



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

**ANÉIS DE CRESCIMENTO COMO INDICADORES DE  
CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL: O USO DA TÉCNICA DE  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM  
RADIAÇÃO SÍNCROTRON (SR-TXRF)**

**BRUNA FERNANDA DE FARIA**

**Campinas  
2007**

**ANÉIS DE CRESCIMENTO COMO INDICADORES DE  
CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL: O USO DA TÉCNICA DE  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM  
RADIAÇÃO SÍNCROTRON (SR-TXRF)**

**BRUNA FERNANDA DE FARIA**

Dissertação de Mestrado 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.

**Orientadora: Silvana Moreira  
Co-orientadora: Ana Elisa Sirito de Vives**

**Campinas, SP  
2007**

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

F225a	<p>Faria, Bruna Fernanda</p> <p>Anéis de crescimento como indicadores da contaminação ambiental: o uso da técnica de fluorescência de raios X por reflexão total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) / Bruna Fernanda Faria.-- Campinas, SP: [s.n.], 2007.</p> <p>Orientadores: Silvana Moreira e Ana Elisa Sirito de Vives.</p> <p>Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.</p> <p>1. Fluorescência de raio X. 2. Metais pesados. 3. Árvores – Anéis de crescimento. 4. Baterias. I. Moreira, Silvana. II. Vives, Ana Elisa Sirito de. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. IV. Título.</p>
-------	--

Titulo em Inglês: Tree-rings as indicator of contamination for metals: the use of technique X-ray total reflection fluorescence with synchrotron radiation (SR-TXRF).

Palavras-chave em Inglês: Copaífera landsdorffii, Fluorescence of X rays for total reflection (TXRF), Energy accumulators, Heavy metal.

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Edgard Francisco Oliveira de Jesus e Edson Aparecido Abdul Nour.

Data da defesa: 04/05/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil

# **ANÉIS DE CRESCIMENTO COMO INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL: O USO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM RADIAÇÃO SÍNCROTRON (SR-TXRF)**

**BRUNA FERNANDA DE FARIA**

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**



---

**Profa. Dra. Silvana Moreira**  
**(Presidente-Orientadora)**

**FEC/UNICAMP**



---

**Prof. Dr. Edgar Francisco de Oliveira Jesus**

**COPPE/UFRJ**



---

**Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour**

**FEC/UNICAMP**

Campinas, 04 de maio de 2007.

## DEDICATÓRIA

A minha mãe Angélica e em especial meu pai Antonio Carlos (*in memoriam*), que esteve comigo em parte da batalha, porém partiu e não conseguiu chegar ao fim da luta, ao meu namorado Marcinho e aos meus irmãos Paula, Caio e Renata. Por todo apoio, carinho e atenção que precisei durante esta etapa.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família, Pai (*in memorian*), mãe, irmãos, namorado, avó e todos que de longe me ajudaram e torceram por mim.

Agradeço à minha orientadora Silvana Moreira pela orientação, dedicação e por acreditar no meu potencial.

À professora Ana Elisa Siritto de Vives pela co-orientação.

Ao professor Mário Tomazzelo Filho (ESALQ-USP) e ao Engenheiro Florestal Jean Medeiros pelo auxílio nas amostragens.

Ao colega Edgard Pimentel pelo auxílio na parte estatística.

Aos amigos Ariston da Silva Melo Júnior e Sebastião Avelino Neto pelo auxílio no laboratório.

Aos novos amigos que conquistei durante essa jornada Roney José da Fonseca, José Weber Neto, Martina Barbosa e Daniele Tonon.

Aos técnicos do laboratório Enelton Fagnani e Marco Aurélio Gatamortta pela atenção.

A secretaria de pós-graduação, em especial à Paulerman Maria da Conceição Mendes pela força.

Agradecimentos especiais ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pela oportunidade de desenvolver parte do projeto na linha de Fluorescência de Raios X (D09B-XRF).

## SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	12
LISTA DE TABELAS .....	15
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	18
RESUMO.....	21
ABSTRACT.....	23
1. INTRODUÇÃO .....	25
2. OBJETIVOS.....	29
2.1. OBJETIVO GERAL .....	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	29
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	31
3.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X .....	31
3.1.1. Excitação dos elementos .....	32
3.1.2. Dispersão dos raios X.....	33
3.1.3. Detecção e medida dos raios X.....	33
3.2. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF) .....	34
3.3. ANÁLISE QUANTITATIVA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO	
TOTAL .....	38

3.4. LIMITE DE DETECÇÃO .....	41
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>43</b>
4.1. POLUENTES ATMOSFÉRICOS .....	43
4.2. METAIS PESADOS .....	45
4.3. METAIS PESADOS NA SAÚDE E NO AMBIENTE .....	47
4.3.1. Chumbo (Pb) .....	47
4.3.2. Cádmio (Cd) .....	50
4.3.3. Cobre (Cu) .....	52
4.3.4. Níquel (Ni).....	53
4.3.5. Zinco (Zn) .....	54
4.3.6. Cromo (Cr).....	54
4.3.7. Mercúrio (Hg) .....	55
4.4. BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO .....	56
4.5. INDICADORES AMBIENTAIS .....	59
4.6. VALORES ORIENTADORES.....	66
4.7. MECANISMOS DE ABSORÇÃO DE METAIS PELAS PLANTAS.....	68
4.8. REGIÃO DE ESTUDO.....	70
4.8.1 História .....	70
4.8.2 Dados econômicos.....	71
4.9. ANÉIS DE CRESCIMENTO APLICADOS NO MONITORAMENTO AMBIENTAL .....	72
4.10. CARACTERIZAÇÃO DA ESPÉCIE COPAÍFERA LANGSDORFII L. ....	74
4.11. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X .....	78
4.12. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL .....	81
<b>5. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>85</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE AMOSTRAGEM .....	85
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SÍTIOS DE AMOSTRAGEM.....	87
5.3. MÉTODO DE AMOSTRAGEM .....	88
5.4. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	90
5.5. ANÁLISE QUANTITATIVA POR SR-TXRF.....	91

5.5.1 Linha de luz síncrotron .....	91
5.5.2 Principais características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron .....	92
5.5.3 Arranjo experimental da fluorescência de raios X por Reflexão total com excitação por radiação síncrotron (SR-TXRF).....	93
5.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS .....	94
5.6.1 Análise de Ondaletas .....	94
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>97</b>
6.1. CALIBRAÇÃO DO SISTEMA .....	97
6.1.1. Sensibilidade relativa para a série K.....	97
6.1.2. Sensibilidade relativa para a série L.....	100
6.2. LIMITES DE DETECÇÃO PARA AS AMOSTRAS DE MADEIRA .....	102
6.3. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA .....	104
6.4. CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE MADEIRA, DETERMINADAS POR SR-TXRF .....	108
6.5. AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CR, NI, CU, ZN E PB NOS SÍTIOS DE AMOSTRAGEM .....	117
6.6. COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DETERMINADAS POR SR-TXRF COM OS VALORES ORIENTADORES PARA SOLOS .....	121
6.7. CONTRIBUIÇÃO DE CR, NI, CU, ZN E PB NOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM .....	127
6.8. ANÁLISE ESTATÍSTICA DA FREQUÊNCIA DE METAIS .....	130
6.8.1. Análise de ondaletas para o sítio 1 .....	132
6.8.2. Análise de ondaletas para o sítio 2 .....	134
6.8.3 Análise de ondaletas para o sítio 3 .....	136
<b>7. CONCLUSÃO .....</b>	<b>139</b>
<b>8. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>141</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 3.1</b> Representação dos fundamentos da fluorescência de raios X (a) efeito fotoelétrico; (b) emissão proveniente de transições eletrônicas.....	32
<b>Figura 3.2</b> Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência.....	35
<b>Figura 3.3</b> Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação policromático, incidindo em um material em um ângulo $\phi$ qualquer.....	37
<b>Figura 3.4</b> 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.....	38
<b>Figura 4.1</b> PIB da cidade de Bauru.....	71
<b>Figura 4.2</b> Fotografia da Copaíba.....	76

	<b>Página</b>
<b>Figura 5.1</b>	Mapa da Região Administrativa de Bauru-SP..... 86
<b>Figura 5.2</b>	Imagens do local, Orquidário, Orquídea..... 86
<b>Figura 5.3</b>	Disposição dos Sítios 1, 2, 3 e 4 e da fábrica Ajax na cidade de Bauru, SP..... 87
<b>Figura 5.4</b>	Sonda metálica de 10mm extração de amostra..... 89
<b>Figura 5.5</b>	Coleta de amostra..... 89
<b>Figura 5.6</b>	Amostra pipetada sobre o lucite com sua respectiva identificação..... 91
<b>Figura 5.7</b>	Suporte e amostra alocados para análise por SR-TXRF..... 94
<b>Figura 6.1</b>	Curva da sensibilidade relativa ( $S_{ri}$ ) para a série K utilizando a SR-TXRF..... 99
<b>Figura 6.2</b>	Curva da sensibilidade relativa ( $S_i$ ) para a série L utilizando a SR-TXRF..... 101
<b>Figura 6.3</b>	Limite de detecção em função do número atômico para as amostras de madeira por SR-TXRF..... 104
<b>Figura 6.4</b>	Concentração média de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb no Sítio 1..... 118
<b>Figura 6.5</b>	Concentração média de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb no Sítio 2..... 119
<b>Figura 6.6</b>	Concentração média de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb no Sítio 3..... 120
<b>Figura 6.7</b>	Concentração média de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb no Sítio 4..... 120
<b>Figura 6.8</b>	Concentração média de cromo para os quatro locais de amostragem..... 121
<b>Figura 6.9</b>	Concentração média de níquel para os quatro locais de amostragem..... 123
<b>Figura 6.10</b>	Concentração média de cobre para os quatro locais de amostragem..... 124
<b>Figura 6.11</b>	Concentração média de zinco para os quatro locais de amostragem..... 126

	<b>Página</b>
<b>Figura 6.12</b> Concentração média de chumbo para os quatro locais de amostragem.....	126
<b>Figura 6.13</b> Contribuição percentual de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb no sítio 1.....	127
<b>Figura 6.14</b> Contribuição percentual de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb no sítio 2.....	128
<b>Figura 6.15</b> Contribuição percentual de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb no sítio 3.....	129
<b>Figura 6.16</b> Contribuição percentual de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb no sítio 4.....	130
<b>Figura 6.17</b> Análise de ondaletas (transformação discreta), sítio 1.....	132
<b>Figura 6.18</b> Análise de ondaletas (transformação discreta), sítio 2.....	134
<b>Figura 6.19</b> Análise de ondaletas (transformação discreta), sítio 3.....	136
<b>Figura 6.20</b> Freqüência dos elementos no sítio 1.....	137
<b>Figura 6.21</b> Freqüência dos elementos no sítio 2.....	138
<b>Figura 6.22</b> Freqüência dos elementos no sítio 3.....	138

## LISTA DE TABELAS

	<b>Página</b>
<b>Tabela 4.1</b> Concentrações típicas de Cádmio no ar.....	51
<b>Tabela 4.2</b> Efeitos do cádmio sobre a saúde.....	52
<b>Tabela 4.3</b> Valores orientadores para solo ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) (CETESB, 2005).....	68
<b>Tabela 5.1</b> Coordenadas dos sítios e distância em relação à indústria de baterias Ajax.....	88
<b>Tabela 6.1</b> Concentrações dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa para os elementos da série K.....	98
<b>Tabela 6.2</b> Sensibilidade relativa experimental obtida para os elementos da série K.....	99
<b>Tabela 6.3</b> Concentrações dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa para os elementos da série L.....	100
<b>Tabela 6.4</b> Sensibilidade relativa experimental obtida para os elementos da série L.....	101
<b>Tabela 6.5</b> Limites de detecção para as amostras de madeira determinados por SR-TXRF.....	103

	<b>Página</b>
<b>Tabela 6.6</b> Comparação dos valores medidos e certificados com as respectivas incertezas (intervalo de confiança) da amostra de referência <i>Drinking Water Pollutants</i> (Aldrich).....	105
<b>Tabela 6.7</b> Comparação dos valores medidos e certificados com as respectivas incertezas (intervalo de confiança) da amostra de referência <i>“Trace Elements in Natural Water”</i> (NIST/SRM 1640).....	106
<b>Tabela 6.8</b> Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência <i>“San Joaquim Soil”</i> (NIST/SRM 2709).....	107
<b>Tabela 6.9</b> Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência <i>“Soil 7”</i> (IAEA- SOIL-7).....	107
<b>Tabela 6.10</b> Massa seca das amostras de madeira (mg) analisadas para os 4 sítios amostrados.....	108
<b>Tabela 6.11</b> Concentração de Chumbo nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.....	109
<b>Tabela 6.12</b> Concentração do Cromo nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.....	109
<b>Tabela 6.13</b> Concentração do Silício nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.....	110
<b>Tabela 6.14</b> Concentração do Enxofre nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.....	110
<b>Tabela 6.15</b> Concentração do Cloro nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.....	111
<b>Tabela 6.16</b> Concentração do Potássio nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.....	112
<b>Tabela 6.17</b> Concentração do Cálcio nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.....	112
<b>Tabela 6.18</b> Concentração do Titânio nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.....	113

	<b>Página</b>
<b>Tabela 6.19</b> Concentração do Ferro nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.....	113
<b>Tabela 6.20</b> Concentração do Cobalto nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.....	114
<b>Tabela 6.21</b> Concentração do Níquel nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.....	115
<b>Tabela 6.22</b> Concentração do Cobre nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.....	115
<b>Tabela 6.23</b> Concentração do Zinco nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.....	116
<b>Tabela 6.24</b> Concentração do Arsênio nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.....	116
<b>Tabela 6.25</b> Concentração do Estrôncio nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.....	117

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ED-RXF	Fluorescência de Raios X com Dispersão de Energia ( <i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i> )
XRF	Fluorescência de Raios X ( <i>X-Ray Fluorescence</i> )
D-XRF	Fluorescência de Raios X com Dispersão por Comprimento de Onda ( <i>Wavelength X-Ray Fluorescence</i> )
TXRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total ( <i>Total Reflection X-Ray Fluorescence</i> )
SR-TXRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron ( <i>Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence</i> )
REFA	Análise por Fluorescência de Raios X com Excitação Radioisotópica ( <i>Radioactive Excitation Fluorescence Analysis</i> )
TEFA	Análise por Fluorescência de Raios X com Excitação por Tubos de Raios X ( <i>Tube Excitation Fluorescence Analysis</i> )
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Nal(Tl)	Detector de Iodeto de sódio ativado com Tálcio
Si(Li)	Detector de Silício dopado com Lítio
Ge(Li)	Detector de Germânio dopado com Lítio
LMD	Limite de Detecção
cps	Contagem por segundo

MP	Material Particulado
SO <sub>2</sub>	Dióxido de Enxofre
CO	Monóxido de Carbono
O <sub>3</sub>	Ozônio
HC	Hidrocarbonetos
NO <sub>x</sub>	Óxidos de Nitrogênio
OMS	Organização Mundial da Saúde
PbO	Óxido de chumbo
PbSO <sub>4</sub>	Sulfato de Chumbo
HF	Gás Fluorídrico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
VMP	Valor máximo permitido
JBMB	Jardim Botânico Municipal de Bauru
ESALQ	Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz
IDH	Índice de Desenvolvimento Humano
INCA	Instituto Nacional do Câncer
SEADE	Fundação Sistema Estadual Análise de Dados
PIB	Produto Interno Bruto
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
VOCs	Compostos orgânicos voláteis
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos ( <i>United States Environmental Protection Agency</i> )
EPA	Agência de Proteção Ambiental ( <i>Environmental Protection Agency</i> )
Pb	Elemento químico Chumbo
Cr	Elemento químico Cromo
Al	Elemento químico Alumínio
Ge	Elemento químico Germânio
Ga	Elemento químico Gálio
Y	Elemento químico Ítrio
Co	Elemento químico Cobalto

Be	Elemento químico Berílio
Zn	Elemento químico Zinco
Cd	Elemento químico Cádmio
Cu	Elemento químico Cobre
Hg	Elemento químico Mercúrio
Ni	Elemento químico Níquel
Mn	Elemento químico Manganês
Na	Elemento químico Sódio
K	Elemento químico Potássio
V	Elemento químico Vanádio
Ca	Elemento químico Cálcio
As	Elemento químico Arsênico
Mg	Elemento químico Magnésio

## RESUMO

FARIA, Bruna Fernanda de. **Anéis de crescimento como indicadores de contaminação ambiental: o uso da técnica de fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF)**. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - UNICAMP, 2007, 155p. Dissertação (Mestrado).

O crescimento populacional acompanhado de um aumento dos parques industriais trouxe alguns problemas a serem enfrentados por toda a sociedade, como a emissão de poluentes. As árvores registram em seu lenho reações às variáveis ambientais podendo assimilar e armazenar contaminantes de ação antropogênica. Para identificar e quantificar tais elementos pode-se realizar um estudo dos anéis de crescimento anuais. O presente trabalho teve como objetivo principal a determinação de contaminantes em uma seqüência de anéis de crescimento, previamente datados de árvores da espécie *Copaifera langsdorfii* (Copaíba), utilizando a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) para a quantificação dos elementos presentes. O estudo foi realizado em uma área pertencente ao Jardim Botânico Municipal de Bauru, SP, local de provável contaminação por metais pesados devido à presença de indústrias de acumuladores de energia que utilizam chumbo em seu processo. A amostragem foi realizada em diferentes pontos (quatro sítios) ao redor da

indústria com a finalidade de se verificar a dispersão dos poluentes. As concentrações de alguns elementos foram comparadas com os valores de referência e de alerta para solos estabelecidos pela CETESB, visto não haver legislação para amostras de madeira. Desta forma, foi verificado que para o chumbo, o valor de referência ( $17 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) chegou a ser ultrapassado nos 3 sítios mais próximos da fábrica de baterias Ajax. No caso do Cr, o sítio mais próximo da indústria (220 m) a concentração média deste elemento ficou acima do valor de alerta ( $75 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) em praticamente todas as amostras e o mesmo ocorreu para o segundo sítio localizado a 500 m da indústria. Para o outro local de amostragem, localizado a 1400 m da indústria, a concentração média do Cr ultrapassou até mesmo o valor de intervenção residencial ( $300 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). Para o Ni o valor de alerta também foi atingido para alguns períodos para o local mais próximo da indústria, mas a tendência foi de uma diminuição da concentração média com o aumento da distância em relação à indústria. O Cu apresentou comportamento similar ao Ni. A concentração média de Cu foi superior ao valor de alerta ( $60 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) para os locais mais próximos da fábrica de baterias, chegando até a atingir o valor de intervenção agrícola ( $200 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). Pelos resultados obtidos, foi possível demonstrar que a *Copaífera Langsdorff L* pode ser usada como bioindicadora da contaminação ambiental e ainda que a indústria de baterias foi responsável pela contaminação ambiental local. A técnica de SR-TXRF apresentou limites de detecção na faixa de  $90 \text{ ng.g}^{-1}$  para Cu e  $270 \text{ ng.g}^{-1}$  para Pb, demonstrando sua potencialidade principalmente na análise de amostras de massa reduzida.

**Palavras chave:** *Copaífera langsdorffii*, Fluorescência de Raios X, Reflexão Total, Radiação Síncrotron, Metais pesados, Biomonitorios.

## ABSTRACT

FARIA, Bruna Fernanda de. **Growth tree rings as bioindicator of the environmental contamination: the use of Synchrotron Radiation Total Reflection X-ray Fluorescence (SR-TXRF)**. Campinas, Civil Engineering, Architecture and Urban Design College. State University of Campinas, 2007. 155p. Thesis (Master's Degree).

The continuous population growth associated to an increase of the industrial parks brought some problems for the society, as the emission of pollutants. The tree rings register in its log the reactions to the environmental changes being able to assimilate and to store pollutants of anthropogenic origin. To identify and to quantify such elements an analysis of its annual rings were performed. The present work had as main objective the determination of the contamination in tree rings previously dated of *Copaifera langsdorfii* species using Synchrotron Radiation Total Reflection X-ray Fluorescence technique (SR-TXRF). This study was carried out in an area near to botanical garden of Bauru city (SP) site where occurred a probable contamination by heavy metals due to an energy accumulator plants that use lead in its process. The sampling was accomplished in different locations (four sites) around the industry in order to verify the dispersion of the pollutants. The concentrations of some elements were compared with reference and alert values for soils established by Brazilian legislation CETESB, since there isn't legislation for wood samples. For Pb the reference value ( $17 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) was exceeded for the three sites

closed to the industry. For the site nearest for the industry (220 m) the average concentration for Cr surpassed the alert value ( $75 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) in the majority of the samples and the same fact was observed for the second site located to 500 m from the industry. And even for the site located to 1400 m faraway of the industry the average concentration exceed the residential intervention value ( $300 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). For Ni the alert value was reached for some periods for the site nearest the industry, but was observed a tendency to decrease of the average concentration with the increase of the distance. For Cu the behavior was similar to Ni that is to say the average concentration reached the alert value ( $60 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) for locations near to the industry. By the results was possible show that *Copaífera Langsdorff L* can be used as bioindicator of the environmental contamination and although the accumulator industry was responsible by local contamination. SR-TXRF technique presented detection limits in the range of  $90 \text{ ng.g}^{-1}$  for copper and  $270 \text{ ng.g}^{-1}$  for lead, demonstrating its potentiality mainly for samples with restrictive masses.

**Key words:** *Copaífera langsdorffii*, Total Reflection, X-Ray Fluorescence, Synchrotron Radiation, Heavy metal, Biomonitor.

## 1. INTRODUÇÃO

A intensa utilização dos recursos naturais pelo homem, e a não preocupação com as desastrosas conseqüências, vem provocando o surgimento de áreas contaminadas ou de baixa qualidade ambiental.

Define-se área contaminada como sendo um “local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou, até mesmo, natural” (CETESB, 2006).

Entre os elementos prejudiciais ao ambiente, estão os chamados metais tóxicos, um termo aplicado aos elementos de transição, sendo raramente encontrados na natureza nos seus níveis tóxicos. No entanto, em casos de contaminação estes podem ficar armazenados em solos, plantas, água, sedimento, cabelo, ar e organismos vivo como peixes.

Os indicadores ambientais têm se apresentado como um ótimo aliado na qualificação e quantificação desses poluentes em determinadas regiões. Sendo conhecido como biomonitoramento a técnica de utilizar as respostas de um sistema biológico qualquer a um agente estressor.

As vantagens do uso de espécies bioindicadoras para análises do ambiente estão, entre outras, no baixo custo, na reação dos vegetais frente à presença da mistura dos vários poluentes ao mesmo tempo e associados a características ambientais e também para uma avaliação cumulativa de eventos ocorridos num determinado período de tempo, resgatando um histórico ambiental não passível de detecção ou medição por outros métodos. As informações adquiridas através do monitoramento podem ser empregadas ainda na identificação de poluentes de origem local ou regional e na avaliação de efeitos com alcance local, regional ou global. Além disso, o monitoramento fornece informações importantes que podem ser necessárias na indicação do responsável pelos efeitos provocados (LIMA, 2001).

Como ferramenta do biomonitoramento ambiental, vários autores têm realizado estudos utilizando a análise dos teores de elementos traço em anéis de crescimento anuais das árvores de diversas espécies.

A técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF - *Total Reflection X-Ray Fluorescence*), vem se desenvolvendo de forma bastante expressiva nos últimos anos, com grande aplicação na análise de elementos traços, na faixa de nanogramas ou ppb (partes por bilhão), e também em amostras líquidas.

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

Este trabalho tem como objetivo a utilização da técnica de SR-TXRF na determinação quantitativa de poluentes em amostras de anéis de crescimento de árvores da espécie *Copaífera langsdorfii* L., coletadas nas proximidades da desativada indústria de Acumuladores Ajax, município de Bauru, SP, localizada no km 229 da estrada Jaú-Ipaussu.

A técnica fora escolhida por ser adequada a um grande número de amostras, rapidez na determinação da concentração e por fornecer uma avaliação ambiental detalhada da área de estudo.

## **2. OBJETIVOS**

Os objetivos foram divididos em objetivos gerais e específicos.

### **2.1. Objetivo Geral**

O objetivo geral deste trabalho foi analisar o teor de elementos traço em uma seqüência de anéis de crescimento anuais previamente datados usados como bioindicadores da poluição ambiental, empregando a técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF).

### **2.2 Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos foram:

- a) estabelecer um mapeamento cronológico e espacial da poluição;

b) aplicar a técnica de SR-TXRF na análise de poluentes em anéis de crescimento.

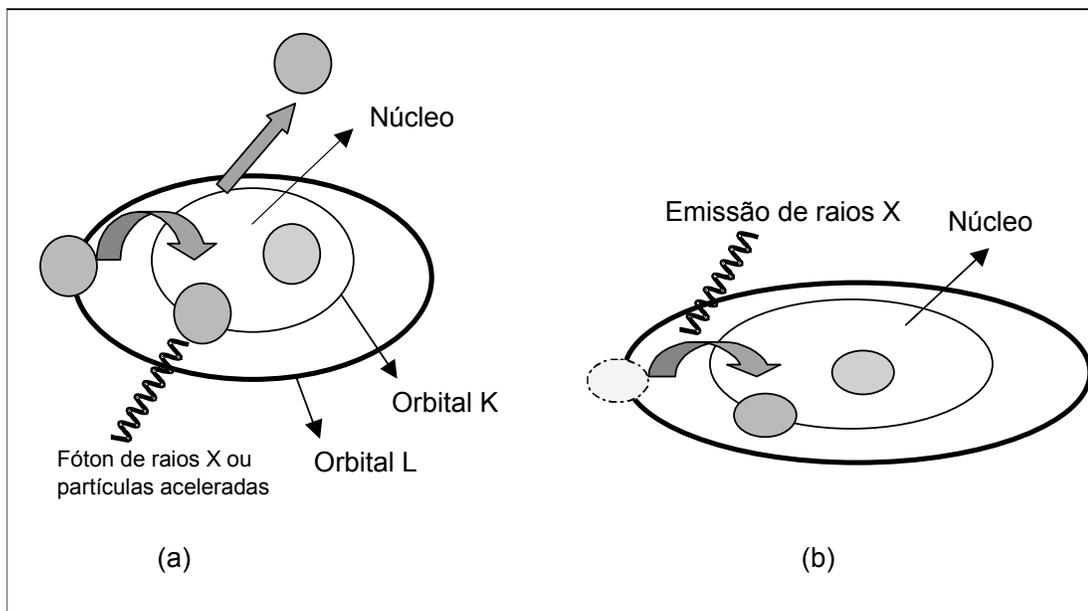
### **3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

#### **3.1. Fluorescência de Raios X**

A fluorescência de raios X é uma técnica de emissão atômica fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um átomo de um elemento presente em uma amostra é excitado este, tende a ejetar os elétrons dos níveis internos (Figura 3.1a), e como consequência disto, os elétrons dos níveis mais afastados, realizam um salto quântico para preencher a vacância (Figura 3.1b).

Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é transmitida na forma de um fóton de raios X, de energia característica, a qual pode ser utilizada para identificação do elemento emissor (LEDERER *et al.*, 1967 apud MORAES, 2004).

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 da radiação emitida pode ser empregada para a identificação do elemento em questão. Por outro lado, como a intensidade da radiação emitida é uma função da concentração do elemento, a técnica também fornece informações quantitativas (SKOOG *et al.*, 2002).



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

De modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra; dispersão dos raios X emitidos pela amostra e; detecção dos raios X emitidos.

### 3.1.1. Excitação dos elementos

Para provocar a emissão dos raios x característicos pelos elementos que constituem a amostra, a excitação pode ser feita de vários modos: (1) por partículas carregadas aceleradas, como elétrons, prótons ou íons; (2) por raios X e gama, partículas alfa e beta, emitidos por radionuclídeos; e (3) por raios X gerados em tubos. Deste modo, as máquinas geradoras de raios X têm sido as mais utilizadas, mas em amostras com altos teores têm-se empregado fontes radioativas. Dependendo da

radiação X ou gama emitida pelo radionuclídeo utilizado, pode-se focar uma faixa ou outra de elementos de interesse.

### **3.1.2. Dispersão dos raios X**

No método de dispersão por comprimento de onda (WD-RXF), os raios X característicos são selecionados por um cristal difrator, de acordo com seus comprimentos de onda, obedecendo à lei de Bragg da difração.

Embora seja um método preciso, a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda tem como desvantagens o alto custo de aquisição do equipamento e o inconveniente movimento síncrono entre o cristal difrator e o detector.

No caso da EDXRF, os raios X são selecionados através de pulsos eletrônicos produzidos em um detector apropriado, sendo as amplitudes deste pulsos diretamente proporcionais às energias dos raios X.

### **3.1.3. Detecção e medida dos raios X**

No sistema de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, normalmente são empregados os detectores proporcionais e o cristal cintilador sólido NaI(Tl) na detecção dos raios X característicos, pois a separação ou seleção dos raios X é feita através do cristal de difração, não havendo necessidade de um detector que discrimine as energias ou os comprimentos de onda dos vários raios X emitidos pela amostra.

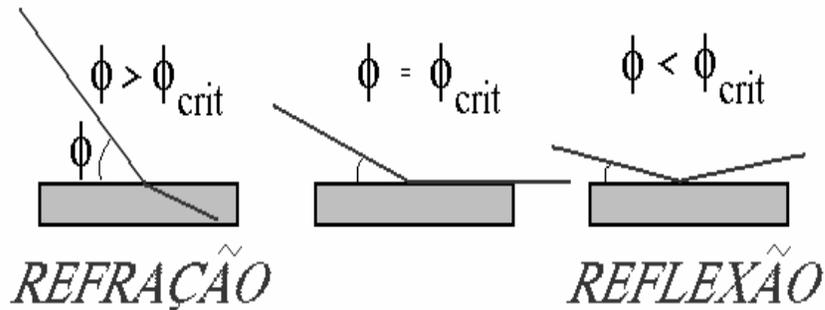
O detector proporcional normalmente é utilizado para raios X de baixa energia ou "moles" (na faixa de 1 a 15 keV), onde apresenta uma alta eficiência de detecção, enquanto que cristal cintilador é utilizado para raios X de alta energia ou "duros" (na faixa de 15 a 100 keV), devido a sua maior eficiência de detecção.

No sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), emprega-se um detector de alta resolução, capaz de produzir pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X. Nesse caso, o mais empregado é o detector de silício ativado com lítio, Si(Li), e algumas vezes o de germânio.

### **3.2. Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)**

Quando um feixe de radiação monoenergético passa de um meio (ar ou vácuo) e atinge uma superfície plana de um dado material, podem ocorrer dois fenômenos: a) **refração** onde o feixe penetra no material, ou b) **reflexão** onde o feixe é refletido pela sua superfície, em um ângulo emergência igual ao de incidência.

Para que a reflexão total ocorra, o ângulo de incidência deve ser menor que um determinado ângulo, denominado ângulo crítico  $\phi_{crit}$ . Se o ângulo de incidência for igual ao ângulo crítico, o feixe monocromático passará paralelo à superfície do meio (Figura 3.2).



**Figura 3.2** - Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência (Fonte: NASCIMENTO FILHO, 1999).

Esse ângulo crítico é definido pela lei de Snell, e neste caso, a radiação não é refratada e tampouco refletida, permanecendo no plano da interface:

$$\Phi_{CRIT} = \frac{n_e}{E} \sqrt{\frac{e \cdot h}{2\pi \cdot m}} \quad (3.1)$$

Onde:

$\phi_{crit}$  = ângulo crítico, em radianos;

$e$  = carga elétrica do elétron =  $4,8 \cdot 10^{-10}$  ues;

$h$  = constante de Planck =  $6,625 \cdot 10^{-27}$  erg.s;

$E$  = energia da radiação (erg);

$n_e$  = densidade eletrônica do material (elétrons.cm<sup>-3</sup>), e

$m$  = massa do elétron =  $9,11 \cdot 10^{-28}$  g.

A densidade eletrônica do material  $n_e$  é dada pela equação 3.2:

$$n_e = \frac{N_o \cdot \rho \cdot Z}{A} \quad (3.2)$$

Onde:

$N_o$  = número de Avogrado =  $6,023 \cdot 10^{23}$  átomos.(átomos-g)<sup>-1</sup>;

$\rho$  = densidade do material (g.cm<sup>-3</sup>);

$Z$  = número de elétrons em um átomo ou molécula do material, e

$A$  = átomo-grama ou molécula-grama do material (g.mol<sup>-1</sup>).

Substituindo-se os valores constantes, e utilizando-se a energia da radiação em unidades de keV (1 keV =  $1,6 \cdot 10^{-12}$  erg), pode-se calcular o ângulo crítico  $\phi_{crit}$  em minutos, mostrado na equação 3.3:

$$\Phi_{CRIT} = \frac{99,1}{E} \sqrt{\frac{\rho \cdot Z}{A}} \quad (3.3)$$

onde:

$\phi_{crit}$  = ângulo critico (minutos),

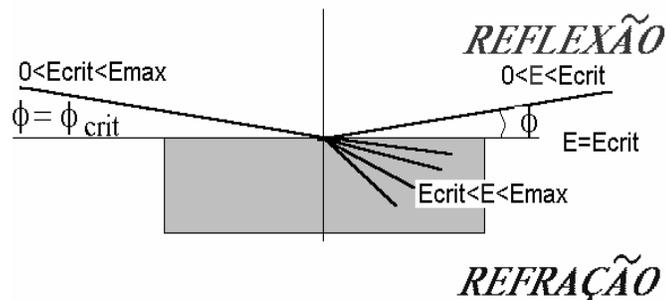
$E$  = energia de radiação incidente (keV),

$\rho$  = densidade do material (g.cm<sup>-3</sup>),

$Z$  = número de elétrons em um átomo ou molécula,

$A$  = átomo-grama ou molécula-grama do material (g.mol<sup>-1</sup>).

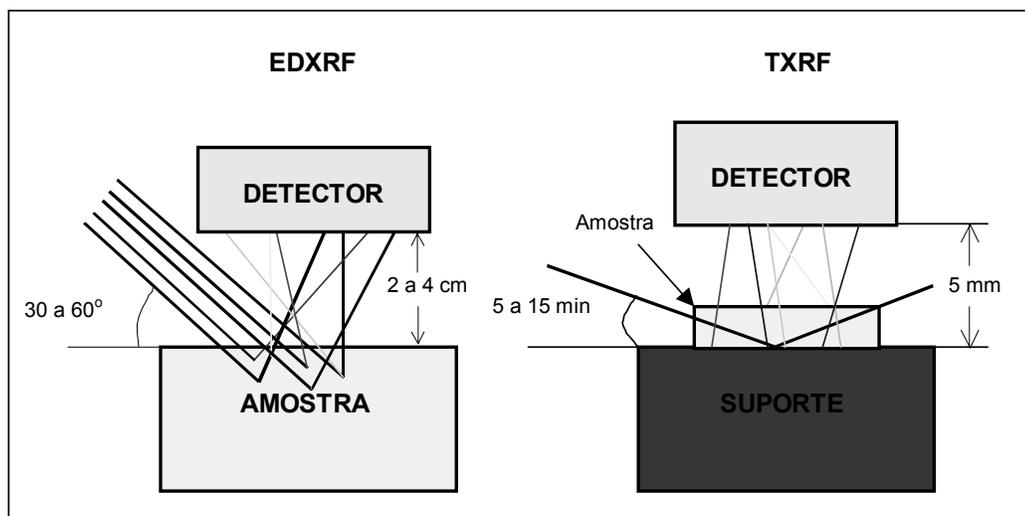
Se um feixe policromático, contendo radiações desde zero até um valor máximo  $E_{max}$ , incidir sobre um material com um ângulo crítico  $\phi_{crit}$ , os raios de energia  $E_{crit}$ , dada pelo inverso da equação 1, terá o sentido da interface, enquanto que as radiações de energia entre zero até este valor crítico sofrerão reflexão, e as de energia entre o valor crítico e o valor máximo sofrerão a refração como pode ser visualizado através da Figura 3.3.



**Figura 3.3** - Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação policromático, incidindo em um material em um ângulo  $\phi$  qualquer (Fonte: NASCIMENTO FILHO, 1999.)

Na técnica de TXRF uma alíquota de 1 a 100  $\mu\text{L}$  da amostra é pipetada e seca sobre um suporte refletor formando um filme fino, e excitada na geometria de reflexão total. Deste modo, o feixe incidente será totalmente refletido não adentrando no suporte, minimizando o espalhamento, e conseqüentemente reduzindo o *background*.

Na TXRF a distância entre a amostra e o detector está na faixa de 3 a 5 mm, enquanto na ED-XRF essa distância é da ordem de 2 a 4 cm, como mostra a Figura 3.4. Desta forma na TXRF a eficiência de detecção dos raios X característicos é melhor que na ED-XRF, maximizando a razão *pico/background*.



**Figura 3.4** - Geometria de excitação/detecção da ED-XRF e da TXRF, com linhas contínuas (pretas) representando os raios X incidentes e espalhados, e linhas tracejadas (coloridas), representando os raios X característicos (Fonte: NASCIMENTO FILHO, 1999).

De modo resumido, 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 quanto na emergência, e com isto há grande probabilidade de excitar os átomos que compõem a amostra.

### 3.3. Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total

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

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 análise quantitativa baseia-se na relação entre a intensidade fluorescente e a concentração de um elemento de interesse, como mostra a equação 3.4.

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (3.4)$$

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/ $\mu$ g),

$C_i$  = concentração do elemento  $i$  na solução pipetada no suporte ( $\mu$ g/ml).

Na TXRF é necessário 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, corrente (radiação síncrotron), emissão de raios X pelo ânodo, detecção dos raios X, e erros operacionais, como pipetagem, posicionamento das amostras, etc (MORAES, 2004).

Os elementos a serem utilizados como padrões internos não devem estar presentes nas amostras, ou estar presentes em baixas concentrações, e assim os elementos Ge e Ga têm sido os mais utilizados para amostras de águas, e o Co e Y para outros tipos de amostras.

Utilizando a equação 3.4 podemos fazer a razão entre a intensidade do elemento  $i$  e o padrão interno Y.

$$\frac{I_i}{I_Y} = \frac{s_i \cdot C_i}{s_Y \cdot C_Y} \quad (3.5)$$

Da equação acima temos:

$$\frac{I_i}{I_Y} \cdot C_Y = \frac{s_i}{s_Y} \cdot C_i$$

Fazendo :

$$R_i = \frac{I_i}{I_Y} \cdot C_Y \quad \text{e} \quad S_{R_i} = \frac{s_i}{s_Y} \quad (3.6)$$

Temos:

$$R_i = S_{R_i} \cdot C_i \quad (3.7)$$

onde:

$R_i$  = contagem relativa;

$I_i$  = intensidade do elemento i na amostra;

$C_i$  = concentração do elemento i na amostra;

$I_Y$  = intensidade do padrão interno (Y) na amostra;

$C_Y$  = concentração do padrão interno (Y) na amostra;

$s_i$  = sensibilidade do sistema para o elemento i;

$s_Y$  = sensibilidade do sistema para o padrão interno Y, e

$S_{R_i}$  = sensibilidade relativa para o elemento i.

Construindo-se um gráfico de  $R_i$  x  $C_i$ , o coeficiente angular ( $S_{Ri}$ ) da reta representará a sensibilidade relativa do elemento i.

Com isto, pode-se calcular a concentração do elemento de interesse, utilizando-se a equação 3.8:

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

### 3.4. Limite de Detecção

Os limites de detecção para a técnica de TXRF são melhores que os da fluorescência convencional, devido, principalmente, a três fatores: baixa intensidade do *background* sob os picos característicos; fluxo da radiação primária disponível para a excitação da amostra é mais efetivo, e; proximidade entre a amostra e o detector de raios X.

O limite de detecção para os elementos de número atômico abaixo de 13 (Al) é afetado pelo baixo rendimento de fluorescência e outras limitações, como baixo valor para o efeito fotoelétrico, absorção dos raios X característicos pela janela de Berílio (Be) e pelo ar contido entre a amostra e o detector. Trabalhando sob vácuo e com detector sem janela de Be, alguns autores têm obtido limites de detecção de 10 ng (0,2 ppm) para oxigênio e 800 pg (16 ppb) para magnésio utilizando SR-TXRF (STRELI *et al.*, 1992).

Pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõe uma amostra em seu espectro de pulsos de raios X. A área que se encontra abaixo do pico no espectro de pulsos é devida à

intensidade dos raios X característicos (intensidade líquida) de um elemento  $i$  e à radiação de fundo (background= BG) naquela região  $i$  (FICARIS, 2004).

O limite mínimo de detecção  $LMD_i$  (cps=contagens por segundo) para cada elemento  $i$  está diretamente relacionado com a intensidade do  $BG_i$  (cps) sob o pico desse elemento de acordo com a equação 3.9 (LADISICH *et al.*, 1993):

$$LMD_i(cps) = \frac{3}{S_i} \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}} \quad (3.9)$$

Considerando que:

$$\frac{1}{S_i} = \frac{C_i}{I_i} = \frac{C_Y}{I_Y \cdot S_{Ri}} \quad (3.10)$$

E substituindo na equação 3.9 temos:

$$LMD_i = 3 \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}} \cdot \frac{C_Y}{I_Y S_{Ri}} \quad (3.11)$$

Onde:  $t$  = tempo de contagem, em segundos.

## **4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **4.1. Poluentes Atmosféricos**

A necessidade do homem de expandir suas atividades tem sido objeto de grandes discussões já que envolve não somente a economia local, mas também a qualidade ambiental da região e de toda biosfera.

Grandes centros urbanos geralmente oferecem condições desfavoráveis para uma qualidade de vida saudável, já que nos deparamos com trânsito intenso, poluição atmosférica advinda das indústrias, solos e rios contaminados devido à emissão de efluentes sem tratamento e/ou resíduos sólidos domésticos e industriais e tantos outros problemas (CARNEIRO, 2004).

Dentre os inúmeros fatores que afetam a qualidade de vida das pessoas estão os poluentes atmosféricos. 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.

Existe uma grande variedade de substâncias lançadas na atmosfera, porém nem todas são consideradas poluentes.

Segundo a CETESB (2000), poluente atmosférico é toda e qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos em legislação, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Para MORIARTY (1999) apud CONTI e CECCHETTI (2001), de uma perspectiva ecotoxicológica, consideram-se como contaminantes ou produtos de stress ambiental, todos os produtos químicos que são liberados no ambiente como um resultado de atividades humanas, e que cause danos aos organismos vivos.

Em São Paulo, a CETESB classifica os poluentes em primários, que são aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão e secundários, aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera e adota como indicadores da qualidade do ar: Material Particulado (MP); Dióxido de Enxofre ( $\text{SO}_2$ ); Monóxido de Carbono (CO); Oxidantes Fotoquímicos, como o Ozônio ( $\text{O}_3$ ); Hidrocarbonetos (HC); Óxidos de Nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) escolhidos em razão da frequência de ocorrência e de seus efeitos adversos.

Os Estados Unidos estabeleceram na década de 60 padrões de qualidade do ar, especificando os seis poluentes atmosféricos a serem controlados, os quais são: partículas totais, dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ) e chumbo (Pb) e, com a finalidade de se efetivar esse controle, criou-se a Agência de Proteção Ambiental norte-americana (EPA) (PEREIRA e SALDIVA, 2002).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) lista seis poluentes atmosféricos “clássicos”: monóxido de carbono (CO), chumbo (Pb), dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ),

Material Particulado em Suspensão (MPS) – incluindo poeira, fumos, neblinas e fumaça – dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e ozônio troposférico (O<sub>3</sub>) (WHO, 1999).

De acordo com DERISIO (2000) outros contaminantes são, também, indicados como importantes modificadores da qualidade do ar, entre os quais destacam-se: os *compostos orgânicos voláteis (VOCs)* e *hidrocarbonetos* formados a partir de eventos naturais, na decomposição e queima de matéria orgânica ou eventos antrópicos, na combustão incompleta de combustíveis fósseis, evaporação de solventes e combustíveis armazenados; os *poluentes metálicos* como o chumbo presente na gasolina, mercúrio e aqueles desprendidos durante a queima de carvão mineral, ou em processos industriais e; o *gás Fluorídrico (HF)* e demais fluoretos gasosos, emitidos pelas indústrias de fertilizantes, na produção do alumínio e em refinarias de processamento de matérias-primas que contenham flúor.

Dentre os contaminantes de grande destaque na atualidade, que aparecem como modificadores da qualidade do ar e também perigosos a saúde humana estão os metais pesados.

## **4.2. Metais pesados**

Existem inúmeras definições para “metais pesados”, recentemente a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) publicou um artigo no qual foram discutidos os vários empregos do termo metal pesado pela comunidade científica, nele, DUFFS (2002) relata cerca de vinte e cinco diferentes definições descritas na literatura para o termo. Algumas definições baseiam-se na densidade atômica, outras no peso ou número atômico, nas propriedades químicas e ainda na toxicidade do elemento.

Há outros sinônimos que se referem a esses elementos, por exemplo: metais traço, elementos traço, micronutrientes, microelementos, elementos menores, elementos raros, entre outros.

ADRIANO (1986), POVINELLI (1987) e EGREJA FILHO (1993) definem metais pesados como um grupo de elementos que, ocorrem em sistemas naturais em pequenas concentrações e apresentam densidade igual ou acima de  $5 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Para MELO *et al.* (1997) a expressão metais pesados é um termo genérico usado para classificar os elementos químicos tóxicos às plantas e animais, porém o semi-metal As e os ametais F e Se são erroneamente classificados como metais pesados. Todos os metais pesados apresentam como característica comum apresentar densidade maior  $5 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Por fim, DUFFS (2002) conclui que a terminologia não devia ser usada, sugerindo nova definição baseada na avaliação da toxicidade potencial dos elementos metálicos e de seus componentes. No entanto, como ainda não há um consenso quanto ao uso da terminologia em questão, esta continua sendo empregada.

As fontes mais comuns de metais no ambiente são fertilizantes, pesticidas, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, mineração, fundição, refinamento e incineração de resíduos urbanos e industriais. Cerca de 95% de Hg; 90% de Cd; 33% de Pb e 27% de Zn são perdidos na forma de gases e particulados quando queimados (TAVARES e CARVALHO, 1992; EGREJA FILHO, 1993 apud DUARTE e PASQUAL, 2000).

A importância de determinar metais no ambiente se deve à necessidade de avaliar o impacto que o metal causa ao meio ambiente, seus efeitos para saúde humana e também para desenvolver estratégias de descontaminação de ambientes contaminados.

### 4.3. Metais pesados na saúde e no ambiente

#### 4.3.1. Chumbo (Pb)

O chumbo (Pb) é um metal pesado de cor cinza azulada, com número atômico igual a 82, e massa atômica relativa e densidade iguais a 207,19 unidades de massa atômica ( $1 \text{ uma} = 1,6605402 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ) e  $11340 \text{ kg.m}^{-3}$ , respectivamente. Seu ponto de fusão é a  $327,4 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto o de ebulição se encontra a  $1749 \text{ }^\circ\text{C}$

É um metal relativamente abundante na crosta terrestre, com uma concentração média de 10 a  $20 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ , sendo as emissões vulcânicas, o intemperismo geoquímico e as névoas aquáticas as suas maiores fontes naturais (WHO, 1995).

Segundo THORTON (1995) citado por PAOLIELLO E CHASIN (2001) um estudo realizado em 1983 apresentava a gasolina como a maior vilã na contaminação atmosférica por chumbo. Atualmente com a redução do teor de chumbo na gasolina em muitos países, e a eliminação em outros, diminuiu a contribuição das fontes industriais na porcentagem de emissão atmosférica total.

Nos países em desenvolvimento, a maior parte do chumbo utilizado pela indústria vem da exploração de minérios (“primária”) ou da reciclagem de fragmentos de metal ou baterias (“secundária”) (QUITERIO *et al.*, 2003).

A depender do tamanho da partícula quando o chumbo é lançado ao ar, pode percorrer longa distancia antes de se depositar no solo (ATSDR, 1999). Desta forma, o chumbo tem sido encontrado em locais distantes das fontes de liberação, indicando que um transporte atmosférico longo pode ter ocorrido. Em geral, para cada aumento de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  no solo há um aumento das concentrações sanguíneas de chumbo de 3 a  $7 \text{ } \mu\text{g.dL}^{-1}$  (WONDER, 1992).

De qualquer forma, as atividades humanas têm espalhado este metal por todo ambiente, contaminando os organismos (SARYAN e ZENZ, 1994 apud MOREIRA e MOREIRA, 2004a). Com isso faz-se necessária maior atenção a este elemento, já que possui efeitos tóxicos sobre os homens e animais, e não possui nenhuma função fisiológica no organismo (XIE *et al.*, 1998 apud MOREIRA e MOREIRA, 2004b)

No homem, o Pb, interfere em funções celulares, principalmente através da formação de complexos com ligantes do tipo S, P, N e O. O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são considerados críticos para o Pb, devido a desmielinização e à degeneração dos axônios, prejudicando funções psicomotoras e neuromusculares, tendo como efeitos: irritabilidade, cefaléia, alucinações, contribui para o aparecimento de anemia sideroblástica (SILVA e MORAES, 1987 apud DUARTE e PASQUAL, 2000), altera os processos genéticos ou cromossômicos, inibindo reparo de DNA e agindo como iniciador e promotor na formação de câncer (LARINI, 1987; NRIAGU, 1988; OGA, 1996 apud DUARTE e PASQUAL, 2000).

Em níveis elevados, o chumbo pode diminuir o tempo de reação, causando fraqueza nos dedos, pulsos ou tornozelos e, possivelmente afetando a memória, além de danificar o sistema reprodutivo masculino. O chumbo pode causar uma anemia e desordem do sangue, visto que interfere em diferentes sistemas de enzimas: inativando algumas enzimas ou inativando metais essenciais (ATSDR, 1999).

Na tentativa de preservar a saúde da população, os órgãos de controle ambiental estipulam valores máximos permissíveis de chumbo no ambiente.

Nos Estados Unidos, de acordo com o *Ambient Air Quality Standards* o valor padrão para concentração de chumbo no ar é de  $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , média trimestral (EPA, 2000 apud PAOLIELLO e CHASIN, 2001). Para a Europa este limite é de  $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (LEROYER *et al.*, 2000).

PAOLIELLO e CHASIN (2001) citam que no México, a Norma Oficial Mexicana (*NOM -026-SSA1-1993*) estabeleceu o valor permissível de  $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (média trimestral) para a concentração de chumbo no ar ambiente.

De modo geral, observa-se uma redução na concentração de chumbo no ar em diversos países, podendo ser devido à proibição do metal na gasolina, aos cuidados na manipulação do mesmo nas indústrias, ou ainda pela busca de novas tecnologias que venham a diminuir ou mesmo substituir o uso de componentes tóxicos como matéria-prima.

Nos Estados Unidos a EPA (*Environmental Protection Agency*) iniciou em 1970 o programa de redução de chumbo como aditivo na gasolina, e já em 1992 considera que este não mais se constitui em problema de saúde pública. O uso de chumbo como pigmento nas tintas foi eliminado em 1970.

No Brasil, apesar de não contarmos com um programa oficial de prevenção da exposição ambiental ao chumbo, várias medidas já foram tomadas no sentido de proteger a população. Desde 1978 o chumbo não é mais utilizado como antidetonante da gasolina. Níveis aceitáveis de chumbo são regulamentados para água (Resolução CONAMA 357, 2005). Quanto às concentrações aceitáveis em humanos, só existe regulamentação para a exposição ocupacional.

Dentre os setores não regulamentados encontramos uma tendência na indústria de maior porte nacional de seguir os parâmetros estabelecidos nos países mais industrializados. As tintas de uso doméstico produzidas no Brasil são isentas de chumbo. Entretanto, o chumbo ainda é utilizado como anticorrosivo de outros metais (Zarcão) em portões de ferro, geladeiras, carros, fogões, bicicletas, etc. Após o uso do Zarcão se faz a cobertura com tintas contendo outra composição. A ausência desta cobertura representa risco de exposição.

### 4.3.2. Cádmio (Cd)

O Cádmio é um metal do grupo IIB da tabela periódica, que foi descoberto por Strohmeyer em 1817, associado ao carbonato de zinco. Este elemento é relativamente raro, ocorrendo na crosta terrestre em concentrações de 0,1 a 0,2 mg.kg<sup>-1</sup> (TOMAZELLI, 2003).

O cádmio pode apresentar-se na cor prata-esbranquiçado, azulado ou metálico lustroso. Trata-se de um elemento que pode ser encontrado na atmosfera devido à atividade vulcânica.

Na atmosfera, o Cd ocorre na forma de material particulado suspenso, e ainda, em processos que envolvem temperaturas extremamente altas. O cádmio pode volatilizar-se e ser emitido na forma de vapor. Sua principal forma na atmosfera é o óxido de cádmio, embora os sais como o cloreto de cádmio também possa ocorrer.

Em se tratando de emissões industriais, o cádmio tem utilização limitada, podendo ser aplicado em recobrimento do aço e do ferro por se tratar de um elemento resistente à corrosão, como estabilizador para cloreto de polivinila (PVC), em pigmentos para plástico e vidro, em baterias de níquel-cádmio e ainda em ligas (CARDOSO e CHASIN, 2001).

As concentrações de Cd no ar a que estão sujeitas as populações são geralmente menores que 5.10<sup>-6</sup> mg.m<sup>-3</sup>, porém concentrações de até 5.10<sup>-4</sup> foram detectadas em áreas próximas a fontes emissoras (ATSDR, 1995 apud CARDOSO e CHASIN, 2001). A Tabela 4.1 apresenta concentrações típicas de Cd no ar atmosférico.

**Tabela 4.1** - Concentrações típicas de Cádmio no ar.

<b>Tipo de Área</b>	<b>Faixa de concentração do cádmio ng/m<sup>3</sup></b>	<b>Período de coleta de amostra</b>
<b>Rural Remota</b>		
Atol Pacífico	0,0025-0,0046	NA
Europa	0,1-0,3	NA
Atlântico	$3 \times 10^{-6}$ - $6,2 \times 10^{-4}$	NA
<b>Rural</b>		
Bélgica	1 (valor médio)	24 horas
Alemanha	0,1 a 1	<24horas
Japão	1 a 4	24horas
<b>Urbana</b>		
Bélgica	50 (valor médio)	24horas
Alemanha	10-150	<24horas
Japão	3-6,3	1 ano
Polônia	2-51	1 ano
USA (Nova York)	3-23	1 ano
NA Não apresentado		

O cádmio é um elemento de vida biológica longa (10 a 30 anos), ou seja, é necessário de 10 a 30 anos para que seja removido do 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). Os principais efeitos sobre a saúde à longo prazo são apresentados na Tabela 4.2. Podendo afetar o sistema respiratório, cardiovascular, hematológico, esquelético, hepático e renal.

**Tabela 4.2** - Efeitos do cádmio sobre a saúde.

<b>Sistema</b>	<b>Efeito</b>
Respiratório	Inalação por um período longo a baixas concentrações leva o decréscimo da função pulmonar e enfisema. Bronquite crônica, fibrose progressiva e danos alveolares que levam a enfisema e doença pulmonar.
Cardiovascular	Aumento da pressão arterial. Há estudos conflitantes sobre o aumento da pressão (sistólica ou diastólica). Aumento de doenças cérebros-vasculares.
Hematológico	Exposição oral e inalação causam anemia em animais e seres humanos, devido à redução da absorção do ferro.
Sistema Esquelético	Debilitação dos ossos, com aparecimento de osteoporose e/ou osteomalícia, dor óssea, principalmente com indivíduos com uma alimentação deficiente, provavelmente relacionada as perdas de cálcio.
Hepático	Exposição oral e inalação em seres humanos acumulam cádmio no fígado, mas não existem evidências de danos ao fígado a baixas concentrações. Em animais expostos a altas concentrações verificam-se danos (necrose de hepatócitos, alterações metabólicas)
Renal	Danos nos tubos proximais renais e, como consequência, não reabsorção por filtração de proteínas de baixo peso molecular, principalmente $\beta$ 2-microglobulina e eliminação via urinária. Há também excreção de proteínas de maior peso molecular.

(Fonte: CARDOSO e CHASIN, 2001).

### **4.3.3. Cobre (Cu)**

O Cobre é um metal marrom-avermelhado e nobre, como o ouro e a prata, é o primeiro elemento do Grupo IB da tabela periódica. Possui elevada condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, resistência à corrosão e capacidade de se amalgamar.

Na crosta terrestre, apresenta uma abundância natural de aproximadamente 60 mg.kg<sup>-1</sup> e 2,5.10<sup>-4</sup> mg.L<sup>-1</sup> nos mares.

Na indústria, o cobre possui ampla aplicação (GUNTHER, 1998 apud PEDROSO e LIMA, 2001), tais como: ligas, manufatura de fios condutores, galvanoplastia, utensílios de cozinha, tubulações industriais e para linhas de serviço, manufatura de moedas, inseticidas, fungicidas, algicidas e desinfetantes, baterias, eletrodos e, pigmentos.

Por se tratar de um metal naturalmente abundante na natureza e de ampla aplicação na indústria a contaminação por cobre é inevitável. Estima-se que sejam lançadas 75000 toneladas para atmosfera anualmente, das quais um quarto decorre de fontes naturais e o restante decorrente de atividades antropogênicas (MOORE *et al.*, 1997 apud PEDROSO e LIMA, 2001).

Sabe-se que o cobre é um elemento essencial para toda a biota, em baixas concentrações pode ser um fator limitante ou causar sintomas de deficiências, e quando em altas concentrações torna-se um elemento ecotóxico (WHO, 1998).

Não há referência quanto à concentração máxima permitida de cobre no ar, existindo valores de referência apenas para água, solo e alimentos.

#### **4.3.4. Níquel (Ni)**

O níquel é o 24º metal em abundância na crosta terrestre. As mais importantes fontes de níquel são os minérios na forma de sulfeto de níquel. O processamento de minerais, assim como a produção e o uso do níquel tem causado contaminação ambiental por este metal (McGRATH e SMITH, 1990).

O principal uso do níquel é na produção de ligas, na indústria de galvanoplastia, fabricação de baterias (baterias de Ni-Cd), produtos de petróleo, pigmentos e como catalisadores (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984 apud DUARTE e PASQUAL, 2000).

Não existem muitas referências bibliográficas quanto à toxicidade do níquel; todavia, assim como para outros íons metálicos, é possível mencionar que, para ambientes aquáticos, estes elementos podem precipitar a secreção da mucosa produzida pelas brânquias dos peixes, que morrem por asfixia. Por outro lado, o níquel complexado (níquelcianeto) é tóxico quando em baixos valores de pH. Concentrações de  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  desse complexo são tóxicas aos organismos de água doce. No homem, estudos recentes demonstram que é o níquel é carcinogênico (SILVA, 1991).

#### **4.3.5. Zinco (Zn)**

O zinco é considerado o 25º elemento mais abundante na crosta terrestre, ocorre em vários minerais e em diferentes formas (sulfetos ou carbonatos de Zn), seu maior uso é na galvanização de produtos de ferro (Fe), proporcionando uma cobertura resistente à corrosão. É utilizado em baterias, fertilizantes, aros e rodas de veículos, tintas, plásticos, borrachas, em alguns cosméticos como pós e bases faciais e produtos farmacêuticos como, por exemplo, em complexos vitamínicos (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984; LESTER, 1987 apud DUARTE e PASQUAL, 2000).

#### **4.3.6. Cromo (Cr)**

O cromo é largamente empregado nas indústrias, especialmente em galvanoplastia, onde a cromação é um dos revestimentos de peças mais comuns. É raramente encontrado nas águas naturais, porém pode ocorrer como contaminante em

águas sujeitas à 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).

#### **4.3.7. Mercúrio (Hg)**

O mercúrio ocorre em concentrações relativamente baixas na crosta terrestre, da ordem de  $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$  (BUDAVARIA *et al.*, apud TOMAZELLI, 2003) e, assim como outras substâncias ocorre no ambiente em diferentes formas e associados a outros elementos. Outras fontes de mercúrio são erupções vulcânicas, evaporação natural e minas de mercúrio.

A contribuição antrópica de mercúrio ocorre pela atividade de indústrias que queimam combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, produção de acetaldeído, incineradores de lixo, polpa de papel, tintas, pesticidas, fungicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, produtos odontológicos, amalgamação de mercúrio com extração de ouro, ente outros (MICARONI *et al.*, 2000).

A toxicidade do mercúrio varia nos seus diferentes compostos. A forma orgânica é extremamente tóxica, não apenas para o ser humano, mas para toda a biota. Devido ao radical orgânico, esta espécie pode entrar rapidamente na corrente sanguínea, causando danos irreparáveis ao sistema nervoso central.

Em acidentes por intoxicação, constatou-se que a vida intra-uterina é mais suscetível aos danos cerebrais causados pelo metilmercúrio, uma vez que este parece interferir nos processos de divisão celular. Em casos de exposição severa do feto, houve relatos de problemas neurológicos graves e, má formação cefálica.

O interesse sobre acumulação e toxicidade de metais tem crescido nos últimos anos como conseqüência das exposições ocupacionais e ambientais, ou dos distúrbios causados por eles (MOREIRA e MOREIRA, 2004).

O problema de contaminação por metais é uma realidade e as indústrias de baterias chumbo-ácidas estão entre as principais vilãs. Controlar as águas superficiais e o ar não basta, já que a população poderá estar exposta a contaminação se o mesmo estiver presente no solo, nas águas subterrâneas e/ou vegetação.

#### **4.4. Baterias Chumbo-Ácido**

Bateria é um aparato eletroquímico que fornece energia elétrica mediante o uso controlado de reações químicas. As baterias de chumbo-ácido utilizam reações químicas reversíveis, podendo ser recarregadas. As placas de uma bateria são constituídas de estruturas de chumbo metálico, cobertas por uma pasta de dióxido de chumbo (no caso das placas negativas) ou por uma pasta de chumbo metálico poroso (no caso das placas positivas).

O chumbo é um dos poucos metais que resistem à prolongada ação do ácido sulfúrico concentrado, por isso todas as partes condutoras de correntes nas células são feitas de chumbo ou ligas de chumbo.

Sendo assim, as indústrias de baterias ou acumuladores de energia constituem-se fontes de emissão de poluentes tratando-se, portanto de um empreendimento potencialmente poluidor.

Na reciclagem das baterias chumbo-ácido materiais constituídos por chumbo são coletados, refundidos e refinados em fundição secundária, para a produção de ligas de chumbo refinado ou outras ligas à base de chumbo. Para isso estão envolvidos três processos: quebra da bateria, redução e refinamento do chumbo.

Em processos modernos de abertura e quebra de bateria, o contato humano é geralmente mínimo, pois são realizados em dispositivos mecanizados e confinados. Entretanto, dependendo do processo utilizado, as fontes comuns de impacto ambiental são: poeiras contaminadas com chumbo, chumbo particulado e detritos contaminados (JOST, 2001 apud PAOLIELLO e CHASIN, 2001).

O processo de redução do chumbo consiste em isolar o chumbo metálico da mistura de várias substâncias obtidas da sucata de bateria: chumbo metálico, óxido de chumbo (PbO), sulfato de chumbo (PbSO<sub>4</sub>) e outros metais, como cálcio, cobre, prata, antimônio, arsênio e estanho. Dentre as fontes comuns de impacto ambiental do processo de redução, destacam-se: rejeitos contaminados com chumbo, poeira contaminada com chumbo (dos filtros), emissão de SO<sub>2</sub>, emissão de compostos clorados e produção de escória (JOST, 2001 apud PAOLIELLO e CHASIN, 2001).

O objetivo do processo de refinamento é remover quase todo o cobre, antimônio, arsênio e estanho restante, transformando o chumbo duro ou antimonial em chumbo mole. Esse processo pode ser muito poluente se nenhuma medida de controle for tomada. Algumas fontes de impacto ambiental no processo de refinamento são: emissão de vapores de chumbo, emissão de SO<sub>2</sub>, produção e remoção de uma poeira seca e fina com um percentual alto de chumbo e outros metais, além da liberação de gás cloro (Cl<sub>2</sub>) (JOST, 2001 apud PAOLIELLO e CHASIN, 2001).

Estudos realizados na cidade de Bauru, SP, entre 1985 e 1987, revelaram seiscentos casos de plumbemia, ou saturnismo, entre trabalhadores de fábricas de baterias (JACOB *et al.*, 2002).

A comprovação de tal fato ocorreu em janeiro de 2002, onde a notificação da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) à Secretaria Municipal de Saúde de Bauru informava sobre os altos teores de chumbo oriundo de resíduos industriais (SÃO PAULO, 2002) como fonte de contaminação e conseqüentes agravos à saúde de parte de sua população (TOMITA e PADULA, 2005).

A partir da localização de uma fábrica de acumuladores (baterias), instalada desde 1958 em área periférica do município, dejetos com sal de óxido de chumbo e sulfato de chumbo presentes na poeira (pluma) e a deposição de chumbo metálico no solo foram detectados (INSTITUTO AMBIENTAL VIDÁGUA, 2002; SÃO PAULO, 2002).

Mediante a existência de 314 crianças com taxas de plumbemia superiores às aceitáveis pela Organização Mundial de Saúde (10 µg Pb/dl sangue), foram desencadeadas ações emergenciais, visando reduzir riscos de re-contaminação, que incluíram a raspagem de camada superficial das vias públicas, resultando em 1.392 m<sup>3</sup> de terra com material tóxico, que permanece depositada nas dependências da fábrica. Foi promovida a aspiração de poeira do interior de 164 residências, utilizando equipamento industrial, bem como a lavagem e o vedamento das caixas d'água (TOMITA e GEPICCB, 2003).

Os problemas de saúde ligados à poluição ambiental têm sido cada vez mais pesquisados por cientistas e acompanhados pelos setores públicos, constituindo a base da saúde ambiental e inserindo-se na pauta de formulação de políticas que busquem a promoção da saúde, a partir das condições de vida social e ambiental (WHO, 1986).

Hoje se sabe que mesmo controlando águas superficiais e o ar pode ainda haver problemas com os metais que venham se acumular nos solos, águas subterrâneas e ainda na vegetação. Então, é necessário que exista um controle mais

amplo de regiões com grande concentração de fontes poluidoras. E na tentativa de contribuir para esse controle faz-se uso dos indicadores ambientais que de maneira simples podem identificar a presença ou não de contaminantes e servirem de base para que este seja quantificado.

#### **4.5. Indicadores Ambientais**

Muito se falam de contaminantes, poluentes, materiais tóxicos, etc. Contudo, o termo qualidade ambiental é de difícil definição. Todos reconhecem que deve haver um mínimo de boa qualidade em um ambiente para o ser humano sobreviver, mas definir e estipular valores que garantam um ambiente sadio é uma tarefa complicada.

Na tentativa de auxiliar na identificação do estado qualitativo do ambiente e conhecer os processos de contaminação do mesmo, surgem os chamados indicadores ambientais.

Um indicador ambiental pode ser definido como um parâmetro ou valor derivado de parâmetros que fornece informações relevantes sobre variáveis definidas referentes a padrões ou tendências do estado do ambiente, a atividades humanas que afetam ou são afetadas pelo ambiente ou sobre relações entre variáveis (USEPA, 1995).

Para MARTOS *et al.*, 1997 indicadores ambientais podem ser definidos como todo parâmetro quantitativo ou qualitativo capaz de evidenciar modificações no meio.

HAMMOND *et al.*, 1995 dizem que os indicadores devem fornecer informação quantitativa, de forma simples e rapidamente compreensível, sendo resultado da

aplicação de um modelo ou conjunto de considerações que relacionam o indicador a fenômenos mais complexos.

HEINEMANN, 1999 afirma que indicadores ambientais são medidas de algo físico, químico, biológico ou fatores sócio-econômicos que melhor representam o elemento chave de ecossistemas complexos ou problemas ambientais.

Eles contribuem no planejamento e gestão e, não são apenas uma amostra de informação quantitativa, podem descrever um fator ambiental daquele momento, mostrar tendências ou avanços no caminho para uma determinada meta, e ajudar a definir a natureza e o tamanho problema ambiental.

Como uma vertente dos indicadores ambientais surge o biomonitoramento que pode ser definido como um método experimental indireto de se verificar a existência de poluentes numa certa área, utilizando-se de organismos vivos, que respondem ao estresse a que se encontram submetidos por modificações nos ciclos vitais ou pela acumulação de poluentes (CARRERAS, PIGNATA, 2001; ROSSBACH *et al.*, 1999; WAPPELHORST, 2000 apud CARNEIRO, 2004).

A bioindicação permite, com o uso de organismos que respondem a um agente estressor, ou seja, os biomonitores, analisar e planejar formas de controle e monitoramento da recuperação da normalidade (LOUZADA, 2001).

De acordo com LIMA (2001) o mais velho relato sobre plantas indicadoras tem mais de 400 anos (THALIUS, 1588). Porém o termo (bio) indicador começou a ser usado mais freqüentemente na literatura biológica alemã a partir de 1960.

GRINDON (1859) e NYLANDER (1866) citado por Andréas Klumpp, 2001 relatam estudos científicos a respeito do impacto de poluentes sobre espécies vegetais do século passado, quando houve mudanças na composição de comunidades líquênicas epífitas em áreas poluídas.

CONTI e CECCHETTI (2001) expõem que os primeiros estudos com indicadores ambientais datam de 1960, iniciando com o cálculo teórico de STOKER (1980) e PHILIPS (1977 1980).

Segundo HAWKSWORTH (1992) citado por MOTA-FILHO (2005) são considerados como bioindicadores organismos que expressam sintomas particulares ou respostas que indiquem mudanças em alguma influência ambiental, geralmente de forma qualitativa.

Os biomonitores são organismos, cuja distribuição e população são estudadas durante um espaço de tempo, e comparados a um modelo, onde os desvios do esperado são avaliados. Organismos com íntimas relações ecofisiológicas com a atmosfera, ao invés de com seu substrato, são, particularmente, candidatos promissores para a bioindicação e, conseqüentemente, monitoramento da poluição do ar.

A diferença entre bioindicadores e biomonitores se dá unicamente pelo tipo de respostas que eles podem fornecer. Enquanto os bioindicadores provêm informações sobre a qualidade do ambiente ou de suas modificações, as "respostas" dos biomonitores possibilitam quantificar tais modificações (WOLTERBEEK *et. al.*, 1995 citado por MOTA-FILHO, 2005).

Considerando o procedimento técnico, e os objetivos dos estudos com bioindicadores, KLUMPP (2001) distinguiu três grupos de organismos:

- *Organismos apontadores e indicadores ecológicos* indicam o impacto da poluição através de mudanças no tamanho de sua população ou através da sua existência ou desaparecimento sobre certas condições ambientais.
- *Organismos testes* são indicadores altamente padronizados e utilizados em testes de laboratório, toxicológico e ecotoxicológico (bioensaios).

Exemplos: testes de toxicidades usando *Daphnia Lemna*, *Tradescania* e outras espécies.

- *Organismos Monitores (biomonitores)* mostram qualitativa e quantitativamente, o impacto da poluição ambiental sobre organismos vivos. São usados para o monitoramento da qualidade do ar ou da água. Eles podem ser empregados em programas de monitoramento passivo, em que as espécies indicadoras já se encontram presentes no ecossistema estudado, ou de monitoramento ativo, em que os indicadores vêm sendo introduzidos de forma padronizada.

Muitas são as vantagens do uso dos bioindicadores capaz de torná-los viáveis e aceitos pela comunidade (CONTI e CECCHETTI, 2001). Os bioindicadores fornecem sinais rápidos sobre problemas ambientais, mesmo antes de o homem perceber sua ocorrência e amplitude, além disso, eles permitem que se identifiquem as causas e efeitos entre os agentes estressores e as respostas biológicas. Estes ainda oferecem um panorama da resposta integrada dos organismos às modificações ambientais e permitem avaliar a efetividade de ações mitigadoras tomadas para contornar os problemas criados pelo homem.

Segundo CONTI e CECCHETTI, 2001 as principais características dos biomonitores são: acumular o poluente, sem, no entanto, ser morto pelos níveis a que estão em contato; ter uma larga distribuição geográfica; ser abundante, sedentário, ou de mobilidade escassa, sendo bem representativo da área; ser avaliável todo ano; ser de fácil coleta e resistente a condições de laboratório; ter alto fator de concentração do contaminante em estudo; ter uma simples correlação entre a quantidade de contaminante contido no organismo e a concentração média no ambiente ao redor; ter a mesma correlação do nível de contaminante ao redor em todos os sítios estudados e sob todas as condições. Isso deve ser verdade para todos os organismos estudados.

Os bioindicadores permitem identificar as interações que ocorrem entre os contaminantes e os organismos vivos e, possibilitam a mensuração de efeitos sub-

letais. Esta última característica permite pôr em prática ações remediadoras ou, melhor ainda, ações preventivas. Daí a importância e o interesse atual de incorporação da análise de bioindicadores em programas de avaliação da contaminação ambiental (ÁRIAS *et al.*, 2006).

MICIETA e MURÍN, 1996 estudaram três espécies de *Pinus* (*Pinus sylvestris*, *Pinus nigra* e *Pinus mugo*) avaliando sua aplicação como indicadores de poluição ambiental. Neste experimento, foram avaliados: tamanho, forma, e anomalias nos cromossomos dos grãos de pólen. O impacto da poluição foi visto tanto na morfologia do pólen como em seus cromossomos, apresentando ainda, mudanças adaptativas de acordo com o tipo de poluição. Com isso, chegou-se a conclusão de que as três espécies estudadas são adequadas como indicadoras ambientais.

A utilização de vegetais superiores, no biomonitoramento de Pb e outros elementos contaminantes atmosféricos foram realizados por AL SHYEB *et al.* (1996). Utilizando a palmeira *Phoenix dactylifera L.*, em áreas da cidade de Riyadh (Arábia Saudita), onde o intenso tráfego de veículos e o uso de fluidos a base de Pb largamente adicionados aos combustíveis promovem a alta contaminação atmosférica local, os autores observaram que essa espécie acumulou teores significativos de metal, demonstrando a viabilidade de sua utilização como biomonitor ambiental.

Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) foram quantificados em estruturas biológicas como solo, plantas e cabelos humanos a fim de avaliar a poluição por veículos automotores ao longo de rodovias paulistas, sendo elas: Rodovia Castelo Branco (SP 280), Rodovia Carlos Tononi (SP 332) e Rodovia Comandante João Ribeiro de Barros (SP 294). Para a leitura foi utilizado Espectrofotômetro de Absorção Atômica. Os resultados não demonstraram correlação na densidade de tráfego de veículos, apesar de este influenciar no grau de contaminação e dispersão de metais pesados ao longo das rodovias, fato este devido a agentes externos como à predominância de fortes ventos e a situação topográfica (topo da costa) que podem ter arrastado os contaminantes a distâncias maiores que as amostradas. Quanto à utilização de gramíneas, os resultados obtidos não permitiram concluir que as mesmas fossem ou

não bons bioindicadores para determinação dos metais. Para Cd, os resultados encontrados no solo e nos cabelos, alertam-nos para a presença do metal no organismo humano, uma vez este é um elemento cumulativo com meia vida de 19 a 40 anos e que, depois de absorvido, é transportado para todas as partes do corpo principalmente, para o fígado e os rins (DUARTE e PASQUAL, 2000).

KLUMPP (2003) avaliou o efeito da poluição ambiental utilizando vegetais e propriedades do solo próximo ao complexo de Camaçari na Bahia. A concentração de Cu foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica e a concentração de arsênico determinada por absorção atômica utilizando a técnica de geração de hidretos. As análises dos solos apresentaram elevada acidez, isso devido à deposição de gases como SO<sub>2</sub> e metais advindos de fontes industriais da região. Para o cobre e As, a concentração diminuía conforme se aumentava a distância da fonte de emissão, mostrando com isso, o limite da extensão do impacto de emissões de material particulado.

A qualidade atmosférica e a distribuição de metais na Argentina utilizando *Tillandsia capillaris* como biomonitor foi estudada por PIGNATA *et. al.*, (2002). A concentração de Co, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica. Altas concentrações de chumbo foram encontradas em áreas montanhosas, o que pode ser atribuído à presença de Pb nas rochas de granito. O níquel mostrou ser principalmente de origem antropogênica, isso porque suas altas concentrações foram encontradas em área industrial. Para o zinco e o cobre, as altas concentrações foram encontradas em áreas de agricultura desenvolvida, cuja presença é devido ao emprego de pesticidas.

Em Portugal, o distrito de Aveiro foi alvo de uma avaliação da deposição atmosférica de metais (As, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, V, Zn) através de biomonitores, utilizando *Hypnum cupressiforme*, uma espécie de musgo. A contaminação dos musgos por metais depositados da atmosfera pode ser influenciada por fatores climáticos, geográficos e relacionados com as fontes de contaminação. Existe uma relação inversa das concentrações dos metais nos musgos com a distância

às estradas e às indústrias, ou seja, a concentração de poluente cresce quando se diminui a distância em relação à indústria e às estradas. E no caso do Mn, sua concentração aumenta quando se aproxima à costa (MENEZES *et al.*, 2003).

Dentre as inúmeras formas de se usar plantas ou animais para indicar poluição, um método que apresenta grande potencial é a dendrocronologia que é conceituada como a ciência que possibilita datação dos anéis de crescimento do lenho das árvores e das peças de madeira, incluindo a aplicação das informações registradas em sua estrutura para estudos ambientais e históricos (TOMAZELLO *et al.*, 2001).

A dendrocronologia iniciou-se em 1901 com o astrônomo Andrew Ellicott Douglas, onde estudando os anéis de crescimento observou que o tronco das árvores cresce como uma medida indireta e aproximada do clima.

Pesquisas aprofundadas no assunto tornaram a dendroecologia uma ciência pluridisciplinar surgindo, a partir desta, novas disciplinas como a dendroecologia e a dendroquímica.

A dendroecologia é um importante sub-ramo da dendrocronologia que aplica as informações contidas nos anéis de crescimento com a finalidade de analisar a ocorrência de fenômenos ecológicos e ambientais (TOMAZELLO *et al.*, 2001).

O método de análise dos metais traços poluentes é conhecido como dendroanálise ou dendroquímica. O estudo da dendroquímica direcionado ao monitoramento ambiental deve atender a algumas premissas: os elementos químicos encontrados nos anéis de crescimento devem ser diretamente proporcionais em quantidade às encontradas no ambiente; a distribuição radial dos elementos químicos nos anéis de crescimento deve ser estável ao longo dos anos ou, ao menos, que não ocorra a mobilização dos elementos nos sentidos vertical e horizontal na região do cerne e, o lenho das árvores deve ser procedente de locais com comprovado histórico de poluição para a sustentação teórica da pesquisa (FORGET e ZAYED, 1995; SCHWEINGRUBER, 1996; HAGEMeyer, 2000; MEDEIROS, 2005).

Os indicadores ambientais estão presentes na tentativa de auxiliar na qualificação e também quantificação dos contaminantes ambientais, principalmente metais.

Em muitos países, o chumbo é o único metal com limites estabelecidos. No entanto, no Brasil não são conhecidos parâmetros que limitem a concentração de chumbo no ar e também em organismos vivos como as plantas.

A Portaria nº 685 de 27/08/1998 da Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária estabelece limites máximos de tolerância (LMT) para o chumbo em alimentos, nas condições em que são consumidos. Esses valores variam de 0,05 a 2 mg.kg<sup>-1</sup> de alimento. A ingestão diária tolerável provisória (PTDI) para o chumbo é de 3,6 µg.kg<sup>-1</sup> de peso corpóreo, enquanto que a ingestão semanal tolerável provisória (PTWI) é de 25 µg.kg<sup>-1</sup> de peso corpóreo, ambas recomendadas pela Organização Mundial da Saúde (FAO/WHO, 1987 apud SALGADO, 2003).

A ANVISA, através da Portaria 71, de 29/05/1996, estabelece em 0,6% o limite máximo de chumbo em tinturas de cabelo e em 20 µg.kg<sup>-1</sup> o limite máximo para chumbo em corantes orgânicos. Enquanto que a Resolução nº105 de 19/05/1999 estabelece os parâmetros máximos de migração total de metais tóxicos em embalagens.

Em se tratando de solos, a CETESB adota Valores Orientadores que auxiliam na busca por regiões já contaminadas ou com boa qualidade.

#### **4.6. Valores Orientadores**

A CETESB adota os valores orientadores, por um período de vigência de 4 anos, aplicando-os tanto na prevenção da poluição de solos e águas subterrâneas, como no controle de áreas contaminadas, a fim de efetuar o seu aprimoramento. Esses

valores foram aprovados pelo Relatório de Diretoria RD nº 195-2005-E “Aprovação do Relatório sobre estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo e a aplicação dos valores orientadores pela CETESB”, de 23 de novembro de 2005.

O valor de referência de qualidade indica o limite de qualidade para um solo considerado limpo ou a qualidade natural das águas subterrâneas a ser utilizado em ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e no controle de áreas contaminadas. Foi estabelecido com base em análises químicas dos diversos tipos de solos do Estado de São Paulo.

O valor de alerta, indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos, será utilizado em caráter preventivo e quando excedido no solo, deverá ser exigido o monitoramento das águas subterrâneas, identificando-se e controlando-se as fontes de poluição. Foi derivado para metais, com base em revisão bibliográfica sobre fitotoxicidade.

O valor de intervenção indica o limite de contaminação do solo e das águas subterrâneas, acima do qual, existe risco potencial à saúde humana, e será utilizado em caráter corretivo no gerenciamento de áreas contaminadas e quando excedido requer alguma forma de intervenção na área avaliada, de forma a interceptar as vias de exposição, devendo ser efetuada uma avaliação de risco caso a caso, como resolvido no Relatório de Diretoria RD nº 023/00/C/E de 15/06/2000 “Implantação de procedimentos para o gerenciamento de áreas contaminadas”. Esse valor foi derivado com base em modelo matemático de avaliação de risco, considerando diversas vias de exposição em três cenários de uso e ocupação do solo.

A Tabela 4.3 apresenta os valores orientadores estabelecidos pela CETESB, 2005, para metais.

**Tabela 4.3** – Valores orientadores para solo ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) (CETESB, 2005).

Substância	Referência	Alerta	Intervenção		
			Agrícola*	Residencial	Industrial
Chumbo	17	72	180	300	900
Arsênio	3,50	15	35	55	150
Cobalto	13	25	35	65	90
Cobre	35	60	200	400	600
Cromo	40	75	150	300	400
Zinco	60	300	450	1000	2000
Níquel	13	30	70	100	130
Mercúrio	0,05	0,5	12	36	70
Selênio	0,25	5	-----	-----	-----
Molibdênio	<4	30	50	100	120
Prata	0,25	2	25	50	100
Vanádio	275	-----	-----	-----	-----

\*Com base no valor de intervenção para solos no Cenário Agrícola/Área de Proteção Máxima (APMax)

#### **4.7. Mecanismos de Absorção de Metais pelas Plantas**

As preocupações ambientais em relação à poluição por metais pesados surgem por causa da propriedade desses metais de se acumularem no ambiente.

A concentração dos elementos químicos nas plantas depende da interação de vários fatores, incluindo solo, espécie vegetal, estágio de maturação e clima (McDOWELL *et al.*, 1993 apud ANJOS, 2000). No entanto, o principal fator é o potencial de absorção, específico e geneticamente fixado para os diferentes nutrientes e diferentes espécies vegetais (MENGEL e KIRKBY, 1987 apud ANJOS, 2000). Além disso, o acúmulo de metais pesados é também muito variável de um determinado órgão para outro da planta (PORTO, 1986).

Forget e Zayed apud Medeiros, 2005 estabeleceram que as rotas de absorção de elementos químicos pelas plantas são as raízes, folhas e cascas. Sendo as raízes, geralmente, o principal órgão da planta envolvido na absorção e, portanto, quase sempre, as maiores concentrações de metais pesados são, também, encontradas nesta parte da planta. Já a absorção pelas folhas é pouco conhecida e, menos ainda, a influência que isto teria sobre a absorção pelas raízes e a subsequente translocação para a parte aérea (CAKMAK *et al.*, 2000).

O sistema radicular é o principal órgão de contato das plantas com os elementos químicos presentes no solo e, quando interceptados pelas raízes entram no apoplasto\* e podem ser transportados para o interior da célula (i) via apoplasto ou (ii) ligados permanentemente a substâncias de carga negativa da parede celular (GREGER, 1999).

Os elementos químicos absorvidos pela raiz, folha ou casca são translocados até o xilema onde ficam incorporados, entretanto, muitas vezes estes elementos podem ser deslocados e ultrapassam os limites do anel de crescimento (BELLIS *et al.*, 2002),

A biodisponibilidade de elementos traço de fontes aéreas para as folhas pode ter considerada a rota principal de entrada, e mecanismos metabólicos que correspondem um impacto significativo na contaminação da planta. A concentração foliar desses elementos ocorre em duas fases – penetração cuticular não metabólica, que geralmente é ao acúmulo do elemento contra um gradiente de concentração. Esse processo é responsável por transportar íons pela membrana plasmática até a célula, indicando que esses elementos podem ser translocados a outros tecidos das plantas, inclusive para as raízes, onde os excessos de alguns metais parecem ser armazenados. A taxa de mobilidade de elementos traço entre os tecidos varia grandemente dependendo do tipo de planta, sua idade e o elemento envolvido (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992, OLIVER *et al.*, 1996 apud DUARTE, 2003).

\*O apoplasto é definido como um "continuum" entre as paredes celulares, espaços intercelulares e os vasos xilemáticos ao longo de todo o corpo da planta desde o cortex da raiz até os traqueídes e elementos de vaso que chegam às folhas (SLUYS, 2006).

Espécies ou variedades de uma mesma espécie vegetal, expostas a uma concentração similar de metais pesados, podem diferir na absorção e/ou distribuição interna desses na planta (SOARES *et al.*, 2001).

Espécies lenhosas apresentam menor grau de tolerância a níveis tóxicos de metais pesados do que espécies herbáceas (ELTROP *et al.*, 1991 apud SOARES *et al.*, 2001).

Ainda que existam muitas incertezas sobre a especificidade dos mecanismos de absorção dos metais pesados, sobretudo daqueles não essenciais, geralmente o teor e o acúmulo do elemento nos tecidos são funções de sua disponibilidade na solução do solo, e os teores nas raízes e parte aérea aumentam com a elevação da concentração de metais na solução do solo (SOARES *et al.*, 2001).

## **4.8. Região de Estudo**

### **4.8.1 História**

Bauru foi fundada no dia 1º de agosto de 1896 onde bandeirantes lutavam com índios pela posse do território. A terra era ocupada pelos indígenas Kaiagang.

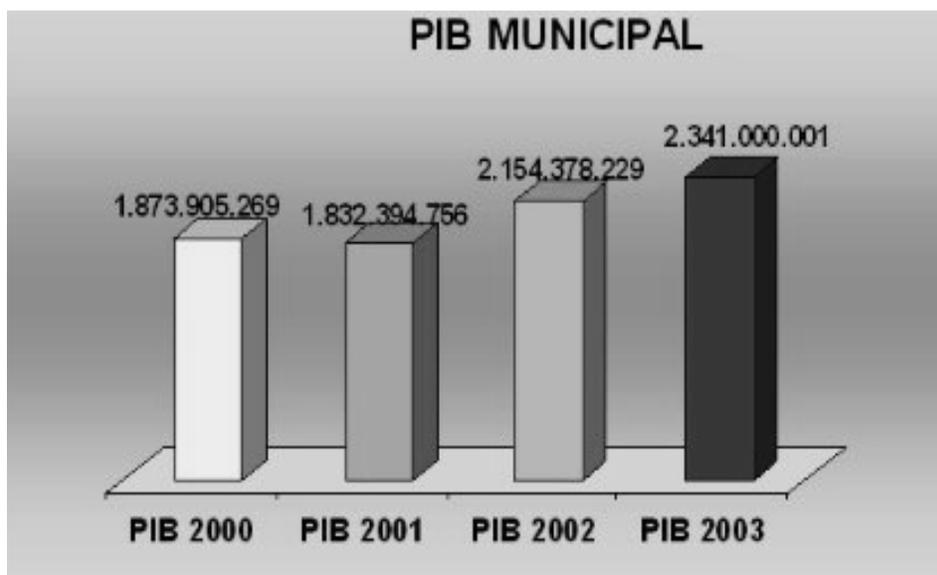
A cidade possui uma área de 674 km<sup>2</sup>, está localizada no centro do Estado de São Paulo distando 315 km da capital paulista, 731 km da capital mineira, 755 km do Rio de Janeiro e 269 km de Campinas (BAURU, 2006).

De acordo com a estimativa baseada no senso realizado em 2002, pelo IBGE, Bauru tem uma população de 343 mil pessoas (IBGE, 2006) sendo 98,55% destes, moradores da área urbana.

O fato de Bauru estar localizada bem no centro do principal Estado da Federação traz grande influência na economia.

#### 4.8.2 Dados econômicos

No ano de 2003, o Produto Interno Bruto (PIB) da cidade ultrapassou os dois bilhões de reais e a região registrou a marca de cinco bilhões. Os números equivalem a pouco mais de 1% de participação no PIB de todo o Estado de São Paulo (SEADE, 2006).



**Figura 4.1** - PIB da cidade de Bauru (Fonte: IBGE, 2000).

A Fundação Sistema Estadual Análise de Dados - SEADE classifica Bauru entre os municípios com "elevado nível de riqueza e bons níveis nos indicadores sociais". A cidade possui o Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) de 0,825, numa escala que varia de 0 a 1,0.

O setor industrial conta com três distritos que abrigam empresas que produzem bens bastante variados como cadernos escolares, baterias automotivas, plásticos, formulários contínuos, embalagens, alimentos, derivados de carne, roupas e muitos outros.

Bauru possui três distritos industriais em funcionamento, com mais de 130 empresas instaladas, nos setores de Indústria, Prestação de Serviços e Comércio Atacadista, com área superior a 2 milhões de metros quadrados e completa infraestrutura:

- DISTRITO I: Possui uma área de 1.577.000,00 m<sup>2</sup>, dividida em 132 áreas pequenas, médias e grandes.
- DISTRITO II: Possui uma área de 409.217,00 m<sup>2</sup>, dividida em 64 áreas pequenas, médias e grandes.
- DISTRITO III: Possui uma área de 2.380.760 m<sup>2</sup>, divididas em áreas pequenas, médias e grandes.

As indústrias de baterias se destacam no cenário municipal, por uma questão de tradição e hoje em dia são inúmeras instaladas na cidade.

#### **4.9. Anéis de Crescimento Aplicados no Monitoramento Ambiental**

Os vegetais se utilizam do processo fotossintético para formação e manutenção da vida. Mediante a presença de luz a planta transforma CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O em substâncias energéticas. E como qualquer ser vivo, as árvores mostram uma reação às variáveis

ambientais (temperatura, precipitação, etc.) que afetam seus inúmeros processos fisiológicos (respiração, fluxo de seiva, transpiração, etc.) refletindo na atividade cambial e, conseqüentemente, na anatomia do lenho. Portanto, as variáveis ambientais são registradas nos anéis de crescimento, os quais expressam os eventos ocorridos no passado e no ano corrente (TOMAZELLO FILHO *et al.*, 2001).

A análise dos ingredientes químicos nos anéis de crescimento pode fornecer informações valiosas sobre mudanças ambientais, entretanto é importante lembrar que a migração de elementos de anel para anel não ocorre, porém, informações sobre o ano em que o anel foi formado podem estar distorcidas ou perdidas (COOK e KAIRIUKSTIS, 1989).

A análise dos anéis de crescimento poderá ainda contribuir para a resposta de importantes questões como (i) o ambiente atual é mais poluído do que o passado ou os dados analíticos são resultados do avanço das técnicas de análise? e (ii) as séries cronológicas dos anéis de crescimento podem fornecer informação para estudos de épocas passadas? Neste aspecto, a dendroquímica tem como vantagem a facilidade da coleta de amostras do lenho das árvores e a execução de análises químicas com métodos laboratoriais rotineiros (HAGEMEYER, 1993).

COOK e KAIRIUKSTIS, 1989 relatam os inúmeros estudos da abundância de metais pesados (Fe, Pb, Cr, Zn, Cd) nas árvores, que crescem em diferentes distâncias de fontes industriais (HOLZMAN, 1970, HAMPP e HOLL, 1974, ROLFE, 1974, HALL *et al.*, 1975, DOLLARD *et al.*, 1976, SCHEWEINGRUBER *et al.*, 1983, HAGEMEYER, 1986 entre outros).

MEISCH *et al.*, 1986 apud COOK e KAIRIUKSTIS, 1989 estudaram a distribuição de metais nos anéis de crescimento da faia (*Fagus*) para obter informações das mudanças ambientais numa área industrial no sudeste da Alemanha. Usando árvores de 5 a 160 anos, ele analisou 14 elementos por Espectroscopia de Absorção Atômica. Foram observadas três tendências: metais sem nenhuma variação anual (Na,

K, Pb, Cd e outros), metais com decréscimo na concentração (Ca, Mg e outros) e com aumento da concentração (Fe e Al).

Concentração de chumbo foi analisada em anéis de crescimento anual de plátano (*Acer pseudoplatanus L.*) no nordeste da Inglaterra. Foram escolhidos dois locais de amostragem, um, em *Prescot*, próximo a uma refinaria de metal no centro de um aglomerado urbano, enquanto outro, em *Croxteth*, em uma floresta distando 2 km de uma rodovia. Nos dois locais, a concentração de chumbo diminuiu consideravelmente nos anéis de crescimento formados depois de 1970, isso devido à redução de chumbo na gasolina. A região de *Prescot* apresentou maior concentração do que *Croxteth*, já que aquela está em uma região industrializada, com fontes industriais e urbanas de poluentes.

A espécie *Caesalpinia peltophoroides* (Sibipiruna) foi empregada para monitorar a poluição por elementos traço na cidade de Piracicaba-SP. Foi empregada a técnica de TXRF por radiação síncrotron. As amostras de madeira foram excitadas por 100 s com um feixe de energia de 2 a 24 keV. Foi encontrado P, K, Ca, Ti, Fe, Sr, Ba e Pb na amostra confirmando a utilidade da espécie em estudo como bioindicadora de poluição ambiental (MOREIRA *et al.*, 2005).

Para determinadas espécies de regiões tropicais, existe a dificuldade de se determinar com exatidão a idade das árvores através dos anéis de crescimento, pois muitas vezes, esses anéis são indistintos, e mesmo quando aparentes podem não expressar a idade real da árvore.

#### **4.10. Caracterização da Espécie *Copaifera langsdorfii L.***

A *Copaifera langsdorfii* é uma dicotiledônea da família *Leguminosae Juss.*, e da subfamília *Caesalpinioideae*. Apresenta inúmeros nomes vulgares em sua vasta área de

ocorrência natural, como copaíba, óleo-de-copaíba, copaíba-vermelha, oleiro, copaíba-da-várzea, copaúba, pau-de-óleo, copaibeira-de-minas, óleo-vermelho, cupiúva. (CRESTANA e KAGEYAMA, 1989, PARON *et al.*, 1996). São encontradas facilmente nas Regiões Amazônica e Centro-oeste do Brasil (VEIGA JUNIOR e PINTO, 2002).

A área de ocorrência de *Copaifera langsdorffii* se caracteriza por apresentar precipitação média anual de 1576,8 mm, estação seca de três meses, temperatura média anual de 18°C e clima tropical de altitude com seca no inverno e verão quente (CARVALHO *et al.*, 1995; VILELA *et al.*, 1995). É uma espécie de crescimento lento com sobrevivência média e com grande potencialidade de uso para reflorestamento (GOMES *et al.*, 1990).

A copaíba (*Copaifera sp*) fornece o bálsamo ou óleo de copaíba, um líquido transparente e terapêutico, que é a seiva extraída mediante a aplicação de furos no tronco da árvore até atingir o cerne. O óleo da copaíba é um líquido transparente, viscoso e fluido, de sabor amargo com uma cor entre amarelo até marrom claro dourado. O uso mais comum é o medicinal, sendo empregado como anti-inflamatório e anticancerígeno. Pelas propriedades químicas e medicinais, o óleo de copaíba é bastante procurado nos mercados regional, nacional e internacional.

A copaíba é incrivelmente poderosa, um antibiótico da mata, que já salvou vidas de muitos caboclos e índios seriamente feridos. Em algumas regiões, o chá da casca é bastante utilizado como anti-inflamatório. Em Belém, a garrafada da casca está sendo utilizada como substituto do óleo de copaíba. Isto porque é cada vez mais difícil encontrar o óleo. A casca entra na composição de todos os lambedores ou xaropes para tosse. Nos Andes do Peru, o óleo de copaíba é utilizado para estrangúria, sífilis e catarros.

A medicina tradicional no Brasil recomenda óleo de copaíba hoje como um agente antiinflamatório, para tratamento de caspa, para todo tipo de desordens de pele e para úlceras de estômago. Copaíba também tem propriedades diuréticas, expectorantes, desinfetantes, e estimulantes, e vem sendo utilizado nos tratamentos de

bronquite, dor de garganta, anticoncepcional, vermífugo, dermatose e psoríase, e ainda, como combustível para clarear a escuridão da noite, substituindo a função do tradicional óleo diesel nas lamparinas. Na indústria, esse óleo pode ser usado para fabricação de vernizes, perfumes, farmacêuticos e até para revelar fotografias (AMAZONLINK, 2006).



**Figura 4.2** – Fotografia da espécie *Copaifera sp* (Copaíba).

Segundo a química do Far-Manguinhos Vera Cascon "O óleo de copaíba é uma verdadeira farmácia natural". O tronco dessa árvore, que está representado na figura 4.2, pode chegar a 45 metros de altura, retira-se um óleo capaz de impedir o crescimento de um tipo de câncer de pele, e que tem a vantagem de ser pouco tóxico (um sério problema de outras drogas indicadas para o caso). O Instituto Nacional de Câncer (Inca), do Rio de Janeiro, já comprovou o poder anti-tumoral desse óleo em

tubos de ensaio e em testes com animais; falta agora completar o teste com seres humanos.

A copaíba já se revelou capaz, também, de impedir o crescimento do *trypanosoma cruzi*, protozoário causador do mal de Chagas, uma doença que atinge oito milhões de brasileiros e contra a qual não existe ainda uma droga eficaz. Por fim, além de sua fama como infalível antisséptico, cicatrizante e antiinflamatório, Vera e outros profissionais do Laboratório agora avançam na criação de um creme vaginal destinado a combater os vírus do HPV, causadores do carcinoma do colo do útero (um problema que atinge cerca de 30% das mulheres brasileiras).

O óleo de copaíba constitui material resinoso extraído por meio de uma incisão no tronco da copaibera. Seu nome é de origem guarani, e é também conhecido como bálsamo de copaíba. Os índios da Amazônia utilizavam o óleo para untar o corpo depois dos combates para curar as feridas. Os colonos descobriram outras aplicações, utilizando-o como anti-séptico das vias urinárias e respiratórias, particularmente bronquites. Medicamentos da fitoterapia indígena haviam sido repertoriados pelo padre Fernão Cardim no último quartel do século XVI. Assim a copaíba (cicatrizante) tinha boa usança entre missionários e moradores.

O departamento de Produtos Naturais começou o trabalho com plantas medicinais por três anos até que em 1998 os pesquisadores chegaram a um creme vaginal à base de óleo de copaíba. Na Amazônia, é comum usar o óleo como cicatrizante e para herpes labial, o que chamou a atenção dos cientistas da Fiocruz: o vírus assemelha-se ao HPV.

Um teste feito com pacientes do Instituto Nacional do Câncer (INCA) mostrou que o vírus desaparecia com a aplicação da copaíba, mas, como os exames não foram feitos nos padrões exigidos para a comprovação científica, a Far-Manguinhos desenvolveu o produto e começou os testes clínicos, nos quais mulheres serão submetidas a um tratamento com o óleo e outras, com placebo, e de laboratório. "O teste de toxicidade deu negativo", comemora a pesquisadora Vera Cascon, referindo-se

ao exame que constata se a planta pode causar efeitos colaterais. "Mas temos de verificar como a substância age contra o vírus e se também será possível usar a copaíba para reduzir os tumores".

A hipótese dos cientistas é a de que o óleo de copaíba, na verdade, atue como um ativador do sistema imunológico contra o HPV e não necessariamente aja contra o vírus. "As plantas são um complexo de substâncias químicas", define o diretor científico de Far-Manguinhos, Antonio Carlos Siani. "É possível isolar um princípio ativo que age exatamente numa doença ou localizar um efeito sinérgico, em que várias substâncias atuam no organismo levando a uma reação contra outros males". Isso explica porque, no uso popular, uma planta pode servir para tanto para dor de cabeça como para unha encravada - uma amplitude que sempre despertou as suspeitas médicas. (INVENTABRASIL, 2005).

#### **4.11. Fluorescência de Raios X**

A análise por fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica quali-quantitativa baseada na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Até 1966 a XRF era realizada unicamente na sua variante fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*), utilizando-se espectrômetros que necessitam de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector (MORAES, 2004).

Com o desenvolvimento dos detectores semicondutores de Si(Li) na década de 1960, capaz de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento de outra variante, a fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*).

KNEIP e LAURER, 1972 descrevem as vantagens da fluorescência de raios X por dispersão em energia em relação à dispersão por comprimento de onda. Inicialmente, a análise quantitativa por XRF necessitava de muitos padrões, para construção de curvas de calibração do sistema ou para correções do efeito matriz usando os chamados coeficientes alfa. Os coeficientes alfa são fatores de correções constantes e são necessários pelo menos  $n-1$  padrões; onde  $n$  é o número de elementos presentes na amostra.

A técnica de raios X tem sido aplicada de forma crescente na determinação de poluentes em amostras ambientais como ar, água e solo, um exemplo de sua aplicação é na determinação de metais em águas residuárias e efluentes industriais, apresentada por SIMABUCO E NASCIMENTO FILHO, 1994a.

Outra vantagem apresentada por JENKINS *et al.*, (2000) é devido ao fato de se tratar de um método não destrutivo, podendo ser usado na análise de obras raras, espécie arqueológica, jóia e moeda, 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. Finalmente, a precisão e a exatidão dos métodos de fluorescência de raios X freqüentemente se igualam ou são melhores que a de outros métodos.

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, pois o Efeito Auger reduz a intensidade da fluorescência de raios X (JENKINS *et al.*, 2000).

CESAREO e GIGANTE (1978) utilizaram um sistema de ED-XRF para estudar águas naturais, e pré-concentração por troca iônica. Neste sistema, usaram uma fonte Pu-238 para excitar os raios X característicos de elementos com número atômico (Z) entre 22 e 35, usando as linhas K, e elementos de número entre 73 e 92 usando as linhas L. Uma fonte de Am-241, também foi utilizada para excitar as linhas K dos elementos com número atômico entre 35 e 56. Conseguiram, simultaneamente, medir um grande número de elementos em níveis de traços.

A análise de soluções aquosas, água do mar, leite em pó, sangue e soro, utilizando um sistema com refletor de corte, câmara de vácuo e tubos de raios X com anodos de Cu e Mo, foi realizada por WOBRAUSCHEK e AIGINGER em 1986 (NASCIMENTO FILHO, 1999).

SOLCI *et al.*, 2001 utilizou a técnica de EDXRF para analisar os componentes de amostras de águas de precipitação na cidade de Londrina (PR). As amostras de água de chuva por deposição total e úmida foram coletadas entre abril de 1998 e agosto de 2001. Foi analisada a parte solúvel, obtida após filtração (0,8  $\mu\text{m}$ ) da amostra, e o material particulado insolúvel coletado sobre a membrana do filtro. A ED-XRF possibilitou estimar correlações importantes entre os elementos-traço nas fases solúvel e insolúvel das deposições atmosféricas. Estas correlações são úteis para identificar fontes comuns das espécies. A excitação das amostras foi realizada com raios X  $K\alpha$  de 17,44 keV provenientes de um tubo de Mo e filtro de Zr.

SIMABUCO e NASCIMENTO FILHO, 1994b, 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  $\text{m}^3/\text{ha}$ . 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.

#### **4.12. Fluorescência de Raios X por Reflexão Total**

Uma variante da fluorescência de raios X por dispersão de energia, denominada de Reflexão Total (TXRF), vem sendo bastante desenvolvida nos últimos anos e tem sido aplicada principalmente, na análise de elementos traços (na faixa de ppb) em amostras líquidas (da ordem de microlitros) e, em pesquisas ligadas ao Monitoramento Ambiental, Oceanografia, Biologia, Medicina, Indústria, Mineralogia, etc., especificamente em análises de águas superficiais (pluviais, fluviais e marítimas) e subterrâneas, fluídos biológicos e controle de qualidade de produtos de alta pureza (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Segundo MORAES, 2004 a técnica de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF *Total Reflection X-Ray Fluorescence*) foi introduzida por YONEDA e HORIUICHE, 1971. O princípio físico e aplicações foram desenvolvidos por AINGINGER e WOBRAUSCHECK (1974) e os primeiros trabalhos datam da década de 1980.

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, tanto para as folhas como para a espiga.

SALVADOR *et al.*, 2004 relatam o emprego da fluorescência de raios X, por reflexão total, com radiação síncrotron (SR-TXRF) como uma técnica para determinação de traços de elementos inorgânicos em espécies da família *Amaranthaceae*, visando o controle ambiental e a avaliação taxonômica. Sabe-se que os metais desempenham papel importante no crescimento das plantas, como também podem ser monitorados em vegetais utilizados como bioindicadores de poluição ambiental e na bio-remediação. Assim espécies de quatro gêneros de *Amaranthaceae*, coletadas em seus respectivos habitats naturais (restinga, cerrado, zonas rurais e urbanas) foram analisadas: *Alternanthera maritima*, *Alternanthera brasiliana*, *Blutaparon portulacoides*, *Gomphrena globosa*, *Gomphrena celosioides*, *Pfaffia paniculata* e *Pfaffia glabrata* (plantas totais ou partes aéreas e raízes). As amostras foram submetidas à digestão ácida, sendo o Ga (Gálio) utilizado como padrão interno. Os resultados sugerem que elementos como P, S, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn e Ba estão dentre os principais constituintes das amostras analisadas. Os elementos Cl, Co, Ni, Br, Rb, Sr e Pb também foram detectados em algumas amostras. Portanto, pela natureza dos elementos inorgânicos detectados puderam-se obter informações importantes para o emprego destas espécies vegetais como possíveis bioindicadores de poluição ambiental e contribuição para sua avaliação taxonômica.

Amostras de água de poços de monitoramento de aterros como o Aterro Pirelli em Campinas e o Aterro Sanitário Bandeirantes em São Paulo, e em alguns poços de abastecimento da cidade de Campinas foram submetidas à fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) com radiação síncrotron para se analisar metais pesados. No Aterro Sanitário Bandeirantes o elemento Pb foi detectado em 9 poços de monitoramento, sendo que em 4 deles apresentava valores acima do VMP. Para o

Aterro Pirelli, UNICAMP e região e metropolitana de Campinas os elementos Cr e Pb, também foram detectados (FICARIS, 2004).

MORAES, 2004 utilizou duas variantes da fluorescência de raios-X (ED-XRF e TXRF) para determinar chumbo em águas e sedimentos de uma área próxima a desativada empresa de baterias Ajax Ltda, no município de Bauru, SP. A concentração de Pb na água em dois dos cinco pontos de monitoramento está acima do valor máximo permitido pela Portaria 1469/00 e Resolução 20/1986 CONAMA. Em se tratando de sedimentos, os valores obtidos foram comparados com os Limites TEL (*Threshold Effect Level*, nível limiar do efeito) de  $35,0 \mu\text{g.g}^{-1}$  e PEL (*Probablabe Effect Level*, nível provável do efeito) de  $91,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ , utilizados pela Agência Ambiental Canadense (Environment Canada) onde uma amostra ficou acima do limite TEL e uma outra acima do limite PEL.

Na validação destas duas metodologias para análise de água, a ED-XRF mostrou resultados mais próximos aos esperados, enquanto que na TXRF foram superestimados, na maioria das vezes, com exceção para As, Se e Pb.

Também para uso no controle ambiental, amostras de pólen foram coletadas e analisadas pela técnica de fluorescência de raios X por reflexão total na Itália. O instrumento de TXRF usado para as medidas era um TX2000 produzido por *Ital Estrutura*. A técnica de TXRF aplicada na análise do pólen como bioindicador pode dar informação de uma larga escala de elementos, que vão de Al ao Pb (PEPPONI *et al.*, 2004).

## **5. MATERIAL E MÉTODOS**

### **5.1. Caracterização do Local de Amostragem**

No município de Bauru-SP (Figura 5.1) a desativada indústria de Acumuladores Ajax Ltda, localizada no km 229 da rodovia Jaú-Ipauassu, fora autuada pela CETESB pela contaminação por Pb de áreas do entorno de suas dependências, incluindo as do Jardim Botânico Municipal de Bauru, reserva florestal da formação original.

O jardim Botânico municipal de Bauru (JBMB), que está ilustrado na figura 5.2, foi criado em 1994 em terras que até então compreendiam o parque ecológico Tenri. Possui uma área de 321 hectares, sendo na sua maioria ocupada por cerrado. Esse ecossistema de rica biodiversidade está desaparecendo rapidamente com o crescimento urbano e o avanço das fronteiras agrícolas. Diante desse fato, o JBMB, tem uma grande responsabilidade em conservá-lo e promover a conscientização da população.



Figura 5.1 – Mapa da Região Administrativa de Bauru-SP



Figura 5.2 – Imagens do local, Orquidário, Orquídea.

## 5.2. Caracterização dos Sítios de Amostragem

Foram selecionados quatro sítios de estudo, denominados Sítios 1, 2, 3 e 4. Estes foram selecionados em diferentes distâncias em relação à fábrica Ajax (Figura 5.3).

A escolha dos locais dos sítios de estudo se deu pela necessidade de avaliar a concentração de metais em diferentes distâncias da fonte poluidora.



**Figura 5.3** – Disposição dos Sítios 1, 2, 3 e 4 e da fábrica Ajax na cidade de Bauru.

O Sítio 1 encontra-se a aproximadamente 220 m da fábrica AJAX, sendo este o mais próximo. Já o sítio 2 está a 490 m de distância da fábrica, o Sítio 3 à 1370 m e o Sítio 4 à 1700 m de distância. As distâncias, e suas respectivas latitudes e longitudes são apresentadas na tabela 5.1.

**Tabela 5.1** - Coordenadas dos sítios e distância em relação à indústria de baterias Ajax.

	<b>Distância (m)</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>
<b>AJAX</b>	-	22°19'38.40''S	49°0'30.15''W
<b>Sítio 1</b>	220	22°19'44.07''S	49°0'25.11''W
<b>Sítio 2</b>	490	22°20'15.72''S	49°0'46.23''W
<b>Sítio 3</b>	1370	22°20'19.02''S	49°0'56.39''W
<b>Sítio 4</b>	1700	22°19'32.92''S	49°0'49.33''W

### **5.3. Método de Amostragem**

As coletas das amostras foram realizadas com o auxílio do Engenheiro Florestal Jean G. da S. Medeiros e sob a orientação do professor Mario Tomazello Filho da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ) – Departamento de Ciências Florestais.

Foram selecionadas 12 árvores com idades diferentes de *Copaífera langsdoffii* em um gradiente de distância a partir da referida indústria, sendo três árvores em cada um dos quatro sítios distintos. As amostras do lenho (cilindro de 5 cm de comprimento) foram extraídas do tronco das árvores pelo método não-destrutivo (Amaral, 1994) na altura do DAP (1,3m-diâmetro a altura do peito) até atingir a medula da árvore com o auxílio de sonda de Pressler de 5 mm de diâmetro conforme ilustrado nas figuras 5.4 e 5.5.

Para evitar sua contaminação por resíduos de metais do instrumento, a sonda de Pressler foi lavada em acetona Analar, água destilada e água deionizada.



**Figura 5.4:** Sonda metálica de 5 mm para a extração de amostra.



**Figura 5.5.** – Introdução da sonda de amostragem.

Para obter-se a massa mínima de lenho exigido pelo método analítico agruparam-se os anéis de crescimento num período de 3 anos.

As amostras foram identificadas e armazenadas em sacos plásticos para as análises no Laboratório de Anatomia da Madeira e Anéis de Crescimento do Departamento de Ciências Florestais da ESALQ/USP.

#### **5.4. Preparação das Amostras**

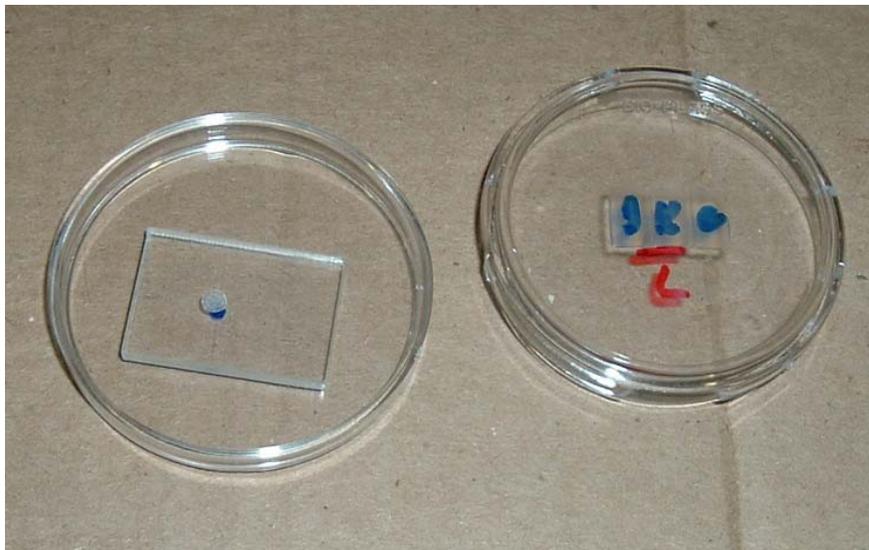
Para a análise por SR-TXRF as amostras foram submetidas a um procedimento de extração em meio ácido. Trata-se de um processo simples e rápido, de destruição da matéria orgânica, sem volatilização dos contaminantes.

As massas das amostras disponíveis para análise eram pequenas e por isso foi tomada a massa total de cada amostra

A massa total de cada amostra foi colocada em um tubo de ensaio de 75 mL ao qual foram adicionados 6 mL de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ) e em seguida levado ao bloco digestor permanecendo por 40 minutos a uma temperatura de 130 °C, até que o ácido nítrico fosse volatilizado. Durante a digestão foram adicionadas gotas de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) até a solução exalar uma fumaça branca e tornar-se aproximadamente incolor. Logo após os tubos foram retirados e resfriados à temperatura ambiente. Atingindo este estágio o volume digerido foi aferido à 10 mL com água deionizada e desmineralizada (Mili-Q) (MOREIRA, *et al.*, 2005b).

Para a análise por SR-TXRF, em uma alíquota de 200  $\mu\text{L}$  de cada amostra foram adicionados 20  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão de Ga ( $102,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Uma pequena alíquota de 5  $\mu\text{L}$  da mistura foi pipetada sobre o suporte de lucite (Perspex) e em seguida o suporte contendo a amostra foi submetido à secagem com lâmpada

infravermelha. A Figura 5.6 mostra a amostra depositada sobre o suporte de lucite e armazenada em placas de Petri para posterior análise.



**Figura 5.6** - Amostra pipetada sobre o suporte de lucite acondicionada em placa de Petri.

## **5.5. Análise Quantitativa por SR-TXRF**

As análises das amostras foram realizadas na Linha de Fluorescência de Raios X (D09B – XRF) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas, SP-Brasil.

### **5.5.1 Linha de luz síncrotron**

Luz síncrotron é a intensa radiação eletromagnética produzida por elétrons de alta energia num acelerador de partículas. A luz síncrotron abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético: raios X, luz ultravioleta e infravermelha, além da luz visível.

Denomina-se Linha de Luz a instrumentação que é acoplada ao anel de armazenamento de elétrons. Em cada linha de luz chegam os feixes de fótons (luz síncrotron), gerados pelos elétrons que circulam no anel de armazenamento, e é na linha de luz que são definidas as características da luz que se deseja.

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

- Energia do elétron no anel de armazenamento: 1,37 Ge (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, à 8 keV, em uma área de 20 mm<sup>2</sup> : 4,2x10<sup>9</sup> 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 *et al.* 1999).

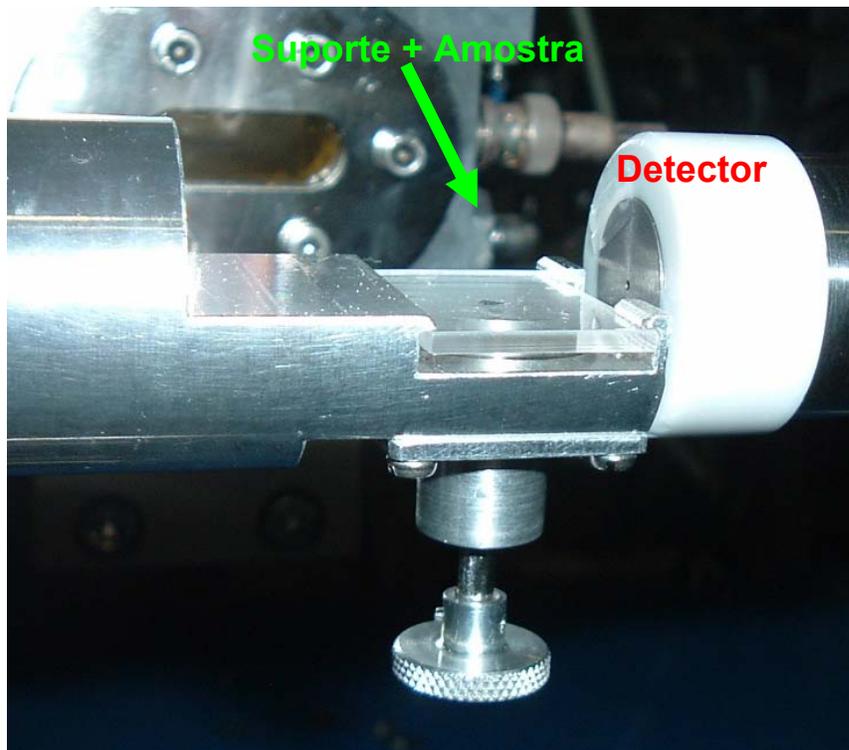
O anel de armazenamento de elétrons existente no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) tem capacidade para 24 linhas de luz. Atualmente, os pesquisadores têm à disposição doze linhas de luz e três em projeto.

A linha de XRF – Fluorescência de Raios X destina-se a análise da composição química multielementar ( $Z > 14$ ) em aplicações científicas de determinação de elementos traços em ciências ambientais, biológicas e materiais, perfil de profundidade química de filmes finos.

A linha D09B-XRF possui um detector semicondutor de Si(Li) com resolução de 165 eV à 5,9 keV, com janela de Berílio de 8  $\mu\text{m}$  de espessura, uma área ativa de 30  $\text{mm}^2$ , acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora multicanal, inserida em um microcomputador da linha IBM PC.

### **5.5.3 Arranjo experimental da fluorescência de raios X por Reflexão total com excitação por radiação síncrotron (SR-TXRF)**

O arranjo experimental tem a geometria disposta de modo a propiciar a reflexão total. A amostra preparada fica alocada numa placa de retangular de lucite (Perspex) fixada no porta-amostra, onde incide um feixe branco de luz síncrotron sobre a alíquota depositada na placa, permitindo a visualização dos elementos contidos na amostra. A figura 5.7 mostra o lucite alocado no porta-amostra.



**Figura 5.7** - Suporte e amostra alocados para análise por SR-TXRF.

## **5.6. Análise Estatística dos Dados**

O método estatístico escolhido foi a Análise de Ondaletas brevemente descrita a seguir.

### **5.6.1 Análise de Ondaletas**

A primeira menção sobre o termo *ondaletas* foi dada em 1909, por Alfred Haar. O conceito de ondaletas, na sua forma atual foi, foi primeiramente proposto por Jean Morlet e sua equipe no Marseille Theoretical Physics Center (MISSIT *et al.*, 1997).

A análise de dados, de acordo com escalas variáveis, no domínio do tempo e da frequência, é a idéia básica da utilização das ondaletas. As ondaletas são funções matemáticas que ampliam intervalos de dados, separando-os em diferentes componentes de frequência, permitindo a análise de cada componente em sua escala correspondente. Essa característica distingue métodos de ondaletas de outros métodos em estatística baseados em séries ortogonais, tais como o Método de Fourier (MISSIT et al 1997).

Para Torrence e Compo (1998), a vantagem da ondaleta sobre os métodos tradicionais de Fourier, é que a base das funções de Fourier é dependente da frequência, mas não do tempo, ou seja, pequenas alterações no domínio da frequência produzem alterações em todo domínio do tempo.

A análise de ondaletas é indicada para aproximação de funções finitas, análise de dados descontínuos e também para o estudo de séries não estacionárias, bem como para abordagem de fenômenos cuja localização temporal é relevante.

Para Moura, 2002 apud Lima, 2004 a análise de Fourier consiste em quebrar uma série em suas componentes de senos e cossenos, em suas várias frequências. Similarmente à análise de ondaleta, considera dilatações (compressões) e translações de uma onda original, chamada de ondaleta mãe.

De uma maneira geral, a filtragem dos dados via análise de ondaletas, em contraste com a filtragem via transformada de Fourier, não desloca nem deforma pontos notáveis (máximos, mínimos e inflexões) do sinal a ser filtrado (GALVÃO et al, 2001 apud LIMA, 2004).

## **6. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.1. Calibração do sistema**

Para a calibração do sistema foi realizado o levantamento das curvas das sensibilidades para os elementos contidos nas séries K e L. Para isto foram preparadas dez soluções-padrão, contendo elementos conhecidos e em diferentes concentrações, acrescidas do elemento gálio (Ga) usado como padrão interno.

A curva de calibração foi feita determinando-se as sensibilidades experimentais para cada elemento contido nas soluções-padrão. Em seguida, a curva foi ajustada para os elementos contidos na faixa de energia de interesse, incluindo aqueles elementos para os quais não se dispunha de padrões.

#### **6.1.1. Sensibilidade relativa para a série K**

A Tabela 6.1 apresenta as concentrações dos elementos nas soluções-padrão usadas para a determinação da curva de sensibilidade relativa para a série K.

**Tabela 6.1** - Concentrações dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa para os elementos da série K.

Elemento	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )				
	Padrão 1K	Padrão 2K	Padrão 3K	Padrão 4K	Padrão 5K
K	6,10	9,15	10,99	14,77	18,31
Ti	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
Cr	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
Fe	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
Ni	6,06	9,09	10,91	14,66	18,18
Zn	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
Se	5,94	8,91	10,69	14,37	17,82
Sr	6,09	9,14	10,96	14,74	18,27
Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32

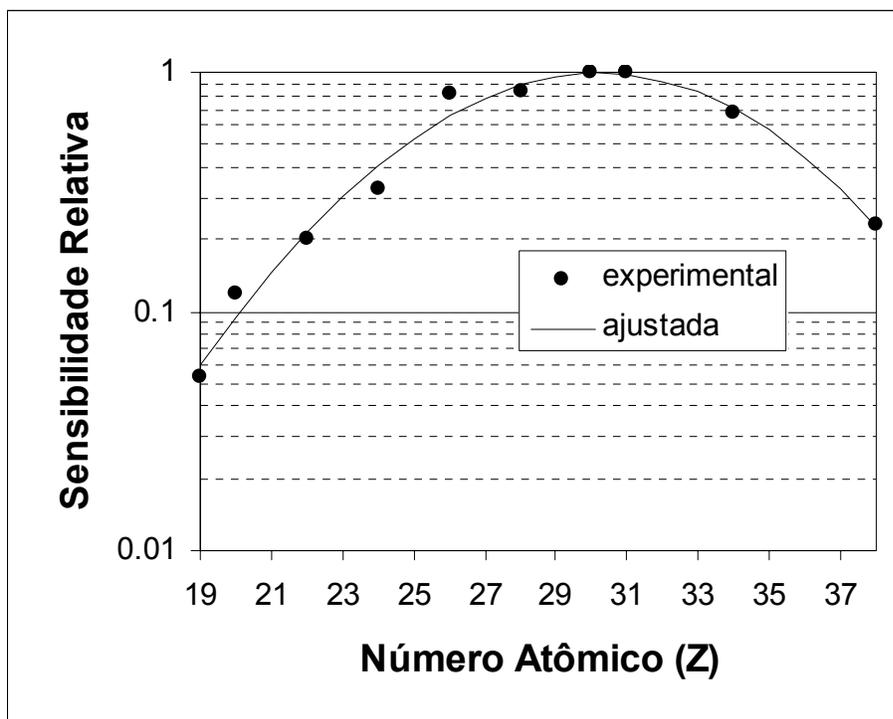
Os padrões foram medidos por 100 s e após a medida os espectros foram ajustados para a obtenção das intensidades fluorescentes empregando o programa AXIL (*Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting*), integrante do pacote computacional QXAS (*Quantitative X-ray Analysis System*), fornecido gratuitamente pela Agência Internacional de Energia Atômica (*International Atomic Energy Agency - IAEA*).

Após a obtenção da intensidade fluorescente foram determinados valores das sensibilidades relativas experimentais obtidas para os elementos da série K as quais são apresentadas na Tabela 6.2, enquanto que a Figura 6.1 mostra a curva da sensibilidade relativa, experimental e ajustada para a série K.

Após o ajuste dos pontos experimentais foi obtida a equação 6.1 que representa a variação da sensibilidade relativa em função do número atômico (Z) do elemento.

**Tabela 6.2** - Sensibilidade relativa experimental obtida para os elementos da série K.

Elemento	Número Atômico (Z)	Sensibilidade relativa
K	19	0,05348
Ca	20	0,11757
Ti	22	0,20150
Cr	24	0,32852
Fe	26	0,81178
Ni	28	0,86342
Zn	30	1,00122
Se	34	0,67232
Sr	38	0,22842



**Figura 6.1** - Curva da sensibilidade relativa ( $S_{Ri}$ ) experimental e ajustada, para a série K utilizando a SR-TXRF.

$$S_{Ri} = \exp (-18,15101 + 1,08479Z - 0,01223Z^2 - 1,25719 \cdot 10^{-4} Z^3) \quad (6.1)$$

$$R^2 = 0,98292$$

### 6.1.2. Sensibilidade relativa para a série L

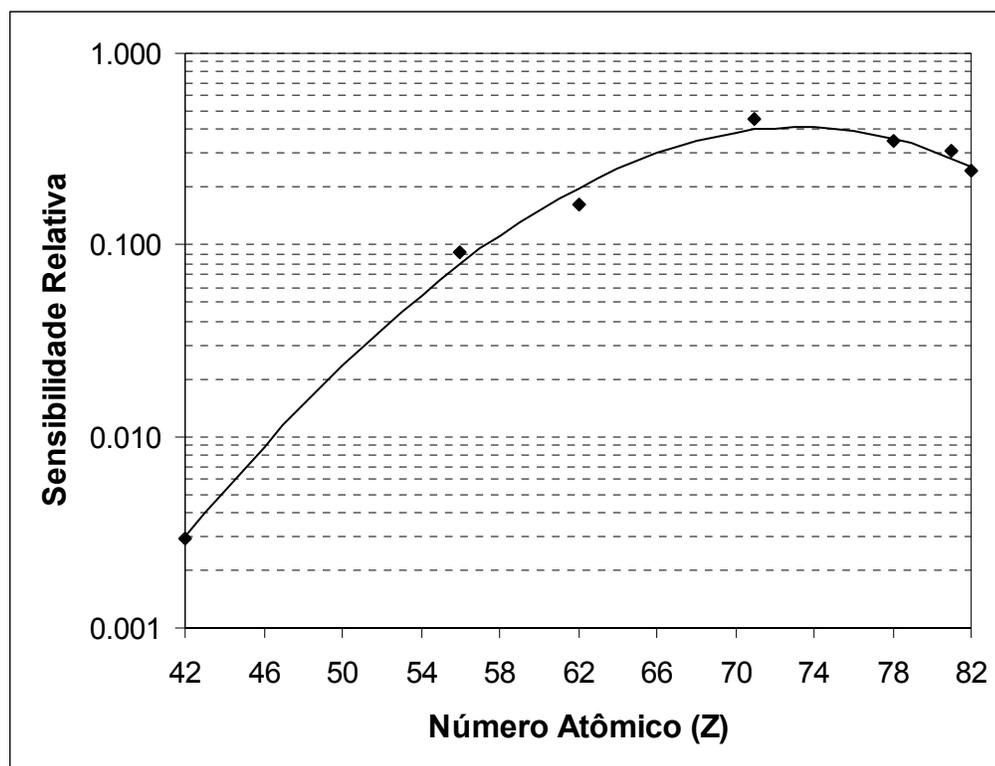
As concentrações dos elementos nas amostras-padrão empregadas para a determinação da sensibilidade relativa para a série L são apresentadas na Tabela 6.3, enquanto que na Tabela 6.4 são apresentados os resultados obtidos para as sensibilidades relativas experimentais. A curva de calibração que representa a dependência entre a sensibilidade relativa e o número atômico (Z) é mostrada na Figura 6.2 e a equação 6.2 foi obtida após o ajuste dos pontos experimentais.

**Tabela 6.3** - Concentrações dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa para os elementos da série L.

Elemento	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )				
	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

**Tabela 6.4** - Sensibilidade relativa experimental obtida para os elementos da série L.

<b>Elemento</b>	<b>Número Atômico (Z)</b>	<b>Sensibilidade relativa</b>
<b>Mo</b>	42	0,004210
<b>Ba</b>	56	0,086466
<b>Sm</b>	62	0,150961
<b>Lu</b>	71	0,366009
<b>Pt</b>	78	0,252654
<b>Tl</b>	81	0,109483
<b>Pb</b>	82	0,012140



**Figura 6.2** - Curva da sensibilidade relativa ( $S_{Ri}$ ) experimental e ajustada, para a série L utilizando a SR-TXRF.

$$S_i = \exp(-20,54286 + 0,36209.Z - 0,00109.Z^2 - 3,2353.10^{-5} Z^3) \quad (6.2)$$
$$R^2 = 0,99502$$

## 6.2. Limites de Detecção para as Amostras de Madeira

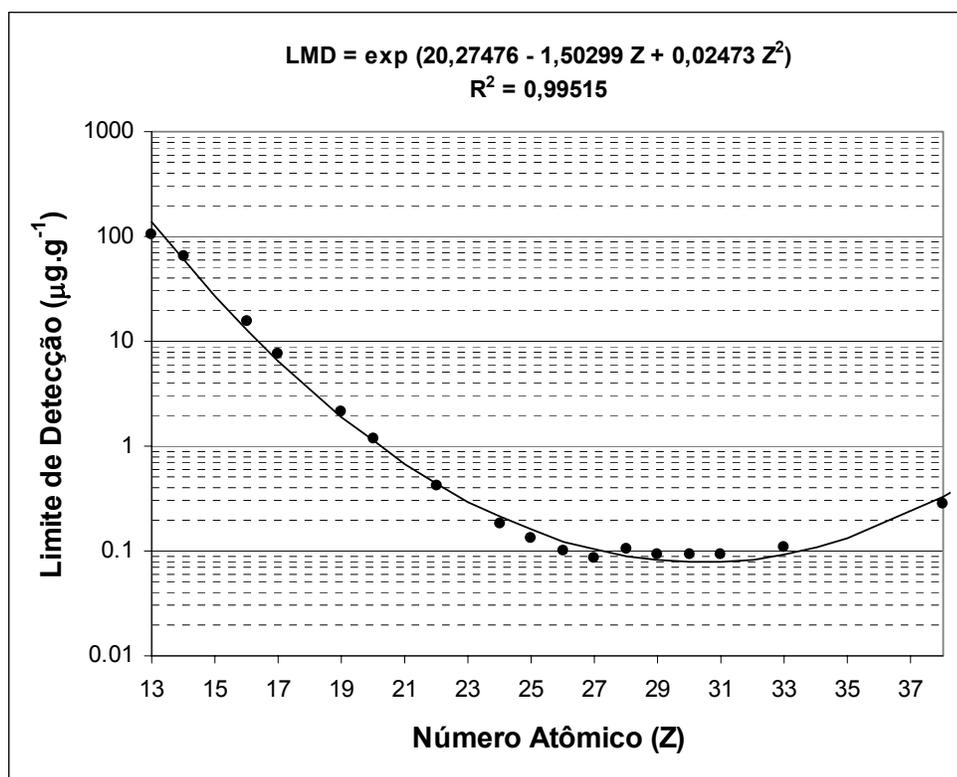
Após o ajuste dos espectros das amostras de madeira, foram obtidas as intensidades do *background*, área abaixo do pico característico de cada elemento, e então empregando a equação 3.11 foram determinados os limites de detecção apresentados na Tabela 6.5.

Com os resultados constantes da Tabela 6.5, exceto o Pb, foi construído o gráfico para o limite de detecção para os elementos da série K, presentes nas amostras de madeira, em função do número atômico Z, que pode ser visto na Figura 6.3.

Para a série L não foi possível obter uma curva que representa a variação do limite de detecção em função do número atômico, pois o único elemento pertencente a série L, detectado nas amostras foi o elemento Pb.

**Tabela 6.5** - Limites de detecção para as amostras de madeira determinados por SR-TXRF.

<b>Elemento</b>	<b>Número Atômico (Z)</b>	<b>LMD (<math>\mu\text{g.g}^{-1}</math>)</b>
Al	13	103,25
Si	14	65,05
S	16	15,61
Cl	17	7,71
K	19	2,10
Ca	20	1,18
Ti	22	0,41
Cr	24	0,18
Mn	25	0,13
Fe	26	0,10
Co	27	0,08
Ni	28	0,10
Cu	29	0,09
Zn	30	0,09
As	33	0,11
Sr	38	0,28
Pb	82	0,27



**Figura 6.3** - Limite de detecção em função do número atômico nas amostras de madeira para os elementos contidos na série K, determinado por SR-TXRF.

### 6.3. Validação da Metodologia

Com a finalidade de validar a metodologia empregada foram analisadas algumas amostras de referência, sendo duas amostras de água e duas de sedimento.

As amostras foram de água foram preparadas diretamente sem nenhum tratamento prévio, apenas foi realizada uma adição do elemento Ga usado como

padrão interno. As amostras de sedimento foram submetidas à digestão em meio ácido, seguindo o método USEPA 3050 B e possibilita a transferência dos metais ambientalmente disponíveis para a fase líquida (USEPA, 1996), o método é sugerido pela CETESB.

Todas as amostras foram preparadas em triplicata e cada uma foi medida cinco vezes totalizando quinze leituras (n=15).

A Tabela 6.6. apresenta os valores certificados e os valores medidos para uma amostra de referência distribuída pela 'Aldrich' denominado ***Drinking Water Pollutants*** e que contém elementos considerados como poluentes em água potável.

**Tabela 6.6** – Comparação dos valores medidos e certificados com as respectivas incertezas (intervalo de confiança) da amostra de referência *Drinking Water Pollutants* (Aldrich).

<b>Elemento</b>	<b>Valor Medido (<math>\mu\text{g.mL}^{-1}</math>)</b>	<b>Valor Certificado (<math>\mu\text{g.mL}^{-1}</math>)</b>
Cr	9,21 $\pm$ 0,18	9,09 $\pm$ 0,45
As	8,46 $\pm$ 0,17	9,09 $\pm$ 0,45
Se	4,26 $\pm$ 0,07	4,54 $\pm$ 0,23
Cd	4,74 $\pm$ 0,64	4,54 $\pm$ 0,23
Ba	83,23 $\pm$ 0,76	90,91 $\pm$ 4,55
Pb	9,77 $\pm$ 1,01	9,09 $\pm$ 0,45

n=15 (quinze leituras)  $\alpha=0,05$  (95% confiança)

Os valores medidos apresentaram desvios padrões relativos inferiores a 9% para a maioria dos elementos, confirmando um bom ajuste para a 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 e os valores certificados foram comparados e são apresentados na Tabela 6.7.

**Tabela 6.7** – Comparação dos valores medidos e certificados com as respectivas incertezas (intervalo de confiança) da amostra de referência “*Trace Elements in Natural Water*” (NIST/SRM 1640 ).

<b>Elemento</b>	<b>Valor Medido (<math>\mu\text{g.kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Valor Certificado (<math>\mu\text{g.kg}^{-1}</math>)</b>
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  $\text{mg.kg}^{-1}$  n=15 (quinze leituras)  $\alpha=0,05$  (95% confiança)

Outras duas amostras de referência analisadas foram SOIL-7 fornecida pela *International Atomic Energy Agency* (IAEA) e outra fornecida pelo NIST SRM 2709 (*San Joaquim Soil*). Os valores medidos assim como os certificados e as incertezas associadas são apresentados nas tabelas 6.8. e 6.9.

**Tabela 6.8** – Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência “San Joaquim Soil” (NIST/SRM 2709).

<b>Elemento</b>	<b>Valor Medido (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valor Certificado (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>
Ca	17916 ± 1006	18900 ± 500
V	113 ± 8	112 ± 5
Cr	141 ± 6	130 ± 4
Mn	549 ± 6	538 ± 17
Fe	35836 ± 2000	35000 ± 1100
Cu	36,4 ± 3,0	34,6 ± 0,7
Zn	104 ± 5	106 ± 3

n=15 (quinze leituras) α=0,05 (95% confiança)

**Tabela 6.9** – Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência “Soil 7” (IAEA- SOIL-7).

<b>Elemento</b>	<b>Valor Medido (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valor Certificado (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>
V	64 ± 6	59 - 73
Cr	59 ± 6	49 - 74
Mn	625 ± 18	604 - 650
Co	9,13 ± 1,38	8,4 - 10,1
Cu	10 ± 1	9 - 13
Zn	108 ± 6	101 - 113
Rb	50 ± 2	47 - 56
Ce	50 ± 3	50 - 63

n=15 (quinze leituras) α=0,05 (95% confiança)

#### 6.4. Concentrações dos elementos nas Amostras de Madeira, determinadas por SR-TXRF

As massas das amostras obtidas pela amostragem e disponíveis para a digestão são pequenas e variáveis. Na Tabela 6.10 estão apresentadas as massas secas dos anéis de crescimento correspondentes a três períodos (3 anos) da *Copaifera langsdorff* L. separadas por árvores e por sítios (C1, C12 e C13 do sítio 1, C22, C23 e C24 do sítio 2, C31, C32 e C34 do sítio 3 e as demais do quarto sítio).

**Tabela 6.10** – Massa seca das amostras de madeira (mg) analisadas para os 4 sítios amostrados.

Período	Massa seca (mg)											
	Sitio 1			Sitio 2			Sitio 3			Sitio 4		
	C1	C12	C13	C22	C23	C24	C31	C32	C34	C41	C42	C43
53-54	12,0											
57-59	87,0											
60-62	104,0											29,5
63-65	141,0						52,30					44,7
66-68	191,0						49,0	126,1				59,4
69-71	165,0						33,6	101,9			16,6	40,4
72-74	110,0			75,2		41,8	30,2	90,9			43,2	65,8
75-77	102,0			107,1		75,5	24,7	121,8	19,4		38,2	64,4
78-80	103,0		59,0	124,8		79,7	52,3	98,1	23,1		38,2	66,7
81-83	104,0		55,0	106,2		90,4	24,5	115,8	32,8	19,3	67,6	48,0
84-86	126,0	65,0	93,0	110,0	51,9	108,9	1039,8	146,1	51,1	59,7	52,7	79,1
87-89	91,0	40,0	82,0	81,1	39,1	71,3	31,7	61,6	69,5	44,1	67,0	43,2
90-92	56,0	47,2	112,5	122,4	57,0	86,5	37,4	58,2	87,9	59,8	89,6	64,2
93-95	46,0	70,0	106,0	173,4	56,7	156,1	47,6	89,7	76,3	71,3	105,0	122,3
96-98	31,0	99,0	65,0	132,8	71,2	71,2	39,7	67,9	75,6	60,3	64,8	55,2
99-01	27,0	78,0	122,0	108,1	103,5	78,9	44,4	59,4	94,1	65,0	59,0	64,0
02-04	38,0	54,0	68,0	113,6	78,3	57,9	18,2	93,3	42,5	52,4	34,7	49,5

Após a determinação das sensibilidades relativas para os elementos das séries K e L, as concentrações dos elementos presentes nas amostras de madeira foram determinadas empregando-se para isto a equação 3.8.

As concentrações do Pb, Cr, Si e S são apresentadas nas Tabelas 6.11, 6.12, 6.13 e 6.14, respectivamente.

**Tabela 6.11 – Concentração de Chumbo nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.**

Período	Concentração de Chumbo ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )											
	Sítio1			Sítio 2			Sítio 3			Sítio 4		
	C1	C12	C13	C22	C23	C24	C31	C32	C34	C41	C42	C43
56-54	4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
59-57	8	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
62-60	52	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	20
65-63	3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	8
68-66	3	--	--	--	--	--	214	2	--	--	--	6
71-69	11	--	--	--	--	--	<0,27	3	--	--	32	924
74-72	32	--	--	22	--	114	20	4	11	--	9	24
77-75	5	--	--	17	--	18	111	3	<0,27	--	12	8
80-78	4	--	19	17	--	11	4	<0,27	23	--	12	49
83-81	16	--	360	22	--	10	<0,27	4	12	19	8	7
86-84	12	8	8	24	29	3	9	5	<0,27	7	16	6
89-87	9	12	8	12	40	10	8	23	6	8	<0,27	12
92-90	55	16	43	13	41	18	109	12	7	9	4	22
95-93	20	97	23	9	47	8	39	5	8	14	5	<0,27
98-96	128	11	5	10	14	16	6	4	11	6	8	12
01-99	37	6	3	26	20	15	7	4	9	6	<0,27	<0,27
04-02	10	16	3	16	14	13	25	2	<0,27	--	--	--

**Tabela 6.12 – Concentração do Cromo nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.**

Idade	Concentração de Cromo ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )											
	Sítio1			Sítio 2			Sítio 3			Sítio 4		
	C1	C12	C13	C22	C23	C24	C31	C32	C34	C41	C42	C43
56-54	170	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
59-57	140	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
62-60	777	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	11
65-63	304	--	--	--	--	--	73	--	--	--	--	61
68-66	4	--	--	--	--	--	2618	4	--	--	--	8
71-69	95	--	--	--	--	--	42	15	--	--	32	2336
74-72	33	--	--	290	--	1116	54	11	--	--	441	10
77-75	222	--	--	61	--	107	1654	6	25	--	32	8
80-78	18	--	1769	5,25	--	7	23	15	24	--	34	11334
83-81	521	--	10712	223	--	14	18	26	173	58	35	30
86-84	433	9	381	5,48	423	6	652	56	12	185	15	8
89-87	10	157	85	80	13	7	17	14	22	10	6	16
92-90	31	13	4,57	53	270	32	943	133	5	15	4	8
95-93	22	39	145	7	299	15	54	6	9	13	60	12
98-96	140	1061	37	69	5	7	9	9	288	20	38	91
01-99	890	31	455	200	6	508	77	108	43	21	7	14
04-02	71	15	12	45	43	18	74	57	126	--	--	--

**Tabela 6.13** – Concentração do Silício nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.

Idade	Concentração de Silício ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )											
	Sítio1			Sítio 2			Sítio 3			Sítio 4		
	C1	C12	C13	C22	C23	C24	C31	C32	C34	C41	C42	C43
<b>56-54</b>	693	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
<b>59-57</b>	<65	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
<b>62-60</b>	1264	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	579
<b>65-63</b>	1219	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	368
<b>68-66</b>	1011	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	<65
<b>71-69</b>	<65	--	--	--	--	--	695	--	--	--	--	22516
<b>74-72</b>	<65	--	--	354	--	4346	998	--	--	--	1335	307
<b>77-75</b>	1356	--	--	<65	--	172	1828	--	594	--	<65	<65
<b>80-78</b>	930	--	3014	216	--	259	190	--	<65	--	485	2664
<b>83-81</b>	581	--	<65	189	--	230	<65	--	<65	634	<65	1177
<b>86-84</b>	794	1847	868	115	455	<65	298	139	<65	576	<65	<65
<b>89-87</b>	728	1886	2103	<65	805	200	<65	1145	<65	615	521	376
<b>92-90</b>	2137	1442	<65	205	227	1570	1188	231	<65	300	<65	465
<b>95-93</b>	1767	2679	961	299	605	360	2851	<65	357	287	152	<65
<b>98-96</b>	<65	1933	2155	221	292	176	199	144	136	<65	176	335
<b>01-99</b>	4591	1463	965	562	124	429	340	<65	131	<65	310	251
<b>04-02</b>	1776	<65	200	<65	1256	320	<65	<65	331	--	--	--

**Tabela 6.14** – Concentração do Enxofre nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.

Idade	Concentração de Enxofre ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )											
	Sítio1			Sítio 2			Sítio 3			Sítio 4		
	C1	C12	C13	C22	C23	C24	C31	C32	C34	C41	C42	C43
<b>56-54</b>	804	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
<b>59-57</b>	1144	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
<b>62-60</b>	961	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	391
<b>65-63</b>	111	--	--	--	--	--	185	--	--	--	--	298
<b>68-66</b>	211	--	--	--	--	--	290	30	--	--	--	151
<b>71-69</b>	8379	--	--	--	--	--	417	72	--	--	--	2457
<b>74-72</b>	<16	--	--	146	--	2684	518	76	--	--	1130	166
<b>77-75</b>	396	--	--	186	--	85	670	59	354	--	292	244
<b>80-78</b>	215	--	1790	218	--	267	121	65	199	--	205	870
<b>83-81</b>	539	--	2485	198	--	122	195	36	283	723	420	187
<b>86-84</b>	368	697	321	209	249	503	95	21	253	103	184	251
<b>89-87</b>	543	2331	1024	734	364	124	185	756	140	193	341	278
<b>92-90</b>	2037	1393	816	171	229	345	181	78	94	163	262	258
<b>95-93</b>	1748	2251	1093	93	309	148	851	96	239	141	117	65
<b>98-96</b>	6906	1961	810	126	126	81	71	82	120	74	118	255
<b>01-99</b>	915	1806	273	128	77	228	90	92	116	169	251	264
<b>04-02</b>	281	1263	129	236	242	345	550	34	274	--	--	--

Os valores das concentrações para os elementos Cl, K, Ca, Ti e Fe são mostrados nas Tabelas 6.15, 6.16, 6.17, 6.18 e 6.19, respectivamente.

**Tabela 6.15** – Concentração do Cloro nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.

Concentração de Cloro ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )												
Idade	Sítio1			Sítio 2			Sítio 3			Sítio 4		
	C1	C12	C13	C22	C23	C24	C31	C32	C34	C41	C42	C43
<b>56-54</b>	177	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--
<b>59-57</b>	324	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
<b>62-60</b>	803	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	87
<b>65-63</b>	131	--	--	--	--	--	72	--	--	--	--	98
<b>68-66</b>	165	--	--	--	--	--	250	10	--	--	--	31
<b>71-69</b>	282	--	--	--	--	--	135	20	--	--	--	<8
<b>74-72</b>	286	--	--	29	--	1173	<8	16	--	--	27	58
<b>77-75</b>	223	--	--	62	--	45	494	<8	77	--	105	64
<b>80-78</b>	130	--	1240	226	--	60	50	23	60	--	107	1193
<b>83-81</b>	339	--	5190	47	--	73	87	23	90	102	102	80
<b>86-84</b>	183	813	325	27	33	73	79	16	68	34	103	71
<b>89-87</b>	279	645	178	<8	93	42	52	211	36	60	88	73
<b>92-90</b>	594	562	228	24	<8	227	179	25	21	39	42	64
<b>95-93</b>	607	393	348	28	89	47	358	22	50	<8	28	18
<b>98-96</b>	1077	1373	540	24	39	29	42	32	28	39	<8	85
<b>01-99</b>	2387	222	80	41	37	<8	37	<8	44	65	62	46
<b>04-02</b>	292	684	46	26	61	54	110	15	83	--	--	--

**Tabela 6.16** – Concentração do Potássio nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.

Idade	Concentração de Potássio ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )											
	Sítio1			Sítio 2			Sítio 3			Sítio 4		
	C1	C12	C13	C22	C23	C24	C31	C32	C34	C41	C42	C43
56-54	627	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
59-57	1558	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
62-60	1369	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	541
65-63	1102	--	--	--	--	--	756	--	--	--	--	460
68-66	754	--	--	--	--	--	853	1142	--	--	--	362
71-69	1808	--	--	--	--	--	881	1063	--	--	--	3374
74-72	1103	--	--	914	--	3452	1117	1152	--	--	1967	533
77-75	1780	--	--	569	--	440	1009	1496	574	--	517	652
80-78	1615	--	3874	1049	--	734	843	896	638	--	460	907
83-81	1815	--	4140	938	--	364	941	816	806	471	611	521
86-84	1941	2134	2078	872	1042	620	940	518	782	244	362	529
89-87	1962	5622	3305	844	1072	529	484	1129	651	496	799	586
92-90	2684	3359	2097	829	760	675	802	581	508	457	581	556
95-93	2666	3796	2074	709	1112	637	1198	561	498	402	437	570
98-96	4139	2937	2345	528	497	317	424	492	463	642	211	620
01-99	2438	2472	1315	610	429	528	360	537	277	337	580	891
04-02	2271	1985	259	671	1124	511	1433	280	321	--	--	--

**Tabela 6.17** – Concentração do Cálcio nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.

Idade	Concentração de Cálcio ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )											
	Sítio1			Sítio 2			Sítio 3			Sítio 4		
	C1	C12	C13	C22	C23	C24	C31	C32	C34	C41	C42	C43
56-54	3214	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
59-57	4611	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
62-60	2387	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3074
65-63	2659	--	--	--	--	--	2150	--	--	--	--	1603
68-66	2745	--	--	--	--	--	4212	1145	--	--	--	1437
71-69	2131	--	--	--	--	--	2851	1342	--	--	--	20664
74-72	2186	--	--	1895	--	12396	3319	1636	--	--	5334	1055
77-75	3855	--	--	1003	--	940	3625	2188	3082	--	1572	1495
80-78	1604	--	5488	1622	--	1443	2050	1255	3526	--	1504	2680
83-81	2550	--	6442	3035	--	698	2200	1174	2056	2343	1838	1603
86-84	3363	5072	2742	1717	3845	1258	3062	1046	1173	1400	816	1111
89-87	3925	6967	3319	1434	2494	1293	1932	3438	1189	1450	185	2295
92-90	8950	6632	2231	1964	3970	2022	6117	1715	1369	2118	1708	3621
95-93	8925	6375	2571	1759	4783	1420	3627	1037	2065	1888	1306	794
98-96	5514	3959	3747	1282	915	1153	1943	1179	1770	1831	1084	1337
01-99	6412	3023	1842	1936	2168	4095	2536	1358	1067	1099	2032	1165
04-02	5016	5302	275	2164	5943	1879	15164	588	1572	--	--	--

**Tabela 6.18** – Concentração do Titânio nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.

Idade	Concentração de Titânio ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )											
	Sítio 1			Sítio 2			Sítio 3			Sítio 4		
	C1	C12	C13	C22	C23	C24	C31	C32	C34	C41	C42	C43
56-54	45	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
59-57	15	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
62-60	48	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	48
65-63	<0,4	--	--	--	--	--	<0,4	--	--	--	--	21
68-66	<0,4	--	--	--	--	--	47	7	--	--	--	5
71-69	49	--	--	--	--	--	87	6	--	--	--	433
74-72	58	--	--	9	--	231	177	18	--	--	49	3
77-75	24	--	--	25	--	3	153	10	25	--	<0,4	19
80-78	2	--	43	16	--	39	10	10	39	--	7	64
83-81	<0,4	--	<0,4	12	--	9	467	12	27	42	171	29
86-84	6	123	17	13	15	15	13	21	10	26	8	10
89-87	4	57	101	24	45	10	7	124	9	13	46	21
92-90	21	9	<0,4	17	22	151	42	8	2	11	78	16
95-93	25	379	133	20	45	49	227	13	25	12	17	3
98-96	82	96	13	5	6	8	9	9	21	8	8	5
01-99	507	31	96	18	199	20	8	11	5	4	37	35
04-02	22	12	2	22	68	73	45	2	17	--	--	--

**Tabela 6.19** – Concentração do Ferro nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.

Idade	Concentração de Ferro ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )											
	Sítio 1			Sítio 2			Sítio 3			Sítio 4		
	C1	C12	C13	C22	C23	C24	C31	C32	C34	C41	C42	C43
56-54	1359	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
59-57	1634	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
62-60	3521	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	925
65-63	742	--	--	--	--	--	1200	--	--	--	--	1193
68-66	254	--	--	--	--	--	26081	355	--	--	--	163
71-69	770	--	--	--	--	--	1153	560	--	--	1318	25045
74-72	6250	--	--	2398	--	22170	1439	418	--	--	1704	3919
77-75	641	--	--	1286	--	2484	18789	298	520	--	1563	379
80-78	158	--	6617	358	--	786	923	136	2007	--	1126	3897
83-81	2503	--	79599	1717	--	308	1230	238	1800	725	279	422
86-84	901	1442	1779	874	3534	278	3239	753	516	959	937	1397
89-87	360	2279	958	972	1399	379	264	1560	231	261	484	580
92-90	787	974	58	1038	2504	1246	7382	1457	349	265	321	610
95-93	570	1475	5134	606	4914	1030	6627	152	999	243	436	107
98-96	708	3932	249	633	174	489	246	533	1905	327	635	2449
01-99	9866	241	1126	2306	1594	2200	724	482	211	216	287	272
04-02	1639	1795	785	1132	2124	1143	1348	449	430	--	--	--

As concentrações de Co, Ni, Cu, Zn, As e Sr nos anéis de crescimento da Copaíba, estão apresentadas nas Tabelas 6.20, 6.21, 6.22, 6.23, 6.24 e 6.25, respectivamente.

**Tabela 6.20** – Concentração do Cobalto nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.

Idade	Concentração de Cobalto ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )											
	Sítio 1			Sítio 2			Sítio 3			Sítio 4		
	C1	C12	C13	C22	C23	C24	C31	C32	C34	C41	C42	C43
56-54	5	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
59-57	7	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
62-60	14	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	4
65-63	4	--	--	--	--	--	7	--	--	--	--	5
68-66	1	--	--	--	--	--	119	1	--	--	--	<0,08
71-69	3	--	--	--	--	--	8	2	--	--	--	113
74-72	28	--	--	10	--	108	5	1	--	--	7	16
77-75	3	--	--	6	--	12	81	1	2	--	10	2
80-78	<0,08	--	28	2	--	4	4	1	7	--	8	122
83-81	10	--	391	9	--	2	7	1	8	4	7	3
86-84	4	5	7	3	16	2	18	3	3	5	2	6
89-87	1	6	3	6	7	2	1	11	2	2	5	3
92-90	3	2	<0,08	5	9	5	33	6	1,9	1	3	3
95-93	1	4	<0,08	3	18	4	33	1	4	1	2	1
98-96	<0,08	18	<0,08	3	0,62	2	<0,08	2	9	1	2	10
01-99	38	0,96	5	11	7	11	3	3	1	1	4	2
04-02	5	9	3	3	7	5	8	2	2	--	--	--

**Tabela 6.21** – Concentração do Níquel nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.

Idade	Concentração de Níquel ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )											
	Sítio1			Sítio 2			Sítio 3			Sítio 4		
	C1	C12	C13	C22	C23	C24	C31	C32	C34	C41	C42	C43
56-54	61	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
59-57	35	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
62-60	90	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	28
65-63	25	--	--	--	--	--	12	--	--	--	--	13
68-66	1	--	--	--	--	--	521	1	--	--	--	3
71-69	87	--	--	--	--	--	12	3	--	--	--	661
74-72	<0,1	--	--	57	--	265	19	2	--	--	11	<0,1
77-75	19	--	--	11	--	105	648	5	9	--	74	2
80-78	10	--	222	7	--	1	6	3	4	--	9	109
83-81	45	--	1788	38	--	2	8	7	34	8	8	7
86-84	31	24	40	9	67	2	170	18	2	19	10	0,92
89-87	7	34	17	1	16	0,68	8	28	45	11	5	52
92-90	6	29	3	13	58	6	124	35	1	5	4	13
95-93	7	19	13	2	78	3	4	1	5	26	1	3
98-96	13	152	7	17	0,94	1	0,99	2	32	77	16	5
01-99	87	33	69	58	2	97	9	17	8	3	18	2
04-02	9	8	2	13	17	9	13	8	3	--	--	--

**Tabela 6.22** – Concentração do Cobre nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.

Idade	Concentração de Cobre ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )											
	Sítio1			Sítio 2			Sítio 3			Sítio 4		
	C1	C12	C13	C22	C23	C24	C31	C32	C34	C41	C42	C43
56-54	17	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
59-57	35	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
62-60	102	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	37
65-63	48	--	--	--	--	--	9	--	--	--	--	12
68-66	21	--	--	--	--	--	25	6	--	--	--	17
71-69	215	--	--	--	--	--	12	4	--	--	--	251
74-72	341	--	--	12	--	171	92	8	--	--	94	30
77-75	815	--	--	9	--	123	56	12	18	--	21	21
80-78	86	--	40	61	--	18	13	11	47	--	31	70
83-81	37	--	71	11	--	6	27	11	16	33	39	17
86-84	195	141	20	6	17	8	119	3	27	15	17	18
89-87	29	108	16	9	50	3	21	32	16	22	41	23
92-90	59	119	34	34	13	54	291	20	20	17	25	30
95-93	45	159	16	8	22	11	36	8	72	14	16	9
98-96	621	17	42	5	16	24	58	11	20	9	14	19
01-99	440	55	11	19	39	14	247	69	9	7	16	16
04-02	147	31	2	9	26	22	84	6	17	--	--	--

**Tabela 6.23** – Concentração do Zinco nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.

Idade	Concentração de Zinco ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )											
	Sítio1			Sítio 2			Sítio 3			Sítio 4		
	C1	C12	C13	C22	C23	C24	C31	C32	C34	C41	C42	C43
56-54	69	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
59-57	116	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
62-60	440	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	232
65-63	77	--	--	--	--	--	69	--	--	--	--	87
68-66	42	--	--	--	--	--	180	53	--	--	--	85
71-69	514	--	--	--	--	--	130	57	--	--	--	2000
74-72	192	--	--	151	--	1086	145	88	--	--	373	61
77-75	148	--	--	41	--	45	590	117	290	--	122	101
80-78	89	--	69	37	--	52	175	77	292	--	125	155
83-81	132	--	87	187	--	34	146	74	185	212	137	129
86-84	193	155	47	47	654	37	279	54	93	65	65	78
89-87	150	199	95	32	812	54	118	520	78	97	126	94
92-90	450	194	37	100	652	140	622	146	85	75	95	468
95-93	265	916	38	81	745	119	148	75	239	73	76	38
98-96	1382	66	46	37	43	76	281	124	98	150	59	115
01-99	276	79	67	54	81	489	324	164	63	67	117	76
04-02	187	82	4	68	1075	105	1545	47	109	--	--	--

**Tabela 6.24** – Concentração do Arsênio nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.

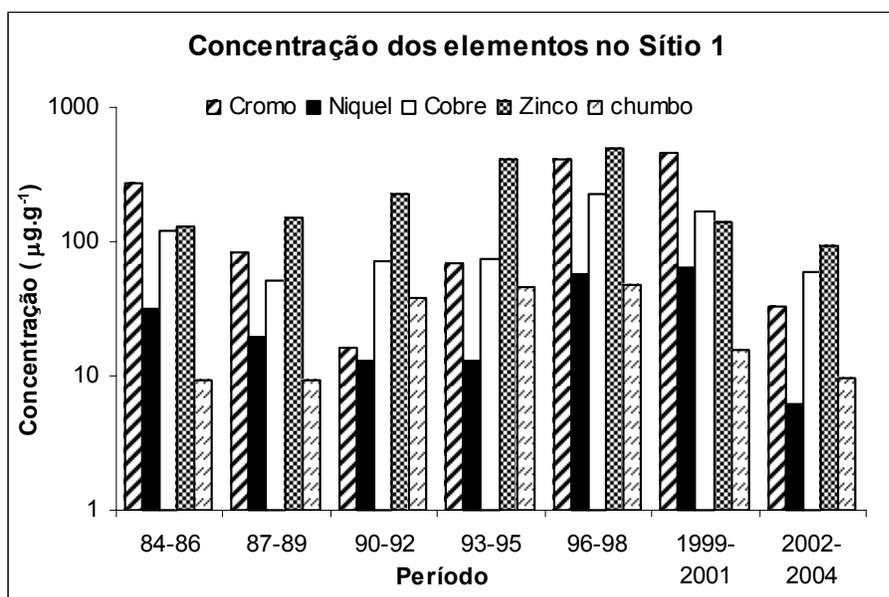
Idade	Concentração de Arsênio ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )											
	Sítio1			Sítio 2			Sítio 3			Sítio 4		
	C1	C12	C13	C22	C23	C24	C31	C32	C34	C41	C42	C43
56-54	<0,1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
59-57	<0,1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
62-60	10	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	<0,1
65-63	<0,1	--	--	--	--	--	<0,1	--	--	--	--	<0,1
68-66	<0,1	--	--	--	--	--	<0,1	<0,1	--	--	--	<0,1
71-69	3	--	--	--	--	--	8	<0,1	--	--	--	<0,1
74-72	<0,1	--	--	3	--	<0,1	<0,1	<0,1	--	--	15	<0,1
77-75	<0,1	--	--	3	--	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	--	5	<0,1
80-78	<0,1	--	<0,1	3	--	3	<0,1	<0,1	6	--	4	54
83-81	<0,1	--	<0,1	2	--	3	<0,1	<0,1	4	<0,1	<0,1	<0,1
86-84	1	<0,1	<0,1	5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3	<0,1	<0,1	2
89-87	1	3	<0,1	<0,1	15	2	<0,1	8	2	<0,1	12	<0,1
92-90	13	1	9	3	4	<0,1	9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	5
95-93	<0,1	23	<0,1	<0,1	<0,1	1	<0,1	<0,1	4	<0,1	<0,1	<0,1
98-96	31	<0,1	<0,1	1	2	2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2
01-99	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3	<0,1
04-02	<0,1	6	<0,1	3	<0,11	4	<0,1	<0,1	3	--	--	--

**Tabela 6.25** – Concentração do Estrôncio nos anéis de crescimento da Copaíba, para os quatro locais de amostragem.

Idade	Concentração de Estrôncio ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )											
	Sítio 1			Sítio 2			Sítio 3			Sítio 4		
	C1	C12	C13	C22	C23	C24	C31	C32	C34	C41	C42	C43
56-54	<0,3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
59-57	6	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
62-60	4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	11
65-63	7	--	--	--	--	--	10	--	--	--	--	7
68-66	5	--	--	--	--	--	<0,3	7	--	--	--	11
71-69	5	--	--	--	--	--	<0,3	9	--	--	--	369
74-72	<0,3	--	--	3	--	71	15	6	--	--	37	4
77-75	9	--	--	<0,3	--	<0,3	<0,3	9	11	--	9	11
80-78	3	--	<0,3	8	--	4	8	7	9	--	7	<0,3
83-81	2	--	<0,3	3	--	3	11	6	11	13	11	12
86-84	6	7	3	4	9	8	13	7	5	8	<0,3	10
89-87	6	7	5	7	10	3	14	<0,3	7	9	12	13
92-90	11	7	3	8	8	36	17	6	7	9	8	19
95-93	11	11		8	15	4	29	6	5	8	7	8
98-96	9	<0,3	4	4	6	6	10	8	6	9	5	9
01-99	7	7	19		7	11	16	9	7	6	8	14
04-02	7	5		3	15	9	47	2	12	--	--	--

### 6.5. Avaliação da concentração média de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nos sítios de amostragem

As médias das concentrações de cada elemento, em cada sítio de amostragem e, em cada período foram calculadas e são apresentadas nas figuras 6.4 a 6.7. Fornecendo assim, informações temporais (entre períodos) dentro do mesmo sítio e ainda, informações espaciais quando da comparação entre os sítios.

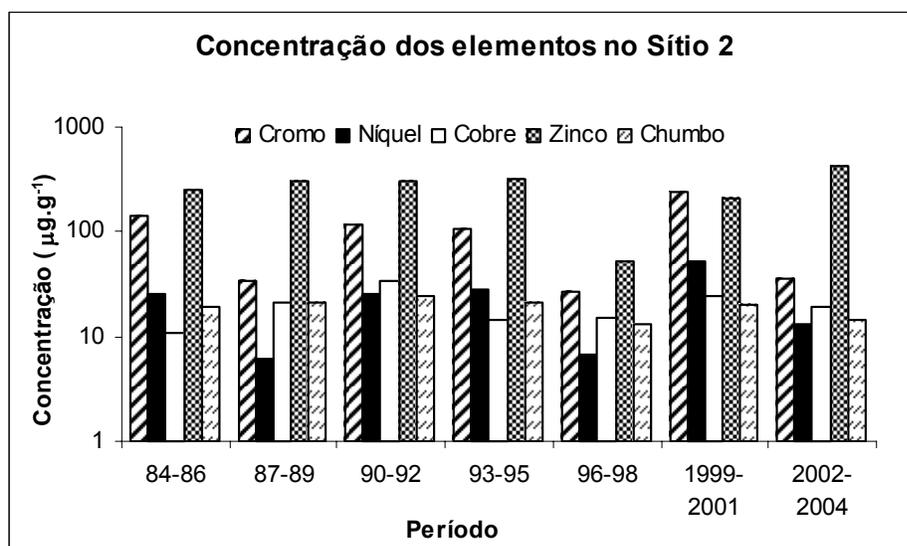


**Figura 6.4** - Concentração média para os elementos Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nos anéis de crescimento para o Sítio 1, determinadas por SR-TXRF.

De acordo com a Figura 6.4 pode-se observar uma elevação nos índices dos elementos no período de 1993 a 2001, período em que a empresa Ajax exercia intensa atividade, como constatado pela CETESB através do monitoramento da poluição atmosférica. Nas amostras analisadas referente ao período de 2002 a 2004 nota-se que houve um decréscimo nas concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb em relação ao período anterior isto, fato que pode ser inferido à interdição do setor de metalurgia da empresa Ajax no ano de 1999.

Os elementos Cr, Ni e Cu os têm maiores valores de concentração média no período de 1996 a 2001 no sítio em avaliação.

O sítio 2, localizado a aproximadamente 500 m da fonte de emissão de metais tem seus valores médios de concentrações mostrados na Figura 6.5.



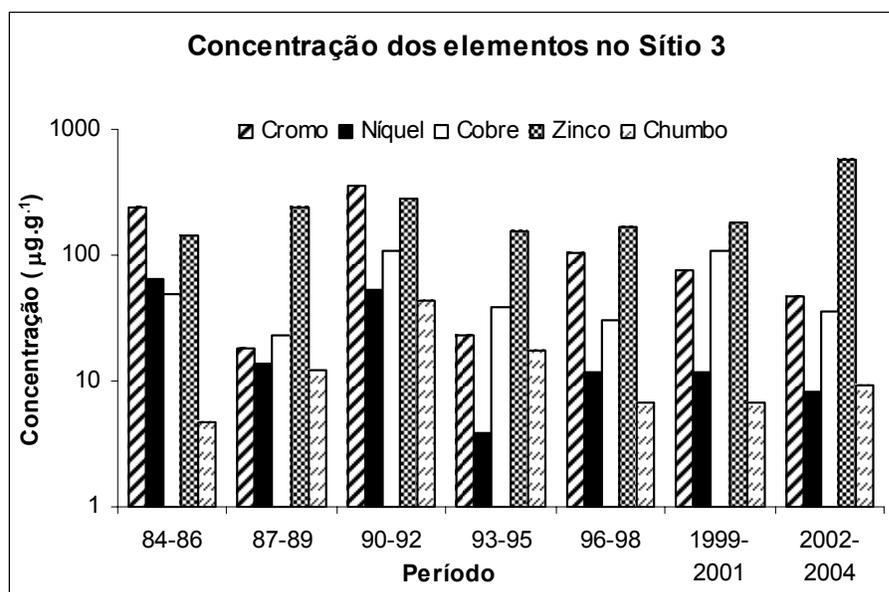
**Figura 6.5** - Concentração média para os elementos Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nos anéis de crescimento para o Sítio 2, determinadas por SR-TXRF.

De acordo com a Figura 6.5, no período de 1990 a 1992, todos os elementos apresentaram concentrações mais elevadas que o período anterior, inclusive para o chumbo, que apresentou nestes anos sua maior concentração média. Enquanto que no período de 2002 a 2004 todos os elementos, com exceção do zinco, apresentaram um decréscimo na concentração média.

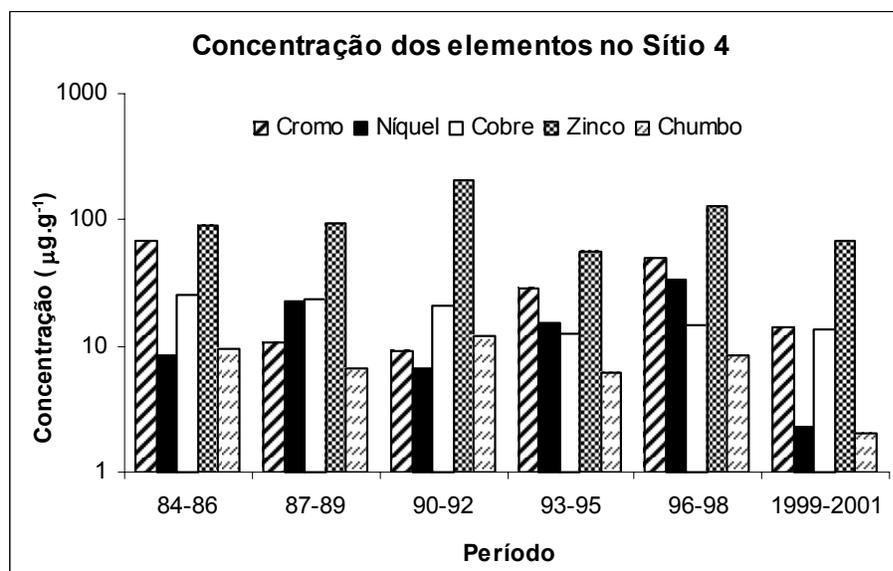
Os valores médios de concentração para os elementos Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, no terceiro sítio localizado a aproximadamente 1400 m de distância da indústria Ajax estão apresentados na Figura 6.6.

Nesta figura podemos observar um aumento da concentração média dos elementos para o mesmo período de 1990 a 1992, como o que ocorreu no sítio 1 quando a indústria Ajax ainda está ativada, e um decréscimo da concentração média no período seguinte, principalmente para os elementos Pb e Cr.

As concentrações médias dos metais Cr, Ni, Cu, Zn e Pb para o sítio 4, o mais afastado da indústria Ajax, são mostradas na Figura 6.7.



**Figura 6.6** - Concentração média para os elementos Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nos anéis de crescimento para o Sítio 3, determinadas por SR-TXRF.



**Figura 6.7** - Concentração média para os elementos Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nos anéis de crescimento para o Sítio 4, determinadas por SR-TXRF.

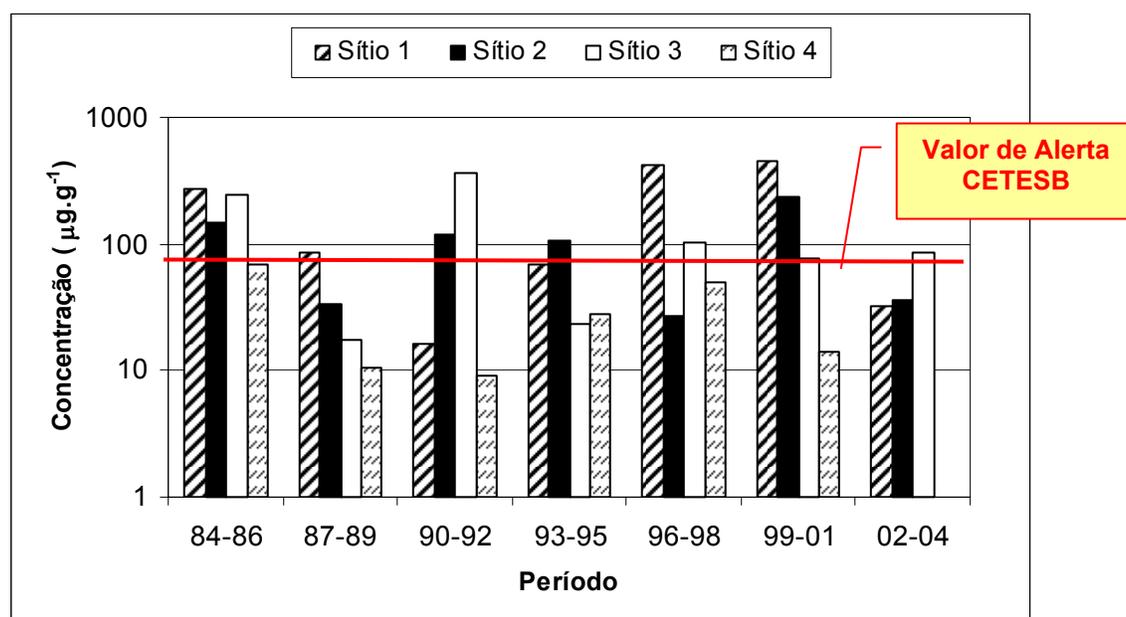
Pela Figura 6.7 observamos que as concentrações médias dos elementos no sítio 4, apresentaram valores menores que os outros 3 sítios mais próximos da indústria.

## 6.6. Comparação das concentrações determinadas por SR-TXRF com os valores orientadores para solos

Como não há legislação específica para anéis de crescimento partiu-se do princípio de que se na planta a concentração é maior que a permitida no solo, provavelmente o solo estará com uma concentração ainda maior, inferindo-se com isso, que o solo e/ou o ar também estarão poluídos e/ou contaminados.

Desta forma as concentrações médias de alguns elementos foram comparadas aos Valores Orientadores adotados pela CETESB para solos.

Na Figura 6.8 pode ser visualizada a comparação das concentrações médias para o elemento Cromo, nos diferentes sítios de amostragem, com os valores orientadores da CETESB (2005).



**Figura 6.8** – Comparação da concentração média de cromo para os quatro locais de amostragem com o valor de alerta para solos, estabelecido pela CETESB.

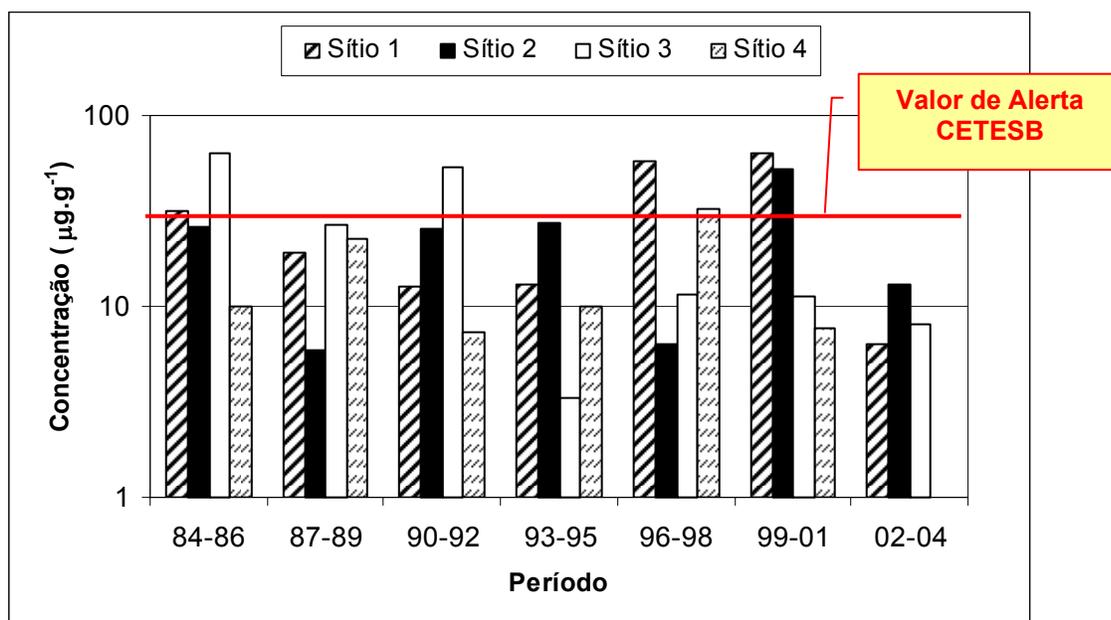
Para o sítio 1, a concentração média do elemento Cr ficou acima do valor de alerta ( $75 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) em praticamente todas as amostras, exceto para os períodos de 1990-1992 e 2002-2004. No caso do sítio 2, o valor de alerta para o Cr, só não foi ultrapassado para os períodos de 1987-1989, 1996-1998 e 2002-2004.

Para os períodos de 1996 a 2001 no sítio 1 e 1990 a 1992 no sítio 3, a concentração média do Cr ultrapassou o Valor de Intervenção Residencial definido pela CETESB que é de  $300 \mu\text{g.g}^{-1}$ .

Podemos observar ainda pela Figura 6.8 que no período de 2002 a 2004 as concentrações médias de cromo não atingiram o Valor de Alerta para Solos.

No caso do sítio 4, o local mais afastado da indústria, as concentrações médias de cromo não atingiram os valores de Alerta e/ou de Referência em todos os períodos analisados.

Na Figura 6.9 são apresentados os valores das concentrações médias de níquel nos anéis de crescimento da Copaíba e a comparação da média com o valor de alerta para solos, adotado pela CETESB.

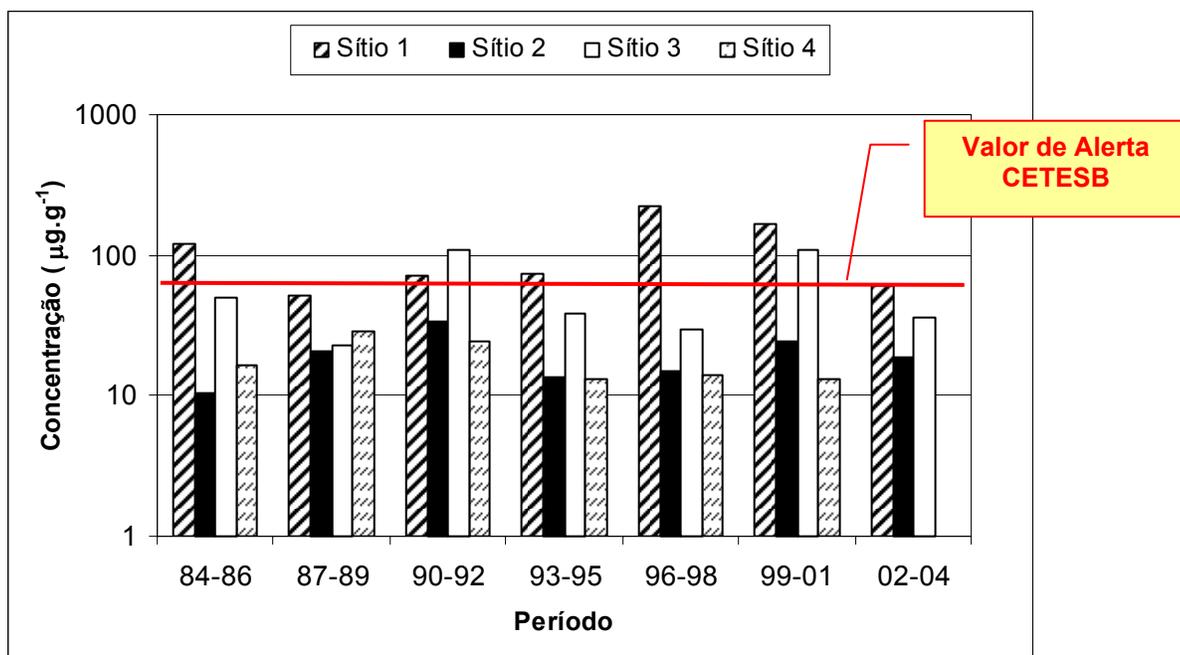


**Figura 6.9** – Comparação da concentração média de níquel para os quatro locais de amostragem com o valor de alerta para solos, estabelecido pela CETESB.

Como podemos observar pela Figura 6.9 a concentração média de níquel ultrapassou o valor de alerta estabelecido pela CETESB ( $30 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) no sítio 1, durante os períodos de 84-86, 96-98 e 99-01, no sítio 2 apenas no período de 99-01, no sítio 3, nos períodos de 84-86 e 90-92 e no sítio 4 no período de 96-98.

Os valores mais elevados da concentração média foram observados no sítio 3 no período de 1984 a 1986 e no sítio 1, no período de 1999-2001, atingindo o valor de  $63 \mu\text{g.g}^{-1}$ .

A Figura 6.10 apresenta uma comparação das concentrações médias de cobre com os valores orientadores da CETESB.



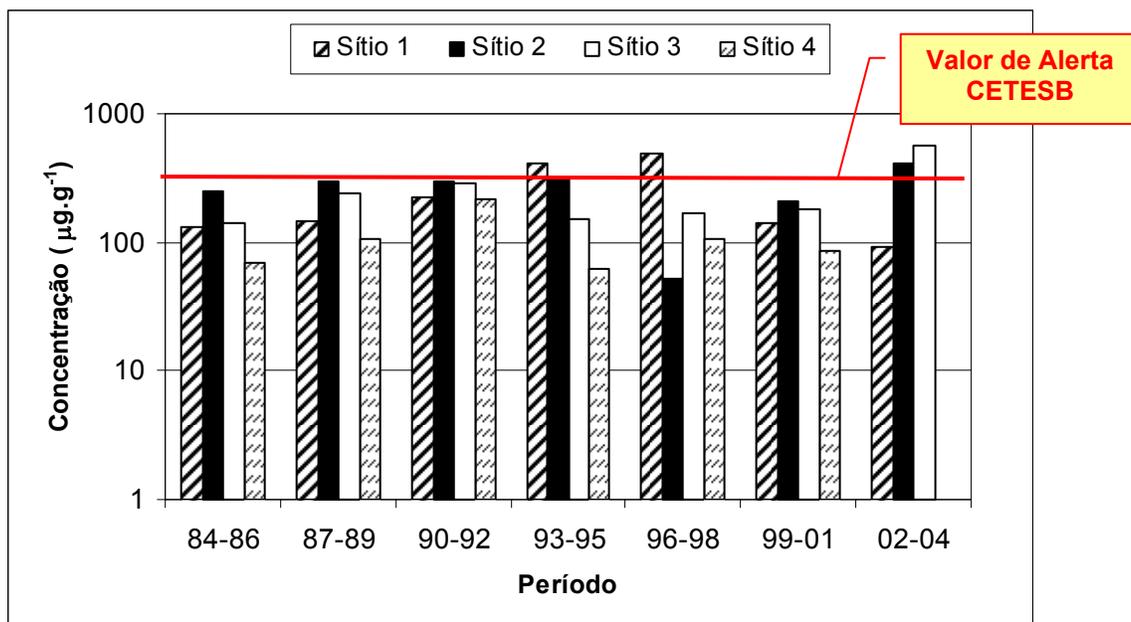
**Figura 6.10** – Comparação da concentração média de cobre para os quatro locais de amostragem com o valor de alerta para solos, estabelecido pela CETESB.

Observando a Figura 6.10 podemos verificar que em apenas um período (1987 a 1989) o sítio 1 não apresentou concentração média de cobre superior ao Valor de Alerta  $60 \mu\text{g.g}^{-1}$  (CETESB). Inclusive para o período de 1996 a 1998 a concentração média neste sítio atingiu o Valor de Intervenção Agrícola ( $200 \mu\text{g.g}^{-1}$ ).

No sítio 4, o mais afastado da indústria, as concentrações médias foram inferiores ao valor de alerta para todos os períodos analisados. O mesmo fato foi observado para o sítio 2.

Entretanto no sítio 3, as concentrações médias ultrapassaram o valor de alerta nos períodos de 1990-1992 e de 1999-2001.

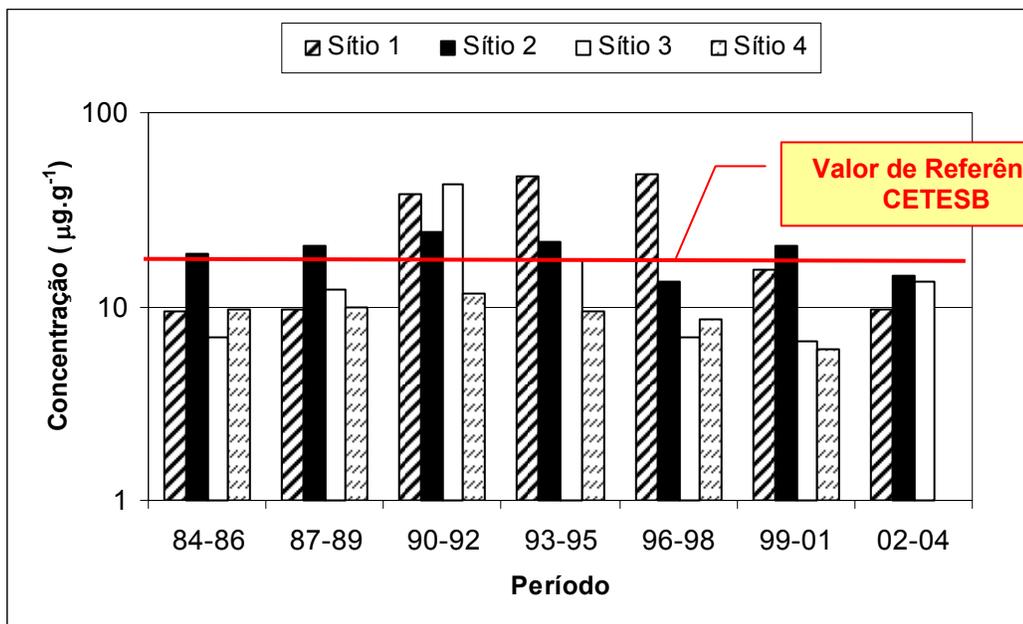
As concentrações médias de zinco e a comparação com o valor de alerta podem ser observadas na Figura 6.11.



**Figura 6.11** – Comparação da concentração média de zinco para os quatro locais de amostragem com o valor de alerta para solos, estabelecido pela CETESB.

Pela Figura 6.11 podemos observar que no período de 2002 a 2004 as concentrações médias de zinco ultrapassaram o valor de alerta adotado pela CETESB ( $300 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) nos sítios 2 e 3. No sítio 1 valores acima do valor de alerta foram observados nos períodos de 1993-1995 e de 1996-1998. Já no sítio 4, não foram observados valores médios acima do valor de alerta.

Para o chumbo as concentrações médias são apresentadas na Figura 6.12.



**Figura 6.12** – Comparação da concentração média de chumbo para os quatro locais de amostragem com o valor de alerta para solos, estabelecido pela CETESB.

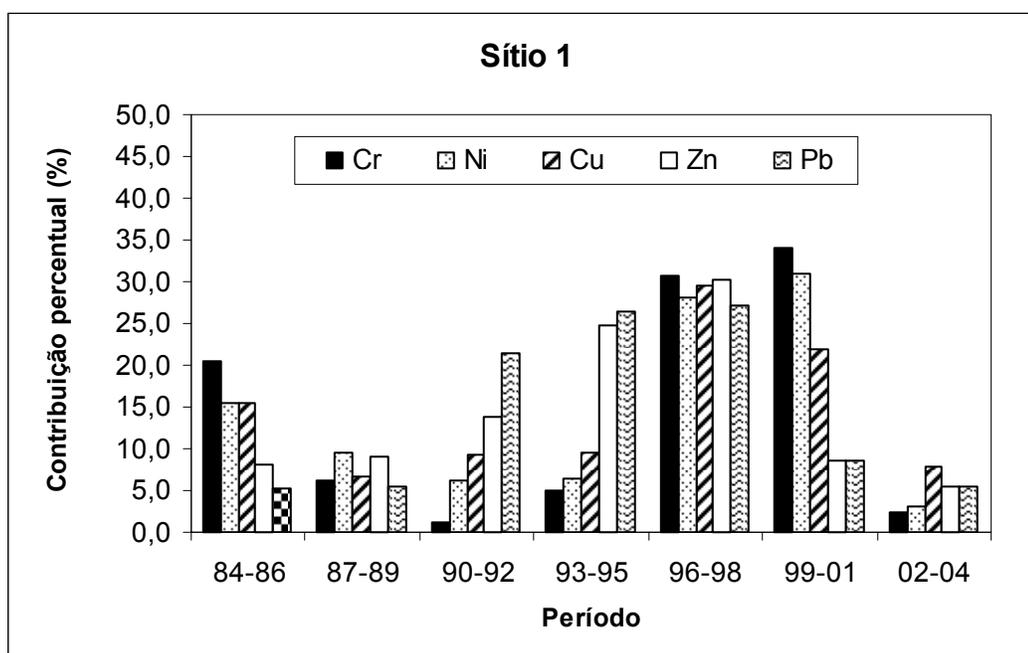
Para o chumbo, em nenhum momento o Valor de Alerta ( $72 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) foi atingido, no entanto o Valor de Referência ( $17 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) chegou a ser ultrapassado nos 3 sítios mais próximos da fábrica de baterias Ajax (sítios 1, 2 e 3), conforme mostra a Figura 6.12.

No sítio 4 as concentrações médias observadas foram inferiores ao Valor de Referência, devido provavelmente a distância deste sítio em relação à fonte (AJAX). Entretanto no sítio 1, mais próximo da indústria, podemos observar valores médios superiores ao valor de referência nos períodos de 1990 a 1998.

## 6.7. Contribuição de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nos locais de amostragem

Para a confecção dos gráficos de 6.13 a 6.16 foi calculada a contribuição percentual de cada elemento em cada período analisado. Para isso dividiu-se a concentração média de cada elemento em cada período pela somatória da concentração deste elemento em todos os períodos.

Os percentuais encontrados para Sítio 1 estão expressos em forma de gráfico na Figura 6.13.

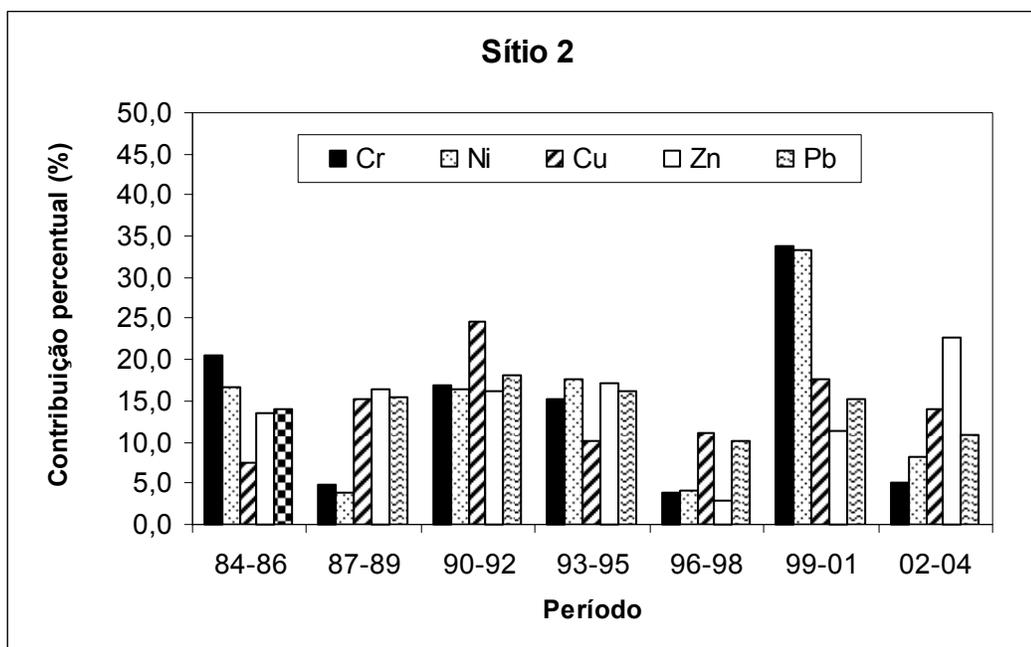


**Figura 6.13** – Contribuição percentual dos elementos Cr, Ni, Cu, Zn e Pb no sítio 1.

Analisando a Figura 6.13 podemos observar uma contribuição significativa de cromo no sítio 1 para os períodos de 1984 a 1986 e 1996 a 2001, seguido de uma queda significativa no período de 2002 a 2004.

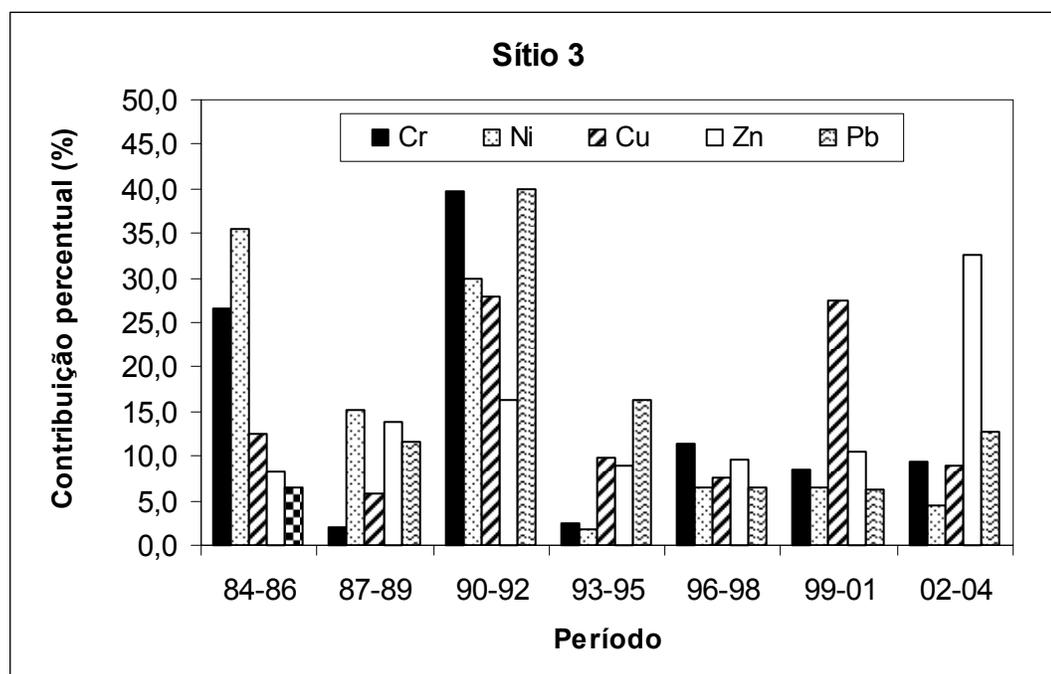
No período de 1996 a 1998 pode-se observar uma elevada emissão para todos os elementos (Cr, Ni, Zn e Pb) no sítio 1. O mesmo ocorreu para Cr e Ni no período de 1999-2001 e neste mesmo período já começou a ocorrer uma redução para Cu, Zn e Pb. No período seguinte, ou seja, de 2002 a 2004 as emissões foram drasticamente reduzidas podendo este fato estar relacionado à interdição da indústria de acumuladores de energia Ajax.

Para o sítio 2, a contribuição percentual de Cr e Ni foram mais elevadas no período de 1999-2001, enquanto que para Cu foi no período de 1990 a 1992 e Zn no período de 2002 a 2004. Quanto ao Pb a contribuição variou de 10% a 18% conforme pode ser visualizado na Figura 6.14.

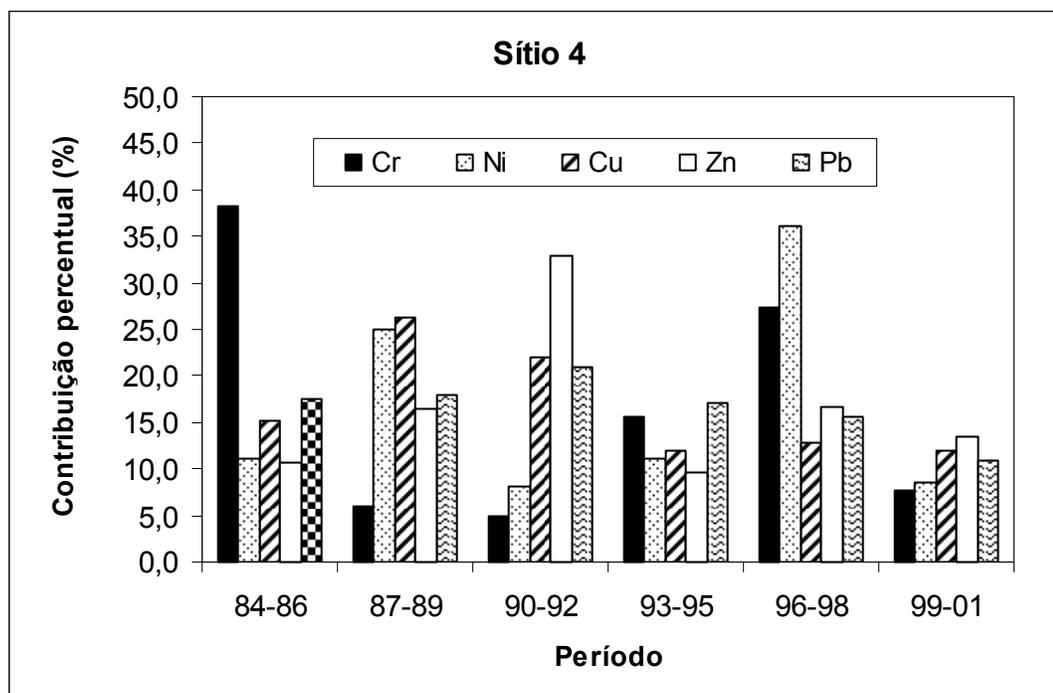


**Figura 6.14** – Contribuição percentual dos elementos Cr, Ni, Cu, Zn e Pb no sítio 2.

Com relação ao sítio 3 (Figura 6.15), o período de 1990 a 1992 apresentou altos índices de absorção para Cr, Cu e Pb enquanto que para Ni a absorção foi maior no período de 1984 a 1986 e para Zn no período de de 2002 a 2004.



**Figura 6.15** – Contribuição percentual dos elementos Cr, Ni, Cu, Zn e Pb no sítio 3.



**Figura 6.16** – Contribuição percentual dos elementos Cr, Ni, Cu, Zn e Pb no sítio 4.

Para o sítio 4, a contribuição percentual de Cr mais significativa ocorreu no período de 1984-1986, enquanto que para o Ni, no período de 1996 a 1998 podemos verificar uma contribuição mais elevada conforme mostra a Figura 6.16. No caso dos elementos Zn e Pb, estes contribuem majoritariamente no período de 1990 a 1992.

## 6.8. Análise Estatística da Frequência de metais

Os dados foram organizados originalmente de acordo com o sítio de coleta, a idade do indivíduo e o número atômico do elemento. Para a aplicação da análise de ondaletas criou-se um  $\text{vec}(X)$  onde  $X$  é a matriz de dados para cada sítio, cada árvore e cada elemento. Assim, os dados foram ordenados primeiro pela idade do indivíduo sob análise e depois pelo número atômico do elemento considerado.

Desta forma, empregando-se a análise de ondaletas, é possível localizar o comportamento de cada elemento em cada anel estudado. O comportamento de cada elemento em cada indivíduo de cada sítio foi comparado e seguem-se algumas conclusões.

Para cada um dos sítios, a partir do  $\text{vec}(X_i)$ , onde o índice  $i$  refere-se a cada um deles (1, 2 ou 3), foi realizada a análise de multirresolução bem como a transformação discreta de ondaletas, para isso foi utilizado o software S-Plus, que é um sistema moderno de manipulação de dados, análise estatística e representação gráfica.

Os resultados obtidos são expostos abaixo com a detalhada interpretação.

### 6.8.1. Análise de ondaletas para o sítio 1

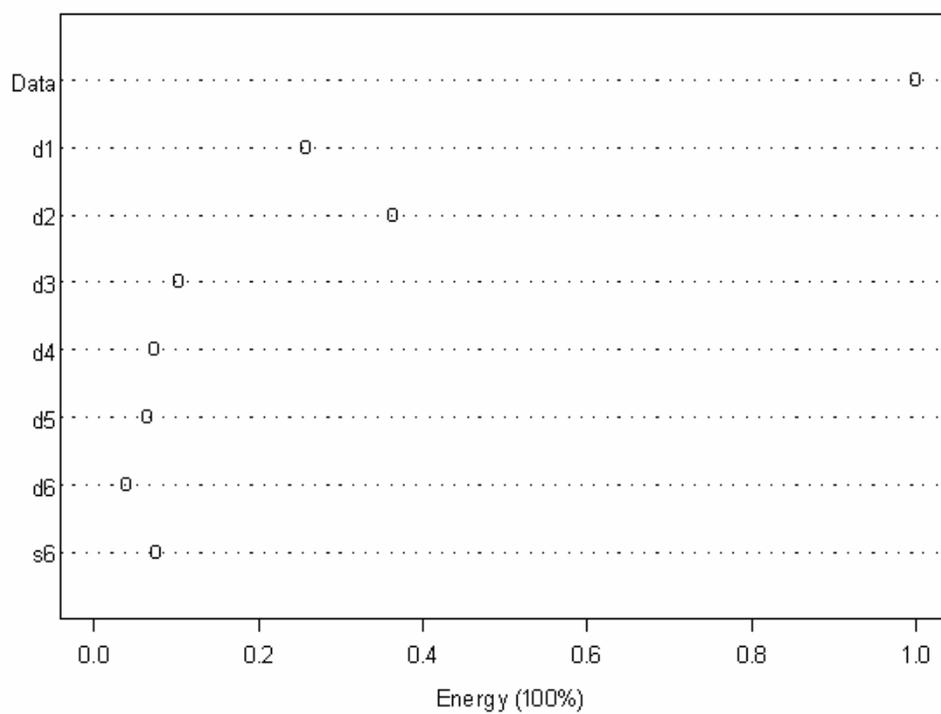
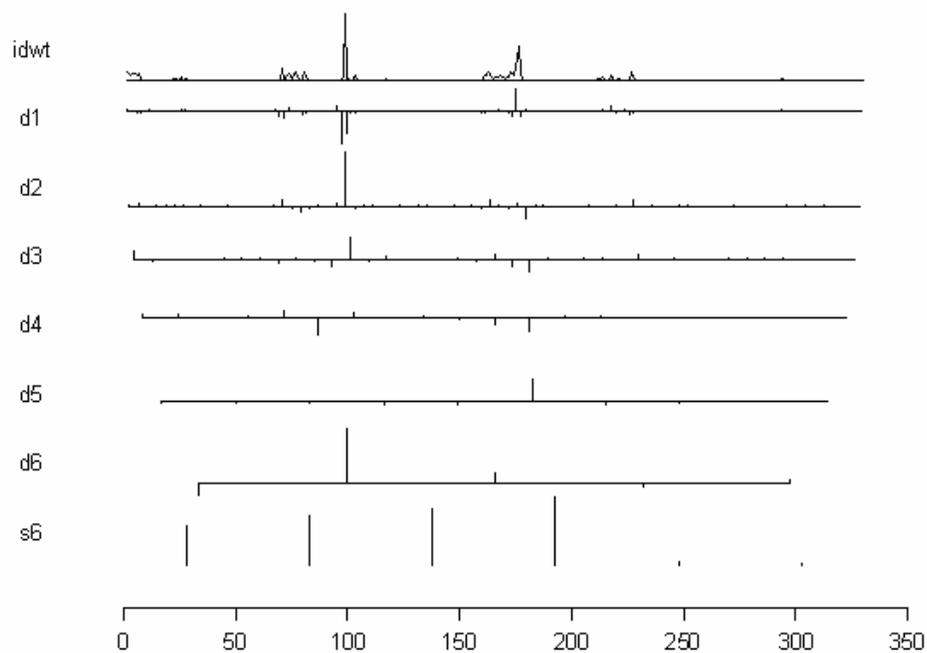


Figura 6.17 - Análise de ondaletas (transformação discreta) para o sítio 1.

As 70 primeiras observações são referentes a todos os elementos para a árvore mais nova, as 90 seguintes são para a árvore de idade intermediária e as 170 restantes são referentes à mais velha.

O primeiro gráfico evidencia que para todas as árvores os elementos de números atômicos mais altos foram os que apresentaram maior relevância na composição do sinal em escalas mais 'espaçadas'. Isto porque estes elementos são relevantes nas escalas mais espaçadas bem como naquelas mais finas. Já os elementos de maior número atômico estão presentes apenas nas escalas mais largas. Isso denota sua mais baixa frequência com relação aos demais elementos. O segundo gráfico demonstra que a maior contribuição – em termos de escala – é a escala  $d_2$ , juntamente com a  $d_1$  as quais denotam a segunda e a primeira mais elevada frequência. Seria, portanto, o sinal em questão, composto em cerca de 70% pelas duas frequências mais elevadas, onde apenas os elementos mais leves estão presentes. Isso indicaria que para as três árvores no sítio 1, os elementos de menor peso são mais relevantes na explicação do sinal como um todo.

### 6.8.2. Análise de ondaletas para o sítio 2

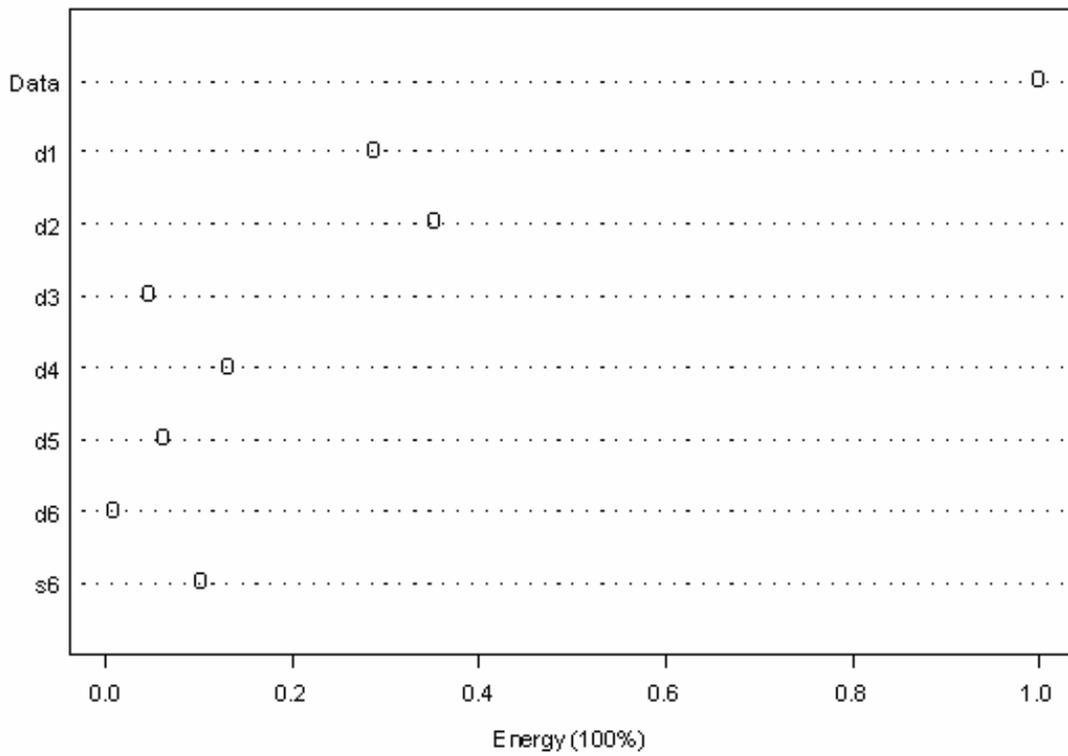
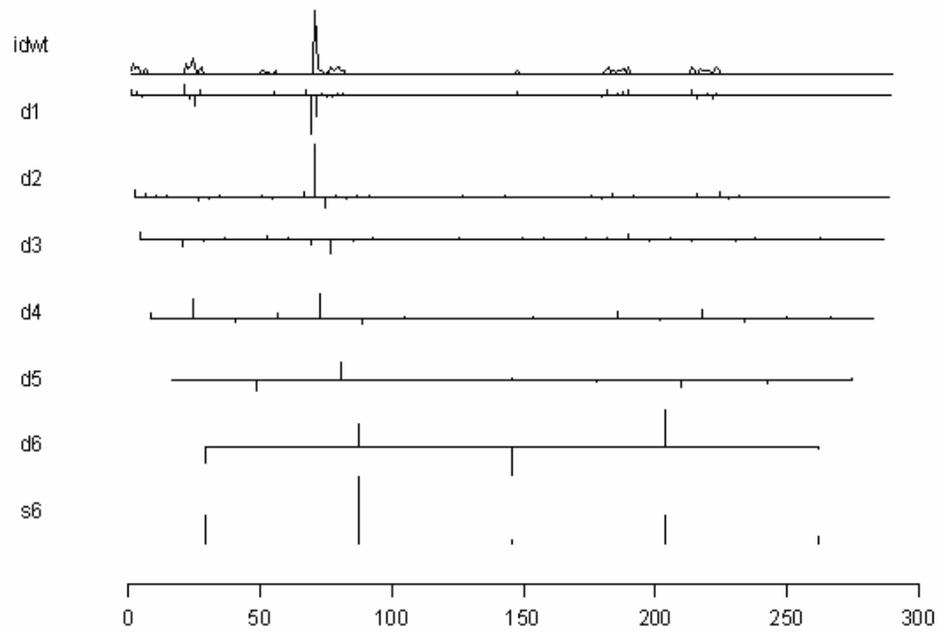


Figura 6.18 - Análise de ondaletas (transformação discreta), para o sítio 2.

No que diz respeito às escalas mais finas, novamente os elementos de peso mais baixo são mais relevantes para a explicação do sinal no que diz respeito à segunda e terceira árvores. Já no caso da primeira, elementos de peso médio também são não negligenciáveis. Conforme as escalas são mais espaçadas o fenômeno tende a se aproximar do verificado no sítio 1: todos os elementos – de todos os números atômicos – são relevantes em escalas onde a frequência do sinal é mais baixa. Isso denota que, a menos da árvore mais nova, os elementos de menor peso ocorrem em maior frequência. Novamente, frequências mais elevadas são responsáveis por quase 80% do sinal, o que indica que elementos mais leves são mais relevantes ainda no contexto do sítio 2.

### 6.8.3 Análise de ondaletas para o sítio 3

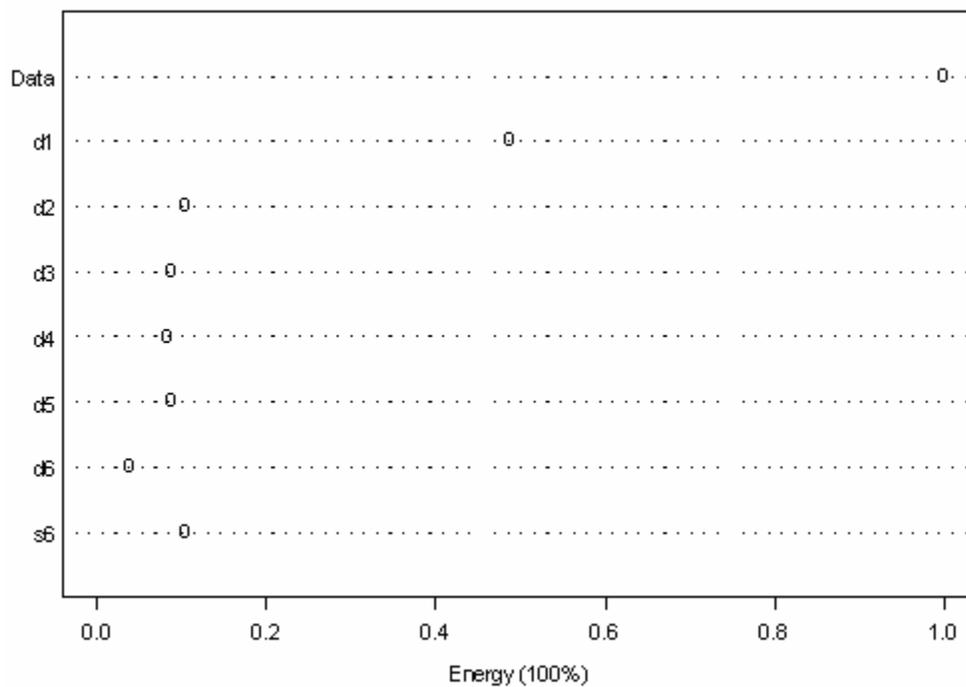
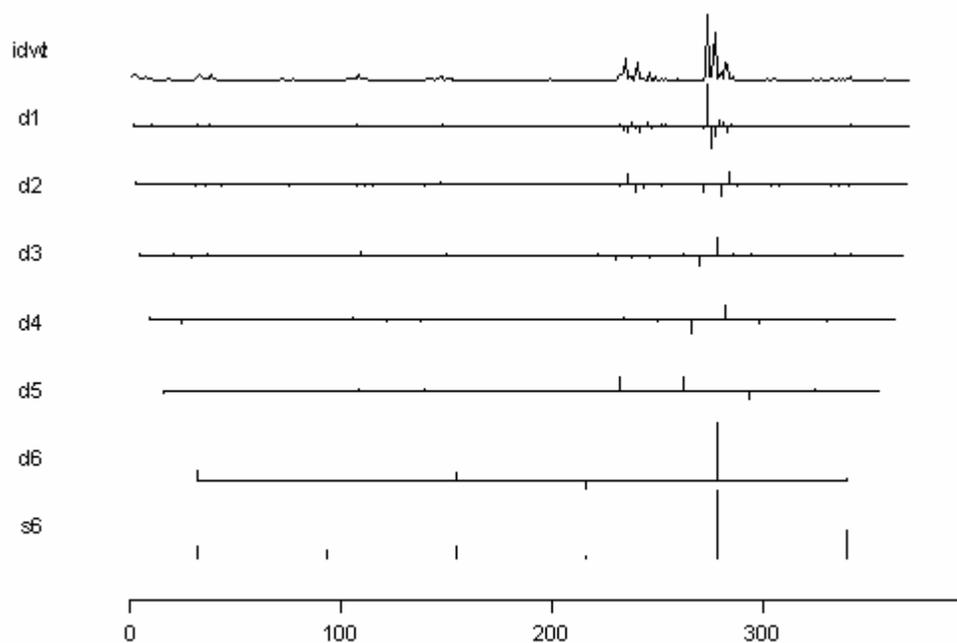


Figura 6.19 - Análise de ondaletas (transformação discreta), para o sítio 3.

Neste caso algumas particularidades são atraentes: a princípio, nas escalas mais finas, os elementos mais leves são mais relevantes para a primeira árvore – mais nova – ao passo que para a segunda os elementos mais leves e de peso intermediário são de maior relevância. Entretanto para o terceiro e mais velho indivíduo, todos os elementos são relevantes já na segunda escala. Deste modo, a árvore mais velha absorve todos os elementos em freqüências mais elevadas ao passo que as duas mais novas recebem apenas os mais leves (no caso da primeira) e os mais leves e de peso médio (no caso da segunda) nessas mesmas freqüências.

Usando uma escala onde as cores mais quentes correspondem às maiores freqüências no sítio em estudo, podemos melhor visualizar a contribuição de cada elemento em cada sítio. Desta forma, as Figura 6.20, 6.21 e 6.22, apresentam a contribuição de cada elemento para os sítios 1, 2 e 3, respectivamente.

		Elementos																
Freqüência		Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
S6		Yellow							Orange	Yellow	Yellow			Yellow				Orange
D6		Yellow					Yellow		Orange		Yellow			Yellow				Orange
D5									Orange									
D4		Yellow							Orange					Yellow				Orange
D3							Yellow		Orange					Yellow				Orange
D2		Yellow					Yellow		Orange					Yellow				Orange
D1		Yellow					Yellow		Orange					Yellow				Orange

**Figura 6.20** - Freqüência dos elementos no sítio 1.

Como pode ser visto pela Figura 6.20 os elementos que aparecem com maior freqüência no sítio 1 são cromo (Cr) e chumbo (Pb).

		Elementos															
Freqüência	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
S6																	
D6																	
D5																	
D4																	
D3																	
D2																	
D1																	

**Figura 6.21** - Freqüência dos elementos no sítio 2.

No sítio 2 os elementos que apresentam maior freqüência são os elementos chumbo (Pb) e zinco (Zn).

		Elementos															
Freqüência	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
S6																	
D6																	
D5																	
D4																	
D3																	
D2																	
D1																	

**Figura 6.22** - Freqüência dos elementos no sítio 3.

Como mostra a Figura 6.22 no sítio 3, novamente cromo (Cr) e chumbo (Pb) são os elementos com maior freqüência.

O chumbo (Pb) foi o único elemento que apresentou maior freqüência nos 3 sítios de amostragem, indicando portanto que este elemento apresenta uma variabilidade espacial e temporal que pode ser correlacionada com a sua presença nos anéis de crescimento da espécie *Copaíba*.

## 7. CONCLUSÃO

Os resultados do presente trabalho permitem concluir que:

A técnica de SR-TXRF mostrou-se eficiente para analisar metais em amostras de anéis de crescimento de *Copaífera Langsdorff L.* mesmo com pequenas quantidades de massa disponível para ser estudada, obtendo ainda baixos limites de detecção.

Os elementos Cr, Ni, Cu, Zn e Pb apresentaram menores valores médios de concentração no quarto sítio, podendo este fato estar relacionado à sua posição, ou seja, longe de possíveis fontes poluidoras.

Considerando os valores médios de concentração de Cr nota-se claramente que os sítios mais próximos à empresa Ajax possuem os maiores valores enquanto que o quarto e mais afastado sítio têm menores concentrações, ficando durante os 18 anos analisados, abaixo do valor de Alerta adotado pela Cetesb.

Para os elementos Ni e Cu notou-se que a região mais afetada por estes metais é principalmente a primeira, ou seja, mais próxima, enquanto que a mais distante possui menores valores médios de concentração não alcançando em nenhum momento o Valor de Alerta para tais elementos.

Em valores médios, a concentração de Pb é maior nos 2 sítios mais próximos a Ajax e no período de 1990 a 1998 decrescendo em seguida. Comportamento este que pode ser justificado pela atividade desde 1954 do setor de metalurgia da Ajax seguida do seu fechamento.

Análises estatísticas comprovaram que os elementos Cr e Pb são os que aparecem com maior frequência no sítio1, já o segundo o zinco tem uma participação significativa e para o terceiro novamente Cr e Pb. Fato este que pode ser explicado pelo transporte de elementos metálicos pelas correntes de vento da atmosfera e a mobilidade de tais elementos na *Copaífera Langsdorff L.*, sendo este um fato sem muitos esclarecimentos.

## 8. REFERÊNCIAS

ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment**, New York: Springer-Verlag, 1986, 533 p.

AL SHYEB, S. M.; AL-RAJHI, M. A.; SEAWARD, M. R. D. The date palm (*Phoenix dactylifera L.*) as a biomonitor of lead and other elements in arid environments. **Science of the Total Environment**, v. 168, n.1, p. 1-10, 1996.

AMAZONLINK. Disponível em: <<http://www.amazonlink.org/biopirataria/copaiba.htm>>  
Acesso em: 07 mai. 2006.

ANJOS, A. R. M.; MATTIAZZO, M. E. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em Latossolos repetidamente tratados com biossólido. **Scientia Agricola**, v. 57, n. 4, p. 769-776, 2000.

ARIAS, A. R. L.; VIANA, T. A. P.; INÁCIO, A. F. **Utilização de Bioindicadores como ferramentas de monitoramento e avaliação ambiental: o caso de recursos hídricos**. Disponível em: <<http://www.ebape.fgv.br/radma/doc/FET/FET-020.pdf>> Acesso em: 10 ago. 2006.

ATSDR. (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). **Case studies in environmental medicine: lead toxicity.** Disponível em: [http://www.atsdr.cdc.gov/HEC/CSEM/lead/standards\\_regulations.html](http://www.atsdr.cdc.gov/HEC/CSEM/lead/standards_regulations.html).

Acesso em: 26 mai. 2005.

BAURU (Município). **Prefeitura Municipal de Bauru,** Disponível em: <http://www.bauru.sp.gov.br/> Acesso em: 29 mar. 2006.

BELLIS, D. J.; SATAKE, K.; NODA, M.; NISHIMURA M.; MCLEOD, C. W. Evaluation of the historical records of lead pollution in the annual growth rings and bark pockets of a 250-year-old *Quercus crispula* in Nikko, Japan. **Science of the Total Environment**, v. 295, p. 91-100, 2002.

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

CAKMAK, I.; WELCH, R. M.; HART, J.; NORVELL, W. A.; OZTURK, L.; KOCHIAN, L. V. Uptake and retranslocation of leaf-applied cadmium ( $^{109}\text{Cd}$ ) in diploid, tetraploid and hexaploid wheats. **Journal of Experimental Botany**, v. 51, n. 343, p. 221-226, 2000.

CARDOSO, L. M. N.; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do Cádmiio e seus Compostos, **Cadernos de Referência Ambiental**, v. 6, 121 p., 2001.

CARNEIRO, R. M. A. **Bioindicadores vegetais de poluição atmosférica: uma contribuição para a saúde da comunidade.** 2004. 146f. Dissertação (Mestrado em Enfermagem em Saúde Pública) - Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

CARVALHO, D. A.; VILELA, E. A.; OLIVEIRA-FILHO A.T.; GAVILANES, M. L. Estrutura diamétrica e vertical de uma floresta ripária no Alto Rio Grande (Bom Sucesso - Estado de Minas Gerais. **Revista árvore**, v. 19, n. 4, p. 572-586, 1995.

CESAREO, R.; GIGANTE, G. E. Multielement X-Ray Fluorescence Analysis of Natural Water by using a Pre-concentration with ion Exchange Resins. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 9, n. 1, p. 99-111, 1978.

CETESB. (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). **Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências**, São Paulo, 2005, 5 p.

\_\_\_\_\_. **O que são áreas contaminadas**. São Paulo, 2006. Disponível em: [http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_contaminadas/areas.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/areas.asp). Acesso em: 26 mar. 2006.

CONAMA. (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE). Resolução número 357, de 17 de Março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluente e dá outra providencia**, Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, 2005.

CONTI, M. E.; CECCHETHI, G. Biological monitoring: lichens as bioindicators pf air pollution assessment – a review. **Environmental Pollution**, v. 114, n. 3, p. 471-492, 2001.

COOK, E.; KAIRIUSKSTIS, L. **Methods of dendrocronology: applications in environmental sciences**. Dordrecht: kluwer Academic, 1989, 394p.

- CRESTANA, C. S. M.; KAGEYAMA, P. Y. Biologia de polinização de *Copaifera langsdorffii* Desf, (Leguminosae-Caesalpinioidea), o óleo-de-copaíba. **Revista do Instituto Florestal**, v. 1, n. 1, p. 201-214, 1989.
- DERISIO, J. C. **Introdução ao controle da poluição ambiental**, São Paulo: Signus Editora, 2ª Edição, 2000, 166p.
- DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. Avaliação de Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos, **Energia na Agricultura**, v. 15, n. 1, p. 46-58, 2000.
- DUARTE, R. P. S. **Avaliação de Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em solos e plantas as margens de uma rodovia de tráfego intenso de veículos**. 2003. 127 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Bauru.
- DUFFUS, J. H. “Heavy metals”—A meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.
- EGREJA FILHO, F. B. **Avaliação da ocorrência e distribuição dos metais pesados na compostagem de lixo domiciliar urbano**. 1993. 176 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- FICARIS, M. **Análise de metais pesados em águas subterrâneas empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF)**. 2004. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

- FORGET, E.; ZAYED, J. Tree-ring analysis for monitoring pollution by metals. In: LEWIS, T. **Tree rings as indicators of ecosystem health**. Boca Raton: CRC Press, 1995, p. 157-176.
- GOMES, J. M.; COUTO, L.; BORGES, R. C. G.; FREITAS, S. C. Influência do tamanho da embalagem plástica na produção de mudas de ipê (*Tabebuia serratifolia*), de copaíba (*Copaifera langsdorffi*) e de angico-vermelho (*Piptadenia peregrina*), **Revista Árvore**, v. 14, n. 1, p. 26-34, 1990.
- GREGER, M. Metal availability and bioconcentration in plants. In: PRASAD, M.N.V.; HAGEMEYER, J. **Heavy Metal stress in plants: from molecules to ecosystems**. Berlin: Springer-Verlag, 1999, p. 1-128.
- HAMMOND, A.; ADRIAANSE, A.; RODENBURG, E.; BRYANT, D.; WOODWARD, R. **Environmental indicators: a systematic approach to measuring and reporting on environmental policy performance in the context of sustainable development**, World Resources Institute, 1995.
- HAGEMEYER, J. Monitoring trace metal pollution with tree rings: a critical reassessment. In: MARKERT, B. **Plants as biomonitors: indicators for heavy metals in the terrestrial environment**, Weinheim, Germany, VCH Verlagsgesellschaft mbH, p. 541-563, 1993.
- HAGEMEYER, J. Trace metals in tree rings: what do they tell us? In: MARKERT, B.; FRIESE, K. **Trace Elements: Their distribution and effects in the environment**, Ed. Elsevier, New York, 2000, cap., 13.
- HEINEMANN, D.; HIGGINS, J.; McALPINE, G.; RAISON, J.; RYAN, S.; SAUNDERS, D. **A guidebook to environmental indicators**. Disponível em: <<http://www.csiro.au/csiro/envind/code/pages/20.htm>. Acesso em: 03 mar. 2006.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística** Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/default.php>. Acesso em: 11 jun. 2006.

INVENTA BRASIL. Disponível em: <http://inventabrasilnet.t5.com.br/copaiba.htm>. Acesso em: 22 jun. 2006.

INSTITUTO AMBIENTAL VIDÁGUA. Nota oficial 08/04/ 2002: poluição por chumbo em Bauru. Disponível em: <http://www.vidagua.org.br/chumbo.htm>. Acesso em: 16 abr. 2006.

JACOB, L. C. B; ALVARENGA K. F.; MORATA T. C. Os efeitos da exposição ocupacional ao chumbo sobre o sistema auditivo: uma revisão da literatura **Revista Brasileira de Otorrinolaringologia**, v. 68, n. 4, p. 564-569, 2002.

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

KLUMPP, A. I. Utilização de bioindicadores de poluição em condições temperadas e tropicais. In: MAIA, N. B.; MARTOS, H. L.; BARRELLA, W. **Indicadores Ambientais: conceitos e aplicações**, EDUC/COMPED/INEP, São Paulo - SP, 2001, p. 117-143.

KLUMPP, A.; HINTEMANN, T.; LIMA, J. S.; KANDELER, E. Bioindication of air pollution effects near a copper smelter in Brazil using mango trees and soil microbiological properties. **Environmental Pollution**, v. 126, n. 3, p. 313-321, 2003.

KNEIP, T. J.; LAURER, G. R. Isotope excited X-Ray Fluorescence, **Analytical Chemistry**, v. 44, n. 14, p. 57A-68A, 1972.

LADISICH, W.; RIEDER, R.; WOBRAUSCHEK, P; AIGINGER, H. Total reflection X-ray fluorescence analysis with monoenergetic excitation using rotating anode X-ray tubes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 330A, p. 501-506, 1993.

LEROYER, A.; NISSE, C.; HEMON, D.; GRUCHOCIAK, A.; SOLOMEZ, J. L.; LIMA, J. S. O Biomonitoramento como ferramenta complementar na avaliação de impactos ambientais. Disponível em [http://www.ietec.com.br/ietec/techoje/techoje/meioambiente/2003/01/24/2003\\_01\\_24\\_0007.2xt/-template\\_interna](http://www.ietec.com.br/ietec/techoje/techoje/meioambiente/2003/01/24/2003_01_24_0007.2xt/-template_interna). Acesso em: 28 jul. 2006.

LEROYER, A.; NISSE, C.; HEMON, D.; GRUCHOCIAK, A.; SALOMEZ, J. L.; HAGUENOER, J. M. Environment lead exposure in a population of children in northern France: Factors affecting lead burden. **American Journal of Industrial Medicine**, v. 38, n. 3, 281-189, 2000.

LIMA, J. S. Processos Biológicos e o biomonitoramento: aspectos bioquímicos e morfológicos In: MAIA, N. B.; MARTOS, H. L.; BARRELLA, W. **Indicadores ambientais: conceitos e aplicações**. São Paulo, 2001, p. 117-143.

LIMA, F. G. **Um Método de análise e previsão de sucessões cronológicas unidimensionais lineares e não lineares**. 2004. 209 f. Tese (Doutorado em Administração). Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade - Departamento de Administração, Universidade de São Paulo, São Paulo.

LOUZADA, J. N. C. Bioindicadores de Qualidade Ambiental - Universidade Federal de Lavras – Depto. de Biologia - ministrado no Congresso de Ecologia do Brasil de Porto Alegre, 2001.

MARTOS, H. L.; MAIA, N. B. (coord). **Indicadores Ambientais**, Sorocaba, 1997, 266 p.

McGRATH, S. P.; SMITH, S. Chromium. In: ALLOWAY, B. J. **Heavy metal in Soil**. Glasgow: Chapman & Hall, Cap. 7, p. 125-150, 1990.

MEDEIROS, J. G. S. **Anéis de crescimento de árvores de *Araucaria columnaris* Hook: caracterização anatômica, densitométrica e aplicação no monitoramento ambiental**, 2005. 85 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura 'Luiz de Queiroz', Universidade de São Paulo, Piracicaba.

MELO, W. J.; SILVA, F. C.; MARQUES, M. O.; BOARETTO, A. E. Critérios para o uso de resíduos sólidos urbanos na agricultura e impactos ambientais. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO**, 26, 1997, Rio de Janeiro. **Anais....**Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1997. (CD-ROM).

MENEZES, R.; FIGUEIRA, R.; SOUSA, A. J.; SÉRGIO, C; VILHENA, J.; MIRANDA, A. I.; MARTINS, H.; SANTOS, P. Avaliação da deposição atmosférica de metais medida por biomonitores e identificação de fontes de contaminação. In: 8ª CONFERÊNCIA NACIONAL DE AMBIENTE. **Anais....**Universidade Nova de Lisboa, p., 204-206, 2004.

MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. F. Composto de Mercúrio: Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte, **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 487-195, 2000.

MICIETA, K.; MURÍN, G. Three Species of Genus Pinus Suitable as Bioindicators of Polluted Environment. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 104, n. 3-4, p. 413 – 422, 1998.

MISITI, M.; MISITI, Y.; OPPENHEIM, G.; POGGI, J. M. Wavelet toolbox - user's guide. Disponível em:

<http://www.mathworks.com/access/helpdesk/help/toolbox/wavelet/>. Acesso em: 19 mar. 2007.

MORAES, L. M. B. **Utilização de duas variantes da fluorescência de raios X (EDXRF e TXFR) na determinação de chumbo em águas e sedimentos.** 2004. 96 f. Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear na Agricultura) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Lead kinetics in human body and its significance to health. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 9, n. 1, p. 167-181, 2004 (a).

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos a saúde, **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 251-260, 2004 (b).

MOREIRA, S.; VIVES, A. E. S.; BRIENZA, S. M. B.; MEDEIROS, J. G.; TOMAZELLO FILHO, M.; ZUCCHI, O. L. A. D.; NASCIMENTO FILHO, V. F. - Monitoring environmental pollution of trace elements in tree rings by synchrotron radiation total reflection X ray fluorescence analysis (SR-TXRF). In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE (**INAC**), Santos, SP, 2005.

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.

MOTA-FILHO, F.; PEREIRA, E. C.; SILVA, R. A.; XAVIER-FILHO, L. **Líquens: Bioindicadores ou Biomonitorios?** Disponível em: <[http://193.136.140.52/biomonitor/index.php?option=com\\_content&task=view&id=9&Itemid=2](http://193.136.140.52/biomonitor/index.php?option=com_content&task=view&id=9&Itemid=2)> Acesso em: 03 jul. 2006.

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

OGA, S. **Fundamentos de toxicologia**, São Paulo: Ed. Atheneu, 2003, 474p.

PADULA, N. A. M. R.; ABREU, M. H.; MIYASAKI, L. C. Y.; TOMITA, N. E. Intoxicação por chumbo e saúde infantil: ações intersetoriais para o enfrentamento da questão. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 22, n.1, p. 163-171, 2006.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do Chumbo e seus componentes, **Cadernos de Referência Ambiental**, v. 3, 144 p., 2001.

PARON, M. E.; SIQUEIRA, J. O.; CURI, N.; VALE F. R. Crescimento da copaíba e guatambu em resposta a fungo micorrízico, superfosfato, nitrogênio e fumigação do solo. **Cerne**, v. 2, n. 2, p. 15-30. 1996.

PEDROSO, M. F. M.; LIMA, I. V. Ecotoxicologia do Cobre e seus Compostos in **Cadernos de Referência Ambiental**, v. 2, 127 p., 2001.

PEPPONI, G.; LAZZERI, N.; COGHE, N.; BERSANI, M.; GOTTARDINI, E.; CRISTOFOLINI, F.; CLAUSER, G.; TORBOLI, A. Total reflection X-ray fluorescence analysis of pollen as an indicator for atmospheric pollution. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 59, n. 8, p. 1205-1209, 2004.

PEREIRA, L. A. A., SALDIVA, P. H. N. Poluição Atmosférica e seus Efeitos na Saúde Humana. In: **Sustentabilidade na Geração e uso de Energia**, UNICAMP, 2002. Disponível em: <<http://libdigi.unicamp.br/document/?code=1039>> Acesso em: 07 jun. 2006.

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.

PIGNATA, M. L.; GUDIÑO, G. L.; WANNAZ, R. R.; PLÁ, R. R.; GONZÁLES, C. M.; CARRERAS, H. A.; ORELLANA, L. Atmospheric quality and distribution of heavy metals in Argentina employing *Tillandsia capillaris* as a biomonitor. **Environmental Pollution**, v. 120, n. 3, p. 59-68, 2002.

PORTO, M. L. Vegetação metalófito e o desenvolvimento do setor mineral. In: SIMPÓSIO DO TRÓPICO ÚMIDO, Belém, 1986. **Anais....**Belém: EMBRAPA, CPATU, 1986, p.171-183.

POVINELLI, J. **Ação dos metais pesados nos processos biológicos de tratamento de águas residuária**. 1987. 258 f. Tese (Livre Docência em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

QUITÉRIO, S. L.; SILVA, C. R. S.; VAITSMAN, D. S.; MARTINHON, P. T.; MOREIRA M. F. R. Uso da poeira e do ar como indicadores de contaminação ambiental em áreas circunvizinhas a uma fonte de emissão estacionária de chumbo, **Cadernos de Saúde Pública**, v. 17, n. 3, p. 501-508, 2003.

SALGADO, P. E. T. Metais em Alimentos. In: OGA, S. **Fundamentos de Toxicologia**. 2a. ed., Ed. Atheneu, São Paulo, 2003, p. 411-415.

SALVADOR, M. J.; MOREIRA, S.; DIAS, D. A.; ZUCCHI, O. L. A. D. – Determination of Trace Elements in *Alternanthera brasiliana* and *Pfaffia glabrata* by SRTXRF:

Applications in Environmental Pollution Control. **Instrumentation Science and Technology**, v. 32, n. 3, p. 319-331, 2004.

SÃO PAULO (Estado) 2002, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, Auto de Infração e Imposição de Penalidade de Interdição Temporária, Processo no 07/00524/01.

SCHWEINGRUBER, F. H. **Tree rings and environmet. Dendroecology**. Berna: Paul Haupt Publishers, 1996, 609 p.

SEADE. (Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados 2003). Disponível em <<http://www.seade.gov.br/produtos/pibmun/index.php>> Acesso em: 15 abr. 2006.

SILVA, M. E. M. C. **Tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados através do método de flotação de precipitados**. 1991. 302 f. Tese (Mestrado em Engenharia) - Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SIMABUCO, S. M. **Emprego da fluorescência de raios X por Dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo**. 1993. 153 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Análise quantitativa por fluorescência de raios X com dispersão em energia em amostras de água e efluentes industriais, In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 1994, Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro, 1994, p. 841 – 845.

SIMABUCO, S. M.; MATSUMOTO, E.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Pré-concentração de metais pesados em águas naturais por fluorescência de raios X com

- excitação por radiação síncrotron. In: REUNIÃO ANUAL DE USUÁRIOS, IX., 1999, Campinas, **Resumos...**Campinas, 1999, p. 124.
- SLUYS, M. A. V. Suprimento de água e solutos, transporte e distribuição. Disponível em: <<http://felix.ib.usp.br/bib131/texto4/texto4.htm>>. Acesso em: 10 mar. 2006.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**, 5ª edição, Editora Bookman, São Paulo, 2002, 318p.
- SOARES, C. R. F. S.; ACCIOLY, A. M. A.; MARQUES, T. C. L. S. M.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caule e folhas de mudas de arvores em solo contaminado por rejeitos de indústrias de zinco, **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 13, n. 3, p. 302-315, 2001.
- SOLCI, M. C.; PELICHO, A. F.; ARAGÃO, P. H. A.; NASCIMENTO FILHO, V. F. **Aplicação da Fluorescência de Raios X na detecção de componentes insolúveis nas águas de precipitação em região continental subtropical**, Disponível em: <[http://www.fisica.uel.br/gfna/E03\\_541.pdf](http://www.fisica.uel.br/gfna/E03_541.pdf)>. Acesso em: 14 jun. 2006.
- STRELI, C.; WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. Light element analysis with TXRF. **Advances in X-Ray Analysis**, 35B, p. 947-952, 1992.
- TOMAZELLI, A. C. **Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo**, 2003, 126f. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
- TOMAZELLO FILHO, M.; BOTOSSO, P. C.; LISI C. S. Análise e aplicação dos anéis de crescimento das árvores como indicadores ambientais: dendrocronologia e

dendroclimatologia In: MAIA, N.B.; MARTOS, H.L.; BARRELLA, W **Indicadores ambientais: conceitos e aplicações** EDUC/COMPED/INEP, São Paulo - SP, 2001, p. 117-143.

TOMITA, N. E.; PADULA, N. A. M. R. Intoxicação por chumbo em crianças e o discurso da imprensa, **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 10 (supl.), p. 111-119, 2005.

TORRENCE, C.; COMPO, G. A. A Practical guide to wavelets analysis. **Bulletin of the American Meteorology Society**, v. 79, n. 1, p. 61-78, 1998.

USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY), **Conceptual framework to support development and use of environmental information in decision-making**, Washington, DC, 1995, (EPA-239-R-95-012).

VEIGA JUNIOR, V. F.; PINTO, A. C. O Gênero *Copaifera L*, **Química Nova**, v. 25, n. 2, 273-286, 2002.

VILELA, E. A.; OLIVEIRA FILHO, A. T.; CARVALHO, D. A.; GAVILANES, M. L. Estrutura da comunidade arbustivo-arbórea de floresta estacional semidecidual em Itutinga, Minas Gerais, **Revista Árvore**, v. 19, n. 3, p. 319-332, 1995.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). Ottawa charter for health promotion. In: International Conference on Health promotion, Ottawa WHO, 1986.

\_\_\_\_\_. **Environmental health criteria 165 Inorganic Lead**, Geneva: WHO, 1995, 300 p.

\_\_\_\_\_. **Air Quality Guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide – Global update 2005 – Summary of risk assessment**, 484 p., 2006.