PADRÃO DE QUALIDADE DO AR.....	67
4.5 PADRÕES DE EMISSÃO DE METAIS PESADOS	70
4.6. APLICAÇÕES DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	71
5. MATERIAIS E MÉTODOS	77
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE AMOSTRAGEM	77
5.2 MÉTODOS E EQUIPAMENTOS DE AMOSTRAGEM.....	79
5.2.1 Seleção da seção transversal.....	80
5.2.2 Determinação do Número de Pontos de Amostras Internas ao Diâmetro do Tubo.....	81
5.2.3 Determinação da Velocidade e Vazão	81

5.2.4	Determinação da umidade dos gases.....	82
5.2.5	Coleta de Amostras	83
5.2.6	Preparação preliminar.....	88
5.3	DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EMPREGANDO O MÉTODO POTENCIOMÉTRICO.....	90
5.3.1	Princípio do método	90
5.3.2	Preparação da amostra após a amostragem.....	90
5.3.3	Curva de calibração	91
5.3.4	Cálculo das concentrações de fluoreto sólido, gasoso e total.....	92
5.3.5	Repetibilidade e reprodutividade do método.....	94
5.3.6	Cálculo da Taxa da Recuperação.....	94
5.4	AMOSTRAGEM	95
5.4.1	Municípios e datas de realização das amostragens	95
5.5	DETERMINAÇÃO DE METAIS - ANÁLISE POR SR-TXRF	98
5.5.1	Arranjo experimental para SR-TXRF	98
5.5.2	Principais características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.....	99
5.5.3	Linha de Fluorescência de Raios X (D09B – XRF).....	101
5.5.4	Instrumentação da linha D09B-XRF	102
5.5.5	Suporte Porta Amostra.....	103
5.5.6	Obtenção da Intensidade Fluorescente	104
5.5.7	Preparação das amostras e padrões	105
6.	RESULTADOS.....	107
6.1	DETERMINAÇÃO DE FLUORETO	107
6.1.1	Calibração do Método Potenciométrico (Íon Seletivo)	107
6.1.2.	Resultados de fluoreto pelo método potenciométrico	111
6.2	ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	124
6.2.1	Calibração do sistema.....	124
6.2.2	Limite Mínimo de Detecção.....	128
6.2.3	Validação da Metodologia.....	129

6.2.4 Resultados da análise por SR-TXRF	131
7. CONCLUSÃO	137
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139

1. INTRODUÇÃO

A indústria cerâmica tem um papel importante para a economia do país, com participação no PIB (Produto Interno Bruto) estimado em 1%, correspondendo a cerca de 6 bilhões de dólares. A abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais, fizeram com que as indústrias brasileiras evoluíssem rapidamente e muitos tipos de produtos dos diversos segmentos cerâmicos atingissem nível de qualidade mundial com apreciável quantidade exportada.

O setor industrial da cerâmica é bastante diversificado e pode ser dividido nos seguintes segmentos: cerâmica vermelha, materiais de revestimento, materiais refratários, louça sanitária, isoladores elétricos de porcelana, louça de mesa, cerâmica artística (decorativa e utilitária), filtros cerâmicos de água para uso doméstico, cerâmica técnica e isolantes térmicos. Além disso, existem fabricantes de matérias-primas sintéticas para cerâmica (alumina calcinada, alumina eletrofundida, carbetos de silício e outras), de vidrados e corantes, gesso, equipamentos e alguns produtos químicos auxiliares.

A formação do Pólo Cerâmico tem como causas principais, a sua localização geográfica privilegiada, próximo aos grandes centros consumidores, como também, a

existência na região de um horizonte de rochas argilosas, com espessura média de 90 m, estendendo-se por cerca de 200 km. Esta região está inserida na chamada Formação de Corumbataí que possui grandes extensões constituídas de excelentes fontes de matéria prima para a produção de placas cerâmicas de boa qualidade. Esta matéria prima não necessita da adição de outros produtos minerais possibilitando o processamento industrial via seca, que permite uma produção a custos mais baixos que outros pólos competidores.

A abundância de matéria prima possibilitou o aumento da produção a custos baixos e o crescimento das indústrias, ocasionando uma grande concentração de indústrias de todos os segmentos cerâmicos nessas regiões, associado às facilidades de matérias-primas, energia, centros de pesquisa, universidades e escolas técnicas.

Convém salientar que as outras regiões do país têm apresentado certo grau de desenvolvimento, principalmente no Nordeste, onde muitas fábricas de diversos setores industriais estão se instalando e onde o turismo tem crescido de maneira acentuada, levando a construção de inúmeros hotéis. Com isto tem aumentado a demanda de materiais cerâmicos, principalmente dos segmentos ligados a construção civil, o que tem levado a implantação de novas fábricas cerâmicas nessa região. (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, 2002).

A região que compreende o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, no Estado de São Paulo, e que abrange os municípios de Rio Claro, Limeira, Cordeirópolis e Araras reúnem cerca de 40 indústrias cerâmicas, gerando 60% da produção brasileira de pisos esmaltados (ASSOCIAÇÃO AGROINDUSTRIAL DE CASCALHO, 2001).

Além da atividade ceramista, a agricultura também se destaca na região, sendo expressivos os cultivos da cana-de-açúcar, citros, eucalipto e culturas anuais como o milho.

Apesar da atual consciência ambiental que o setor cerâmico já manifesta, apenas na última década tem-se aprofundado o conhecimento dos diversos aspectos ambientais que lhe são inerentes.

Um dos aspectos ambientais mais importantes relaciona-se às emissões gasosas resultantes dos processos térmicos a altas temperaturas, a queima. De todas as emissões gasosas, uma das atualmente mais preocupantes é a de compostos inorgânicos fluorados, resultantes da decomposição térmica das matérias-primas, com maior incidência nos sub-setores da cerâmica estrutural e de pavimento e, revestimento.

Indústrias que submetem rochas e outros tipos de material terroso a altas temperaturas, como a de cerâmicas, vidros, fertilizantes, fundições e siderúrgicas emitem fluoretos para a atmosfera na forma de gás, particulado, ou ácido fluorídrico (HF). O excesso de flúor (F⁻) e de outros poluentes atmosféricos pode acarretar sérios danos à vegetação. (AZEVEDO et al., 1993; ARNDT et al., 1995; FIALHO, 1997; FIGUEIREDO, 1994; LOPES et al., 1998).

Alguns estudos demonstram que as emissões de fluoretos são responsáveis por doenças respiratórias; corrosão de materiais; perda do brilho de vidros e toxicidade para as plantas (ex. parreiras, aveia, trigo, etc.) trazendo implicações na cadeia alimentar humana e também chuvas ácidas.

Uma das legislações internacionais como a de Portugal, impõe um valor limite de 50 mg/Nm³, referidos a um teor de 18% de oxigênio, para a exaustão de fontes fixas como os fornos nas cerâmicas. No Brasil a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB), estabeleceu para o estado de São Paulo o valor de 5 mg/Nm³, referidos a um teor de 18% de oxigênio, ou seja, uma carga 10 vezes menor que a de Portugal.

Existe uma clara tendência para a harmonização da legislação nos países da Comunidade Européia, como a Itália e a Bélgica, onde este valor é igual ao do Brasil, (5

mg/Nm³, referido a 18% O₂). Por outro lado, a crescente necessidade de preservar o meio ambiente, minimizando impactos ambientais decorrentes das atividades industriais, e visto ser a legislação um dos mecanismos reguladores, esta tende a ser cada vez mais restrita.

As tecnologias mais utilizadas no tratamento das emissões gasosas com fluoretos consistem fundamentalmente em medidas de fim de linha, englobadas em três tipos de processos de depuração: por via seca (o mais utilizado na Europa), por via semi-seca e por via úmida.

Estes processos baseiam-se na reação do poluente do efluente gasoso a ser tratado, que entra em contato com o meio (sólido ou líquido), capaz de reagir quimicamente com o poluente.

Os reagentes mais utilizados na depuração são: carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio, bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio e o óxido de cálcio. Estes sistemas, geralmente eficientes no tratamento dos fluoretos, requerem tal como todos os sistemas de fim de linha, investimentos iniciais, de manutenção e operação (reagente, recursos humanos e energéticos) consideráveis.

Adicionalmente nestes processos obtêm-se ainda resíduos sólidos (caso dos sistemas de tratamento por via seca) ou efluentes líquidos (caso dos tratamentos por via úmida), para os quais necessitamos buscar um destino final adequado (alguns incluindo o seu tratamento).

2. OBJETIVOS

Os objetivos foram divididos em gerais e específicos.

2.1 Objetivos gerais

a) avaliar os gases emitidos pelas indústrias cerâmicas da região do pólo cerâmico de Santa Gertrudes (SP).

b) apresentar informações reais que possam fornecer subsídios para os órgãos de controle e fiscalização, de forma a recuperar ou preservar o meio ambiente.

2.2 Objetivos específicos

a) determinar o teor de flúor pelo método potenciométrico, estudando o processo de liberação dos elementos durante a queima dos produtos;

b) avaliar a presença de metais poluentes emitidos pelas fontes estacionárias empregando a técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF);

c) comparar os resultados obtidos com os valores estabelecidos pela legislação vigente.

3. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

3.1 Fundamento da Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X é uma técnica de emissão atômica fundamentada no efeito fotoelétrico. O átomo submetido a um processo de irradiação por indução de partículas e/ou por uma fonte de raios X (tubo de raios X), ejeta um elétron de uma camada eletrônica interna. Para a estabilização da forma excitada resultante do processo, os elétrons das camadas eletrônicas mais externas, caem rapidamente para as lacunas geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis de energia envolvida (Figura 3.1).

Como este processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também característica. Desta maneira, a energia de radiação emitida pode ser diretamente empregada para a identificação do elemento em questão.

Além disto, como a intensidade da radiação emitida é uma função da concentração do elemento, a técnica também fornece informações quantitativas, segundo SKOOG et al., 2002.

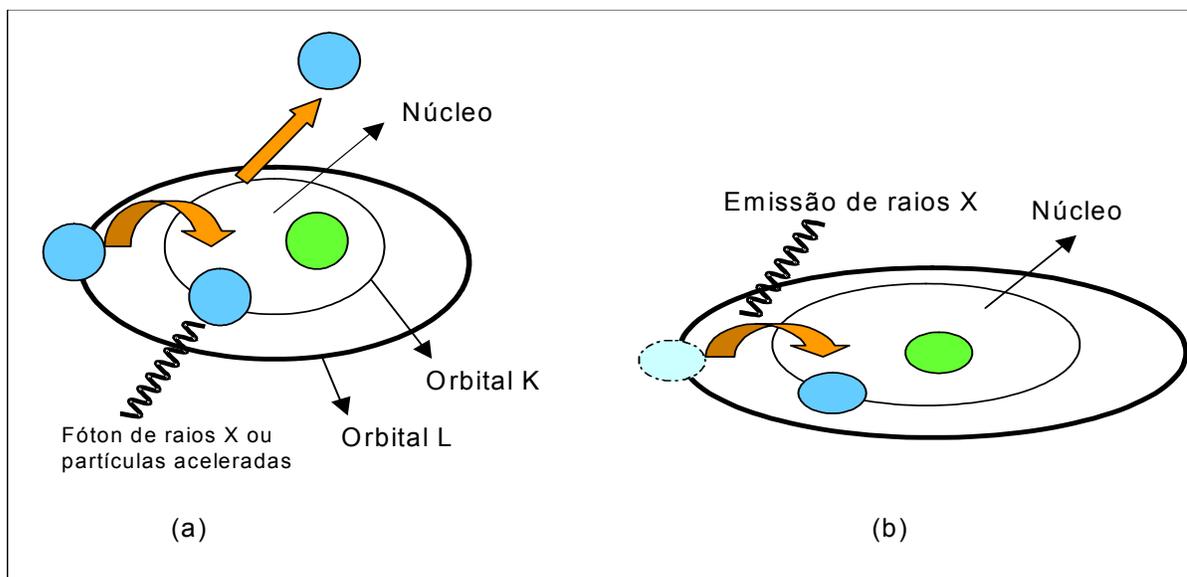


Figura 3.1 - Representação dos fundamentos da fluorescência de Raios X. (a) efeito fotoelétrico; (b) emissão proveniente de transmissões eletrônicas.

A técnica de XRF apresenta uma ampla variedade de espectrômetros, que diferem pelo modo de excitação ou pela configuração do equipamento. Basicamente, a técnica pode ser dividida em três categorias principais segundo JENKINS e DE VRIES (1970), Comprimento de onda dispersivo (seqüencial ou simultâneo), Energia dispersivas (diferentes modos de excitação), e especiais (Reflexão total, fonte de radiação sincrotron, Indução por partícula).

A fluorescência de raios X é um dos métodos analíticos mais usados na identificação qualitativa dos elementos com número atômico, maior que oito (O). Além disso, é freqüentemente empregada na análise elementar semi-quantitativa ou quantitativa, e oferece um número expressivo de vantagens. Os espectros são relativamente simples; assim a interferência entre as linhas espectrais é bastante reduzida. Geralmente, o método de raios X é não destrutivo e, pode ser usado na análise de obras raras, espécies arqueológicas, jóias, moedas e outros objetos de valor, sem, contudo danificar ou mesmo destruir a amostra. Além disso, podem ser realizadas análises em amostras que variam desde uma mancha pouco visível até um objeto

volumoso. Outra vantagem na análise multielementar é a elevada frequência analítica. Finalmente, a precisão e a exatidão dos métodos de fluorescência de raios X freqüentemente se igualam ou são melhores que a de outros métodos (JENKINS *et al.*, 2000).

Para elementos leves, os métodos de fluorescência de raios X não são tão sensíveis como os métodos espectroscópicos. As dificuldades nas medidas e detecção tornam-se progressivamente maiores quando os números atômicos diminuem, em parte devido a um processo que surge competindo com o de interesse chamado emissão Auger, que reduz a intensidade da fluorescência de raios X (JENKINS *et al.*, 2000).

3.2 Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF)

A fluorescência de raios X de energia dispersiva tem sido empregada na determinação simultânea de diversos elementos em uma ampla faixa de concentração. A instrumentação foi possível devido ao desenvolvimento simultâneo do detector Si (Li), do analisador MULTICANAL da altura de pulso e de microcomputadores poderosos (SKOOG *et al.*, 2002).

A EDXRF é uma técnica bastante interessante no âmbito da química analítica, pois além de ser um método não destrutivo permite a análise multielementar simultânea. Ainda, tem capacidade para a análise qualitativa e quantitativa, não requerendo tratamento prévio da amostra e apresentado quase total insensibilidade à forma química em que as espécies de interesse se encontram. A análise quantitativa por EDXRF embora apresente menor resolução (causam alargamento dos picos e assim maiores problemas de sobreposição espectral), é uma técnica extremamente vantajosa no requisito tempo. É a técnica recomendável para análises rápidas exploratórias ou análises quantitativas de sistemas bem conhecidos (JENKINS, 1988).

BOMAN et al., (1996), empregaram EXDRF para determinar metais (K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Pb) em árvores saudáveis e não saudáveis, ressaltando a simplicidade do método e o baixo custo da análise, o que propicia a sua vasta aceitação do método aplicado à identificação elementar relacionados a alimentos, plantas medicinais, materiais biológico, segundo DOS ANJOS et al. (2002). O método de EDXRF pode ser empregado para analisar elementos traços em águas naturais como utilizado por SIMABUCO et al., (1995) ou na análise de material particulado atmosférico como realizado por MATSUMOTO (2001), demonstrando assim a vasta aplicação do referido método.

Quando a amostra contém poucos elementos, como ligas metálicas, e também se conhece a faixa de concentração desses elementos, pode-se utilizar o método de equações simultâneas (análise multivariada ou regressão linear múltipla), onde no cálculo da concentração de um elemento também é levada em consideração a intensidade dos outros elementos, além daquela do próprio elemento (WOBRAUSCHEK et al., 1991).

Na EDXRF convencional, a determinação da sensibilidade elementar é normalmente realizada pela medida da intensidade de raios X característicos, emitido pelo elemento de interesse contido em uma amostra-padrão de espessura fina e contendo esse único elemento, onde os efeitos de absorção e de reforço são desprezíveis.

Este método tem a desvantagem da elaboração de um número elevado de padrões, abrangendo toda a faixa provável das concentrações dos elementos nas amostras a serem analisadas. No caso de se desejar determinar a concentração de n elementos, haverá a necessidade de se preparar um mínimo de 2^{n-1} padrões, contendo cada padrão os n elementos, com as concentrações dentro das faixas esperadas para aquele tipo de amostra. Desse modo são necessários vários padrões, relativamente caros e de fácil deterioração. Pode-se também, a partir de elementos e compostos puros, confeccionar em laboratório amostra-padrão, de conhecida concentração e

espessura, e neste caso, deve-se levar em conta as correções para os efeitos de absorção e reforço (PERRÄNIEMI e AHLGRÉN, 1995).

Quando é necessário elevar a proporção analito/matriz, para atingirmos o limite de detecção e/ou qualificação 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.

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, mas 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.

Para amostras finas, onde não ocorre o efeito matriz, a análise quantitativa pode ser obtida através da equação 3.1, segundo SIMABUCO (1993).

$$I_i = s_i \cdot m_i \tag{3.1}$$

onde:

I_i – intensidade líquida de raios X da linha característica K ou L do elemento i de interesse (cps),

s_i – sensibilidade elementar do sistema (cps.cm²/μg),

m_i – densidade superficial para o elemento i ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

O cálculo da sensibilidade do sistema para o elemento de interesse pode ser realizado utilizando-se padrões, disponíveis comercialmente, como os fornecidos pela MicroMatter, preparados pela deposição do elemento ou composto, em um filme fino (Mylar) (SIMABUCO e NASCIMENTO FILHO, 1994a).

3.3 Fundamento da Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)

Quando um feixe de radiação monoenergética passa de um meio (ar ou vácuo) e atinge uma superfície plana de um dado material, pode ocorrer a refração, adentrando pelo material, ou a reflexão, sendo refletido pela sua superfície, em um ângulo emergência igual ao de incidência. A ocorrência de um ou outro processo dependerá da energia da radiação incidente, da densidade eletrônica do material e do ângulo de incidência da radiação. Desta forma, há um ângulo, denominado ângulo crítico ϕ_{crit} , dado pela lei de Snell (AISINGER, 1991), em que a radiação não é refratada e tão pouco refletida, permanecendo no plano da interface.

Este ângulo crítico pode ser calculado através da equação 3.2.

$$\phi_{\text{crit}} = \frac{99,1}{E} \sqrt{\frac{\rho \cdot Z}{A}} \quad (3.2)$$

onde:

ϕ_{crit} – ângulo crítico (minutos),

E – energia de radiação incidente (keV),

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

Z – número de elétrons em um átomo ou molécula,

A – átomo-grama ou molécula-grama do material ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Pode-se dizer que, se uma radiação monoenergética incidir em uma superfície com ângulo maior que o crítico, poderá ocorrer à refração, e se for menor, a reflexão.

Por outro lado se um feixe policromático, contendo radiações desde zero até um valor máximo E_{max} , incidir sobre um material com um ângulo crítico ϕ_{crit} , os raios de energia E_{crit} , dada pelo inverso da equação 1, 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 os valores máximos sofrerão, a refração como pode ser visualizado através da Figura 3.2.

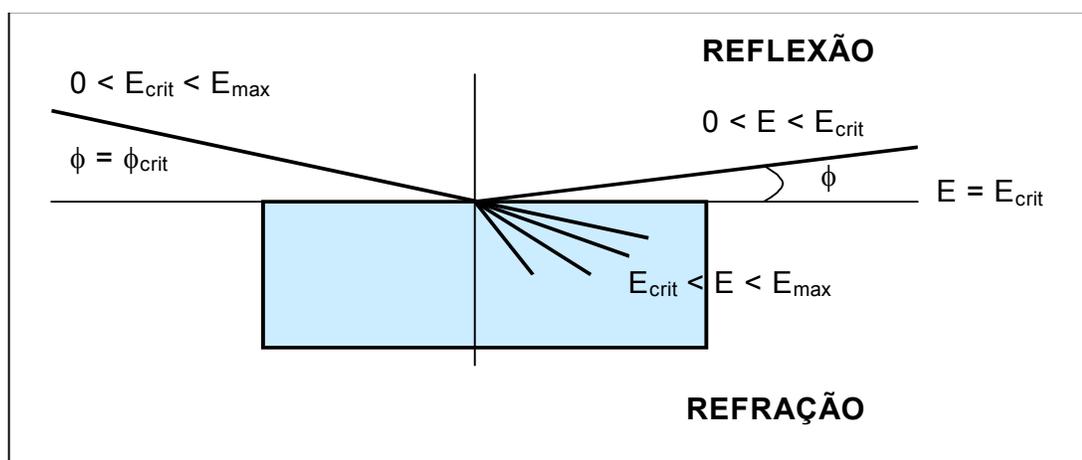


Figura 3.2 - Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação policromático, incidindo sobre um material, a um ângulo ϕ qualquer (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Quando uma alíquota da ordem de alguns microlitros de uma solução bastante diluída (água de chuva, por exemplo), for pipetada sobre um suporte de quartzo e depois seca, de modo a formar uma mancha (“spot”) de 5 mm de diâmetro e uma espessura da ordem de nanômetros, e se sobre ela for incidido um feixe de raios X $Mo-K_{\alpha}$ de 17,44 keV, em um ângulo de incidência há 5,5 minutos, o feixe incidente será totalmente refletido, não adentrando no suporte e, portanto não sofrerá espalhamento pelos efeitos Rayleigh ou Compton (PARREIRA, 2000).

Devido a esta reflexão, a ausência de espalhamento pelo suporte, os picos de espalhamento incoerente e coerente serão bastante reduzidos no espectro de pulsos produzidos pelo detector, mesmo quando colocado o mais próximo possível da amostra (distância entre o suporte e a janela de Be do detector é da ordem de 5 mm).

Nestas condições geométricas de excitação/deteção tem-se então a denominada fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), que é uma variante da fluorescência de raios X por dispersão de energia, a TXRF é aplicada principalmente na análise de elementos (traços na faixa de nanogramas ou ppb), e utiliza um feixe com um ângulo de incidência menor que $0,1^\circ$ (THURSTON e LIOY, 1987), conforme visualizado na Figura 3.3.

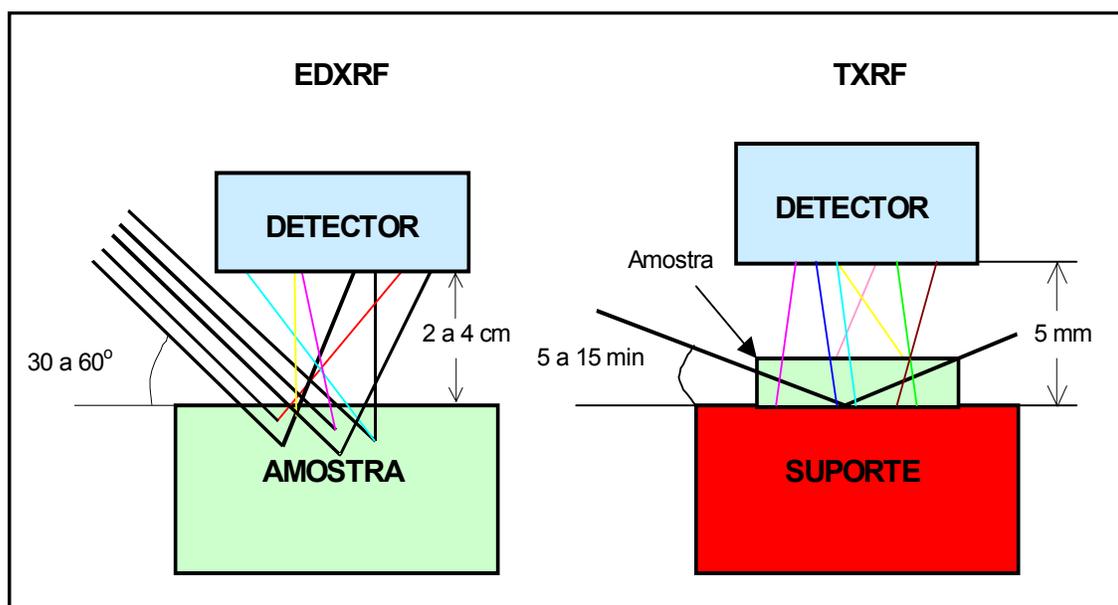


Figura 3.3 - Geometria de excitação/deteção da EDXRF e TXRF, com linhas contínuas (pretas) representando os raios X incidentes e espalhados, e os tracejadas (coloridas), os raios X característicos (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Resumidamente pode-se afirmar que na TXRF o feixe incidente não interage com o suporte, mas atravessa todo o filme fino formado pela deposição da amostra, tanto no sentido da incidência como na emergência, e com isto há grande probabilidade de excitar os átomos que compõem a amostra.

Nota-se que na EDXRF convencional, a amostra geralmente é espessa e o ângulo de incidência é da ordem de 45° , e neste caso, o feixe incidente é refratado, ocorrendo então os espalhamentos Rayleigh e Compton na amostra. Além disso, essas radiações espalhadas podem interagir com o detector, ocasionando outro efeito Compton e conseqüentemente contribuindo para o aumento da região do *continuum* sob os picos característicos.

3.4 Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)

Para se utilizar a técnica de TXRF uma alíquota de 1 a 100 μL da amostra líquida *in natura* ou digerida é colocada no centro de um suporte de quartzo ou germânio e seca. O filme fino obtido, com massa entre 10 pg a 10 μg , cobrindo um círculo com aproximadamente 5 mm de diâmetro, está pronto para ser analisado por TXRF.

Portanto, devido à diminuta espessura da amostra e alta energia dos raios X normalmente utilizados na excitação, não há a ocorrência do efeito de absorção e reforço na TXRF, e conseqüentemente, a correção para o efeito matriz não é necessária. Desse modo, a equação básica para análise quantitativa é a relação entre a intensidade fluorescente da linha característica K e a concentração de um elemento de interesse, pode ser obtida conforme a equação 3.3.

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (3.3)$$

onde:

I_i – intensidade líquida dos raios X da linha característica K ou L do elemento i de interesse (cps/ppm),

S_i – sensibilidade elementar do sistema para o elemento i (cps.mL/ μ g),

C_i – concentração do elemento i na solução pipetada no suporte (μ g/mL).

No caso da TXRF, a amostra depositada no suporte forma um filme fino e os efeitos de matriz são considerados desprezíveis. Esta técnica apresenta a grande vantagem de permitir a determinação simultânea da sensibilidade elementar para vários elementos, utilizando-se uma solução padrão multielementar, contendo esses elementos em baixa concentração (na faixa de ppm) e emissores de raios X de energia não muito próxima, evitando a ocorrência da sobreposição de picos.

Além disso, na TXRF é possível adicionar um padrão interno à amostra e neste caso tem-se a vantagem de corrigir as instabilidades do sistema, como: flutuações no gerador de raios X, emissão de raios X pelo ânodo, detecção dos raios X (no caso da excitação com tubos de raios X) e, erros operacionais, como pipetagem, posicionamento das amostras, etc.

Os elementos a serem utilizados como padrões internos devem ser aqueles que não estejam presentes nas amostras, e assim os elementos Ge e Ga têm sido utilizados para amostras de interesse águas, e o Co e Y para outros tipos de amostras.

Utilizando a equação 3.3, podemos determinar a razão entre a intensidade do elemento i e o do padrão interno y (equação 3.4).

$$\frac{I_i}{I_y} = \frac{s_i \cdot C_i}{s_y \cdot C_y} \quad (3.4)$$

onde:

I_i – intensidade líquida do padrão interno y na amostra (cps),

I_y – intensidade líquida do elemento i (cps),

s_y – sensibilidade do detector para o padrão interno y (cps.mL/ μ g),

s_i – sensibilidade do detector para o elemento i (cps.mL/ μ g),

C_y – concentração do padrão interno y na amostra (μ g/mL).

Fazendo:

$$S_{Ri} = \frac{S_i}{S_y} \quad (3.5)$$

Substituindo-se a equação 3.5 na equação 3.4 obtém-se:

$$C_i = \frac{I_i}{I_y} \cdot S_{Ri} \cdot C_y \quad (3.6)$$

onde:

I_i - intensidade dos raios X característicos para o elemento de interesse i (cps),

I_y - intensidade dos raios X característicos para o elemento utilizado como padrão interno (cps),

S_{Ri} - sensibilidade relativa para o elemento i em relação ao padrão interno y (adimensional),

C_i – concentração do elemento i de interesse (ppm),

C_y – concentração do elemento utilizado como padrão interno (ppm).

A equação 3.6 é usada para calcular a concentração do elemento de interesse. Para a determinação da sensibilidade elementar sabe-se que existe uma alta correlação matemática com o número atômico dos elementos.

Desta forma podemos obter uma relação entre a sensibilidade para um elemento presente na solução padrão multielementar e o número atômico. A seguir pode-se interpolar a sensibilidade para outros elementos detectados nas amostras e que não estejam contidos na solução padrão e, conseqüentemente estimar a sua concentração na amostra de interesse.

De maneira análoga, as mesmas equações podem ser utilizadas para a linha K_{β} e outras, como L e M, onde logicamente as sensibilidades elementares terão outros valores (KREGSAMER, 1991).

A técnica de TXRF tem sido aplicada na análise de diferentes substâncias como água, sangue, ar, tecido vegetal e animal entre outros, podendo ser aplicado em materiais sólidos como solos, sedimentos, filtros de ar, material particulado etc., devendo, a amostra ser antecedida de digestão química e diluição apropriada segundo KOOPMANN e PRANGE (1991).

O suporte da amostra deve ter uma superfície densa e uniforme, além disso, o material deve ser quimicamente inerte e livre de impurezas. Nenhum pico fluorescente do material do suporte deve ocorrer na escala de energia considerada e principalmente o material deve ser resistente à transferência de energia através da interface, sob condições de operação.

3.5 Limite de Detecção da Fluorescência de Raios X

Em um espectro de pulsos dos raios X, pode-se observar uma linha aproximadamente contínua, sob os picos característicos denominada *continuum* ou *background* (BG) (HOPKE, 1991).

O limite de detecção para o elemento *i* está diretamente relacionado com a intensidade do background ($I_i(BG)$) sob o pico desse elemento de acordo com a equação 3.7. (LADISICH et al., 1994).

$$LD_i(cps) = \frac{3}{S_i} \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}} \quad (3.7)$$

onde:

LD_i = limite de detecção para o elemento *i* (cps)

$I_i(BG)$ = intensidade do background para o elemento *i* (cps)

S_i = sensibilidade do elemento *i*

t = tempo de contagem para o elemento *i* (s).

Considerando-se:

$$\frac{1}{S_i} = \frac{C_i}{I_i} = \frac{C_Y}{I_Y \cdot S_{Ri}} \quad (3.8)$$

E substituindo na equação 3.7, obtém-se:

$$LMD_i = 3 \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}} \cdot \frac{C_Y}{I_Y S_{Ri}} \quad (3.9)$$

De modo geral, os limites de detecção para a técnica de TXRF são bem menores que aqueles da fluorescência convencional EDXRF devido a fatores tais como:

baixa intensidade do *continuum*, devido à reduzida transferência de energia ao suporte da amostra em relação a ED-XRF, o fluxo da radiação primária disponível para a excitação da amostra, devido ao feixe refletido, é mais efetivo do que na ED-XRF e a distância entre a amostra (filme fino) e o detector é muito menor que na ED-XRF, aumentando, portanto a eficiência de detecção dos raios X característicos.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas referências importantes para o desenvolvimento e compreensão do trabalho, assim como alguns trabalhos já realizados na área.

4.1 EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

Na atmosfera têm sido observadas alterações devido ao crescimento da população e o conseqüente desenvolvimento dos parques industriais das grandes cidades, tornando evidente a existência da emissão de gases poluentes para a atmosfera.

No passado aceitou-se que o perigo à saúde humana era a única razão para o controle da poluição. Mais recentemente, controles foram impostos para proteger também a vegetação e os ecossistemas. Isto se deve ao fato da maioria dos poluentes do ar (exceto CO e alguns hidrocarbonetos) serem em muitas vezes, mais prejudiciais às plantas do que ao homem (TRESMONDI, 2002).

Os controles, em geral, são impostos de forma a atender aos padrões de emissão (estabelecidos para alguns casos apenas) ou padrões de qualidade do ar em um local, sendo que estes padrões são determinados pelo município, estado ou país. Padrões de emissão são os limites legais de emissão para cada poluente, através de chaminés ou dutos, apresentados em termos de concentração (TRESMONDI, 2002).

As fontes de poluição podem ser móveis ou estacionárias, como veículos e chaminés de indústrias, respectivamente. Geralmente as fontes estacionárias produzem cargas pontuais de poluente, enquanto a fonte móvel produz carga difusa.

Diferentes fatores afetam a dispersão das fontes poluentes emitidas para a atmosfera como constatada por DAVIS e CORNWELL (1991), sendo elas, características do ponto de onde foi emitido o poluente, para a atmosfera (chaminés e dutos), condições meteorológicas, como por exemplo, a direção do vento, velocidade, altura, o relevo do terreno e as características do material emitido (tamanho das partículas, estado dos poluentes etc.).

Existe uma grande variedade de substâncias lançadas na atmosfera, porém nem todas são consideradas poluentes. Segundo a definição de WILLIAMSON (1973), poluente é qualquer substância que adicionada ao meio ambiente cause um desvio em sua composição geoquímica média.

As fontes estacionárias fazem parte geralmente de sistemas de exaustão que fazem a captação do ar junto à fonte poluidora e transportam até a atmosfera, sendo que em muitas vezes este efluente gasoso não recebe tratamento para o descarte (MACINTYRE, 1990).

As emissões atmosféricas provenientes de fontes estacionárias variam de acordo com o tipo da indústria (cerâmicas, metalúrgica, mecânica, têxtil, bebidas, químicas, etc.) sendo que as características das emissões também mudam conforme as

matérias-primas, combustíveis, processo operacional, equipamento de controle de poluição, dentre outros fatores (DERÍSIO, 2000).

De acordo com DERÍSIO (2000), as fontes estacionárias são fontes fixas que normalmente ocupam na comunidade uma área relativamente limitada, sendo quase todas de natureza industrial.

O monitoramento das emissões atmosféricas provenientes de processos industriais se constitui em uma atividade de grande importância no controle da poluição atmosférica. Além de mostrar indicadores para melhorias dos equipamentos de controle de poluição do ar e avaliar as perdas de material com possibilidades de aproveitamento no processo produtivo (BARROSO e FERREIRA, 1986).

Este monitoramento deve ser realizado através da amostragem de chaminé, processo que, segundo BARROSO e FERREIRA (1986), consistem na coleta de uma alíquota que seja representativa do fluxo emitido pela fonte, e posteriormente, determinar a concentração das substâncias de interesse.

De acordo com os autores, alguns fatores devem ser levados em consideração para a representatividade da amostragem, dentre eles pode-se citar: a localização das fontes de amostragem, número de pontos de amostragem, características do fluxo gasoso (temperatura, pressão, umidade e densidade), medição de velocidade e condições de isocineticidade, equipamento ou metodologia de amostragem, e os métodos analíticos utilizados.

O início dos trabalhos referentes aos diagnósticos das emissões de flúor na região de Santa Gertrudes, teve origem de uma reclamação de um agricultor vizinho a uma indústria cerâmica que alegava que seu pomar de abacates vinha apresentando problemas de diminuição de produção em função das atividades desta empresa. (POLI, 2002).

Desde outubro de 1993 a CETESB iniciou trabalhos de pesquisa de emissão de fluoretos na forma sólida e gasosa através de amostradores passivos, instalados ao redor da indústria poluidora (POLI, 2002).

Os resultados obtidos indicaram um elevado nível de contaminação de fluoreto na vegetação e na qualidade do ar nas imediações da indústria, indicando que o problema levantado pelo agricultor procedia. A partir deste fato, alguns trabalhos foram realizados principalmente na área de pesquisas agrícolas demonstrando o efeito do flúor sobre a vegetação.

O efeito fitotóxico do flúor é conhecido há muito tempo e inúmeros estudos internacionais comprovam que as alterações no metabolismo das plantas ocorrem antes mesmo de se verificar alterações visíveis como necrose dos tecidos (POLI, 2002).

Nas plantas, o flúor é absorvido na forma gasosa, principalmente pelas folhas, sobretudo através dos estômatos e, em menor proporção pela cutícula, acumulando-se nos tecidos vegetais sob a forma solúvel e inorgânica, causando necroses quando concentrações atingem níveis fito tóxicos, que o caracteriza como poluente de natureza cumulativa.

POLI (2002) observa que na forma particulada, o flúor causa menos danos à vegetação do que na forma gasosa. A quantidade desse poluente que penetra e se acumula na planta depende de fatores internos, como a idade e o estado de desenvolvimento, e externos como o tempo de exposição à luz, a umidade, a temperatura e os ventos.

Estes problemas ocorrem reconhecidamente em áreas próximas a grandes fontes de emissão de flúor, normalmente indústrias, e muitas vezes associadas a outros fatores como espécies ou variedade da planta, sua idade ou estágio de desenvolvimento, sua condição nutricional, a concentração e tempo de exposição do flúor na atmosfera.

A CETESB, ao avaliar o estágio de degradação do ambiente no município de Cordeirópolis (SP), integrante do citado pólo, constatou contaminação por fluoretos em plantas indicadoras de *Dracaena alba* e na vegetação adjacente a uma grande indústria cerâmica, com as plantas posicionadas mais próximas à fonte emissora apresentando maiores teores foliares de flúor (AZEVEDO et al., 1993).

Os sintomas de toxicidade do íon fluoreto em plantas sensíveis podem ser induzidos por extensiva exposição a concentrações de fluoreto atmosférico de 0,6 mg.m⁻³ (0,8 ppb/HF v/v) ou menos (COMPTON e REMMERT, 1960).

AMUNDSON et al., (1982) encontraram sintomas típicos de toxicidade em plantas de milho doce expostas a 1,5 mg/m³ de HF.

BREWER et al., (1965) ressaltaram que sintomas podem aparecer no milho quando os teores foliares de flúor estão na faixa de 29 a 48 mg.kg⁻¹, comprometendo o rendimento da cultura acima desses valores.

A clorose foliar tem sido considerada o primeiro sintoma visual de injúria de fluoreto em plantas (AMUNDSON et al., 1982; MCNULTY e NEWMAN, 1961; WANDER e MCBRIDE, 1956). Concomitantemente ao aparecimento de sintomas visuais ocorre a desintegração dos cloroplastos seguida pelo colapso das células (ADAMS e SOLDBERG, 1956). A inibição da fotossíntese em milho é causada tanto pelo efeito direto do fluoreto no mecanismo fotossintético como pelo efeito indireto através do fechamento dos estômatos. O fluoreto pode afetar os primeiros estágios da síntese de pigmentos e também induzir a degradação da estrutura dos cloroplastos.

Em uma pesquisa realizada no Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de São Carlos, campus de Araras (SP), em ensaios de milho foi observado a presença de folhas com descolorações no limbo foliar que evoluíram até o secamento precoce. Descartadas as hipóteses de deficiências nutricionais e/ou doença chegou-se

a suspeita da fitotoxicidade por fluoreto. Este estudo objetivou avaliar os teores foliares de flúor na cultura do milho com sintomas visuais da sua toxicidade, em duas áreas próximas à possível fonte poluidora, bem como diferenças entre as cultivares de milho quanto à intensidade desses sintomas.

O excesso de fluoreto também pode causar outros problemas como: baixo rendimento na agricultura, danos às estruturas como corrosão de materiais e perda de brilho de vidros.

4.2. O FLÚOR

4.2.1 Origem

O flúor é um elemento químico, símbolo F, de número atômico 9 (9 prótons e 9 elétrons) de massa atômica 11 u, situado no grupo dos halogênios (grupo 17 ou 7A) da tabela periódica dos elementos. É um gás a temperatura ambiente, de coloração amarelo-pálido, formado por moléculas diatômicas F_2 . É o mais eletronegativo e reativo de todos os elementos. Na forma pura é altamente perigoso, causando graves queimaduras químicas em contato com a pele.

O flúor, também chamado de fluoreto, é um elemento que pode ser encontrado em qualquer parte. Considerado como o décimo terceiro composto mais abundante na crosta terrestre, corresponde entre 0,6 a 0,9% em peso das camadas superiores da litosfera, sendo mais abundantes que o chumbo, cobre e até mesmo que o cloro.

4.2.2 História

O flúor (do latim *fluere* = "fluir") formando parte do mineral fluorita, CaF_2 , foi descrito em 1529 por Georgius Agricola por seu uso como fundente, empregado para reduzir os pontos de fusão de metais ou minerais. Em 1670 Schwandhard observou que era possível gravar o vidro quando exposto a fluorita que havia sido tratada com ácido. Posteriormente, Carl Wilhelm Scheele, Humphry Davy, Gay-Lussac, Antoine Lavoisier e Louis Thenard, realizaram experimentos com o ácido fluorídrico, sendo que alguns destes acabaram em tragédia. O flúor foi descoberto em 1771 por Carl Wilhelm Scheele; entretanto, devido à sua elevada reatividade, não se conseguiu isolá-lo porque, quando separado de algum composto, imediatamente reagia com outras substâncias. Finalmente, em 1886, foi isolado pelo químico francês Henri Moissan.

A primeira produção comercial do flúor foi para a bomba atômica do Projeto Manhattan, para a obtenção do hexafluoreto de urânio, UF_6 , usado para a separação de isótopos de urânio.

4.2.3 Abundância e obtenção

O flúor é o halogênio mais abundante da crosta terrestre, na água do mar se encontra numa proporção de aproximadamente 1 a 3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os minerais mais importantes no qual está presente são a fluorita, CaF_2 , a fluorapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ e a criolita, Na_3AlF_6 .

O flúor é obtido pela eletrólise de uma mistura de HF e KF. No processo ocorre a oxidação dos fluoretos, no anodo:



No catodo se descarrega o hidrogênio, sendo necessário evitar que os dois gases obtidos entrem em contato para que não haja o risco de explosão.

4.2.4 Principais características do Flúor

A Tabela 4.1 apresenta as principais características do Flúor.

Tabela 4.1 – Características do Flúor.

Geral	
Nome, símbolo, número atômico.	Flúor, F, 9
Classe , série química	Não-metal, representativo (Halogênio)
Densidade, dureza	1,696 kg/m ³ (273K)
Cor e aparência	Levemente amarelo-esverdeado
Propriedades físicas	
Estado da matéria	gasoso (não-magnético)
Volume molar	11,20 × 10 ⁻⁶ m ³ /mol
Entalpia de vaporização	3,2698 kJ/mol
Entalpia de fusão	0,2552 kJ/mol
Pressão de vapor	não definida
Características diversas	
Eletronegatividade	3,98 (escala de Pauling)
Calor específico	824 J/kg*K
Condutividade elétrica	não definida
Condutividade térmica	0,0279 W/m*K
Propriedades atômicas	
Massa atômica	18,9984 u
Raio covalente	71 pm
Raio de van der Waals	147 pm
Configuração eletrônica	[He]2s ² 2p ⁵
Elétrons por nível de energia	2, 7
Estado de oxidação (óxido)	-1 (fortemente ácido)
Estrutura cristalina	Cúbica

Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Fl%C3%BAor>

4.2.5 Compostos de Flúor

Utilizam-se numerosos compostos orgânicos nos quais foram substituídos formalmente átomos de hidrogênio por átomos de flúor. Existem distintas formas de obtê-los, uma das mais importantes é através de reações de substituição de outros halogênios: $\text{CHCl}_3 + 2\text{HF} \rightarrow \text{CHClF}_2 + 2\text{HCl}$.

Os CFCs foram empregados numa ampla variedade de aplicações, por exemplo, como refrigerantes, propelentes, agentes espumantes, isolantes, etc., porém, como contribuíam para a destruição da camada de ozônio foram sendo substituídos por outros compostos químicos, como os HCFCs. Infelizmente os HCFCs também destroem a camada de ozônio a longo prazo.

O politetrafluoroetileno (PTFE) é um polímero denominado teflon, de grande resistência química e baixo coeficiente de atrito.

O ácido fluorídrico é uma solução aquosa de fluoreto de hidrogênio, é um ácido fraco, porém muito mais perigoso que ácidos fortes como o clorídrico. O ácido HF é utilizado para gravar vidros e para retirar sílica (areia) de aços especiais. O hexafluoreto de urânio, UF_6 , é um gás à temperatura ambiente empregado para a separação dos isótopos de urânio (por centrifugação).

A criolita natural, Na_3AlF_6 , é um mineral que contém fluoretos, era extraída na Groenlândia, porém atualmente está praticamente esgotada. Felizmente, pode-se obtê-la sinteticamente para ser empregada na obtenção de alumínio por eletrólise. O flúor é bastante utilizado nos tratamento de água nos formatos de Ácido fluorsilícico e fluorsilicato de sódio.

4.2.6 Características do Ácido fluorídrico

Ácido do grupo dos Hidrácidos, é um gás esverdeado, de fórmula HF. Sabendo-se que a "força" dos hidrácidos varia de acordo com a eletronegatividade do elemento ligado ao Hidrogênio, pode-se deduzir que o HF é um ácido forte. Isso porém não ocorre, pois a eletronegatividade do Flúor (4,1), a maior da tabela periódica, atrai o hidrogênio com tanta intensidade que esse quase é incorporado a eletrosfera do mesmo. Sendo assim, o HF é um ácido fraco, que tem como maior propriedade, sua facilidade em atacar materiais silicáticos (principalmente o vidro). Por isso o HF só deve ser armazenado em recipientes metálicos ou plásticos.

4.2.7 O Flúor na Água

Na água sua presença é em função das características geológicas, químicas e físicas das regiões que abastecem os cursos de águas superficiais e das águas subterrâneas, sendo nesta última onde são encontradas as mais altas concentrações, na ordem de 10 mg.L^{-1} . Nas águas do mar são encontradas concentrações de flúor da ordem de $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$.

O transporte e transformação de fluoretos na água são influenciados pelo pH, pela dureza da água e pela presença de materiais que permitem a troca iônica, como a argila.

A água de abastecimento público no Brasil, em algumas cidades, é fluoretada a uma taxa de 0,6 a $1,1 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo o valor máximo permissível de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$, segundo a Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde e referendado pela Organização Mundial da Saúde. Vale lembrar que muitas águas têm fluoretos naturais, a maioria das águas minerais, por sinal. Em chás e peixes ele existe em grande abundância, o que poderia

justificar a boa qualidade dental de indígenas e orientais juntamente com um menor consumo de açúcares refinados.

O flúor, advindo da fluoretação artificial, é absorvido quase completamente pelo organismo humano, enquanto a sua versão encontrada em chás, peixes e determinados vegetais, tem absorção de apenas 25%. A maior parte dele se deposita nas partes sólidas do organismo mamífero, o tecido ósseo, enquanto uma pequena porção migra para os dentes. Fluoretos orgânicos talvez sejam nutrientes essenciais, mas essa possibilidade ainda não foi provada, embora um ser humano normal tenha em média 500 ppm/F⁻ nos ossos do corpo.

A intoxicação por flúor é conhecida como Fluorose, e se manifesta com um aspecto quebradiço e cromaticamente disforme dos dentes (mosqueamento). Geralmente acontece quando do consumo de grandes quantidades de águas naturalmente fluoretadas, por parte de crianças, e em alimentos processados com estas águas. É importante que, com a fluoretação seja feito o combate a desnutrição, para que bem suplementada de cálcio e iodo a criança não sofra de má mineralização com cristais defeituosos de Fluorita (CaF₂) e problemas da tireóide.

A lista dos efeitos pode ser resumida para o consumo de compostos do flúor, de acordo com a concentração ingerida, no caso de 1,5 mg.dia⁻¹ a 2,5 mg.dia⁻¹ ocorre redução da cárie em até 70% com (20%-40%) de fluorose muito leve e leve, em crianças de até 7 anos, sem nenhum efeito tóxico considerável. Sequer os pais conseguirão ver qualquer alteração no esmalte dentário. Essa quantidade corresponde ao consumo de água a níveis ótimos de flúor.

Quando o flúor está presente em concentrações de 6,0 mg.dia⁻¹ ocorre anulação de boa parte do efeito benéfico, com presença de problemas ósseos e neurológicos em algumas crianças mal-nutridas e fluorose leve, moderada e severa com sério comprometimento da estética.

Para concentrações de $10,0 \text{ mg.dia}^{-1}$ a 20 mg.dia^{-1} consideradas tóxicas, algumas pessoas poderão ter problemas gástricos leves devido a formação do HF no estômago. Essa porção pode levar a moléstias ósseas como fluorose esquelética, artrite e fraturas de stress, associadas a distúrbios de aprendizagem em infantes. A água com mais de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ deve ser tratada com adsorção, precipitação química, destilação ou osmose reversa.

Em concentração igual a 200 mg foi relatado, morte por intoxicação de crianças mais sensíveis. Causa grande mau-estar gástrico devido a formação do HF no estômago e conseqüente ferida na mucosa gástrica. Com 500 mg , em um consumo único, causa parada cardíaca e morte em crianças e com doses a partir de 2 g , de fluoreto de sódio, pode matar um adulto. Lavagem gástrica e consumo de água de cal (Ca(OH)_2), hidróxido de magnésio, ou leite podem diminuir a absorção da substância por parte do organismo. É fundamental que o paciente seja levado a um hospital para tratamento.

4.2.8 O Flúor no Solo

No solo pode ser encontrado, entre $0,1$ a $1,0 \text{ g.kg}^{-1}$, na maioria das vezes na forma de fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6) e apatita [$\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$].

Na maior parte das vezes o flúor está associado a micas e outros solos minerais como argila. Fluoreto de sódio e fluoreto de magnésio são também encontrados em solos minerais.

A concentração de fluoretos no solo muitas vezes está associada com o uso dos fertilizantes fosforados, águas de irrigação ou com o depósito de compostos de flúor emitidos pelos efluentes gasosos das indústrias.

O transporte e transformação de fluoretos no solo são influenciados pelo pH e formação de complexos predominantemente de alumínio e cálcio. Solos com pH entre 5,5 e 6,5 são propícios à adsorção de fluoretos.

O flúor presente nas cerâmicas é provenientes em sua maioria dos íons fluoretos presentes na argila. O teor típico de flúor nos minerais é de 200 a 1600 mg.kg⁻¹. Esta variação ocorre em função dos diversos depósitos argilosos, sua posição estratigráfica, composição mineral e textura.

4.2.9 O Flúor no Ar

Na atmosfera o flúor pode ser encontrado na forma de partículas, na forma gasosa ou na forma gasosa adsorvida como aerossol. As formas gasosas incluem o ácido fluorídrico (HF), tetrafluoreto de silício (SiF₄), ácido fluorsilícico e hexafluoreto de enxofre.

Na forma de partículas estão incluídas a criolita, fluoreto de alumínio, fluoreto de cálcio, hexafluossilicato de sódio, fluoreto de chumbo (PbF₂) e fluorepatita (fluorofosfato de cálcio).

Globalmente, ácido fluorídrico corresponde a 75% dos compostos inorgânicos presentes na atmosfera, os outros 25% são na sua maioria fluoretos de cálcio e fluoretos de sódio.

Fluoretos são hidrolisados na atmosfera na forma de ácido fluorídrico, que por sua vez pode combinar com vapor d'água para produzir aerossóis ou névoas de ácido fluorídrico. Os fluoretos adsorvidos no material particulado na atmosfera são geralmente estáveis e não são facilmente hidrolisados, embora eles possam ser desorvidos pela radiação se persistem na atmosfera.

Estudos mostram que compostos inorgânicos de flúor, com exceção de hexafluoreto de enxofre, não permanecem por um longo período na troposfera, migrando para a estratosfera.

As emissões atmosféricas de fluoretos muitas vezes são provenientes de fontes naturais como vulcões, ressuspensão e transporte aéreo do solo e liberação de aerossóis do mar.

Além destas, existem as emissões provenientes de atividades industriais como a destruição térmica de resíduos, fundição de alumínio e outros metais não ferrosos, produção de superfosfato, adubos minerais e fabricação de vidro e cerâmica.

O flúor na forma iônica é liberado na atmosfera em virtude de algumas atividades de refino de petróleo, fundição de magnésio, operações de solda de metais, instalações atômicas ou lançamento de foguetes espaciais.

Na atmosfera, principalmente na forma de ácido fluorídrico, ele se comporta de maneira diferente no que se refere o transporte e dispersão quando comparado a outros poluentes atmosféricos. Estudos realizados mostram que não são comuns transporte a longa distância, porém próximas à fonte geradora podem apresentar concentrações de risco a vegetação. Os níveis basais de fluoretos na atmosfera giram em torno de 0,5 a 3,0 ng.m⁻³, sendo que avaliações realizadas na Holanda obtiveram níveis entre 30 a 40 ng.m⁻³ em áreas sem fontes industriais, elevando-se para 70 ng.m⁻³ em áreas com atividades industriais.

4.2.10 Legislação Ambiental de Fluoretos Gasosos no Brasil.

As legislações ambientais no Brasil na área de emissões atmosféricas, ainda são muito escassas, designadas apenas para controles de alguns poucos

equipamentos geradores de poluição, geralmente para comparativos adota-se normas e legislações de outros países.

A Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB), publicou em 10/07/2003 no Diário Oficial do Estado, os limites de emissão de fluoretos provenientes de fornos de indústrias cerâmicas, apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Padrão de Emissão de Fluoretos para Indústrias Cerâmicas.

 FONTE	 POLUENTE	 PADRÃO DE EMISSÃO
Fornos tipo Monoqueima	Fluoreto Total ⁽¹⁾	5,0 mg/Nm ³ (2) (3) (4) (5) (6) (7)

(1) Emissão de fluoreto total (particulado e gasoso) para fontes novas ou existentes.

(2) Concentração expressa em mg/Nm³ (miligrama por normal metro cúbico), base seca, corrigido a 18% de O₂.

(3) As novas fontes de emissão (fornos tipo monoqueima) que vierem a ser instaladas no Estado de São Paulo deverão, quando do início de sua operação, atender ao padrão de emissão ora fixado para fluoreto.

(4) Para as fontes regulamente existentes na data desta publicação, a CETESB estabelecerá prazo para o atendimento do referido Padrão.

(5) Caberá às fontes de poluição demonstrar à CETESB que suas emissões atendem o Padrão para fluoretos fixado nesta publicação.

(6) Para a medição deste Padrão deverão ser utilizadas as Normas CETESB relacionadas à amostragem de efluentes gasosos em dutos e chaminés (L9.213, L9.221, L9.222, L9.223, L9.224, L9.225 e, E16.030).

(7) Os sistemas de controle de poluição do ar para fluoretos, que vierem a ser instalados para os fornos de monoqueima, deverão estar providos de instrumentos que permitam a avaliação de sua eficiência, instalados em locais de fácil acesso para fins de fiscalização.

4.2.11 Tecnologias de Controle de Poluição.

Atualmente estão sendo estudadas várias tecnologias de controle de poluição atmosférica, algumas já adotadas em escala industrial, como o caso do filtro de mangas.

O filtro de mangas é instalado com o objetivo de coletar todo o pó que sai dos processos industriais que geram grandes quantidades de material particulado.

É um sistema simples de operação e baseia-se em filtros, que captam este pó em mangas de tecido, que recebem de tempos em tempos, jatos de ar comprimido e contra fluxo, para limpeza destas mangas.

O ar com pó, entra por um lado do silo e se choca com um anteparo, assim, todas as partículas poluentes de baixa velocidade, caem diretamente na moega (recipiente receptor de resíduos sólidos). Continuando a subir, o ar encontra e envolve as mangas filtrantes tubulares, suportadas internamente por gaiolas de arame. O ar passa através das mangas e sobe pelo seu interior até chegar a uma câmara de ar limpo, de onde sairá para a atmosfera.

Na Europa as tecnologias mais utilizadas no tratamento das emissões gasosas com fluoretos consistem fundamentalmente em medidas de fim de linha, englobadas em três tipos de processos de depuração: por via seca (o mais utilizado), por via semi-seca e por via úmida (ALMEIDA, FRADE E CORREIA 2001).

Estes processos baseiam-se na reação do poluente do efluente gasoso a ser tratado, que entra em contato com o meio (sólido ou líquido), capaz de reagir quimicamente com o poluente (ALMEIDA, FRADE E CORREIA 2001).

Os reagentes mais utilizados na depuração são: carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio, bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio e o óxido de cálcio.

No Brasil, ainda em fase de estudos, em algumas empresas cerâmicas, está sendo utilizado um sistema de abatimento de flúor no estado gasoso, o denominado Filtro de Cal. A técnica de manga foi aprimorada, utilizando-se vários aspersores de cal sobre o gás antes da passagem propriamente pelo filtro, removendo o fluoreto gasoso através da precipitação do fluoreto de cálcio. O controle de saturação é basicamente realizado através das leituras de pH operando na faixa de 5,0 a 8,0 unidades de pH.

Estes sistemas, geralmente eficientes no tratamento dos fluoretos, requerem tal como todos os sistemas de fim de linha, investimentos iniciais, de manutenção e operação consideráveis (reagentes, recursos humanos e energéticos). Além disto, nestes processos são gerados resíduos sólidos, para os quais é necessário um destino final adequado, incluindo em alguns casos o seu tratamento.

4.3 EFEITOS DOS METAIS NA SAÚDE E NO MEIO AMBIENTE.

Os metais sob a forma dissolvida podem apresentar-se como íons simples ou complexos, quelados organometálicos não ionizados ou complexados. As partículas em suspensão podem ser constituídas de compostos como hidróxidos, óxidos, silicatos, etc. e raramente como metais individuais (TOREM et. al., 2002).

Segundo SILVA (1991) dentre os metais, a literatura define 59 elementos como metais pesados, sendo que deste total 17 são classificados como altamente tóxicos.

Alguns fatores afetam a toxicidade dos metais pesados em relação à vida aquática, como a forma do metal na água, a presença de outros metais ou substâncias relativas: como por exemplo, a reação de íons Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} com os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , reduz a toxicidade destes últimos três. Efeito contrário pode ocorrer quando pares de metais, como Ni e Zn, Cd e Zn, Cu e Zn e Cu e Cd, que juntos são mais tóxicos do que sua toxicidade individual cumulativa, fatores ambientais como pH, temperatura, oxigênio dissolvido na água e luminosidade.

A maioria dos organismos vivos só precisa de alguns poucos metais e em doses muito pequenas. Tão pequenas que costumamos chamá-los de micronutrientes, como é o caso do zinco, do magnésio, do cobalto e do ferro (constituente da hemoglobina). Estes metais tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana quando ultrapassam determinadas concentrações-limite. Já o chumbo, mercúrio,

cádmio, cromo e o arsênio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo. Também não desempenham funções nutricionais ou bioquímicas em microorganismos, plantas ou animais, ou seja, a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração.

Desde que o homem descobriu a metalurgia, a produção destes metais aumentou e seus efeitos tóxicos geraram problemas, tanto para seres humanos como para o ecossistema, descrevemos a seguir alguns metais e os respectivos efeitos (danos) a saúde humana.

4.3.1 Elemento Cádmio

O cádmio é encontrado na natureza quase sempre junto com o zinco, em proporções que variam de 1:100 a 1:1000, na maioria dos minérios e solos. É um metal que pode ser dissolvido por soluções ácidas e pelo nitrato de amônio. É obtido como subproduto da refinação do zinco e de outros minérios, como chumbo-zinco e cobre-chumbo-zinco. A galvanoplastia (processo eletrolítico que consiste em recobrir um metal com outro) é um dos processos industriais que mais utiliza o cádmio (entre 45 a 60% da quantidade produzida por ano) (TREVORS, STRATDON, e GADD, 1986).

A água é outra fonte de contaminação e deve ser considerada não somente pelo seu consumo como água potável, mas também pelo seu uso na fabricação de bebidas e no preparo de alimentos. Sabe-se que a água potável possui baixos teores de cádmio (cerca de 1 mg.L^{-1}), o que é representativo para cada localidade (SALGADO, 1996a).

O cádmio é um elemento de vida biológica longa (10 a 30 anos) e de lenta excreção pelo organismo humano. O rim é o órgão alvo primário nas exposições ao cádmio. Os efeitos tóxicos provocados por ele compreendem principalmente distúrbios gastrointestinais, após a ingestão do agente químico. A inalação de dose elevada

produz intoxicações agudas, caracterizadas por pneumonite e edemas pulmonares (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

4.3.2 Elemento Chumbo

O chumbo está presente na água devido às descargas de efluentes industriais como, por exemplo, os efluentes das indústrias de acumuladores (baterias), bem como devido ao uso indevido de tintas e tubulações e acessórios à base de chumbo. Constitui veneno cumulativo, provocando um envenenamento crônico denominado saturnismo, que consiste em efeito sobre o sistema nervoso central com conseqüências bastante sérias. Crianças são especialmente vulneráveis aos efeitos do chumbo. Mesmo quantidades relativamente pequenas de chumbo podem causar rebaixamento permanente da inteligência em crianças, potencialmente resultando em desordens para leitura, distúrbios psicológicos e retardamento mental, outros efeitos em crianças incluem doenças nos rins e artrite (SALGADO, 1996a).

Para os peixes, as doses letais, no geral, variam de 0,1 a 0,4 mg.kg⁻¹, embora, em condições experimentais, alguns resistam com doses de até 10 mg.kg⁻¹. A ação sobre os peixes é semelhante à do níquel e do zinco.

Segundo BRAILE e CAVALCANTI (1993) quando se estabelecem os limites permissíveis de chumbo na água é preciso levar em conta a quantidade média provenientes de outras fontes.

4.3.3 Elemento Cobre

O cobre em concentrações elevadas é prejudicial à saúde e confere sabor às águas a uma concentração de 20 mg.L⁻¹. É necessário um teor de 100 mg.L⁻¹ por dia na

água para produzir intoxicações humanas com lesões no fígado. No entanto, concentrações de 5 mg.L^{-1} tornam a água absolutamente impalatável, devido ao gosto produzido. O cobre em pequenas quantidades é até benéfico ao organismo humano, catalisando a assimilação do ferro e seu aproveitamento na síntese da hemoglobina do sangue, facilitando a cura de anemias. Para os peixes, muito mais que para o homem, as doses elevadas de cobre são extremamente nocivas. O cobre aplicado em sua forma de sulfato de cobre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em dosagens de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ é um poderoso algicida (OGA, 1996).

4.3.4 Elemento Cromo

O cromo é largamente empregado nas indústrias, especialmente em galvanoplastias, onde a cromação é um dos revestimentos de peças mais comuns. Entretanto é raramente encontrado nas águas naturais; contudo, pode ocorrer como contaminante das águas sujeitas à poluição de despejos de curtumes, de indústrias de cromatos e de circulação da águas de refrigeração, onde é usado para controle da corrosão. A forma hexavalente é mais tóxica do que a trivalente. Os compostos de cromo produzem efeitos cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastrintestinais e carcinogênicos. Os cutâneos são caracterizados por irritação no dorso das mãos e dos dedos, podendo transformar-se em úlceras (OGA, 1996).

4.3.5 Elemento Zinco

Para OGA (1996) a maior parte dos efeitos tóxicos do zinco relaciona-se à sua combinação com outros metais pesados e contaminação durante os processos de extração e concentração de zinco, as cinzas do metal nunca são completamente puras, podendo estar misturadas a outros metais como cádmio e mercúrio. A presença de zinco é comum nas águas naturais. Em concentrações acima de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$, confere

sabor à água e certa opalescência a águas alcalinas. Os efeitos tóxicos do zinco sobre os peixes são conhecidos, assim como sobre as algas. A ação desse íon metálico sobre o sistema respiratório dos peixes é semelhante à do níquel, anteriormente citada. As experiências com outros organismos aquáticos são escassas. Entretanto, é preciso ressaltar que o zinco em quantidades adequadas é um elemento essencial e benéfico para o metabolismo humano, sendo que a atividade da insulina e diversos compostos enzimáticos dependem da sua presença (SALGADO, 1996b).

4.4 PADRÃO DE QUALIDADE DO AR

Um padrão de qualidade do ar define legalmente um limite máximo para a concentração de um componente atmosférico, de forma a garantir a proteção da saúde e do bem estar da população. Os padrões de qualidade do ar estão divididos em dois níveis: primário e secundário.

Poluentes primários são aqueles lançados diretamente no ar, como o dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio e algumas partículas como a poeira, este padrão inclui uma margem de segurança adequada para proteger pessoas mais sensíveis como crianças, idosos e pessoas com problemas respiratórios.

O poluente secundário é formado na atmosfera por meio de reações que ocorrem devido à presença de certas substâncias químicas e determinadas condições físicas, como o SO_3 (formado pelo SO_2 e O_2 no ar) que ao reagir com o vapor de água produz o ácido sulfúrico (H_2SO_4), que ao precipitar, origina a chuva ácida. O padrão secundário é fixado sem considerar, explicitamente, problemas com a saúde humana, mas levando em conta outros elementos, como danos à agricultura, à materiais e edifícios e à vida animal, mudanças de clima, problemas de visibilidade e conforto pessoal.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução Nº 3 de 28/06/90, estabeleceu um padrão nacional de qualidade do ar para diferentes poluentes e prevê uma margem de segurança que nada mais é do que o limite legal de concentração de poluente permitido no ar.

O ar, além de suas funções vitais é também um dos meios de transporte de agentes tóxicos aos organismos vivos e ao ambiente.

Os efeitos da poluição do ar sobre a saúde podem provocar doença aguda/crônica ou morte, encurtamento da vida ou dano ao crescimento, alteração de importantes funções fisiológicas tais como ventilação do pulmão, transporte de oxigênio pela hemoglobina, dentre outros (DERÍSIO, 2000).

Nas décadas de 50 e 60, na Europa e Estados Unidos, foi ampliado o conhecimento científico a respeito dos efeitos da poluição do ar sobre a saúde do homem e o bem-estar das populações, bem como a definição de uma legislação ambiental mais objetiva e o desenvolvimento de técnicas de controle de poluição atmosférica.

A poluição do ar tem sido um tema amplamente pesquisado nas últimas décadas e caracteriza-se como um fator de grande importância na busca da preservação do ambiente e na implantação de um desenvolvimento sustentável (CETESB, 2006).

O Estado de São Paulo, mantém desde 1970, pela CETESB, uma rede para monitoramento da qualidade do ar, que tem permitido a medição dos poluentes atmosféricos.

Em 2001 foi realizada uma pesquisa sobre material particulado na atmosfera utilizando a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron, com limites de detecção de 0,3 a 8,9 ng/m³ para a maioria dos elementos monitorados. (MATSUMOTO, 2001).

A qualidade do ar pode mudar em função das condições meteorológicas que determinam maior ou menor diluição dos poluentes. De acordo com DUCHIADE (1992), além da meteorologia outros fatores influenciam na qualidade do ar: taxa de emissão do poluente, topografia e pressão atmosférica.

Para BARROSO e FERREIRA (1986), a poluição do ar pode ter origem a partir de fenômenos naturais, mas em sua maioria é consequência das atividades humanas.

Para se monitorar a qualidade do ar, foi necessária a criação de padrões de emissão de fontes fixas e móveis pelos órgãos fiscalizadores. Estes padrões de emissão variam de acordo com o País e também de acordo com o processo gerador do poluente.

De acordo com o CONAMA (1990), entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis e que torne ou possa tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, danosos aos materiais, à fauna e à flora e prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Os poluentes consagrados universalmente que servem como indicadores de qualidade do ar são: dióxido de enxofre (SO₂), material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃) e dióxido de nitrogênio (NO₂) e estes são monitorados com maior frequência nas fontes estacionárias. A escolha destes poluentes como parâmetros da qualidade do ar estão ligados a sua maior frequência de ocorrência e aos efeitos adversos que causam ao meio ambiente (CETESB, 2006).

4.5 PADRÕES DE EMISSÃO DE METAIS PESADOS

Atualmente no Brasil, são poucas as normas existentes sobre emissões atmosféricas que estabeleçam limites de concentração ou taxa de emissão de poluentes. Hoje em vigor, apenas algumas resoluções como a CONAMA 382/2006 (que estabelece os critérios de emissão apenas para caldeiras), o CONAMA 264/1999, (exclusiva para padrões de emissão de metais pesados para fornos de co-processamento) e a Resolução SEMA 54/2006, que estabelece normas somente para o estado do Paraná.

Utilizamos neste trabalho uma comparação dos resultados com o CONAMA 264/99 (Tabela 4.3). Os padrões de emissão são específicos para alguns metais como Mercúrio, Chumbo, Cádmio e Tálcio e para outros metais agrupados. As emissões máximas estão sempre condicionadas a concentração de O₂.

Tabela 4.3 – Limites de Emissão para fornos de co-processamento.

Poluente	CONAMA*	SEMA**
Hg	0,05 mg/Nm ³	0,05 mg/Nm ³
Pb	0,35 mg/Nm ³	0,35 mg/Nm ³
Cd	0,10 mg/Nm ³	0,10 mg/Nm ³
Tl	0,10 mg/Nm ³	0,10 mg/Nm ³
As+Be+Co+Ni+Se+Te	1,4 mg/Nm ³	-
As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni +Pb+Sb+Se+Sn+Te+Zn	7,0 mg/Nm ³	7,0 mg/Nm ³
As+Co+Ni+Se+Te+Be	-	1,4 mg/Nm ³

(*) Resolução CONAMA 264/99 – Valores especificados a 10% O₂, base seca.

(**) RESOLUÇÃO SEMA 54/06 - Valores especificados a 7% O₂, base seca.

4.6. APLICAÇÕES DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A análise multielementar e instrumental, por fluorescência de raios X baseia-se na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitados.

Até 1966 a XRF era realizada por espectrômetros com dispersão por comprimento de onda WD-XRF (*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*), baseados na lei de Bragg, os quais necessitam de um tubo de raios X de alta potência para a excitação e, na detecção, de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector (a gás ou cintilador sólido).

Com o desenvolvimento dos detectores semicondutores, capazes de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão em energia (ED-XRF, *Energy dispersive X-Ray Fluorescence*), também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva.

O sistema de fluorescência de raios X não dispersiva tem a vantagem de ter uma instrumentação menos dispendiosa, pois neste caso podem-se utilizar tubos de raios X de baixa potência e/ou fontes radioativas na excitação. Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação, de modo seqüencial ou simultâneo, da concentração de vários elementos sem a necessidade da destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico.

Uma variante da ED-XRF denominada de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF - *Total Reflection X-Ray Fluorescence*), vem se desenvolvendo de forma bastante expressiva nos últimos anos. Esta técnica pode ser aplicada na análise de elementos traços, na faixa de nanogramas ou ppb (partes por bilhão), em amostras líquidas (na ordem de microlitros) em pesquisas ligadas ao monitoramento

ambiental; oceanografia; biologia; medicina; indústria; mineralogia; etc., especificamente em análises de águas superficiais (pluviais, fluviais e marítimas) e subterrâneas, fluidos biológicos e controle de qualidade de produtos de alta pureza (SIMABUCO, 1993).

A utilização da TXRF para análise de elementos traços não só compete com outros métodos analíticos, como também oferece novas possibilidades de solucionar problemas analíticos intrínsecos (PRANGE, 1989).

A TXRF pode também ser aplicada para materiais sólidos (solos, sedimentos, filtros de ar, materiais particulados, etc.), devendo, neste caso, a amostra, ser antecedida de digestão química e diluição apropriada.

AIGINGER e WOBRAUSCHEK (1985) determinaram metais em água doce, sedimentos, algas, particulados do ar, aerossóis água do mar. A análise de água do mar foi feita com a prévia separação dos metais por complexação com Na-DBTC (dibenzil-ditiocarbamato de sódio). Já nas águas de rios os metais foram separados da fase líquida por filtragem sob pressão e os filtros, então digeridos com solução ácida.

SIMABUCO e NASCIMENTO (1994a) utilizaram um sistema de ED-XRF com excitação radioisotópica empregando fontes de Fe-55 e Cd-109 para análise quantitativa de amostras geológicas certificadas: Soil-5, SL-1 e SARM-4. Estudaram, também, a distribuição de S, Cl, K e Ca ao longo de perfis de dois solos de diferentes texturas: Podzólico vermelho amarelo e Latossolo vermelho escuro, tratados com uma dose de vinhaça (subproduto da indústria de álcool), equivalente a 4000 m³/ha. Observaram um aumento significativo, na concentração desses elementos nos solos tratados. Observou-se o mesmo efeito para o Cu, Zn, Rb e Sr. As concentrações de Al, Si, Ti, Mn, Fe e Zn também puderam ser avaliadas, mas não houve variação nas suas concentrações efetivas em relação ao solo de controle.

Para SIMABUCO e NASCIMENTO FILHO (1994b), quando 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 solução de um agente quelante, como por exemplo, ditiocarbamato de pirrolidina de amônia (APDC), colocada na superfície do suporte da amostra antes da evaporação do solvente

CARNEIRO e NASCIMENTO (1997) analisaram por ED-XRF, amostras de sedimentos de várzea, acumuladas nas planícies de inundação dos rios Amazonas e Solimões. Foi adotado o método dos parâmetros fundamentais para quantificação de elementos de números atômicos a partir de 13 (alumínio).

O método da radiação espalhada, de forma coerente e incoerente, foi útil para a quantificação dos elementos leves da amostra. Foram obtidas as concentrações dos elementos: Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Sc, V, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr e Zn o que possibilitou a caracterização química dos sedimentos, a distribuição espacial dos minérios e informações dos efeitos das variações climáticas.

Segundo SIMABUCO *et. al.* (1999) pode ser utilizado para a pré-concentração da amostra um agente quelante, não específico, denominado ditiocarbamato de pirrolidina de amônia (APDC). Este agente quelante forma complexos insolúveis com a maioria dos trinta elementos de transição.

MATSUMOTO (2001) determinou a fração inalável do ar com material particulado fino e grosso, em dois postos localizados na cidade de Campinas utilizando as técnicas ED-XRF e TXRF. Foram usados dois dispositivos de amostragem seqüencial, um deles instalado na região central da cidade e o outro, no campus da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Constatou-se que a ressuspensão do solo compõe até 29% do material particulado fino, a emissão industrial contribui com até 26%, a emissão veicular contribui com o máximo de 22%, e os sulfatos, oriundos da atividade agrícola, até 23%. Apenas duas fontes foram identificadas para o material particulado grosso: a ressuspensão (poeira) do solo com 78% e a emissão industrial, na faixa de 16 a 18%.

MOREIRA, et al. (2005) avaliaram a absorção de metais provenientes do esgoto doméstico aplicado através de um sistema de irrigação por sulcos. Para isto a cultura de milho (AG 401-AGROCERES) foi submetida a dois diferentes tratamentos: irrigação com esgoto doméstico e com água. Após o crescimento vegetativo as plantas coletadas foram divididas em duas partes: grãos e folhas. Estas diferentes partes foram submetidas a procedimento de digestão em sistema aberto e a seguir analisadas por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF). Foi observado que a concentração de metais nas plantas submetidas à aplicação com efluente foi mais elevada do que nas plantas irrigadas com água. Os resultados indicam que a absorção de metais, nas folhas e na espiga, está diretamente relacionada com a taxa de aplicação no caso da irrigação com água. Mas no caso da irrigação com esgoto doméstico foi observada uma maior absorção de metais quando a planta foi irrigada com a taxa de aplicação de 180 L/ha, tanto para as folhas como para a espiga.

Foi observado por KLOCKENKÄMPER et al., (1992), que a vantagem de utilização desta técnica, é em relação à geometria de excitação e detecção, o tipo de preparo da amostra e a análise quantitativa, quando bem ajustado pode ser utilizado para a análise de elementos traços em trabalhos de rotina de laboratório.

A avaliação da contaminação e biodisponibilidade de metais pesados em amostras de sedimento coletadas em lagos localizados próximos às indústrias cerâmicas em Santa Gertrudes-SP foi realizada por VIVES et al. (2004). A determinação das concentrações dos metais nos sedimentos foi realizada por fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF). Foram determinados os elementos Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr e Pb. Os elementos V, Cr, Co, Cu, Zn e Pb, considerados de maior dano ambiental, mostraram alta disponibilidade. As concentrações destes elementos encontram-se acima dos valores orientadores para proteção da qualidade de solos do estado de São Paulo Os elementos níquel e cobre alcançaram valores de alerta ($30 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o Ni e $60 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o Cu), na profundidade de 5 cm. Quanto ao elemento Zn, as concentrações determinadas indicaram a necessidade de intervenção na área, com

exceção da amostragem realizada em superfície os valores determinados alcançaram concentrações superiores a $500 \mu\text{g.g}^{-1}$. Pode-se considerar a área estudada como um sistema contaminado pelos elementos V, Cr, Co, Cu, Zn e Pb. As concentrações determinadas indicaram alteração da qualidade dos sedimentos, risco potencial sobre a saúde humana.

MOREIRA, et al. (2006) estudaram a contaminação das águas subterrâneas por metais pesados, no município de Campinas-SP. Utilizaram a SR-TXRF para a análise de amostras de águas subterrâneas de vários poços da região. As concentrações foram comparadas com os valores máximos permitidos, estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

O Aterro Pirelli apresentou concentrações de Mn, Fe, Ba e Pb acima dos valores máximos permitidos. Nos poços de abastecimento da UNICAMP a concentração de Cr foi de $0,467 \text{ mg.L}^{-1}$, superior ao VMP ($0,050 \text{ mg.L}^{-1}$). Para a média dos poços de abastecimento da região de Campinas, o elemento Zn estava acima da VMP com $14,0 \text{ mg.L}^{-1}$ contra $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$, previsto pela legislação.

SALVADOR et al., (2004) determinaram a presença de metais pesados em duas espécies vegetais da família *Amaranthaceae*: *Alternanthera brasiliana* e *Pfaffia glabrata*. A espécie foi escolhida por sua alta adaptabilidade em condições ambientais adversas, como variações na salinidade da água, pH do solo, altitude, poluição, agrotóxicos e outros. As amostras foram colhidas nos estados da Bahia, Minas Gerais e São Paulo.

Utilizou-se o método da reflexão total com radiação síncrotron para a quantificação dos elementos P, S, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr e Pb. O limite de detecção variou de $0,315(\text{Cu})$ a $121,4(\text{P}) \mu\text{g.g}^{-1}$. Os autores sugerem que a alta capacidade das plantas em acumular metais, pode indicá-las como uma importante ferramenta na descontaminação de ambientes.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE AMOSTRAGEM

Conforme mencionado, este trabalho de pesquisa tem como abrangência a região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, que compreende cerca de oito municípios, destacando-se entre eles as cidades de Rio Claro, Limeira, Cordeirópolis, Piracicaba e Santa Gertrudes, onde atualmente reúnem-se cerca de 40 indústrias cerâmicas.

A pesquisa foi realizada no período de 2004 a 2007, compreendendo 21 indústrias deste setor, que por solicitação dos responsáveis não serão divulgadas neste trabalho, mas apenas sua determinação geográfica. Os nomes das indústrias foram substituídos por letras, estabelecendo o padrão alfabético de (A a Z).

As medidas foram realizadas de acordo com as solicitações dos clientes contratantes (cerca de 60% delas realizadas com acompanhamento de um órgão ambiental) e, todas elas realizadas de acordo com as normas vigentes e atendendo a todos os critérios de qualidade.

No período de 2004 foram realizadas amostragens em sete indústrias, sendo duas delas monitoradas mais de uma vez; em 2005 foram quinze empresas, em 2006 treze, e em 2007 quatro indústrias do setor cerâmico.

A seguir seguem os mapas de referência do estado de São Paulo e a localização das cidades onde foram realizados os monitoramentos.

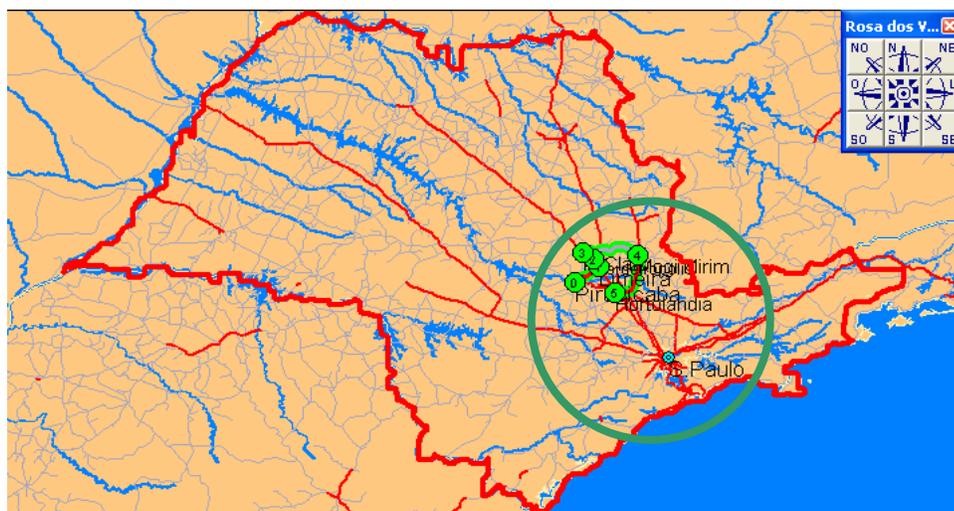


Figura 5.1 – Mapa referenciando a localização das cidades amostradas no estado.

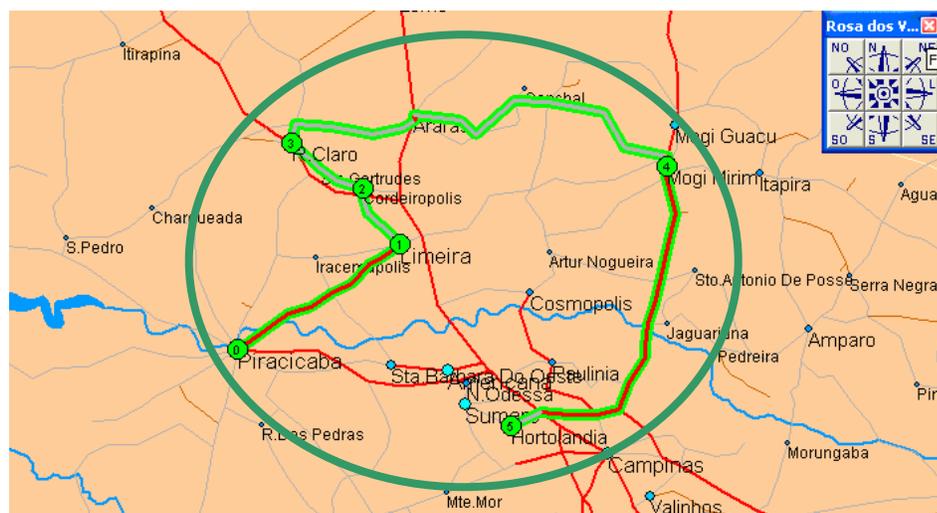


Figura 5.2 – Mapa detalhando a região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.

5.2 MÉTODOS E EQUIPAMENTOS DE AMOSTRAGEM

As amostras ambientais foram cuidadosamente coletadas e manuseadas para garantir a representatividade das concentrações existentes e evitar a perda de flúor e metais através de compostos voláteis. As perdas por amostragem tendem a ser maiores do que as perdas relativas às técnicas analíticas.

As coletas das amostras foram realizadas durante o período de 2004-2007, seguindo as normas de amostragem dos métodos CETESB, sendo eles:

- L9.210 – Out/90 – Análises de Combustão através do aparelho ORSAT;
- L9.213 – Set/95 - Dutos e Fontes Estacionárias (Determinação de Fluoretos pelo método do eletrodo íon específico);
- L9.221 – Jul/90 – Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias (Determinação dos Pontos de Amostragem);
- L9.222 – Mai/92 - Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias (Determinação da Velocidade e Vazão dos Gases);
- L9.223 – Jun/92 - Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias (Determinação da Massa Molecular Seca e do excesso de Ar do Fluxo Gasoso);
- L9.224 – Ago/93 - Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias (Determinação da Umidade dos Efluentes);
- E16.030 – Ago/93 - Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias (Calibração dos equipamentos utilizados na amostragem de efluentes gasosos).

Em cada cerâmica foi realizado um exame prévio para a determinação dos pontos de amostragem numa seção transversal do duto de saída dos gases, para isto foram verificados alguns itens para a aplicabilidade do trabalho, (CETESB L9.221), como o sentido do fluxo dos gases, a verificação de fluxo ciclônico (aquele em que as linhas de fluxo não são paralelas ao eixo longitudinal do duto), e se a chaminé não possui seção transversal menor que $0,070 \text{ m}^2$.

5.2.1 Seleção da seção transversal

Para as chaminés de seção circular foi selecionado uma seção transversal que se distancie a 8 diâmetros internos a jusante e 2 diâmetros internos a montante de qualquer distúrbio de fluxo, tal como curvas, expansão, contração, ou qualquer outro tipo de singularidade (Figura 5.3). Nos casos em que a condição ideal for totalmente impraticável, é adotada a seção transversal que esteja a menos de 2 diâmetros internos a jusante e 0,5 diâmetro interno a montante de qualquer distúrbio de fluxo.

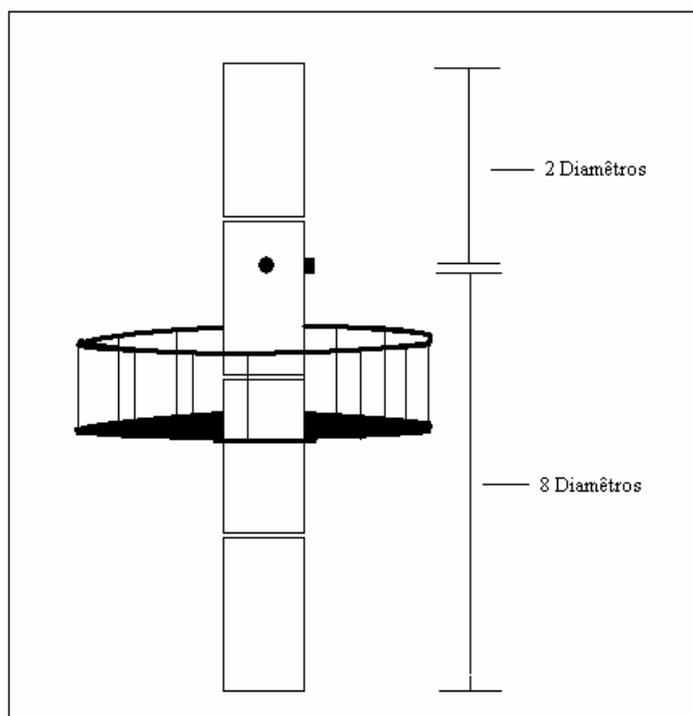


Figura 5.3 - Esquema ilustrativo da seleção da seção transversal para a amostragem.

5.2.2 Determinação do Número de Pontos de Amostragens Internos ao Diâmetro do Tubo.

Quando a seção transversal selecionada for circular e satisfizer o critério de oito diâmetros internos a jusante e dois diâmetros internos a montante, o número mínimo de pontos será de oito (8) pontos, se o diâmetro interno variar de 0,30 m a 0,60 m e, de 12 pontos para diâmetro interno maior que 0,60 m (Figura 5.4). Coincidentemente não ocorreram amostragens em dutos retangulares.

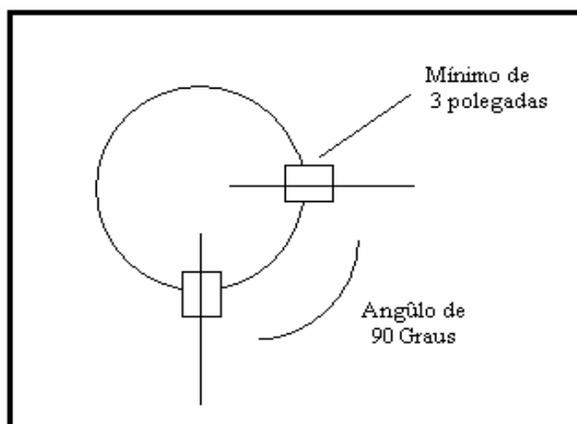


Figura 5.4 – Esquema da determinação do número de pontos externos à fonte estacionária (CETESB L9.221).

5.2.3 Determinação da Velocidade e Vazão

A pressão cinética, exercida no mesmo sentido da velocidade do fluido e a vazão (volume do gás que passa através de uma seção transversal de um duto por uma determinada unidade de tempo) foram determinadas para a realização dos cálculos de quantificação dos elementos.

Para as medidas de pressão e da temperatura foram utilizados um Tubo de Pitot, um medidor de pressão, ou micronanômetro para pressões inferiores a 1,3 mm c.a, termômetro com variação mínima de 1,5% da temperatura absoluta mínima da chaminé, manômetro com variação inferior ou igual a 34 mm c.a e barômetro de mercúrio, com variação inferior ou igual a 2,5 mmHg.

Foram realizados ensaios de vazamentos, verificando-se se a pressão se mantinha estável por 15 segundos, adotando o mesmo procedimento do lado da pressão estática, nivelando e zerando o manômetro.

As leituras dos valores de pressão estática, velocidade dos gases, temperatura na entrada e na saída dos gases, foram realizadas para a obtenção dos dados utilizados nos cálculos de isocineticidade. A partir destes dados podemos iniciar uma amostragem de forma a obtermos uma representatividade das condições de emissão dos gases de uma chaminé.

5.2.4 Determinação da umidade dos gases

Para a determinação da umidade dos efluentes atmosféricos existem quatro variantes do método que devem ser avaliadas e escolhidas dependendo exclusivamente das características do fluxo e/ou da necessidade da precisão da medida.

O primeiro é o método de referência, que deve ser utilizado quando o fluxo não está saturado ou e/ou não contém gotículas, o segundo é o método de fluxo saturado ou com gotículas, utilizado quando o fluxo de gás está saturado ou com gotículas. O terceiro é denominado de método aproximado, empregado quando se deseja apenas uma informação prévia sem muita precisão, como por exemplo na determinação das condições de amostragem, e por fim o método do bulbo seco e do bulbo úmido, utilizados também quando se deseja uma informação prévia sem muita precisão.

Em todas as unidades cerâmicas analisadas foram utilizados os métodos de referência, medindo a umidade contida na amostra, através da condensação da parcela condensável e absorvendo em sílica-gel a parte não condensada.

5.2.5 Coleta de Amostras

Para a realização da coleta foi necessário a utilização de um conjunto de boquilhas (Figura 5.5) de aço inoxidável com extremidades tronco-cônicas de bordas finas, uma sonda de amostragem (Figura 5.6), de material compatível com a corrosividade e temperatura do meio, provida de Pitot (Figura 5.7), de filtro para retenção do material particulado, de um termopar e de um sistema de aquecimento que evite a condensação dos gases durante a amostragem. A temperatura foi mantida em $120\pm 10^{\circ}\text{C}$.

Utilizamos o porta filtro de material compatível com a corrosividade e temperatura do meio, provido de suporte de filtro de aço inoxidável com abertura de 20 mesh, um sistema de aquecimento (caixa quente) (Figura 5.8), capaz de manter a temperatura de $120\pm 10^{\circ}\text{C}$ ao redor do porta filtro, durante o período de coleta. Foi utilizado um condensador composto de quatro borbulhadores (Figuras 5.9 e 5.10) do tipo Greenburg-Smith, sendo os três compatíveis com a corrosividade e temperatura do meio, ligados em série com conexões de material não contaminante. Os dois primeiros com volumes conhecidos de água, o terceiro vazio (para evitar que com o borbulhamento dos gases o líquido contido no segundo borbulhador seja lançado sobre a sílica contida no quarto borbulhador) ou outro dessecante equivalente.



Figura 5.5 - Modelo de Boquilhas de Aço Inox utilizado nas amostragens.



Figura 5.6 - Sonda de amostragem.

Na figura 5.7 são mostrados os dois modelos de Tubos de Pitot utilizados nas amostragens, empregados para a determinação do fluxo dos gases.

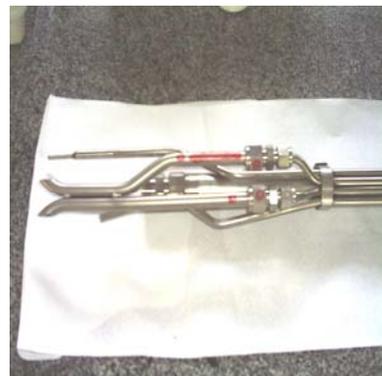
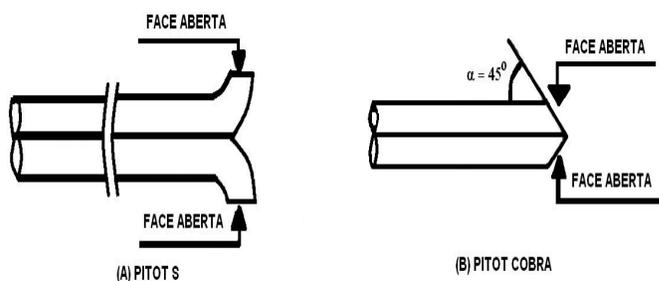


Figura 5.7 - Tubo de Pitot acoplado a sonda de amostragem.

O sistema de aquecimento de gases (caixa quente) empregado para manter a temperatura de $120 \pm 10^\circ\text{C}$ ao redor do porta-filtro, durante o período de coleta é mostrado na figura 5.8.



Figura 5.8 - Sistema de aquecimento de gases (Caixa Quente).

O borbulhador utilizado nas amostragens de fluoreto pode ser visualizado na figura 5.9. Nas coletas geralmente ele é composto por quatro borbulhadores ligados em série com conexões de material não contaminante, provido de termômetro na saída do quarto borbulhador (com menor divisão de 1°C) (Figura 5.10).



Figura 5.9 - Modelo de Borbulhador de Aço Inox tipo Greenburg-Smith.



Figura 5.10 - Sistema de resfriamento de gases com os borbulhadores em série.

O sistema utilizado nas amostragens isocinéticas e através do qual são determinadas as principais informações sobre a amostragem como: o volume de gás coletado, a temperatura de entrada e saída e, a pressão dos gases é mostrado na Figura 5.11.



Figura 5.11 - Modelo de Equipamento de Controle de Poluição utilizado nas amostragens de Emissões Atmosféricas.

Um esquema do manômetro de mercúrio que deve estar acoplado ao coletor isocinético é apresentado na figura 5.12 .

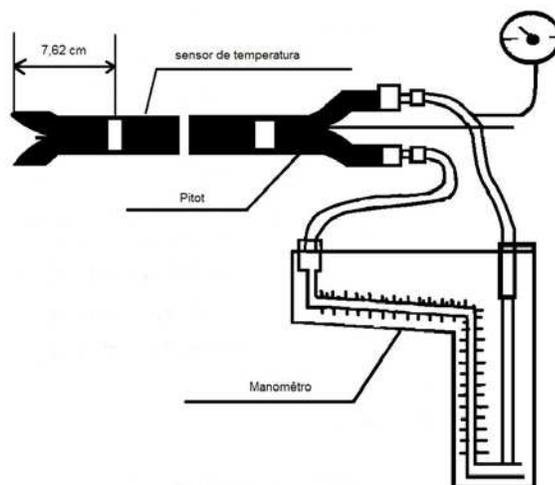


Figura 5.12 – Ilustração do manômetro.

5.2.6 Preparação preliminar

Foram pesados aproximadamente 200g de sílica-gel no borbulhador que foi utilizado na amostragem, foi assegurado que os filtros não apresentavam qualquer irregularidade e estes foram então identificados. Foi escolhida uma boquilha que não excedesse à vazão de $25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Na figura 5.13 é apresentada uma ilustração do equipamento completo empregado para a realização das amostragens isocinéticas, enquanto que a figura 5.14 mostra uma coleta em andamento.

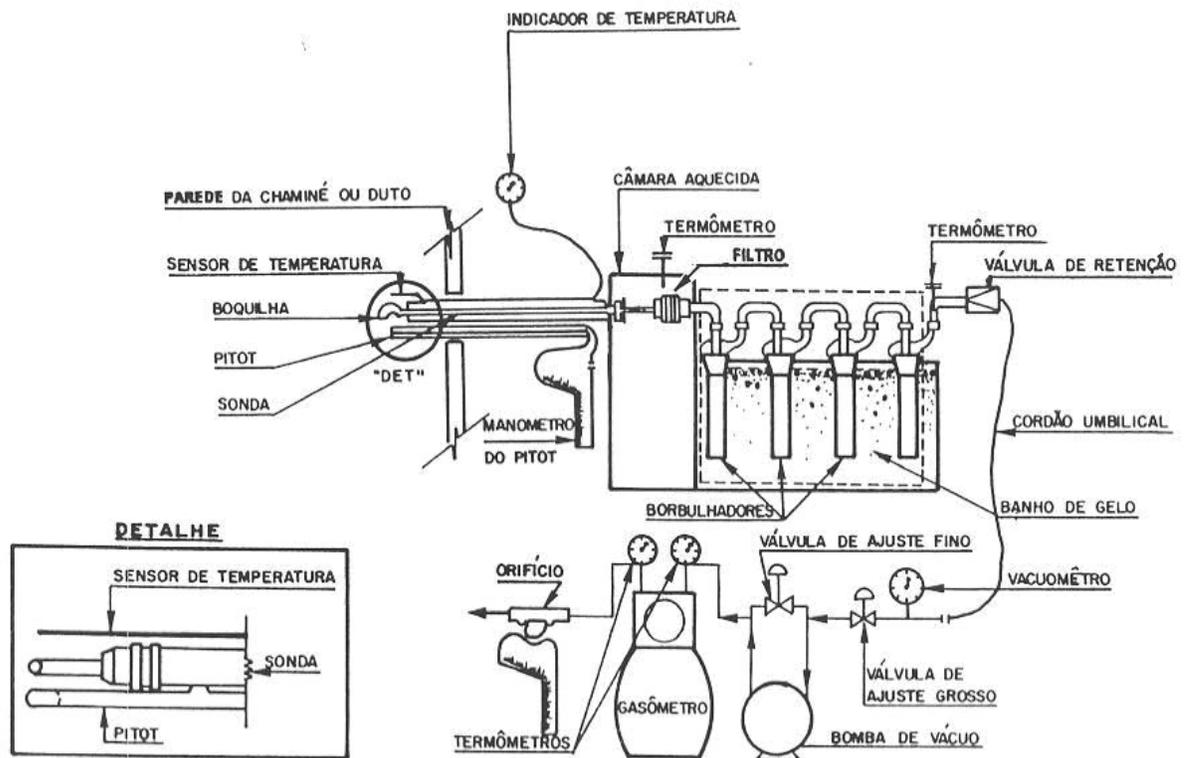


Figura 5.13 - Ilustração do Trem de amostragem para a coleta de Fluoreto.



Figura 5.14 - Trem de amostragem para a coleta de Fluoreto com a coleta em andamento.

5.3 DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EMPREGANDO O MÉTODO POTENCIOMÉTRICO

5.3.1 Princípio do método

Os fluoretos sólido e gasoso foram coletados da fonte estacionária, sendo o fluoreto sólido retido no filtro e na sonda e o fluoreto gasoso retido nos borbulhadores que continham água.

A determinação quantitativa foi realizada pelo método do eletrodo de íon específico. Este método consiste na leitura das amostras, na forma líquida, através de um eletrodo de fluoreto, através de um sensor cujo elemento chave é um cristal de fluoreto de lantânio dopado, do tipo laser, através do qual um potencial é estabelecido por soluções de fluoreto com diferentes concentrações.

O eletrodo mede a atividade do íon de fluoreto na solução em milivolts (mV). A atividade do íon fluoreto depende unicamente da força iônica total da solução e do pH.

Foi empregada uma solução tampão (TISAB) que permite ajustar a força iônica e o pH do meio e elimina a interferência de cátions.

5.3.2 Preparação da amostra após a amostragem

Para a preparação da amostra foram removidos o conjunto sonda, boquilha, porta-filtro e borbulhadores do trem de amostragem. Se as conexões tiverem graxa esta

deve ser removida e as aberturas existentes devem ser fechadas com rolha de borracha.

A seguir cada um dos borbulhadores foi pesado e a água dos três primeiros borbulhadores foi transferida para um frasco de polietileno (frasco 1). Os borbulhadores e todas as conexões de vidro foram lavados com água destilada e deionizada. A seguir esta água de lavagem foi também transferida para o frasco de polietileno. Este frasco contém o fluoreto gasoso.

Em seguida o fluoreto sólido retido no filtro foi retirado e colocado em uma placa de Petri. Usando água destilada e deionizada e uma escova de náilon, foi removido para outro frasco de polietileno todo o material particulado depositado na boquilha, sonda e porta-filtro. A lavagem deve ser realizada até que nenhum material seja percebido visualmente, recolhendo a água de lavagem no mesmo frasco e fechando-o cuidadosamente. Esse frasco também contém o fluoreto sólido.

5.3.3 Curva de calibração

As curvas de calibração foram realizadas antes de cada análise. Foram preparadas duas soluções de fluoreto contendo 10 e 100 mg de F^-/L e a partir delas foram realizadas diluições sucessivas com concentrações de 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0 mg F^-/L .

Para as concentrações entre 1000 e 10 mg F^-/L foi obtida uma reta linear, já para as concentrações entre 10 e 0,1 mg F^-/L alguns eletrodos se afastam da linearidade; nestes casos foram utilizadas soluções-padrões adicionais com concentrações intermediárias.

Foram realizadas várias leituras dos padrões com concentrações de 0,01 mg F^-/L , 0,05 mg F^-/L e 0,1 mg F^-/L até a obtenção de um sinal que pudesse ser diferenciado

do sinal de ruído obtido com leituras de amostras de água ultra-pura. O menor sinal neste caso foi obtido com o padrão de 0,05 mg F⁻/L, considerado como o limite de detecção do método.

Da amostra coletada, foi destilada uma fração de 100 mL, da qual foi retirada uma alíquota de 5 mL e em seguida foram adicionados 5 mL da solução tampão TISAB e a mistura foi então agitada. Os eletrodos de fluoreto referência foram inseridos na solução determinando-se a diferença de potencial entre os eletrodos. A concentração (C) de fluoreto é então determinada através da curva de calibração.

Se a concentração estivesse próxima ao limite de aplicabilidade do método, era realizada a diluição da amostra por um fator múltiplo de 10 (dez). Neste caso, ao determinar a concentração pela curva de calibração, levou-se em consideração o fator de diluição.

Para que a amostragem seja representativa das condições de operação da fonte de emissão, devem-se efetuar pelo menos duas determinações de fluoreto total por fonte. A amostragem deve ser considerada representativa se os resultados obtidos em cada coleta não forem discrepantes entre si.

A curva de calibração corresponde à equação da reta, $Y = AX + B$, onde Y corresponde a diferença de potencial (mV) e X o logaritmo da concentração de fluoreto. A partir da equação obtida pelo gráfico da curva de calibração, calcula-se a concentração de [F⁻] em mg/L.

5.3.4 Cálculo das concentrações de fluoreto sólido, gasoso e total

As massas de fluoreto sólido (M_{Fs}) e de fluoreto gasoso (M_{Fg}) são determinadas pelas equações 5.1 e 5.2, respectivamente:

$$M_{Fs} = \frac{C_{Fs} V_d V_{ta} F_d}{1000 V_a} \quad (5.1)$$

Onde:

M_{Fs} = Massa de fluoreto sólido contido na amostra (mg);

C_{Fs} = concentração de fluoreto sólido obtido pela curva de calibração (mgF⁻/L);

V_d = volume do destilado coletado e completado (mL);

V_{ta} = volume total da amostra (mL);

F_d = fator de diluição (se necessário), adimensional;

V_a = volume da alíquota (mL)

$$M_{Fg} = \frac{C_{Fg} V_{ta}}{1000} \quad (5.2)$$

Onde:

M_{Fg} = massa de fluoreto gasoso contido na amostra (mg);

C_{Fg} = concentração de fluoreto gasoso obtido pela curva de calibração (mgF⁻/L)

A concentração de fluoreto total (C_{Ft}) e a taxa de emissão de fluoreto total (Te_{Ft}) são determinadas pelas equações 5.3 e 5.4, respectivamente.

$$C_{Ft} = \frac{M_{Fs} + M_{Fg}}{V_{gn}} \quad (5.3)$$

Onde:

C_{Ft} = concentração de fluoreto total nas condições normais base seca (mgF⁻/ Nm³);

V_{gn} = volume do gás medido no gasômetro nas condições normais base seca (Nm³)

$$Te_{Ft} = 10^{-6} C_{Ft} Q_{nbs} \quad (5.4)$$

Onde:

Te_{Ft} = taxa de emissão de fluoreto total (kg/h) e;

Q_{nbs} = vazão do efluente gasoso nas condições normais base seca (Nm³/h).

5.3.5 Repetibilidade e reprodutividade do método

Para a verificação da repetibilidade e da reprodutividade do método foram calculadas a média aritmética dos valores determinados (\bar{x}) e o desvio padrão (S), de acordo com as equações 5.5 e 5.6 descritas a seguir:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{N} \quad (5.5)$$

Sendo N é o número de determinações.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (5.6)$$

5.3.6 Cálculo da Taxa da Recuperação

A taxa de recuperação (TR) expressa em porcentagem é calculada através da equação:

$$TR(\%) = \frac{A.100}{B} \quad (5.7)$$

Onde:

A = Concentração medida;

B = Concentração teórica (adicionada à amostra)

5.4 AMOSTRAGEM

5.4.1 Municípios e datas de realização das amostragens

As tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 mostram as datas e os locais da amostragem realizadas nos anos de 2004, 2005, 2006 e 2007 nas empresas cerâmicas. Todas as amostras foram coletadas em triplicata.

Tabela 5.1 - Datas de Amostragens e municípios amostrados em 2004.

Código	Cidade	Data
A	Sumaré	17/07/2004
B	Santa Gertrudes	06/05/2004
C	Santa Gertrudes	13/05/2004
D	Rio Claro	23/01/2004
D	Rio Claro	22/01/2004
E	Rio Claro	20/05/2004
F	Limeira	08/11/2004
G	Cordeirópolis	30/11/2004

Tabela 5.2 - Datas de Amostragens e municípios amostrados em 2005.

Código	Cidade	Data
A	Sumaré	28/06/2005
D	Rio Claro	29/06/2005
F	Limeira	14/01/2005
G	Cordeirópolis	27/05/2005
H	Limeira	10/11/2005
I	Santa Gertrudes	04/01/2005
J	Rio Claro	28/02/2005
K	Santa Gertrudes	31/08/2005
K	Santa Gertrudes	22/10/2005
K	Santa Gertrudes	22/10/2005
L	Cordeirópolis	31/08/2005
L	Cordeirópolis	13/09/2005
L	Cordeirópolis	13/09/2005
M	Santa Gertrudes	02/09/2005
N	Mogi Guaçu	27/01/2005
O	Cordeirópolis	14/09/2005
P	Cordeirópolis	06/09/2005
Q	Santa Gertrudes	04/11/2005
R	Cordeirópolis	15/10/2005

Tabela 5.3 - Datas de Amostragens e municípios amostrados em 2006.

Código	Cidade	Data
A	Sumaré	08/06/2006
D	Rio Claro	22/07/2006
D	Rio Claro	01/06/2006
D	Rio Claro	13/01/2006
E	Rio Claro	31/05/2006
E	Rio Claro	08/07/2006
F	Limeira	11/08/2006
H	Limeira	14/04/2006
H	Limeira	08/02/2006
J	Rio Claro	08/03/2006
K	Santa Gertrudes	07/02/2006
K	Santa Gertrudes	06/02/2006
M	Santa Gertrudes	17/07/2006
Q	Santa Gertrudes	06/02/2006
Q	Santa Gertrudes	03/03/2006
S	Cordeirópolis	28/03/2006
T	Santa Gertrudes	30/03/2006
T	Santa Gertrudes	31/03/2006
U	Santa Gertrudes	06/03/2006
V	Piracicaba	09/01/2006

Tabela 5.4 - Datas de Amostragens e municípios amostrados em 2007.

Código	Cidade	Data
D	Rio Claro	15/01/2007
I	Santa Gertrudes	12/04/2007
J	Rio Claro	09/02/2007
K	Santa Gertrudes	29/05/2007

5.5 DETERMINAÇÃO DE METAIS - ANÁLISE POR SR-TXRF

5.5.1 Arranjo experimental para SR-TXRF

O arranjo experimental tem geometria disposta, de modo a propiciar a condição de reflexão total. Uma placa retangular de lucite (2,8 cm x 2,0 cm), contendo a amostra depositada sobre sua superfície, é fixada no porta-amostra, onde incide um feixe policromático de luz síncrotron que permite a excitação dos elementos presentes na amostra (Figura 5.15).

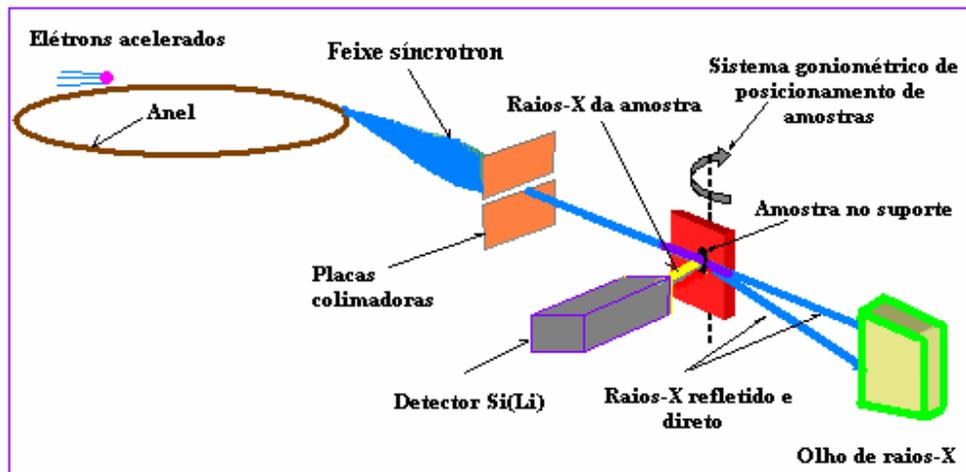


Figura 5.15 - Geometria do esquema experimental utilizado na SR-TXRF.

5.5.2 Principais características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

São apresentadas a seguir, as principais características do anel de armazenamento:

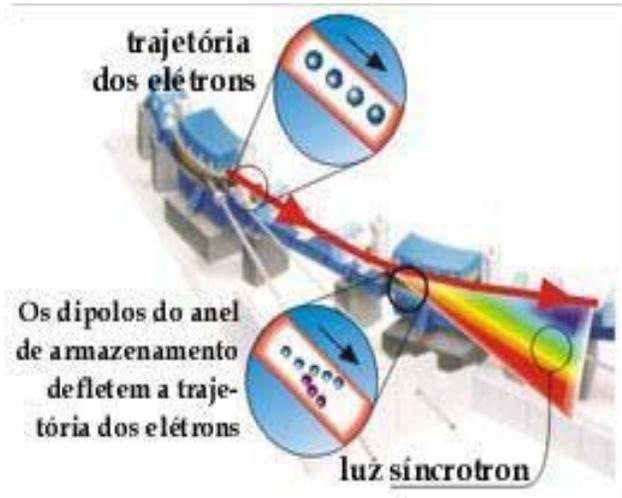
- Energia do elétron no anel de armazenamento: 1,37 GeV (corrente em torno de 100 mA).
- Campo magnético do dipolo D09B: 1,65 T.
- Anel de armazenamento de elétrons: 93,2 m de perímetro e 30 m de diâmetro.
- Acelerador linear de elétrons: 18 m
- Energia crítica do fóton: 2,08 keV.
- Frequência de revolução dos elétrons no anel de armazenamento: 3,2 MHz.
- Fluxo de fótons, a 8 keV, em uma área de 20 mm²: $4,2 \times 10^9$ fótons/s.

- Feixe policromático (branco) ou seleção de energia entre 3 e 14 keV, utilizando cristal monocromador de silício (111).
- Alto grau de polarização do feixe.
- Detectores semicondutores, de Si(Li), com resolução de 165 eV à 5,9 keV e de Ge(HP), com resolução de 150 eV à 5,9 keV.
- Posicionamento da amostra utilizando um sistema semi-automático, com movimento tridimensional PÉREZ (1999); LNLS (2006).

O anel de armazenamento de elétrons existente no LNLS tem capacidade para 24 linhas de luz (Figura 5.16). Desde março de 2003, onze linhas de luz como mostra a Figura 5.17.



(a)



(b)

Figura 5.16 - (a) Vista geral do anel de armazenamento de elétrons do LNLS; (b) Emissão de luz síncrotron devido à aceleração dos elétrons num dipolo do anel de armazenamento, que altera a sua trajetória (LNLS, 2000).

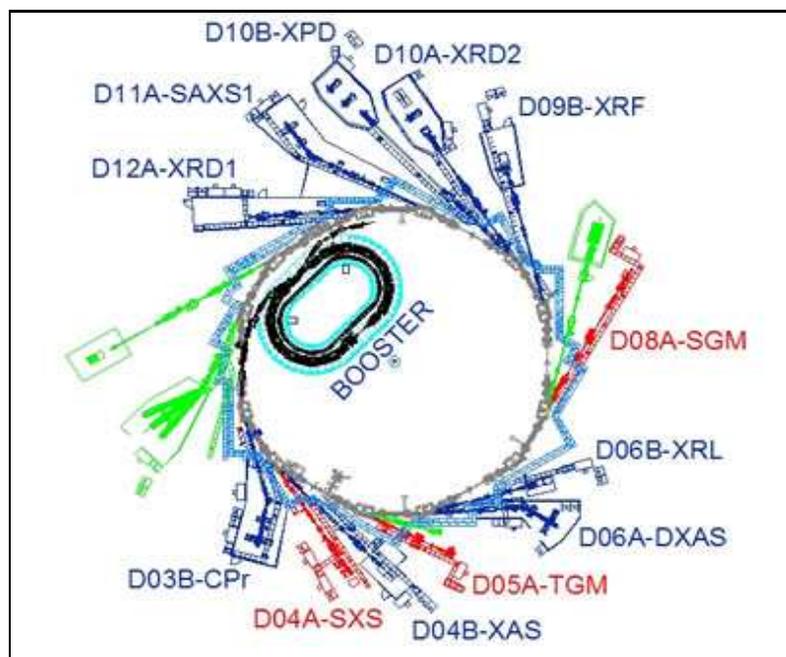


Figura 5.17 - Mapa das linhas de Luz. Operacionais em raios X (azul); Operacionais em ultravioleta e raios X moles (vermelho) e Novas linhas previstas (verde).

5.5.3 Linha de Fluorescência de Raios X (D09B – XRF)

A análise das amostras obtidas, foram realizadas na Linha de Fluorescência de Raios X (D09B – XRF) Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas-SP.

A linha D09B-XRF destina-se a análise da composição química multielementar ($Z > 14$) em aplicações científicas de determinação de elementos-traço em ciências ambientais, biológicas, de materiais, análise de perfil de profundidade química de filmes finos e mapeamento químico a 20 μm de resolução espacial. Esta linha opera com feixe de 4 a 23 keV. A Tabela 5.5 traz outras características da linha.

Tabela 5.5 - Características gerais da linha D09B-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Fonte	Ímã defletor D09B(15°), $s_y = 0.222$ mm, fluxo na amostra: 4×10^9 fótons/s a 8keV.
Monocromador	Tipo <i>channel-cut</i> .
Cristais	Si(111) ($2d=6.217$ Å): 4-14 keV ($E/DE=2800$); Si(220) ($2d=3.84$ Å): 5-23 keV ($E/DE=15000$).
Detetores	Detetores de estado sólido de Ge hiperpuro (resolução de 150eV) e Si(Li) (resolução de 165eV); fotodiodos e câmeras de ionização.
Óptica	Óptica capilar com 20 mm de resolução espacial.
Manipulação de amostras	Câmara de vácuo (10-2mbar) com geometria de excitação convencional (45° - 45°). Estações para experiências com incidência rasante e mapeamento 2D, ambas com controle total de posicionamento de amostras.

Fonte: **Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.**

5.5.4 Instrumentação da linha D09B-XRF

Para a detecção dos raios X é utilizado um espectrômetro de alta resolução, baseado em um detector semicondutor de Ge hiperpuro, com janela de berílio de 8 μm de espessura (área ativa de 30 mm^2). O sistema é acoplado a um módulo amplificador, com microcomputador e placa de análise multicanal (Figura 5.18).



Figura 5.18 - Imagem da estação experimental na linha D09B-XRF do LNLS.

5.5.5 Suporte Porta Amostra

Na análise por TXRF, para se produzir à reflexão, utiliza-se um suporte para a amostra, o qual deve ser polido e plano.

O lucite (perspex) é um material que pode ser utilizado sem uma limpeza prévia e possui um custo mais baixo, pode ser utilizado uma única vez e descartado. Ele contém somente os elementos H, C e O e dificilmente são contaminados por outros elementos. Pode ser produzido na forma de chapas com superfícies muito lisas que não necessitam de polimento. Isto reduz o custo e o risco de contaminação. A superfície do lucite é protegida com um filme plástico fino para evitar arranhões e contaminação durante o manuseio. O lucite pode ser cortado facilmente no formato desejado e utilizado imediatamente após a retirada do filme plástico (SIMABUCO e MATSUMOTO, 2000; SCHMITT, 1987).

A estação experimental do LNLS inclui porta-amostra com um sistema goniométrico que permite posicionar a amostra na condição de reflexão total. O detector e o porta-amostra podem ser vistos na Figura 5.19.

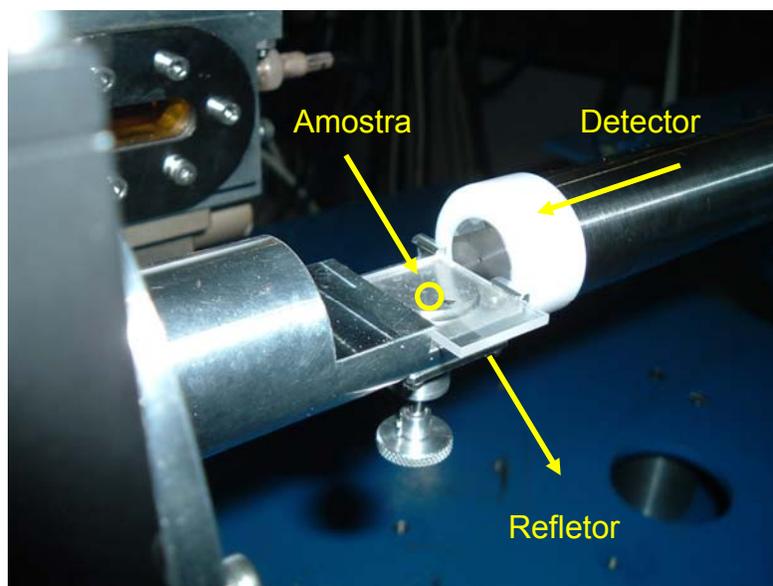


Figura 5.19 - Detector e porta-amostra no sistema SR-TXRF do LNLS.

5.5.6 Obtenção da Intensidade Fluorescente

Para a obtenção da intensidade fluorescente, emprega-se o programa computacional AXIL (*Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting*). Este programa faz parte do pacote QXAS (*Quantitative X-ray Analysis System*), desenvolvido pelo IAEA (*International Atomic Energy Agency*) BERNASCONI e TAJANI (1995 e 1996).

Os espectros são obtidos por uma placa multicanal inserida em um microcomputador. Os pulsos gerados no detector, depois de convertidos de analógicos

para digital, são armazenados nesta placa de acordo com a sua amplitude. Esta aquisição é feita com um programa distribuído pela Camberra e/ou Ortec, cujos arquivos possuem extensão *.mca, ou *.chn, respectivamente. Estes dados gerados pela placa de aquisição multicanal precisam ser convertidos para a extensão *.spe, compatível com o software AXIL, para posterior ajuste do espectro e obtenção da intensidade fluorescente. Depois de realizada a conversão da extensão dos espectros, é iniciada a calibração. Os espectros obtidos são interpretados com o auxílio do programa AXIL, pelo qual é gerado um modelo para a identificação dos elementos pela energia dos picos. A intensidade fluorescente (cps) é empregada para o cálculo da estimativa da concentração de cada respectivo elemento.

No ajuste dos espectros de cada amostra ou padrão, os resultados fornecem relatórios resumidos ou detalhados, os quais possuem todas as informações sobre o ajuste do espectro, tais como: linhas espectrais dos elementos presentes, energias das linhas, dados do background, dados da calibração, desvio padrão das áreas, número de interações, tempo de medida, região de interesse, entre outras.

5.5.7 Preparação das amostras e padrões

Toda a vidraria empregada para a preparação das amostras e padrões foi lavada com uma solução aquosa contendo 10% de ácido nítrico e 5% de ácido clorídrico e posteriormente com água destilada e deionizada, com a finalidade de se remover qualquer contaminante contido no material utilizado.

Na calibração do sistema foram empregadas soluções padrão com concentrações conhecidas preparadas pela diluição de soluções estoque na faixa de 1000 mg.L⁻¹.

Para a análise por SR-TXRF foi retirada uma alíquota de 1 mL de cada amostra e esta transferida para tubos Eppendorf[®], em seguida adicionou-se 100 µL de uma solução de Ga com concentração igual a 102,5 mg.L⁻¹ usado como padrão interno. Em seguida a mistura foi para homogeneizada e então 5 µL foram pipetados sobre o suporte (Lucite ou Perspex). Finalmente a amostra depositada no suporte foi deixada para secar sob lâmpada infravermelha de 250Watts.

Para cada amostra foram preparadas triplicatas, e estas foram armazenadas em placas de Petri para posterior análise.

As amostras preparadas foram analisadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, na linha experimental de XRF, em condições de reflexão total. As amostras foram irradiadas por um tempo de 100 segundos.

Foram efetuados os cálculos analíticos descritos nos fundamentos teóricos e para a validação do método analítico foram analisadas duas amostras de referência, preparadas da mesma forma que as amostras.

6. RESULTADOS

6.1 DETERMINAÇÃO DE FLUORETO

6.1.1 Calibração do Método Potenciométrico (Íon Seletivo)

Com a finalidade de validar os resultados foram realizados os ensaios de repetitividade e reprodutividade, para a determinação da sensibilidade do método.

A mesma amostra foi analisada cinco vezes, mantendo-se as mesmas condições analíticas do método e em seguida foi calculada a média dos valores encontrados com o respectivo desvio padrão (Tabela 6.1).

Tabela 6.1 – Repetitividade do método potenciométrico.

Amostra	Concentração Teórica (mg.L⁻¹)	mV	Concentração Real (mg.L⁻¹)
1	1,0	114,6	0,976
2	1,0	114,6	0,976
3	1,0	114,4	0,984
4	1,0	114,6	0,976
5	1,0	114,5	0,979
Média			0,980
Desvio padrão			0,004

Para verificar a reprodutividade do método cinco soluções com concentrações diferentes foram analisadas e os resultados são apresentados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Reprodutividade do método potenciométrico.

Amostra + Adição de padrão	Concentração Teórica (mg.L⁻¹)	mV	Concentração Real (mg.L⁻¹)
1	0,080	177,7	0,079
2	0,100	172,2	0,099
3	0,150	162,0	0,149
4	0,500	132,4	0,481
5	1,000	114,5	0,980

Após os ensaios de repetitividade e reprodutibilidade foi levantada a curva de calibração do método. Para isto foram preparadas cinco soluções padrão na faixa de

concentração de 0,1 a 2,0 mg.L⁻¹. Os resultados são mostrados na Tabela 6.3 e Figura 6.1.

Tabela 6.3 - Curva de calibração de fluoreto pelo método potenciométrico.

-Log 10[F]	mV	Concentração Padrão (mg.L⁻¹)
1,00	172,0	0,1
0,70	153,4	0,2
0,30	133,0	0,5
0,00	114,7	1,0
-0,18	103,3	1,5
-0,30	95,8	2,0

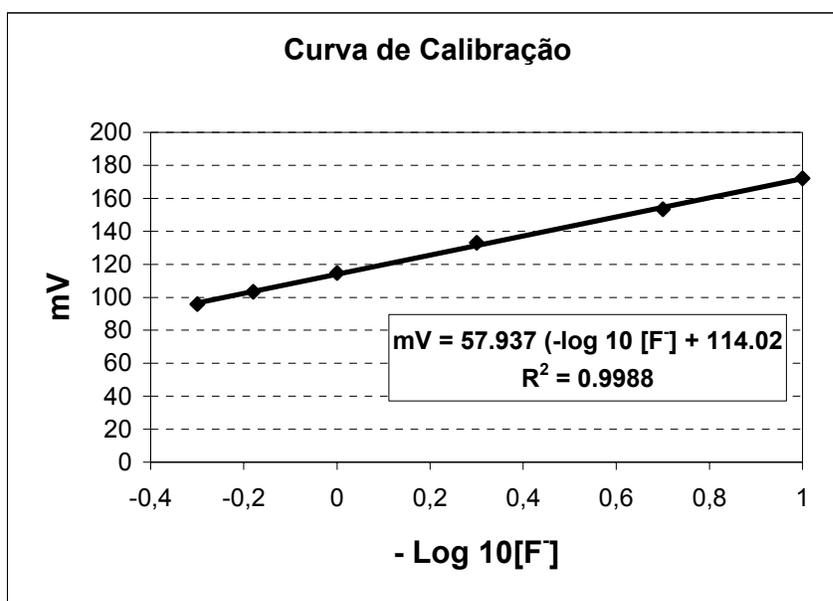


Figura 6.1 – Curva de Calibração do Fluoreto pelo Método Potenciométrico.

A taxa de recuperação do método também foi verificada e os resultados são apresentados nas Tabelas 6.4 e 6.5.

Tabela 6.4 - Taxa de Recuperação: Concentração Real/Concentração Teórica.

Amostra	Concentração Real (mg.L⁻¹)	Concentração Teórica (mg.L⁻¹)	Recuperação (%)
1	0,976	1,0	97,60
2	0,976	1,0	97,60
3	0,984	1,0	98,40
4	0,976	1,0	97,60
5	0,979	1,0	97,90
Média			97,82
Desvio Padrão			0,004

A taxa de recuperação variou de 97,6% à 98,4%, com uma média de 97,82% e desvio padrão de 0,004.

Tabela 6.5 - Taxa de Recuperação: Repetitividade/ Reprodutividade.

Amostra + Adição Padrão	mV	Concentração Teórica (mg.L⁻¹)	Concentração Real (mg.L⁻¹)	Recuperação (%)
1	177,7	0,08	0,079	98,75
2	172,2	0,10	0,099	99,00
3	162,0	0,15	0,149	99,33
4	132,4	0,50	0,481	96,20
5	114,5	1,00	0,980	98,00
Média				98,26
Desvio Padrão				1,25

Pela tabela 6.5 obtivemos uma taxa de recuperação que variou de 96,20% à 99,33%, com uma média de 98,26% e desvio padrão de 1,25.

A faixa de quantificação foi de 0,1 mg F⁻/L até 2,0 mg F⁻/L. As amostras com concentração superior a 2,0 mg F⁻/L foram diluídas.

6.1.2. Resultados de fluoreto pelo método potenciométrico

Após o estudo da repetitividade, reprodutibilidade e do levantamento da curva de calibração do método para a determinação de fluoreto foram analisadas amostras coletadas no período de 2004 a 2007. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 6.6, 6.7, 6.8 e 6.9.

Tabela 6.6 – Concentrações e Incertezas nas amostragens de Fluoreto Total (mg/Nm³) realizadas em 2004.

Código da empresa	Data	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Média
A	17/07/2004	3,27	0,27	2,20	1,91±1,72
B	06/05/2004	15,00	12,20	10,00	12,40±2,84
C	13/05/2004	6,13	10,10	7,69	7,97±2,26
D	23/01/2004	10,00	15,20	15,00	13,40±3,33
D	22/01/2004	12,40	13,00	10,70	12,03±1,35
E	20/05/2004	11,80	13,30	13,80	12,97±1,18
F	08/11/2004	4,77	4,75	4,81	4,78±0,03
G	30/11/2004	0,76	0,47	<LD	0,62±0,29

Foram calculadas as médias dos resultados das três amostragens de cada empresa, caracterizando o valor total da emissão de fluoretos (considerando a somatória do Fluoreto gasoso e Fluoreto sólido).

Os resultados obtidos foram normalizados a 18% de oxigênio e comparados com o valor de referência estabelecido pela CETESB que é de 5,0 mg.L⁻¹, conforme mostra a Figura 6.2.

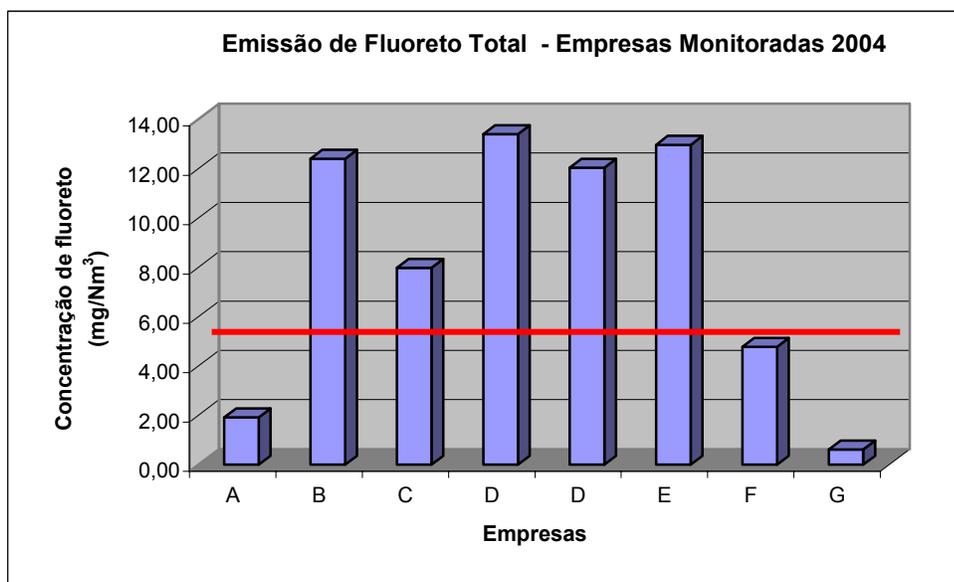


Figura 6.2 – Concentração média de Fluoreto Total emitido pelas fontes estacionárias nas amostras coletadas em 2004.

Os resultados da Figura 6.2 mostram que das sete indústrias cerâmicas monitoradas quatro apresentaram valores médios superiores ao valor de referência estabelecido pela CETESB. A empresa D foi monitorada duas vezes neste ano.

Os teores de fluoreto sólido e gasoso são apresentados na Figura 6.3, onde pode ser observado que a maior parte das emissões de fluoretos está na forma de fluoreto gasoso, sendo em alguns casos, responsável pela maior parte do valor total emitido.

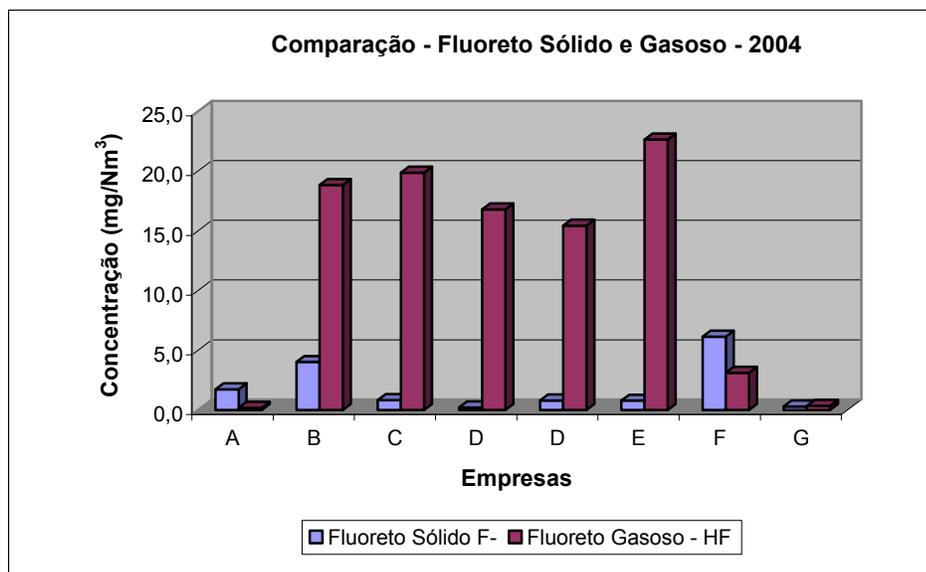


Figura 6.3 - Concentração de Fluoreto Gasoso e Fluoreto Sólido emitido pelas fontes estacionárias nas amostras coletadas em 2004.

As concentrações de fluoreto total da amostragem realizada em 2005 são apresentadas na Tabela 6.7 e Figura 6.4.

Através da Figura 6.4 podemos verificar que das quinze indústrias cerâmicas amostradas nove delas não atendem ao valor de referência estabelecido pela CETESB. As indústrias K e L foram monitoradas três vezes neste ano.

Tabela 6.7 – Concentrações e Incertezas nas amostragens de Fluoreto Total (mg/Nm³) realizadas em 2005.

Código da empresa	Data	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Média
A	28/06/2005	37,20	34,70	40,40	37,43±3,23
D	29/06/2005	1,08	1,38	0,59	1,02±0,45
F	14/01/2005	8,33	17,40	9,43	11,72±5,60
G	27/05/2005	1,36	2,64	2,78	2,26±0,89
H	10/11/2005	3,41	5,62	5,06	4,70±1,30
I	04/01/2005	13,50	16,10	35,70	21,77±13,73
J	28/02/2005	23,40	27,70	29,60	26,90±3,59
K	31/08/2005	36,40	28,00	32,60	32,33±4,76
K	22/10/2005	3,59	2,14	2,66	2,80±0,83
K	22/10/2005	2,85	2,63	3,33	2,94±0,41
L	31/08/2005	0,57	1,05	1,47	1,03±0,51
L	13/09/2005	0,65	0,45	0,33	0,48±0,19
L	13/09/2005	3,53	8,45	8,93	6,97±3,38
M	02/09/2005	4,04	3,93	1,17	3,05±1,84
N	27/01/2005	30,20	35,10	35,60	33,63±3,38
O	14/09/2005	4,91	4,71	4,18	4,60±0,43
P	06/09/2005	0,98	0,83	0,68	0,83±0,17
Q	04/11/2005	16,80	15,00	<LD	15,90±1,76
R	15/10/2005	9,34	9,23	<LD	9,29±0,11

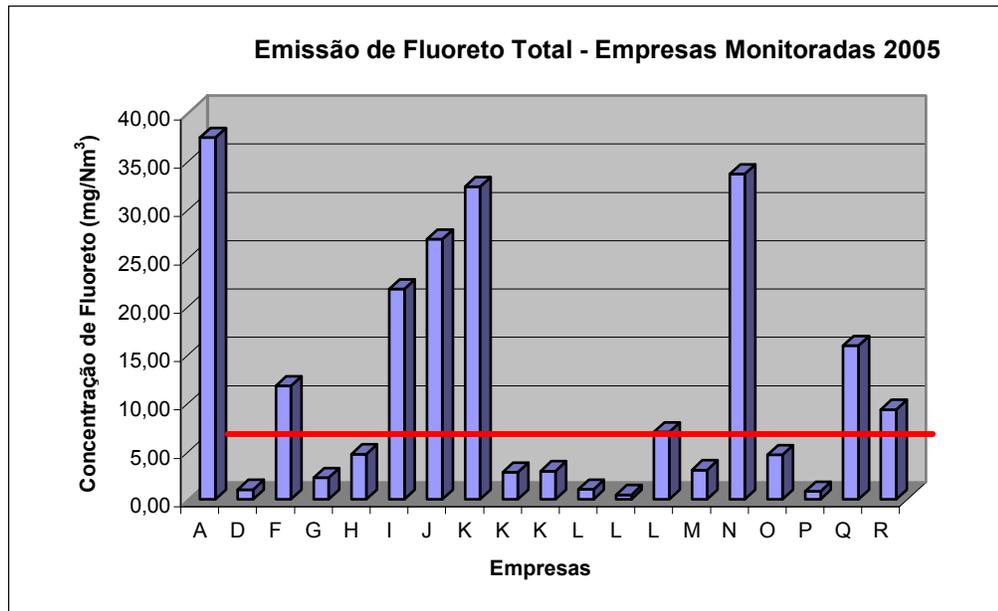


Figura 6.4 - Concentração média de Fluoreto Total emitido pelas fontes estacionárias nas amostras coletadas em 2005.

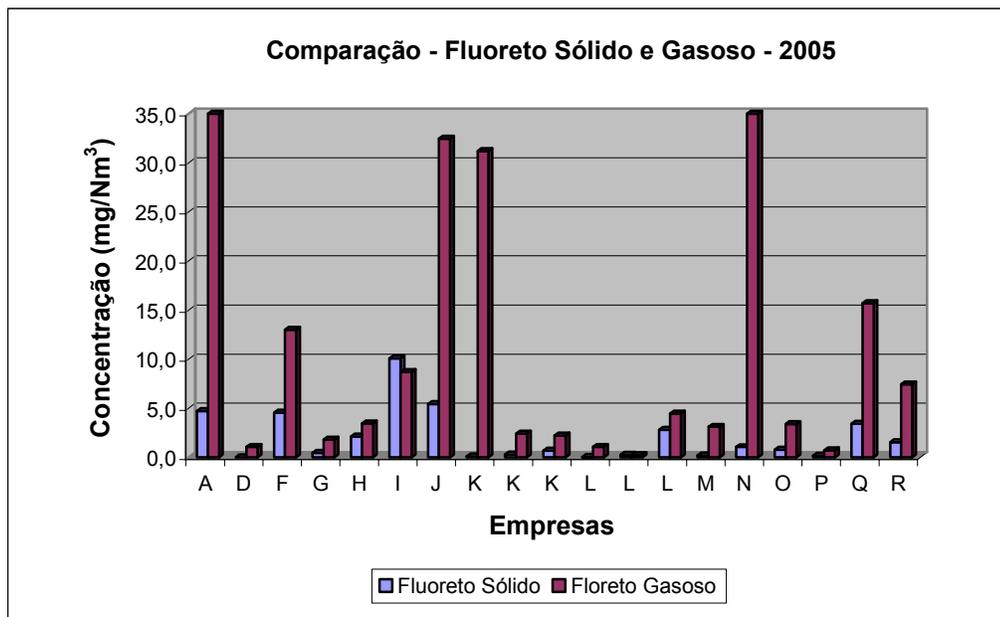


Figura 6.5 - Concentração de Fluoreto Gasoso e Fluoreto Sólido emitido pelas fontes estacionárias nas amostras coletadas em 2005.

Pela Figura 6.5 que mostra os teores de fluoreto sólido e gasoso na amostragem realizada no ano de 2005, podemos verificar que a maior parte das emissões de fluoretos ocorre na forma de fluoreto gasoso, mostrando um comportamento similar às amostragens de 2004.

Tabela 6.8 – Concentrações e Incertezas nas amostragens de Fluoreto Total (mg/Nm³) realizadas em 2006.

Código da empresa	Data	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Média
A	08/06/2006	25,30	20,10	28,50	24,63±4,80
D	22/07/2006	1,95	1,77	1,86	1,86±0,10
D	01/06/2006	3,72	2,54	1,44	2,57±1,29
D	13/01/2006	33,30	36,60	34,20	34,70±1,93
E	31/05/2006	7,01	5,70	<LD	6,36±1,28
E	08/07/2006	2,88	3,09	<LD	2,99±0,21
F	11/08/2006	0,41	0,50	<LD	0,45±0,09
H	14/04/2006	2,61	2,16	2,64	2,47±0,30
H	08/02/2006	7,15	9,18	6,61	7,65±1,53
J	08/03/2006	11,40	18,90	7,23	12,51±6,69
K	07/02/2006	4,39	3,09	1,88	3,12±1,42
K	06/02/2006	4,03	2,65	3,18	3,29±0,79
M	17/07/2006	1,90	1,91	1,25	1,69±0,43
Q	06/02/2006	8,60	10,60	9,90	9,70±1,15
Q	03/03/2006	2,99	1,55	0,37	1,64±1,49
S	28/03/2006	1,71	1,60	0,92	1,41±0,49
T	30/03/2006	10,61	28,03	15,30	17,98±10,20
T	31/03/2006	6,22	6,89	16,20	9,77±6,31
U	06/03/2006	0,35	0,24	0,23	0,27±0,07
V	09/01/2006	2,76	2,37	2,69	2,61±0,24

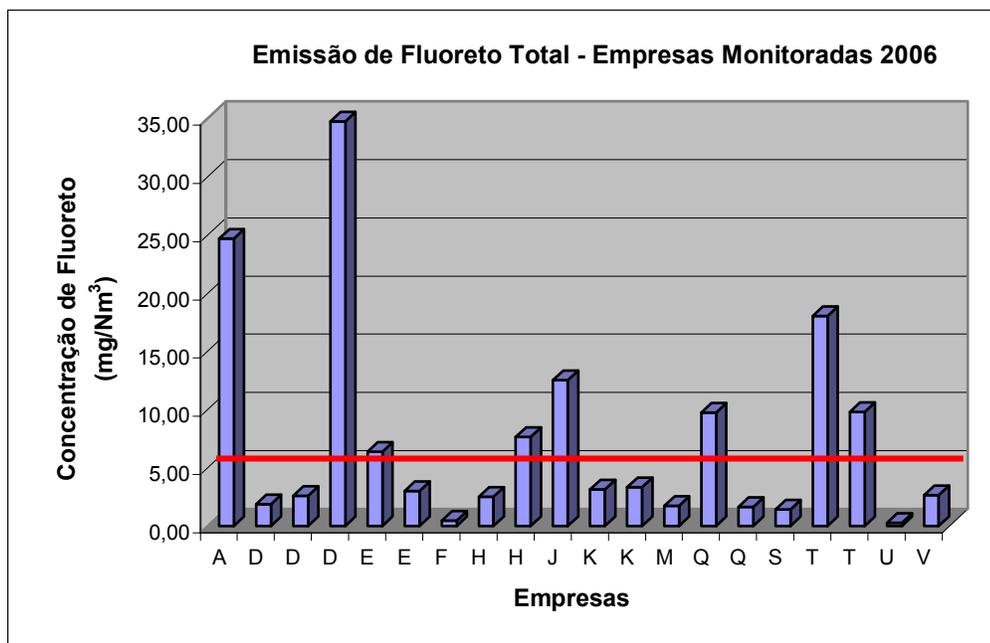


Figura 6.6 - Concentração média de Fluoreto Total emitido pelas fontes estacionárias nas amostras coletadas em 2006.

Os resultados da Figura 6.6 demonstram que houve uma diminuição do número de indústrias amostradas que não atendem ao valor de referência estabelecido pela CETESB em comparação com as amostragens realizadas nos anos de 2004 e 2005. Das treze empresas apenas oito apresentaram teores de fluoreto total acima de $5,0 \text{ mg/Nm}^3$. As empresas D, E, H, K, Q e T foram monitoradas mais de uma vez durante o ano de 2006.

A indústria T adotou um sistema de filtros para retenção de fluoretos, mas mesmo assim não obtiveram êxito na redução da emissão, pois os teores de fluoreto total foram iguais a $17,98$ e $9,77 \text{ mg/Nm}^3$ nas duas amostragens realizadas. Podemos observar ainda que a forma de fluoreto que contribuiu para os valores elevados de fluoreto total foi o fluoreto gasoso, não apenas para a indústria T, mas para a grande maioria das indústrias amostradas, conforme mostra a Figura 6.7.

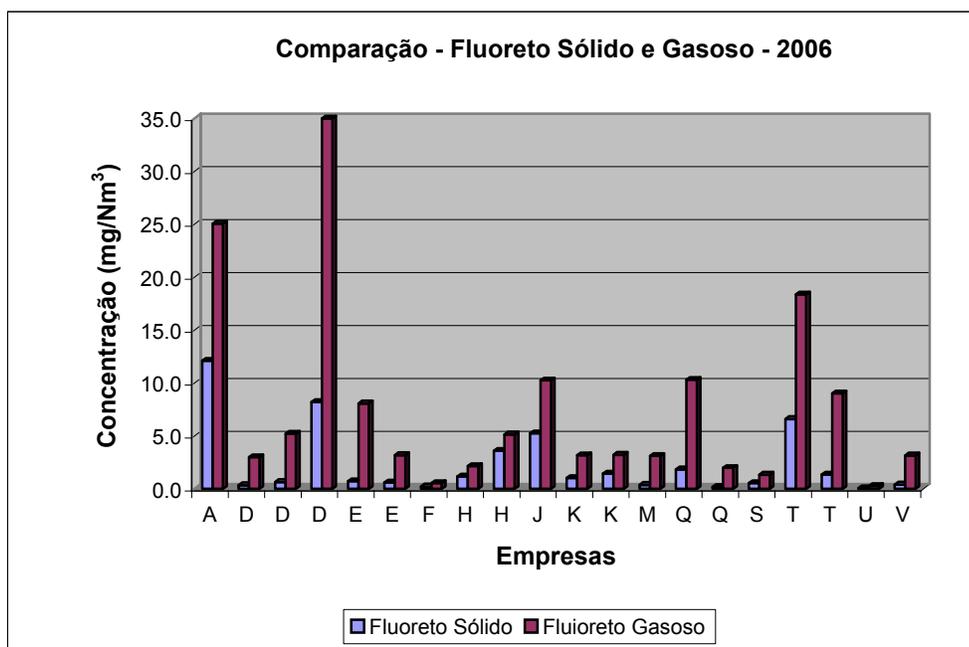


Figura 6.7 - Concentração de Fluoreto Gasoso e Fluoreto Sólido emitido pelas fontes estacionárias nas amostras coletadas em 2006.

Tabela 6.9 – Concentrações e Incertezas nas amostragens de Fluoreto Total (mg/Nm³) realizadas em 2007.

Código da empresa	Data	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Média
D	15/01/2007	3,54	2,46	2,37	2,79±0,74
I	12/04/2007	21,70	22,00	19,10	20,93±1,80
J	09/02/2007	25,30	21,00	27,20	24,50±3,59
K	29/05/2007	1,79	2,24	3,42	2,48±0,95

As amostras coletadas em 2007, limitaram-se à apenas quatro indústrias cerâmicas, sendo que duas delas não atenderam ao valor de referência estabelecido pela CETESB, como mostra a Figura 6.8.

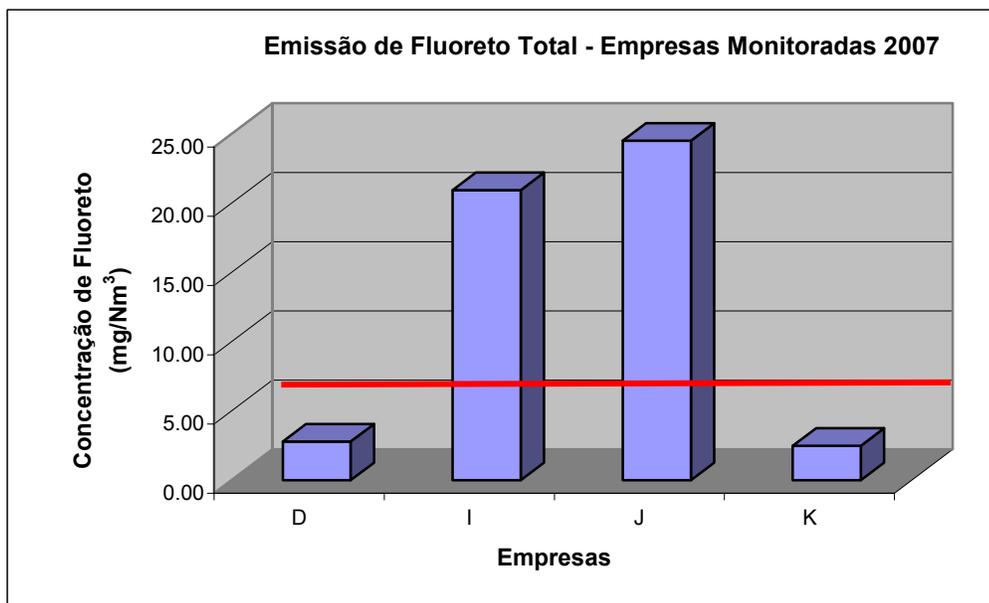


Figura 6.8 – Concentração média de Fluoreto Total emitido pelas fontes estacionárias nas amostras coletadas em 2007.

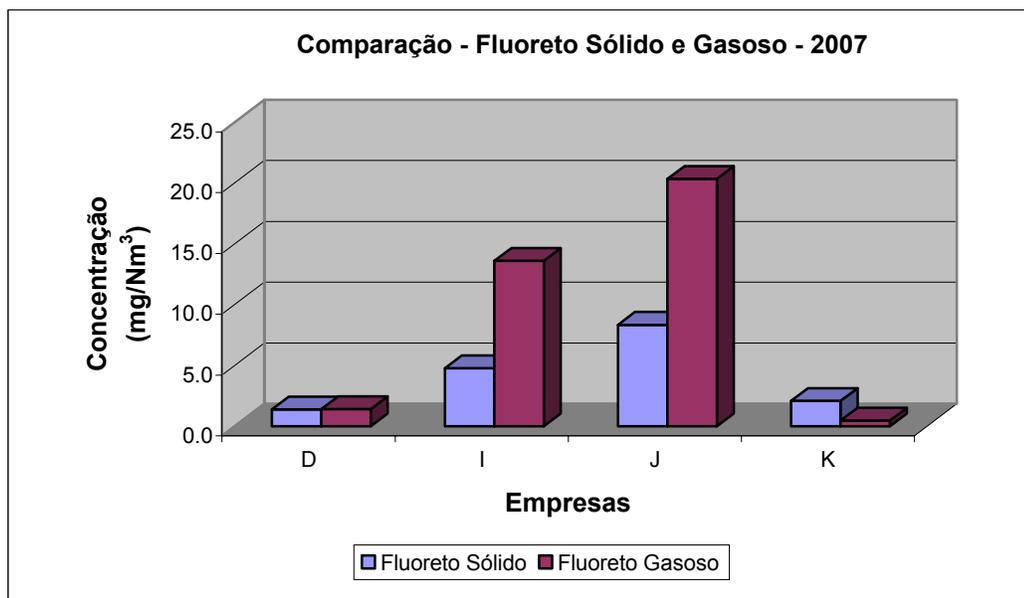


Figura 6.9 - Concentração de Fluoreto Gasoso e Fluoreto Sólido emitido pelas fontes estacionárias nas amostras coletadas em 2007.

Foi verificado que também para a amostragem de 2007 a maior parte da emissão de fluoreto está na forma de fluoreto gasoso, isso ocorre devido à qualidade da argila utilizada na região monitorada.

Para uma melhor visualização, a Figura 6.10 apresenta um comparativo anual do número de indústrias que não atenderam a legislação em relação ao número total de empresas amostradas.

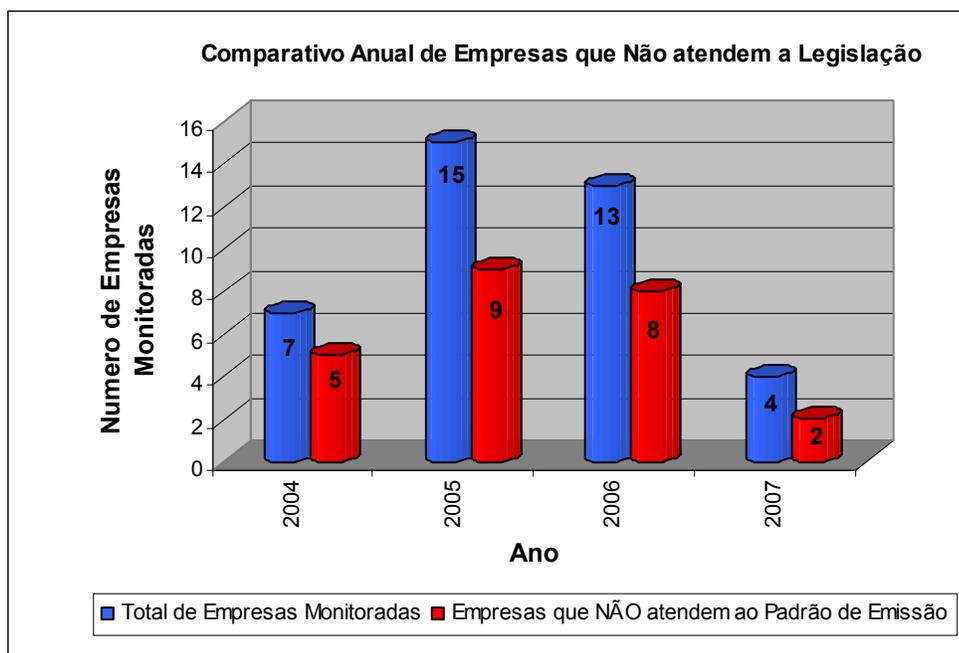


Figura 6.10 – Comparativo anual das indústrias cerâmicas que não atendem a legislação para a emissão de fluoreto total.

Observa-se através da Figura 6.10, que ocorrem reduções no número de empresas que emitiam quantidade de fluoreto superior ao limite estabelecido por lei, provavelmente como consequência das fiscalizações e da consciência ambiental dos empresários do setor cerâmico.

Na Figura 6.11 são apresentadas as concentrações de fluoreto total determinadas em uma das empresas monitoradas no período de 2004 à 2007. Nesta indústria foi implantado um sistema de filtro de cal a partir de 2005.

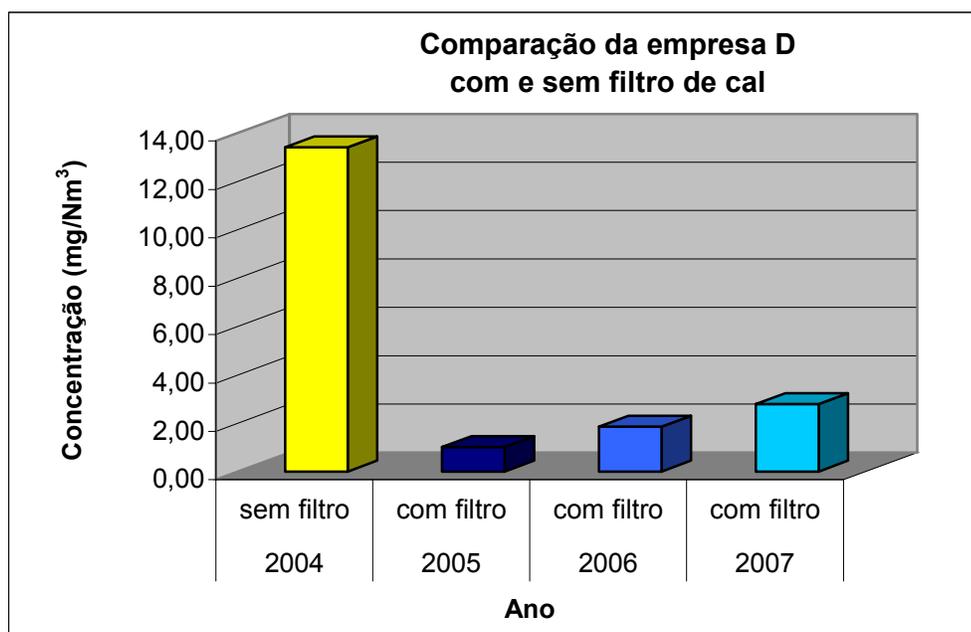


Figura 6.11 – Comparativo da emissão de flúor de uma empresa monitorada com e sem a instalação de filtro de cal.

Observa-se através da Figura 6.11 que uma das tecnologias para a redução de compostos fluorados (Filtro de Cal), quando bem adequado ao processo, pode reduzir ou até mesmo eliminar a presença deste composto na saída da fonte estacionária.

As Figuras 6.12, 6.13, 6.14 e 6.15 mostram a média das concentrações de flúor total emitido pelas indústrias cerâmicas monitoradas, em cada uma das cidades do pólo cerâmico, para os anos de 2004, 2005, 2006 e 2007, respectivamente.

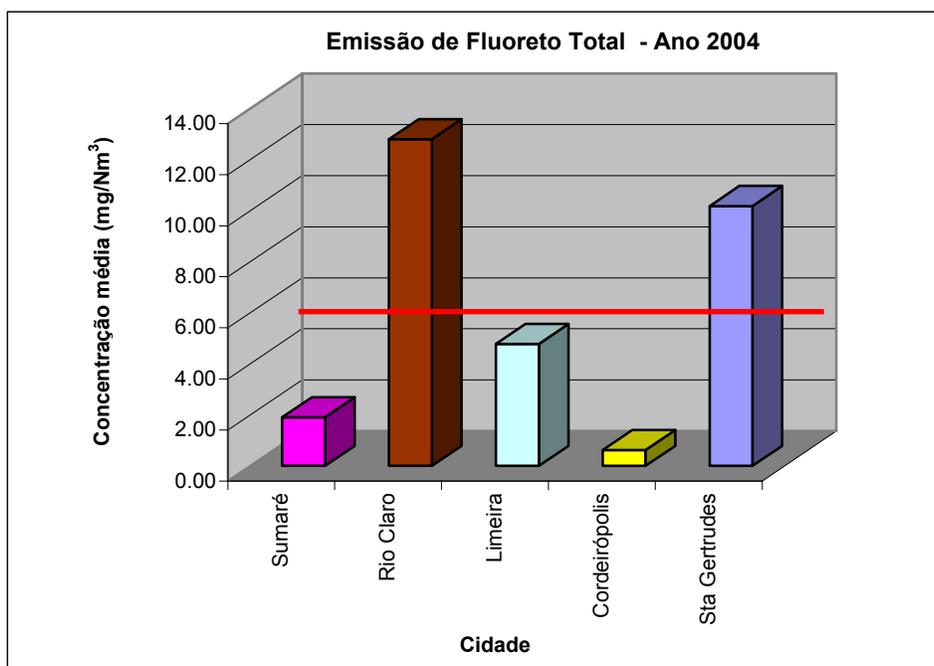


Figura 6.12 – Média da emissão de fluoreto total em cada uma das cidades pertencentes ao Pólo Cerâmico no ano de 2004.

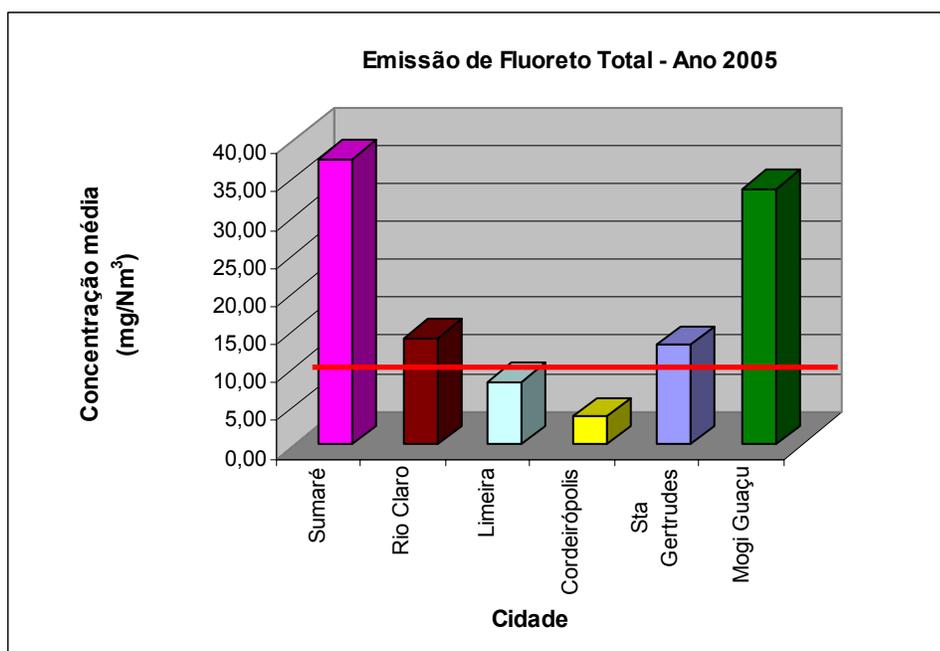


Figura 6.13 – Média da emissão de fluoreto total em cada uma das cidades pertencentes ao Pólo Cerâmico no ano de 2005.

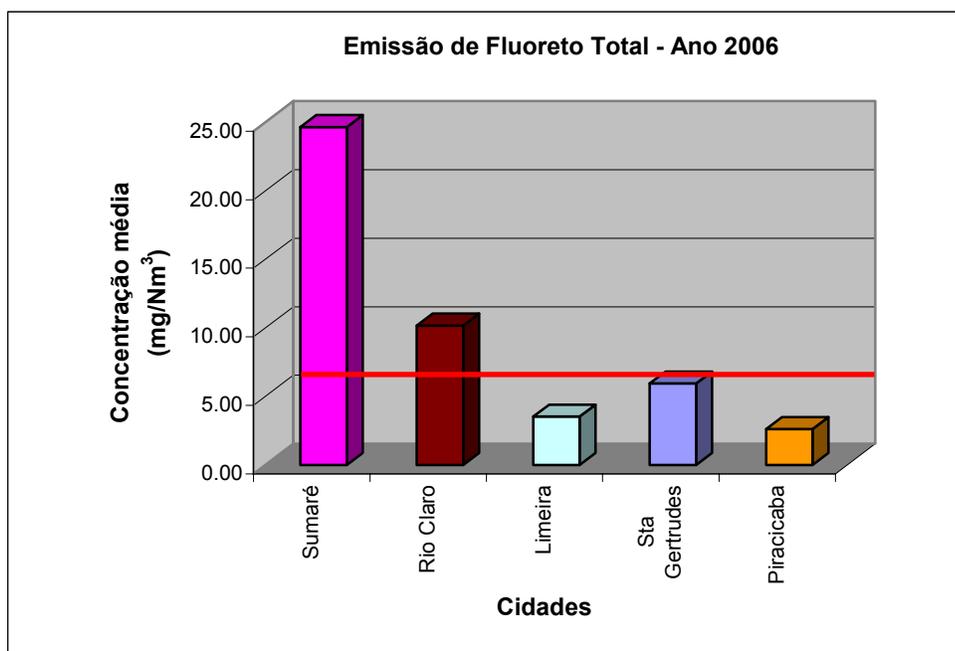


Figura 6.14 – Média da emissão de fluoreto total em cada uma das cidades pertencentes ao Pólo Cerâmico no ano de 2006.

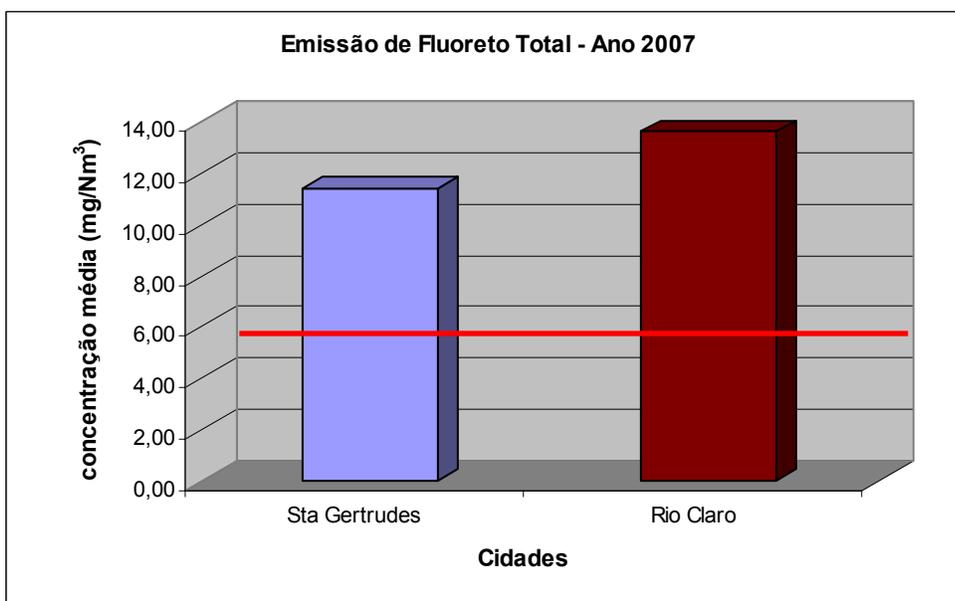


Figura 6.15 - Média da emissão de fluoreto total em cada uma das cidades pertencentes ao Pólo Cerâmico no ano de 2007.

Como podemos verificar pelas figuras acima, no ano de 2004 as indústrias de Rio Claro e Santa Gertrudes foram as que apresentaram uma média de emissão de fluoreto total acima do permitido pela legislação. Já em 2005 foram as cidades de Sumaré, Rio Claro, Santa Gertrudes e Mogi Guaçú, em 2006 as cidades de Sumaré e Rio Claro enquanto que no ano de 2007 as duas cidades monitoradas, Santa Gertrudes e Rio Claro.

Podemos concluir que as empresas monitoradas na cidade de Rio Claro e Sumaré em todo o período de estudo deste trabalho apresentaram uma média de emissão acima do estabelecido pela CETESB, seguida pela cidade de Santa Gertrudes que só não apresentou valores superiores ao permitido no ano de 2006. Por outro lado, as empresas monitoradas na cidade de Limeira, foram as únicas que apresentaram valores de emissão que atendem a legislação para o período de estudo (2004 a 2006).

6.2 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

6.2.1 Calibração do sistema

Os ajustes dos espectros para a obtenção das intensidades fluorescentes são realizados através do programa AXIL (*Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting*), integrante do pacote computacional QXAS (*Quantitative X-ray Analysis System*), desenvolvido pela Universidade de Antuérpia, Bélgica e fornecido pela Agência Internacional de Energia Atômica (*International Atomic Energy Agency - IAEA*).

Para calcular as sensibilidades elementares foram preparadas dez soluções-padrão, sendo cinco para os elementos contidos na série K e cinco para a série L,

contendo elementos conhecidos e em diferentes concentrações, acrescidas do elemento gálio (Ga) usado como padrão interno.

As Tabelas 6.10 e 6.11 apresentam as concentrações dos elementos nas soluções-padrão usadas para a determinação da curva da sensibilidade relativa para as séries K e L, respectivamente.

Tabela 6.10 - Concentração (mg.L^{-1}) dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa para os elementos da série K.

Elemento	Concentração (mg.L^{-1})				
	Padrão 1K	Padrão 2K	Padrão 3K	Padrão 4k	Padrão 5K
Al	120,36	180,55	216,65	232,96	240,73
Ca	6,12	9,18	11,02	14,81	18,36
Ti	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
Cr	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
Fé	6,05	9,07	10,89	14,63	18,15
Ni	6,06	9,09	10,91	14,66	18,18
Zn	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32
Se	5,94	8,91	10,69	14,37	17,82
Sr	6,09	9,14	10,96	14,74	18,27
Mo	6,06	9,09	10,91	14,66	18,18

Tabela 6.11 – Concentração (mg.L^{-1}) dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa para os elementos da série L.

Elemento	Concentração (mg.L^{-1})				
	Padrão 1L	Padrão 2L	Padrão 3L	Padrão 4L	Padrão 5L
Mo	17,15	32,47	46,22	58,65	69,93
Ba	5,77	10,93	15,56	19,75	23,54
Sm	5,72	10,82	15,41	19,55	23,31
Lu	5,72	10,82	15,41	19,55	23,31
Pt	5,55	10,50	14,95	18,96	22,61
Tl	5,72	10,82	15,41	19,55	23,31
Pb	5,77	10,93	15,56	19,75	23,54
Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32

Após a obtenção das intensidades relativas de cada elemento para cada uma das soluções-padrão foram determinados os valores das sensibilidades relativas (adimensional). Em seguida foi feito o ajuste dos pontos experimentais com a finalidade de se obter uma relação entre a sensibilidade relativa e o número atômico, incluindo os elementos não contidos nas soluções-padrão (sensibilidade ajustada). As Figuras 6.16 e 6.17 mostram as curvas experimentais e as ajustadas (equações 6.1 e 6.2) para as séries K e L, respectivamente.

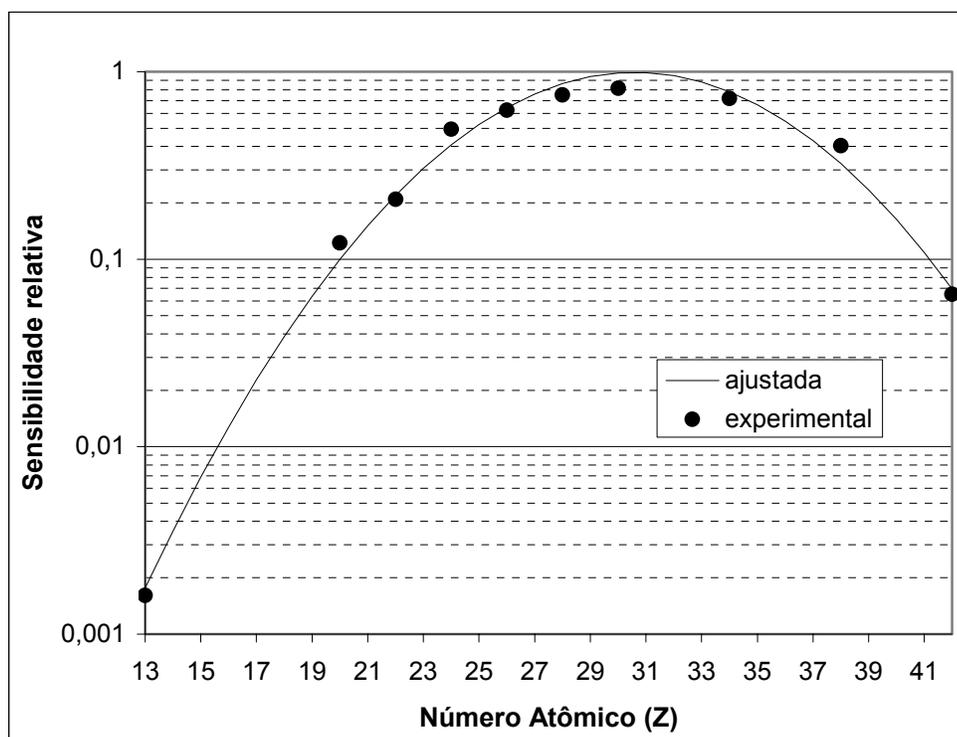


Figura 6.16 - Sensibilidade relativa, experimental e ajustada, em função do número atômico para os elementos contidos na série K por SR-TXRF.

$$S_{Ri} = \exp(-19,14179 + 1,25078.Z - 0,02044.Z^2) \quad (6.1)$$

$$R^2 = 0,99421$$

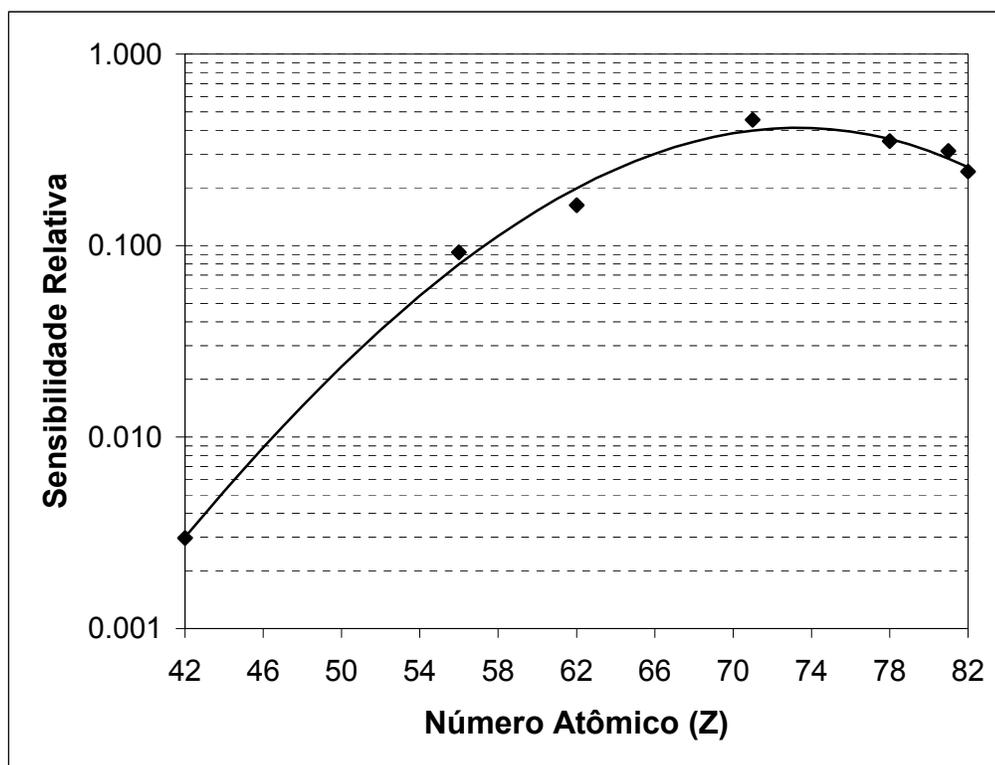


Figura 6.17 - Sensibilidade relativa, experimental e ajustada, em função do número atômico para os elementos contidos na série L por SR-TXRF.

$$S_{Ri} = \exp(-20,54286 + 0,36209.Z - 0,00109.Z^2 - 3,2353.10^{-5} Z^3) \quad (6.2)$$

$$R^2 = 0,99502$$

6.2.2 Limite Mínimo de Detecção

Após o ajuste dos espectros foram obtidas as intensidades do *background*, área abaixo do pico característico de cada elemento, e então empregando a equação 5.1, foram determinados os limites mínimos de detecção do método (LMD) como mostra o gráfico da Figura 6.18.

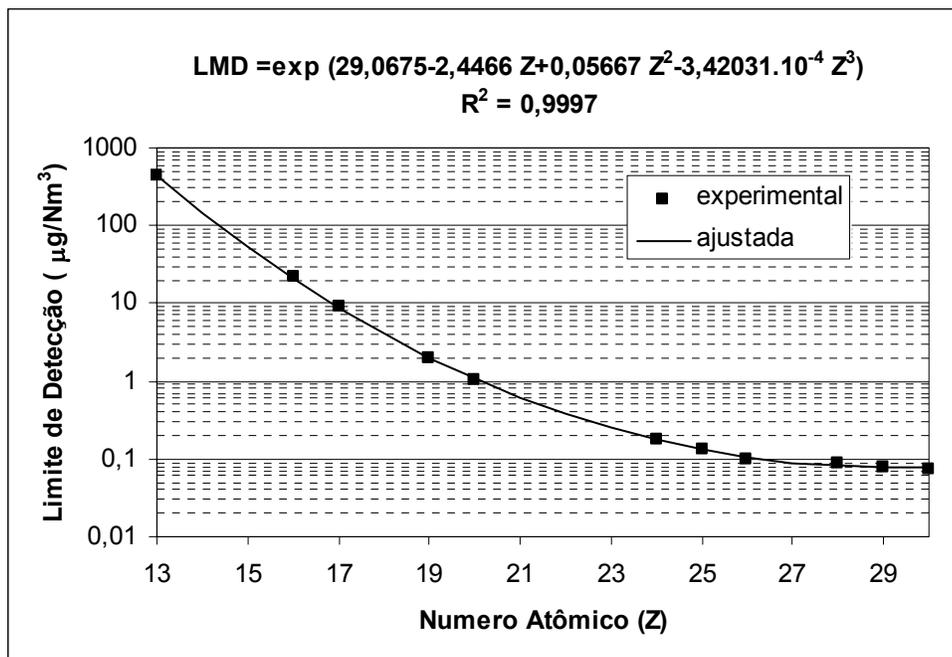


Figura 6.18 - Limite mínimo de detecção em função do número atômico para os elementos da série K, por SR-TXRF.

Como podemos verificar pela Figura 6.18 os limites de detecção variaram de 440 µg/Nm³ para o elemento Alumínio a 0,077 µg/Nm³ para o Zinco. Desta forma os valores do limite de detecção estão muito abaixo dos valores estabelecidos pela legislação.

6.2.3 Validação da Metodologia

Com a finalidade de validar a metodologia usada para a análise foram analisadas algumas amostras de referência e os resultados obtidos comparados com os valores certificados.

A Tabela 6.12 apresenta os valores certificados, os valores medidos e o intervalo de confiança ao nível de 5% para uma amostra de referência distribuída pela Aldrich denominado *Drinking Water Pollutants* e que contém elementos considerados como poluentes em água potável,

Tabela 6.12 – Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência *Drinking Water Pollutants* (Aldrich).

Elemento	Valor Medido (mg.L⁻¹)	Valor Certificado (mg.L⁻¹)
Cr	9,21 ± 0,18	9,09 ± 0,45
As	8,46 ± 0,17	9,09 ± 0,45
Se	4,26 ± 0,07	4,54 ± 0,23
Cd	4,74 ± 0,64	4,54 ± 0,23
Ba	83,23 ± 0,76	90,91 ± 4,55
Pb	9,77 ± 1,01	9,09 ± 0,45

Os valores medidos apresentaram desvios padrões relativos inferiores a 9% para a maioria dos elementos, confirmando um bom ajuste da curva de calibração.

Outro material de referência analisado foi o fornecido pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST) que contém elementos-traço em água natural (*Trace Elements in Natural Water* – SRM 1640). Os valores medidos por SR-TXRF com o intervalo de confiança calculado ao nível de significância de 5% foram comparados aos valores certificados e são apresentados na Tabela 6.13.

Tabela 6.13 – Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência *Trace Elements in Natural Water* (NIST/SRM 1640).

Elemento	Valor Medido ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Valor Certificado ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
Ca*	6,34 \pm 0,03*	6,40 \pm 0,08*
K	825,24 \pm 7,18	903,64 \pm 24,00
V	11,78 \pm 2,07	11,81 \pm 0,33
Cr	36,17 \pm 0,85	35,09 \pm 0,91
Mn	99,66 \pm 5,63	110,45 \pm 1,00
Co	15,67 \pm 0,74	18,44 \pm 0,28
Ni	18,89 \pm 1,5	24,91 \pm 0,73
Cu	68,93 \pm 1,68	77,45 \pm 1,09
Zn	49,85 \pm 0,96	48,36 \pm 0,91
Rb	21,11 \pm 0,88	19,96 \pm 0,20
Sr	102,72 \pm 5,51	112,91 \pm 0,64

*em mg.kg^{-1}

6.2.4 Resultados da análise por SR-TXRF

Para a análise por SR-TXRF foram utilizadas amostras aleatórias das amostragens realizadas em 2005 e 2006. Depois de obtida a curva da sensibilidade relativa as concentrações dos elementos presentes nas amostras foram determinadas e os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 6.14 e 6.15.

Tabela 6.14 – Concentrações (mg/Nm³) de Al, S, Cl, K, Ca e Fe determinadas por SR-TXRF.

Empresa	Al	S	Cl	K	Ca	Fe
H	85±14	106±9	18±1	8±2	18±2	13±1
T	453±55	178±14	52±29	19±5	26±2	77±15
Q	360±28	85±3	72±1	15±8	26±4	10±4
D	316±4	95±1	14±2	11±4	17±2	6±2
D	216±20	121±7	10±1	4±1	16±6	13±6
K	316±21	139±34	20±4	12±5	17±2	11±6
K	205±33	139±15	14±8	12±5	24±5	5±1
M	384±7	231±30	21±1	9±1	16±1	43±3
G	703±25	617±3	90±6	15±8	24±5	212±8
F	759±13	201±11	77±18	13±1	85±4	55±8

Tabela 6.15 – Concentrações (mg/Nm³) de Cr, Mn, Ni, Cu, Zn e Pb determinadas por SR-TXRF.

Empresa	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb
H	3,44±0,52	0,74±0,09	3,27±1,13	0,23±0,01	0,62±0,12	0,05±0,02
T	18,34±4,25	0,59±0,05	7,93±0,02	0,56±0,22	2,27±0,12	0,10±0,04
Q	2,10±0,47	0,24±0,02	1,89±0,51	0,70±0,03	2,92±0,53	0,16±0,05
D	1,11±0,34	0,08±0,01	0,75±0,38	0,11±0,01	0,44±0,05	0,03±0,01
D	2,29±0,28	0,15±0,03	1,24±0,22	0,17±0,04	0,83±0,08	0,09±0,01
K	2,12±0,60	0,37±0,08	2,17±0,39	0,24±0,03	1,39±0,09	0,13±0,03
K	1,10±0,07	0,56±0,10	1,57±0,71	0,17±0,03	1,61±0,07	0,16±0,01
M	10,44±0,48	0,35±0,03	4,69±0,20	0,43±0,12	0,89±0,05	0,18±0,05
G	36,76±1,09	3,45±0,71	19,40±2,97	0,41±0,05	3,90±0,61	0,47±0,04
F	23,26±2,08	2,70±0,21	16,02±1,08	0,94±0,12	2,45±0,61	1,42±0,08

A Figura 6.19 mostra a variação da concentração de Pb nas diversas empresas amostradas. De acordo com a resolução CONAMA 264/99 que estabelece os limites máximos de emissão (LME) para metais pesados para queima de resíduos em fornos de co-processamento, o valor máximo permitido para este elemento é de 0,35 mg/Nm³.

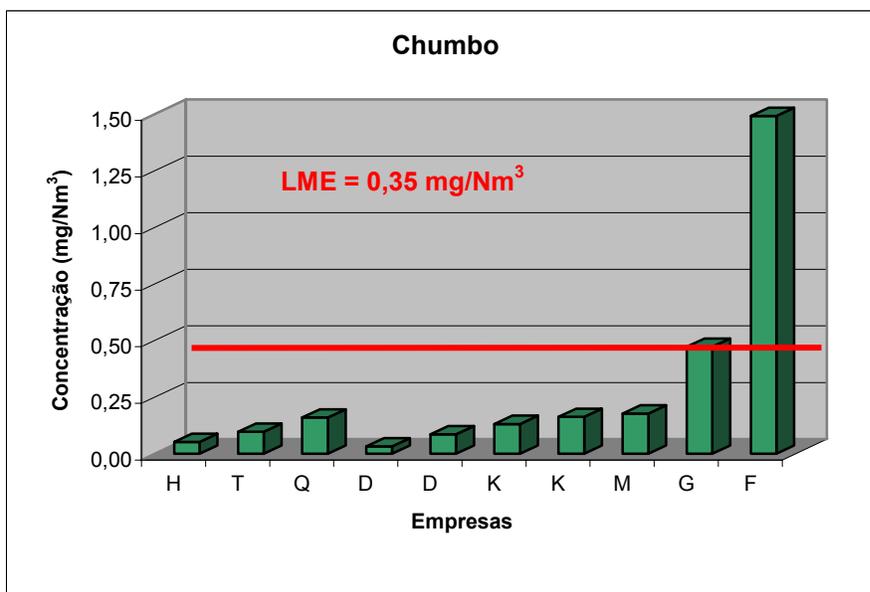


Figura 6.19 – Concentrações de Chumbo determinadas por SR-TXRF nas indústrias cerâmicas amostradas em 2005 e 2006.

O limite máximo de emissão permitido pela resolução CONAMA 264/99 não foi atendido para duas indústrias cerâmicas (G e F).

Ainda segundo a mesma resolução a somatória das concentrações dos elementos (As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn+Te+Zn) não deve exceder o valor de 7,0 mg/Nm³, como limite máximo de emissão. A Figura 6.20 mostra a somatória dos elementos que foram determinados por SR-TXRF (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn e Pb) comparados com o valor da somatória estabelecida pela resolução CONAMA 264/99.

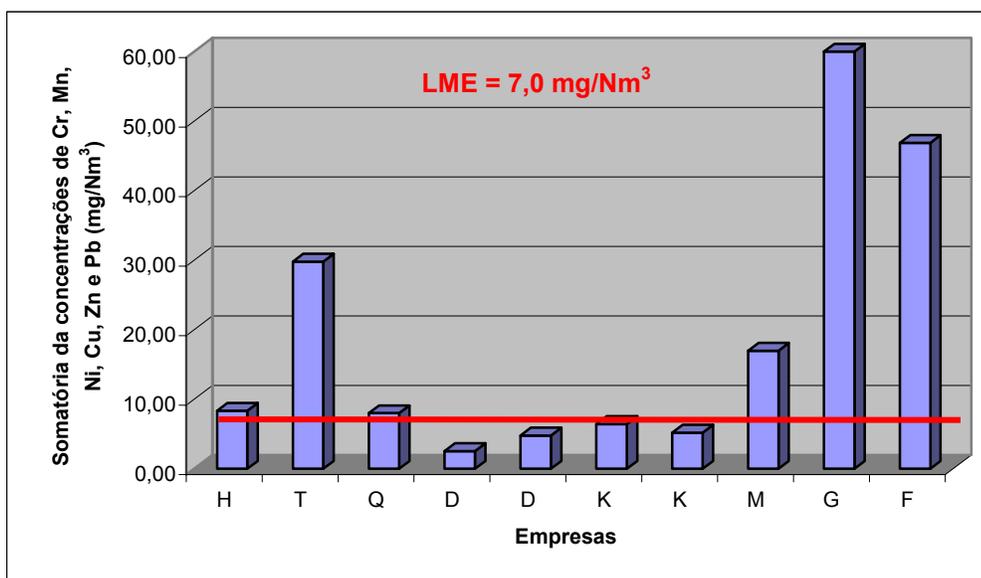


Figura 6.20 – Somatória das concentrações de Cr, Mn, Ni, Cu, Zn e Pb, comparados com o valor da somatória estabelecida pela legislação CONAMA 264/99.

Pela Figura 6.20 podemos observar que das dez (10) indústrias avaliadas, (06) delas apresentam valores da somatória acima do valor estabelecido pela legislação CONAMA, indicando que a grande maioria das empresas cerâmicas lançam na atmosfera juntamente com o fluoreto, vários metais em valores superiores aos encontradas em empresas de co-processamento, que utilizam resíduos na queima e fabricação de cimento.

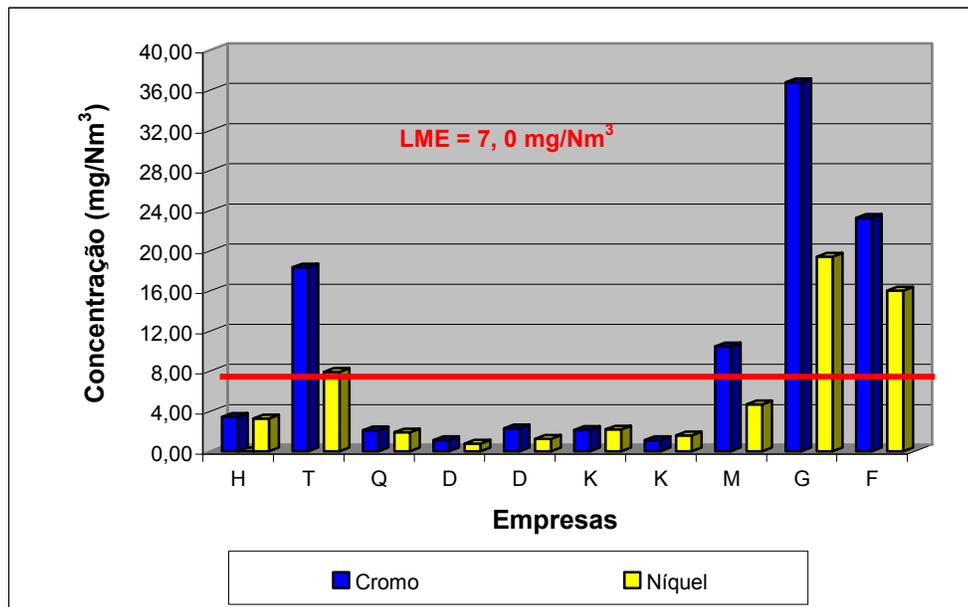


Figura 6.21 – Concentrações de Cromo e Níquel determinadas por SR-TXRF nas indústrias cerâmicas amostradas em 2005 e 2006.

Elementos como Cromo e Níquel assim como o Chumbo são encontrados em valores superiores ao da legislação (Conama 264/99) como pode ser observado pela Figura 6.21. As concentrações de Cromo para as empresas T, M, G e F são muito superiores aos valores máximos de emissão. Comportamento semelhante foi observado para o Chumbo nestas mesmas empresas, exceto a M.

7. CONCLUSÃO

O crescimento industrial do setor cerâmico em Santa Gertrudes trouxe grande desenvolvimento econômico para a região, grande parte da agricultura foi transformada em área industrial, porém nem todos os aspectos foram positivos, pois com a industrialização surgiram vários problemas ambientais.

A partir das coletas realizadas e através dos dados obtidos, verificamos o total desrespeito pelas normas ambientais que ocorre na região do pólo em relação à emissão dos gases na atmosfera.

Foram realizadas trinta e nove determinações de fluoreto total nas indústrias cerâmicas do pólo cerâmico no período de 2004 a 2007. Pelos resultados obtidos foi verificado que em 2004, 57% das indústrias emitiram teores de fluoreto total acima do limite máximo de emissão ($5,0 \text{ mg/Nm}^3$), em 2005 a porcentagem foi de 60%, em 2006, este percentual subiu para 62% e, em 2007 a porcentagem foi de 50%.

Os teores de fluoreto total para as diferentes cidades monitoradas indicaram que as cidades de Sumaré e Rio Claro foram as que apresentaram concentrações

acima do limite máximo de emissão para todo o período de estudo, seguidas pela cidade de Santa Gertrudes.

Verificamos ainda que a grande maioria das indústrias não implantaram nenhum sistema de prevenção, devido principalmente aos altos custos de implantação, como é o caso dos filtros de cal, comprovadamente eficazes quando bem instalados e operados.

Um dos principais alarmantes encontrado neste trabalho foi verificar que vários elementos tóxicos como Cromo, Níquel e Chumbo são emitidos pelas fontes estacionárias de várias empresas monitoradas.

Foi verificado que 60% das indústrias avaliadas apresentaram valores da somatória das concentrações de Cr, Mn, Cu, Zn e Pb acima do valor estabelecido pela legislação CONAMA, indicando que a grande maioria das empresas cerâmicas lançam na atmosfera juntamente com o fluoreto, vários metais em valores superiores aos encontradas em empresas de co-processamento, que utilizam resíduos na queima e fabricação de cimento.

As concentrações de Cr, Ni e Pb foram superiores aos permitidos para empresas cimenteiras (setor este potencialmente mais poluente que o cerâmico). Desta forma a problemática ambiental na região de Santa Gertrudes não está ligada apenas ao elemento Flúor, mas também pode estar relacionada à presença destes elementos de alta toxicidade.

Existem várias alternativas e soluções para a prevenção ou a minimização dos problemas ambientais do pólo cerâmico. Nos próximos anos com a contribuição dos órgãos ambientais e com a descoberta de novas tecnologias preventivas mais acessíveis será possível a diminuição das taxas de emissão de compostos poluidores para a atmosfera.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, D. F.; SOLBERG, R. A. Histological responses of some plant leaves to hydrogen fluoride & sulfur dioxide. **American Journal of Botany**, v. 43, p. 755 - 760, 1956.

AIGINGER, H. Historical development and principles of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF). **Spectrochimica Acta**, v. 46B, p. 1313 - 1321, 1991.

AIGINGER, H.; WOBRAUSCHECK, P. Total reflectance X-ray spectrometry. **Advances in X-Ray Analysis**, v.28, p.281-297, 1985.

ALMEIDA, M.; FRADE, P; CORREIA, A. M. S. Redução do teor de flúor nos efluentes gasosos da indústria cerâmica. **Keramica**, n. 246, p. 14-23, 2001.

AMUNDSON, R. G.; WEINSTEIN, L. H.; VAN LEUKEN, P.; COLAVITO, L. J. Joint action of HF and NO₂ on growth, fluorine accumulation, and leaf resistance in macros sweet corn. **Environmental and Experimental Botany**. v. 22, n. 1, p. 49 - 55, 1982.

- APHA; AWWA; WPCF. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** American Public Health Association, 19 ed, Washington D.C./USA, 1995. não está citado no texto
- ARNDT, U.; FLORES, F. E. V.; WEINSTEIN, L. H. **Efeito do F sobre as plantas: diagnose de danos na vegetação do Brasil,** Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 155p., 1995.
- ASSOCIAÇÃO AGROINDUSTRIAL DE CASCALHO. **Contaminação de F nas lavouras do Bairro do Cascalho, Cordeirópolis (Relatório Técnico).** 54 p., 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERAMICA. **Explicações técnicas.** Disponível em: <http://www.abceran.org.br/asp/abc_21,asp>, Acesso em: 20 ago 2006,
- AZEVEDO, C. M. A.; DINIZ, K. M.; PRADELLA, D. Z. A. **Contaminação da vegetação por fluoretos em Cordeirópolis, SP,** São Paulo: CETESB, 12 p., 1993.
- BARROSO, G. H. M.; FERREIRA, E. C. **Poluição Atmosférica na Indústria Metalúrgica. Associação Brasileira de Metais – ABM,** São Paulo, p. 7 - 27; 161 - 229, 1986.
- BERNASCONI, G.; TAJANI, A. QXAS – **Quantitative X-ray analysis system.** IAEA, Seibersdorf, 1995 – 1996.
- BOMAN, J.; LARSSON, C.; OLSSON, M.; RAITIO, H. Trace elements analysis of acots pine and norway spruce by energy disperse X-ray fluorescence spectrometry, **X-ray Spectrometry,** v. 25, p. 89 – 94, 1996.

BRAILE, P. M.; CAVALVANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**, CETESB, p. 764, 1993.

BRASIL. Portaria normativa nº 348 de 14 de março de 1990. **Estabelece os padrões nacionais de qualidade do ar**, 1990.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA nº 003/1990 - **Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR**. Data da legislação: 28/06/1990. Diário Oficial da União (DOU). Brasília , 22 de agosto de 1990.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA nº 264/1999 – **Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos**. Data da legislação: 26/08/1999. Diário Oficial da União (DOU). Brasília, 20 de março de 2000.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA nº 382/2006 - Estabelece limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. Data da legislação: 26/12/2006. Diário Oficial da União (DOU). Brasília, 02 de janeiro de 2007.

BREWER, R. F.; GUILLEMET, F. B.; SHUTHERLAND, F. H. The effects of atmospheric fluoride on gladiolus growth, flowering and corn production. **Proceedings of American Society for Horticultural Science**, v. 88, p. 634 -644, 1965.

CARNEIRO, A. E. V.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Caracterização dos sedimentos depositados nas planícies de inundação do rio Solimões / Amazonas, utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia. In: **XI ENFIR/IV ENAN Joint Nuclear Conferences - IV Meeting on Nuclear Applications**, p.340-345, 1997.

CETESB. **Análise de gases de combustão através do aparelho de Orsat (L9.210)**, São Paulo: CETESB, 5 p., 1990.

_____. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação de pontos de amostragem (L9.221)**, São Paulo: CETESB, 5 p., 1990.

_____. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação de velocidade e vazão dos gases (L9.222)**, São Paulo: CETESB, 4 p., 1992.

_____. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação da massa molecular seca e do excesso de ar do fluxo gasoso (L9.223)**, São Paulo: CETESB, 5 p., 1992.

_____. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação da umidade dos efluentes (L9.224)**, São Paulo: CETESB, 13 p., 1993.

_____. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias determinação de fluoretos pelo método de eletrodo de íon específico: método de ensaio (L9.213)**, São Paulo: CETESB, 15 p., 1995.

_____. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação de material particulado (L9.225)**, São Paulo: CETESB, 25 p., 1995.

_____. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias – Acompanhamento de amostragem (L9.240)**, São Paulo: CETESB, 3 p., 1995.

_____. **Relatório da qualidade do ar no Estado de São Paulo – 2005**, São Paulo: CETESB, 117 p., 2006.

_____. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias: calibração dos equipamentos utilizados na amostragem de efluentes – método de ensaio (E16.030)**, São Paulo: CETESB, 22p., 1995.

COMPTON, O. C.; REMMERT, L. F. Effect of air-borne fluorine on injury and fluorine content of gladiolus leaves. **Proceedings of American Society for Horticultural Science**, v. 75, p. 663 - 675, 1960.

DAVIS, M. L.; CORNWELL, D. A. **Introduction to Environmental Engineering**, 2^a ed, New York: Mc Graw-Hill, 822 p., 1991.

DERÍSIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**, Signus Editora, São Paulo, 2^a. edição, p. 99.-128, 2000.

DOS ANJOS, M. J.; LOPES, R. T.; JESUS, E. F.; SIMABUCO, S. M.; CESAREO, R. Quantitative determination of metal in radish using X-ray fluorescence spectrometry, **X-Ray Spectrometry**, v. 31, p. 120 – 123, 2002.

DUCHIADE, M. P. Poluição do ar e doenças respiratórias: uma revisão. **Cadernos de Saúde Pública**. v. 8, n. 3, p. 311 - 330, 1992.

FIALHO, R. C. **Acumulação foliar de fluoretos e seu significado ecológico em espécies arbóreas da Mata Atlântica, Cubatão, SP**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 100 p., 1997.

FIGUEIREDO, J. G. **Avaliação de gramíneas tropicais como bioindicadoras da presença do F**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, 89 p., 1994.

HOPKE, P. K. **Receptor modeling for air quality management**, Elsevier, Amsterdam, p. 329, 1991.

JENKINS, R.; DE VRIES, J. L. **Practical X-ray spectrometry**, 2^a edition, Spriger-Verlag, New York, 1970.

JENKINS, R. **Chemical analysis X-ray spectrometry**. Wiley Interscience Publication, Toronto, v. 99, 1988.

JENKINS, R.; GOULD, R. W.; GEDCKE, D. Applications of X-ray Spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 35, n. 1-2, p. 129 – 150, 2000.

KLOCKENKÄMPER, R.; KNOTH, J.; PRANGE, A.; SCHWENKE, H. Total reflection x-ray fluorescence spectroscopy. **Analytical Chemistry**, 64, p.1115 – 1123, 1992.

KOOPMANN, C.; PRANGE, A. Multielement determination in sediments from the German Wadden Sea – investigations on sample preparation techniques. **Spectrochimica Acta**, v. 46B, p. 1395 - 1402, 1991.

KREGSAMER, P. Fundamentals of total reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta**, v. 46B, n. 10, p. 1333 – 1340, 1991.

LADISICH, W.; RIEDER, R.; WOBRAUSCHEK, P. Quantitative total reflection X-ray fluorescence analysis with monoenergetic excitation. **X-Ray Spectrometry**, v. 23, p. 173-177, 1994.

LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Campinas. Disponível em: <<http://www.lnls.br>> Acesso em: 2.dez. 2006.

LOPES, M. R.; MACHADO, S. P.; SOUZA, J. B. **Revisão da metodologia de monitoramento ativo de fluoreto com o bioindicador Cordyline terminalis**, São Paulo: CETESB, dez 1998, 42p, (Relatório Técnico).

MACINTYRE, A. J. **Ventilação Industrial e Controle da Poluição**, LTC Editora S.A. Rio de Janeiro, p. 5-25, 1990.

MATSUMOTO, E. **Estudo da contaminação ambiental atmosférica e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (ED-XRF) e reflexão total (TXRF)**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 148 p., 2001.

MCNULTY, I. B.; NEWMAN, D. W. Mechanisms of fluoride induced chlorosis. **Plant Physiology**, v.36, p.385-388, 1961.

MOREIRA, S.; VIEIRA, C. B.; CORAUCCI FILHO, B.; STEFANUTTI, R.; JESUS, E. F. O. Study of the metals absorption in culture corn irrigated with domestic sewage by SR – TXRF. **Instrumentation Science and Technology**, v. 33, n. 1, p. 73 - 85, 2005.

MOREIRA, S.; FICARIS, M.; VIVES, A. E. S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; ZUCCHI, O. L. A. D.; BARROSO, R. C.; DE JESUS, E. F. O. Heavy Metals in Groundwater using Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Analysis. **Instrumentation Science and Technology**, v. 34, p. 567 - 585, 2006.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**, Piracicaba: ESALQ-CENA/USP, 33 p., Apostila, 1999.

OGA, S. **Fundamentos de toxicologia**. Ed. Atheneu, São Paulo, 474 p., 1996.

PARREIRA, P. S. **Implantação da técnica de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF) para determinação de tório e urânio em amostras de interesse agrícola e ambiental**. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura)

Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba – SP, 111 p., 2000.

PÉREZ, C. A.; RADTKE, M.; SÁNCHEZ, H. J.; TOLENTINO, H.; NEUENSWANDER, R.; BARG, W.; RUBIO, M.; BUENO, M. I. S.; RAIMUNDO, I. M.; ROHWEDDER, J. R. Synchrotron radiation X-Ray fluorescence at the LNLS: beamline instrumentation and experiments. **X-ray Spectrometry**, v. 28, n 5, p. 320 - 326, 1999.

PERRÄNIEMI, S.; AHLGRÉN, M. Optimized arsenic selenium and mercury determinations in solutions by energy dispersive X-ray fluorescence after preconcentration onto zirconium loaded activated charcoal. **Analytica Chimica Acta**, v. 302, p. 89 – 95, 1995.

PRANGE, A. Total reflection X-ray spectrometry: method and applications **Spectrochimica Acta**, 44B, p. 437 – 451, 1989.

POLI, M. C. **Avaliação de Fluoretos na Região de Santa Gertrudes**, São Paulo: CETESB, 42 p. (Relatório Técnico), 2002.

SALGADO, P. E. T. Toxicologia dos metais. In: _____ Oga, S. **Fundamentos de toxicologia**, São Paulo, cap. 3.2, p. 154 - 172, 1996a.

SALGADO, P. E. T. Metais em alimentos. In: _____ Oga, S. **Fundamentos de toxicologia**, São Paulo, cap. 5.2, p. 443 - 460, 1996b.

SALVADOR, M. J.; MOREIRA, S.; DIAS, A. A.; ZUCCHI, O. L. A. D. Determination of trace elements in *Alternanthera brasiliana* and *Pfaffia glabrata* by synchrotron radiation total reflection (SR-TXRF): Application in environmental pollution control. **Instrumentation Science and Technology**, v.32, n.3, p.321-333, 2004.

- SCHMITT, M.; HOFFMANN, P.; LIESER, K. H. Perspex as sample carrier in TXRF. **Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 328, p. 593-594, 1987.
- SEMA. **Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Paraná. Resolução nº 54/06**. Define critérios para o Controle da Qualidade do Ar. 69 p., 22 de dezembro de 2006.
- SILVA, M. E. M. C. **Tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados através do método de flotação de precipitados**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 302p., 1991.
- 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/CNEN, Universidade de São Paulo, São Paulo, 153 p, 1993.
- SIMABUCO, S. M. e NASCIMENTO FILHO, V. F. Study on Vinarse Dynamics in Soil Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence with Radioisotope Excitation. **Scientia Agrícola**, v. 51, n 2, p. 207-215, 1994a.
- 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**, v. 51, n 2, p. 197 - 206, 1994b.
- SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. - Monitoramento de metais à nível de traços em águas naturais da região de Campinas por fluorescência de raios X com dispersão de energia e excitação radioisotópica. In: **Anais do III Encontro Nacional de Aplicações Nucleares (III ENAN)**, Águas de Lindóia (SP), p. 298 - 304, 1995.

- SIMABUCO, S. M.; MATSUMOTO, E.; V. F. NASCIMENTO FILHO. Pré-concentração de metais pesados em águas naturais por fluorescência de raios X com excitação por radiação síncrotron. In: **IX Reunião Anual de Usuários** (IX RAU), Campinas, SP, p. 124, 1999.
- SIMABUCO, S. M.; MATSUMOTO, E. Synchrotron radiation total reflection for rainwater analysis. **Spectrochimica Acta B**, v. 55, n. 7, p 1173-1179, 2000.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**, 5ª edição, Editora Bookman, São Paulo, 2002.
- TOREM, M. L.; CUNHA, F. O.; CASQUEIRA, R. G. Remoção de metais tóxicos e pesados por eletroflotação. **Revista Saneamento Ambiental**, nº 85, p. 46 - 51, março/abril, 2002.
- TRESMONDI, A. C. **Qualidade do ar na área de influência do pólo industrial de Paulínia – SP**. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 296 p., 2002.
- TREVORS, J. T.; STRATDON, G. W.; GADD, G. M. Cadmium transport, resistance, and toxicity in bacteria, algae, and fungi. **Canadian Journal of Microbiology**, v 32, n. 6, p. 447 - 464, 1986.
- THURSTON, G. D.; LIOY, P. J. Receptor modeling and aerosol transport. **Atmospheric Environment**, v. 21, n. 3, p. 687 – 698, 1987.
- VIVES, A. E. S.; BRIENZA, S. M. B.; MOREIRA, S.; ZUCCHI, O. L. A. D. - Avaliação da qualidade e controle de poluição de sedimentos de lago através da técnica analítica de fluorescência de raios-X por reflexão total. In: **XIV Reunião Anual de Usuários do LNLs**, Campinas, SP, p. 234, 2004.

WANDER, I. W.; McBRIDE JR, J. J. Chlorosis produced by fluorine on citrus in Florida. **Science**, v. 123, p. 933-934, 1956.

WILLIAMSON, S. J. **Fundamentals of Air Pollution**. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 472 p., 1973.

WOBRAUSCHEK, P.; KREGSAMER, P.; STRELI, C.; AIGINGER, H. Instrumental developments in total reflection X ray fluorescence analysis for K-lines from oxygen to the rare earth elements. **X-Ray Spectrometry**, v. 20, n. 1, p. 23 – 28, 1991.