



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL

**EMPREGO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR
DISPERSÃO DE ENERGIA NA DETERMINAÇÃO DE
CROMO (III) E CROMO (VI) EM ÁGUAS
NATURAIS E RESIDUÁRIAS**

Autora: Elcy de Souza Pereira

Campinas - SP

Agosto - 1998



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL

EMPREGO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA NA DETERMINAÇÃO DE CROMO (III) E CROMO (VI) EM ÁGUAS NATURAIS E RESIDUÁRIAS

Autora: Elcy de Souza Pereira

Orientadora: Silvana Moreira Simabuco

Dissertação de mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP,
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Civil, Área de Concentração
Recursos Hídricos.

Campinas - SP

Agosto - 1998

Atesto que esta é a versão definitiva da dissertação.	
Prof. <i>Silvana Moreira Simabuco</i>	14/09/98
Matrícula: 34847-9	



9822606



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**EMPREGO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR
DISPERSÃO DE ENERGIA NA DETERMINAÇÃO DE
CROMO (III) E CROMO (VI) EM ÁGUAS
NATURAIS E RESIDUÁRIAS**

Autora: Elcy de Souza Pereira

Dissertação de Mestrado Aprovada pela Banca Examinadora Constituída por:

**Prof.ª Dr.ª Silvana Moreira Simabuco
Presidente e Orientadora - FEC/UNICAMP**

**Prof. Dr. Abel Maia Genovez
FEC/UNICAMP**

**Prof. Dr. Edgar Francisco Oliveira de Jesus
COPPE/UFRJ**

Campinas, 4 de Agosto de 1998.

A Deus,
ofereço.

Aos meus avós,
pais e irmãos,
dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus aqui não caberiam
Tantas palavras de agradecimento
Pelo meu um milhão de pedidos
Que Ele atende a todo momento.

Aos meus pais Waldir e Elcy que me dão carinho
Ao meu irmão Waldir que me dá força
À minha irmã Karla que me estimula a realizar meus sonhos
Sou eternamente grata.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Silvana Moreira Simabuco
Os meus agradecimentos pra lá de especiais
Comigo você pode contar a qualquer hora
Do muito que você me ajudou e ensinou, eu irei sempre me lembrar.

Capítulo especial também deve ser reservado
Ao Prof. Dr. Virgílio F. Nascimento F^o. e sua equipe
Destacando Paulinho, Ângela, Richard, Guido, Márcia e Flávio
Dos quais recebi várias aulas, dicas e amizade
Além de usar deles os aparelhos e a boa vontade.

Ao longo de toda a vida
Tive grandes amigos sempre
Mas presentes nos momentos de tristeza ou alegria
Cristina Moreira, Jeanine, Kênia, Cassia e Ana Maria.
Nas salas de computadores, também fiz muitos amigos
Naylson, Vivi, Renata, Serginho, Luciano, Rose, Pina, Alice, Maria Eugênia, Tereza, Ângela,
Evandro, Hyam, Katsumi, Iuri, Badá, Ana Paula, Madureira, Milena, Rosinha, Sony, André,
Wanderson, Alessandrinha, Rose, Cássia, Herta, Coelho, Tânia, vários Marcelos, Jefferson,
Edson, Luís Octávio, Victor, prof. Flávio, Coxinha, que Deus levou, e outros que se puseram
a me ajudar
Espero poder retribuir, mesmo que milhas e milhas venham a nos separar.

Aqui em Campinas, com muita gente morei
O nome daqueles que me ajudaram neste trabalho, irei apresentar:
Hayram, Marcelo, Rigoberto, Eliane, os russos, Lira, Cláudia, Ana Marta
Tatiana, Priscila, Lavínia, Boró, Aline, Karin, Luciane, Sachi (Japão), Liliam, Raquel, Carol
(França), Ryoko (Japão), Vera, Priscilla, Simone e Cristina.

Devo também lembrar do laboratório de saneamento
Nos quais bons momentos passei
E com os técnicos Carol, os dois Marcelos, Hugo, Oba, Rodrigo
Junto com os professores doutores Edinho, Bruno e Tuca
Minhas amostras preparei.

Agradeço a todos os meus professores
Doutores Paulo Barbosa, José Geraldo, Barros, Abel, Ana Inés, Valter, Bresaola, Silvana,
Virgílio, Electo, Tuca e Bruno que,
Junto com o professor Carlos Gomes, formam orquestra afinada,
Dando o tom de grande sabedoria, que é por nós desfrutada.

Devo também agradecer, ao valoroso órgão CNPq
Do qual recebo bolsa desde o início do mestrado.
Rogo seja aumentada a quantidade das mesmas
Pois vários bons alunos, por falta delas, têm a vaga da pós-graduação trancado.

Enfim, a todos que, de qualquer forma, tenham me ajudado
Meus cunhados Claudius e Divânia, o pessoal da Secretaria da FEC
Parentes, padrinhos, amigos reais
Ou virtuais (James, Messias, Jason, Felipe, Pacheco, Roberto, Marin)
MUITO OBRIGADA, MUITO OBRIGADA, MUITO OBRIGADA...

“O fracasso jamais me surpreenderá se a minha decisão de vencer for suficientemente forte.” (Og Mandino)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2.OBJETIVOS	4
3. FUNDAMENTO TEÓRICO	5
3.1. Generalidades	5
3.2. Tubos de Raios X	9
3.3. Fontes Radioativas	10
3.4. Fluorescência de Raios X	12
3.4.1. Excitação dos elementos	12
3.4.2. Dispersão dos raios X	12
3.4.3. Detecção e medida dos raios X	13
3.5. Limites Máximos Permissíveis de Alguns Elementos em Águas Naturais	18
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
5. MATERIAL	41
5.1. Instrumentação Nuclear	41
5.2. Preparo de Padrões e Reagentes	41
5.2.1. Preparação do carvão ativado carregado com zircônio (ZrC*)	41
5.2.2. Preparação de soluções estoque de Cr(III) e Cr(VI)	41
5.2.3. Preparação da solução de cloreto férrico (FeCl ₃)	42
5.3. Coleta e Preparo de Amostras e Padrões	42
5.3.1. Coleta e preservação de amostras	42
5.3.2. Preparo de amostras padrão	42
6. MÉTODO	43
6.1. Estudo da Adsorção de Cr(III) e Cr(VI)	43

6.2. Obtenção da Intensidade Fluorescente	44
6.3. Análise Quantitativa	53
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
7.1. Calibração do Espectrômetro de Raios X	55
7.2. Efeito do pH na Adsorção do Cr(III)	56
7.3. Efeito do pH na Adsorção do Cr(VI)	58
7.4. Efeito da Quantidade de Massa Adicionada às Amostras na Adsorção de Cr(III)	60
7.5. Efeito da Quantidade de Massa Adicionada às Amostras na Adsorção de Cr(VI)	62
7.6. Separação e Determinação de Cr(III) e Cr(VI)	63
7.6.1. Adsorção do Cr(VI) no carvão ativado carregado com zircônio (1º passo).	63
7.6.2. Coprecipitação de Cr(III) com hidróxido de ferro e adsorção em carvão ativado (2º passo)	65
7.7. Comparação da Técnica da Fluorescência de Raios X (XRF) com a Técnica de Absorção Atômica (AAS)	68
7.8. Análise Quantitativa	70
7.8.1. Relação entre a intensidade fluorescente e a concentração elementar por regressão linear	70
7.8.2. Comparação da análise quantitativa por regressão linear e pela sensibilidade experimental	73
7.9. Limite de Detecção	74
7.10. Análise Quantitativa das Amostras de Águas Naturais e Residuárias	75
7.11. Excitação por Tubo de Raios X	80
8. CONCLUSÕES	84
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Energia crítica de excitação (ligação) (keV) e seus correspondentes comprimentos de onda para os elementos silício, cromo, zircônio e chumbo.	7
Tabela 3.2 - Principais radionuclídeos utilizados como fontes de excitação na análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia.	11
Tabela 7.1 - Cálculo da sensibilidade experimental com os padrões de filme fino da MicroMatter.	55
Tabela 7.2 - Estudo da absorção do íon Cr(III) em função do pH em carvão ativado (C*).	57
Tabela 7.3 - Estudo da adsorção do íon Cr(III) em função do pH em carvão ativado carregado com zircônio (ZrC*).	57
Tabela 7.4 - Estudo da adsorção do íon Cr(VI) em função do pH em carvão ativado (C*).	59
Tabela 7.5 - Estudo da adsorção do íon Cr(VI) em função do pH em carvão ativado com zircônio (ZrC*).	59
Tabela 7.6 - Adsorção do íon Cr(III) em função da quantidade de carvão ativado adicionado à amostra contendo 2 mg.L ⁻¹ .	61
Tabela 7.7 - Relação da adsorção com a variação da massa de carvão ativado carregado com zircônio.	62
Tabela 7.8 -Dados de concentração e absorbância para o levantamento da curva de calibração para a análise por absorção atômica.	68
Tabela 7.9 - Resultados da análise quantitativa de amostras padrão de Cr(III) e Cr(VI) por absorção atômica (AAS).	69
Tabela 7.10 - Resultados da análise quantitativa de amostras padrão de Cr(III) e Cr(VI) pela técnica de fluorescência de raios X (XRF).	69

Tabela 7.11 - Comparação dos resultados obtidos para as concentrações elementares de amostras padrões de Cr(III), utilizando duas diferentes formas de calibração: regressão linear e sensibilidade experimental.	74
Tabela 7.12 - Comparação dos resultados obtidos para as concentrações elementares de amostras padrões de Cr(VI), utilizando duas diferentes formas de calibração: regressão linear e sensibilidade experimental.	74
Tabela 7.13 - Resultados das concentrações elementares (mg.L^{-1}) de Cr(III) e Cr(VI) da amostra de efluente tratado, sem diluição da amostra.	75
Tabela 7.14 - Resultados das concentrações elementares (mg.L^{-1}) de Cr(III) e Cr(VI) da amostra de efluente bruto, sem diluição da amostra.	76
Tabela 7.15 - Resultados das concentrações elementares (mg.L^{-1}) de Cr(III) e Cr(VI) da amostra de efluente bruto, com diluição da amostra.	76
Tabela 7.16 - Resultados das concentrações elementares (mg.L^{-1}) de Cr(III) e Cr(VI) da amostra de cromatizante empregado no banho de zinco.	78
Tabela 7.17 - Resultados das concentrações elementares (mg.L^{-1}) de Cr(III) e Cr(VI) da amostra de cromatizante empregado no banho de níquel.	78
Tabela 7.18 - Resultados das concentrações elementares (mg.L^{-1}) de Cr(III) e Cr(VI) das amostras de águas naturais da região de Piracicaba (média de três repetições).	78
Tabela 7.19 - Resultados das concentrações elementares (mg.L^{-1}) de Cr(III) e Cr(VI) das amostras de água coletadas na SANASA.	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Equação de Planck e espectro eletromagnético.	5
Figura 3.2 - Diagrama esquemático do átomo de Fe.	6
Figura 3.3 - Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos pelo manganês.	8
Figura 3.4 - Esquema simplificado da fluorescência de raios X por dispersão por comprimento de onda.	12
Figura 3.5 - Esquema apresentando o método da fluorescência de raios X por dispersão de energia.	13
Figura 3.6 - Resolução de alguns detectores para os raios X emitidos pela prata.	14
Figura 3.7 - Eficiência de detecção para os detectores semicondutores de Si(Li) e Ge(Li) de 3 a 5 mm de espessura, respectivamente, em função da energia e comprimento de onda do raio X, para diferentes espessuras de janela de berílio (0,025 a 0,25mm).	15
Figura 3.8 - Comparação da resolução dos detectores cintilador de NaI(Tl), proporcional à gás (Ar), semicondutor de Si(Li) e cristal de difração (LiF).	16
Figura 3.9 - Esquema simplificado de um espectrômetro de raios X por dispersão de energia e excitação por fonte radioativa.	17
Figura 3.10 - Espectro de pulsos dos raios X característicos de partículas finas de um filtro de Teflon irradiado com alvo secundário de Mo.	18
Figura 4.1 - Fatores a serem considerados no planejamento de programas de amostragem.	26
Figura 6.1 - A amostra é colocada no espectrômetro de ED-XRF.	44

Figura 6.2 - Excitação das amostras com fonte radioativa de ^{238}Pu .	44
Figura 6.3 - Os raios X característicos dos elementos são detectados pelo detector de Si(Li) e os sinais são mandados para o microcomputador.	45
Figura 6.4 - Aquisição dos espectros de pulsos com o auxílio da placa multicanal.	45
Figura 6.5 - Tela inicial do programa AXIL.	46
Figura 6.6 - Tela inicial para análise dos espectros.	46
Figura 6.7 - Ajuste do espectro.	47
Figura 6.8 - Tela mostrando os parâmetros de ajuste dos espectros parâmetros estes obtidos a partir de um espectro de calibração.	47
Figura 6.9 - Ajuste inicial do espectro com a seleção da região de interesse.	48
Figura 6.10 - As duas linhas verticais brancas indicam as linhas de energia K_{α} e K_{β} do cromo.	49
Figura 6.11 - Ajuste com o comando FIT.	50
Figura 6.12 - Verificação do ajuste do espectro.	50
Figura 6.13 - Relatório resumido, mostrando apenas os dados dos elementos e as áreas dos picos.	51
Figura 6.14 - Relatório detalhado, primeira parte mostrando os dados de calibração.	51
Figura 6.15 - Relatório detalhado, segunda parte mostrando os dados completos dos elementos.	52
Figura 6.16 - Relatório detalhado, terceira parte, continuação da segunda parte.	52
Figura 6.17 - Relatório detalhado, última parte, mostrando os dados do <i>background</i> .	53
Figura 7.1 - Relação entre a sensibilidade experimental e o número atômico.	56
Figura 7.2 - Efeito do pH na adsorção do íon Cr(III) com carvão ativado carregado com zircônio.	58
Figura 7.3 - Efeito do pH na adsorção do íon Cr(VI) em carvão ativado carregado com zircônio	60
Figura 7.4 - Efeito da quantidade de massa de carvão ativado adicionada à amostra contendo 2 mg.L^{-1} de Cr(III).	61

Figura 7.5 - Relação entre a adsorção e a massa de carvão ativado carregado com zircônio adicionada à amostra.	62
Figura 7.6 - Ajuste do pH da amostra para o valor 5 para a determinação do íon Cr(VI).	63
Figura 7.7 - Agitação da amostra contendo ZrC* na determinação do Cr(VI).	64
Figura 7.8 - Filtragem da amostra contendo a espécie Cr(VI).	64
Figura 7.9 - Coprecipitação do íon Cr(III) com cloreto férrico.	65
Figura 7.10- Ajuste do pH da amostra para 7 para a determinação do íon Cr(III).	65
Figura 7.11 - Agitação da amostra após a adição de carvão ativado (C*).	66
Figura 7.12 - Filtragem da amostra contendo a espécie Cr(III).	66
Figura 7.13 - Amostras contendo as duas espécies diferentes de cromo, resultantes das duas etapas do procedimento descrito acima.	67
Figura 7.14 - Detecção e medida das espécies de cromo no espectrômetro de raios X por dispersão de energia.	67
Figura 7.15 - Curva de calibração para análise de cromo por absorção atômica.	68
Figura 7.16 - Relação entre a intensidade fluorescente e a concentração de Cr (III)	70
Figura 7.17 - Relação entre a intensidade fluorescente e a concentração elementar do íon Cr(III) após a correção do efeito do reforço.	71
Figura 7.18 - Espectro de pulsos dos raios X característicos da amostra padrão contendo 3 mg.L^{-1} de Cr(III), irradiada por 2000 segundos com a fonte radioativa de ^{238}Pu .	71
Figura 7.19 - Relação entre a intensidade fluorescente e a concentração de Cr(VI).	72
Figura 7.20 - Espectro de pulsos dos raios X característicos da amostra padrão contendo 3 mg.L^{-1} de Cr(VI), irradiada por 2000 segundos com a fonte radioativa de ^{238}Pu .	73
Figura 7.21 - Espectro de pulsos dos raios X característicos da amostra de efluente bruto irradiada por 2000 segundos com a fonte radioativa de ^{238}Pu para a determinação de Cr(VI).	77

- Figura 7.22 - Espectro de pulsos dos raios X característicos da amostra de efluente bruto irradiada por 2000 segundos com a fonte radioativa de ^{238}Pu para a determinação de Cr(III). 77
- Figura 7.23 - Espectro de pulsos dos raios X característicos da amostra de água coletada na Copersúcar irradiada por 2000 segundos com a fonte radioativa de ^{238}Pu para a determinação de Cr(VI). 79
- Figura 7.24 - Espectro de pulsos dos raios X característicos da amostra de água coletada na Copersúcar irradiada por 2000 segundos com a fonte radioativa de ^{238}Pu para a determinação de Cr(III). 79
- Figura 7.25 - Espectro de uma amostra padrão de 3 mg.L^{-1} de Cr(VI) irradiada por 200 segundos, com tubo de raios X com ânodo de Mo e filtro de Zr (20 kV/10mA). 81
- Figura 7.26 - Espectro de uma amostra padrão de 3 mg.L^{-1} de Cr(III) irradiada por 200 segundos, com tubo de raios X com ânodo de Mo e filtro de Zr (15 kV/40mA). 81
- Figura 7.27 - Espectro de uma amostra padrão de 3 mg.L^{-1} de Cr(VI) irradiada por 50 segundos, com tubo de raios X com ânodo de Mo e filtro de Zr (10 kV/30mA). 82
- Figura 7.28 - Espectro de uma amostra padrão de 3 mg.L^{-1} de Cr(VI) irradiada por 50 segundos, com tubo de raios X com ânodo de Mo e filtro de Zr (10 kV/30mA). 82

LISTA DE SÍMBOLOS

AAS - espectroscopia de absorção atômica

Al - elemento químico alumínio

Am - elemento químico amerício

Ar - elemento químico argônio

C* - carvão ativado

Cd - elemento químico cádmio

Co - elemento químico cobalto

Cr - elemento químico cromo

Cr(III) - íon cromo trivalente.

Cr(VI) - íon cromo hexavalente

Detector de Ge(Li) - detector de germânio lítio

Detector de LiF - detector de fluoreto de lítio

Detector de NaI(Tl) - detector de iodeto de sódio dopado com tálio

Detector de Si(Li) - detector de silício lítio

EDS - espectroscopia de energia dispersiva

ED-XRF - fluorescência de raios X por energia dispersiva

EMPA - análise por microsonda eletrônica

Fe - elemento químico ferro

GF-AAS - espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite

Gd - elemento químico gadolínio

Hf - elemento químico háfnio

Hg - elemento químico mercúrio

I - elemento químico iodo

I - intensidade fluorescente

ICP-AES - espectroscopia de emissão atômica induzida por plasma

ICP-MS - espectroscopia de massa induzida por plasma

keV - quilo elétron Volt

m_i - densidade superficial do elemento i

Mn - elemento químico manganês

Mo - elemento químico molibdênio

Ni - elemento químico níquel

Pb - elemento químico chumbo

PIXE - emissão de raios X induzida por partícula carregada

Pu - elemento químico plutônio

S_i - sensibilidade elementar do elemento i

Se - elemento químico selênio

SEM - microscopia eletrônica de varredura

Si - elemento químico silício

Sn - elemento químico estanho

TXRF - fluorescência de raios X por reflexão total

V - elemento químico vanádio

W - elemento químico tungstênio

WD-XRF - fluorescência de raios X por comprimento de onda

XRF - fluorescência de raios X

Z - número atômico

Zr - elemento químico zircônio

ZrC* - carvão ativado carregado com zircônio

**EMPREGO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA
NA DETERMINAÇÃO DE CROMO(III) E CROMO(VI)
EM ÁGUAS NATURAIS E RESIDUÁRIAS**

Autora: Elcy de Souza Pereira

Orientadora: Silvana Moreira Simabuco

RESUMO

Foi empregada a técnica da fluorescência de raios X por dispersão de energia e excitação radioisotópica para a separação e determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras de águas naturais e residuárias.

O íon Cr(III) foi melhor adsorvido em carvão ativado (150 mg de C*) em pH igual a 7, enquanto que, o íon Cr(VI) apresentou melhores resultados quando a adsorção foi feita em carvão ativado carregado com zircônio (200 mg de ZrC*) com o pH ajustado para o valor 5.

Para a detecção dos raios X característicos foi empregado um espectrômetro de raios X, constituído de um detector semicondutor de Si(Li) acoplado a uma placa analisadora de pulsos multicanal, inserida em um microcomputador.

Na excitação das amostras foram empregadas uma fonte radioativa de ^{238}Pu e, tubos de raios X com ânodo de molibdênio (Mo) e filtros de zircônio, níquel e ferro (Zr, Ni e Fe).

Os limites de detecção obtidos pela técnica da fluorescência de raios X foram iguais a $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$ para os íons Cr(III) e Cr(VI), respectivamente quando se empregou para a excitação uma fonte radioativa de ^{238}Pu e tempo de detecção igual a 2000 segundos. O tempo de medida pode ser bastante reduzido se for usado um tubo de raios X com ânodo de Mo e filtro de Ni, operado a 10kV/30mA.

Os erros obtidos por esta metodologia foram menores que 14% para o íon Cr(III) e menores que 1% para o íon Cr(VI), quando a análise quantitativa foi realizada empregando-se uma regressão linear entre a intensidade fluorescente e a concentração elementar.

Desta forma, a técnica da fluorescência de raios X por dispersão de energia e excitação com fonte radioativa de ^{238}Pu mostrou ser um método simples, prático e de baixo custo para a separação e determinação dos íons Cr(III) e Cr(VI) em amostras de águas naturais e residuárias.

Palavras chave: cromo(III), cromo(VI), coprecipitação, ED-XRF (análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia).

**SPECIATION AND DETERMINATION OF CR(III) AND CR(VI) BY
ENERGY DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE
IN NATURAL AND WASTE WATER**

Author: Elcy de Souza Pereira

Adviser: Silvana Moreira Simabuco

ABSTRACT

The energy dispersive X-ray fluorescence technique employing radiosotopic excitation was used for the separation and independent determination of Cr(III) and Cr(VI) in natural and waste water samples.

Cr(III) was better absorbed onto activated charcoal (150mg of C*) in pH 7, while, the ion Cr(VI) presented better results when the absorption was made onto activated charcoal loaded with zirconium (200 mg of ZrC*) with the adjusted pH for the value 5.

For the detection of the characteristic X-rays a spectrometer based on a Si(Li) semiconductor detector coupled to a multi-channel analyser was used, inserted in a microcomputer.

A radioactive source of ^{238}Pu and molybdenum X-rays tubes with zirconium, nickel and iron filters were used for the samples excitation.

The detection limits obtained by the X-ray fluorescence technique were $0,10\text{mg.L}^{-1}$ and $0,07\text{mg.L}^{-1}$ for the Cr(III) and Cr(VI) species, respectively, when a radioactive source of ^{238}Pu was used for the excitation and the detection time was 2000 seconds. The measure time could be reduced if an X-ray Mo tube with Ni filter operated for 10kV/30mA was employed.

The error obtained by this methodology were smaller than 14% for the ion Cr(III) and smaller than 1% for the ion Cr(VI), when the quantitative analysis was accomplished by a linear regression between the fluorescent intensity and the elemental concentration.

This way, the energy dispersive X-ray fluorescence technique with ^{238}Pu excitation showed to be a simple, practical and low cost method for the separation and independent determination of Cr(III) and Cr(VI) in natural and waste water samples.

Key words: chromium (III), chromium(VI), coprecipitation, ED-XRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence).

1. INTRODUÇÃO

O elemento cromo existe em soluções aquosas comumente em dois estados de oxidação, Cr(III) e Cr(VI). Devido à diferença na toxicidade do cromo trivalente e hexavalente, muitas pesquisas têm sido feitas para discriminar estas duas espécies. O elemento cromo e o íon Cr(III) não são tóxicos, sendo o cromo trivalente reconhecido como essencial aos mamíferos para manutenção de um metabolismo efetivo de glicose, lipídios e proteína. Por outro lado, o Cr(VI) quando dissolvido em água, é extremamente irritante e tóxico aos tecidos do corpo humano devido ao seu potencial de oxidação e fácil permeabilidade nas membranas biológicas. Os compostos de Cr(VI) são largamente usados em processos industriais tais como: produção de bronzadores, tintas, pigmentos e na indústria metalúrgica. Efluentes industriais freqüentemente contêm quantidades significativas de Cr(VI) e são as principais fontes de contaminação com cromo em águas naturais e no meio ambiente. Informações sobre o estado de oxidação do cromo são muito importantes para os processos industriais e também para a aplicação de métodos de tratamento de águas residuárias.

Vários métodos para separação do Cr(VI) e Cr(III) têm sido aplicados, dentre eles podemos destacar a troca iônica, eletrodeposição e formação de complexos com subsequente extração por solventes. A coprecipitação é outro método que tem sido largamente utilizado. Na maioria dos trabalhos, uma das espécies é determinada por diferença, entre o cromo total e a espécie de cromo medida, determinada após redução ou oxidação.

Após a especiação, diversas técnicas analíticas podem ser empregadas para a determinação do cromo total e/ou suas diferentes espécies. Dentre estas técnicas analíticas podemos destacar a fluorescência de raios X por dispersão de energia (PERÄNIEMI E AHLGRÉN, 1995).

A análise por fluorescência de raios X, XRF (“X-ray fluorescence”) é um método quali-quantitativo multielementar baseado 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 excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas (raios X e gama emitidos por radionuclídeos), além do processo mais utilizado, que é através de tubos de raios X.

Os métodos de dispersão usados na maioria dos espectrômetros de raios X podem ser classificados em duas categorias: dispersão por comprimento de onda e dispersão de energia, sendo o último também chamado de não-dispersivo.

A análise por XRF vem sendo utilizada principalmente para a análise de amostras sólidas, permitindo a determinação de modo sequencial e simultâneo da concentração de vários elementos sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico. Além disso, outra vantagem desta técnica é a alta velocidade para a análise semi-quantitativa de amostras de interesse industrial e ambiental.

Em análises quantitativas de amostras de espessura intermediária e/ou espessas, esta técnica tem a desvantagem de requerer métodos de correção do efeito matriz, como absorção ou reforço (“enhancement”) dos raios X característicos, devido às interações com os elementos que constituem a amostra (SIMABUCO e NASCIMENTO, 1994). No caso da absorção, podem ocorrer dois processos: absorção da radiação de excitação e dos raios X que constituem a amostra, enquanto o reforço ocorre quando um elemento produzido na amostra excita outro de número atômico menor, contribuindo para um aumento na intensidade fluorescente e, conseqüentemente, na concentração elementar.

Para amostras finas, com densidade superficial na faixa de 1 mg.cm^{-2} , existe uma relação linear entre a intensidade fluorescente e a concentração elementar, visto que os efeitos de absorção e reforço não ocorrem e, neste caso, a análise quantitativa se torna bastante simples.

Foi realizado também um estudo comparativo entre a técnica da fluorescência de raios X por dispersão de energia e a espectrometria de absorção atômica (AAS), por ser esta uma técnica consagrada e que proporciona seletividade, precisão e exatidão satisfatórias. Tem

a desvantagem de não ser um método simultâneo como também de ser destrutivo (SKOOG e LEARY, 1992), ao contrário da XRF, que, além disso, apresenta custo mais baixo.

A fim de complementar este trabalho, foi também feito um estudo do tempo de medida das amostras com excitação por fonte radioativa de ^{238}Pu e tubos de raios X com anodo de molibdênio (Mo) e filtros de zircônio, níquel e ferro (Zr, Ni e Fe).

O grande desenvolvimento industrial da região sudeste do Estado de São Paulo, em especial a região de Campinas, teve como efeito colateral a poluição dos rios, provocando a elevação da concentração de metais pesados nocivos à saúde, dentre os quais podemos destacar Pb, Hg, As, Cr e Se (CETESB, 1989). O crescente interesse e mesmo obrigatoriedade do controle da quantidade e qualidade de metais presentes nos efluentes industriais lançados nos cursos d'água, serviu de grande estímulo à realização deste trabalho, que apresenta um método fácil, rápido e econômico para a separação e determinação das espécies de Cr(III) e Cr(VI) em águas naturais e residuárias.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é testar e incrementar uma metodologia (PERÄNIEMI e AHLGRÉN, 1995) que permita a separação e determinação das espécies químicas Cr(III) e Cr(VI) para a análise de amostras de águas naturais e residuais, empregando a técnica da fluorescência de raios X dispersiva em energia.

Para isto é necessário:

- a) estabelecer os parâmetros químicos para a separação das duas espécies químicas do elemento cromo, Cr(III) e Cr(VI);
- b) estabelecer as melhores condições experimentais para a análise quantitativa pela técnica da fluorescência de raios X dispersiva em energia;
- c) verificar a validade da metodologia através da comparação dos resultados obtidos pela fluorescência de raios X com os de outra técnica analítica;
- d) empregar a metodologia estabelecida para a análise de amostras de águas naturais e residuais.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. Generalidades

A radiação X é uma parte do espectro eletromagnético que inclui ondas de rádio, microondas, infravermelho, radiação visível, raios gama, etc (figura 3.1). As ondas diferem em amplitude e comprimento, mas todas as radiações eletromagnéticas têm velocidade de $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ no vácuo.

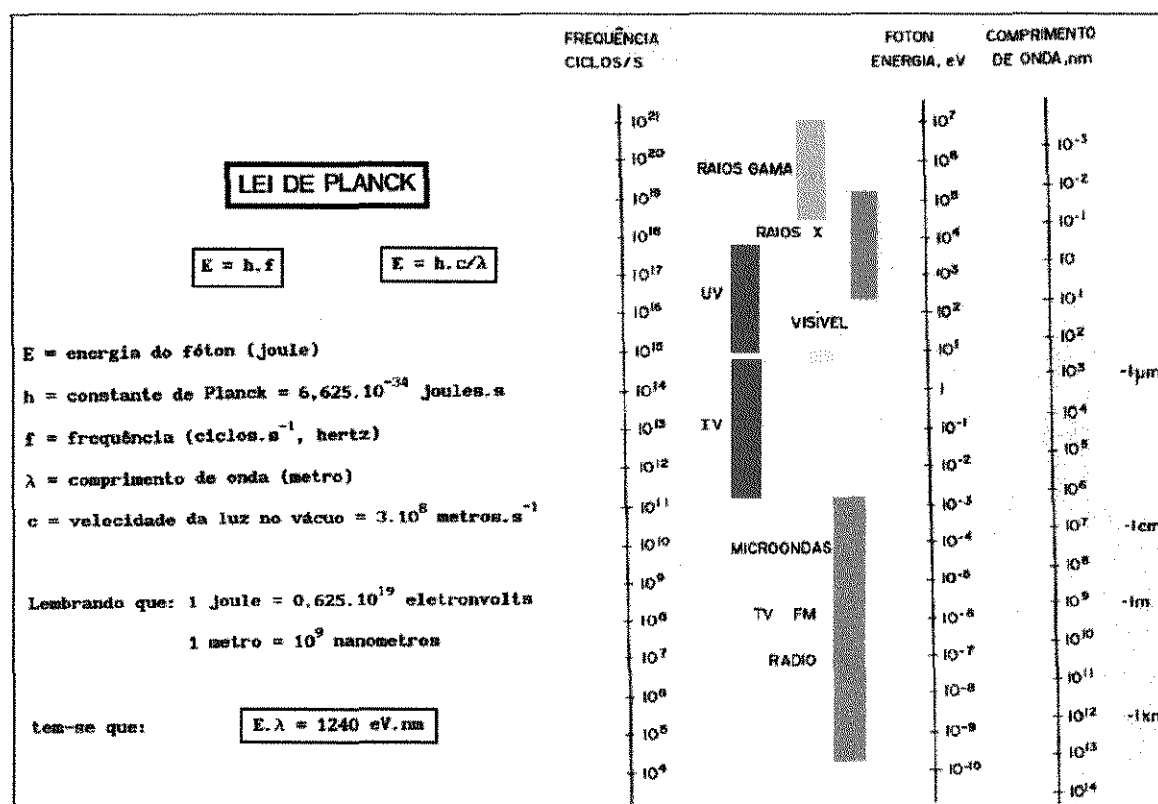


Figura 3.1. - Equação de Planck e espectro eletromagnético.

Visto que o processo de emissão dos raios X característicos ocorre a nível atômico, é necessário se ter um conhecimento geral da estrutura atômica. O modelo do átomo de Bohr

(figura 3.2), segundo o qual os elétrons orbitais giram em órbitas circulares ao redor de um núcleo denso, foi modificado e abandonado, mas ele ainda pode ser usado para demonstrar esquematicamente a origem dos espectros dos raios X.

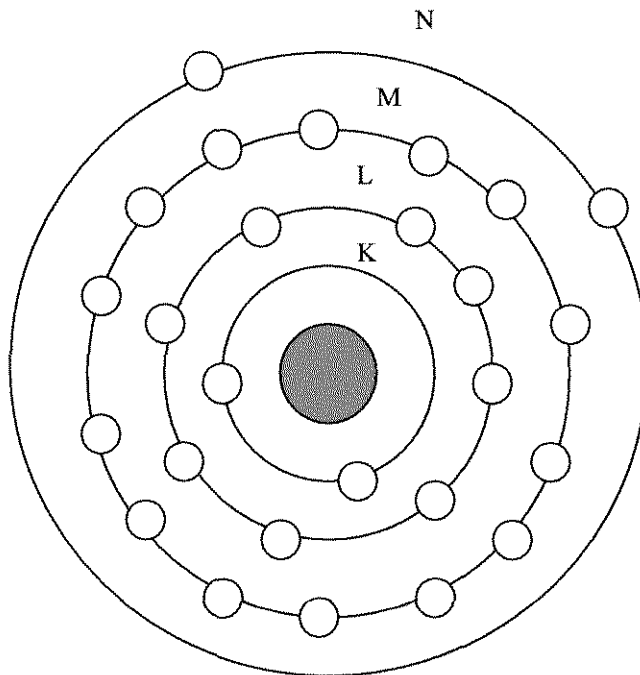


Figura 3.2 - Diagrama esquemático do átomo de ferro.

Segundo o postulado de Bohr as radiações são emitidas somente como resultado de uma transferência de elétrons entre níveis de energia, portanto, é necessário ejetar um elétron de um átomo para iniciar o processo de emissão de uma radiação que é característica daquele átomo. Por exemplo, em fluorescência de raios X, a ejeção de elétrons do nível K de átomos para gerar a série espectral K requer que o fóton incidente supere a energia de ligação daqueles elétrons ao núcleo, isto é, os fótons incidentes têm que ter energia igual ou superior a E_K .

As energias de ligação são freqüentemente chamadas de energia crítica de excitação, visto que elas representam a energia mínima que deve ser igualada ou excedida para ejetar elétrons de um átomo, deixando assim, o átomo em um estado instável ou ionizado necessário para iniciar o processo que permite a emissão do raio X característico.

A tabela 3.1 mostra as energias críticas de excitação para os níveis de energia K, L e M do Si, Cr, Zr e Pb.

Tabela 3.1 - Energia crítica de excitação (ligação) (keV) e seus correspondentes comprimentos de onda para os elementos silício, cromo, zircônio e chumbo.

	K	L1	L2	L3	M1	M2	M3
Si							
E(keV)	1.839	0.149	0.099	0.099			
$\lambda(\text{\AA})$	6.472	83.2	123				
Cr							
E(keV)	5.989	0.695	0.584	0.575	0.074	0.043	0.043
$\lambda(\text{\AA})$	2.070	17.839	21.230	21.562	168		
Zr							
E(keV)	17.998	2.532	2.307	2.222	0.430	0.344	0.331
$\lambda(\text{\AA})$	0.689	4.897	5.374	5.580	28.83		
Pb							
E(keV)	88.005	15.861	15.200	13.035	3.851	3.554	3.066
$\lambda(\text{\AA})$	0.141	0.782	0.816	0.951	3.219	3.489	4.044

Se uma espécie é irradiada com um feixe de fótons de energia E_0 , onde E_0 , excede à energia crítica de excitação dos elétrons em um dado átomo, alguns elétrons são ejetados do átomo, diz-se que o átomo está num estado excitado ou ionizado. Átomos em um estado ionizado são instáveis e quase instantaneamente um processo de transição eletrônica começa a fim de preencher as vacâncias deixadas pelos elétrons ejetados. Então, se um elétron de um nível K é ejetado, a vacância pode ser preenchida por elétrons dos níveis M, N,

Cada transição ou transferência constitui uma mudança de energia resultando na emissão de um fóton de raio X, com sua energia igual à diferença entre os dois níveis de energia envolvidos.

Por exemplo, a transição de um elétron de um nível L_3 para o nível K resulta na emissão de um fóton chamado K- L_3 , segundo a notação de Siegbahn chamada de linha $K_{\alpha 1}$ (figura 3.3).

Também deve ser notado na figura 3.3 que, embora haja linhas K- L_1 , K- L_2 , etc., certas energias são tão próximas que, mesmo detectores de alta resolução como os de Si(Li) não conseguem separá-las, sendo estas energias, como no exemplo dado na figura anteriormente citada, denominadas genericamente de K-L.

As probabilidades de emissão de linhas das camadas L_{III} (51%), L_{II} (100%) e L_I (0%), são mais ou menos constantes para todos os elementos. O que varia é a energia, pois varia o número atômico.

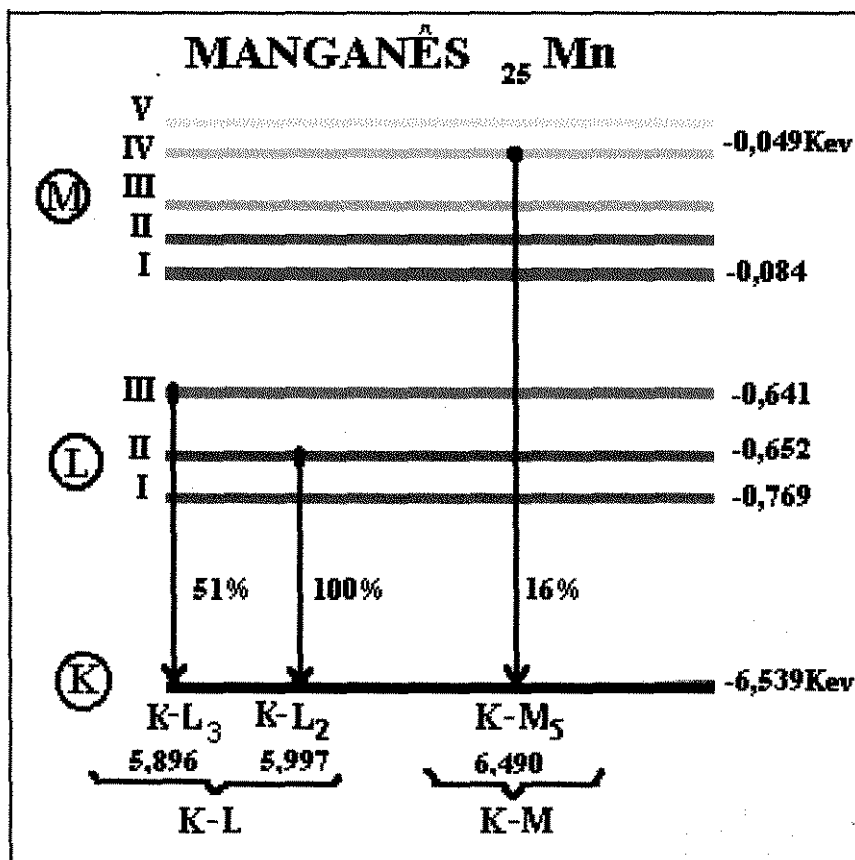


Figura 3.3 - Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos pelo manganês.

A energia dos raios X característicos emitidos pelos elementos pode ser calculada de modo aproximado, pela equação:

$$E = 13,65 (Z - b)^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Eq. 3.1

onde:

E = energia dos raios X (eV),

n_i, n_f = número quântico principal do nível inicial e final do salto quântico,

Z = número atômico do elemento emissor dos raios X e

b = constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4 para saltos quânticos para a camada K e L, respectivamente.

Como pode ser visto por esta equação, a energia do raio X emitido é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento excitado.

Esta equação é fundamental para se entender a proporcionalidade entre a energia (ou amplitude do pulso produzido no detector) e o elemento a ser analisado, em equipamentos de fluorescência de raios X que fazem uso da dispersão de energia com detectores semicondutores.

De maneira análoga, utilizando a lei de Bragg e a equação de Planck podemos obter uma relação entre o comprimento de onda dos raios X característicos e o número atômico do elemento a ser analisado, para equipamentos que fazem uso da dispersão por comprimento de onda (SIMABUCO, 1993).

3.2. Tubos de Raios X

A fluorescência de raios X requer que as espécies sejam irradiadas com fótons muito energéticos. A energia da fonte para irradiar as espécies na maioria dos equipamentos comerciais é um feixe policromático primário emitido por tubos de raios X acoplados a geradores de alta voltagem altamente estabilizadas.

Os processos que permitem a emissão de radiação X de tubos de alto vácuo tipo Coolidge são:

- a) um filamento de tungstênio (cátodo) é aquecido até incandescer, gerando elétrons.
- b) os elétrons carregados negativamente são acelerados e focalizados em direção a um alvo metálico (ânodo) por meio de um alto potencial aplicado entre os dois eletrodos.
- c) As radiações X são emitidas devido à ação de frenamento (isto é, desaceleração dos elétrons de alta velocidade) na matéria, e saída através de uma fina janela de berílio.

As duas interações dos elétrons incidentes com o alvo que são mais importantes em fluorescência de raios X são aquelas que dão origem:

I- a um espectro contínuo (também chamado contínuo, branco ou radiação Bremsstrahlung);

II- às radiações características do elemento alvo.

O espectro contínuo é o resultado da perda de energia quando os elétrons altamente acelerados colidem com os elétrons livres e sofrem desaceleração dentro do alvo.

O comprimento de onda correspondente à mais alta energia do fóton emitido por tubos de raios X é chamado de mínimo comprimento de onda, e é dado por:

$$\lambda_{\min} = 12,3981/\text{kV} \quad \text{Eq. 3.2}$$

onde:

λ = comprimento de onda. (angstroms), e,
kV é a voltagem aplicada (quilovolts).

3.3. Fontes Radioativas

Nos processos onde se utilizam elétrons, prótons ou íons, e também tubos de raios X, há a necessidade de altas diferenças de potencial elétrico, produzidos em equipamentos eletro-eletrônicos extremamente estáveis, e portanto, sofisticados e caros. Com o emprego de fontes radioativas, emissoras de partículas alfa, beta negativas, raios X ou gama de baixa energia, dispensa-se a utilização dos equipamentos eletro-eletrônicos citados anteriormente, e além disto estas são baratas e extremamente compactas.

As principais desvantagens na utilização de fontes radioativas são que elas requerem blindagem radiológica, devido à exposição contínua e têm intensidades relativamente inferiores aos tubos de raios X.

A tabela 3.2 apresenta uma relação dos principais radionuclídeos utilizados como fontes de excitação na fluorescência de raios X dispersiva em energia, com suas principais características, tais como: meia-vida, tipo de decaimento, energia e intensidade relativa do fóton emitido.

Tabela 3.2 - Principais radionuclídeos utilizados como fontes de excitação na análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia [IAEA, 1970]

Radionuclídeo	Meia-Vida (anos)	Tipo de decaimento (*)	Fóton Emitido	
			KeV	%
Fe-55	2,7	CE	6 (raios X-K do Mn)	28,5
Pu-238	86,4	α	12-17 (raios X-L do U)	13,0
Cd-109	1,27	CE	88 22 (raios X-K da Ag)	4,0 107,0
I-125	0,16	CE	35 27 (raios X-K do Te)	7,0 138,0
Pb-210	22,0	β	47 11-13 (raios X-L do Bi mais radiação de freamento até 1.17 MeV)	4,0 24,0
Am-241	428,0	α	60 14-21 (raios X-L do Np)	36,0 37,0
Gd-153	0,65	CE	103 97 70 41 (raios X-K do Eu)	20,0 30,0 2,6 10,0
Co-57	0,74	CE	700 136 122 14 6,4 (raios X-K do Fe)	0,2 8,9 88,9 8,2

(*) CE = captura eletrônica

α = partícula alfa

β = partícula beta negativa

3.4. Fluorescência de Raios X

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;
- detecção dos raios X emitidos.

3.4.1. Excitação dos elementos

Quando um átomo de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons dos níveis interiores dos átomos e, como consequência disto, elétrons dos níveis mais externos realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma redução de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento.

3.4.2. Dispersão dos raios X

No método de dispersão por comprimento de onda, os raios X característicos são selecionados por um cristal difrator, de acordo com seus comprimentos de onda, obedecendo a lei de Bragg da difração (figura 3.4).

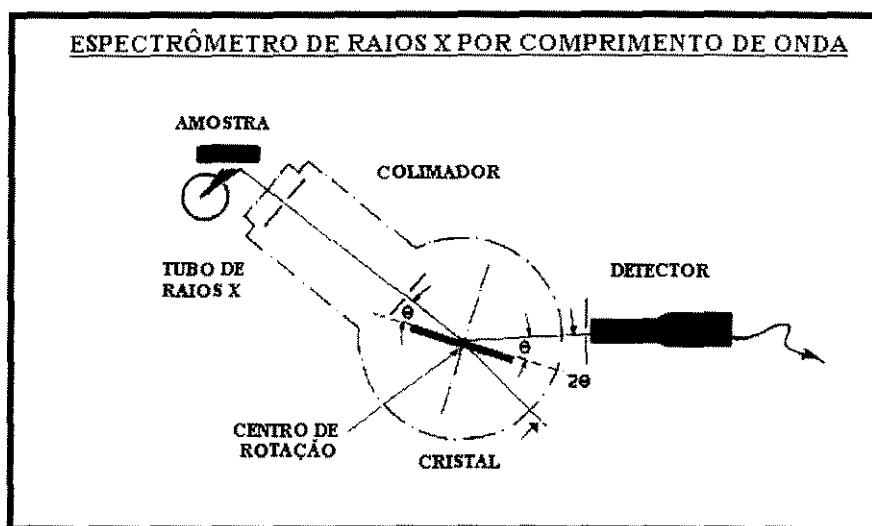


Figura 3.4 - Esquema simplificado da fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda.

Embora seja um método preciso, a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda tem como desvantagens o elevado custo do equipamento (ao redor de duzentos mil dólares) e o inconveniente movimento síncrono entre o cristal difrator e o detector.

Com o surgimento, na década de 70, de detectores de alta a fluorescência de raios X por dispersão de energia foi aperfeiçoada. Nesta técnica, os raios X interagem com os detectores e produzem pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X. Os detectores proporcionais à gás, os cintiladores sólidos de NaI(Tl) e os semicondutores de Si(Li) e Ge(Li) são os mais usados (SIMABUCO, 1993).

A figura abaixo (figura 3.5) mostra um esquema simplificado da fluorescência de raios X.

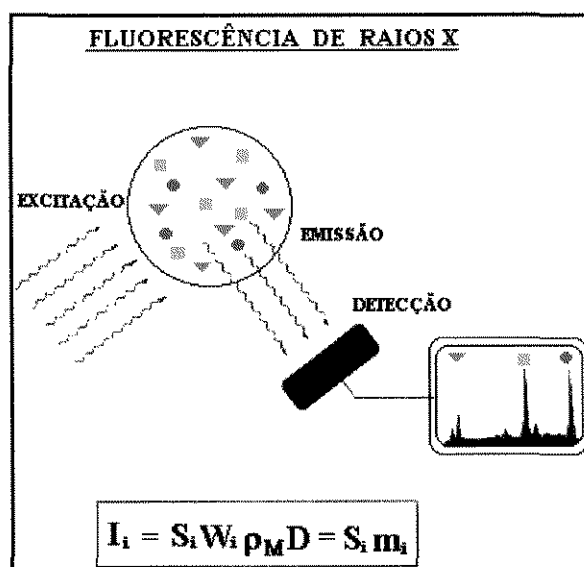


Figura 3.5- Esquema simplificado do método da fluorescência de raios X por dispersão de energia.

3.4.3. Detecção e medida dos raios X

Na figura 3.6 (BERTIN, 1975), é mostrada a resolução para os detectores proporcionais à gás, cintilador sólido de NaI(Tl) e semicondutor de Si(Li), para os raios X

emitidos pela prata. Nos sistemas de análise por fluorescência de raios X de dispersão por 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 tem resolução intermediária. O detector de Si(Li), por distinguir linhas espectrais, como K_{α} e K_{β} , é o mais indicado para a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia, além do detector de Ge(Li).

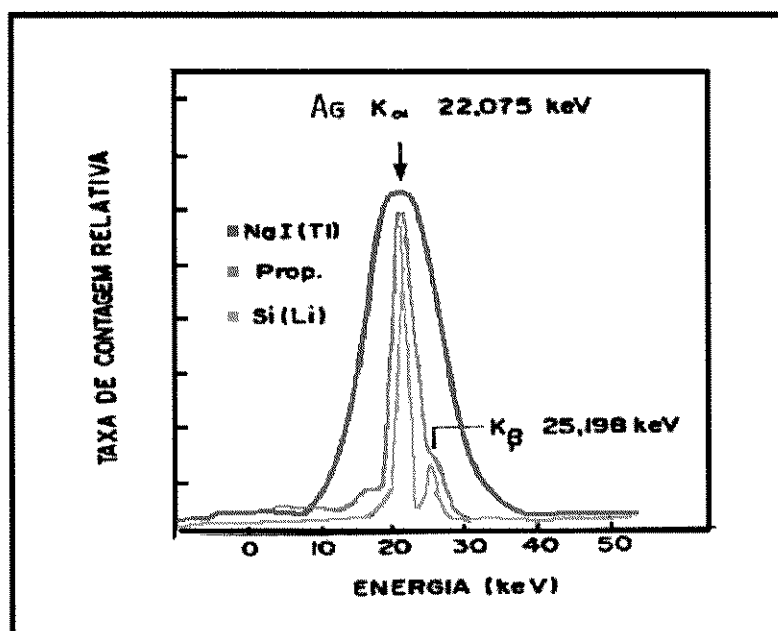


Figura 3.6 - Resolução de alguns detectores para os raios X emitidos pela prata.

A escolha entre os detectores semicondutores de Si(Li) e Ge(Li) deve ser feita em função da faixa de energia de interesse, sendo, normalmente, o primeiro utilizado na faixa de 1 a 30 keV, e o segundo acima de 30 keV, por apresentar uma maior eficiência de detecção (NASCIMENTO e SIMABUCO, 1985/86). Caso o parâmetro seja o número atômico, o detector de Si(Li) é empregado na detecção de raios X K emitidos pelos elementos de número atômico na faixa de 13 (Al) a 50 (Sn) e raios X L dos elementos pesados. Devido à sua baixa eficiência para os raios X de baixa energia, não são aconselháveis na detecção dos raios X emitidos por elementos leves, ou seja, de número atômico menor que 13. Para os raios X de alta energia, emitidos pelos elementos de número atômico alto ($Z > 50$) é mais aconselhável o uso do detector de Ge(Li), devido a sua maior eficiência nesta região em relação ao detector

de Si(Li), como pode ser observado na figura 3.7. Para melhor entendimento deste item, é citado como exemplo o elemento cromo. Ele emite raios X característicos com energia de 5,412 keV para a linha K_{α} , e possui número atômico 24. Logo, tanto quanto ao número atômico quanto à energia, conforme mostra a figura 3.7, o detector de Si(Li) é o mais indicado.

Na figura 3.7 (IAEA, 1970), pode-se observar a eficiência de detecção para os semicondutores de Si(Li), em verde, e Ge(Li), em vermelho, em função da energia dos raios X.

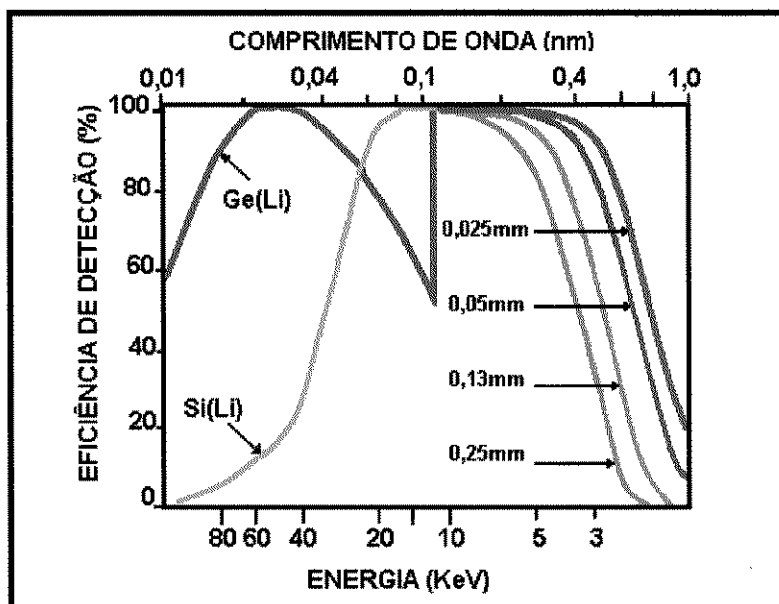


Figura 3.7 - Eficiência de detecção para os detectores semicondutores de Si(Li) e Ge(Li) de 3 e 5 mm de espessura, respectivamente, em função da energia e comprimento de onda do raio X, para diferentes espessuras de janela de berílio (0,025 a 0,25 mm).

Esta figura mostra também que, no caso de energias menores que 10 keV, os raios X emitidos pela amostra podem ser absorvidos pela janela de berílio, e portanto abaixo desta energia a eficiência de detecção passa a ser função da espessura da janela citada (linhas azuladas). Quanto mais fina a janela de berílio, maior é a probabilidade do raio X não ser absorvido, conseguindo atravessá-la e desta forma alcançar o detector.

Na figura 3.8 (IAEA, 1970), pode ser observada a resolução destes detectores, incluindo a obtida por difração com cristal de LiF, em função da energia dos raios X. Pode-se ver por esta figura que o detector de Si(Li) apresenta uma melhor resolução para raios acima de 15 keV (Zr) em relação à difração.

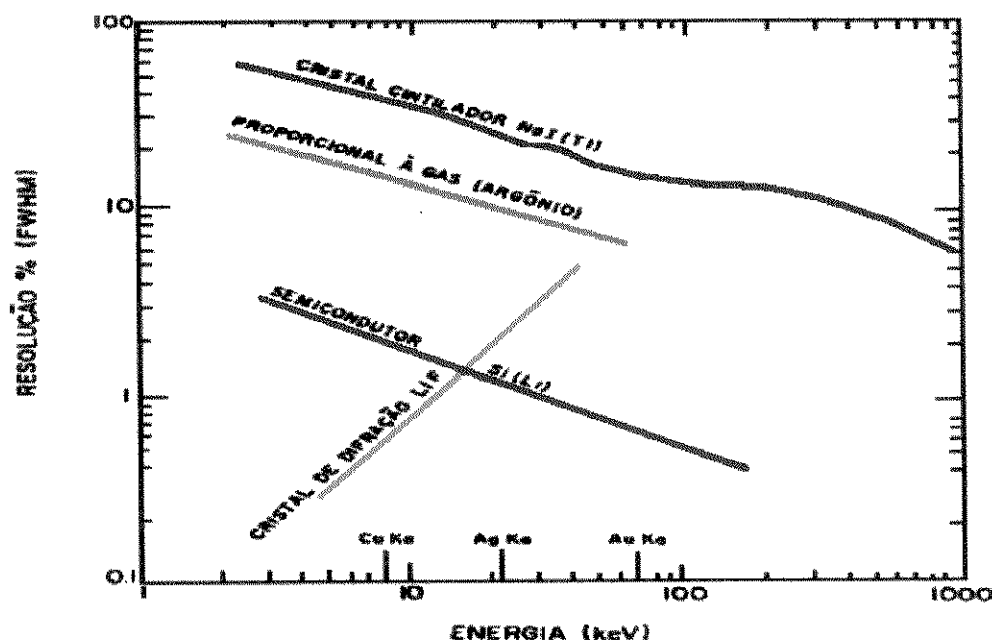


Figura 3.8 - Comparação da resolução dos detectores cintilador de NaI(Tl), proporcional à gás (Ar), semicondutor de Si(Li) e cristal de difração (LiF).

A figura 3.9 (SIMABUCO, 1993) apresenta um esquema simplificado de um espectrômetro por dispersão de energia. De acordo com esta figura, os raios X penetram no detector onde interagem e são convertidos em pulsos no pré-amplificador. Então o pulso é processado no amplificador para produzir uma forma e amplitude apropriada e é convertido de analógico para digital por um conversor analógico-digital, antes de entrar no analisador multicanal (MCA) para ser acumulado. Finalmente, o espectro de raios X pode ser processado por um computador e muitas opções podem ser conectadas ao MCA e/ou computador, tais como: impressora, registrador, vídeo, etc.

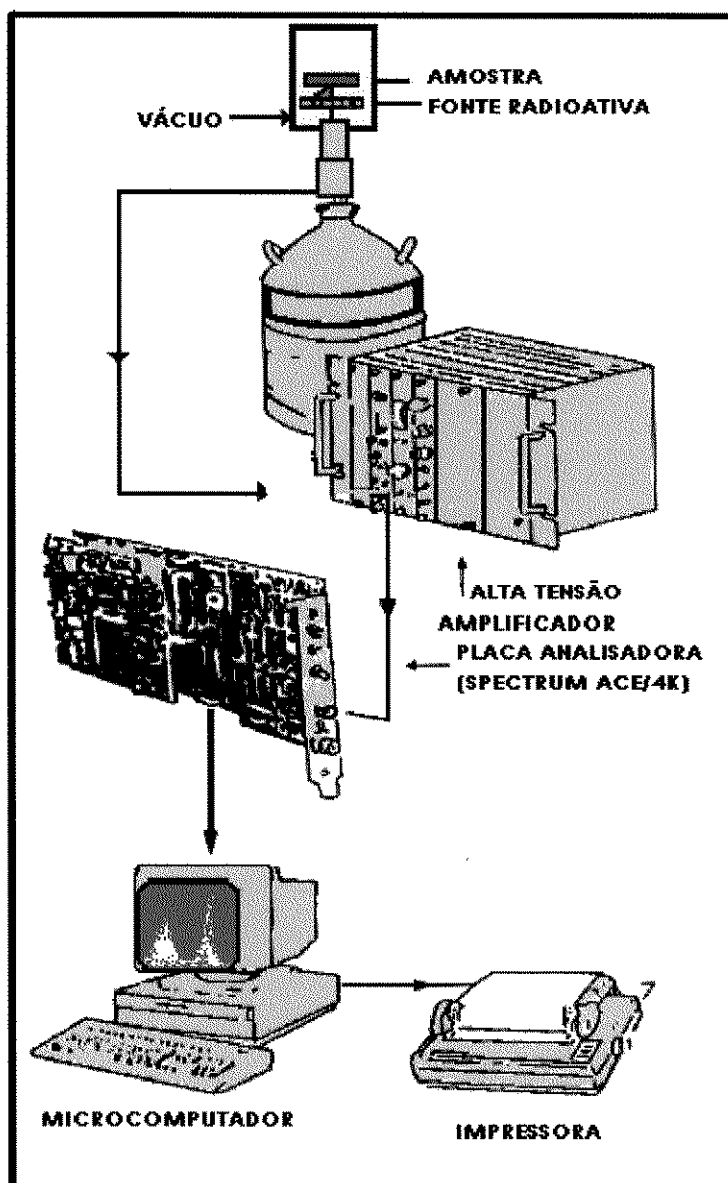


Figura 3.9 - Esquema simplificado de um espectrômetro de raios X por dispersão de energia e excitação por fonte radioativa.

A figura 3.10 apresenta um espectro de pulsos dos raios X característicos de partículas finas de um filtro de Teflon irradiado com alvo secundário de Mo (HOPKE, 1991).

O espectro é obtido através do programa computacional AXIL (*Analysis of X-ray spectra by Iterative Least Squares fitting*). Este espectro mostra que, de acordo com a energia dos raios X característicos emitidos, são determinados os elementos químicos constituintes das amostras. A área sob os picos são diretamente proporcionais à concentração destes elementos na amostra.

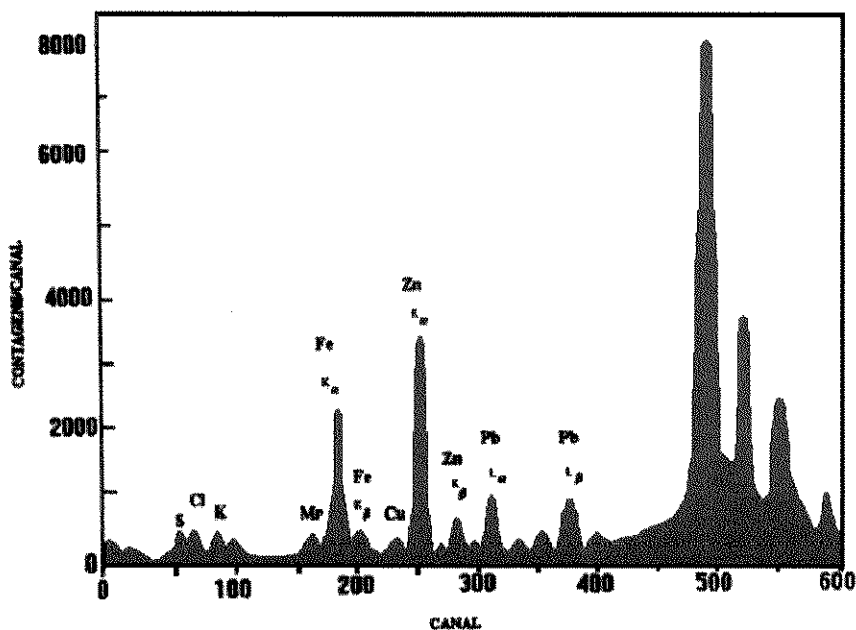


Figura 3.10 - Espectro de pulsos dos raios X característicos de partículas finas de um filtro de Teflon irradiado com alvo secundário de Mo.

3.5. Limites Máximos Permissíveis de Alguns Elementos em Águas Naturais.

Na região de Campinas, a maioria dos rios são classificados, segundo a resolução CONAMA Nº 20/86 (CONAMA, 1991), em rios de classe 2, e, para esta classe, os teores máximos permissíveis de metais pesados são:

- Cádmio: $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ Cd;
- Chumbo: $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ Pb; seu excesso provoca trocas sangüíneas, danos severos ao sistema nervoso, além de problemas digestivos;
- Cobalto: $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ Co;
- Cobre: $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ Cu; possui baixa toxicidade;
- Cromo trivalente: $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ Cr;
- Cromo hexavalente: $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ Cr; é bastante tóxico, produz irritação na pele e nariz;

- Estanho: $2000 \mu\text{g.L}^{-1}$ Sn;
- Ferro solúvel: $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ Fe; não é tóxico. A inalação de vapores metálicos produz sideroses (pigmentação vermelha no pulmão);
- Lítio: $2500 \mu\text{g.L}^{-1}$ Li;
- Manganês: $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ Mn;
- Mercúrio: $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ Hg. É um poderoso veneno. Provoca envenenamento crônico, ataca o sistema nervoso central. Nas crianças, produz danos irreversíveis, e muitas vezes letal;
- Níquel: $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ Ni;
- Prata: $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ Ag;
- Selênio: $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ Se;
- Urânio total: $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ U;
- Vanádio: $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ V; provoca irritação respiratória, tremores nos dedos e braços; altamente tóxico para animais;
- Zinco: $180 \mu\text{g.L}^{-1}$ Zn; É tóxico. Provoca febre e calafrios por inalação dos vapores metálicos em baixas doses, e tem efeito acumulativo.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O contínuo crescimento da população implica, necessariamente, em um aumento na produção de bens de consumo duráveis e não duráveis. Assim, a agricultura e a indústria têm que acompanhar este crescimento, evitando ao máximo um desequilíbrio entre a oferta e a procura destes bens.

Como o volume de produtos processados é cada vez maior, é também necessário um controle rígido dos detritos e resíduos químicos lançados nos efluentes industriais, para evitar a deterioração da qualidade de vida das populações que vivem ao redor dos centros industriais.

A respeito do controle ambiental, existe um interesse muito grande no desenvolvimento e aperfeiçoamento das técnicas utilizadas na determinação de metais em águas naturais e residuais, por causa dos efeitos tóxicos que muitos deles provocam nos seres vivos. Entretanto, a não ser pela existência de uma fonte poluidora nas proximidades do local de coleta da amostra, é mínima a ocorrência da maioria dos metais em águas naturais (alguns da ordem de ng.mL^{-1} ou menos), incluindo a água potável.

Assim, a análise de águas naturais exige o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis (e específicos, se possível), com níveis aceitáveis de precisão e exatidão. Sabe-se que a precisão e a exatidão de uma determinação podem ser afetadas por alguns fatores, tais como a amostragem, a preservação e/ou contaminação da amostra, a destruição da matéria orgânica da matriz, etc, os quais estão associados ao próprio método analítico mas, no entanto, nem sempre são levados a sério pelos pesquisadores, refletindo em resultados discordantes para uma mesma determinação.

Vários são os métodos e técnicas de análise quantitativa disponíveis para um determinado elemento ou composto químico mas, a escolha de uma metodologia pode se tornar difícil, por causa da complexidade da matriz analisada. Muitas vezes a concentração prévia do elemento ou composto e a utilização de uma técnica mais simples é mais adequada do que o uso de aparelhos muito sofisticados (Rocha, 1983).

Por ser um excelente solvente, a água é uma substância muito complexa, e é hipotética a idéia de encontrá-la na natureza em estado de absoluta pureza. Quimicamente, sabe-se que, mesmo sem impurezas, a água é a mistura de 33 substâncias distintas.

As características que denotam a qualidade dos mananciais, marcada por altos teores de agentes poluentes, tentam há duas décadas, validar a consideração da água para consumo humano como um produto industrial. A água deixou de ser um elemento substancialmente natural, sendo viabilizada para consumo somente mediante formas de beneficiamento - técnicas de tratamento.

A água é o constituinte inorgânico mais abundante na matéria viva: no homem mais de 60% do seu peso é constituído por água, e em certos animais aquáticos essa porcentagem sobe a 98%. A água é fundamental para a manutenção da vida, razão pela qual é importante saber como ela se distribui no planeta.

Os $1,36 \times 10^{18} \text{ m}^3$ de água disponível existentes na Terra distribuem-se da seguinte forma:

Água do mar	_____	97,0%	
Geleiras	_____	2,2%	
Água Doce	_____	0,8%	
			água subterrânea _____ 97,0% água superficial _____ 3,0%

Pode-se ver claramente que, da água disponível, apenas 0,8% pode ser utilizada mais facilmente para abastecimento público. Desta pequena fração de 0,8%, apenas 3,0% apresentam-se na forma de água superficial, de extração mais fácil. Esses valores ressaltam a grande importância de se preservar os recursos hídricos na Terra, e de se evitar a contaminação da pequena fração mais facilmente disponível (von SPERLING, 1996).

A análise da água através de suas características físicas, químicas, biológicas e radioativas, revela a presença de elementos, substâncias e organismos vivos que, apresentados em função da “quantidade”, indicam a qualidade dessa água de acordo com o fim a que se destina. Assim, se estabelece a necessidade ou não de se submeter determinada água a algum processo ou técnica de tratamento.

O tratamento da água para torná-la adequada ao consumo humano é uma forma analiticamente simples de transformação, pois compreende a retirada e adição da matéria-prima por meio da utilização racional de fenômenos físicos, químicos e biológicos. No entanto, o considerável aumento de agentes poluentes oriundos da descarga de águas residuárias nos mananciais, faz com que a simplicidade do tratamento da água assumam dimensões mais complexas.

Todos os esgotos sanitários, industriais e agrícolas afetam, de algum modo, a vida natural de um rio, lago ou poço. Quando a influência poluidora é suficiente para tornar a água inaceitável para o uso a que se pretende, diz-se que a mesma está poluída.

No Brasil, muitos dos rios considerados “não poluídos” estão sendo, de fato, prejudicados pelas atividades humanas, e estão degradados do ponto de vista ecológico.

O termo poluição deve ser usado quando puder ser demonstrado algum efeito nocivo, frequentemente biológico. Uma mudança na fauna e na flora é de fato um efeito que seguramente pode caracterizar uma situação de poluição. Em muitos casos, mesmo um rio moderadamente poluído é considerado como seguro para uso humano, sendo normalmente classificados como “limpos” pela indústria da água.

São diversos os agentes poluidores da água: organismos patogênicos, poluição por esgotos domésticos e industriais, resíduos de animais, atividades agrícolas, acidentes com o transporte de substâncias perigosas, entre outras.

Diante do complexo quadro atingido com o efeito da poluição, o uso da água para atividades humanas, normalmente só acontece após a mesma ser submetida a alguma tecnologia de tratamento. Atualmente, a preocupação causada pelos excessos de poluentes atinge não só os centros urbanos que contam, certamente, com uma água tratada, mas

sobretudo as áreas rurais, onde a água é utilizada, na maioria das vezes, sem nenhum tipo de tratamento.

Do ponto de vista sanitário e econômico, há características inorgânicas das águas que merecem atenção especial, como é o caso dos metais pesados, pois estes podem causar problemas de saúde pública e a presença de alguns compostos químicos na água bruta pode inviabilizar o uso de certas técnicas de tratamento e exigir tratamentos específicos (Di BERNARDO, 1993).

Com respeito ao elemento cromo, o estudo de sua ação sobre os sistemas biológicos é ainda um caso em aberto. O Cr(VI), por causa da sua ação oxidante, é mais tóxico que o Cr(III) e pode causar várias lesões orgânicas. Isto justifica a existência de um grande interesse, por parte dos pesquisadores, na determinação de cromo em águas naturais e residuais.

Embora nos despejos industriais predominem os compostos de cromo com número de oxidação (III), dependendo de alguns parâmetros característicos do efluente, tais como a vazão, o grau de aeração, a temperatura, o pH, a profundidade e a distância entre os vários despejos, a oxidação de Cr(III) à Cr(VI), pode ser favorecida, colocando em risco a fauna, a flora e talvez toda uma população que dependa de abastecimento de água deste efluente (ROCHA, 1983).

Para estimar a toxicidade de elementos, mais informação é necessária a respeito da forma físico-química deles. O cromo, que é um metal pesado, é comumente usado em várias indústrias e o interesse na especiação dele reside no fato de que a toxicidade dele depende essencialmente do seu estado de oxidação. Análises tradicionais, como espectrometria de absorção atômica (AAS), determina apenas o cromo total contido e não mostra o estado de oxidação do elemento numa matriz. Técnicas analíticas capazes de diferenciar e determinar com precisão o Cr(III) e Cr(VI) em amostras ambientais, industriais e biológicas são de grande importância para um melhor entendimento do risco potencial causado pela contaminação com cromo.

A disposição de efluentes contendo espécies metálicas em corpos d'água, mesmo em pequenas concentrações, geram problemas ambientais como alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos. Os metais exercem efeitos tóxicos sobre a cadeia alimentar, podendo causar vários problemas à saúde humana. Os metais podem também reduzir a capacidade de auto-recuperação do ambiente devido à ação tóxica sobre os microorganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica presente na água, causando a deterioração de sua qualidade.

O termo metais pesados é usado para substâncias recalcitrantes, não biodegradáveis, que fazem parte de muitos pesticidas e esgotos industriais, e se acumulam progressivamente na cadeia trófica (CARVALHO, 1981).

A contaminação de corpos aquáticos por metais pesados (As, Cd, Hg, Pb, Cr, etc...) é um problema atual e de grande importância para a sociedade. As espécies metálicas são transportadas na coluna d'água e depositadas no leito de sedimentos onde se acumulam. Os metais estão presentes no meio aquático principalmente sob a forma dissolvida (íons simples ou complexos, quelatos organometálicos não ionizados ou complexados, etc...) ou como partículas em suspensão (hidróxidos, óxidos, silicatos, etc...), podendo alcançar elevadas concentrações, particularmente nos locais próximos ao ponto de descarte dos efluentes.

Muitas substâncias e compostos químicos podem acumular-se na cadeia trófica e, eventualmente, chegar até o ser humano. Outras, causam problemas de toxicidade aos seres aquáticos ou depleção de oxigênio dissolvido na água. No caso de despejos contendo metais pesados, estes podem causar problemas principalmente aos peixes. Os metais pesados, além de precipitarem a secreção produzida pelas brânquias dos peixes, agem sobre o tecido branquial, provocando a fadiga do epitélio branquial e ocasionando a morte do peixe (LEITE, et al. 1994).

A intoxicação por metais pesados provoca um conjunto específico de sintomas e um quadro clínico próprio. O cromo hexavalente, por exemplo, é altamente tóxico, afetando seriamente rins e sistema respiratório. Todos os sintomas de intoxicação se baseiam, contudo, em dois mecanismos de ação fundamentais. O primeiro destes mecanismos se refere às enzimas. Íons de metais pesados podem formar complexos com grupos funcionais de muitas enzimas (formação de quelatos); assim são bloqueadas as partes das enzimas responsáveis por

determinados processos biológicos. O segundo mecanismo de ação envolve as membranas celulares. Muitos metais podem combinar com essas membranas, sendo alterada a sua estrutura. Em consequência, é perturbado ou mesmo impedido totalmente o transporte de íons como Na^+ , K^+ , C^- e outros, bem como substâncias orgânicas necessárias à manutenção dos processos vitais (AWWA, 1990).

A avaliação das espécies de metais pesados, constitui um grande incentivo para o estudo de novas alternativas analíticas. Técnicas instrumentais são desenvolvidas com o propósito de quantificar estas espécies de interesse ambiental, muitas vezes em baixas concentrações e nas mais diversas matrizes.

Vários métodos de pré-concentração têm sido apresentados para a preparação de amostras de água para análise por XRF, destacando-se a precipitação dos elementos com um agente quelante não específico, como o ditiocarbamato de pirrolidina de amônia (APDC), e posterior filtragem em filtro de membrana. Este agente quelante forma complexos de alta estabilidade e baixa solubilidade com a maioria dos trinta metais de transição: V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, W, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi e U (van GRIEKEN, 1982).

A coleta de amostras fundamenta o programa de controle de qualidade de uma dada análise expressando o grau de confiabilidade.

Por mais sofisticados que sejam os equipamentos e técnicas empregados nos laboratórios de análises, não se deve esperar que essas sofisticacões contribuam para a precisão dos dados obtidos, caso a forma da coleta da amostra não seja conduzida com o máximo critério e rigor. Qualquer amostra, se colhida em local impróprio, com técnica inadequada ou sujeita a adulteração posterior, pode pôr a perder todos os resultados obtidos nas análises.

A coleta de amostras exige o cumprimento dos padrões pré-estabelecidos, embasados em conhecimentos científicos, que por sua vez, significa contar com recursos humanos e equipamentos de alta qualidade.

O objetivo da amostragem e das análises é expressar de forma segura uma caracterização global da população amostrada.

No processo de avaliação, à medida que aumentam os parâmetros a serem analisados, o número de amostras, frequência de amostragem ou utilização de recursos mais avançados, elevam-se também o tempo e os custos envolvidos. A fim de se evitar que a caracterização se inviabilize do ponto vista econômico, um prévio planejamento e de forma orientada se faz necessário, conforme apresentado na figura 4.1 (CETESB, 1978).

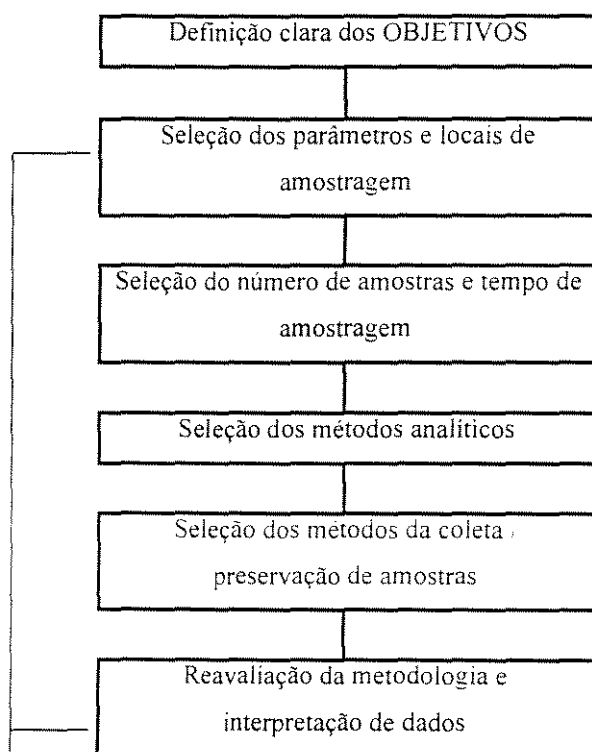


Figura 4.1 - Fatores a serem considerados no planejamento de programas de amostragem

A definição do programa de coleta de amostras exige a consideração de algumas variáveis:

- *Concentração mínima de interesse*: fundamental para se determinar o método analítico a ser empregado.

- *Incerteza dos resultados*: admite-se normalmente um erro de 20% nas determinações em laboratório para amostras simples. Esse erro pode ser reduzido fazendo a média de replicatas da amostra;

- *Variabilidade das características da população amostral*: é importante conhecer a variabilidade ou homogeneidade espacial e temporal do corpo a ser pesquisado (concentração diária do esgoto doméstico, concentração anual dos efluentes da indústria cítrica, materiais com diferença de densidade, etc.).

- *Tamanho da amostra*: pode ser determinado com base em estudos estatísticos, supondo-se uma distribuição normal das variáveis.

Independente do tipo de amostragem (análises físico-químicas, biológicas, microbiológicas ou radiológicas) devem ser tomados alguns cuidados para assegurar a representatividade e confiabilidade das amostras, como:

- As amostras não devem conter partículas grandes, detritos ou folhas, salvo quando se tratar de amostra de sedimento;

- Para minimizar a contaminação da amostra, convém recolhê-la com a boca do frasco de coleta voltada em direção contrária à correnteza da água :

- Coletar volume suficiente de amostra para eventual necessidade de se repetir alguma análise no laboratório;

- Empregar somente os frascos e as preservações recomendadas para cada tipo de determinação;

- A parte interna dos frascos e tampas não devem ser tocadas com a mão ou ficar expostas ao pó, fumaça e outros contaminantes;

- Manter as mãos limpas ou usar luvas durante a coleta;

- Acondicionar em caixa de isopor com gelo as amostras que exigirem refrigeração;

- Manter registro de todas as informações de campo, bem como etiquetar todas as amostras coletadas de forma organizada (NBR 10.007).

A determinação qualitativa e quantitativa elementar em grande variedade de amostras é importante em muitos campos da ciência, tecnologia e processos industriais. Quando a amostra é um líquido homogêneo, de baixo teor de eletrólitos e de baixa viscosidade, métodos como Espectrometria de Absorção Atômica (AA) e Espectrometria de Emissão em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP) devem ser considerados. Se o material é um sólido, pó, pasta ou líquido de alta viscosidade, estes métodos não são viáveis sem uma intensa preparação da amostra. Além disso, muitas aplicações industriais requerem análises rápidas qualitativas ou mesmo semi-quantitativas. Se pouco se sabe sobre a amostra, os métodos AA e ICP são limitados se o interesse é qualitativo. Para determinações quantitativas, a escolha do tamanho da amostra e fatores de diluição requerem métodos de tentativa e erro. Estas circunstâncias, juntamente com muitos tipos de análises de rotina, são situações facilmente contornadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva (ED-XRF).

A radiação X útil analiticamente é gerada por uma variedade de métodos de bombardeamento da amostra:

- a) com elétrons na faixa de 5-100 keV;
- b) com fótons de raios X numa faixa de energia similar, ou
- c) com partículas carregadas, como prótons ou partículas alfa, na faixa de 2-8 MeV (LEYDEN, 1990).

Têm sido desenvolvidos vários métodos para emprego dos raios X em trabalhos de análise. São dadas ênfases a três princípios: difração de raios X, absorção de raios X e espectrometria de raios X.

A difração de raios X é particularmente útil quando o conhecimento da estrutura molecular é mais importante que a composição elementar. Técnicas de absorção de raios X medem a atenuação de um feixe de raios X pela amostra - uma aplicação típica é a determinação de um elemento de absorção específica alta em uma matriz de baixa absorção. Resumindo, um elemento emite seu espectro de raios X característicos quando suficientemente excitado para perder elétrons de suas camadas internas. As vagas nas camadas são preenchidas por elétrons de camadas mais externas e as transições são

acompanhadas pela emissão de radiação correspondente à diferença de energia entre os dois níveis das camadas (OWERST e SHALGOSKY, 1974).

O uso de partículas carregadas de um acelerador para excitação, deu origem à técnica PIXE (do inglês, *Particle Induced X-Ray Emission*). Esta técnica tem sido útil em alguns casos especiais, mas já que requer um acelerador de partículas, não é muito usada.

O bombardeamento eletrônico da amostra é usado em microscopia eletrônica de varredura (SEM) e em análise por microsonda eletrônica (EMPA). Embora a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) associada com SEM seja um método excepcionalmente útil, ele não é analiticamente comparável com ED-XRF. Tanto PIXE como EDS têm várias desvantagens em análises de rotina. Por exemplo, a amostra deve ser colocada em vácuo e deve ser condutora ou tratada com uma cobertura que torne sua superfície condutora. Esta condutividade é necessária para evitar problemas de carregamento da superfície no momento do bombardeamento com partículas carregadas. Além disso, o bombardeamento com partículas, principalmente com elétrons, penetra a amostra somente superficialmente. Portanto, a emissão de raios X resultante falha em representar a amostra em sua composição total. As restrições em relação à amostra, os complicados métodos de preparação e de uso do hardware fazem com que o método analítico não tenha a rapidez e simplicidade necessárias para análises de rotina.

A emissão de raios X gerada por irradiação de uma amostra com fótons de raios X, como ocorre em ED-XRF, é mais prática. A fonte de fótons pode ser um tubo de raios X, um alvo secundário irradiado com fótons oriundos do tubo, ou emissão de uma fonte radioisotópica. Os radioisótopos podem ser caros, e seu uso é limitado normalmente a sistemas que precisam ser portáteis. Já que é necessária uma grande variedade de isótopos para o fornecimento da faixa de energia necessária e o fluxo de raios X emitido por eles é muito baixo, os isótopos não são práticos na maioria dos laboratórios modernos. Tanto fontes isotópicas como alvos secundários emitem somente linhas características, enquanto os tubos de raios X emitem um contínuo de radiação além das linhas características do material do ânodo. As linhas características podem aparecer na forma de picos de espalhamento Compton e Rayleigh. O espalhamento Rayleigh (elástico) é indicado por raios X característicos do alvo espalhados em direção ao detector, sem variação de energia. O espalhamento Compton (inelástico) é caracterizado por uma perda de energia que depende da energia da radiação X,

do ângulo de incidência e do ângulo de observação pelo detector. O uso conjunto de tubos de raios X e de filtros é uma maneira prática e eficiente para excitar uma amostra em análise por fluorescência de raios X (LEYDEN, 1990).

As vantagens da técnica de fluorescência são que sólidos, líquidos e pós podem ser analisados e recuperados sem alterações; o elemento em análise não precisa ser eletricamente condutor e não é sujeito à vácuo alto. A sensibilidade desse sistema permite a determinação de elementos pesados à nível de ppb em uma matriz leve e a precisão é boa o bastante para permitir a determinação da maior parte dos constituintes da amostra. Além disso, a ED-XRF torna possível: a detecção simultânea de todas as energias, a sobreposição de linhas claramente mostradas, uma geometria compacta, alta eficiência de detecção, a eliminação do problema de movimento ou alinhamento das partes do espectrômetro (como ocorre com o espectrômetro com dispersão por comprimento de onda)(OWERST e SHALGOSKY, 1974).

Quando fótons de raios X de energia suficiente incidem sobre um átomo, um elétron de uma camada mais interna pode ser fotoejetado do átomo. A energia necessária para iniciar a fotoejeção é denominada energia do vértice de absorção e sua intensidade depende do elemento e do elétron ejetado. A probabilidade de um raio X ser absorvido por uma amostra é representada em espectroscopia de raios X pelo coeficiente de absorção de massa.

É importante estabelecer bem a afirmação de que os fótons de raios X podem ser emitidos quando uma transição ocorre, já que há também um outro processo competindo com a emissão de raios X. A energia liberada pode ser internamente convertida no átomo, causando a ejeção de um elétron secundário, ou Auger. Se isto acontece, nenhum raio X é emitido. A fração de átomos excitados que emitem raios X é chamada de rendimento de fluorescência, que é dependente do número atômico do elemento e da transição envolvida. Os elementos de baixo número atômico apresentam baixo rendimento de fluorescência e baixos valores de energia emitida, sendo, portanto, mais difíceis de serem determinados por fluorescência de raios X.

Quando fótons de raios X atingem elétrons nos átomos-alvo, os fótons podem ser espalhados pelos elétrons. O espalhamento de raios X é causado por elétrons mais externos, fracamente ligados ao átomo. Se as colisões são elásticas, o espalhamento ocorre sem perda de energia do fóton. O processo é conhecido por espalhamento Rayleigh ou coerente. Se o

fóton perde energia no processo de ejeção do elétron, o processo é inelástico e é conhecido por espalhamento Compton ou incoerente.

O espalhamento afeta as medidas espectrométricas de raios X de duas formas importantes. Primeiro, a quantidade total de radiação espalhada aumenta com o número atômico do átomo-alvo dado o número maior de elétrons. No entanto, amostras com matrizes de baixo número atômico exibem um maior *background* devido à reduzida absorção da radiação espalhada dentro do alvo. Em segundo lugar, a razão das intensidades de espalhamento Compton/Rayleigh aumenta conforme o número atômico da matriz diminui. Esta última observação tem sido útil na estimativa da composição global de matrizes.

A aparelhagem para raios X é, hoje em dia, extremamente segura, desde que usada de acordo com as normas recomendadas, embora não tenha sido sempre assim. Os sistemas devem ser inicialmente checados e instalados em laboratórios com a devida proteção radiológica, o que requer precauções adicionais de segurança.

Os espectrômetros ED-XRF possuem, em geral, um detector de estado sólido de Si(Li). O detector pode ser considerado como uma estrutura em camadas na qual uma região ativa dopada com lítio separa um lado tipo-p de outro tipo-n. Sob voltagem reversa de aproximadamente 800-1000 V, a região ativa serve como um isolante, com um gradiente de campo elétrico através de seu volume. Quando um fóton de raios X entra na região ativa do detector, ocorre, a fotoionização com um par elétron-lacuna criado para cada 3,8 eV de energia do fóton. Idealmente, o detector deveria coletar completamente a carga criada por cada entrada de fóton e resultar numa resposta para somente aquela energia. Na realidade, entretanto, algumas contagens de *background* aparecem a energias abaixo da energia do fóton, graças à perdas ocorridas no detector (LEYDEN, 1990).

A escolha de detectores de estado sólido geralmente recai entre o semicondutor de Ge(Li) ou o de Si(Li). Para energias acima de 40keV, o detector de Ge(Li) é a melhor opção. Para energias muito abaixo de 6keV, no entanto, as baixas energias tornam a análise impraticável e o detector de Si(Li) tem que ser usado. A resolução é muito boa e tende a melhorar. Criostatos são normalmente necessários tornando o aparato volumoso. Ge(Li) é usado com elementos mais pesados e o Si(Li) para os mais leves. Esses detectores são

normalmente do tipo associado a sistemas com fonte radioativa de excitação, onde as intensidades de raios X são mais baixas (OWERST e SHALGOSKY, 1974).

A carga coletada a cada vez que um fóton de raios X entra no detector é convertida em um valor digital que representa a energia do foton, a qual é interpretada como um endereço na memória por um computador. O conteúdo de cada endereço é incrementado, significando portanto a detecção de um fóton correspondente àquela energia. Um circuito eletrônico, chamado freqüentemente de circuito de rejeição de empilhamento de pulsos, impede a coleção de carga dos vários fótons que entram rápida e sucessivamente no detector, rejeitando a conversão em progresso. Este processo permite o acúmulo de um espectro de emissão na memória e sua subsequente imagem na tela de vídeo.

Aplicações qualitativas de ED-XRF usando instrumentos modernos são, em princípio, diretas. As linhas de emissão geradas por computador (na forma de um cursor que percorre a faixa de energia do espectro) podem ser sobrepostas àquelas do espectro mostrado na tela. Estas linhas são freqüentemente denominadas marcadores ou cursores K L M e suas posições são controladas pelo teclado. Estas linhas simulam a posição e intensidade relativas das linhas de emissão de raios X dos elementos. Em muitos casos, a razão sinal/ruído no espectro é suficientemente alta de modo a permitir a identificação dos elementos somente pelas posições das linhas. Geralmente, o software do instrumento mostra o elemento, o número atômico e a atribuição da linha na tela. Em alguns casos, no entanto, pode ocorrer a sobreposição das linhas de emissão de um ou mais elementos. Um exemplo clássico desta situação é a sobreposição acentuada das linhas K do arsênio e das linhas L do chumbo. Portanto, é recomendável usar as intensidades relativas das linhas, como também suas posições relativas para confirmar a identificação elementar.

Determinações quantitativas usando ED-XRF podem variar desde o uso de simples curvas de calibração (intensidade X concentração) até sofisticados programas computacionais que convertem intensidade em concentração. As linhas de emissão que não têm sobreposição espectral podem ser medidas a partir de um espectro ED-XRF usando o software para realizar a integração. Estas rotinas avaliam a área do pico acima do *background* para o pico de interesse. Elas funcionam bem, exceto quando a razão sinal/background é baixa. Nos casos em que a sobreposição dos picos é preocupante, há necessidade de rotinas de adequação de espectros. A resolução de um detector de Si(Li) não é adequada para separar as linhas K_{β} de

um elemento de número atômico Z das linhas K_α de outro elemento de número atômico $Z + 1$. Portanto, amostras como ligas, solos e plantas produzem espectros com sobreposição de picos muito intensa. Felizmente, existem programas computacionais excelentes que adequam espectros de referência - tomados de elementos puros ou seus óxidos - com o espectro de um elemento desconhecido. Estas rotinas de adequação funcionam rápida e eficientemente, embora deva-se ter o cuidado de manter a exatidão da calibração de energia da instrumentação. Outras condições de operação do instrumento devem ser as mesmas tanto na obtenção do espectro da amostra como da referência. O programa de adequação de espectros calcula a intensidade de cada linha de emissão elementar no espectro da amostra desconhecida. Nos melhores casos, estas intensidades se correlacionam linearmente com a concentração do elemento num conjunto de padrões. Pode-se então proceder à análise normal dos dados.

Muitas amostras que aparentemente seriam adequadas para análise por ED-XRF, apresentam problemas que são freqüentemente atribuídos a efeitos de matriz. Exemplos destas “amostras problemas” são ligas, amostras geológicas e materiais biológicos. Os efeitos de matriz surgem da interação dos elementos que compõem a amostra, de modo que afetam a intensidade de emissão de uma forma não linear. O grau de absorção de radiação de um elemento depende de seu coeficiente de absorção de massa e da energia da radiação. O coeficiente de absorção de massa de uma amostra complexa é a média ponderada dos coeficientes dos elementos individuais constituintes da amostra. Se a composição da matriz da amostra varia, a intensidade de emissão dos elementos presentes dependerá da variação dos coeficientes de absorção, assim como da concentração do analito. Estes efeitos são especialmente importantes quando o vértice de absorção de um elemento está logo abaixo da linha de emissão de um outro. Como já foi mencionado, a absorção líquida será resultante tanto do espalhamento da radiação por elétrons mais externos como da ejeção fotoelétrica de elétrons internos. O último processo resulta em excitação adicional do elemento absorvedor, o que causa um acréscimo da intensidade de emissão daquele elemento. Estes efeitos combinados são conhecidos como *efeitos de matriz* e como efeitos de acréscimo de absorção.

Existem métodos para correção destes efeitos, sendo um deles o método empírico ou método do coeficiente alfa, baseado no ajuste das concentrações e das intensidades usando padrões e regressões não-lineares múltiplas. Neste caso, pode haver necessidade de um número muito grande de padrões, o que pode ser muito inconveniente. A determinação por

ED-XRF oferece uma alternativa para estes casos, o uso de programas denominados Métodos dos Parâmetros Fundamentais, que requerem, em muitos casos, um único padrão (LEYDEN, 1990). OMOTE et al. (1995) confirmam o uso do método dos parâmetros fundamentais nos casos onde há dificuldades de preparo de amostras padrão, como por exemplo, em amostras de plantas.

Aplicações analíticas. As considerações feitas na seleção de qualquer método analítico incluem: elemento de interesse; matriz; sensibilidade e precisão requeridas; velocidade, custo e natureza destrutiva da análise.

A precisão é comumente determinada pelos efeitos de matriz, enquanto a sensibilidade pode ser freqüentemente melhorada por métodos de concentração de elementos.

- A técnica de XRF pode ser aplicada em análises ambientais; análises de soluções e água; análises de metais; análises de solos, rochas, etc; outras. (OWERST e SHALGOSKY, 1974).

Como já mostrado acima, a ED-XRF pode ser usada para uma variedade muito grande de amostras, inclusive líquidos ou soluções homogêneas. Antes da análise, suspensões e dispersões devem ser estabilizadas para evitar sedimentação. Íons em solução podem ser precipitados e filtrados ou coletados em resinas de troca iônica. Celas de fluxo para líquidos são disponíveis e são usadas principalmente para controle de processos industriais.

Já que ED-XRF pode ser usada para analisar sólidos, propriedade rara entre os métodos analíticos, a grande maioria de suas aplicações envolvem ligas, minerais e outros materiais sólidos. Além dos requisitos básicos de que a amostra deve estar homogênea e ter uma superfície plana, um fator essencial no uso da técnica é o de bem preparar a amostra, segundo métodos bem estabelecidos e recomendados em manuais (LEYDEN, 1990).

Estudando técnicas de especiação do cromo, PERÄNIEMI e AHLGRÉN (1995), concluíram que o carregamento do carvão ativado com zircônio melhora a adsorção do íon Cr(VI), o qual está presente em soluções aquosas como ânion em qualquer faixa de pH, e ao mesmo tempo a adsorção de Cr(III) decresce, pois este está presente como cátion em pH<8. A determinação do Cr(III) é feita através da coprecipitação com hidróxido de ferro (Fe(OH)₃). O

íon Cr(III) pode ser quantitativamente coletado na presença de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, precipitado a $\text{pH} > 8$ e, a seguir, adiciona-se ao precipitado o carvão ativado com dupla finalidade: facilitar a filtração do precipitado e obter amostras finas e uniformes para a determinação por ED-XRF.

O limite de detecção para elementos de número atômico entre 19 (K) e 38 (Sr) pela técnica de XRF, com dispersão de energia e excitação por fontes radioativas, está na faixa de 10-100 ppm para amostras sólidas. Por outro lado, os níveis máximos permissíveis de metais pesados em águas para abastecimento público estão, em geral, na faixa de 100-200 ppb e, portanto, para este tipo de amostra, torna-se necessário utilizar métodos de pré-concentração. Estes métodos reduzem os efeitos da matriz, melhoram o limite de detecção, aumentando a exatidão dos resultados, além de tornar mais prática a calibração (PRADZYNSKI, 1976, van GRIEKEN, 1982).

Segundo LEYDEN e CHANNELL (1972), a análise de quantidades traços de Cr(III) e Cr(VI) têm sido objeto de muitas investigações nos últimos anos. Métodos como determinações colorimétricas, análises colorimétricas diferenciais e titulação colorimétrica têm sido empregados para a determinação de Cr(III) e Cr(VI) separadamente à nível de microgramas. Mas, esses métodos têm a desvantagem da necessidade de equipamentos especializados ou da complexidade no procedimento.

O método proposto por estes autores consiste basicamente da redução de Cr(VI) na presença de EDTA. Desta forma, foi possível determinar Cr(III) e o cromo total, ao nível de 0,01 a 1,0 μmol , empregando troca iônica e a técnica de fluorescência de raios X.

Usando a técnica instrumental de ativação neutrônica (INAA), van der SLOOT (1977) determinou cromo em água natural e do mar. O cromo foi concentrado com carvão ativado em solução neutra depois de uma redução prévia do cromato com sulfito de sódio a $\text{pH} 1,5$. A diferenciação entre as duas espécies, cromo tetravalente e hexavalente, foi realizada através da pré-concentração em carvão ativado. Entretanto a determinação das duas espécies não foi possível, devido ao alto valor de carvão no branco e a necessidade de medida da porcentagem de adsorção no carvão. O limite mais baixo de determinação, o qual depende de valores de carvão no branco, foi de 0,05 $\mu\text{g Cr L}^{-1}$ com uma precisão de 20% .

No que se refere à concentração de Cr(III), Cr(VI) e cromo organicamente ligado em amostras de água do mar, NAKAYAMA et al. (1981), verificaram que a água do mar contém aproximadamente 9×10^{-9} M de cromo dissolvido, sendo 15% de cromo inorgânico (III), 25% de cromo inorgânico (VI) e 60% de cromo ligado organicamente.

A determinação de concentrações de diferentes espécies de cromo dissolvido em águas naturais, foi realizada por MULLINS (1984). Neste trabalho o Cr(III) e o Cr(VI) foram separados por co-precipitação com hidróxido de ferro(III), e o cromo total dissolvido foi determinado separadamente pela conversão para cromo(VI), por extração com APDC e posterior determinação por espectrometria de absorção atômica. O limite de detecção foi $40 \text{ ng L}^{-1} \text{Cr}$. O cromo dissolvido não sensível para separação e extração direta foi calculado pela diferença. Nas águas investigadas, as concentrações totais foram relativamente altas ($1\text{-}5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), sendo a espécie Cr(VI) predominante em todas as áreas amostradas, com uma exceção, onde o cromo ligado organicamente foi a espécie em maior quantidade.

O teor de Cr (VI) em duas amostras, uma de água de rio e outra de água do mar, foi determinado por extração com ditiocarbamato de pirrolidina de amônia (APDC) em clorofórmio e coprecipitação com hidróxido de ferro(III) no trabalho realizado por OSAKI et al. (1983). Os resultados analíticos dependem do método de separação usado, possivelmente, por causa das diferenças de comportamento das espécies químicas de cromo em águas naturais. Várias espécies de cromo, incluindo íons inorgânicos, complexos orgânicos, Cr(III) adsorvido em colóides inorgânicos e Cr(III) combinado com polímeros orgânicos, foram preparados, e suas características analíticas foram investigadas.

A especiação de cromo e arsênio nos seus dois estados de oxidação mais comuns foi determinada pelo uso de um método de pré-concentração seletivo e da fluorescência de raios X dispersiva em energia, no trabalho realizado por LEYDEN et al. (1985). Os íons cromo(VI) e arsênio(III) foram recuperados por precipitação com ditiocarbamato de dibenzil (DBDTC) e filtração. O cromo (III) e o arsênio (V) foram determinados no filtrado pela co-precipitação com óxido de ferro (III) hidratado e posteriormente determinados por espectrometria de raios X. A precisão e exatidão obtidas por este método, não foram superiores às obtidas por absorção atômica ou emissão de plasma induzido, mas o método proposto permite a especiação, além de ser um método rápido e econômico.

Empregando a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda AHERN et al. (1985), determinaram os teores dos íons Cr(III) e (VI) dissolvidos por coprecipitação em amostras de água do mar, além de determinar também o teor de cromo no material particulado. As amostras coletadas foram filtradas logo após a coleta e o filtro de membrana foi utilizado para a determinação do cromo particulado. A seguir, quatro alíquotas de 100 mL de filtrado foram colocados imediatamente e sem acidificação para coprecipitar o Cr (III) dissolvido e, posteriormente, mais quatro alíquotas de 100 mL para coprecipitar o Cr (VI). O restante do filtrado foi acidificado de maneira tradicional para determinação à nível de traços, com 5 mL de ácido nítrico adicionado a cada litro do filtrado.

O filtrado acidificado foi irradiado com radiação UV com adição de peróxido de hidrogênio e o excesso de peróxido removido por aquecimento. A seguir o pH foi ajustado para 7 com hidróxido de sódio, antes da análise para Cr (III) e Cr (VI) dissolvido. O teor total de cromo dissolvido foi obtido pela adição dos valores encontrados para as concentrações de Cr(III) e Cr(VI) no filtrado digerido. O teor de cromo no particulado foi calculado por diferença entre o total da soma dos valores trocáveis de Cr(III) e Cr(VI) no filtrado não acidificado.

As amostras foram então filtradas em filtro de membrana e medidas por espectrometria de raios X com dispersão por comprimento de onda, usando um tubo de raios X com ânodo de ouro para a excitação, difratadas em um cristal de LiF e detectadas com auxílio de detectores de cintilação e de fluxo.

Utilizando colunas de troca de catiônica e aniônica JOHNSON (1990) apresenta uma técnica de separação e pré-concentração de Cr(VI) e Cr(III) em águas naturais. O elemento cromo é particularmente fácil de ser pré-concentrado seletivamente usando técnicas de troca iônica, visto que os íons cromato e crômico tem cargas opostas.

As colunas foram eluídas e o eluído foi analisado para cromo usando um espectrômetro de absorção atômica de forno de grafite. A recuperação do Cr(VI) e Cr(III) foi de $97,86 \pm 1,31\%$ e $102,36 \pm 1,25\%$, respectivamente, e os limites de detecção foram $0,019$ e $0,020 \mu\text{g L}^{-1}$ para 200 mL de amostra (duas vezes o desvio padrão de onze réplicas de brancos). O método é rápido e seguro, pois necessita de um manuseio mínimo da amostra, o que evita os problemas de contaminação.

Um outro método para a determinação de Cr(III) e cromo total em água do mar é apresentado por MUGO e ORIAN (1993), empregando detecção por captura de elétrons e cromatografia gasosa, do íon Cr(III) usando um agente quelante (HTFA) e extração por solventes (tolueno), sendo o cromo total determinado como Cr(III) depois da redução. Os limites de detecção no mar foram 0,062 e 0,255 nM para Cr(III) e cromo total, respectivamente. A precisão para o cromo total foi verificada pela análise de materiais de referência padrão do Conselho Nacional de Pesquisa do Canadá, obtendo-se o valor de 1,3% a 4,7 nM de cromo total.

Aplicando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia, PERÄNIEMI et al. (1992), determinaram fósforo em soluções aquosas, na forma de fosfato, coprecipitando o fosfato com hidróxido de ferro (III) e carregando o precipitado em carvão ativado. O limite de detecção foi 0,89 mg P/g de carvão ativado. O método foi usado para determinar o fósforo total contido em uma amostra de água residuária de uma fábrica de papel.

HWANG e WANG (1994), desenvolveram um método para a determinação de Cr(VI) em amostras de resíduos sólidos ambientais, usando uma técnica de complexação com amônio e plasma induzido (ICP-AES). O método proposto consiste de dois passos de extração e complexação do íon amônio. Uma solução de hidróxido de amônio foi usada para extrair o Cr(VI) da amostra de cinza em solução. As interferências de íons metálicos, como Pb, Fe, e Zn na amostra de cinza foram efetivamente removidas pela extração com ditiocarbamato de dietil (DDTC) em pH 9,5 em uma solução de MIBK (metilisobutil cetona). O pH da fase aquosa da amostra foi então ajustado para 6,0, e o Cr(VI) foi extraído como complexo com MIBK antes da análise do ICP orgânico. O limite de detecção do método foi ao redor de 50 ng/g e os testes de recuperação obtiveram valores de 90 a 110% quando este método foi utilizado para a determinação de cromo (VI) em amostras de cinzas.

A especiação de cromo (III) e cromo total, empregando a espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS) e um sistema de injeção em fluxo incluindo trocador iônico foi obtida por CESPÓN-ROMERO et al. (1996).

Uma minicoluna (85 mm X 1,6 mm) preenchida com uma resina quelante (PAPhA, 20-30 *mesh*) de poli (ácido aminofosfórico) foi usada para a especiação e pré-concentração de

cromo porque esta resina é seletiva para Cr(III) nas minicolunas. O cromo total foi obtido pela redução de Cr(VI) para Cr(III), usando o ácido ascórbico como agente redutor. A eluição foi feita pelo uso de um pequeno volume de 0,5M de ácido clorídrico. Para amostras de 6,6 mL, o limite de detecção para cromo total e Cr(III) foi de $0,2 \mu\text{g/L}^{-1}$. A precisão (coeficiente de variação) obtido para diferentes quantidades de cromo (III) e cromo total foram, respectivamente, 1,2-5,9% e 1,2-5,7%. Desta forma, aplicando-se o método descrito acima, foi possível a determinação de cromo total e cromo (III) e por diferença entre estas duas espécies, se pode determinar a concentração de cromo (VI) em amostras de águas naturais.

Um sistema automatizado com duas colunas de troca iônica foi desenvolvido por SULE e INGLE (1996), para determinar a especiação de cromo em amostras de água. O sistema foi baseado na retenção do cátion Cr(III) na resina cationica Chelex-100 e do ânion Cr(VI) em resina aniônica. As espécies de cromo retidas pelas resinas foram eluídas sequencialmente com reagentes diluidores e foram detectados por um espectrômetro de absorção atômica de chama conectado *on-line*. A operação de válvulas e bombas, assim como a aquisição e manipulação de dados foram controlados por um microcomputador. O limite de detecção para um volume de 2 mL de amostra foi de 2 ng.mL^{-1} para Cr(III) e Cr(VI). A fração de Cr(III) retida na resina catiônica Chelex-100 varia com o pH da solução. Em presença de ácido húmico, o cátion Cr(III) forma complexos carregados negativamente, e desta forma, estes podem ser retidos na resina aniônica.

Em outro trabalho desenvolvido por MANZOORI et al. (1995), é apresentado um método para separação e determinação de Cr (III) e Cr (VI) em soluções aquosas. A maioria dos métodos de pré-concentração necessitam de um tempo de preparação longo e laborioso, além da manipulação da amostra, introduzindo desta forma fonte de erros associados a estes procedimentos.

Para evitar estes problemas, foi desenvolvido um método de extração por solvente sólido *on-line* usando um solvente de fase-reversa para a diferenciação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras de águas naturais. Uma micro-coluna (1,5cm x 5mm) de alumina ativada em combinação com a medida direta por espectrometria de absorção atômica com atomizador de forno de grafite (GF-AAS). O efeito do pH na adsorção dos íons Cr(III) e Cr(VI) foram realizados, assim como da presença de outros íons, tais como: K^+ , Ca^{2+} , M^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , NO_3^- , PO_3^{3-} , Mn^{+2} , Al^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Mo(VI) e SO_4^{2-} .

Desta forma, o Cr(VI) foi retido na coluna e o Cr (III) foi coletado e determinado por GF-AAS. O cromo total foi determinado diretamente por GF-AAS e o Cr (VI) foi calculado por diferença. O desvio padrão relativo (10 réplicas de análises) ao nível de $20 \mu\text{g/L}^{-1}$ para Cr(III) e Cr(VI) e $40 \mu\text{g/L}^{-1}$ para o cromo total foram 1,4%, 3,6% e 1,8% e os limites correspondentes de detecção foram de $0,57 \mu\text{g/L}^{-1}$, $0,61 \mu\text{g/L}^{-1}$, e $0,35 \mu\text{g/L}^{-1}$, respectivamente. Não houve grandes efeitos de interferências de outras espécies e o método foi aplicado com sucesso em amostras de água.

A concentração de cromo no meio ambiente e amostras biológicas (terra, mar e água potável, sangue e urina) é muito baixa ($0,1\text{-}1 \text{ ng/mL}$) para ser determinada diretamente por espectrometria de absorção atômica (AAS), de emissão atômica por plasma induzido (ICP/AES) ou mesmo por espectrometria de massa por plasma induzido (ICP/MS). Determinar Cr(III) e Cr(VI) contido nas amostras é ainda mais difícil e para resolver este problema, foi combinado um método de separação cromatográfica líquida a alta pressão com detecção por espectrometria atômica. Aliada pré-concentração de Cr(VI), foi desenvolvido um novo método de preconcentração/eluição com uma coluna C18 HPCL desenvolvida para determinar a concentração de Cr (III).

Um dos métodos mais efetivos de espectrometria atômica, a nebulização hidráulica a alta pressão, foi usado para a introdução da amostra. Através de um estudo abrangente, a espectrometria de chama com uma mistura estequiométrica de óxido/acetileno nitroso, mostrou ser o detector mais efetivo para analisar Cr(III) e Cr(VI). O limite de detecção obtido foi de 25 pg/mL para Cr(III) e 20 pg/mL para Cr(VI). Os desvios padrão relativos foram de 5,6 e 2,1% para $1 \mu\text{g/L}$ de Cr(III) e Cr(VI), respectivamente. Estes métodos propostos permitiram a determinação do conteúdo de Cr(VI), tóxico, contido em amostras águas superficiais e potáveis (POSTA et al., 1996).

5. MATERIAL

5.1. Instrumentação Nuclear

Para a detecção dos raios X produzidos pelos elementos presentes nas amostras e padrões, foi utilizado um espectrômetro por dispersão de energia, baseado em um detector semicondutor de Si(Li), com janela de berílio de 25,4 μm de espessura, com uma camada de ouro de 20 nm, diâmetro sensível de 6 mm e uma camada morta (“dead layer”) de 0,1 μm , acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora de pulsos multicanal, inserida dentro de um microcomputador da linha IBM PC AT 486 (SIMABUCO e NASCIMENTO, 1993). Para a excitação dos elementos foi utilizada uma fonte radioativa anelar de ^{238}Pu e tubos de raios X com ânodo de Mo, filtro de Zr, Ni e Fe.

5.2. Preparo de Padrões e Reagentes

5.2.1. Preparação do carvão ativado carregado com zircônio (ZrC^*)

À uma solução contendo 12,67 g de nitrato de zirconil hidratado ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 24, 349-3) foram adicionados 25 g de carvão ativado em pó (Merck 2186, p.a.). O pH da solução foi ajustado para 1,6 com auxílio de ácido nítrico (HNO_3) e, a seguir, a solução foi deixada em agitação por 3 dias e, em seguida, filtrada. O filtrado foi então seco e mantido em dessecador em placas de Petri estéreis.

5.2.2. Preparação das soluções estoque de Cr (III) e Cr(VI).

Para a preparação da solução estoque contendo 1000 mg.L^{-1} de Cr(VI), foram dissolvidas 3,732 g de cromato de potássio p.a. (K_2CrO_4) em um litro de água destilada e

deionizada, enquanto a solução estoque 1000 mg.L^{-1} de Cr(III) foi preparada pela diluição do padrão de Titrisol (Merck 9948) em um litro de água.

5.2.3. Preparação da solução de cloreto férrico (FeCl_3).

Foi preparada uma solução de FeCl_3 $0,1\text{M}$, contendo $5,6 \text{ mg}$ de Fe, utilizada no procedimento descrito no item 7.6.2.

5.3. Coleta e Preparo de Amostras e Padrões

5.3.1. Coleta e preservação de amostras

A coleta de amostras fundamenta o programa de controle de qualidade de uma dada análise expressando o grau de confiabilidade nos resultados obtidos.

Toda a vidraria empregada para a preparação das amostras e padrões foi lavada com uma solução aquosa contendo 10% de ácido nítrico e 5% de ácido clorídrico, com a finalidade de se remover qualquer contaminante

As amostras foram coletadas em frascos de polietileno, acidificadas e conservadas em geladeira. Foram coletadas amostras de efluentes industriais onde a concentração de cromo provavelmente superasse $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo que o volume coletado foi, em média, de 500 a 1000 mL, suficiente para a preparação de 3 repetições e para uma nova análise, se necessária. O volume da solução utilizado na preparação de uma amostra ou padrão foi de 100 mL.

As amostras de águas superficiais e residuais foram coletadas em rios e indústrias metalúrgicas da região de Campinas e Piracicaba. Uma descrição mais detalhada das amostras coletadas são apresentadas no item 7.10.

5.3.2. Preparo de amostras padrão

As amostras padrão de concentrações variando de 1 a 5 mg.L^{-1} , foram preparadas por diluição a partir das soluções estoque descritas anteriormente, tendo sido observado o procedimento descrito adiante nos itens 7.6.1 e 7.6.2.

6. MÉTODO

6.1. Estudo da Adsorção de Cr(III) e Cr(VI)

A fim de se desenvolver a metodologia que proporcionasse os melhores resultados quanto à detecção de Cr(III) e/ou Cr(VI), no que se refere à preparação da amostra, foram feitos estudos variando-se o pH e a quantidade de massa de carvão ativado e/ou carvão ativado carregado com zircônio. Primeiramente, foi verificado o efeito do pH na adsorção do Cr(III) e Cr(VI) em carvão ativado (C*) e carvão ativado carregado com zircônio (ZrC*). Para isto foram preparadas quinze (15) amostras padrão contendo 2 mg.L⁻¹ de Cr(III) ou Cr(VI), utilizando 100 mg de C* ou ZrC*, tendo sido variado o pH das amostras de 1 a 11 (ver itens 7.2 e 7.3). A seguir, foi feito o estudo do efeito da quantidade de massa de carvão ativado e/ ou carvão ativado carregado com zircônio adicionada às amostras padrão na adsorção das diferentes espécies de cromo, ou seja, Cr(III) e Cr(VI) (ver itens 7.4 e 7.5).

Após a determinação da metodologia ideal para a preparação das amostras, usando-se para isto amostras padrão (item 7.6), foi aplicada esta metodologia para a preparação de amostras reais de águas naturais e residuárias, coletadas em rios e indústrias da região de Campinas (item 7.10).

Foi também realizada a comparação da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) com a técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS) por ser esta uma técnica de análise química convencional (item 7.7).

6.2. Obtenção da Intensidade Fluorescente

Neste item, será mostrado, de modo sucinto, o procedimento seguido para a obtenção da intensidade fluorescente, empregando-se o programa computacional AXIL (*Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting*). Este programa faz parte do pacote QXAS (*Quantitative X-ray Analysis System*), desenvolvido pelo IAEA (*International Atomic Energy Agency*). O manual que acompanha o programa discute todas as opções do "menu" exaustivamente e pode ser consultado caso haja interesse quanto ao aprofundamento do assunto (BERNASCONI e TAJANI, 1995-1996).

As amostras e padrões preparados conforme o procedimento descrito nos itens 7.6.1 e 7.6.2 são colocadas no espectrômetro de raios X por dispersão de energia para que sejam obtidas as intensidades fluorescentes dos elementos. (figuras 6.1 e 6.2).

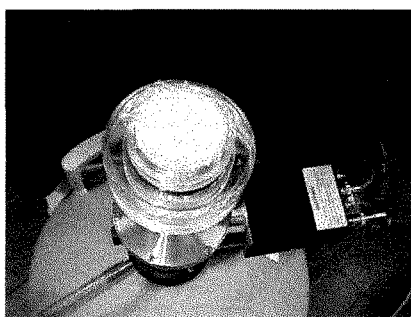


Figura 6.1: Amostra colocada no espectrômetro de ED-XRF.

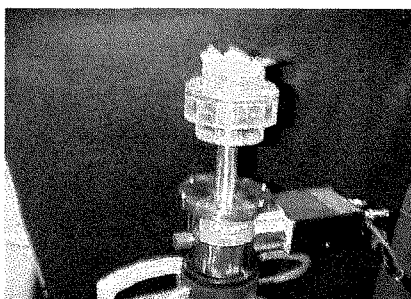


Figura 6.2: Excitação das amostras com fonte radioativa de ^{238}Pu .

Os espectros são obtidos por uma placa multicanal inserida em um microcomputador. Os pulsos gerados no detector, depois de convertidos de analógico para digital, são armazenados nesta placa de acordo com a sua amplitude. Esta aquisição é feita com um programa distribuído pela Camberra e/ou Ortec, cujos arquivos possuem extensão *.mca, ou *.chn, respectivamente. Estes dados gerados pela placa de aquisição multicanal precisam ser convertidos para a extensão *.spe, compatível com o *software* AXIL, para posterior ajuste do espectro e obtenção da intensidade fluorescente. Depois de realizada a conversão da extensão dos espectros, é iniciada a calibração. (figuras 6.3. e 6.4).

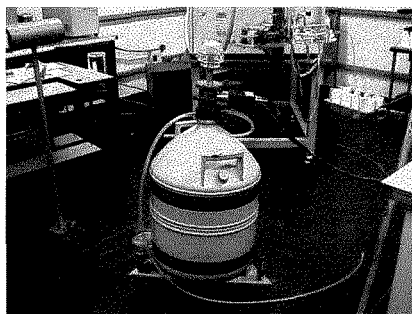


Figura 6.3 - Os raios X característicos dos elementos são detectados pelo detector de Si(Li) e os sinais enviados para o microcomputador.



Figura 6.4 - Aquisição dos espectros de pulsos com o auxílio da placa multicanal.

A figura 6.5 mostra a tela inicial do programa AXIL, onde é selecionado o diretório do qual serão abertos os arquivos com os dados das amostras e padrões detectados e medidos com o espectrômetro de raios X por dispersão de energia.

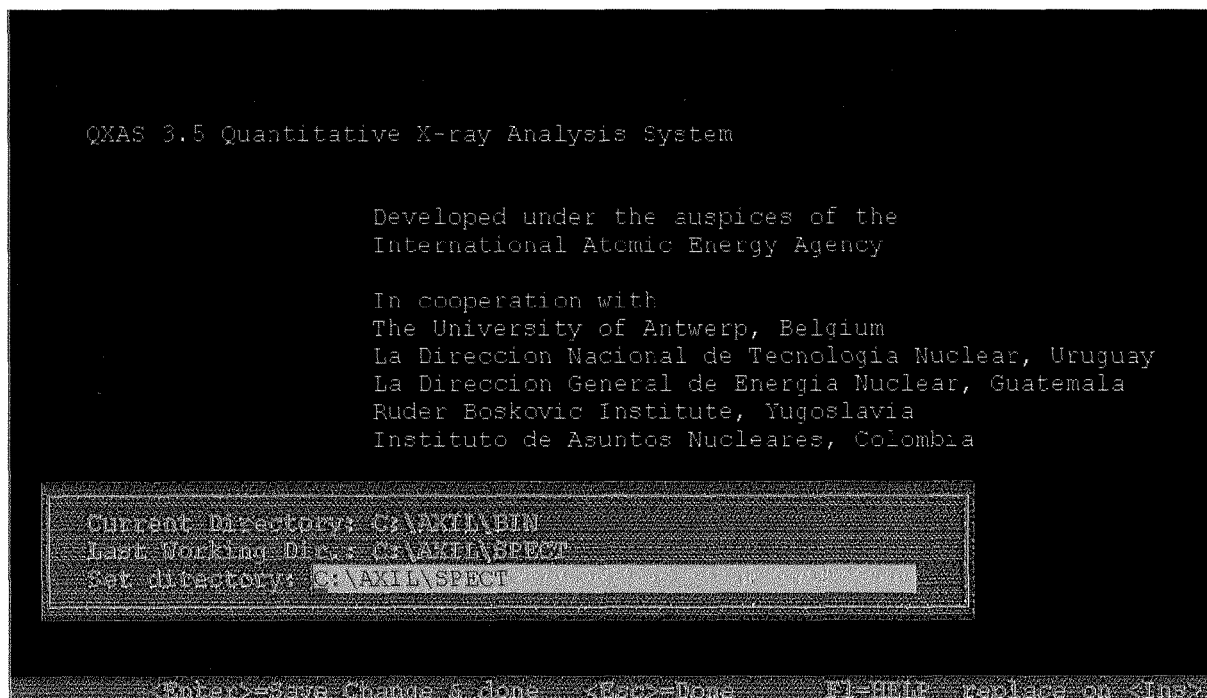


Figura 6.5 - Tela inicial do programa AXIL.

Na tela mostrada a seguir, pode-se visualizar os *menus* para a conversão da extensão dos espectros das amostras e padrões, como já citado e após, o *menu* para a análise do espectro.

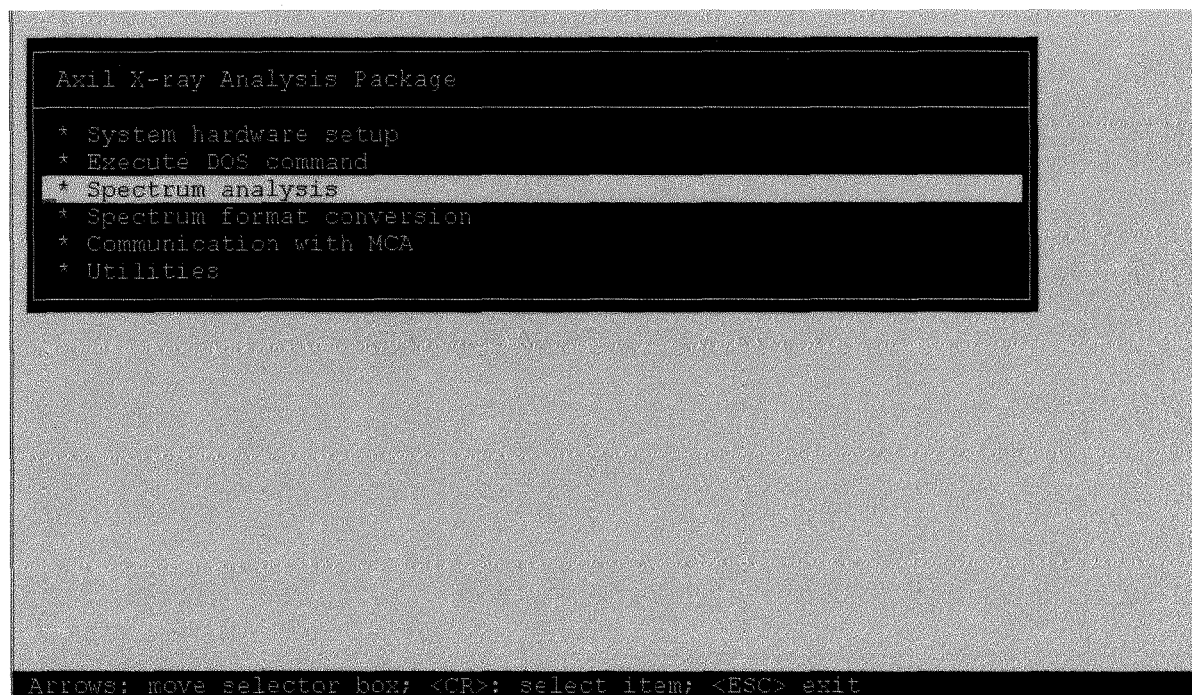


Figura 6.6 - Tela inicial para análise dos espectros.

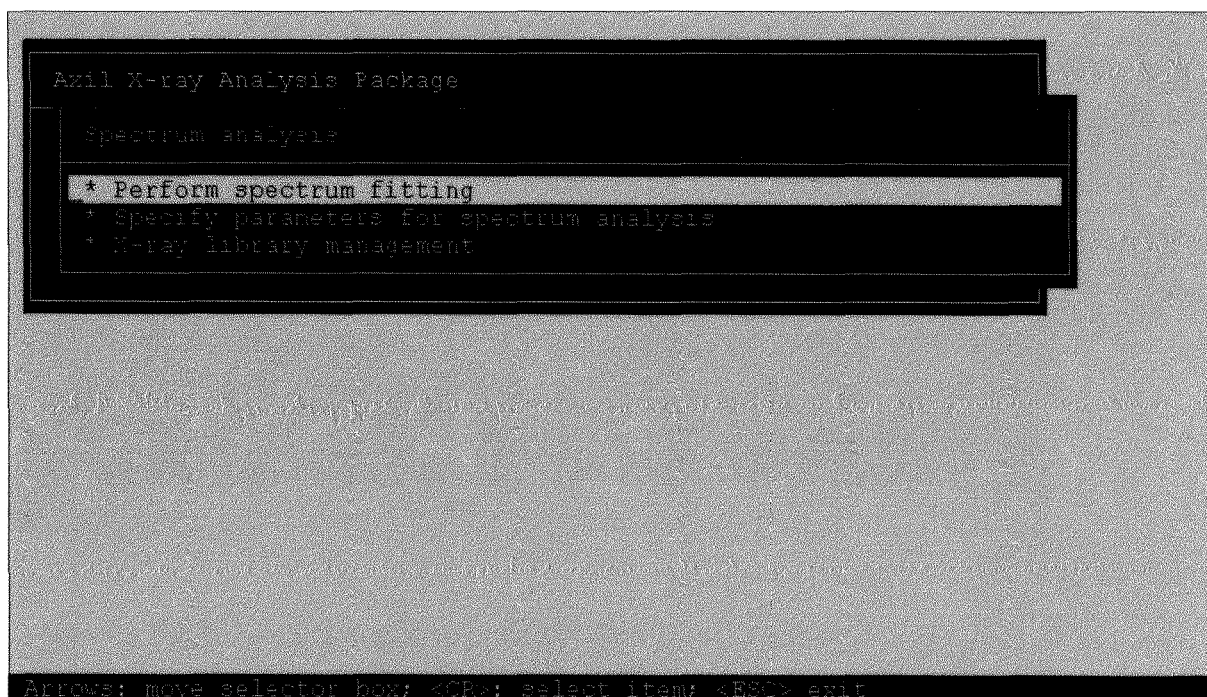


Figura 6.7 - Ajuste do espectro.

A escolha do item para o ajuste do espectro (*Perform spectrum fitting*) leva à próxima tela, onde é selecionada a opção para a análise do espectro (*Analyse Spectra*). Na tela posterior inicia-se o ajuste do espectro propriamente dito.

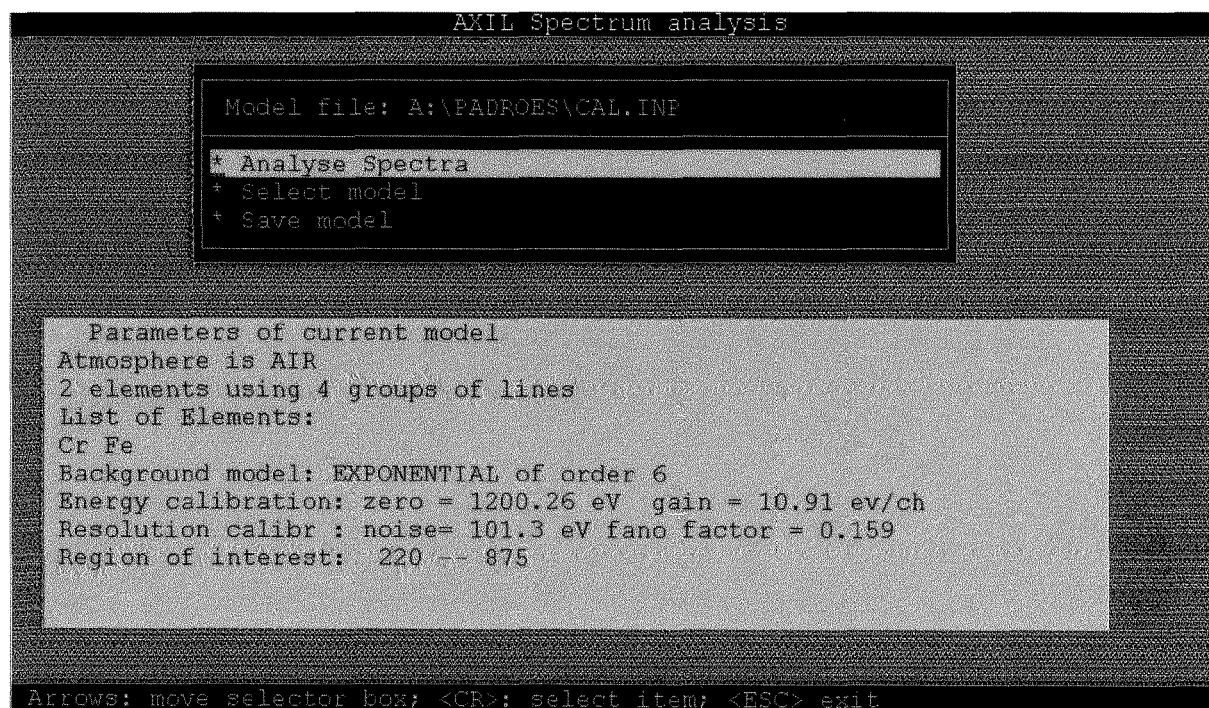


Figura 6.8 - Tela mostrando os parâmetros de ajuste dos espectros, parâmetros estes obtidos a partir de um espectro de calibração.

elemento cromo no espectro. Devem ser notadas as duas linhas verticais brancas, sendo que a maior indica a posição da linha K_α do cromo e, a segunda, a da linha K_β .

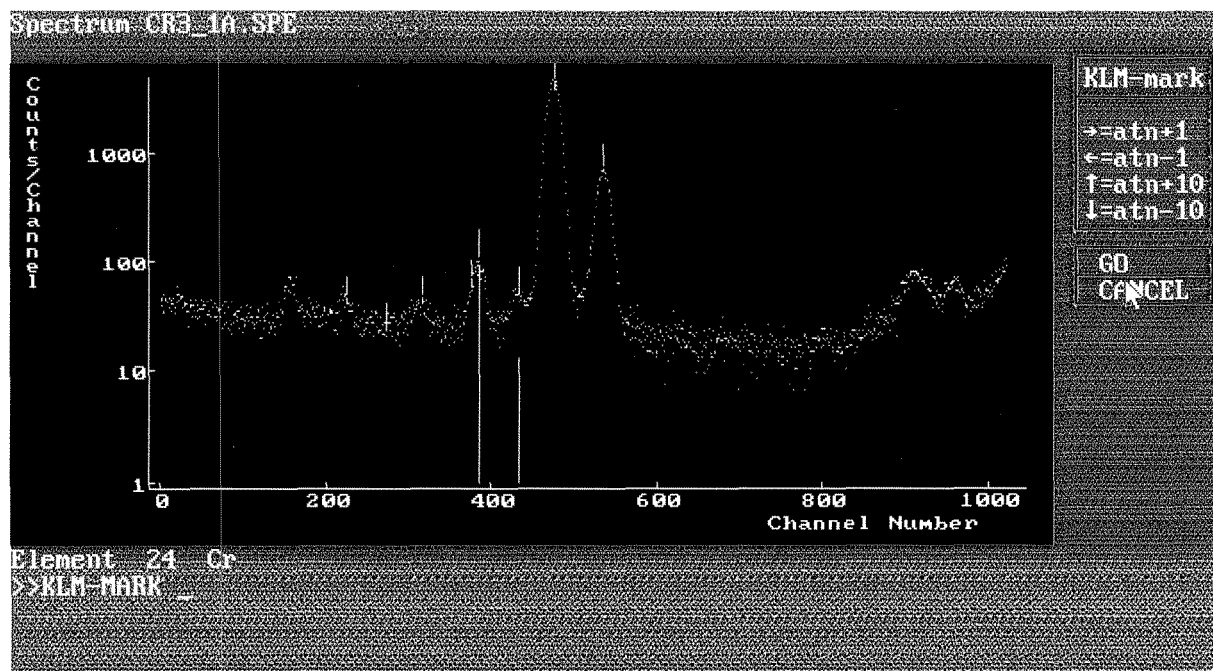


Figura 6.10 - As duas linhas verticais brancas indicam as linhas de energia K_α e K_β do elemento cromo.

É então feito um ajuste iterativo com o comando FIT (*Fitting*), segundo a figura 6.11. Desta forma, o programa calcula a área sob os picos, por integração e faz as correções quanto a forma do pico, pico-escape e pico-soma (SIMABUCO, 1993).

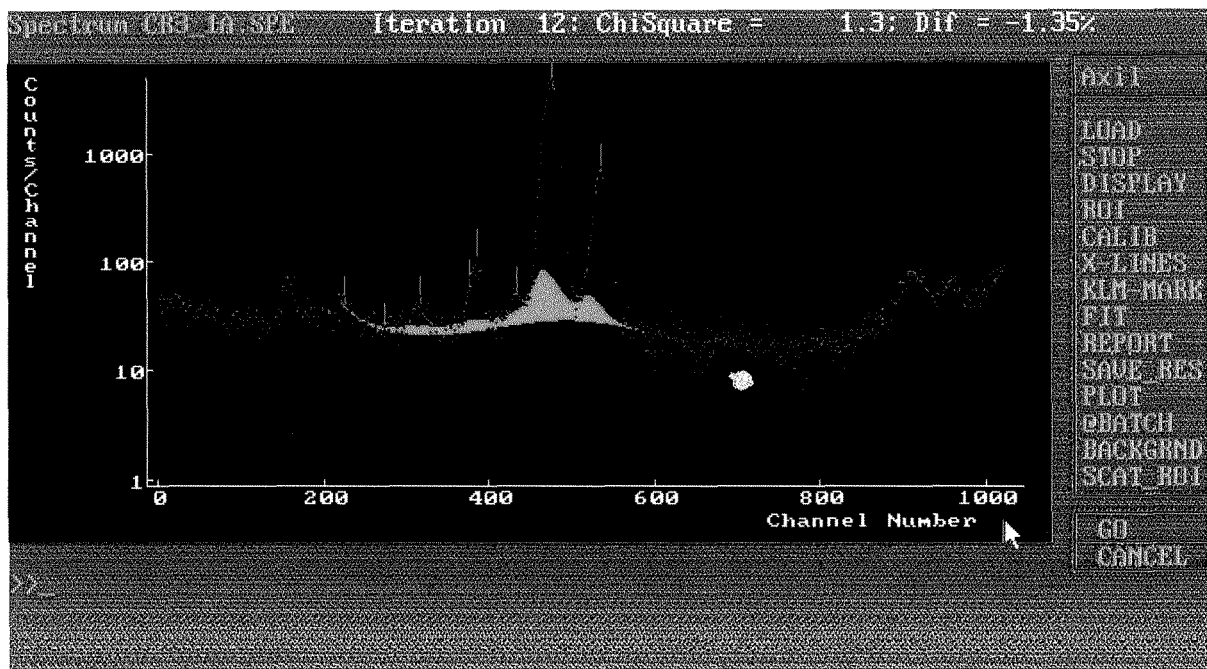


Figura 6.11 - Ajuste com o comando FIT.

Para se verificar se o ajuste foi satisfatório, podemos visualizar o resíduo do ajuste, como mostra a figura 6.12. Quanto mais próximos os pontos estiverem da linha horizontal que passa pelo zero, melhor terá sido o ajuste.

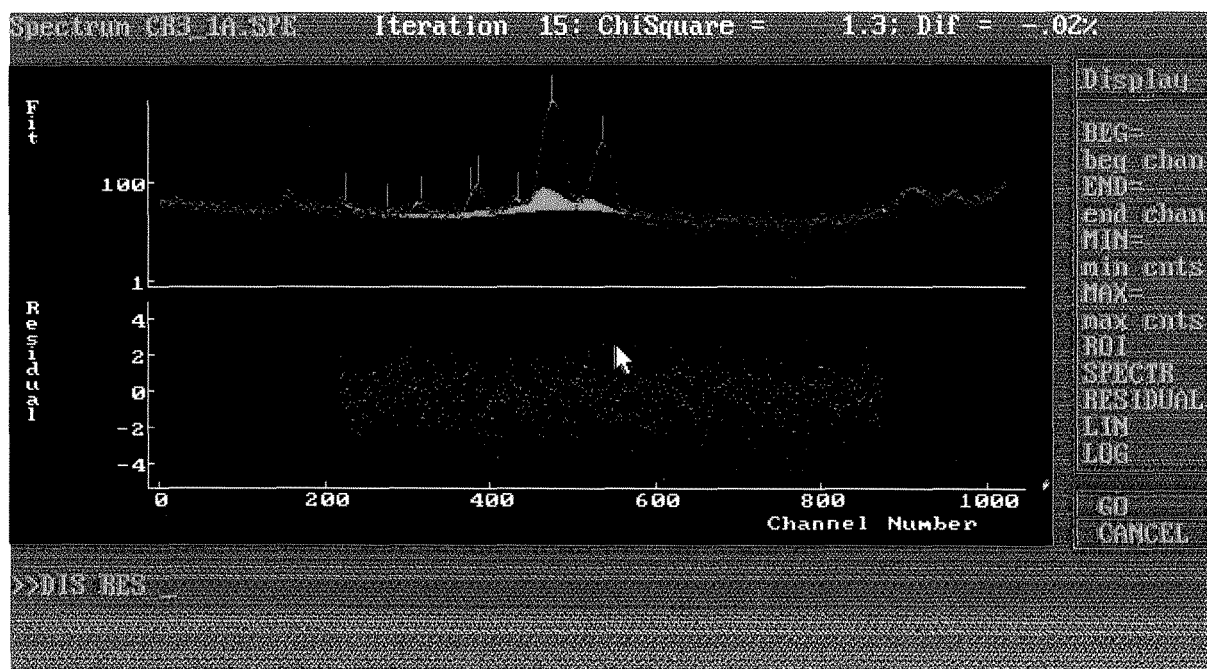


Figura 6.12 - Verificação do ajuste do espectro.

Terminado o ajuste do espectro pode-se gerar vários relatórios, resumidos ou detalhados, conforme mostram as figuras 6.13 a 6.17. Estes relatórios contém várias informações sobre o ajuste do espectro, tais como: linhas espectrais dos elementos presentes, energias das linhas, área do pico, desvio padrão das áreas, região de interesse, tempo de medida, número de iterações, dados da calibração, dados do *background*, etc.

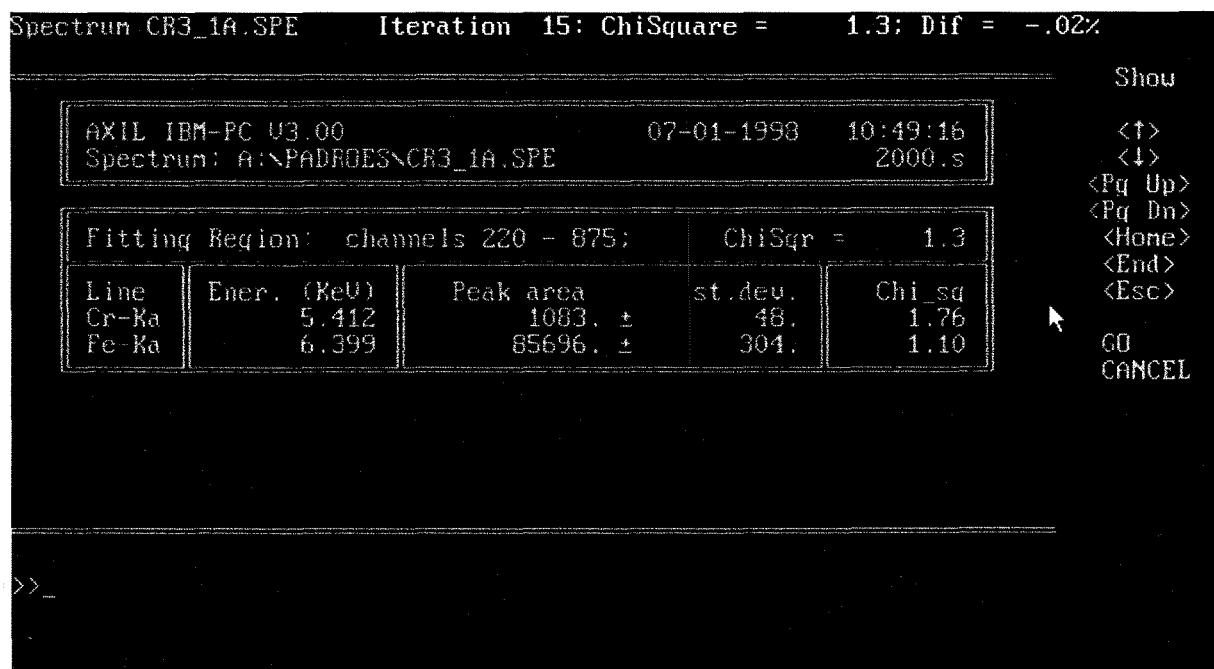


Figura 6.13 - Relatório resumido, mostrando apenas os dados dos elementos e as áreas dos picos.

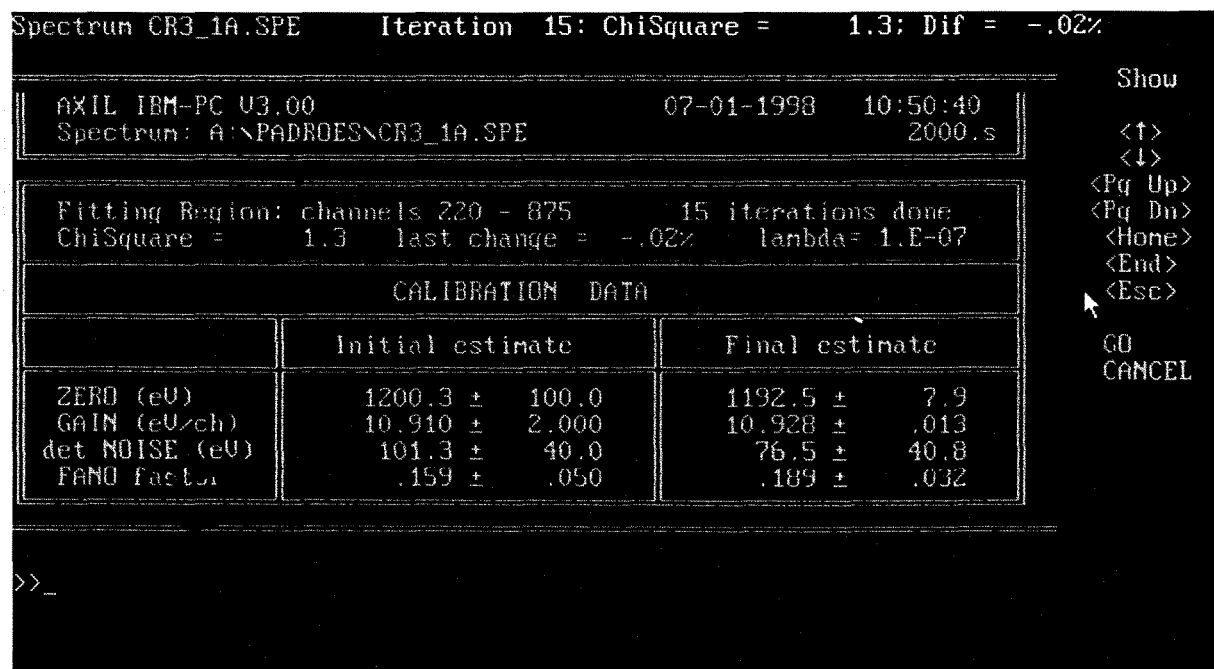


Figura 6.14 - Relatório detalhado, primeira parte mostrando os dados de calibração.

Spectrum CR3_1A.SPE Iteration 15: ChiSquare = 1.3; Dif = -.02%

PEAK DATA						Show
# Line	E(KeV) chan#	rel. int. fuwhm (eV)	peak area backgr	st. dev	chi-sq tot. abs	
1 Cr-Ka *			1088. ±	48.		<↑>
KA1	5.412	.99520	1083. ±	48.	1.8	<↓>
	386.125	166.22	614.		8.68E-01	<Pg Up>
KA1 -esc	3.670	.00480	5. ±	0.	10.6	<Pg Dn>
	226.715	143.59	703.		6.40E-01	<Home>
						<End>
						<Esc>
2 Cr-Kb *			250. ±	42.		GO
KB1	5.947	.99610	249. ±	42.	.7	CANCEL
	435.083	172.58	782.		8.98E-01	
KB1 -esc	4.205	.00390	1. ±	0.	.8	

>>_

Figura 6.15 - Relatório detalhado, segunda parte mostrando os dados completos dos elementos.

Spectrum CR3_1A.SPE Iteration 15: ChiSquare = 1.3; Dif = -.02%

						Show
	275.673	150.90	593.		7.42E-01	<↑>
3 Fe-Ka *			85980. ±	305.		<↓>
KA1	6.399	.99670	85696. ±	304.	1.1	<Pg Up>
	476.446	177.77	891.		9.17E-01	<Pg Dn>
KA1 -esc	4.657	.00330	284. ±	1.	1.1	<Home>
	317.035	156.81	574.		8.02E-01	<End>
						<Esc>
4 Fe-Kb *			12303. ±	126.		GO
KB1	7.059	.99740	12271. ±	126.	1.0	CANCEL
	536.843	185.09	911.		9.38E-01	
KB1 -esc	5.317	.00260	32. ±	0.	1.4	
	377.432	165.07	601.		8.61E-01	

* Peak shape correction included

>>_

Figura 6.16 - Relatório detalhado, terceira parte, continuação da segunda parte..

Spectrum CR3_1.SPE Iteration 15: ChiSquare = 1.3; Dif = -.02%

EXPONENTIAL BACKGROUND

order	linear param. E0 = 6.813 KeV	exponential paran.	
		init. estimate	final estimate
0	1.759E+01	--	1.466E+01
1	--	-1.883E-01	-3.394E-01
2	--	-4.072E-03	-9.807E-01
3	--	3.125E-02	-4.793E-02
4	--	-7.848E-03	1.235E-01
5	--	-2.642E-03	3.377E-03
6	--	1.015E-03	-3.591E-03

>>_

Show
<↑>
<↓>
<Pg Up>
<Pg Dn>
<Home>
<End>
<Esc>
GO
CANCEL

Figura 6.17 - Relatório detalhado, última parte, mostrando os dados do *background*.

6.3. Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios X.

No caso de amostras finas, onde não ocorre o efeito matriz, a intensidade fluorescente pode ser relacionada à concentração elementar pela equação:

$$I_i = S_i W_i \rho_M D = S_i m_i \quad \text{Eq. 6.1}$$

sendo:

I_i = intensidade fluorescente do elemento i ,

S_i = sensibilidade do espectrômetro do raios X,

W_i = fração de peso do elemento i ,

$\rho_M D$ = densidade superficial da matriz, e

m_i = densidade superficial do elemento i .

A sensibilidade do espectrômetro de raios X, está relacionada à eficiência do detector (ϵ_i) e a constante dos parâmetros fundamentais (K_i) através de uma constante de proporcionalidade, chamada de fator de geometria (G), o qual depende da geometria de excitação/detecção, da atividade da fonte, etc, mas não do próprio elemento I . Esta relação pode ser expressada por:

$$S_i = G \epsilon_i K_i \quad \text{Eq. 6.2}$$

A eficiência do detector (ϵ_i) pode ser calculada usando-se os valores especificados das espessuras dos absorvedores, enquanto que a constante dos parâmetros fundamentais (K_i) pode ser calculada com o auxílio de tabelas que fornecem os parâmetros físicos característicos de cada elemento para uma dada energia de excitação.

Desta forma, pode-se determinar um fator de geometria médio, a ser utilizado para calcular a sensibilidade para cada elemento, incluindo aqueles não medidos.

Portanto, a calibração do espectrômetro pelo método dos parâmetros fundamentais pode ser realizada utilizando-se um pequeno número de padrões, preparados em laboratório, a partir de compostos químicos puros, comercialmente disponíveis, ou ainda, utilizando-se padrões comercialmente disponíveis (SIMABUCO, 1994), como, por exemplo, os fornecidos pela MicroMatter, preparados pela deposição do elemento ou composto, em um filme fino (Mylar) (SIMABUCO, 1993).

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. Calibração do Espectrômetro de Raios X.

Com o objetivo de se determinar a sensibilidade experimental foram analisados seis (06) padrões de filme fino da MicroMatter. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 7.1, sendo o cálculo da sensibilidade realizado através da equação 6.1.

Tabela 7.1. Cálculo da sensibilidade experimental com os padrões de filme fino da MicroMatter

Elemento	Número Atômico (Z)	Intensidade (cps)	Densidade superficial do elemento ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Sensibilidade Experimental (cps. g/cm^2)
Sc	21	0,982	21,87	44897
Ti	22	2,785	43,30	64319
Mn	25	6,861	44,70	153490
Fe	26	9,241	49,40	187065
Cu	29	14,237	42,30	336572
Zn	30	6,257	16,16	387191

A figura 7.1 apresenta a relação entre a sensibilidade experimental e o número atômico para a faixa de energia de interesse. Como pode ser visto a sensibilidade aumenta com o número atômico.

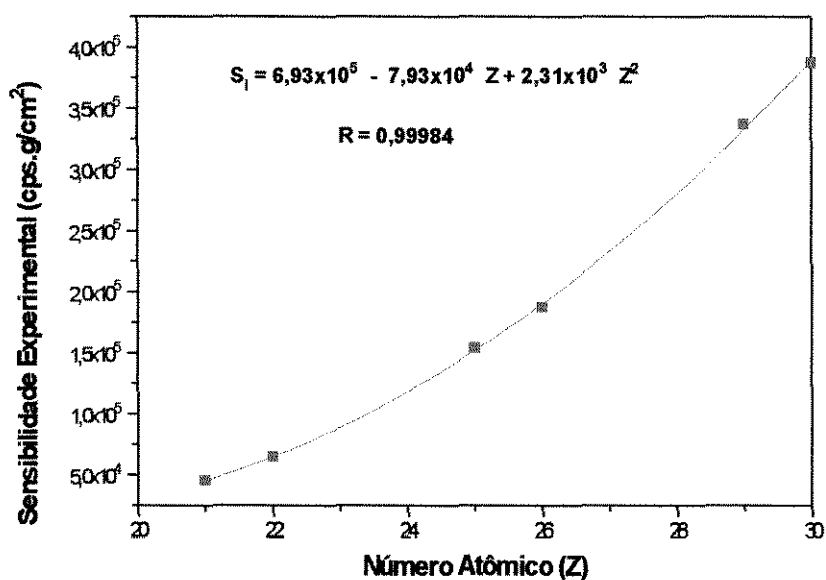


Figura 7.1 - Relação entre a sensibilidade experimental e o número atômico.

7.2. Efeito do pH na Adsorção do Cr (III).

A tabela 7.2 apresenta os valores das concentrações e da percentagem de adsorção de uma solução padrão de 2 ppm de Cr (III), a diferentes valores de pH, contendo 100 mg de carvão ativado (C*), enquanto que a tabela 7.3 apresenta o mesmo estudo, porém a estas amostras foi adicionado carvão ativado carregado com zircônio (ZrC*). As medidas de adsorção deste item, bem como dos itens 7.3 a 7.5, foram calculadas pelo método da sensibilidade experimental empregando-se a relação mostrada na figura 7.1.

Tabela 7.2.- Estudo da adsorção do íon Cr (III) em função do pH em carvão ativado (C*).

pH	C (ppm)	Adsorção (%)
1,00	0,03	1,25
2,00	0,05	2,41
3,00	0,05	2,74
3,40	0,10	4,95
3,60	0,15	7,72
3,80	1,50	75,21
4,00	0,86	42,77
4,50	1,75	87,25
5,00	1,80	89,96
6,00	1,73	86,43
7,00	1,84	91,77
8,00	1,72	85,83
9,00	1,81	90,42
10,00	1,70	85,14
11,00	1,70	85,24

Tabela 7.3 - Estudo da adsorção do íon Cr (III) em função do pH em carvão ativado carregado com zircônio (ZrC*).

pH	C (ppm)	Adsorção (%)
1,00	0,03	1,39
2,00	0,06	3,04
3,00	0,07	3,53
3,40	0,06	3,14
3,60	0,07	3,73
3,80	0,05	2,41
4,00	0,24	12,08
4,50	0,22	10,99
5,00	0,46	23,13
6,00	1,78	89,13
7,00	1,56	77,95
8,00	1,65	82,73
9,00	1,60	80,16
10,00	1,69	84,41
11,00	1,74	86,99

Os dados das tabelas 7.2 e 7.3 podem ser melhor visualizados na figura 7.2.

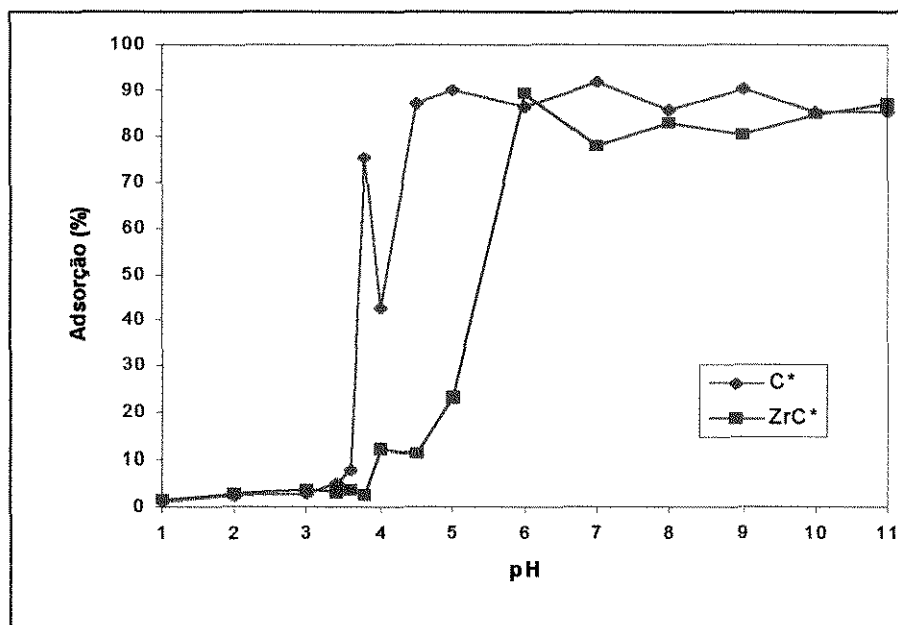


Figura 7.2. Efeito do pH na adsorção do íon Cr (III) com carvão ativado e carvão ativado carregado com zircônio.

Como pode ser visto pelas tabelas 7.2 e 7.3, e figura 7.2, a adsorção do íon Cr(III) empregando carvão ativado apresentou melhores resultados dos que a adsorção realizada com carvão ativado carregado com zircônio.

No primeiro caso, a adsorção começa a aumentar quando o pH da solução é ajustado para valores acima de 5, enquanto que para o carvão ativado carregado com zircônio os melhores valores de adsorção se obtém acima de pH 6.

Assim, a partir destes resultados todas as outras amostras preparadas para a determinação de Cr(III), tiveram o pH ajustado para 7 e adsorção em carvão ativado (C*).

7.3. Efeito do pH na Adsorção do Cr (VI).

O mesmo estudo realizado para a adsorção do íon Cr (III) foi realizado para o íon Cr (VI) e os resultados são apresentados nas tabelas 7.4 e 7.5.

Tabela 7.4. - Estudo da adsorção do íon Cr (VI) em função do pH em carvão ativado (C*).

pH	C (ppm)	Adsorção (%)
1,00	0,12	5,97
2,00	0,25	12,67
3,00	0,83	41,48
3,40	1,09	54,65
3,60	1,47	73,52
3,80	1,41	70,69
4,00	1,31	65,41
4,50	0,85	42,27
5,00	0,72	36,17
6,00	0,37	18,61
7,00	0,49	24,32
8,00	0,47	23,27
9,00	0,39	19,40
10,00	0,11	5,35
11,00	0,06	3,17

Tabela 7.5 - Estudo da adsorção do íon Cr (VI) em função do pH em carvão ativado carregado com zircônio (ZrC*).

pH	C (ppm)	Adsorção (%)
1,00	0,37	18,50
2,00	0,41	20,50
3,00	1,08	54,00
3,40	1,16	58,00
3,60	1,21	60,50
3,80	1,13	56,50
4,00	1,46	73,00
4,50	1,29	64,50
5,00	1,58	79,00
6,00	1,33	66,50
7,00	1,24	62,00
8,00	1,33	66,50
9,00	1,51	75,50
10,00	1,37	68,50
11,00	0,08	4,00

A figura 7.3 apresenta os dados das tabelas 7.4 e 7.5, graficamente.

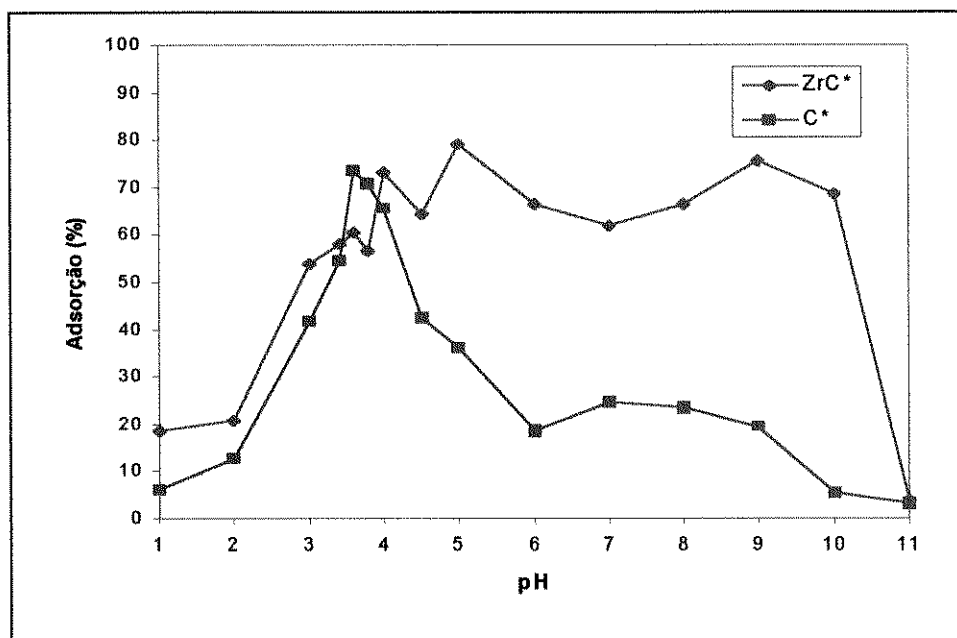


Figura 7.3 - Efeito do pH na adsorção do íon Cr (VI) com carvão ativado e carvão ativado carregado com zircônio.

Como pode ser observado por esta figura e também nas tabelas 7.4 e 7.5 a melhor adsorção do íon Cr (VI) ocorreu quando se empregou carvão ativado carregado com zircônio (ZrC*) com o ajuste do pH acima do valor 4. Portanto, todas as amostras preparadas para a determinação de Cr(VI) feitas a seguir foram feitas com a adição de ZrC* e o pH da solução ajustado para 5.

7.4. Efeito da Quantidade de Massa Adicionada às Amostras na Adsorção do Cr (III).

Depois de realizado o estudo do pH na adsorção, em carvão ativado(C*) e carvão ativado carregado com (ZrC*), do íon Cr (III), e ter sido verificado que este íon é melhor adsorvido em carvão ativado, procedeu-se à avaliação da quantidade de massa de carvão ativado que deve ser adicionado à preparação das amostras. Para isto foram preparadas seis (06) amostras contendo 2 mg.L^{-1} de Cr (III) e após ajustar o pH para o valor 5, foram adicionadas as amostras quantidades variáveis de carvão ativado, de 50 a 300 mg. A tabela 7.6 mostra, em termos percentuais a adsorção do íon Cr (III) em função da quantidade de massa adicionada à amostra padrão de 2 mg.L^{-1} .

Tabela 7.6 - Adsorção do íon Cr (III) em função da quantidade de carvão ativado adicionado à amostra padrão contendo 2 mg.L⁻¹.

Massa de carvão ativado adicionado à amostra (mg)	Adsorção (%)
50	90,85
100	66,69
150	87,48
200	81,74
250	71,05
300	1,55

A figura 7.4 mostra que a adição de uma massa de carvão ativado até a quantidade de 150mg faz com que a adsorção do íon Cr(III) seja crescente, atingindo os melhores resultados com este valor. Acima de 150 mg, a adsorção diminui com o aumento da quantidade de massa adicionada. Isto indica que acima deste valor pode estar começando a ocorrer o efeito matriz, ou seja, absorção dos raios X dos elementos presentes na amostra. O ponto correspondente à quantidade de massa igual a 50mg deve ser descartado, uma vez que outras amostras medidas no decorrer deste trabalho demonstraram que não é possível, nas mesmas condições, se conseguir essa percentagem de adsorção do íon Cr(III) empregando-se apenas 50mg de carvão ativado. Provavelmente houve contaminação desta amostra padrão.

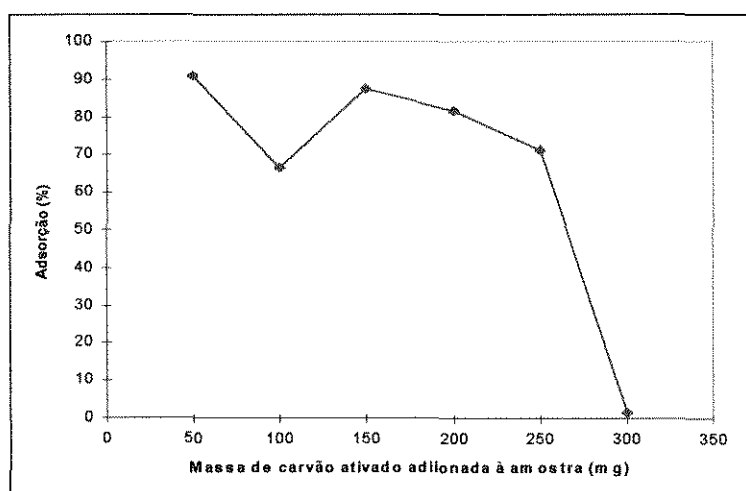


Figura 7.4 - Efeito da quantidade de massa de carvão adicionada à amostra padrão contendo 2 mg.L⁻¹ de Cr (III).

7.5. Efeito da Quantidade de Massa Adicionada às Amostras na Adsorção do Cr (VI).

De maneira análoga ao item anterior foram preparadas seis (06) amostras contendo 2 mg.L⁻¹ de Cr (VI). O pH da solução foi ajustado para o valor 5 e, então, a massa de carvão ativado, agora carregado com zircônio, adicionada à amostra. A massa de ZrC* foi variada de 50 a 300 mg. Os dados obtidos são mostrados na tabela 7.7.

Tabela 7.7 - Relação da adsorção com a variação da massa de carvão ativado carregado com zircônio.

Massa de carvão ativado carregado com zircônio adicionada à amostra (mg)	Adsorção (%)
50	67,78
100	74,15
150	70,69
200	75,77
250	54,48
300	65,87

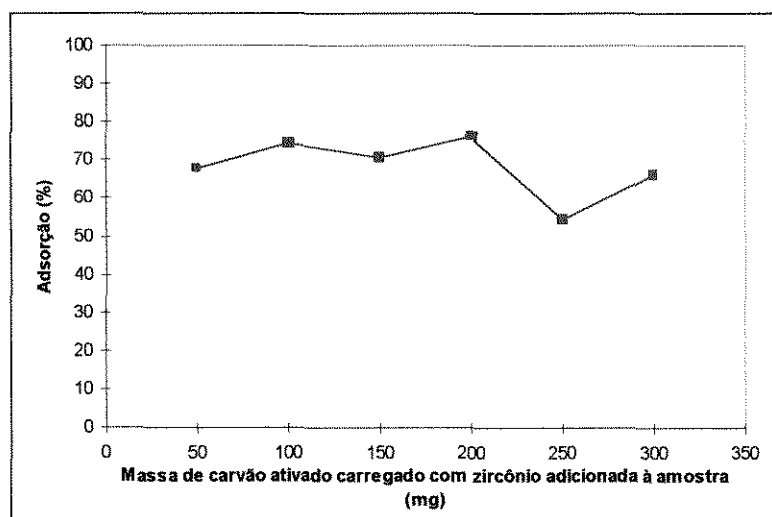


Figura 7.5 - Relação entre a adsorção e a massa de carvão ativado carregado com zircônio adicionada à amostra.

A figura 7.5 mostra que a adição de uma massa de carvão ativado de até 200 mg parece não afetar muito a adsorção do íon Cr(III) . Acima de 200 mg, a adsorção diminui com o aumento da quantidade de massa adicionada. Isto indica que acima deste valor pode estar começando a ocorrer o efeito matriz, ou seja, absorção dos raios X dos elementos presentes na amostra.

7.6. Separação e Determinação de Cr(III) e Cr(VI) .

Após o estudo do efeito do pH, da quantidade de massa de carvão ativado e carvão ativado carregado com zircônio na adsorção dos íons Cr(III) e Cr(VI) , respectivamente, procedeu-se à preparação das amostras padrão e da amostra de águas naturais e efluentes industriais, de acordo com o procedimento descrito abaixo.

7.6.1 - Adsorção do Cr(VI) no carvão ativado carregado com zircônio (1º passo).

O pH das amostras é ajustado para 5 com auxílio de hidróxido de sódio (NaOH) e/ou ácido nítrico (HNO_3), conforme ilustra a figura 7.6.



Figura 7.6 - Ajuste do pH da amostra para o valor 5 para a determinação do íon Cr(VI) .

Após o ajuste do pH, são adicionados 200 mg de carvão ativado carregado com zircônio (ZrC^*), e a solução é colocada em agitação por cinco minutos.



Figura 7.7 - Agitação da amostra contendo ZrC^* na determinação do $Cr(VI)$.

Depois de agitada, a solução é então filtrada com auxílio de uma bomba à vácuo. O filtro utilizado é um filtro de membrana de celulose de 47 mm de diâmetro e $0,45\ \mu m$ de diâmetro de poros. Para uma melhor homogeneidade e deposição, o filtrado é colocado entre duas folhas de um filme ultrafino de Mylar de $3\ \mu m$ de espessura. O conjunto é então colocado em um anel de material inerte (Teflon) e preso por um segundo anel complementar de diâmetro inferior.

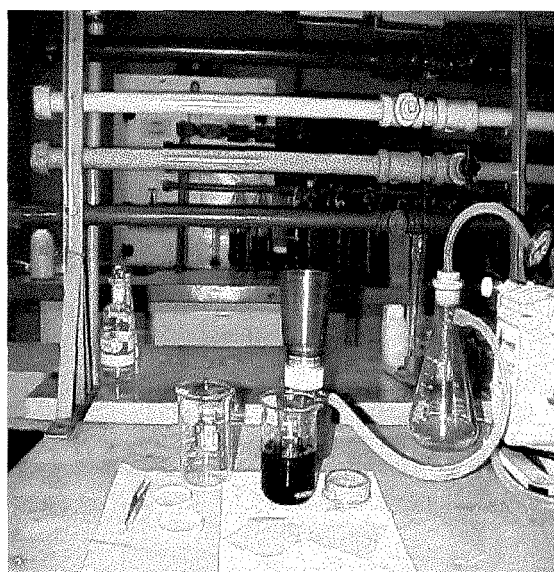


Figura 7.8 - Filtragem da amostra contendo a espécie $Cr(VI)$.

7.6.2. Coprecipitação do Cr(III) com hidróxido de ferro e adsorção em carvão ativado (2º passo).

Ao filtrado restante na bomba de vácuo é adicionado 1,0 ml de uma solução 0,1M de cloreto férrico (FeCl_3), contendo aproximadamente 5,6 mg de ferro.

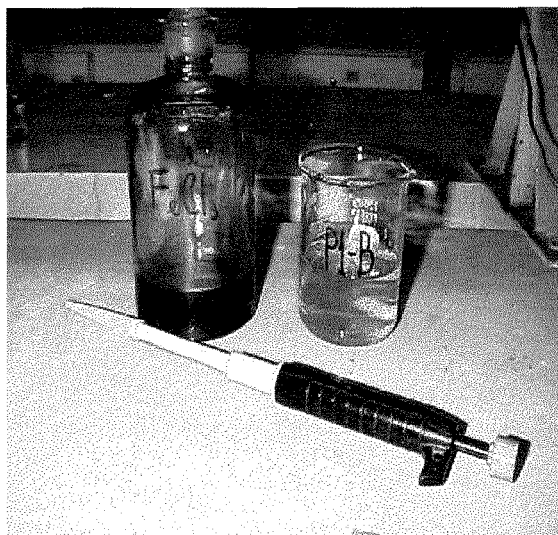


Figura 7.9 - Coprecipitação do íon Cr(III) com cloreto férrico.

O pH da solução é ajustado para sete (7) com auxílio de uma solução tampão de $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$. Forma-se então um precipitado amarelo-escuro, que é deixado coagular por 20 minutos. A seguir, são adicionadas 150mg de carvão ativado em pó (C^*) ao precipitado e a mistura é agitada por cinco minutos.

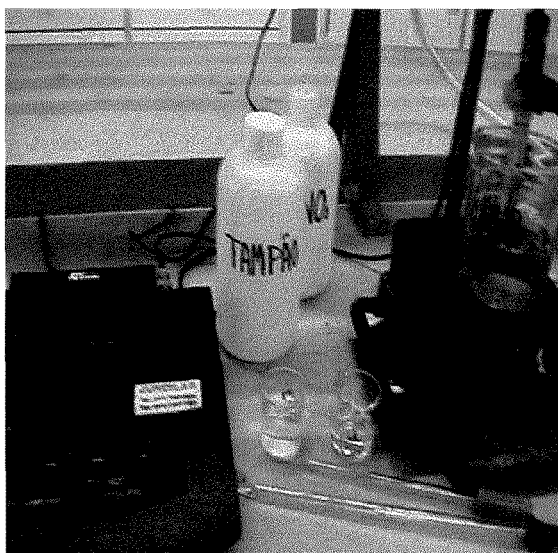


Figura 7.10 - Ajuste do pH da amostra para 7 para a determinação do íon Cr(III).



Figura 7.11 - Agitação da amostra após a adição de carvão ativado (C*).

A mistura é então filtrada, colocada entre duas folhas de Mylar, e estas, presas por dois anéis de Teflon, como citado anteriormente na adsorção do Cr (VI).



Figura 7.12 - Filtragem da amostra contendo a espécie Cr(III).

As amostras, contendo Cr(VI) e Cr(III) respectivamente, são então mantidas em placas de Petri estéril devidamente identificadas para secagem à temperatura ambiente.

Resultam, portanto, de cada sequência de preparação, duas amostras ou padrões: a resultante do primeiro passo contém apenas a espécie Cr(VI) e a segunda, Cr(III).



Figura 7.13 - Amostras contendo as duas diferentes espécies de cromo, resultantes das duas etapas do procedimento descrito acima.

Depois de preparadas, as amostras são medidas no espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia.

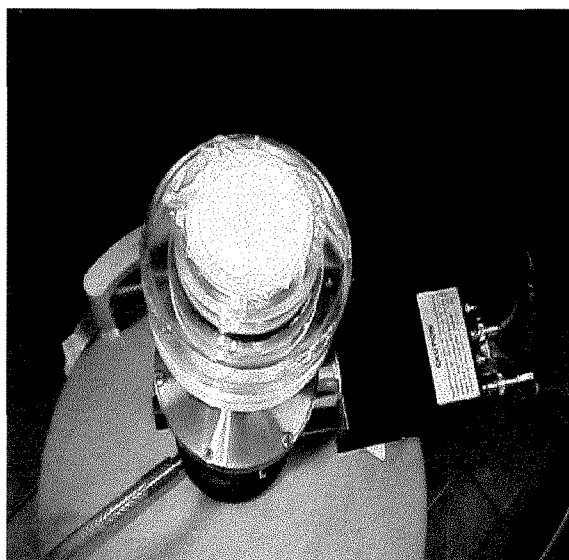


Figura 7.14 - Detecção e medida das espécies de cromo no espectrômetro de raios X por dispersão de energia.

7.7. Comparação da Técnica da Fluorescência de Raios X (XRF) com a Técnica de Absorção Atômica (AAS).

Foram preparados seis soluções padrões com concentrações de 0, 2, 4, 6, 8 e 10 mg.L⁻¹ de cromo (VI), a partir de uma solução estoque de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), para o levantamento da curva de calibração para determinação do elemento cromo pela técnica da absorção atômica, cujas medidas foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP, e os resultados da absorbância são apresentados na tabela abaixo.

Tabela 7.8 - Dados de concentração e absorbância para o levantamento da curva de calibração para a análise por absorção atômica.

Concentração de Cr (VI) (mg.L ⁻¹)	Absorbância
0	0,000
2	0,097
4	0,194
6	0,281
8	0,406
10	0,465

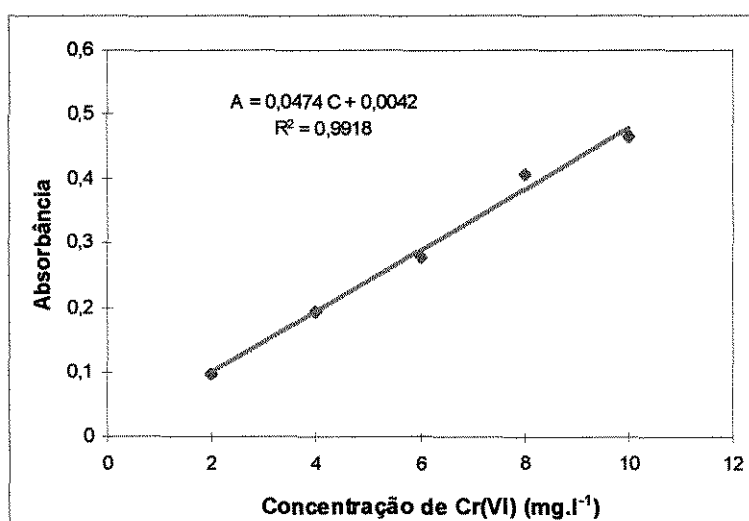


Figura 7.15 - Curva de calibração para análise de cromo por absorção atômica.

A partir do levantamento desta curva foram preparadas e analisadas cinco (05) amostras padrões, contendo 1, 2, 3, 4 e 5 mg.L⁻¹ de Cr(III) e Cr(VI) pelas duas técnicas, XRF e AAS, os resultados obtidos da análise por AAS são mostrados na tabela 7.9.

Tabela 7.9 - Resultados da análise quantitativa de amostras padrão de Cr(III) e Cr(VI) por absorção atômica (AAS).

Concentração esperada (em mg.L ⁻¹)		Absorbância		Concentração obtida por AAS	
Cr (III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
1,00	1,00	0,052	0,052	1,12	1,10
2,00	2,00	0,099	0,106	2,12	2,26
3,00	3,00	0,151	0,160	3,20	3,40
4,00	4,00	0,197	0,203	4,18	4,30
5,00	5,00	0,246	0,248	5,24	5,26

A partir destas soluções padrão preparadas para análise por AAS, foram tomados 50 mL de cada uma delas e a solução resultante foi preparada para a separação e determinação das duas diferentes espécies de cromo e posterior análise por XRF. A concentração de Cr(III) e Cr(VI) resultante da mistura de 50 ml de cada uma das soluções padrão resultou em cinco (05) amostras contendo 0.56, 1.06, 1.60, 2.09 e 2.62 mg.L⁻¹ de Cr (III) e 0.55, 1.13, 1.70, 2.15 e 2.63 mg.L⁻¹ de Cr(VI), respectivamente. Os resultados obtidos pela técnica de XRF e pela AAS são apresentados na tabela 7.10 abaixo.

Tabela 7.10 - Resultados da análise quantitativa de amostras padrão de Cr(III) e Cr(VI) pela técnica de fluorescência de raios X (XRF).

Concentração determinada por AAS		Concentração obtida por XRF		Em percentagem (%)	
Cr (III)	Cr(VI)	Cr (III)	Cr (VI)	Cr (III)	Cr (VI)
0,56	0,55	0,61	0,68	9	24
1,06	1,13	0,80	0,97	-25	-14
1,60	1,70	1,21	1,38	-24	-14
2,09	2,15	2,03	2,28	- 3	9
2,62	2,63	3,34	3,30	28	26

Como pode ser visto por esta tabela os resultados são bastante satisfatórios, visto que a análise por XRF permite a separação e determinação das duas espécies isoladamente, o que por AAS não seria possível, já que neste tipo de técnica a medida é feita por elemento e não por espécie, além de a XRF ser mais barata e mais fácil de manusear que a AAS.

7.8. Análise Quantitativa

7.8.1 - Relação entre a intensidade fluorescente e a concentração elementar por regressão linear

Depois de estabelecidos os parâmetros químicos, foram preparados padrões, em triplicata, contendo concentrações conhecidas das duas espécies Cr(III) e Cr(VI), na faixa de 1 a 5 mg.L⁻¹.

A partir dos dados obtidos foi estabelecida uma regressão linear entre a intensidade fluorescente e a concentração elementar, que podem ser vistas na figura 7.16.

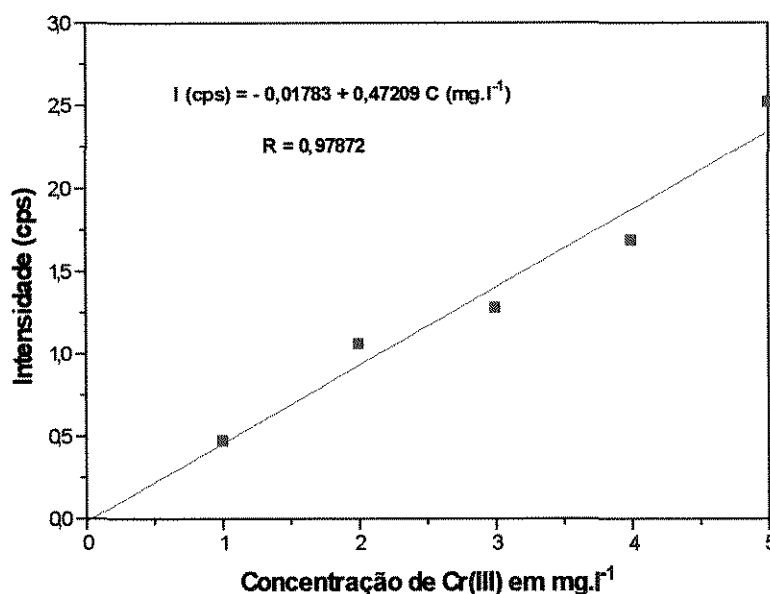


Figura 7.16 - Relação entre a intensidade fluorescente e a concentração de Cr(III).

A adição do cloreto férrico como coprecipitante do íon Cr(III), pode provocar o efeito da intensificação ou reforço do elemento cromo devido a excitação deste elemento pelos raios X emitidos pelo ferro. Desta forma, foi realizada uma correção deste efeito, através da determinação de um fator, que foi calculado através da relação entre as intensidades dos elementos cromo e ferro. Após a correção das intensidades, foi levantada uma nova curva entre a intensidade corrigida do íon Cr(III) e a concentração elementar (figura 7.17), cujo coeficiente de correlação é $R = 0,99374$.

$$I (\text{cps}) = -0,06642 + 0,49135 \ C (\text{mg.L}^{-1})$$

Eq. 7.1

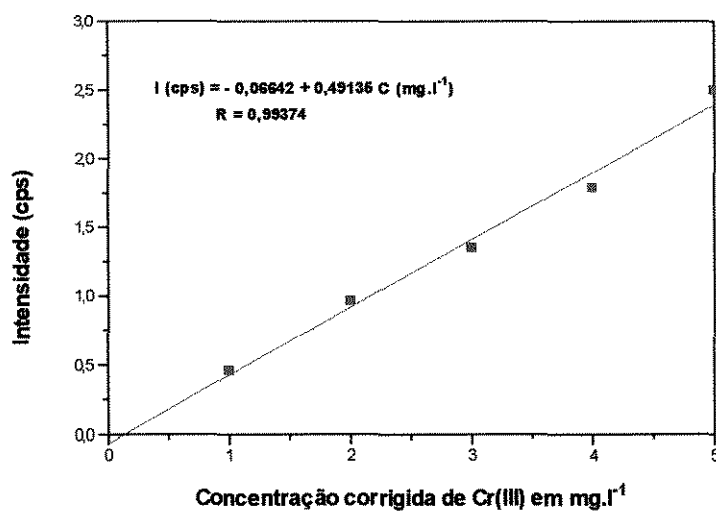


Figura 7.17 - Relação entre a intensidade fluorescente e a concentração elementar do íon Cr(III) após a correção do efeito do reforço.

A figura abaixo mostra o espectro de pulsos dos raios X característicos da amostra padrão contendo 3 mg.L⁻¹ de Cr (III), irradiada por 2000 segundos com a fonte radioativa de ²³⁸Pu.

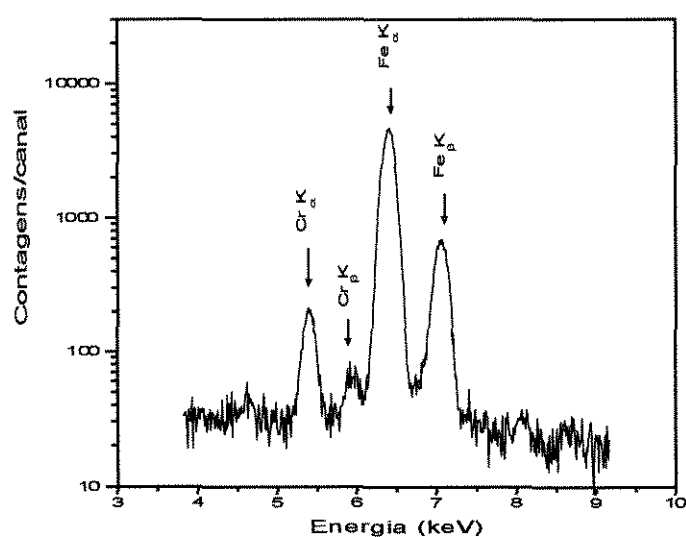


Figura 7.18 - Espectro de pulsos dos raios X característicos da amostra padrão contendo 3 mg.L⁻¹ de Cr (III), irradiada por 2000 segundos com a fonte radioativa de ²³⁸Pu.

Uma relação semelhante foi obtida para o íon Cr(VI), obtendo-se a figura 7.19.

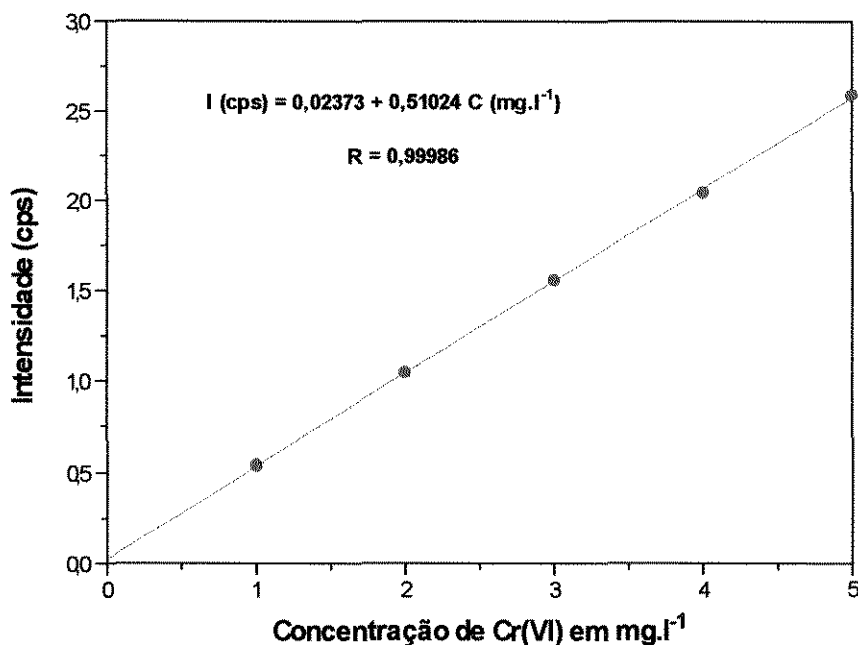


Figura 7.19 - Relação entre a intensidade fluorescente e a concentração de Cr(VI).

Como pode ser visto por esta figura, a intensidade fluorescente está relacionada à concentração de Cr(VI) pela equação abaixo com um coeficiente de correlação muito próximo à unidade.

$$I \text{ (cps)} = 0,02373 + 0,51024 C \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} \quad \text{Eq. 7.2.}$$

A figura abaixo mostra o espectro de pulsos dos raios X característicos da amostra padrão contendo 3 mg.L⁻¹ de Cr (VI), irradiada por 2000 segundos com a fonte radioativa de ²³⁸Pu.

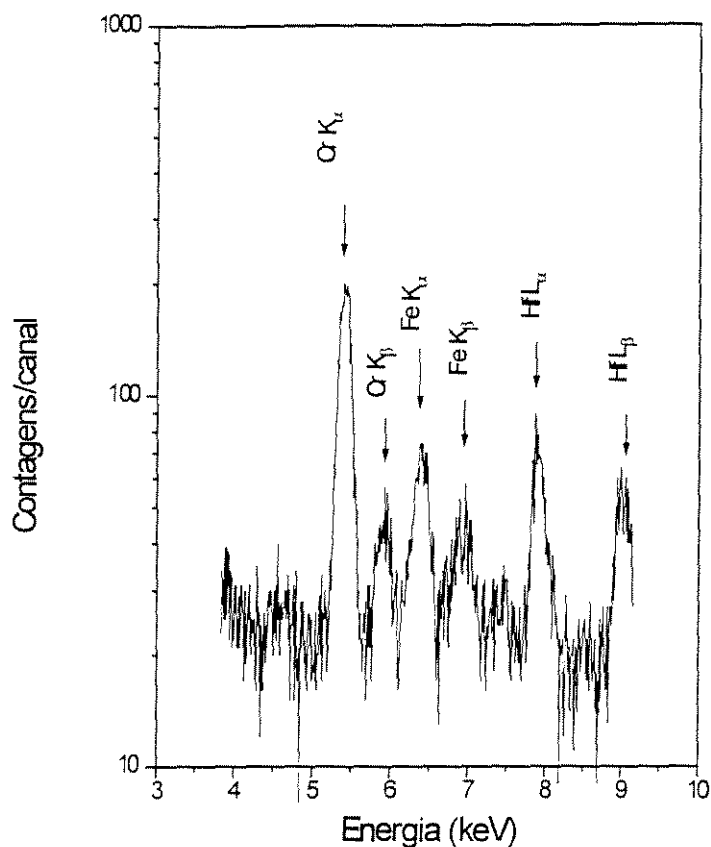


Figura 7.20 - Espectro de pulso dos raios X característicos da amostra padrão contendo 3 mg.L^{-1} de Cr (VI), irradiada por 2000 segundos com a fonte radioativa de ^{238}Pu .

7.8.2 Comparação entre a análise quantitativa por regressão linear e a sensibilidade experimental

A partir de soluções estoque de Cr(III) e Cr(VI) descritas anteriormente, foram agora preparadas amostras de concentração conhecida, e estas, analisadas de duas formas:

(a) através da regressão linear direta entre a intensidade fluorescente versus a concentração, equações 7.1 e 7.2.

(b) pela sensibilidade elementar obtida com o uso dos padrões de filme fino da MicroMatter, figura 7.1.

Os dados comparativos (média de três repetições) destas duas diferentes formas de análise são mostrados nas tabelas 7.11 e 7.12 abaixo.

Tabela 7.11 - Comparação dos resultados obtidos para as concentrações elementares de amostras padrões de Cr (III), utilizando duas diferentes formas de calibração: regressão linear e sensibilidade experimental

Concentração esperada de Cr(III) (mg.L ⁻¹)	Concentração de Cr(III) (mg.L ⁻¹) obtida por regressão linear	Concentração de Cr(III) (mg.L ⁻¹) obtida pela sensibilidade experimental
1,00	1,09 ± 0,18	1,05
2,00	2,28 ± 0,20	2,36
3,00	2,72 ± 0,20	2,84
4,00	3,56 ± 0,21	3,76
5,00	5,25 ± 0,22	5,62

Tabela 7.12 - Comparação dos resultados obtidos para as concentrações elementares de amostras padrões de Cr (VI), utilizando duas diferentes formas de calibração, regressão linear e sensibilidade experimental.

Concentração esperada de Cr(VI) (mg.L ⁻¹)	Concentração de Cr(VI) (mg.L ⁻¹) obtida por regressão linear	Concentração de Cr(VI) (mg.L ⁻¹) obtida pela sensibilidade experimental
1.00	1,01 ± 0,00	1,20
2.00	2,00 ± 0,01	2,33
3.00	3,00 ± 0,02	3,48
4.00	3,96 ± 0,03	4,56
5.00	5,03 ± 0,03	5,79

Como pode ser observado por estas tabelas, o cálculo das concentrações empregando-se a calibração por regressão linear apresentou melhores resultados que aquele feito pela sensibilidade experimental. Desta forma, o cálculo das concentrações das amostras de águas naturais e efluentes industriais serão realizadas empregando-se a relação entre a intensidade fluorescente e a concentração obtida por regressão linear.

7.9. Limite de Detecção

O limite de detecção definido pela IUPAC (CURRIE, 1968) é definido como:

$$L.D. = 3 \cdot \sqrt{BG} \frac{C}{I}$$

Eq. 7.3

onde:

BG = intensidade (taxa de contagem) da radiação de fundo ou *background*.

C = concentração, e

I = intensidade fluorescente

Usando-se soluções padrões de 4 mg.L^{-1} de Cr(III) e Cr(VI), sendo empregada a equação 7.3, foi possível determinar o limite de detecção, para excitação com fonte de ^{238}Pu , conforme mostram os cálculos abaixo:

Cr (III)

$$I = 3347 \text{ cps}$$

$$BG = 839 \text{ cps}$$

$$L.D. = 3 \cdot \sqrt{839} \frac{4}{3347}$$

$$L.D. = 0,10 \text{ mg.L}^{-1}$$

Cr (VI)

$$I = 4125 \text{ cps}$$

$$BG = 634 \text{ cps}$$

$$L.D. = 3 \cdot \sqrt{634} \frac{4}{4125}$$

$$L.D. = 0,07 \text{ mg.L}^{-1}$$

7.10. Análise Quantitativa das Amostras de Águas Naturais e Residuais.

Foram analisadas duas amostras de efluentes industriais de uma indústria metalúrgica da região de Campinas, uma de efluente bruto e outra de efluente tratado.

As concentrações elementares dos íons Cr(III) e Cr(VI) foram obtidas através das equações 7.1 e 7.2 e, são mostradas nas tabelas 7.13 e 7.14 abaixo.

Tabela 7.13 - Resultados das concentrações elementares (mg.L^{-1}) de Cr (III) e Cr(VI) da amostra de efluente tratado, sem diluição da amostra.

Efluente Tratado				
Repetição	1	2	3	Média
Cromo III	$1,64 \pm 0,18$	$1,76 \pm 0,19$	$1,84 \pm 0,19$	$1,75 \pm 0,19$
Cromo VI	$0,30 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,02$

Tabela 7.14 - Resultados das concentrações elementares (mg.L^{-1}) de Cr (III) e Cr(VI) da amostra de efluente bruto, sem diluição da amostra.

Efluente Bruto (sem diluição)				
Repetição	1	2	3	Média
Cromo III	$4,81 \pm 0,17$	$5,27 \pm 0,21$	$4,85 \pm 0,21$	$4,98 \pm 0,20$
Cromo VI	$18,84 \pm 0,09$	$21,95 \pm 0,11$	$22,19 \pm 0,11$	$20,99 \pm 0,10$

Como as concentrações de Cr(VI) estavam acima de 5 mg.L^{-1} , e a curva entre a intensidade fluorescente e a concentração se mostrou linear para a faixa de 1 a 5 mg.L^{-1} , foi feita a diluição da amostra de efluente bruto. A finalidade da diluição foi verificar se a linearidade era mantida até a concentração encontrada.

Desta forma, a amostra de efluente bruto foi diluída na proporção de 1:4, ou seja, uma parte da amostra e quatro de água destilada e deionizada. Novas amostras contendo as duas espécies foram preparadas e analisadas, sendo os resultados mostrados na tabela 7.15.

Tabela 7.15 - Resultados das concentrações elementares (mg.L^{-1}) de Cr (III) e Cr(VI) da amostra de efluente bruto, com diluição da amostra.

Efluente Bruto (com diluição)				
Repetição	1	2	3	Média
Cromo III	$6,10 \pm 0,90$	$7,18 \pm 0,92$	$5,76 \pm 0,90$	$6,35 \pm 0,91$
Cromo VI	$34,23 \pm 0,21$	$35,51 \pm 0,22$	$39,36 \pm 0,24$	$36,37 \pm 0,22$

Como pode ser visto pelas tabelas 7.14 e 7.15, os resultados da determinação de Cr(III) e Cr(VI) com diluição foram superiores aos obtidos sem a diluição da amostra. Isto mostra que as curvas apresentadas nas figuras 7.17 e 7.19, respectivamente, não são lineares para concentrações acima de 5 mg.L^{-1} .

As figuras 7.21 e 7.22 mostram os espectros da amostra de efluente bruto irradiadas por 2000 segundos com a fonte de ^{238}Pu , para a determinação de Cr (VI) e Cr(III), respectivamente.

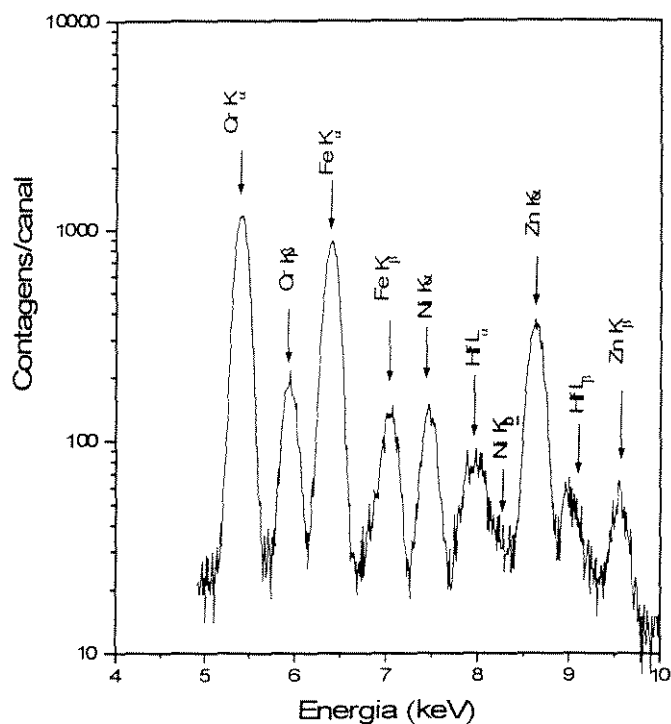


Figura 7.21 - Espectro dos raios X característicos da amostra de efluente bruto irradiada por 2000 segundos com fonte de ^{238}Pu , para a determinação de Cr(VI).

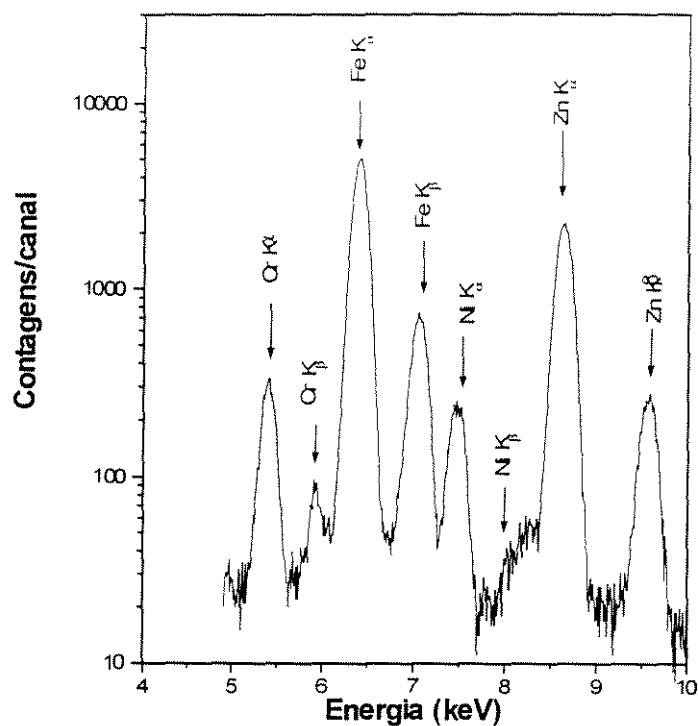


Figura 7.22. - Espectro dos raios X característicos da amostra de efluente bruto irradiada por 2000 segundos com fonte de Pu-238 para a determinação de Cr(III).

Além desta duas amostras de efluentes bruto e tratado, foi também analisada uma amostra de cromatizante usado no banho de galvanoplastia de zinco, da mesma indústria onde foram coletadas as amostras de efluentes. Os resultados obtidos são mostrados nas tabelas 7.16 e 7.17.

Tabela 7.16 - Resultados das concentrações elementares (mg.L^{-1}) de Cr (III) e Cr(VI) da amostra de cromatizante empregado no banho de zinco.

Cromatizante (banho zinco)				
Repetição	1	2	3	Média
Cromo III	$0,56 \pm 0,17$	$0,75 \pm 0,17$	$0,63 \pm 0,17$	$0,65 \pm 0,17$
Cromo VI	$3,82 \pm 0,02$	$4,02 \pm 0,02$	$4,14 \pm 0,03$	$3,99 \pm 0,02$

Tabela 7.17 - Resultados das concentrações elementares (mg.L^{-1}) de Cr (III) e Cr(VI) da amostra de cromatizante empregado no banho de níquel.

Cromatizante (banho níquel)			
Repetição	1	2	Média
Cromo III	$0,73 \pm 0,17$	$0,70 \pm 0,17$	$0,72 \pm 0,17$
Cromo VI	$18,06 \pm 0,09$	$15,46 \pm 0,09$	$16,76 \pm 0,09$

Foram também analisadas cinco (05) amostras de águas naturais da região de Piracicaba, conforme descrito no item 5.3.1, cujos resultados obtidos (média de três repetições) são mostrados na tabela abaixo.

Tabela 7.18 - Resultados das concentrações elementares (mg.L^{-1}), de Cr (III) e Cr(VI) das amostras de águas naturais da região de Piracicaba (média de três repetições).

Amostras de águas naturais		
Amostra	Cr (III)	Cr(VI)
Copersúcar	<0,10	$0,11 \pm 0,02$
ESALQ 1	<0,10	$0,12 \pm 0,02$
Artemis	<0,10	$0,11 \pm 0,02$
Piracicamirim	<0,10	$0,11 \pm 0,02$
ESALQ 2	<0,10	$0,18 \pm 0,02$

As figuras 7.23 e 7.24 mostram os espectros de pulsos dos raios X da amostra de água coletada próximo a Copersúcar, contendo Cr (VI) e Cr (III), respectivamente.

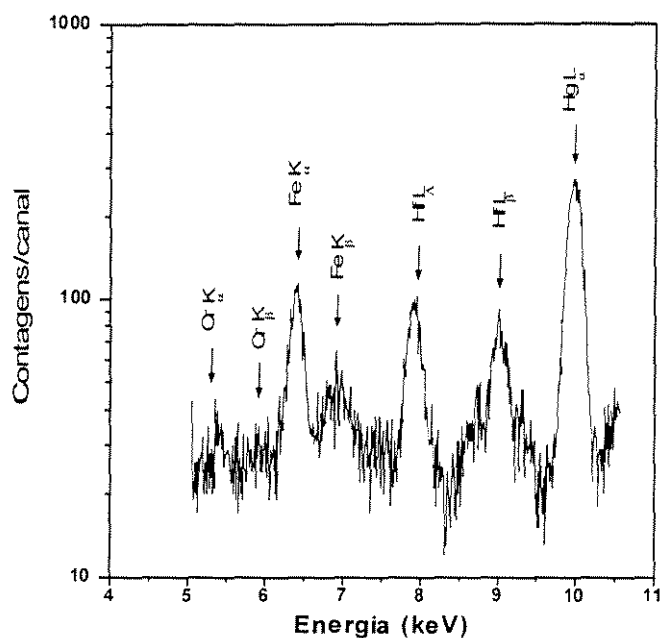


Figura 7.23. - Espectro de pulsos dos raios X característicos emitidos pela amostra de água coletada na Copersúcar irradiada por 2000 segundos com ^{238}Pu , para a determinação de Cr (VI).

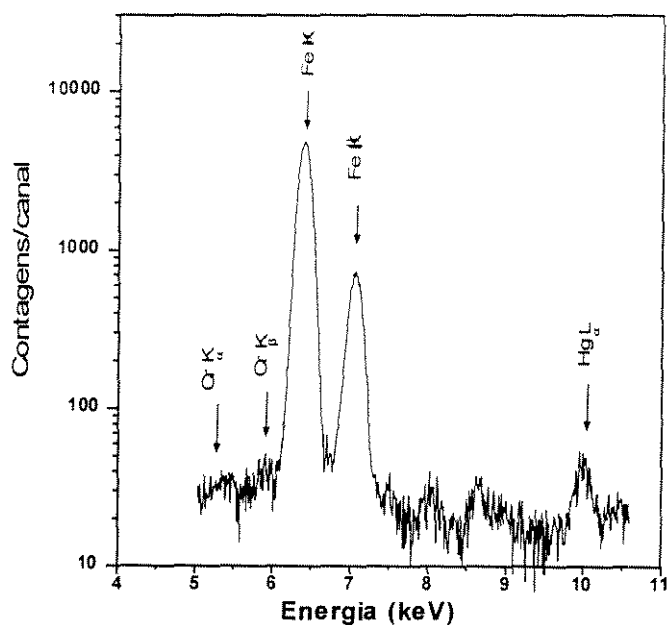


Figura 7.24. - Espectro de pulsos dos raios X característicos emitidos pela amostra de água coletada na Copersúcar irradiada por 2000 segundos com ^{238}Pu , para a determinação de Cr (III).

Quanto às amostras fornecidas pela SANASA, estas foram analisadas e, na maioria delas, as concentrações obtidas estão abaixo do limite de detecção, ou seja, abaixo de $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ para o íon Cr(III) e $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$ para o íon Cr(VI) . Em apenas uma das amostras as concentrações foram superiores ao limite de detecção, como pode ser visto na tabela 6.19. A amostra coletada no Rio Atibaia, no dia 01/06/98 apresentou concentração de $0,27 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr(III) e, no que se refere ao íon Cr(VI) , sua concentração está abaixo de $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$.

Tabela 7.19 - Resultados das concentrações elementares (mg.L^{-1}) de Cr(III) e Cr(VI) das amostras de água coletadas pela SANASA.

Amostras de água da SANASA	Cr (III)	Cr(VI)
Rio Capivari (26/05)	<0,10	<0,07
Rio Capivari (02/06)	<0,10	<0,07
Rio Atibaia (25/05)	<0,10	<0,07
Rio Atibaia (01/06)	$0,27 \pm 0,16$	<0,07
Foz do ribeirão Pinheiros (23/05)	<0,10	<0,07
Foz do ribeirão Pinheiros (01/06)	<0,10	<0,07

7.11. Excitação por Tubo de Raios X

O tempo de contagem pode ser bastante reduzido se a excitação for realizada por tubo de raios X, ao invés de fontes radioativas, pois a intensidade de emissão é bem maior do que a obtida por fontes radioativas.

Desta forma, foram estudados quatro tipos de excitação por tubos de raios X, todas elas com ânodo de Molibdênio (Mo), porém na primeira foi empregado um filtro de zircônio (Zr) operado a 20kV/10mA, e tempo de medida de 200 segundos. Com este tipo de excitação o tempo morto foi ao redor de 60%, o que acarreta em uma grande perda de resolução e, por isto, este tipo de excitação não é indicado. A figura 7.25 mostra uma amostra padrão contendo 3 mg.L^{-1} de Cr(VI) , irradiada nas condições descritas acima.

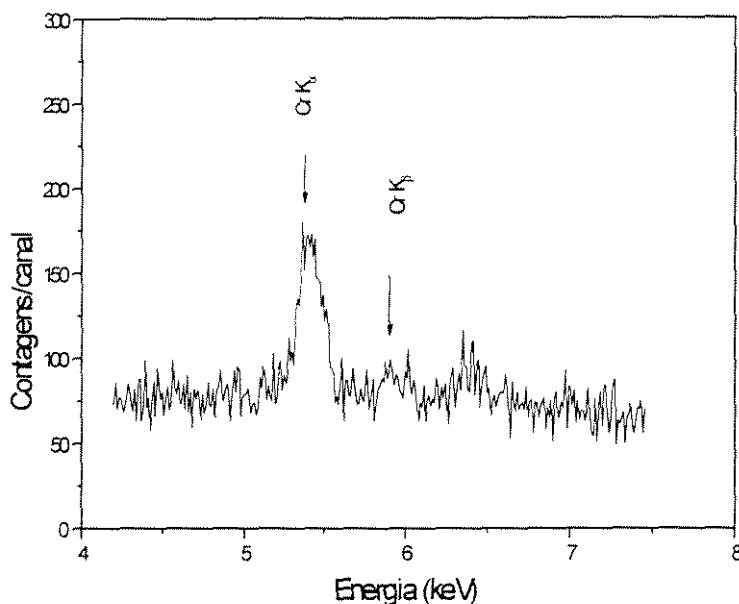


Figura 7.25 - Espectro de uma amostra padrão de 3 mg.L⁻¹ de Cr (VI) irradiada por 200 segundos, com tubo de raios X com ânodo de Mo e filtro de Zr (20kV/10mA).

Na segunda forma de excitação, empregou-se o mesmo filtro, porém este foi operado a 15kV/40mA. Com isto, o tempo morto foi reduzido para uma faixa de 15 a 20% e a resolução obtida foi a mesma que se obteve com excitação por ²³⁸Pu. As amostras foram medidas por 200 segundos e as taxas de contagem foram aproximadamente iguais às obtidas por excitação com fonte radioativa, com tempo de medida de 2000 segundos. Desta forma, com excitação por tubo de raios X de Mo, filtro de Zr, operado a 15kV/40mA, o tempo de medida pode ser reduzido a um décimo do utilizado para excitação com fonte radioativa de ²³⁸Pu, como mostra a figura 7.26.

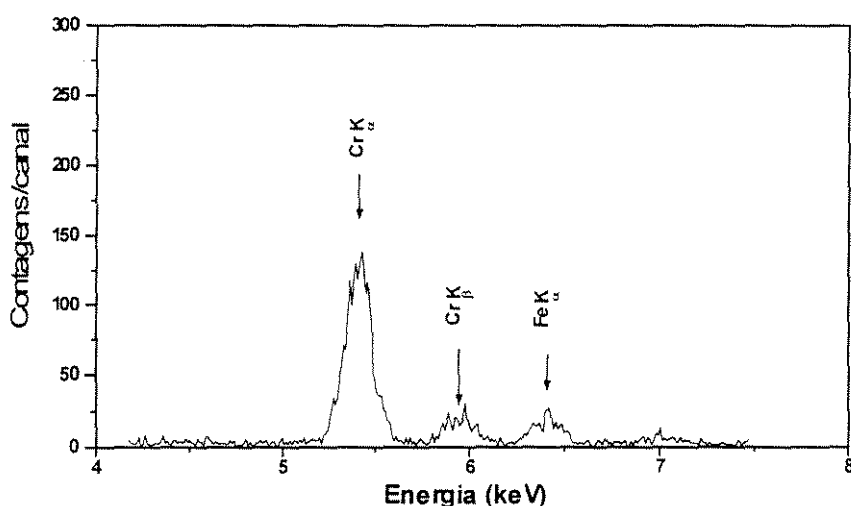


Figura 7.26 - Espectro de uma amostra padrão de 3 mg.L⁻¹ de Cr (VI) irradiada por 200 segundos, com tubo de raios X com ânodo de Mo e filtro de Zr (15kV/40mA).

Outra forma de excitação empregada foi com a utilização de filtro de Ni, operado a 10kV/30mA, e tempo de medida de 50 segundos, como mostra a figura 7.27. O tempo morto se manteve ao redor de 15 a 20% e as taxas de contagem praticamente dobraram. Portanto, com este tipo de excitação o tempo de medida é quatro vezes menor do que a excitação anterior e ainda com um aumento significativo da taxa de contagem.

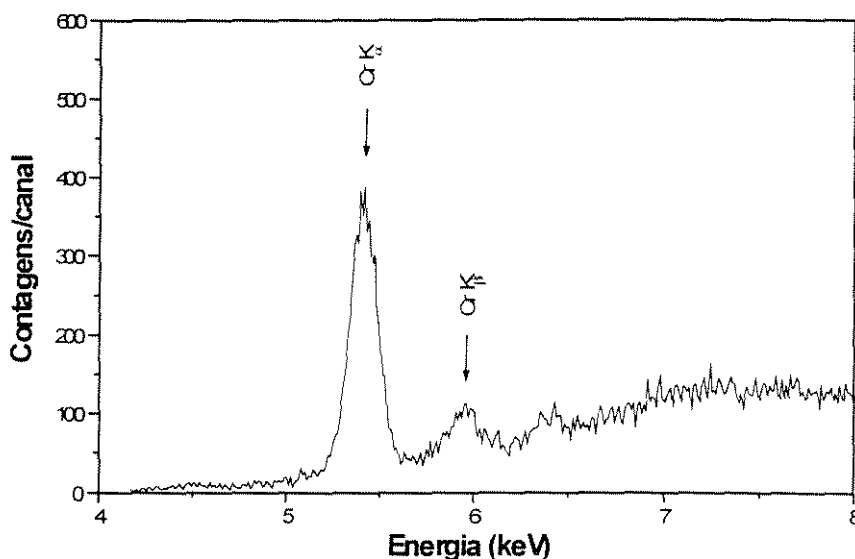


Figura 7.27 - Espectro de uma amostra padrão de 3 mg.L⁻¹ de Cr (VI) irradiada por 50 segundos, com tubo de raios X com ânodo de Mo e filtro de Ni (10kV/30mA).

Finalmente, na última forma de excitação utilizou-se um filtro de Fe, operado a 10kV/30mA, e tempo de detecção de 50 segundos. Neste caso o tempo morto permaneceu constante, as taxas de contagem também, mas com o filtro de Ni o *continuum* é mais baixo, o que implica em um melhor limite de detecção, como pode ser visto na figura 7.28.

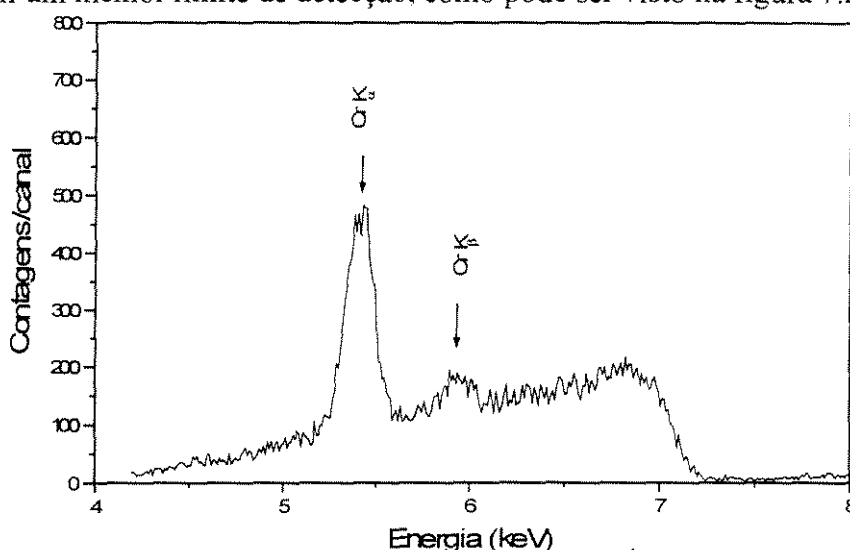


Figura 7.28 - Espectro de uma amostra padrão de 3 mg.L⁻¹ de Cr (VI) irradiada por 50 segundos, com tubo de raios X com ânodo de Mo e filtro de Fe (10kV/30mA).

Pode-se concluir então que se empregarmos excitação por tubo de raios X, com ânodo de Mo, filtro de Ni operado a 10kV/30mA, podemos reduzir o tempo de medida de 2000 para 50 segundos, obtendo-se uma taxa de contagem maior do que quando se emprega excitação por fonte de ^{238}Pu .

8. CONCLUSÕES

a) A determinação do íon Cr(III) apresentou resultados bastante satisfatórios quando este foi adsorvido em 150 mg de carvão ativado (C*) em pH igual a 7 enquanto que para o íon Cr(VI) os melhores resultados foram obtidos quando se empregou 200 mg carvão ativado carregado com zircônio (ZrC*) com o ajuste do pH para o valor 5.

b) Os limites de detecção para a determinação das diferentes espécies do elemento cromo pela técnica da fluorescência de raios X dispersiva em energia com excitação por ^{238}Pu foram iguais a $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$ para os íons Cr(III) e Cr (VI), respectivamente.

c) A análise quantitativa empregando-se a regressão linear entre a intensidade fluorescente e a concentração elementar apresentou um erro menor que 14% para o íon Cr (III) e menor que 1% para o íon Cr(VI).

d) O tempo de medida com excitação por fonte radioativa de ^{238}Pu pode ser reduzido de 2000 segundos para 50 segundos se a excitação das amostras for realizada com um tubo de raios X com ânodo de Mo e filtro de Ni, operado a 10kV/30mA.

e) A técnica da fluorescência de raios X por dispersão de energia e excitação com fonte radioativa de ^{238}Pu mostrou-se adequada para a determinação dos íons Cr(III) e Cr(VI) em amostras de águas naturais e residuárias.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. **NBR-10.007**; Fórum Nacional de Normatização. Rio de Janeiro, 1987.

AHERN, F.; ECKERT, J. M.; PAYNE, N. C. and WILLIAMS, K. L.. Speciation of chromium in sea water. **Analytica Chimica Acta**, v. 175, p. 147 - 151. 1985.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. Water Quality and Treatment. A Handbook of Community Water Supplies. **AWWA**, 4TH Edition, USA. 1990.

BERNASCONI, G. and TAJANI, A.. QXAS - Quantitative X-ray Analysis System. IAEA. Seibersdorf, 1995-1996.

BERTIN, E.P.. **Principles and practice of X-ray spectrometric analysis**. New York: Ed Plenum Press, 1975. 1079 p.

CARVALHO, B. A. **Glossário de saneamento e ecologia**. Rio de Janeiro: ABES, 1^aed. 1981.

CESPÓN-ROMERO, R. M.; YEBRA-BIURRUN, M. C. and BERMEJO-BARRERA, M. P. - Preconcentration and speciation of chromium by the determination of total chromium and chromium (III) in natural waters by flame atomic absorption spectrometry with a chelating ion-exchange flow injection system. **Analytica Chimica Acta**, v. 327, p. 37 - 45. 1996.

CETESB - **Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo, 1978.

CETESB - **Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo, 1989.

- CURRIE, L.A. - Limits for qualitative detection and quantitative determination. **Analytical Chemistry**. Washington. n. 40, v.3, p. 586-593, 1968.
- DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. Rio de Janeiro: ABES, v. I. 1993. 496p.
- HWANG, J. D. and WANG, W. J. - Determination of hexavalent chromium in environmental fly ash samples by na inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer with ammonium ion complexation. **Applied Spectroscopy**, v. 48, p. 1111 - 1117, 1994.
- HOPKE, P. K. - **Receptor modeling for air quality management**. Amsterdam: Elsevier Science Publishing Company Inc, 1991.
- IAEA.- **Radioisotopes X-Ray Fluorescence Spectrometry**. Vienna: International Atomic Energy Agency, Technical Reports Series, n. 115, 1970. 102 p.
- JOHNSON, C. A. - Rapid ion-exchange technique for the separation and preconcentration of chromium(VI) and chromium(III) in fresh waters. **Analytica Chimica Acta**. v. 238, p. 273 - 278. 1990.
- LEGISLAÇÃO FEDERAL: CONTROLE DA POLUIÇÃO AMBIENTAL. Resolução CONAMA Nº 20/86, CETESB, São Paulo, 1991
- LEITE, J. L. et al. **Problemas-Chave do meio Ambiente**. Salvador: Instituto de Geociências da UFBA: Espaço Cultural EXPOGEO, 1994. 230p.
- LEYDEN, D. T.. 5000 Spectrometer Catalogue, Spectrace Instruments Inc., Mountain View, California, C.A., USA, 1990.
- LEYDEN, D. E. and R. E. CHANNELL. Determination of microgram quantities of chromium (VI) and/or chromium (III) by X-ray fluorescence. **Analytical Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 607 -610. 1972.

- LEYDEN, D. E., GOLDBACH, K. and ELLIS, A. T.. Preconcentration and X-ray spectrometric determination of arsenic(III/V) and chromium(III/VI) in water. **Analytica Chimica Acta**, v. 171, p. 369 - 374. 1985.
- MANZOORI, J. L.; SOROURADDIN, M. H. and SHEMIRANI, F.. Chromium speciation by a surfactant-coated alumina microcolumn using electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 42, p. 1151 - 1155. 1995.
- MUGO, R. K. and ORIAN, K. J.. Seagoing method for the determination of chromium(III) and total chromium in sea water by electron-capture detection gas chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 271, p. 1 - 9, 1993.
- MULLINS, T. L.. Selective separation and determination of dissolved chromium species in natural water by atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 165, p. 97 - 103. 1984.
- NAKAYAMA, E., KUWAMOTO, T., TOKORO, H. and FUJINAGA, E.. Chemical speciation of chromium in sea water. **Analytica Chimica Acta**, v. 131, p. 247 - 254. 1981.
- NASCIMENTO F^o, V. F. e SIMABUCO, S. M.. Análise instrumental de iodo em amostras de suplemento mineral para animais por fluorescência de raios X não dispersiva com excitação radioisotópica. **Energia Nuclear e Agricultura**, Piracicaba, v. 7, p. 3 - 20, 1985/86.
- OMOTE, J., HISAYUKI, K. and KATSUHISA, T.. X-Ray fluorescence analysis utilizing the fundamental parameter method for the determination of the elemental composition in plant samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 307, p. 117-126. 1995.
- OSAKI, S.; OSAKI, T.; HIRASHIMA, N. and TAKASHIMA, Y.. The effect of organic matter and colloidal particles on the determination of chromium(VI) in natural waters. **Talanta**, v. 30, n. 7, p. 523 - 526. 1983.

- OWERST, M.J. and SHALGOSKY, H.L.. Use of X Ray Fluorescence for Chemical Analysis. Review Article. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v.7, p.593-603. 1974.
- PERÄNIEMI, S. and AHLGRÉN, M.. Separation of microgram quantities of Cr(III) and Cr(VI) in aqueous solutions and determination by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 315, p. 365-370. 1995.
- PERÄNIEMI, S., VEPSÄLÄINEN, J., MUSTALAHTI, H. and AHLGRÉN, M.. Determination of phosphorus in waste water by ED-XRF. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 344, p.118 - 122. 1992.
- POSTA, J., GÁSPÁR, A., TÓRTH, R. and OMBÓDI, L.. Cr(III) and Cr(VI) on-line preconcentration and high-performance flow flame emission spectrometric determination in water samples. **Microchemical Journal**, v. 54, p. 195 - 203. 1996.
- PRADZYNSKI, A. H., HENRY, R.E. and STEWAR, J.S.. Determination of ppb concentrations of transition metals radioisotope excited energy-dispersive X-ray spectrometry. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, Amsterdam. v. 32, p. 219 - 228. 1976.
- ROCHA, J. C. - **Determinação sequencial de Cr(III) e de Cr(VI), por injeção em fluxo contínuo**. Tese de Mestrado. UNICAMP, Campinas. 1983. 91p.
- SIMABUCO, S. M. - **Emprego da fluorescência de raios-X por dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo**. Tese de Doutorado. IPEN/USP, São Paulo. 1993. 133 p.
- SIMABUCO, S. M. e NASCIMENTO F^o, V.F.. Análise quantitativa por fluorescência de raios X por dispersão de energia em amostras de água e efluentes industriais. In: V Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 1993. v. III., p. 841 - 845.
- SIMABUCO, S. M., and NASCIMENTO F^o, V.F.. Quantitative analysis by energy dispersive X-ray fluorescence analysis by transmission method applied to geological samples. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 51, n. 2, p. 197 - 206. 1994.

- SIMABUCO, S. M. and NASCIMENTO F^O, V.F.. Study on vinasse dynamics in soil using energy dispersive X-ray fluorescence with radioisotopic excitation. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 51, n. 2, p. 207 - 215. 1994.
- SKOOG, D. A . and LEARY, J.J..**Principles of Instrumental Analysis**. 4th edition, Saunders College Publishing, Philadelphia. 1994.
- SULE, P. A. and INGLE JR., J. D.. Determination of the speciation of chromium with an automated two-column ion-exchange system. **Analytica Chimica Acta**, v. 326, p. 85 - 93. 1996.
- van GRIEKEN, R.. Preconcentration methods for the analysis of water by X-ray spectrometric techniques. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 143, p. 3-34. 1982.
- van der SLOOT, H. A.. The determination of chromium in water samples by neutron activation analysis after preconcentration on activated carbon. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, v. 37, p. 727 - 739. 1977.
- von SPERLING, M.. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: Princípios do Tratamento Biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: Depto. Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG. 2^a edição, v. 1. 1996. 243 p.