

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE – UNICENTRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA**

**DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM SOLO E
LIXIVIADOS EM ÁGUA PROVENIENTES DA DISPOSIÇÃO
INADEQUADA DE PILHAS E COMPONENTES ELETRÔNICOS.**

Dissertação de mestrado

FELIPE RODRIGUES DOS SANTOS

Guarapuava

2016

FELIPE RODRIGUES DOS SANTOS

**DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM SOLO E
LIXIVIADOS EM ÁGUA PROVENIENTES DA DISPOSIÇÃO
INADEQUADA DE PILHAS E COMPONENTES ELETRÔNICOS.**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Química Analítica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades

GUARAPUAVA

2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades, sem o qual não seria possível a realização desse trabalho. Obrigado pelo incentivo, oportunidade, amizade e pelos preciosos conhecimentos compartilhados durante esses 7 anos, desde a graduação, que com certeza me fizeram crescer muito como estudante, professor e pesquisador e sem dúvida nenhuma é um exemplo de pessoa e profissional em quem eu me espelho muito.

Ao Dr. Eduardo de Almeida, técnico do Laboratório de Instrumentação Nuclear/CENA, pela ajuda nas medidas das amostras no LNLS e no LIN/CENA, pela contribuição em algumas análises, sanando muitas dúvidas, e por toda colaboração desde o início desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Pedro Daniel da Cunha Kemerich pela realização do experimento e disponibilização das amostras.

Aos Profs. Dr^a. Sueli Percio Quinaia e Dr. Rodrigo Oliveira Bastos pelas importantes contribuições no exame de qualificação.

Aos colegas de laboratório Natara e Leonardo pela ajuda nas preparações das amostras.

Ao colega da pós-graduação Fransley pela troca de experiências e pela grande contribuição para a realização das análises físico-químicas.

Ao laboratório de análises agrônômicas TECSOLO pela realização das análises físico-químicas.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela oportunidade de realizar as medidas por SR-TXRF utilizando suas instalações de alta tecnologia e assim obtermos os melhores resultados possíveis para este trabalho, e ao coordenador da linha de Fluorescência de Raios X, Dr. Carlos Alberto Pérez pela disponibilidade e apoio durante todas as medidas.

À Fundação Araucária e à CAPES pela concessão da bolsa de mestrado durante um ano.

À toda a comunidade da BSGI de Guarapuava pelo incentivo, paz e alegria transmitidas em todas as reuniões.

À todos os meus amigos, em especial Halisson e William, pelo companheirismo, apoio e amizade gerando bons momentos de descontração.

A minha namorada Andressa, que tem sido uma grande companheira em todos os momentos e vem acompanhando toda a luta de mais esta etapa da minha vida. Muito obrigado pelo incentivo, amor, atenção e compreensão.

E por fim aos meus pais, Valdemir (*in memoriam*) e Cleuse, que são os principais responsáveis por todas as conquistas da minha vida, sendo grandes incentivadores e dando muita força para que nunca desistisse dos meus objetivos. Orgulho-me muito de vocês e serei eternamente grato a tudo o que foi feito por mim.

RESUMO

Nas últimas décadas houve um grande aumento no uso de dispositivos eletrônicos e consequentemente na produção de pilhas e baterias, geralmente utilizadas como fontes de energia destes dispositivos. Quando estes produtos não possuem mais utilidade, por carência de alternativas ou de informações, são despejados no lixo junto a resíduos sólidos comuns. Com o descarte indevido de pilhas e componentes eletrônicos, os metais pesados presentes podem ser lixiviados infiltrando-se e contaminando o solo, lençóis freáticos e águas superficiais. Diante desses fatos, o presente estudo tem um viés analítico e outro ambiental. Foram preparadas colunas de solo contendo pilhas e componentes eletrônicos, simulado chuva sobre estas colunas e coletada a água percolada e o solo após a simulação. Do ponto de vista analítico, utilizou-se duas variantes da XRF para quantificar os metais presentes no percolado e no solo que foi mantido em contato com as pilhas e componentes eletrônicos. Para tal, foram validados os métodos de SR-TXRF para análise de água e de EDXRF para análise do solo. No viés ambiental buscou-se interpretar os resultados do método analítico para a dinâmica dos elementos no solo e na água e seu possível impacto na contaminação ambiental. Os limites de detecção para a técnica de SR-TXRF variaram de $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$ a $4,32 \mu\text{g L}^{-1}$. Estes valores estão de acordo com dos limites mínimos aceitáveis para aplicação da resolução CONAMA 369/2008. Os resultados indicam que ocorreu uma maior lixiviação de K, Mn, Zn e Pb nas colunas contaminadas com pilhas. Para a técnica de EDXRF os limites de detecção variaram de 5390 a 16 mg kg^{-1} . Os resultados das análises por EDXRF mostram que as concentrações de K, Mn e Zn no solo das amostras contaminadas por pilhas apresentaram concentrações superiores ao branco, principalmente nas camadas superficiais. No solo das amostras contaminadas com placas e componentes eletrônicos observou-se que as concentrações de Ti, Mn e Pb foram superiores ao branco e as concentrações de Cu e Zn foram inferiores ao branco. A variação da concentração dos metais no solo foi mais evidente nas camadas superficiais, a partir da profundidade de 10 cm a diferença em relação ao branco foi mínima. Portanto as metodologias de SR-TXRF e EDXRF mostram-se eficientes para avaliação de metais na água e no solo, respectivamente.

Palavras-chave: Resíduos eletrônicos; Pilhas, Raio X, Radiação síncrotron.

ABSTRACT

In recent decades there has been a large increase in the use of electronic devices, consequently, in the batteries production, generally used as energy sources in electronic devices. When these products have no more use, for lack of alternative or information, they are dumped along with solid waste common. With improper disposal of these materials, the heavy metals can be leached infiltrating and contaminating the soil, groundwater and surface water. Given these facts, the present study has an analytical purpose and environmental one. Soil columns were prepared containing batteries and electronic components, rain was simulated in these columns and the percolated water and the soil were collected. For the analytical purpose we used two variants of XRF to quantify the metals present in the leachate and soil. To such, was validated it the SR-TXRF method for water analysis and the EDXRF method for soil analysis. In the environmental purpose was interpreted the results of analytical methods for the dynamic elements in soil and water and its possible impact on environmental contamination. The detection limits for water samples ranges, from $0.22 \mu\text{g L}^{-1}$ to $4.32 \mu\text{g L}^{-1}$. These values are in agreement with the minimum acceptable limits for the application of CONAMA 369/2008 Resolution. The results indicate that occurred higher leaching of K, Mn, Zn and Pb in the columns with improper disposal of batteries. The detection limits for EDXRF ranged from 5390 to 16 mg kg^{-1} . The results of the analysis by EDXRF show that K, Mn and Zn concentration in the samples contaminated by batteries presented values above the blank, mainly in the surface layer of the soil. In the soil samples contaminated with electronic components Ti, Mn and Pb concentrations were over the blank sample while Cu and Zn were below the blank. The concentration variation for metal in soil was evident just in surface soil, up to 10 cm. From 10 to 40 cm the difference from blank soil was minimal. SR-TXRF and EDXRF were efficient methodologies for evaluation of metals in water and soil, respectively.

Keywords: Electronic waste; Batteries; X-Ray; Synchrotron radiation.

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Descrição em inglês	Descrição em português
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy	Espectrometria de Absorção Atômica
ABINEE	-	Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica
ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	-	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza e Resíduos Especiais
APHA	American Public Health Association	Associação Americana de Saúde Pública
BG	Background	Fundo
CETESB	-	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	-	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPU	Central Processing Unit	Unidade Central de Processamento

Abreviatura	Descrição em inglês	Descrição em português
CTC	-	Capacidade de Toca de Cátions
DAF	Dilution Attenuation Factor	Fator de Diluição/Atenuação
EDXRF	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence	Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia
EMBRAPA	-	Empresa Brasileira de Pesquisas Agronômicas
EPA	Environmental Protection Agency	Agência de Proteção Ambiental
ETAAS	Electrothermal Atomic Absorption Spectroscopy	Espectrometria de Absorção Atômica Eletrotérmica
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectroscopy	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama
FIEMG	-	Federação da Indústria do Estado de Minas Gerais
IAEA	International Atomic Energy Agency	Agência Internacional de Energia Atômica
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy	Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma

Abreviatura	Descrição em inglês	Descrição em português
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry	Espectrometria de Emissão Óptica por indução de Plasma
INAA	Instrumental Neutron Activation Analysis	Análise por Ativação Neutrônica
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LD	-	Limite de Detecção
LDA	-	Limite de Detecção Ajustado
LDE	-	Limite de Detecção Experimental
LNLS	-	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LQ	-	Limite de Quantificação
LQP	-	Limite de Quantificação Praticável
MEV	-	Microscópio Eletrônico de Varredura
MPV	-	Média Ponderada por Volume
NIST	National Institute of Standards and Technology	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia

Abreviatura	Descrição em inglês	Descrição em português
ONU	United Nations	Organização das Nações Unidas
PF	Fundamental Parameters	Parâmetros Fundamentais
PIXE	Proton Induced X-Ray Emission	Emissão de Raios X Induzida por Prótons
AS	-	Sensibilidade Relativa Ajustada Experimentalmente
SDD	Silicon Drift Detector	Detector de Silício Drift
SE	-	Sensibilidade Relativa Experimental
SiBCS	-	Sistema Brasileiro de Ciência dos Solos
SEM	Standard Reference Material	Materias de Referência Certificado
SR-TXRF	Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron
SS1	Standard Solution 1	Solução Padrão 1
SS2	Standard Solution 2	Solução Padrão 2
TXRF	Total Reflection X-Ray Fluorescence	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total

Abreviatura	Descrição em inglês	Descrição em português
VMP	-	Valor Máximo Permitido
WD-XRF	Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence	Fluorescência de Raios X por Dispersão em Comprimento de Onda
XRF	X-Ray Fluorescence	Fluorescência de Raios X
μ-XRF	X-Ray Microfluorescence	Microfluorescência de Raios X

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Espectro contínuo de raios X para alvo de tungstênio.....	22
Figura 4.2 - Espectro discreto de raios X para alvo de tungstênio.....	23
Figura 4.3 - Esquema do efeito fotoelétrico.....	25
Figura 4.4 - Diagrama de transição de raios X e suas respectivas denominações.....	26
Figura 4.5 - Representação do efeito Auger.....	26
Figura 4.6 - Rendimento da fluorescência das camadas K e L em função do número atômico.....	27
Figura 4.7 - Esquema de funcionamento da EDXRF.....	28
Figura 4.8 - Espectro de um padrão multielementar.....	29
Figura 4.9 - Representação esquemática da geometria de excitação-detecção da EDXRF e TXRF, com linhas contínuas representando os raios X incidentes e espalhados, e os tracejados os raios X característicos.....	33
Figura 4.10 - Limites de detecção de diferentes técnicas analíticas.....	36
Figura 5.1 - Pesagem das pilhas do tipo Zn-C e alcalinas.....	40
Figura 5.2 - Esquema da coluna de cano PVC.....	41
Figura 5.3 - Fotografia da colagem do sombrite no cap inferior.....	41
Figura 5.4 - Pilhas Zn-C e alcalinas trituradas e depositadas sobre o solo nas colunas.....	42
Figura 5.5 - Fotografia de placas de computadores.....	43
Figura 5.6 - Fotografia de componentes eletrônicos.....	43
Figura 5.7 - Fotografia de placas quebradas.....	43
Figura 5.9 - Caixas d'água sobre o suporte e com placas e componentes eletrônicos depositados.....	44
Figura 5.10 - Diagrama do sistema SRTXRF.....	49

Figura 5.11 - Anel de armazenamento de elétrons e estação de fluorescência de raios-X.....	49
Figura 5.12 - Vista parcial da estação de fluorescência de raios X do LNLS.....	50
Figura 5.13 - Detalhe do sistema de posicionamento da amostra.....	50
Figura 5.14 - Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX-720).....	51
Figura 6.1 - Ajuste do espectro de uma amostra do conjunto de solução padrão SS1 medido no LNLS e ajustado no software WinQXAS.....	54
Figura 6.2 - Ajuste da curva da sensibilidade relativa S_R para a série K (a) e L (b).....	54
Figura 6.3 - Ajuste da curva dos limites de detecção para a série K.....	56
Figura 6.4 - Gráfico com a concentração do K, Ca e Ti nas soluções de água coletadas trimestralmente e por profundidade das amostras de solo das colunas contendo pilhas do tipo alcalina e Zn-C.....	68
Figura 6.5 - Gráfico com a concentração do Cr, Fe e Mn nas soluções de água coletadas trimestralmente e por profundidade das amostras de solo das colunas contendo pilhas do tipo alcalina e Zn-C.....	69
Figura 6.6 - Gráfico com a concentração do Cu, Zn e Pb nas soluções de água coletadas trimestralmente e por profundidade das amostras de solo das colunas contendo pilhas do tipo alcalina e Zn-C.....	71
Figura 6.7 - Gráfico com a concentração do Al, Si e Zr por profundidade das amostras de solo das colunas contendo pilhas do tipo alcalina e Zn-C.....	72
Figura 6.8 - Gráfico com a concentração do K, Ca e Ti nas soluções de água coletadas trimestralmente e por profundidade das amostras de solo das caixas contendo placas e componentes eletrônicos.....	75
Figura 6.9 - Gráfico com a concentração do Cr, Mn e Fe nas soluções de água coletadas trimestralmente e por profundidade das amostras de solo das caixas contendo placas e componentes eletrônicos.....	76
Figura 6.10 - Gráfico com a concentração do Cu, Zn e Pb nas soluções de água coletadas trimestralmente e por profundidade das amostras de solo das caixas contendo placas e componentes eletrônicos.....	78

Figura 6.11 - Gráfico com a concentração do Al, Si e Zr por profundidade das amostras de solo das caixas contendo placas e componentes eletrônicos.....79

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição média de metais, em porcentagem (m/m), presentes em pilhas alcalinas e Zn-C.....	8
Tabela 3.2 - Comparação da caracterização das placas de circuito impresso.....	9
Tabela 3.3 - Lista de valores orientadores para o solo e para águas subterrâneas segundo a resolução CONAMA 420/2009 (valores referentes aos metais).....	15
Tabela 3.4 - Lista de valores orientadores segundo a resolução CONAMA 396/2008, em $\mu g L^{-1}$, com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas, seus respectivos Valores Máximos Permitidos (VMP) para cada um dos usos considerados como preponderantes e os limites de quantificação praticáveis (LQP), considerados como aceitáveis para aplicação desta Resolução (valores referentes aos metais).....	16
Tabela 4.1 - Limites de detecção da FAAS e TXRF.....	37
Tabela 5.1 - Descrição das colunas contendo pilhas do tipo alcalina e Zn-C em diferentes proporções.....	41
Tabela 5.2 - Descrição das caixas contendo placas e componentes eletrônicos em diferentes proporções.....	42
Tabela 5.3 - Concentração dos elementos presentes no conjunto de solução padrão SS1, em $mg L^{-1}$, utilizados para construção da curva de calibração da série K e validação da série L.....	46
Tabela 5.4 - Concentração dos elementos presentes no conjunto de solução padrão SS2, em $mg L^{-1}$, utilizados para construção da curva de calibração da série L e validação da série K.....	47
Tabela 6.1 - Parâmetros físico-químicos do solo utilizado no experimento.....	52
Tabela 6.2 - Sensibilidade relativa experimental (<i>SE</i>) e sensibilidade relativa ajustada experimentalmente (<i>SA</i>).....	55

Tabela 6.3 - Limites de detecção experimental (LDE), limites de detecção ajustado (LDA), limites de quantificação (LQ), para as séries K e L e limites de quantificação praticáveis (LQP) para aplicar a resolução CONAMA 396/2008. Todos os valores estão expressos em $\mu g L^{-1}$	57
Tabela 6.4 - Concentração padrão e medida, da série K, das soluções padrões SS2 com o desvio relativo e valor do t calculado em um intervalo de confiança de 95%.....	58
Tabela 6.5 - Concentração padrão e medida, da série L, das soluções padrões SS1 com o desvio relativo e valor do t calculado em um intervalo de confiança de 95%.....	59
Tabela 6.6 - Regressão linear das curvas de calibração elementar.....	60
Tabela 6.7 - Limites de detecção (LD), Limites de quantificação (LQ) e valores máximos permitidos (VMP) para prevenção em solo segundo a resolução CONAMA 420/2009.....	61
Tabela 6.8 - Comparação dos valores medidos e certificados, em $mg kg^{-1}$, a menos que indicado em %, com os respectivos desvios relativos da amostra de referência NIST 2711.....	62
Tabela 6.9 - Comparação dos valores medidos e certificados, em $mg kg^{-1}$, a menos que indicado em %, com os respectivos desvios relativos da amostra de referência NIST 2586.....	62
Tabela 6.10 - Comparação dos valores medidos e certificados, em $mg kg^{-1}$, a menos que indicado em %, com os respectivos desvios relativos da amostra de referência IAEA SOIL 7.....	63
Tabela 6.11 - Concentração, em $mg \cdot L^{-1}$, dos metais no lixiviado coletado trimestralmente das colunas contendo pilhas do tipo Zn-C (CP1 a CP3) e alcalina (CP4 a CP6) e valores máximos permitidos (VMP) para intervenção em água subterrânea para consumo humano, segundo a resolução CONAMA 396/2008, multiplicados pelo fator 10 (DAF).....	65
Tabela 6.12 - Concentração do Al, Si, K, Ca, Ti e Cr, em $mg \cdot kg^{-1}$, a menos que indicada em %, presentes nas amostras de solo coletadas de 10 em 10 cm das colunas contendo solo e pilhas.....	66

- Tabela 6.13** - Concentração do Mn, Fe, Cu, Zn, Zr e Pb, em $mg \cdot kg^{-1}$, a menos que indicada em %, presentes nas amostras de solo coletadas de 10 em 10 cm das colunas contendo solo e pilhas.....67
- Tabela 6.14** - Concentração, em $mg \cdot L^{-1}$, dos metais no lixiviado coletado trimestralmente das caixas contendo placas e componentes eletrônicos e valores máximos permitidos (VMP) para intervenção em água subterrânea para consumo humano, segundo a resolução CONAMA 396/2008, multiplicados pelo fator 10 (DAF).....73
- Tabela 6.15** - Concentração, em $mg \cdot kg^{-1}$, a menos que indicada em %, presentes nas amostras de solo coletadas de 7 em 7 cm das caixas contendo placas e componentes eletrônicos e valores máximos permitidos (VMP) para prevenção em solo segundo a resolução CONAMA 420/2009.....74
- Tabela 6.16** - Síntese dos resultados das análises do percolado e do solo das amostras contaminadas com pilhas.....81
- Tabela 6.17** - Síntese dos resultados das análises do percolado e do solo das amostras contaminadas com placas e componentes eletrônicos.....82

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo geral	4
2.2 Objetivos específicos.....	4
3. REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 Pilhas	5
3.2 Placas de circuito impresso e componentes eletrônicos	8
3.3 Água da chuva e lixiviação.....	9
3.4 Solo.....	11
3.5 Regulamentação ambiental e valores orientadores.....	13
3.6 Resíduos eletrônicos e as questões ambientais.....	17
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
4.1 Espectroscopia por fluorescência de raios X - Breve histórico	21
4.2 Fluorescência de raios X.....	24
4.3 Fluorescência de raios X por dispersão de energia.....	27
4.4 Fluorescência de raios X por reflexão total	32
4.5 Análise quantitativa por TXRF	37
4.6 Limites de detecção e quantificação	38
5. METODOLOGIA	40
5.1 Montagem do experimento	40
5.2 Simulação de chuva ácida.....	44
5.3 Abertura das colunas e caixas.....	45
5.4 Preparação das amostras de água para análise por SRTXRF	45
5.5 Preparação das amostras de solo para análise por EDXRF	47
5.6 Instrumentação.....	48
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52

6.1	Caracterização do solo.....	52
6.2	Análise por SR-TXRF	53
6.2.1	Curva de calibração para o sistema de SR-TXRF	53
6.2.2	Limites de detecção e quantificação para as amostras de água	56
6.2.3	Validação da curva de calibração do sistema de medidas por SR-TXRF	58
6.3	Análise por EDXRF	60
6.3.1	Curva de calibração para EDXRF	60
6.3.2	Limites de detecção e quantificação para as amostras de solo	61
6.3.3	Validação da curva de calibração do sistema de medidas de EDXRF	62
6.4	Análise dos resultados	64
6.4.1	Análise das colunas contendo pilhas do tipo alcalina e Zn-C	65
6.4.2	Análise das caixas contendo placas e componentes eletrônicos.....	73
6.4.4	Considerações finais	81
7.	CONCLUSÕES.....	85
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1. INTRODUÇÃO

Estamos na era da tecnologia, onde ano a ano surgem equipamentos eletrônicos cada vez mais modernos e inovadores. Hoje em dia são comercializadas as smart-tvs, com acesso à internet e imagem em alta definição, os celulares oferecem várias ferramentas e os computadores são cada vez mais leves com uma grande capacidade de armazenamento e alta velocidade de processamento de dados. Todos estes equipamentos necessitam em si ou em seus acessórios de fontes de energia que geralmente são pilhas e baterias.

Há mais de uma década o uso de dispositivos eletrônicos vem crescendo, havendo uma aceleração na produção destes equipamentos. Há quinze anos ter um computador em casa era privilégio de poucos, hoje em dia é algo comum. Muitas vezes as pessoas têm um computador para uso domiciliar e outro para uso profissional.

Esse rápido desenvolvimento tecnológico tem gerado a necessidade de a indústria eletrônica produzir equipamentos com um ciclo de vida curto, onde a inovação tecnológica torna o novo já ultrapassado (GAIDAJIS; ANGELAKOGLU; AKTSOGLU, 2010). Como exemplo disso, a vida útil de unidades centrais de processamento em computadores, caiu de 4-6 anos em 1997 para dois anos em 2005 (BABU; PARANDE; BASHA, 2007). Em paralelo a todo esse desenvolvimento vem crescendo a demanda de pilhas e baterias.

Consequência disso é o montante de pilhas e baterias descartadas e sucata composta por componentes eletrônicos e carcaças destes equipamentos que, na sua maioria, são dispostos inadequadamente no meio ambiente.

Dados da Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE) mostram que, no Brasil, são comercializadas anualmente 1,2 bilhões de pilhas e baterias de uso doméstico, além disso, existem as pilhas e baterias que chegam ao país de forma irregular, cuja participação no mercado é impossível ser prevista (ABINEE, 2012). Em 2003 a Europa colocou aproximadamente 164 mil toneladas de pilhas de uso doméstico no mercado, das quais 30,5% são do tipo Zn-C e 60,3% do tipo alcalina (SAYILGAN et. al., 2009). Estima-se que nos EUA quase 3 bilhões de pilhas de uso doméstico sejam vendidas anualmente (BERNARDES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004).

Outro levantamento da ABINEE revela que, de 2003 a 2010, a produção de computadores no Brasil aumentou 337%, passando de 3,2 milhões para 14 milhões de

unidades anuais, e a previsão é que esse volume siga em alta devido a necessidade da população ter acesso à tecnologia e às ferramentas digitais (ABINEE, 2012).

Diante deste cenário, a produção de lixo eletrônico cresce cerca de três vezes mais do que a produção de lixo convencional (HUANG; GUO; XUO, 2009). A Organização das Nações Unidas (ONU) estimava que a produção de lixo eletroeletrônico atingiria 150 milhões de toneladas em 2010 (WAGNER, 2009).

Estes resíduos são oriundos principalmente de países desenvolvidos, só a União Europeia gera anualmente de 8,3 a 9,1 milhões de toneladas (ROBINSON, 2009), os EUA geram cerca de 3 milhões de toneladas, sendo o país com maior produção de lixo eletrônico do mundo. Em 2007, 410 mil toneladas foram recicladas (13,6%) e o restante foi inadequadamente descartado, indo para aterros ou incineradoras (SILVEIRA; CHANG, 2010). A China é o segundo maior produtor de sucata eletroeletrônica do mundo, a geração de resíduos é de aproximadamente 2,3 milhões de toneladas por ano (ROBINSON, 2009). O acúmulo de lixo eletrônico na China torna-se ainda maior devido a importação desse tipo de sucata (LIU; TANAKA; MATSUI, 2006).

Considerando apenas a sucata oriunda de computadores, os EUA têm uma produção de 474 mil toneladas e a China em torno de 300 mil toneladas (ONGONDO; WILLIAMS; CHERRETT, 2011). Na América Latina, o Brasil ocupa a primeira posição como produtor de lixo de informática, sendo que, em 2005, 97 mil toneladas de computadores tornaram-se obsoletos (GARBASE; OLIVEIRA, 2012).

Atualmente, são estimados no México, Argentina e Chile, uma geração de resíduos de computadores de 0,44, 0,49 e 0,42 kg per capita por ano. No Brasil este valor está em torno de 0,56 kg per capita por ano (ARAUJO et. al., 2012).

Esta grande produção e descarte de resíduos eletrônicos tornam-se preocupantes pelo fato deles contribuírem com 70% dos metais pesados e 40% do total de Pb nos aterros sanitários (LI et. al., 2009). Os constituintes de um resíduo são liberados para o meio ambiente e, durante o contato com um líquido, são lixiviados no perfil de solo, podendo ficar retidos ou contaminar o lençol freático (MARTINELLI et. al., 2014).

Frente a esta situação, informações precisas sobre todos os tipos de resíduos, incluindo pilhas, baterias e componentes eletrônicos são importantes para avaliar os impactos ambientais causados pelo descarte desses materiais e orientar práticas de gestão desse tipo de resíduo. Assim, o uso de métodos analíticos é essencial para quantificar os metais presentes no meio ambiente onde esses materiais são descartados. Além disso, procuram-se novos métodos analíticos que permitam a obtenção de limites de detecção mais baixos.

As técnicas analíticas mais comuns para determinação de metais no meio ambiente, especificamente no solo e na água são: Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS - Atomic Absorption Spectroscopy) (VANDECASTEELE & BLOCK, 1997), Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma (ICP-MS - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) (MONTASER, 1998), Análise por Ativação Neutrônica (INAA - Instrumental Neutron Activation Analysis) (ALFASSI, 1990) e Fluorescência de Raios X (XRF - X-Ray Fluorescence) (MELQUIADES & APPOLONI, 2004).

A XRF possui diversas variantes, dentre elas a Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF - Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) e a Fluorescência de Raios X Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF - Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence), esta última, permite a determinação multielementar de metais com baixos limites de detecção comparados com as outras variantes de XRF e da mesma ordem de grandeza das demais técnicas analíticas (KLOCKENKAMPER, 1997).

Diante desses fatos, o presente trabalho tem um propósito analítico e outro ambiental. Para tanto, foram preparadas colunas de solo contendo pilhas e componentes eletrônicos, simulado chuva sobre estas colunas e coletada a água percolada e o solo após a simulação. Do ponto de vista analítico procurou-se utilizar duas variantes da XRF para quantificar os metais presentes no percolado e no solo que foi mantido em contato com as pilhas e componentes eletrônicos. Para tal, validou-se o método de SR-TXRF para análise de água e de EDXRF para análise do solo. No viés ambiental buscou-se interpretar os resultados do método analítico com vistas à dinâmica dos elementos no solo e na água e seu possível impacto na contaminação ambiental.

O texto desta dissertação está dividido em um capítulo de objetivos, seguido da revisão da literatura onde aborda-se: a composição de pilhas, placas e componentes eletrônicos, composição da água da chuva e lixiviação de metais, formação dos solos e fatores que afetam a dinâmica dos metais em solo, regulamentação ambiental e questões ambientais envolvendo o descarte de resíduos eletrônicos. No capítulo 4, apresenta-se os principais conceitos necessários para entendimento das técnicas analíticas envolvidas. No capítulo 5, é exposto a montagem do experimento de simulação de chuva em pilhas, placas e componentes eletrônicos depositados sob o solo, a coleta das amostras e instrumentação necessária para analisá-las. Por fim, são apresentados os resultados e conclusões.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Quantificar os elementos químicos na água e no solo, oriundos das pilhas e componentes eletrônicos utilizando Fluorescência de Raios X.

2.2 Objetivos específicos

- Validar a metodologia de Fluorescência de raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) para análise da água.
- Validar a metodologia de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) para análise do solo.
- Estudar o comportamento dos metais nas diferentes profundidades do solo e avaliar seu impacto no meio ambiente.
- Confrontar os resultados quantitativos com os valores máximos permitidos na legislação vigente.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Pilhas

Por volta de 1800 o físico italiano Alessandro Volta realizou uma série de experimentos que levaram a invenção de um dispositivo capaz de transformar energia química em energia elétrica. Este dispositivo foi chamado de pilha por se tratar do empilhamento de discos de Ag e Zn sobrepostos alternadamente, onde os pares de discos metálicos estavam separados por um papelão levemente molhado por uma solução salina. Tal invenção foi de fundamental importância para a evolução da eletroquímica e para o avanço da tecnologia (TRASATTI, 1999).

A pilha é um dispositivo no qual uma reação de óxido-redução provoca corrente elétrica, convertendo a energia química contida em seu material ativo em energia elétrica, proporcionando uma ótima fonte de energia portátil, com ampla utilização em vários produtos eletrônicos. A unidade básica eletroquímica é chamada de célula, que consiste de um anodo (eletrodo negativo), um catodo (eletrodo positivo) e um eletrólito (solução líquida na qual os íons se movem). A reação de oxido-redução durante o processo de descarga envolve a transferência de elétrons do anodo que é oxidado para o catodo que é reduzido (ALMEIDA et. al., 2006).

Desde sua criação, a pilha vem sofrendo várias mudanças e evoluções ao longo dos anos, seja por motivos históricos ou pelo uso consagrado em diversas aplicações no cotidiano (SILVA; CÂMARA; AFONSO, 2011).

Em 1866, George Leclanché (1839-1882) desenvolveu uma pilha que possuía uma placa de Zn (anodo), um bastão de grafite inserido em um tubo poroso contendo carbono em pó, dióxido de manganês (MnO_2) como agente despolarizante (catodo) e uma solução de cloreto de amônio (NH_4Cl) como eletrólito (SILVA; CÂMARA; AFONSO, 2011). Em 1886, Carl Gassner (1855-1942) aprimorou a pilha de Leclanché substituindo a solução de NH_4Cl por uma pasta eletrolítica e empregando Zn ao mesmo tempo como envoltório e anodo; surgiu, desta forma a primeira pilha “seca” de uso único (pilha primária). A partir disso a pilha teve um grande avanço na sua aplicabilidade e se popularizou (SILVA; CÂMARA; AFONSO, 2011).

As versões atuais a pilha de Leclanché ou Zn-C contêm: um catodo constituído por um bastão de grafite inserido em uma mistura de MnO_2 e carbono em pó; eletrólito sendo uma pasta úmida (onde o catodo está imerso) de NH_4Cl e/ou $ZnCl_2$ contendo um pouco de MnO_2 , que atua como agente despolarizante; e um anodo de Zn, onde o catodo e o eletrólito estão contidos; um separador poroso de plástico ou papelão, inserido entre o anodo e catodo, evita o contato elétrico entre eles e tudo isso está envolvido por um recipiente de aço inoxidável (BERNARDES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004). Cd, Pb e Hg eram adicionados ao anodo para aumentar a resistência a corrosão, algumas outras impurezas como Ni, Co, Fe e Cu também podiam estar presentes no anodo (ALMEIDA et. al., 2006). Hoje muitas pilhas vêm isentas desses metais ou com concentrações muito baixas de Cd e Pb.

As pilhas alcalinas foram desenvolvidas nos anos 50 por Lewis Urry para suprir as necessidades exigidas com o advento da indústria eletrônica. Elas foram introduzidas no mercado no início da década de 60 e lideram o segmento mundial de pilhas primárias (SILVA; CÂMARA; AFONSO, 2011).

A principal diferença entre as pilhas alcalinas e Zn-C é a composição do eletrólito usado, além disso, a pilha alcalina emprega célula eletroquímica com maior grau de pureza. Estas pilhas utilizam Zn em pó como anodo, MnO_2 como catodo e KOH, altamente condutor, como eletrólito. O anodo requer Zn de alto teor de pureza (99,85 - 99,00 % m/m), que possui grande área superficial e tamanho uniforme de partícula, diminuindo a resistência interna e gerando alta densidade de energia (ALMEIDA et. al., 2006). O anodo e catodo são envoltos por capa de aço niquelada, separador de papel e isolante de nylon.

Alguns componentes das pilhas são orgânicos, como a capa de papelão e o grafite, e não causam danos ambientais. Por outro lado, componentes como aço, plásticos, Zn, Mn e outros metais (Pb, Cd, Hg, Ni, Cu e Cr) presentes como impurezas no MnO_2 ou aditivos para melhorar a eficiência da pilhas podem elevar a concentração de poluentes ambientais (AUGORAKIS et. al., 2006).

As pilhas são classificadas em dois tipos: pilhas primárias (por exemplo, zinco-carbono, alcalinas de zinco-manganês, óxido de mercúrio, óxido de prata) e pilhas secundárias (por exemplo, níquel-cádmio, níquel-hidreto metálico e íon-lítio) (KARNCHANAWONG; LIMPITEEPRAKAN, 2009). Sendo que as pilhas Zn-C e alcalina lideram o mercado nacional e mundial.

Grande parte dos estudos sobre os teores de metais nas pilhas está ligada a recuperação do Zn e Mn principalmente na pasta eletrolítica.

Souza & Tenório (2004) determinaram a recuperação do Zn e MnO₂ em pilhas alcalinas. As pilhas foram desmanteladas gerando frações empregadas nos ensaios de caracterização e lixiviação com ácido sulfúrico. As amostras das pilhas foram submetidas à análise por AAS, fornecendo a composição média mostrada na tabela 3.1.

Salgado et al (2003) analisou a pasta eletrolítica de pilhas Zn-C e alcalinas de diversos fabricantes. Essas pilhas foram analisadas qualitativamente por XRF. As concentrações dos elementos presentes nas pilhas foram determinadas por ASS, os resultados obtidos estão apresentados na tabela 3.1.

Almeida et. al. (2006) caracterizaram pilhas alcalinas usadas, identificando seus componentes estruturais, determinando suas características: peso; teor de humidade; teor de cinzas; concentração de Zn e de ZnO no anodo; concentração de Mn e de outros metais no catodo e concentração de KOH nos componentes internos. Para a determinação da concentração dos metais no anodo e no cátodo foi utilizado a técnica de ASS, os resultados mostraram que no catodo está presente a maior concentração de metais pesados, porém os níveis de Hg nessas pilhas são muito baixos.

Silva, Câmara & Afonso (2011) analisaram a composição química de pilhas alcalinas e Zn-C produzidas no Brasil entre 1991 e 2009, foram determinadas as concentrações de Mn, Zn, Fe, Cd, Pb e Hg utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica por Indução de Plasma (ICP-OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), também foi utilizado a técnica de Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) para determinação de outros metais presentes nessas pilhas. Os resultados mostram que as quantidades de Zn e Mn não variaram significativamente ao longo dos anos. A concentração de Fe diminuiu, especialmente depois de 2000. As concentrações de Cd, Pb e Hg diminuíram drasticamente nos últimos anos, sendo praticamente ausente em pilhas alcalinas fabricadas após 2005, porém, o Pb ainda é encontrado em pilhas de Zn-C. Os dados de MEV mostraram a presença de Bi, In e Cr nas pilhas produzidas em 1997 e 1998.

Tabela 3. 1 - Composição média de metais, em porcentagem (m/m), presentes em pilhas alcalinas e Zn-C.

Elemento	Pilhas alcalinas	Pilhas alcalinas	Pilhas alcalinas	Pilhas alcalinas	Pilhas Zn-C	Pilhas Zn-C
Zn	21	12,2 - 20,6	14,5	15 - 20	4,9 – 5,0	12 – 18
Mn	45	26,6 - 32,3	22,9	24 – 32	23,6 – 29,0	11 – 16
K	4,7	5,5 – 7,3	2,7	-	-	-
Fe	0,36	0,17 – 0,15	-	> 0,35	0,18 – 0,98	< 0,35
Pb	0,06	0,005	0,0051	-	-	0,01
Hg	0,0001	0,009 – 0,012	-	-	-	-
Cr	-	-	0,04	-	-	-
Cd (ppm)	0,06	7 – 130	3	> 1	2 – 4	> 1
Ni	-	0,008 – 0,013	0,28	-	0,006 – 0,007	-
Cu	-	-	1,2	-	-	-
Referências	Souza & Tenório (2004)	Salgado et al. (2003)	Almeida et al. (2006)	Silva, Câmara & Afonso (2011)	Salgado et al. (2003)	Silva, Câmara & Afonso (2011)

3.2 Placas de circuito impresso e componentes eletrônicos

As placas de circuito impresso estão presentes em praticamente todos os equipamentos da indústria de eletroeletrônicos e são importantes componentes dos computadores. Na parte interna do gabinete (torre de computador) existe um conjunto de placas de circuito impresso, como a placa mãe, placa de rede, placa de modem e placa de vídeo, que estão presentes em praticamente 90% dos computadores.

As placas de circuito impresso são divididas em três partes: camada não condutora (laminado), circuitos impressos condutores e componentes eletrônicos. O material que compõe a base, chamada laminado, de uma placa de circuito impresso, pode ter diferentes composições, alguns exemplos são: fenolite (papela impregnado com uma resina fenólica), fibra de vidro, composite (mistura de resina fenólica com a fibra de vidro) e cerâmicos. O laminado é recoberto por uma fina camada de cobre, sobre a qual são montados os componentes eletrônicos (GARBASE; OLIVEIRA, 2012). Os circuitos integrados e componentes eletrônicos contém: Si, Au, Ag, Ni, Fe, Al e outros metais que são unidos às placas por solda contendo Pb e Sn (HENRIQUE JUNIOR et al., 2013).

A composição média de uma placa de circuito impresso contém 49% de materiais cerâmicos, vidro e óxido; 4% de bromo; 19% de plástico e 28% de metais, sendo que desses

14% é Cu, 6% Fe, 2% Ni, 2% Zn, 2% Sn, 0,3% Ag, 0,04% Au e 0,02% Pb (GARBASE e OLIVEIRA, 2012).

Na literatura encontram-se diversos trabalhos envolvendo a recuperação de metais em placas de circuito impresso, e parte desses estudos envolve a caracterização dessas placas. A tabela 3.2 apresenta os resultados das caracterizações, utilizando ICP-OES, realizadas por Meccuti & Scott (2002); Ogunniyi, Vermaak e Groot (2009); Oishi et al. (2007) e Ilyas et al. (2007).

Pode-se notar que de maneira geral, os resultados diferem um dos outros, o motivo para isso está na heterogeneidade e a diferença de origem das placas.

Tabela 3. 2 - Comparação da caracterização das placas de circuito impresso.

Elementos	% em peso	% em peso	% em peso	% em peso
Ag	0,06	0,5	0,003	0,02
Al	3,2	18,1	0,71	-
Au	-	-	-	0,01
Cu	26,0	0,24	8,5	96,9
Fe	3,4	14,8	8,3	-
Ni	1,50	1,1	2,0	0,01
Pb	3,0	12,7	3,2	1,3
Sn	4,9	16,0	0,0007	1,7
Zn	2,6	2,7	8,0	-
Referências	Oishi et al. (2007)	Ogunniyi, Vermaak e Groot (2009)	Ilyas et al. (2007)	Meccuti & Scott (2002)

3.3 Água da chuva e lixiviação

A composição química da água da chuva é uma combinação da composição química das gotículas que formam as nuvens e das substâncias que se incorporam às gotas de chuva durante a precipitação. Sendo assim, a água da chuva, de certa forma, retrata as características da massa de ar, no que diz respeito ao conteúdo de partículas e gases solúveis em água, através da qual atravessam as gotas de chuva durante a precipitação. Evidência disso é a variação da composição química da água da chuva em relação ao tempo, que se observa no decorrer de um evento de precipitação. Outra evidência é a relação inversa que há entre o total de íons dissolvidos e a quantidade de chuva precipitada, sugerindo que a maior parte dos íons presentes na água da chuva se incorpora a ela durante a precipitação, processo conhecido como remoção abaixo da nuvem (Souza; Mello e Maldonado, 2006). Assim, a composição

química da água da chuva varia de lugar pra lugar, devido às influências das emissões locais e das diferentes condições climáticas desses ambientes.

Os principais componentes da água da chuva são: H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , NO_3 , SO_4^{2-} , Cl^- (Berner & Berner, 1987).

O pH é o parâmetro avaliador da acidez ou alcalinidade de uma solução. A água da chuva expressa o equilíbrio químico entre a água e o CO_2 , natural ou antrópico, presente na atmosfera (GAZANO, 2006).

O pH natural da água da chuva, considerando exclusivamente o equilíbrio com o CO_2 atmosférico, é em torno de 5,6 (MIRLEAN; VANZ E BAISCH, 2000). A presença de poluentes, tais como óxidos de nitrogênio NO_x (NO_2 , NO) e de enxofre (SO_2 , SO_3) na presença de radiação solar, desencadeia reações gerando HNO_3 e H_2SO_4 , provocando uma redução do pH da água da chuva, constituindo a chamada chuva ácida (MIRLEAN; VANZ E BAISCH, 2000).

Assim, a chuva ácida é definida, mais precisamente, como uma chuva com um pH abaixo de 5,6 devido às reações com outros gases ácidos além do CO_2 .

Mirlean, Vanz e Baisch (2000) determinaram o pH da água da chuva na região do Rio Grande – RS, durante um período de 12 meses de 1997 a 1998. Esse estudo mostra que as medidas de pH de todas as parcelas das chuvas variaram entre os intervalos de 3,6 a 7,8. Em geral, as chuvas apresentaram menor pH nas primeiras parcelas coletadas. Assumindo que as nuvens que chegam nesta região transportam somente vapor de água, pode-se admitir que a primeira parcela da chuva, devido ao processo natural de limpeza atmosférica, é mais concentrada em compostos dispersos no ar local e, conseqüentemente reflete a poluição atmosférica da área.

Estudo realizado por Fornaro & Gutz (2002) na região da grande São Paulo, no período de fevereiro a outubro de 2000, em amostras de água de chuva, demonstrou que o pH médio ponderado pelo volume (MPV) foi de 4,77.

Souza, Mello e Maldonado (2006) determinaram a composição química da chuva, coletada no período de 17/03 a 25/09/2002, na Ilha Grande – RJ. Os valores de pH variaram de 4,34 a 6,30, onde a MPV foi de 5,22 .

A chuva ácida é capaz de lixiviar metais presentes em ligas, solos e rochas, uma vez que os íons H^+ da precipitação ácida agem como receptores dos elétrons liberados pelos metais (GAZANO, 2006).

A lixiviação é o processo onde constituintes de um material sólido são liberados para o meio ambiente durante o contato com um fluxo de líquido por percolação ou difusão. A

solução contendo constituintes dissolvidos da fase sólida é chamada lixiviado (PENDOWSKI, 2003).

O processo de lixiviação depende de diversos fatores: tamanho de partícula (área superficial exposta); temperatura (solubilidade dos solutos na água); tempo de contato (estabelecimento ou não do equilíbrio de lixiviação); pH (um dos fatores dominantes da mobilidade, solubilidade, complexação e retenção de metais pesados em solos, sedimentos e resíduos); presença de matéria orgânica dissolvida e em suspensão (ela influencia a biodisponibilidade e a mobilidade de metais pesados); entre outros (CÂMARA; AFONSO, 2012).

3.4 Solo

Segundo Streck et al. (2008) o solo é um recurso natural lentamente renovável, encontrado na superfície terrestre que resulta da alteração de rochas e sedimentos pela ação das variações climáticas (intensidade de chuvas, variação de temperatura), dos organismos vivos (fauna e flora) e do relevo (inclinação das vertentes), ao longo do tempo.

O Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SiBCS (EMBRAPA, 2006) define solo como uma coleção de corpos naturais, constituídos por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicos, formados por materiais minerais e orgânicos, que ocupam a maior parte do manto superficial das extensões continentais do nosso planeta, contém matéria viva e podem ser vegetados na natureza, onde ocorrem. Ocasionalmente podem ter sido modificados por atividades antrópicas.

O solo é dividido em fases sólida, composta por minerais, matéria orgânica e pequenos fragmentos de rocha, líquida e gasosa, compostas pela água e ar no espaço poroso do solo, respectivamente (LEPSCH, 2002).

Da parte sólida do solo cerca de 90 % são representados pelos componentes inorgânicos, tais como, minerais primários e secundários. Os minerais primários são aqueles que não foram alterados quimicamente e ocorrem principalmente na fração areia e silte do solo. Os minerais secundários são aqueles resultantes do intemperismo sobre os minerais primários (SPARKS, 1995).

O processo de intemperismo pode ser definido como o conjunto de modificações de ordem física (desagregação) e química (decomposição) que as rochas sofrem ao aflorar na superfície da Terra.

Inicialmente os metais no solo tendem a ser semelhantes aos minerais que constituem a rocha original. Com o passar do tempo a porcentagem destes metais será diferente, devido à influência do intemperismo. Portanto, o solo é um material heterogêneo cujas características variam conforme a rocha matriz, relevo, clima, vegetação, biosfera e, por isso, permanece em constante transformação, sendo considerado um sistema dinâmico, multifásico e complexo (TEXEIRA, 2008).

A origem dos metais no solo pode ser tanto geoquímica quanto antrópica. Ou seja, essa origem pode ser natural, que depende do material de origem dos solos e do grau de intemperização, ou origem ligada à atividade humana.

Os metais no solo podem estar presentes em minerais primários e secundários, precipitados ou coprecipitados, adsorvidos, na solução do solo ou em microrganismos, plantas e animais (SCHMITT; STICHER, 1991). Apresentam interações com a fase sólida bastante complexas, envolvendo reações de adsorção e dessorção, precipitação e dissolução, complexação e oxirredução, tanto com a fase inorgânica, quanto com a orgânica. Os graus de mobilidade, atividade e biodisponibilidade dos metais dependem de vários fatores, tais como: pH, temperatura, potencial redox, CTC, competição com outros metais, ligação com ânions e composição e força iônica da solução do solo (OLIVEIRA; COSTA, 2004).

O processo que mais afeta o comportamento dos metais no solo é a adsorção, controlando as concentrações dos íons e complexos na solução do solo e exercendo influência na sua biodisponibilidade (ALLOWAY, 1990).

A adsorção é o termo genérico para a retenção dos íons metálicos na superfície da fase sólida do sistema de solo. A capacidade adsortiva do solo é creditada principalmente aos argilominerais e óxidos hidróxidos de ferro e alumínio ou, mais especificamente, os colóides do solo, que possuem diâmetro esférico específico menor que 2 μm , sendo constituintes presentes em solos brasileiros (MARTINELLI et al., 2014).

Para Dube et al. (2001), a complexidade de cada solo dificulta a determinação das interações de adsorção característica de cada metal, e isso dificulta o processo de formulação efetiva dos modelos para predição do transporte de metais no solo. Um aspecto fundamental na determinação das quantidades de metais-traço nos solos refere-se a sua movimentação no perfil, que não depende apenas das propriedades físico-químicas do íon metálico, mas também das propriedades físicas e químicas de cada tipo de solo.

Os metais-traço ocorrem naturalmente no solo em baixas concentrações e, em alguns casos, em níveis considerados como tóxicos. Apesar de serem tóxicos em elevadas concentrações, esses metais são necessários aos microrganismos e à vida. Essa questão é

meramente quantitativa, o importante é conhecer o limite em que o metal passa de essencial à tóxico, o que é difícil. Alguns são importantes à nutrição de animais e vegetais, denominando-se micronutrientes e são comuns nos solos férteis, apresentando-se na natureza em concentrações na ordem de ppm (BAGANHA, 1997).

O solo atua como meio filtrante, portanto os perfis naturais do solo atenuam ativamente muitos dos poluentes da água, devido às interações que fixam ou retardam a percolação dos contaminantes, porém esta capacidade é limitada devido às alterações que podem ocorrer no solo, causadas pelo efeito cumulativo de poluentes. Nem todos os perfis de solos, assim como as condições hidrogeológicas são igualmente efetivas para atenuar os poluentes (FICARIS, 2004).

Como a composição química da água subterrânea é influenciada pelo solo (litologia) pelo qual ela atravessa, muitos dos constituintes inorgânicos podem ser encontrados naturalmente nas águas subterrâneas como o Fe, Mn, Cr e Al.

3.5 Regulamentação ambiental e valores orientadores

A qualidade do solo e da água é de extrema importância para a saúde pública e para o meio ambiente, porém, até a década de 70, a falta de uma regulação ambiental em todo o mundo permitiu a disposição inadequada de toneladas de resíduos com diferentes potenciais de contaminação. A evolução no tratamento das questões ambientais e de bem-estar da sociedade melhorou sobremaneira, nos últimos tempos, os processos de gestão de riscos, de gerenciamento de resíduos, tanto industriais quanto urbanos, e da utilização e disposição de substâncias perigosas no meio ambiente. Ainda, a evolução da legislação ambiental acerca do tema também proporcionou o desenvolvimento de competências para a gestão e gerenciamento, principalmente no que diz respeito ao estabelecimento de valores de referência e avaliação de impacto (FIEMG).

Assim, vários critérios começaram a ser definidos por órgãos competentes, estabelecendo desde a correta destinação de resíduos sólidos, até valores orientadores para prevenção da contaminação dos solos e de águas subterrâneas e superficiais.

Em 2001, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB publicou, no Diário Oficial do Estado, a primeira lista de valores orientadores para solo e água subterrânea para 37 substâncias. Estes valores orientadores foram estabelecidos em três níveis de concentração, denominados Valor de Referência de

Qualidade, Valor de Alerta e Valor de Intervenção. Os valores de intervenção foram derivados para três cenários de exposição: Agrícola/Área de Proteção Máxima, Residencial e Industrial (CETESB, 2001).

Visando uniformizar os procedimentos a serem adotados pelos órgãos ambientais competentes, em todos os estados e municípios, foi publicada em 30 de dezembro de 2009, no Diário Oficial da União, a resolução CONAMA 420/2009. Esta resolução dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo e de águas subterrâneas quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

Os valores orientadores para os metais, segundo a resolução CONAMA 420/2009, estão apresentados na tabela 3.3, onde o valor de prevenção do solo é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais de: servir como meio básico para a sustentação da vida e de habitat para pessoas, animais, plantas e outros organismos vivos; manter o ciclo da água e dos nutrientes; servir como meio para a produção de alimentos e outros bens primários de consumo; agir como filtro natural, tampão e meio de adsorção, degradação e transformação de substâncias químicas e organismos; proteger as águas superficiais e subterrâneas; servir como fonte de informação quanto ao patrimônio natural, histórico e cultural; constituir fonte de recursos minerais; e servir como meio básico para a ocupação territorial, práticas recreacionais e propiciar outros usos públicos e econômicos.

O valor de investigação é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Tabela 3.3 - Lista de valores orientadores para o solo e para águas subterrâneas segundo a resolução CONAMA 420/2009 (valores referentes aos metais).

Substância	Solo ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de peso seco)				Água subterrânea ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
	Prevenção	Investigação			Investigação
		Agrícola APMax	Residencial	Industrial	
Alumínio	-	-	-	-	3500**
Antimônio	2	5	10	25	5*
Arsênio	15	35	55	159	10*
Bário	150	300	500	750	700*
Cádmio	1,3	3	8	20	5*
Chumbo	72	180	300	900	10*
Cobalto	25	35	65	90	70
Cobre	60	200	600	400	2000*
Cromo	75	150	300	400	50*
Ferro	-	-	-	-	2450**
Manganês	-	-	-	-	400**
Mercurio	0,5	12	36	70	1*
Molibdênio	30	50	100	120	70
Níquel	30	70	100	130	20
Prata	2	25	50	100	50
Selênio	5	-	-	-	10*
Vanádio	-	-	-	1000	-
Zinco	300	450	1000	2000	1050**

* Padrões de portabilidade de substâncias químicas que apresentam risco a saúde definidos na portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde.

** Valores calculados com base em risco à saúde humana. Diferem dos padrões de aceitação para consumo humano definidos na portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde e dos valores máximos permitidos para consumo humano, definidos pela resolução CONAMA 396/2008.

Os valores orientadores para águas subterrâneas, descritos pela resolução CONAMA 420/2009 foram estabelecidos com base em risco a saúde humana segundo a portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde e à resolução CONAMA 396/2008. Esta última dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento, prevenção e controle da poluição das águas subterrâneas, estabelecendo valores orientadores para usos considerados preponderantes e limites mínimos de quantificação considerados aceitáveis para aplicação desta resolução, conforme tabela 3.4.

Tabela 3. 4 - Lista de valores orientadores segundo a resolução CONAMA 396/2008, em $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas, seus respectivos Valores Máximos Permitidos (VMP) para cada um dos usos considerados como preponderantes e os limites de quantificação praticáveis (LQP), considerados como aceitáveis para aplicação desta Resolução (valores referentes aos metais).

Substância	Uso preponderante da água				LQP
	Consumo humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação	
Alumínio	200*	5000	5000	200	50
Antimônio	5	-	-	-	5
Arsênio	10	200	-	50	8
Bário	700	-	-	1000	20
Berílio	4	100	100	-	4
Cádmio	5	50	10	5	5
Chumbo	10	100	5000	50	10
Cobalto	-	1000	50	-	10
Cobre	2000	500	200	1000	50
Cromo	50	1000	100	50	10
Ferro	300*	-	5000	300	100
Manganês	100*	50	200	100	25
Mercúrio	1	10	2	1	1
Molibdênio	70	150	10	-	10
Níquel	20	1000	200	100	10
Prata	100	-	-	50	10
Selênio	10	50	20	10	10
Vanádio	50	100	100	-	20
Zinco	5000*	24000	2000	5000	100

* Efeito organoléptico.

Entretanto, no presente trabalho a água analisada representa a solução do solo e não a água subterrânea, dessa forma, a comparação com os valores de intervenção para água subterrânea não pode ser direta, pois os metais da solução do solo poderiam ser adsorvidos e sofrer interações com as diversas camadas do solo existente durante o percurso, ou seja, sofrer uma atenuação natural do solo e conseqüentemente apresentarem uma concentração menor na água subterrânea. Dessa forma, utiliza-se um fator de diluição/atenuação (DAF – Dilution Attenuation Factor) para retro-calcular a concentração aceitável na solução do solo, a partir de uma concentração aceitável na água subterrânea (EPA, 1996). A CETESB (2001) adotou o DAF igual a 10 (ou seja, a concentração da substância na água subterrânea é 10 vezes menor

do que a sua concentração na solução do solo) quando estabeleceu os valores de intervenção para solos.

3.6 Resíduos eletrônicos e as questões ambientais

Nas últimas décadas, a indústria eletrônica teve um enorme desenvolvimento tecnológico, dentre os quais se destacam os equipamentos portáteis dependentes de pilhas e baterias. No entanto, esse desenvolvimento traz preocupações ambientais, pois a grande produção e obsolescência desses equipamentos aumentam consideravelmente o seu descarte no ambiente, incluindo pilhas e baterias. Isso se tornou tema de discussão devido à presença de metais pesados, que já foram reconhecidos por terem efeitos negativos sobre a saúde humana e sobre o meio ambiente (CÂMARA; AFONSO, 2012).

Karnchanawong e Limpiteeprakan (2009) avaliaram a lixiviação de metais pesados de pilhas domésticas usadas e eliminadas em resíduos sólidos urbano, para isso, realizaram a simulação de lixiviação em um aterro. Os resultados mostraram que a concentração de metais pesados, nas soluções lixiviadas, foram influenciadas pelo tipo de bateria e que mais metais são lixiviados a valores de pH mais baixos.

Outros estudos também demonstram que valores de pH mais baixos podem contribuir para a contaminação do solo por metais pesados, provenientes de pilhas e baterias. Augorakis et al. (2006) estudaram o comportamento do Zn e Mn em pilhas alcalinas depositadas em uma coluna de solo, para isso, foi simulada chuva ácida por um período de um ano sob essa coluna. Para determinação desses metais biodisponíveis foi utilizado a técnica de ICP-OES, já para determinação da concentração dos metais total nas amostras foi utilizado a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Comprimento de Onda (WD-XRF – Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence). Os resultados mostraram um aumento nas concentrações de Zn e Mn, no solo da coluna contaminada, principalmente na camada superficial. Gazano (2006) mostrou que após lixiviação de colunas de latossolo contendo pilhas Zn-C com solução de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (pH = 4) houve um aumento das concentrações destes metais tanto no lixiviado como no solo, na seguinte ordem: $\text{Zn} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd}$. Para isso, foi utilizada a técnica de ICP-OES.

Almeida et al. (2009) realizaram um estudo laboratorial para avaliar o impacto causado pela incineração de pilhas alcalinas usadas. Neste estudo foram analisados enxofre, cloretos e metais (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl e Zn) liberados pela

incineração. Eles foram quantificados utilizando as técnicas de gravimetria do sulfato de bário, método Volhard e AAS, respectivamente. Os resultados mostraram que o metal com maior emissão foi o Zn. As emissões de Mn e Fe são desprezíveis comparadas com sua concentração nas pilas alcalinas.

Xará et. al. (2009) estudaram o potencial de lixiviação de baterias alcalinas usadas para 4 diferentes testes de lixiviação, onde foram determinados pH, condutividade, densidade, potencial redox, sulfatos, cloretos e metais pesados nas soluções lixiviadas. Os resultados mostraram que Zn e sulfato foram as substâncias mais encontradas nestas soluções.

Câmara e Afonso (2012) fizeram uma simulação do intemperismo natural de pilhas Zn-C e alcalinas utilizando água do mar, chuva ácida e chorume. As pilhas foram imersas nestas soluções por 30 dias, após isso analisou-se pH e a condutividade das soluções lixiviadas, sendo posteriormente filtrada essas soluções. O precipitado e o filtrado foram submetidos a análise por ICP-OES para Fe, Mn, Zn, Cd, Pb e Hg, e por AAS para determinação de Na e K. Os resultados mostraram que o meio mais corrosivo foi a água do mar, seguido pelo chorume. Em geral, Cd, Pb e Hg prevaleceram no filtrado e Fe, Mn e Zn prevaleceram no precipitado. Porém, não se encontrou concentrações significantes para nenhum desses metais. As concentrações de Na e K e os dados da condutividade elétrica se mostraram bons indicadores da corrosão das pilhas.

As substâncias presentes nas pilhas, quando descartadas de forma incorreta, podem ser lixiviadas pela água da chuva, infiltrando-se e contaminando o solo, lençóis freáticos e águas superficiais, e são considerados sérios poluentes ambientais devido à propriedade de bioacumulação na cadeia alimentar, onde se deposita no tecido ósseo e gorduroso, podendo provocar doenças que variam de lesões cerebrais a disfunções renais e pulmonares (AFONSO, 2003).

Até a década de 90, no Brasil, não se pensava em regularizar a questão da contaminação por pilhas usadas. No entanto para diminuir e direcionar esta problemática o governo aprovou a resolução CONAMA 257/1999, que determinou procedimentos, responsabilidades e prazos de adequação quanto ao descarte e comercialização de produtos ou resíduos sólidos perigosos de uso industrial e domiciliar (REIDLER; GÜNTHER, 2002). Essa foi revogada pela resolução CONAMA 401/2008, com isso o descarte de resíduos passou a ser tratado com mais seriedade, onde os fabricantes nacionais e importadores de pilhas passariam a apresentar ao órgão ambiental competente um plano de gerenciamento que envolva a destinação correta desses produtos. Os fabricantes e os estabelecimentos que comercializam tais produtos devem receber dos consumidores as pilhas e baterias coletadas

por meio da instalação de pontos de recolhimento. Essa resolução proíbe não só a disposição das pilhas e baterias em aterros não licenciados e em corpos d'água, como também a queima a céu aberto ou a incineração em instalações não licenciadas. Além disso, ela estabelece teores máximos dos metais Hg, Pb e Cd em sua composição. Entretanto, a legislação não estabelece teores máximos de Mn e Zn que correspondem a 48% da composição média das pilhas alcalinas. Estes elementos apesar de serem essenciais aos seres vivos em baixas concentrações são particularmente tóxicos quando em concentrações elevadas (GAZANO, 2006).

Além das pilhas, o número de materiais eletrônicos obsoletos vem crescendo muito nos últimos anos. A produção cada vez maior e mais rápida de equipamentos eletrônicos traz dois grandes riscos: o elevado consumo dos recursos naturais empregados na fabricação destes e a destinação final inadequada.

Fazendo um panorama nacional da gestão dos resíduos sólidos urbanos, segundo ABRELPE em 2009 apenas 57% destes resíduos foram destinados a aterros sanitários, os restantes seguiram para um destino inadequado, seja em lixões ou aterros controlados.

Segundo a norma brasileira NBR 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), pilhas, baterias, placas de circuito impresso e resíduos eletrônicos em geral apresentam características de toxicidade (devido a presença de metais pesados), corrosividade e reatividade (devidas ao eletrólito), classificando-as como resíduos perigosos (classe I). Esses produtos precisam receber uma destinação final diferente de aterros sanitários, aterros controlados e muito menos lixões.

Li et. al. (2006) realizaram um teste de lixiviação em placas de circuito impresso, o estudo mostrou que o Pb foi o metal pesado mais lixiviado, onde as concentrações variaram de 150 a 500 mg · L⁻¹, excedendo significativamente o nível regulamentar de 5 mg · L⁻¹, estabelecido pela agência de proteção ambiental dos EUA (Environmental Protection Agency – EPA).

Vann, Musson e Townsend (2006) avaliaram os fatores que afetam a lixiviação do Pb para CPUs de computadores. As soluções lixiviadas foram analisadas por ICP-OES para diferentes combinações dos componentes da CPU, os resultados mostraram que a presença de metais ferrosos na amostra diminuiu a quantidade de Pb medido no lixiviado.

Li et. al. (2009) simularam aterros em colunas para avaliar a lixiviação, durante dois anos, de metais pesados provenientes de computadores obsoletos e tubos de raios catódicos de televisores e monitores. As amostras do percolado foram coletadas mensalmente e foram analisadas para pH, carbono orgânico total, Potencial de oxido redução e 18 elementos (Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, Ni, Pd, Pb, Sb, Se, Sn e Zn) foram medidos por ICP-

OES. Os dados mostraram que o Pb foi encontrado em altas concentrações nas amostras de resíduo sólido, mas não foi detectado na lixiviação durante a simulação de dois anos de estudo, isso sugere que o Pb pode ser lixiviado em aterros, porém, é fortemente retido pelos resíduos sólidos por meio de adsorção e complexação. E entre os 18 elementos analisados somente Al, Ba, Cu, Fe e Zn foram detectados com a concentração mais elevada.

Assim, diversos trabalhos vêm sendo publicados, demonstrando os teores de metais liberados por resíduos eletrônicos e seus possíveis impactos ambientais.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Espectroscopia por fluorescência de raios X - Breve histórico

Os raios X compreendem uma forma de radiação eletromagnética de pequeno comprimento de onda. Sua descoberta ocorreu quase acidentalmente em 1895 com o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (JENKINS, 1999). Por volta de 1890 muitos cientistas estavam pesquisando a natureza dos raios catódicos emitidos por um tubo de vidro evacuado, chamado tubo de Crookes, com dois eletrodos metálicos aos quais se aplicava uma diferença de potencial. Em 08 de novembro de 1895, Röntgen estava estudando a condutividade dos gases em um tubo de Crookes que estava coberto por uma blindagem de papelão preto. A certa distância do tubo havia uma folha de papel com platinocianeto de bário, usada como tela. Ao passar corrente elétrica pelo tubo ele viu, com espanto, a tela brilhar, emitindo luz. Colocando diversos objetos entre o tubo e a tela, observou que todos pareciam transparentes. Não demorou a ter a surpresa maior: viu na tela os ossos de sua mão (XAVIER et al., 2006). Em 28 de dezembro de 1895, Röntgen entregou à Sociedade Físico-Médica de Wurzburg, Alemanha, um relatório preliminar de sua descoberta, descrevendo as pesquisas que fizera onde os objetos tornavam-se transparentes diante dos novos raios que, por serem desconhecidos, chamou-os de raios X (SEGRÉ, 1980).

Hoje, sabe-se que a produção de raios X ocorre quando elétrons são acelerados por um potencial e incidem sobre um alvo metálico. Os elétrons incidentes então interagem com os átomos do alvo, perdendo energia cinética, e desta perda é emitido um espectro contínuo de raios X, conforme mostra a figura 4.1. Este fenômeno é denominado *bremsstrahlung*, do alemão que significa desaceleração da radiação. Na física clássica já se sabia que a desaceleração de partículas carregadas resulta na emissão de um espectro contínuo de radiação eletromagnética. Porém, somente pela ideia de fótons apresentada pela física quântica, é possível compreender o comprimento de onda de corte, que pode ser observado na figura 4.1 (EISBERG; RESNICK, 1979).

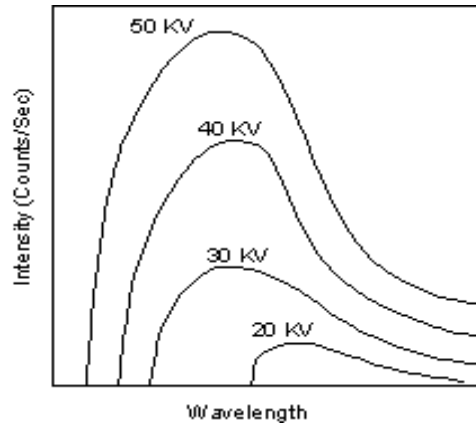


Figura 4. 1 - Espectro contínuo de raios X para alvo de tungstênio.

Fonte: EISBERG; RESNICK, 1979.

Quando a voltagem no tubo de raios X é elevada além de certo valor crítico, característico do material do alvo, aparecem picos de intensidade em certos comprimentos de onda, superpostos ao espectro contínuo, conforme figura 4.2. Este espectro discreto é denominado espectro característico, pois depende somente do material do alvo; cada elemento possui um espectro discreto distinto do outro. O espectro característico pode ser explicado pela colisão dos elétrons incidentes com os elétrons dos átomos do alvo de subcamadas internas. Os elétrons incidentes fornecem energia suficiente para arrancar os elétrons atômicos, deixando o átomo num estado altamente excitado. Ao retornar para o estado fundamental, é emitido um conjunto de fótons de alta energia, que corresponde ao espectro discreto, mostrado na figura 4.2. Este fenômeno também ocorre pela interação de uma radiação incidente com os elétrons dos átomos do alvo, conhecido como efeito fotoelétrico (EISBERG; RESNICK, 1979).

Um aspecto inesperado dos espectros discretos de raios X é que as frequências e comprimentos de onda das linhas variam lentamente de elemento a elemento; não há variações bruscas de um elemento ao seguinte. A regularidade dos espectros de raios X foi pela primeira vez observada por Moseley, em 1913. Ele fez um levantamento de espectros de raios X e obteve dados para vários elementos. O resultado que ele encontrou é que o comprimento de onda de qualquer linha do espectro discreto decresce à medida que o número atômico do alvo aumenta, ou seja, ele encontrou a relação linear, conhecida como a lei de Moseley, entre a raiz quadrada da frequência dos raios X emitidos e o número atômico Z (EISBERG; RESNICK, 1979).

Este resultado foi muito importante, pois conseguiu reformular a tabela periódica desenvolvida por Mendeleev. Agora os elementos estavam distribuídos de acordo com o

número atômico Z e foi possível identificar as semelhanças entre as famílias e ainda preencher lacunas que existiam na época. Além disso, a lei de Moseley foi um dos primeiros resultados experimentais que concordava com o modelo atômico de Bohr (EISBERG; RESNICK, 1979) e deu início a técnica de fluorescência de raios XRF, embora, esta técnica, tenha ganhado força somente a partir de 1948, com um trabalho apresentado por Freidman & Birks (JENKINS, 1999).

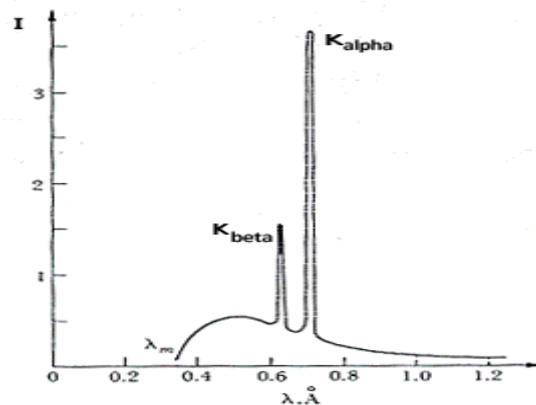


Figura 4. 2 - Espectro discreto de raios X para alvo de tungstênio.

Fonte: EISBERG; RESNICK, 1979.

A XRF fundamenta-se na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada. Até 1966 a XRF era realizada unicamente por WD-XRF, baseados na lei de Bragg, os quais necessitam de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector (JENKINS; GOULD; GEDCKE, 1981).

Com o desenvolvimento, a partir da década de 70, de detectores semicondutores de alta capacidade, foi possível o surgimento da EDXRF. Nesta técnica, os raios X interagem com os detectores e produzem pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A EDXRF tem instrumentação menos dispendiosa, emprego mais prático e vem sendo utilizada para uma série de aplicações em monitoramento ambiental, amostras biológicas, obras de arte, entre outros. Com o desenvolvimento de detectores semicondutores, resfriados por efeito Peltier, não necessitando de nitrogênio líquido, capazes de trabalhar à temperatura ambiente, esta técnica tem possibilitado outras aplicações, inclusive análises *in situ* (MELQIADES; APPOLONI, 2004).

Uma variante da EDXRF, denominada de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF – Total Reflection X-Ray Fluorescence), vem sendo bastante desenvolvida nos últimos anos e tem sido aplicada principalmente na análise de elementos traços (na faixa de ppb) em amostras líquidas (da ordem de microlitros), em pesquisas ligadas ao monitoramento ambiental, oceanografia, biologia, medicina, indústria, mineralogia, etc., especificamente em análises de águas superficiais (pluviais, fluviais e marítimas) e subterrâneas, fluídos biológicos e controle de qualidade de produtos de alta pureza (MARGUÍ et al., 2010; TEJEDA et al., 2010; ANTOSZ et al., 2012; SOUZA; CANTERAS; MOREIRA, 2014).

A TXRF foi descoberta em 1930, por Compton, suas primeiras aplicações foram em análise de elementos ultratraços, em soluções aquosas. O método foi descrito primeiramente, por Yoneda e Horiuchi (1971), teve o seu desenvolvimento feito por Ainginger e Wobrauschek (1974). Knoth e Schwenke (1978) desenvolveram o primeiro instrumento compacto que foi utilizado a partir de 1981.

Há outras técnicas de grande interesse que utilizam os raios X característicos produzidos para análises qualitativas e quantitativas, tais como: Microfluorescência de Raios X (μ -XRF), sendo a única a fornecer informações sobre a distribuição elementar na amostra, MEV, e Emissão de Raios X Induzida por Próton (PIXE – Proton Induced X-Ray Emission).

Algumas particularidades fazem essas técnicas serem utilizadas para diferentes trabalhos, diferentes tipos de amostras, e diferentes tratamentos, mas a diferença básica entre elas é a geometria e o feixe de excitação. Cada técnica busca minimizar efeitos indesejados, como efeito matriz, por exemplo, e otimizar as medidas.

4.2 Fluorescência de raios X

A XRF é uma técnica de emissão atômica, fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um feixe de radiação (raios X, raios γ , luz síncrotron, etc) ou partículas carregadas (elétrons, prótons, partículas α , etc) atingem um elétron das camadas internas de um átomo, com energia superior à energia de ligação do elétron no átomo, é possível que o elétron seja ejetado. Isto cria uma vacância, deixando o átomo em um estado instável. Para a estabilização do átomo que foi excitado, elétrons das camadas eletrônicas mais externas realizam transições eletrônicas para preencher as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia (ΔE) existente entre os dois níveis de energia envolvidos, conforme figura 4.3. Esta diferença de

energia é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico (Z) do elemento excitado, como mostrado na equação (1) (SIMABUCO, 1993).

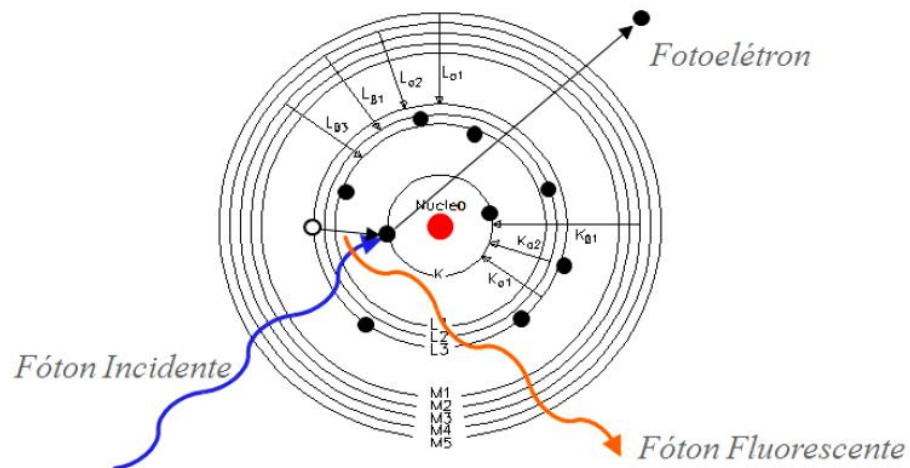


Figura 4.3 - Esquema do efeito fotoelétrico.

Fonte: Silva, 2012.

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

Onde:

ΔE = energia dos raios X (eV);

n_i, n_f = número quântico principal do nível inicial e final da transição eletrônica;

Z = número atômico do elemento emissor dos raios X;

b = constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4 para as camadas K e L, respectivamente.

Como a energia liberada por cada elemento (fóton fluorescente) é bem definida durante o processo do efeito fotoelétrico, e essa energia corresponde à faixa dos raios X no espectro eletromagnético, ela é chamada de raio X característico.

Assim, os raios X característicos podem ser diretamente utilizados na identificação qualitativa dos elementos, e como a sua intensidade é diretamente proporcional à concentração do elemento, a técnica também fornece informações que podem ser utilizadas para fins quantitativos (JENKINS; DE VRIES, 1970; EWING, 1972). Dependendo das camadas envolvidas nas transições de elétrons, as emissões de raios X característicos recebem

uma nomenclatura específica. A camada a ser preenchida pelo elétron é que determina a nomenclatura de emissão. Além disso, se o elétron se desloca para a camada mais próxima, a emissão de raios X será denominada de α , e as camadas posteriores sucessivamente de β , γ , etc, conforme esquematizado na figura 4.4 (JENKINS, 1999).

Algumas vezes, os raios X característicos interagem com elétrons mais externos do próprio átomo, e deste modo, ao invés de ser emitidos raios X característicos são emitidos elétrons, denominados elétrons Auger, conforme pode ser visualizado na figura 4.5, de energias também características, que é a base da espectroscopia Auger (NASCIMENTO FILHO, 1999).

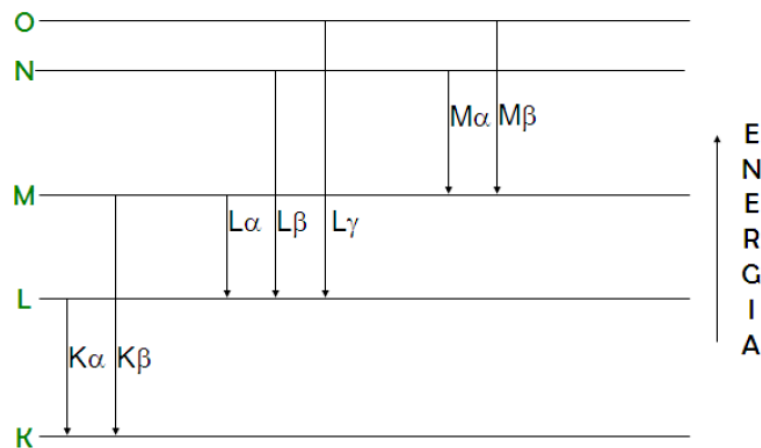


Figura 4. 4 - Diagrama de transição de raios X e suas respectivas denominações.

Fonte: SCHWAB, 2011.

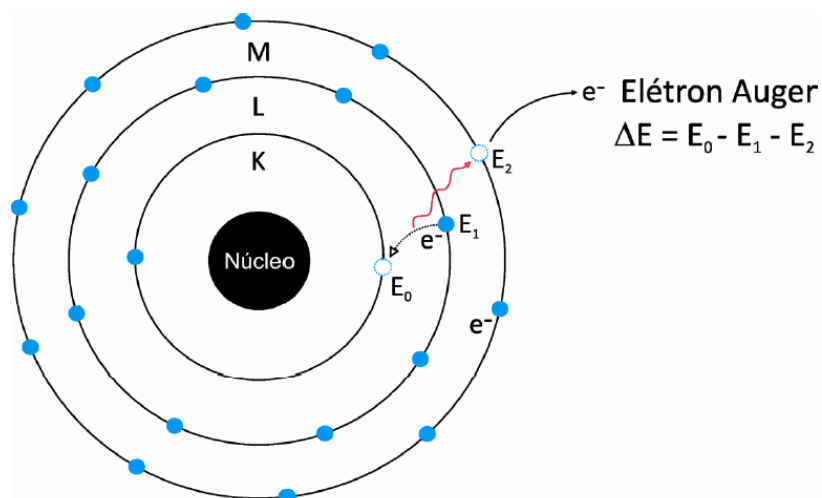


Figura 4. 5 - Representação do efeito Auger.

Fonte: SCHWAB, 2011.

Um parâmetro importante a ser considerado na XRF é o rendimento de fluorescência, definido como o número de raios X efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada, representado na figura 4.6. Pode ser notado o baixo rendimento de fluorescência (ω) da camada K para os elementos leves (de número atômico abaixo de 20), da camada L até para os elementos de número atômico 60.

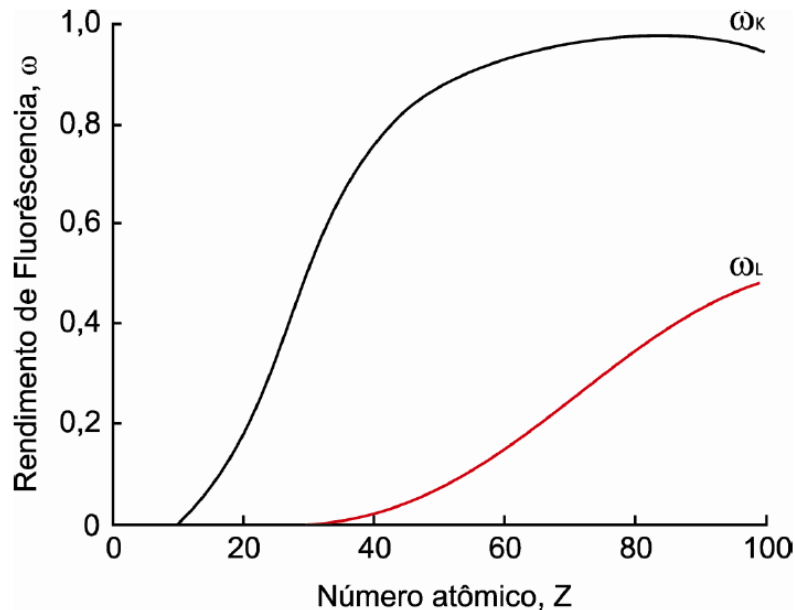


Figura 4. 6 - Rendimento da fluorescência das camadas K e L em função do número atômico.

Fonte: SCHWAB, 2011.

4.3 Fluorescência de raios X por dispersão de energia

A EDXRF é uma técnica analítica multielementar que envolve baixo custo operacional e pode fornecer simultaneamente resultados qualitativos e quantitativos de uma grande variedade de amostras (CLARK et al. 1999), age de forma não destrutiva, não exige preparações prévias das amostras a serem utilizadas e possui tempo curto para aquisição de dados (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Um sistema de EDXRF é constituído de uma fonte para a excitação das amostras, um detector que identifica e separa os raios X característicos, uma placa multicanal que registra o espectro obtido e a eletrônica necessária para a alimentação do sistema e amplificação dos sinais provenientes do detector, conforme figura 4.7 (PARREIRA, 2006).

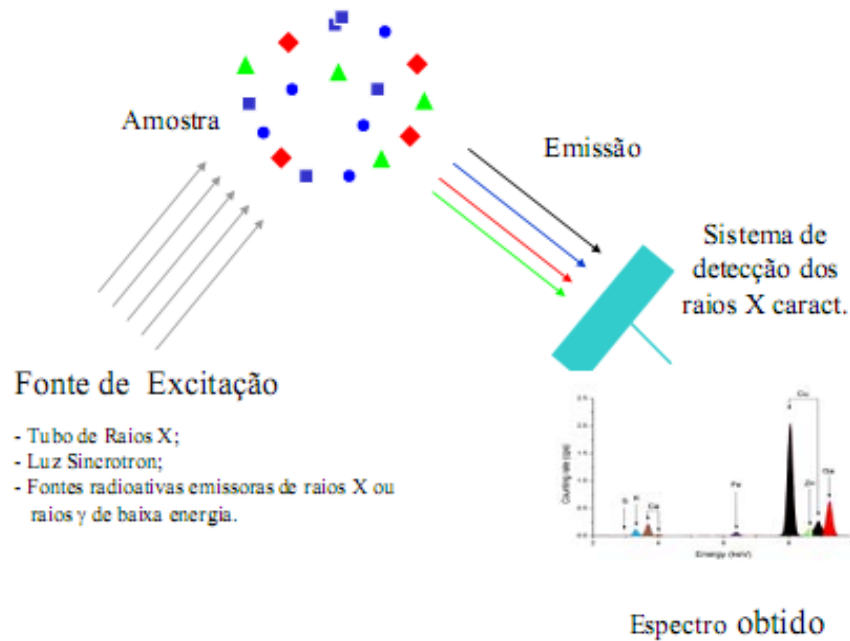


Figura 4. 7 - Esquema de funcionamento da EDXRF.

Fonte: PARREIRA, 2006.

Em geral os detectores mais empregados eram os de silício ativado com lítio, Si(Li), e algumas vezes o de germânio Ge(Li), sendo dispositivos muito bons para a espectroscopia de raios X com resolução em energia de aproximadamente 160 eV na energia de 5,9 keV. Porém, esses detectores exigem um sistema de resfriamento com nitrogênio líquido, necessitando de grandes bancadas para a sua instalação e levando alguns minutos para serem usados devido ao resfriamento (BUTLER et al., 2010). Atualmente, os detectores Si-PIN e os “*Silicon Drift Detector*” (SDD), resfriados por efeito Peltier, são os comumente utilizados em sistemas comerciais de XRF. Estes detectores possuem dimensões reduzidas, exigem baixo consumo de energia elétrica, alta durabilidade com vida média de 5 a 10 anos, estão prontos para serem usados a temperatura ambiente e utilizam interface de comunicação bastante simples através de um microcomputador portátil. Além desses grandes avanços na simplicidade de operação, o SDD oferece uma excelente resolução em energia <125 eV e podem operar em altas taxas de contagens sem distorção nos espectros (WEST et al., 2010).

Os raios X são selecionados através de pulsos eletrônicos no detector, sendo que as amplitudes desses pulsos são diretamente proporcionais às energias dos raios X. Assim, é gerado um espectro conforme a figura 4.8, que mostra a quantidade de fótons de raios X característicos detectados (eixo Y) versus a energia dos mesmos (eixo X). Onde, as áreas sob os picos fornecem a quantidade total de fótons que foram detectados durante o tempo de medida. O número total de fótons sob um fotóptico é proporcional à quantidade daquele

elemento existente em uma determinada quantidade de amostra (concentração), normalmente, utilizam-se os fotópicos $K\alpha$ (para os elementos com $Z \leq Sn$) e $L\alpha$ (para os elementos com $Z \geq Sb$) nos cálculos das concentrações.

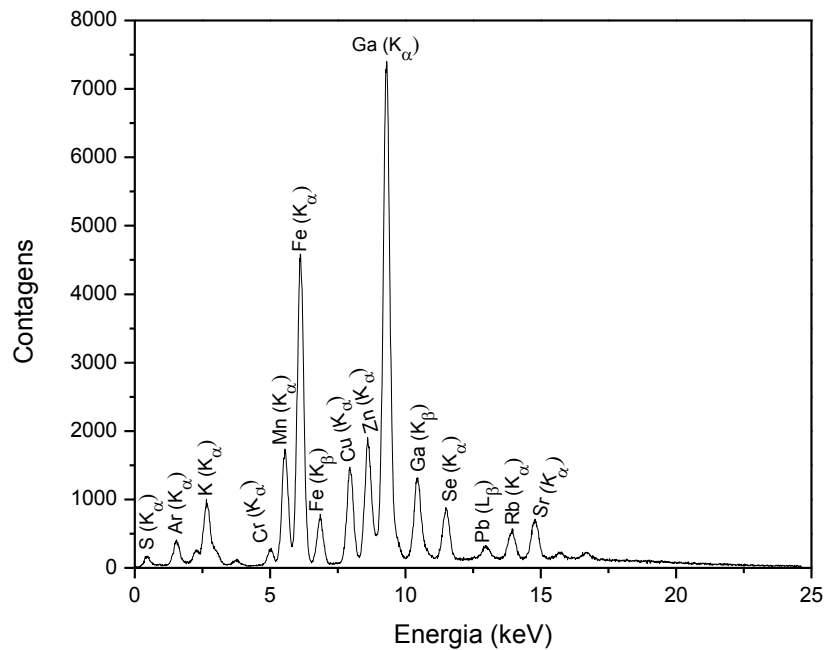


Figura 4. 8 - Espectro de um padrão multielementar.

Fonte: o autor.

A técnica de EDXRF oferece indiscutíveis vantagens em relação a outras técnicas espectroscópicas (ex.: AAS e ICP), especialmente naqueles casos em que, em função das características físicas da amostra (ex.: sólido ou líquido muito viscoso), as técnicas concorrentes precisam de operações preliminares de abertura ou tratamento, visto que fazem leitura em amostras líquidas. Em situações nas quais pretende-se analisar uma amostra totalmente desconhecida, a técnica de EDXRF também mostra-se mais vantajosa, principalmente em função de permitir uma rápida avaliação qualitativa dos constituintes da matriz (NAGATA; BUENO; ZAMORA, 2001).

Existem, no entanto, dois fatores de grande importância que se constituem como os principais limitantes para a definitiva consolidação da técnica de EDXRF convencional como ferramenta analítica de primeira grandeza. São elas, a baixa sensibilidade da técnica e as interferências de matriz (NAGATA; BUENO; ZAMORA, 2001). Assim, a EDXRF é uma técnica susceptível a três tipos de interferência, tais como:

Homogeneidade da amostra: Como em toda técnica analítica, grande parte dos problemas de interferência deste tipo é resultado de amostras pouco homogêneas. No caso da EDXRF, este fenômeno é agravado pelo efeito do tamanho das partículas presentes em amostras e padrões. Esta diferença de granulometria dificulta a irradiação homogênea, gerando um sombreamento nas partículas menores, quando estas encontram-se nas proximidades de partículas significativamente maiores. No entanto, este tipo de interferência pode ser minimizada efetuando-se processos de trituração, peneiramento e posterior homogeneização da amostra (NAGATA; BUENO; ZAMORA, 2001; JENKINS, 1999).

Interferência espectral: Representada pela sobreposição de linhas de emissão no espectro de EDXRF. Os problemas mais graves envolvem a interferência da principal linha de emissão do elemento de interesse e outra linha de emissão principal ou secundária de outro elemento presente na matriz (NAGATA; BUENO; ZAMORA, 2001).

Em função da relativa simplicidade do espectro de emissão de raios x e das características do sistema instrumental, os problemas derivados deste tipo de interferência costumam ser pouco numerosos (LEYDEN, 1984).

Para eliminar este tipo de interferência existem diversas alternativas, destacando-se entre elas: a) a escolha de uma linha de emissão alternativa, b) efetuar a separação química, c) usar métodos matemáticos como a deconvolução do espectro (BUDAK; KARABULUT; SAHIN, 1996), ou a calibração multivariada (BOGER; KARPAS, 1994), etc.

Efeitos de matriz: São os efeitos mais comuns da EDXRF, causados pela absorção ou intensificação do sinal de emissão do elemento de interesse, por elementos que constituem a matriz amostral (SKOOG; LEARY, 1992).

O fenômeno de absorção acontece quando um feixe de raios X passa através da matéria e sofre atenuação, ou redução na sua intensidade, como consequência de uma série complexa de interações com os átomos (SKOOG; LEARY, 1992).

Os efeitos de absorção podem ser primários ou secundários. A absorção primária é decorrente da absorção de fótons provenientes da fonte primária, por todos os elementos que compõem a amostra. Assim, a intensidade dos fótons disponíveis para a excitação do elemento de interesse pode ser modificada pela competição com outros elementos presentes na matriz (NAGATA; BUENO; ZAMORA, 2001).

A absorção primária reduz a intensidade da emissão, provocando uma significativa diminuição na intensidade da radiação fornecida pela fonte primária para a excitação do

elemento de interesse. O efeito de absorção secundária está relacionado com a absorção da radiação característica emitida pelo elemento de interesse, por outros elementos presentes na matriz (NAGATA; BUENO; ZAMORA, 2001).

Ao contrário do efeito de absorção, o da intensificação da fluorescência ou reforço contribui para o aumento da intensidade de emissão do elemento de interesse. Este fenômeno ocorre quando elementos presentes na matriz emitem radiação com energia igual ou superior à necessária para a excitação do elemento de interesse (NAGATA; BUENO; ZAMORA, 2001).

Os efeitos de matriz nas análises por XRF são previsíveis e, portanto, inúmeras metodologias para correção foram propostas desde a década de 50.

Dentre as mais importantes podem-se citar: a) sistema de adição e diluição de padrão (REIG et al., 1995), b) métodos baseados no espalhamento da radiação (GARIVAIT et al., 1997), c) sistema de calibração com padrões certificados de composição similar às amostras, d) métodos matemáticos (coeficientes de influência, parâmetros fundamentais, calibração multivariada e redes neurais) (NAGATA; BUENO; ZAMORA, 2001).

O grande avanço nos métodos matemáticos aconteceu em 1968, ano em que Criss e Birks propuseram a técnica de Parâmetros Fundamentais (PF), que tinham como principal vantagem a utilização de cálculos matemáticos iterativos e a não necessidade de utilização de padrões.

O método de PF consiste em correções teóricas dos efeitos de absorção e intensificação espectral dos elementos de uma matriz amostral, e baseia-se em cálculos matemáticos iterativos e probabilísticos, que levam em conta as condições instrumentais do equipamento, matrizes amostrais e constantes físicas (PAVLINSKY et al., 2006). Hoje softwares para cálculos de PF já são integrados aos espectrômetros de XRF, permitindo a análise instantânea da composição de amostras.

Na literatura encontram-se diversas aplicações da metodologia de PF na análise de matrizes complexas via XRF (ELLIS et al., 1998). Este processo, além de constituir uma boa alternativa para contornar os problemas devidos a absorção, permite, na maioria dos casos, minimizar significativamente as interferências devidas a intensificação. Talvez, as principais deficiências do método de parâmetros fundamentais sejam as incertezas presentes nos coeficientes de adsorção de massa, rendimentos fluorescentes do analito, (dados necessários para o desenvolvimento da equação fundamental) e a sua inabilidade na correção de interferências espectrais (SITKO, 2006). Assim, sua base de cálculo pode tornar-se muito complicada e imprecisa, principalmente em função da complexidade da matriz amostral que se deseja analisar.

4.4 Fluorescência de raios X por reflexão total

A técnica de TXRF pode ser vista como um caso especial EDXRF. Consiste, basicamente, na incidência da radiação a ângulos muito rasos sobre uma superfície refletora de forma a se obter a reflexão total dos raios X.

Quando um feixe de radiação monoenergético passa de um meio (ar ou vácuo) e atinge uma superfície plana de um dado material, pode ocorrer a refração, adentrando pelo material, ou a reflexão, sendo refletido pela sua superfície, em um ângulo de emergência igual ao de incidência. A ocorrência de um ou outro processo dependerá da energia da radiação incidente, da densidade eletrônica do material e do ângulo de incidência da radiação.

Desse modo, há um ângulo, denominado ângulo crítico \varnothing_{crit} , dado pela lei de Snell (equação 2), em que a radiação não é refratada e tampouco refletida, permanecendo no plano da interface (KLOCKENKÄMPER et al., 1992).

$$\varnothing_{crit} = \frac{99,1}{E} \sqrt{\frac{\rho_0 Z}{A}} \quad (2)$$

Onde:

\varnothing_{crit} = ângulo crítico (minuto);

E = energia do feixe incidente (keV);

ρ_0 = densidade do material refletor ($g\ cm^{-3}$);

Z = número de elétrons em um átomo ou molécula do material componente do refletor (elétrons mol^{-1});

A = átomo-grama ou molécula-grama do material refletor ($g\ mol^{-1}$).

Este procedimento de reflexão total é realizado no intuito de diminuir o espalhamento e a excitação dos elementos presentes no suporte da amostra (material refletor) havendo uma significativa redução da radiação de fundo (background) e conseqüentemente dos limites de detecção (PRANGE, 1989). A figura 4.9 mostra a comparação entre a radiação espalhada pelas técnicas de EDXRF e de TXRF.

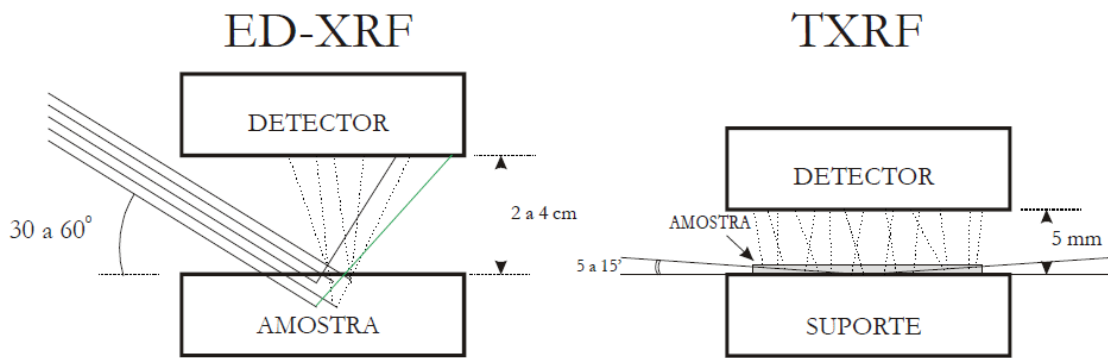


Figura 4.9 - Representação esquemática da geometria de excitação-deteção da EDXRF e TXRF, com linhas contínuas representando os raios X incidentes e espalhados, e os tracejados os raios X característicos.

Fonte: SILVA, NASCIMENTO FILHO e APPOLONI, 2004.

O uso de uma fonte de luz síncrotron na técnica de TXRF permite alcançar limites de detecção mais baixos do que quando se utiliza raios X de alta potência. Sendo as principais vantagens do uso dessa fonte de excitação (KLOCKENKÄMPER, 1997):

- Alto brilho espectral de um feixe da radiação síncrotron resulta em um aumento da intensidade de raios X primários da ordem de 3-5 vezes comparados com os tubos de raios X convencional;
- Como a radiação síncrotron cobre uma ampla faixa de energia do espectro de raios X, ela é altamente indicada para *energy tuning*, um cristal com multicamadas usado para seleção de uma banda de energia particular que pode ser facilmente ajustado para uma determinada energia de excitação na busca por um elemento;
- O background já reduzido por reflexão total é bastante baixo devido a polarização da radiação síncrotron. O feixe é linearmente polarizado a 100 % do plano horizontal do anel de armazenamento.

Outra característica importante da técnica é a pequena quantidade de amostra usada na análise (1 – 10 μL). Assim, a amostra pode ser considerada como filme fino, e o efeito matriz que normalmente traz problemas na EDXRF, não ocorre na TXRF (PIMENTEL et. al., 2008).

Devido ao efeito matriz, outras técnicas já comparadas com a TXRF necessitam da preparação de uma amostra muito similar às amostras de interesse que devem ser analisadas com o mesmo conjunto de amostras padrão. Conseqüentemente, a quantificação elementar para outras técnicas torna-se muito mais problemática quando comparadas com a TXRF a

qual necessita apenas da adição de um elemento químico (monoelemento) em uma concentração conhecida na amostra padrão. Isto caracteriza um padrão interno para todos os outros elementos presentes na amostra (WOBRAUSCHEK, 2007). Assim, o padrão interno torna-se referência para a calibração do espectrômetro, normalizando a relação entre intensidade e concentração (curva de calibração).

De acordo com Klockenkämper e von Bohlen (1989), para a análise quantitativa nos métodos espectrométricos é necessário estabelecer uma curva de calibração porque são métodos relativos. Os métodos de calibração determinam o procedimento analítico, sua aplicabilidade, precisão e custo. Por TXRF, calcularam a espessura crítica que assegura a ausência do efeito matriz para amostras de tecido biológico, amostras de poeira mineral e amostra de elementos na forma de metal. Posteriormente, calcularam as diferentes sensibilidades dos vários elementos usando os fundamentos teóricos da TXRF e compararam os resultados teóricos com os obtidos experimentalmente. O resultado foi a confirmação da ausência do efeito matriz se as amostras forem realmente filmes finos.

Desse modo a TXRF oferece as seguintes vantagens:

- Necessidade de pouca quantidade de amostra a ser coletada e mensurada (ambas na ordem de μL);
- Não destruição da amostra (relevante importância principalmente nas áreas médica e biológica);
- Se o ângulo ajustado da radiação primária está abaixo do ângulo crítico, quase 100% dos fótons incidentes são totalmente refletidos, então a radiação penetra pouco no refletor e a contribuição da radiação de fundo para o espalhamento no substrato é drasticamente reduzida;
- Para a geometria, é possível posicionar o detector perto da superfície refletora, onde no centro está localizada a amostra. Isso resulta em um grande ângulo sólido para a detecção dos sinais de fluorescência;
- O efeito matriz que afeta a intensidade da radiação emitida de uma forma não linear e surge a partir de interações de elementos da amostra, é menor na TXRF devido à espessura fina da amostra e, então, há pouca penetração no material refletor.

Vários autores comparam a TXRF com outras metodologias analíticas; em águas residuárias, os limites de detecção para a TXRF foram considerados aceitáveis como uma

técnica requerida para análises de elementos traços e melhores do que os obtidos por ICP (MUKHTAR et al., 1991).

Para elementos de número atômico abaixo de 13 (Al) o limite de detecção (LD) é afetado pelo baixo rendimento de fluorescência e outras limitações como a baixa probabilidade de ocorrência do fenômeno fotoelétrico e adsorção dos raios X característicos pela janela de Be e pelo ar entre a amostra e o detector. Porém, essas duas últimas limitações podem ser contornadas trabalhando sob vácuo e com detector sem janela de Be (STRELI; WOBRAUSCHEK; AINGINGER, 1992).

Tölg e Klockenkämper (1993) comparam a TXRF com outros métodos e colocam a mesma como um método universal e econômico para determinar, de modo simultâneo, elementos de número atômico maior que 11 e para níveis abaixo de ppb. Um método não destrutivo, especialmente indicado para camadas finas de poucos nanômetros; seu campo de aplicação é das análises traços de soluções e líquidos. O efeito matriz é ausente pelo uso de pequenas quantidades de amostra (da ordem de μL); de rápida operação, fácil calibração, necessita de um elemento padrão para ser adicionado na amostra como padrão interno. A TXRF pode ser recomendada para um grande número de análises, porém existem limitações que devem ser consideradas para a escolha do método apropriado. Comparada à outros métodos de análise em determinadas aplicações, a TXRF pode não atingir bons limites de detecção, no entanto, outros métodos não conseguem competir com a TXRF no que se refere à rapidez de operação.

A figura 4.10 mostra uma comparação dos limites de detecção relativos de diferentes métodos de espectroscopia atômica aplicados em análises de elementos traços de soluções aquosas.

As abreviações dos nomes das técnicas apresentadas na figura 4.10 são: ICP-OES = espectrometria de emissão óptica induzida por plasma, FAAS = espectrometria de absorção atômica por chama, TXRF = fluorescência de raios X por reflexão total, ETAAS = espectrometria de absorção atômica eletrotérmica, ICP-MS = espectrometria de massa induzida por plasma. Como pode ser visto na figura 4.10 a espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ETAAS) apresenta limites de detecção comparáveis aos da TXRF; no entanto, a análise é sequencial, enquanto na TXRF é possível detectar vários elementos simultaneamente. Para a TXRF e ETAAS, um volume de 50 μL de amostra para análises são suficientes, enquanto que para os outros métodos são necessárias quantidades da ordem de mL de amostras. A ICP-MS possui poder de detecção superior à TXRF, mas é também o método

de maior custo, além de frequentemente apresentar efeito matriz. Portanto, a TXRF compete com estes métodos nos campos da microanálise e análise traço.

1,0 E+03				
1,0 E+02	Ni Mg, F Cr, Y			
1,0 E+01	K, Zn, Ge Pt, Ta, Mo, Zn			
1,0 E+00	Cl Pb, Sm, Nd Kb, Ba		Hg	
1,0 E-01	Co, Se Sb, Gd As, Cd, Nb, Sr, La	Al Si	Se, Ti	Ca
1,0 E-02	Ag, Na, W, Al Hg, U V, Co, Ga Sm Au, Hf	P S Cl, Ag, In, U Pd, Cd, Sm, Sb, Yb Mo, K, Hf, Ta	Li As, Pt, Sn, V Sb Bi, Au, Ni, Si, Te Ca, Pb, Tl	Fe P Br
1,0 E-03	Ir, Lu Mn, Eu In Dy	W, Ba, Ca, La Pt, Au, Hg, Pb, Bi Rb, Sr, Y Ni, Ti, Cu, Sc, As V, Co, Zn, Ga, Ge Cr, Mo, Fe	Ba Co, Cu, Fe, Mo Al, Cr, Mo	B Na Be, Li Cr
1,0 E-04			Ag Mg Cd Zn	Cd Mn, I Al, As, Ni Hg Ag, Co, Ge, Mo, Pd, Rb Ba, Gd, Mn, Ni, Pt
				Au, Dy, Ga, Pb Co, Er, Nb Er H, Cs, La, Hf, Ir, Pr
	INAA	TXRF	EI-AAS	ICP-MS

Figura 4. 10 - Limites de detecção de diferentes técnicas analíticas.

Fonte: TÖLG; KLOCKENKÄMPER, 1993.

Na tabela 4.1 encontram-se os limites de detecção de FAAS, conforme a American Public Health Association (APHA) – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater e os limites de detecção pelo método da TXRF (MATSUMOTO, 2001). Observa-se que para a maioria dos elementos os limites de detecção da técnica de TXRF são menores os da FAAS.

Na literatura recente encontram-se diversos trabalhos utilizando a técnica de SR-TXRF (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2005; PIMENTEL et al., 2008; SOUZA; CANTERAS; MOREIRA, 2014; SOARES et al., 2014).

Tabela 4. 1- Limites de detecção da FAAS e TXRF (MATSUMOTO, 2001).

Elemento	LDI* FASS (ng mL-1)	LD TXRF (ng mL-1)
Al	100	64
Si	300	50
K	5	5,2
Ca	3	2,7
Ti	300	1,6
V	200	1,2
Cr	20	0,9
Mn	10	0,8
Fe	20	0,7
Co	30	0,6
Ni	20	0,6
Cu	10	0,6
Zn	5	0,6
Sr	30	2,2
Mo	100	26,1
Cd	2	8,0
Pb	50	1,3

LDI* - Limite de detecção do instrumento.

4.5 Análise quantitativa por TXRF

Na técnica de TXRF, uma alíquota de 1 a 100µL de amostra líquida, in natura ou digerida, é pipetada sobre um suporte de acrílico (lucite), quartzo ou germânio e posta a evaporar, formando, assim, um filme fino sob o suporte (MOREIRA et al., 2006).

Devido a pouca espessura da amostra e alta energia dos raios X normalmente utilizados na excitação, não há a ocorrência do efeito de absorção e reforço na TXRF, logo, não se faz necessário corrigir o efeito matriz. Assim, a análise quantitativa é descrita por:

$$I_i = s_i \cdot C_i \quad (3)$$

Onde: I_i é a intensidade do raio X característico do elemento i ; s_i é a sensibilidade do elemento i e C_i é a concentração do elemento i presente na amostra.

Porém há outros fatores, como flutuação no gerador de raios X, emissão dos raios X pelo anodo, detecção dos raios X; e erros operacionais tais como o posicionamento não homogêneo das amostras (erro de geometria) etc., que necessitam ser corrigidos e para isso é adicionado à amostra um elemento químico como padrão interno. O elemento usado como padrão interno não deve estar presente na amostra, ou então, estar em concentrações

baixíssimas. Para amostras aquosas geralmente utiliza-se o elemento gálio (Ga) como padrão interno (LADISICH; RIEDER; WOBRAUSCHEK, 1994).

Esse padrão interno tem como objetivo normalizar o espectro. Assim, a intensidade de cada elemento i será relativa a esse padrão interno adicionado na amostra, não importando a sua geometria (COSTA et. al., 2003), e a análise quantitativa fica:

$$\frac{I_i}{I_{Ga}} = \frac{S_i}{S_{Ga}} \frac{C_i}{C_{Ga}} \quad (4)$$

$$\frac{I_i}{I_{Ga}} C_{Ga} = \frac{S_i}{S_{Ga}} C_i \quad (5)$$

Fazendo:

$$R_i = \frac{I_i}{I_{Ga}} C_{Ga} \quad (6)$$

$$S_R = \frac{S_i}{S_{Ga}} \quad (7)$$

Temos:

$$R_i = S_R C_i \quad (8)$$

Onde:

I_i é a intensidade do elemento i na amostra;

I_{Ga} é a intensidade do padrão interno Ga na amostra;

S_i é a sensibilidade do elemento i na amostra;

S_{Ga} é a sensibilidade do padrão interno Ga na amostra;

C_{Ga} é a concentração do padrão interno Ga na amostra;

C_i é a concentração do elemento i na amostra;

R_i é a intensidade relativa;

S_R é a sensibilidade relativa.

4.6 Limites de detecção e quantificação

Em um espectro de raios X pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõe a amostra. Essa linha decorre principalmente das interações das radiações espalhadas pela amostra com o detector, e

também das próprias radiações características emitidas pelos elementos. A área que se encontra abaixo do pico no espectro de pulsos é devida à intensidade dos raios X característicos (intensidade líquida) de um elemento i e à radiação de fundo (background -BG) naquela região i (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Os limites de detecção (LD) dependem da razão sinal/ruído e, portanto, da estatística de contagem. Na XRF convencional, a intensidade do background (BG) limita os níveis inferiores de concentração que podem ser detectados. Em geral, os limites de detecção podem ser melhorados (diminuídos) aumentando o tempo de contagem. Geralmente mantém-se um compromisso entre os propósitos da análise e o tempo de contagem (CANTERAS, 2015).

Dessa forma, o LD para cada elemento i está diretamente relacionado com a intensidade do BG sob o pico desse elemento de acordo com a equação (LADISICH et al., 1993):

$$LD = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{I_{i(BG)}}{t}} \quad (9)$$

Onde: LD = Limite de detecção para o analito; $I_{i(BG)}$ = intensidade (cps) do background sob o pico do analito; S = sensibilidade do analito; t = tempo de excitação/detecção. Como na TXRF é utilizado um padrão interno para normalizar o espectro temos que:

$$LD = \frac{3}{S_R} \frac{C_p}{I_p} \sqrt{\frac{I_{i(BG)}}{t}} \quad (10)$$

Onde: S_R = Sensibilidade do analito relativa ao padrão interno; C_p = Concentração do padrão interno; I_p = Intensidade do padrão interno.

Os limites de detecção para a técnica TXRF são menores que para a técnica convencional ED-XRF principalmente devido a baixa intensidade de radiação do background abaixo dos picos característicos; o fluxo da radiação primária utilizada para excitar a amostra é mais efetivo; e pela proximidade entre a amostra e o detector (MOREIRA et al., 2006).

O limite de quantificação é definido como: $LQ = K_Q \sigma_Q$, onde σ_Q é o desvio padrão e K_Q é um fator igual ao desvio padrão relativo. A IUPAC define o valor de K_Q como 10. Nesse caso, o limite de quantificação é 3,33 vezes o limite de detecção (CURRIE, 1995).

5. METODOLOGIA

5.1 Montagem do experimento

Para análise do impacto ambiental causado pelos metais presentes em pilhas e placas de circuito impresso, foi realizado um experimento simulando chuva em solo contendo resíduos destes materiais. Este experimento foi realizado em parceria com o Prof. Pedro da Cunha Kemerich da Universidade Federal de Santa Maria na cidade de Frederico Westphalen – RS.

Primeiramente, foram recolhidas pilhas usadas do tipo Zn-C e alcalinas, as quais foram separadas e pesadas para posterior estudo, conforme figura 5.1.



Figura 5. 1 - Pesagem das pilhas do tipo Zn-C e alcalinas.

Fonte: o autor.

Após pesagem, foram montadas sete colunas de PVC contendo solo, conforme figura 5.2 ($h = 50$ cm e $\phi_{\text{int}} = 10$ cm). A parte inferior de cada coluna foi tampada com um cap, no qual foram feitos três furos para que a solução de chuva simulada pudesse escoar. Visando não permitir a fuga de partículas do solo, foi colado, na parte interna do cap, um sombrite duplo com 50% de sombreamento, formando assim um filtro, conforme figura 5.3. Na parte externa do cap foi encaixado um frasco plástico, devidamente descontaminado, para a coleta do percolado proveniente da lixiviação. Estas colunas foram separadas em dois grupos de três colunas e depois encaixadas em um suporte de madeira.

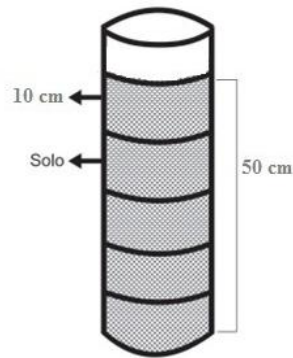


Figura 5. 2 – Esquema da coluna de cano PVC

Fonte: o autor.



Figura 5. 3 - Fotografia da colagem do sombrite no cap inferior.

Fonte: o autor.

A primeira coluna foi preenchida somente com solo (branco). No primeiro grupo foram depositadas no topo de cada coluna pilhas Zn-C trituradas, para que o processo de ruptura das mesmas fosse acelerado, conforme figura 5.4 (a). Já no segundo grupo foram depositadas pilhas alcalinas também trituradas, conforme figura 5.4 (b). As proporções de pilhas depositadas em cada coluna estão descritas na tabela 5.1.

Tabela 5. 1 - Descrição das colunas contendo pilhas do tipo alcalina e Zn-C em diferentes proporções.

Nomenclatura	Amostra
Branco	Somente solo
CP1	Solo + 159 g de pilhas Zn-C
CP2	Solo + 315 g de pilhas Zn-C
CP3	Solo + 628 g de pilhas Zn-C
CP4	Solo + 152 g de pilhas alcalinas
CP5	Solo + 304 g de pilhas alcalinas
CP6	Solo + 604 g de pilhas alcalinas



Figura 5. 4 - Pilhas Zn-C (a) e alcalinas (b) trituradas e depositadas sobre o solo nas colunas.

Fonte: o autor.

Também foram recolhidos diversos tipos de placas de circuito impresso de computadores que não estavam mais aptas para uso, conforme figura 5.5. Os componentes eletrônicos agregados a elas, mostrados na figura 5.6, foram retirados e as placas foram quebradas em pequenos pedaços, conforme mostra figura 5.7.

Para analisar o processo de lixiviação dos metais das placas e componentes eletrônicos, foi montado um experimento semelhante ao das pilhas. Porém, devido ao maior volume de descarte desse tipo de material, foram utilizadas caixas d' água de 100 L ($h = 35$ cm e $\phi_{\text{int}} = 64$ cm).

Assim foram montadas cinco caixas d' água, onde vários furos foram feitos no centro da parte inferior de cada caixa e sobre os furos foi colado um sombrite duplo com 50% de sombreamento. Abaixo dos furos, na parte externa das caixas, foram fixados frascos plásticos, descontaminados, com 5 cm de altura para que a água percolada pudesse ser coletada e analisada. Após isso as caixas foram depositadas sobre tijolos e preenchidas com solo, conforme figura 5.8, sendo as placas e componentes eletrônicos depositadas na superfície da mesma conforme descrito na tabela 5.2.

Tabela 5. 2 - Descrição das caixas contendo placas e componentes eletrônicos em diferentes proporções.

Nomenclatura	Amostra
Branco	Somente solo
CX1	Solo + 802 g de placas e 449 g de componentes eletrônicos
CX2	Solo + 1833 g de placas e 667 g de componentes eletrônicos
CX3	Solo + 3979 g de placas e 1021 g de componentes eletrônicos
CX4	Solo + 8296 g de placas e 1704 g de componentes eletrônicos

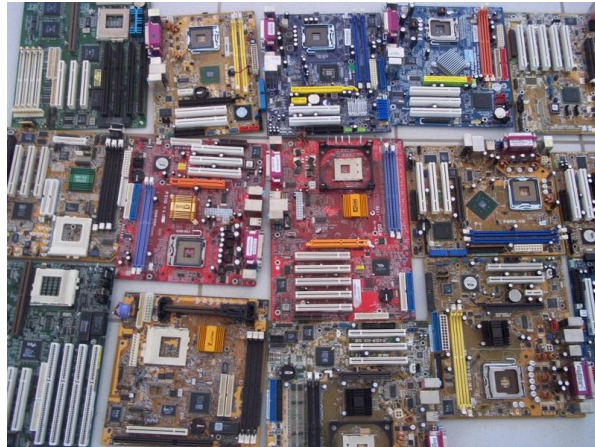


Figura 5. 5 - Fotografia de placas de computadores.

Fonte: o autor.



Figura 5. 6 - Fotografia de componentes eletrônicos.

Fonte: o autor.



Figura 5. 7 - Fotografia de placas quebradas.

Fonte: o autor.



Figura 5. 8 - Caixas d'água sobre o suporte e com placas e componentes eletrônicos depositados.

Fonte: o autor.

As amostras de solo utilizadas no experimento foram coletadas em Frederico Westphalen na Região Noroeste do Rio Grande do Sul. Nessa região de estudo o solo é classificado como Latossolo Vermelho (EMBRAPA; 2006).

As amostras de solo foram coletadas a uma profundidade de 20 cm, visando evitar a zona de raízes. Posteriormente, foram homogeneizadas e retirados os detritos vegetais e outros materiais que pudessem criar caminhos preferenciais para a água.

5.2 Simulação de chuva ácida

Em todos os grupos foi realizada a simulação de precipitação ácida com pH 4, obtida com a solução na proporção 1:1 dos ácidos $H_2SO_4 + HNO_3$ em água (ALGORAKIS, et. al., 2006), que será denominada de chuva ácida. O volume de chuva ácida adicionado mensalmente às colunas e caixas d'água correspondeu à média acumulada da precipitação na região de estudo, que é de aproximadamente 1880 mm ao ano (BERNARDI et. al., 2007).

A simulação de chuva ácida foi realizada quinzenalmente por um período de 12 meses. Como a precipitação é a altura que a chuva alcança numa área de 1 m^2 , a quantidade adicionada às colunas e caixas deve obedecer suas respectivas áreas, assim, para calcular o volume de chuva ácida adicionada quinzenalmente, a precipitação média anual foi dividida

por 24 e multiplicada pela área das colunas e caixas. Dessa forma, foi adicionado quinzenalmente o volume de 615 mL nas colunas e 25 L nas caixas.

A cada trimestre foi coletado 50 mL da solução de chuva ácida percolada pelas colunas e caixas. Estas soluções foram acidificadas com ácido nítrico a pH 2, acondicionadas em recipientes devidamente descontaminados e mantidas em refrigeração, para conservação das amostras, sendo posteriormente analisadas por SR-TXRF.

5.3 Abertura das colunas e caixas

Após o encerramento do período de simulação de chuva correspondente a 12 meses, as pilhas, placas e componentes eletrônicos, que estavam dispostas sobre as colunas e caixas com solo, foram retiradas e devidamente descartadas.

Posteriormente, as sete colunas de solo foram congeladas, com o objetivo de facilitar o corte destas em cinco frações: de 0 – 10 cm, 10 – 20 cm, 20 – 30 cm, 30 – 40 cm e 40 – 50 cm. As superfícies das frações que entraram em contato com a serra foram lixadas levemente, ainda congeladas, com uma lixa de plástico para evitar a contaminação das amostras com os metais presentes na liga da serra. A parte superior das colunas contaminadas em contato com as pilhas também foram lixadas, para que apenas os metais que tivessem infiltrados no solo fossem analisados.

As amostras de solo das caixas foram coletadas em cinco pontos equidistantes, para obter-se uma maior representatividade, sendo que em cada ponto coletou-se amostra nas profundidades de: 0 – 7 cm, 7 – 14 cm, 14 – 21 cm, 21 – 35 cm.

Todas as amostras de solo foram acondicionadas em sacos plásticos para o transporte até o laboratório, onde foram secas a temperatura ambiente, maceradas em cadinho de porcelana e passadas em peneira com malha de 150 μm , para posterior análise por EDXRF (MELQUIADES et al., 2011).

5.4 Preparação das amostras de água para análise por SRTXRF

Para a análise por SR-TXRF é necessária a adição de um padrão interno conforme descrito no item 4.5.

Dessa forma, foram utilizados 950 μL de amostra, das soluções de água percoladas no experimento, adicionando-se 50 μL de Ga (concentração de 200,2 mg L^{-1}), utilizado como

padrão interno. Em seguida, foram pipetados 5 μL de cada amostra sobre um suporte de acrílico (lucite), secas a temperatura ambiente para formação de um filme fino e armazenadas em placas de Petri, que evitam o contato com o meio externo e minimizam as possíveis contaminações.

Para construção da curva de sensibilidade do equipamento de medida foram preparados dois conjuntos de soluções padrões contendo K, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Se, Rb, Sr, Cd e Pb (SS1) e V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba e Pb (SS2). Nestas soluções padrões foi ainda adicionado Ga como padrão interno nas mesmas condições das amostras. Cada conjunto é composto por cinco soluções padrões, contendo os elementos citados em diferentes concentrações, e uma solução branco. As concentrações elementares dos padrões são mostradas nas tabelas 5.3 e 5.4.

O conjunto de solução padrão SS1 foi utilizado para construção da curva de calibração da linha K e validação da curva de calibração da linha L. Já o conjunto de solução padrão SS2 foi utilizado para validação da curva de calibração da linha K e construção da curva de calibração da linha L.

Todas as amostras de água foram analisadas na linha de fluorescência de raios X (XRF) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP, Brasil.

Tabela 5. 3 - Concentração dos elementos presentes no conjunto de solução padrão SS1, em mg L^{-1} , utilizados para construção da curva de calibração da linha K e validação da linha L.

Elemento	P0	P1	P2	P3	P4	P5
K	0	4,0	8,00	12,0	16,0	20,0
Cr	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Mn	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Fe	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Cu	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
Zn	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
Se	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
Rb	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
Sr	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
*Cd	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
*Pb	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Ga	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

* linha L

Tabela 5. 4 - Concentração dos elementos presentes no conjunto de solução padrão SS2, em mg L^{-1} , utilizados para construção da curva de calibração da linha L e validação da linha K.

Elemento	P0	P1	P2	P3	P4	P5
*Ag	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
*Cd	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
*Ba	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
*Pb	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
V	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Cr	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Mn	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Co	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Ni	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Cu	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Zn	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Ga	10,25	10,25	10,25	10,25	10,25	10,25

* linha L

5.5 Preparação das amostras de solo para análise por EDXRF

A quantificação das amostras de solo se deu pela técnica de EDXRF, esta técnica relaciona a concentração dos elementos presentes na amostra com a intensidade dos picos de cada um desses elementos. Este procedimento geralmente é realizado com a equação de PF, que consiste em correções teóricas dos efeitos de absorção e intensificação espectral dos elementos de uma matriz amostral conforme descrito no item 4.3. Porém, para matrizes de solo o método de PF torna-se complexo, entretanto, quando se utiliza padrões certificados com matrizes semelhantes é possível aproximar para 1 o valor do fator de absorção, dessa forma, mantendo-se uma geometria fixa, as intensidades dos picos dos elementos presentes na amostra tornam-se proporcionais às suas concentrações pela sensibilidade elementar conforme equação 3 ($I_i = S_i C_i$).

Assim, as curvas de sensibilidade do equipamento de medidas de EDXRF foram construídas para os elementos: Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr e Pb, utilizando os seguintes materiais de referência certificado (SRM - Standard Reference Material): BCR32, BCR 142R, BCR 143R, BCR144R, BCR 145R, BCR 146R, BCR 320, CRM 25 – 50, GBW 7411, IAEA SDM2TM, IAEA SL01, IAEA 356, NIST 1648, NIST 1944, NIST 2703, NIST 2704, NIST 2781, NIST PACS2, Th 1, Th 2, USGS BH VO1, USGS RGM1, USGS SDC1.

Estes materiais de referencia são de origem e matriz variável, sendo em sua maioria solo, sedimentos de lago, sedimentos marítimos e argilas.

Para validação das curvas de calibração foram medidos os materiais de referência certificado: IAEA SOIL7, NIST2586 e NIST2711.

As medidas das amostras de solo e dos materiais de referência certificado foram realizadas em triplicata por 300 segundos em um equipamento de bancada de EDXRF da Shimadzu (EDX-720). Para tanto, pesou-se 1,8 g de cada amostra em celas específicas para XRF, cobertas com filme de mylar.

5.6 Instrumentação

As amostras de água foram analisadas na linha D09B-XRF de fluorescência de raios X (XRF) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP, Brasil.

As medidas foram realizadas por TXRF e para posicionamento da amostra foi utilizado um sistema micrométrico automatizado de forma a obter um ângulo rasante do feixe incidente sobre a amostra. Este sistema consiste de um mecanismo que permite movimentos de elevar ou abaixar a amostra em relação ao feixe de luz síncrotron com uma resolução espacial de 0,5 μm , bem como variar o ângulo de incidência da luz síncrotron sobre a amostra no refletor, com resolução angular de aproximadamente 10 μrad . Esse sistema permite ajustar, de forma eficiente, a posição e os ângulos ideais para que aconteçam a reflexão total, a fluorescência resultante e sua detecção, conforme figura 5.9. Esse sistema é controlado remotamente e o posicionamento do feixe sobre a amostra é monitorado por câmaras CCD cuja imagem é mostrada em vídeo (PÉREZ et. al., 1999).

Para excitar as amostras foi utilizado um feixe policromático com energia máxima de 25 keV, um detector semicondutor Si(Li) (165 eV, 5.9keV), com uma janela de berílio de 8 μm de espessura, acoplado a um módulo amplificador e um analisador multicanal, conectados em um computador (PÉREZ et. al., 1999). Todas as medidas foram realizadas em duplicata por um tempo de 200 s em atmosfera de ar. Os espectros de raios X foram analisados com o auxílio do programa computacional WinQXAS, distribuído pela Agência Nacional de Energia Atômica (IAEA).

A figura 5.10 mostra o anel de armazenamento de elétrons e a estação de fluorescência de raios X do LNLS. Na figura 5.11 observa-se parcialmente a instrumentação da estação de

fluorescência de raios X e a figura 5.12 mostra detalhes do sistema de posicionamento para análise por SR-TXRF.

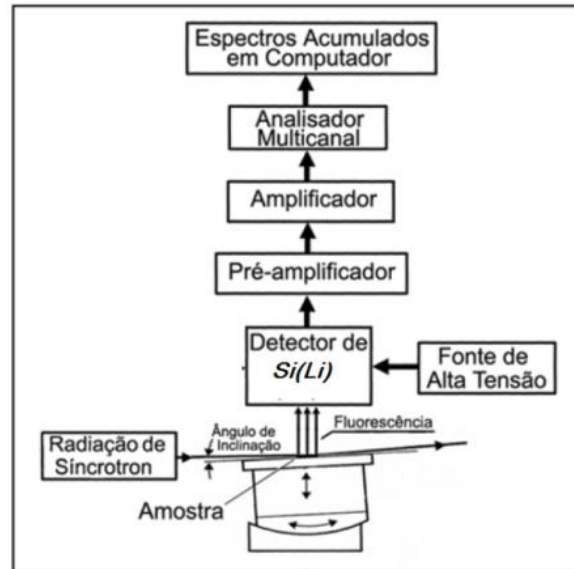


Figura 5. 9 - Diagrama do sistema SRTXRF

Fonte: Soares, 2013.



Figura 5. 10 - Anel de armazenamento de elétrons e estação de fluorescência de raios X.

Fonte: o autor.

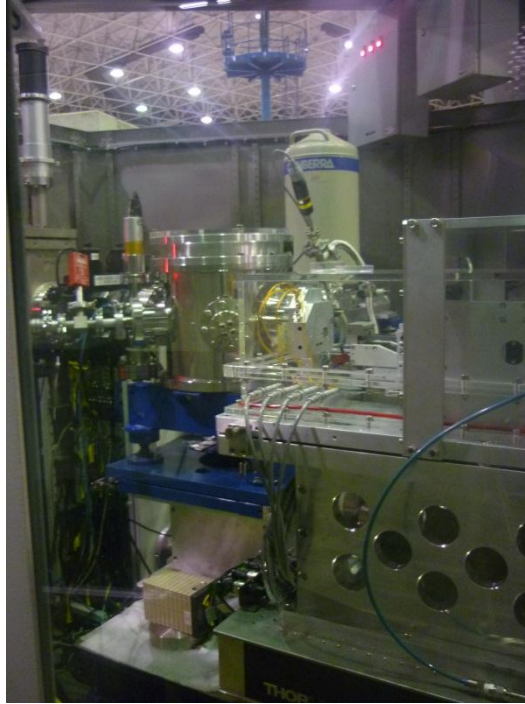


Figura 5.11 - Vista parcial da estação de fluorescência de raios X do LNLS.

Fonte: o autor.

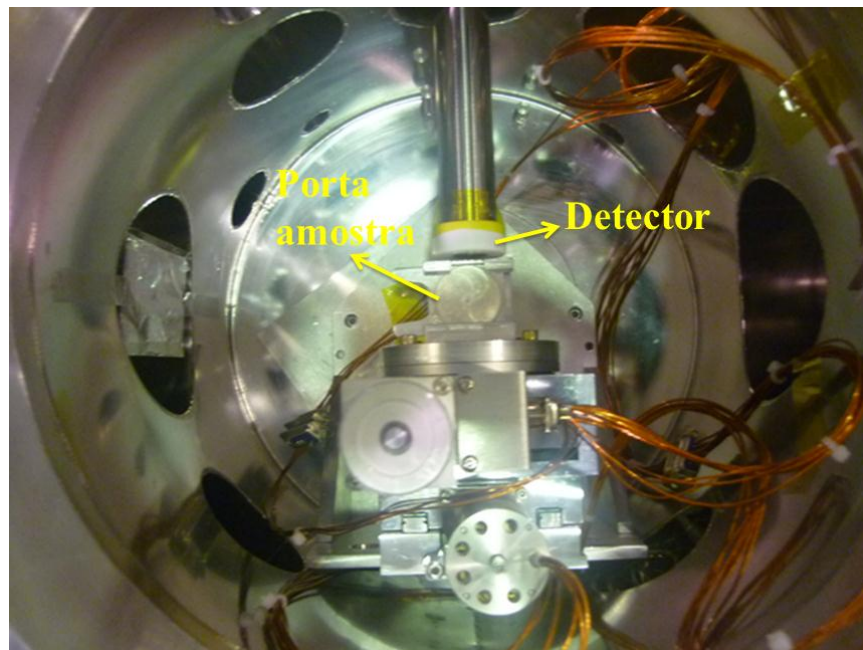


Figura 5.12 - Detalhe do sistema de posicionamento da amostra.

Fonte: o autor.

As amostras de solo foram analisadas em um equipamento convencional de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF), modelo EDX-720 da Shimadzu, conforme figura 5.13, equipado com tubo de raios X de Rh (Ródio) e detector de Si(Li)

refrigerado com nitrogênio líquido e tempo morto de 31%. As medidas foram realizadas em vácuo, com tensão no tubo de 50 kV para a faixa de elemento do Ti a U, corrente de 19 μ A e colimador de 10 mm. As amostras ficaram expostas à radiação por um tempo real de 300 s e a análise quantitativa foi realizada pelo método da curva de calibração, obtida com os 23 padrões de referência certificado descritos no item 5.5.



Figura 5. 13 - Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX-720)

Fonte: SHIMADZU.

Todas as medidas de EDXRF foram realizadas no Laboratório de Instrumentação Nuclear do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da USP em Piracicaba-SP.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados: a caracterização físico-química das amostras de solo (somente amostra de solo sem pilhas e componentes eletrônicos), as curvas de calibração e validação dos sistemas de medidas de SR-TXRF e de EDXRF e, posteriormente, os resultados das análises realizadas por SR-TXRF das soluções percoladas e por EDXRF das amostras de solo.

6.1 Caracterização do solo

Tendo como objetivo uma melhor caracterização das amostras de solo foram realizadas análises granulométricas, de pH, capacidade de troca catiônica, saturação por bases e matéria orgânica de duas amostras de branco do solo. Essas análises foram realizadas pela Tecsolo e os resultados estão apresentados na tabela 6.1.

Tabela 6. 1- Parâmetros físico-químicos do solo utilizado no experimento.

Parâmetros	pH (CaCl ₂)	CTC (cmol · dm ⁻³)	Saturação por bases V (%)	Matéria Orgânica (g · dm ⁻³)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
Branco 1	5,4	12,62	73,0	20,1	43	17	40
Branco 2	5,4	12,10	70,7	18,8	36	19	45

Os metais pesados dissolvidos na água do solo são frequentemente adsorvidos pela superfície das partículas coloidais do solo, porém, se um solo for ácido, ou seja, apresentar uma concentração elevada de íons H⁺ na solução de solo, a tendência é que esses íons sejam adsorvidos na superfície dos coloides, deslocando assim os íons metálicos presentes anteriormente nos coloides, que passarão para a fase aquosa. Além disso, solos com baixos valores de CTC tem baixa capacidade de retenção de cátions e, portanto, têm maior tendência a perder seus nutrientes por lixiviação. (BAIRD; CANN, 2011).

Quimicamente, os Latossolos são em sua quase totalidade distróficos, ácidos e com baixos valores de CTC. Os valores de pH situam-se entre 4,0 e 5,5, o que os caracteriza como fortes e medianamente ácidos, e os valores de CTC no horizonte A variam entre 3,9 a 13,9 cmol · dm⁻³ (EMBRAPA, 2006).

Portanto, o solo analisado é classificado como Latossolo, tendo acidez média e baixa capacidade de troca catiônica de acordo com a classificação proposta por Riad et al (1996),

sendo características favoráveis à liberação dos íons metálicos na solução do solo e consequentemente à lixiviação (PIGOZZO et al., 2004).

6.2 Análise por SR-TXRF

No capítulo 4 item 4.5 descreveram-se os fundamentos da análise quantitativa para SR-TXRF. As concentrações elementares são obtidas de acordo com a equação 8 a partir da medida das intensidades dos raios X fluorescentes emitida pelo elemento i em função da sensibilidade do sistema. Para tal análise foram obtidos espectros das intensidades dos raios X característicos em função da energia através do software WinQXAS.

6.2.1 Curva de calibração para o sistema de SR-TXRF

A figura 6.1 apresenta o espectro obtido no LNLS por SR-TXRF de uma amostra do conjunto de solução padrão SS1. Assim, com os dados das intensidades relativas R_i e das concentrações C_i dos elementos presentes nas soluções padrões, foram construídas curvas de calibração, conforme figura 6.2, e se obteve as sensibilidades relativas por meio dos coeficientes angulares destas curvas. Como existe uma forte correlação entre a sensibilidade elementar e o número atômico Z , é possível ajustar uma curva que permite determinar a sensibilidade relativa de elementos compreendidos na faixa dos números atômicos utilizados no ajuste (FICARIS et al., 2006). Até mesmo, dos elementos que não estão presentes nas soluções padrões utilizadas.

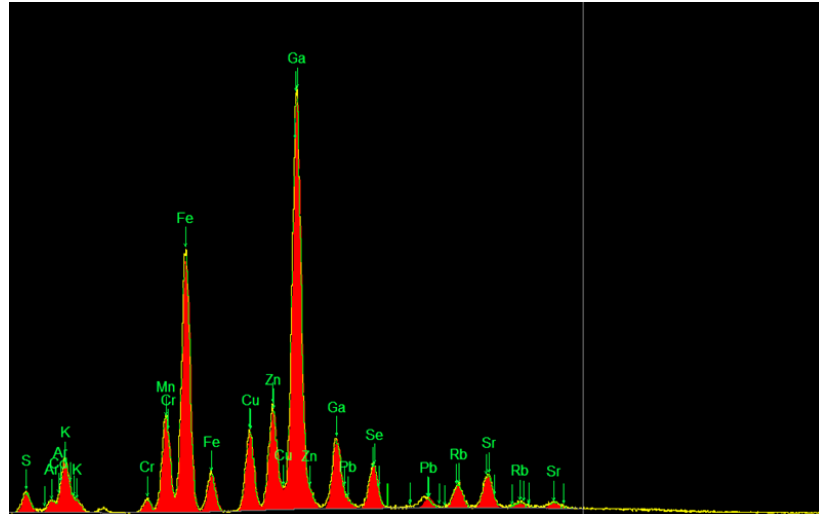


Figura 6. 1 - Ajuste do espectro de uma amostra do conjunto de solução padrão SS1 medido no LNLS e ajustado no software WinQXAS.

Fonte: o autor.

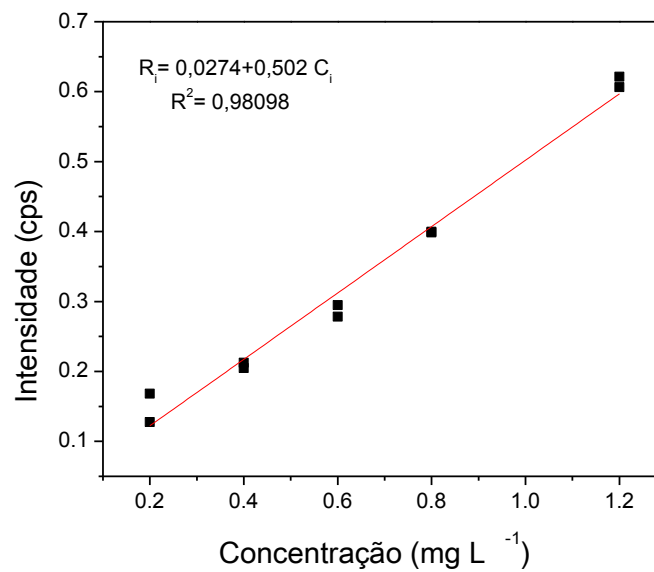


Figura 6. 2 – Curva de calibração do Cr pra o sistema de medidas de SR-TXRF.

Fonte: o autor.

A figura 6.3 mostra o ajuste da curva que relaciona os valores da sensibilidade relativa com o número atômico Z compreendidos entre o K e o Sr para a linha K e entre o Cd e o Pb para a linha L.

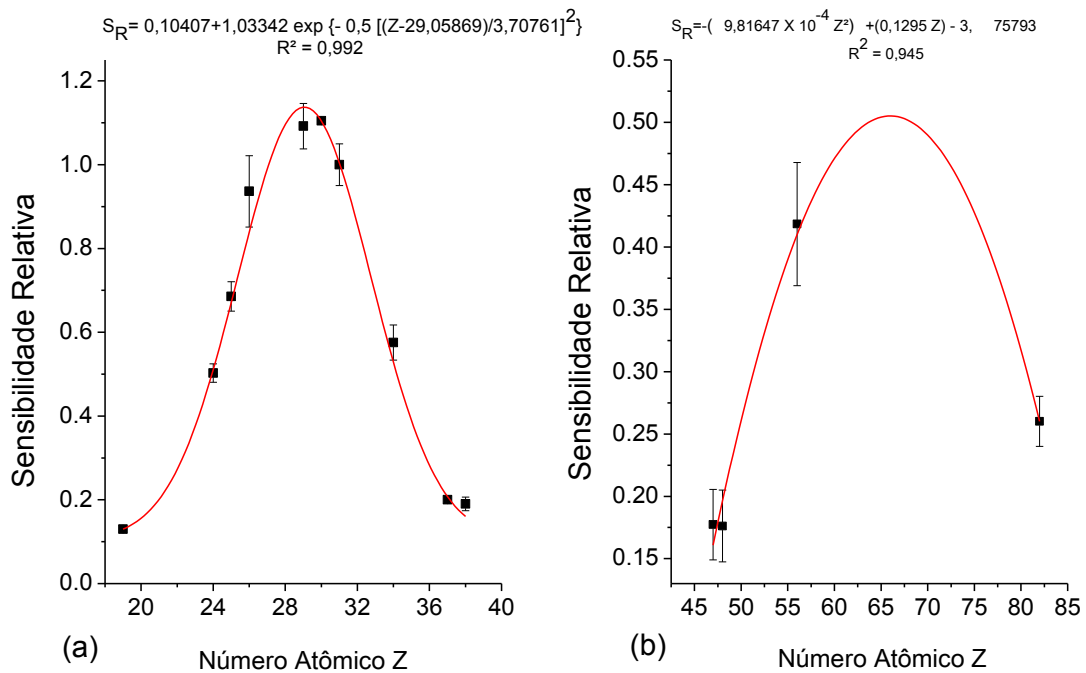


Figura 6.3 - Ajuste da curva da sensibilidade relativa S_R para as linhas K (a) e L (b).

Fonte: o autor.

A curva da linha L foi construída com poucos pontos experimentais, entretanto, foi realizado um ajuste polinomial de segunda ordem seguindo exemplos da literatura (FICARIS et al., 2006; PIMENTEL et al., 2008).

Como a validação da linha L foi realizada somente para o Cd e o Pb, utilizou-se os valores da sensibilidade relativa experimental (calculada a partir dos dados obtidos dos espectros) destes elementos, sendo que o único elemento da linha L detectado e quantificado nas amostras analisadas neste trabalho foi o Pb.

Os dados da sensibilidade relativa experimental, sensibilidade relativa ajustada experimentalmente (obtida por meio do ajuste matemático dos valores da sensibilidade relativa experimental) e seus respectivos desvios, são apresentados na tabela 6.2.

Tabela 6. 2 - Sensibilidade relativa experimental (**SE**) e sensibilidade relativa ajustada experimentalmente (**SA**).

Elemento	Z	SE	SA
K	19	0,130 ± 0,001	0,130 ± 0,008
Cr	24	0,502 ± 0,022	0,511 ± 0,015
Mn	25	0,686 ± 0,035	0,671 ± 0,013
Fe	26	0,936 ± 0,085	0,839 ± 0,011
Cu	29	1,092 ± 0,054	1,137 ± 0,016
Zn	30	1,105 ± 0,007	1,105 ± 0,023
Ga	31	1,000 ± 0,050	1,005 ± 0,031
Se	34	0,575 ± 0,042	0,528 ± 0,040
Rb	37	0,200 ± 0,008	0,208 ± 0,023
Sr	38	0,190 ± 0,016	0,177 ± 0,017
*Ag	47	0,177 ± 0,028	0,160 ± 0,013
*Cd	48	0,176 ± 0,029	0,196 ± 0,008
*Ba	56	0,418 ± 0,049	0,416 ± 0,021
*Pb	82	0,260 ± 0,020	0,260 ± 0,006

* linha L (elementos presentes na solução padrão SS2)

6.2.2 Limites de detecção e quantificação para as amostras de água

Os limites mínimos de detecção dos elementos foram obtidos com os dados da intensidade de background de todas as amostras de solução padrão para um tempo de contagem de 200 s. Estes cálculos foram realizados com a equação 10, utilizando as sensibilidades experimentais descritas na tabela 6.2.

Com os dados dos limites de detecção obtidos para a linha K foi construído uma curva que relaciona esses dados com seus números atômicos e realizado o ajuste dessa curva, conforme mostra figura 6.4. Este procedimento tem a finalidade de determinar os limites de detecção de elementos que não estão presentes na solução padrão (FICARIS et al., 2006). Para a linha L não foi realizado o ajuste, pois o único elemento dessa série detectado e quantificado foi o Pb.

Para a linha K, os limites de detecção variaram de 0,22 µg L⁻¹ para o Ni a 4,32 µg L⁻¹ para o Sr. E para a série L esses valores variaram de 1,18 µg L⁻¹ para o Ba a 3,29 µg L⁻¹ para o Pb.

Em geral, os valores dos limites de detecção obtidos estão de acordo com os relatados na literatura por outros trabalhos desenvolvidos no LNLS e em outras instalações (SIMABUCO; MATSUMOTO, 2000; FICARIS et al., 2006; SOUZA; CANTERAS; MOREIRA, 2014; MUIA; RAZAFINDRAMISA; VAN GRIEKEN, 1991; . HOFFMANN et al., 1997).

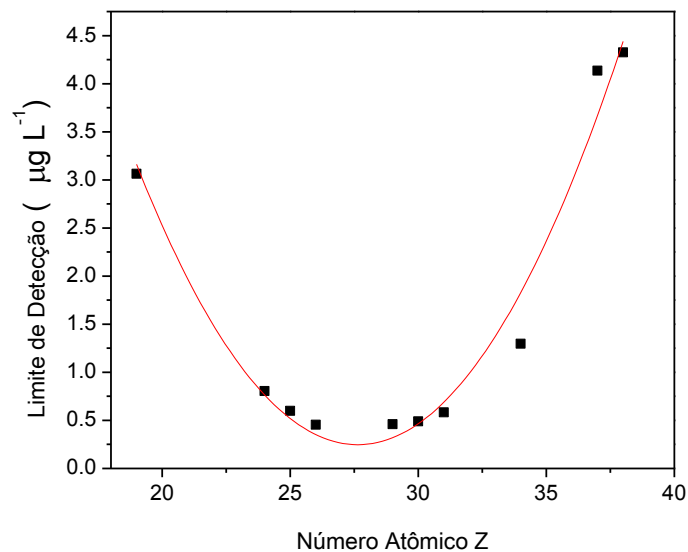


Figura 6. 4 - Ajuste da curva dos limites de detecção para a série K.

Conforme define a IUPAC, o limite de quantificação é 3,33 vezes o limite de detecção (CURRIE, 1995). Dessa forma, a tabela 6.3 apresenta os valores dos limites de detecção obtidos experimentalmente (LDE) através da equação 10, limites de detecção obtidos através do ajuste dos pontos experimentais da curva da figura 6.4 (LDA), limites de quantificação calculados utilizando os limites de detecção obtidos experimentalmente e os limites mínimos de quantificação praticáveis para aplicar a resolução CONAMA 396/2008.

Para os elementos que não estão presentes na solução padrão os limites de quantificação foram calculados utilizando os limites de detecção obtidos através do ajuste dos pontos experimentais.

Tabela 6.3 - Limites de detecção experimental (LDE), limites de detecção ajustado (LDA), limites de quantificação (LQ), para as séries K e L e limites de quantificação praticáveis (LQP) para aplicar a resolução CONAMA 396/2008 em água.

Todos os valores estão expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Elemento	Z	LDE	LDA	LQ	LQP
K	19	3,06	3,14	10,21	-
Ca	20	-	2,50	8,35	-
Ti	22	-	1,47	4,88	-
Cr	24	0,80	0,74	2,68	10
Mn	25	0,60	0,49	1,99	25
Fe	26	0,45	0,32	1,51	100
Co	27	-	0,23	1,08	10
Ni	28	-	0,22	0,78	10
Cu	29	0,46	0,29	1,54	50
Zn	30	0,49	0,43	1,63	100
Ga	31	0,58	0,66	1,95	-
Se	34	1,30	1,79	4,32	10
Rb	37	4,14	3,63	13,78	-
Sr	38	4,32	4,40	14,42	-
*Ag	47	2,78	-	9,27	10
*Cd	48	2,85	-	9,49	5
*Ba	56	1,18	-	3,92	20
*Pb	82	3,29	-	10,97	10

* linha L (elementos presentes na solução padrão SS2).

Observa-se que os limites de quantificação para todos os elementos analisados, com exceção do Cd e do Pb, estão abaixo dos limites mínimos aceitáveis para aplicação da resolução CONAMA 369/2008, isto mostra que os limites de detecção e quantificação da técnica de SR-TXRF são considerados aceitáveis como para análises de elementos traços em águas residuais. No caso do Cd e Pb a justificativa para esses valores excederem os LQP é o baixo rendimento de fluorescência da linha L, conforme mostra figura 4.6.

6.2.3 Validação da curva de calibração do sistema de medidas por SR-TXRF

Para verificar a acurácia e exatidão da curva de calibração da linha K utilizou-se o conjunto de soluções padrões SS2, onde as intensidades relativas dos elementos da linha K dessas soluções foram empregadas para calcular as suas respectivas concentrações conforme equação 8. As concentrações obtidas foram confrontadas com as concentrações elementares

contidas no padrão e para verificar se houve diferença significativa entre as concentrações medidas (utilizando a sensibilidade proveniente da curva de calibração ajustada) e as contidas no padrão, realizou-se o teste t de Student em um intervalo de confiança de 95%. Esses resultados estão demonstrados na tabela 6.4.

Tabela 6. 4 - Concentração padrão e medida, da linha K, das soluções padrões SS2 com o desvio relativo e valor do t calculado em um intervalo de confiança de 95%.

Elemento	Concentração padrão ($mg L^{-1}$)	Concentração medida ($mg L^{-1}$)	t-calculado ($t_{crítico} = 12.71$)	Desvio Relativo
V	1,00	$0,93 \pm 0.04$	2,24	7%
	2,00	$1,80 \pm 0.03$	8,78	10%
	5,00	$4,59 \pm 0.07$	8,86	8%
Cr	1,00	$1,12 \pm 0.12$	1,46	12%
	2,00	$1,98 \pm 0.13$	0,22	1%
	5,00	$4,67 \pm 0.35$	0,53	7%
Mn	1,00	$1,14 \pm 0.07$	2,94	14%
	2,00	$2,32 \pm 0.08$	5,32	16%
	5,00	$4,84 \pm 0.18$	1,23	3%
Co	1,00	$1,18 \pm 0.04$	6,77	18%
	2,00	$2,13 \pm 0.04$	4,96	6%
	5,00	$4,79 \pm 0.10$	3,01	4%
Ni	2,00	$2,37 \pm 0.11$	4,72	18%
	4,00	$4,36 \pm 0.05$	10,95	9%
	10,00	$10,5 \pm 0.2$	4,76	5%
Cu	1,00	$1,15 \pm 0.05$	4,35	15%
	2,00	$2,11 \pm 0.02$	7,00	5%
	5,00	$5,20 \pm 0.09$	3,00	4%
Zn	2,00	$2,39 \pm 0.09$	6,15	20%
	4,00	$4,59 \pm 0.08$	10,46	15%
	10,00	$9,82 \pm 0.06$	4,27	2%

Para verificar a acurácia e exatidão do ajuste da curva da linha L, utilizou-se as intensidades relativas dos elementos dessa série contidas nas soluções padrões SS1. Essas análises foram realizadas da mesma forma que para a linha K. Os resultados são mostrados na tabela 6.5.

Tabela 6. 5 - Concentração padrão e medida, da linha L, das soluções padrões SS1 com o desvio relativo e valor do t calculado em um intervalo de confiança de 95%.

Elementos	Concentração padrão ($mg L^{-1}$)	Concentração medida ($mg L^{-1}$)	t-calculado ($t_{crítico} = 12.71$)	Desvio Relativo
Cd	0,80	$0,86 \pm 0,04$	2,24	7%
	1,20	$1,16 \pm 0,10$	0,51	3%
	1,60	$1,45 \pm 0,27$	0,81	9%
	2,00	$2,13 \pm 0,02$	7,48	6%
	2,40	$2,42 \pm 0,12$	0,18	1%
Pb	0,40	$0,41 \pm 0,01$	2,71	2%
	0,60	$0,59 \pm 0,01$	1,21	2%
	0,80	$0,74 \pm 0,02$	4,10	8%
	1,00	$0,98 \pm 0,03$	0,92	2%
	1,20	$1,19 \pm 0,01$	1,71	1%

O teste t realizado para as medidas do ajuste das curvas das linhas K e L, em duplicata, mostra que não houve diferença significativa entre as concentrações medidas e as concentrações das soluções padrões, visto que o valor de t crítico é 12,71 e todos os valores de t calculado estão abaixo do valor crítico. Além disso, os desvios relativos variaram de 1% a 20% para a linha K e de 1% a 9% para a linha L, o que corrobora para indicar um bom ajuste das curvas dessas séries.

6.3 Análise por EDXRF

6.3.1 Curva de calibração para EDXRF

Para calibrar o sistema de medidas de EDXRF foram medidos 23 padrões de referência certificado de matrizes de solo e sedimento, tais padrões são descritos no item 5.5.

Com os resultados dessas medidas foi possível ajustar as curvas intensidade versus concentração para cada um dos elementos de interesse, obtendo-se as equações de calibração do sistema de medidas de EDXRF, mostradas na tabela 6.6.

Tabela 6. 6 - Regressão linear das curvas de calibração elementar.

Elemento	Faixa de concentração (mg kg ⁻¹)	Equação	R ²
Al	34300 – 83300	$I = 2,73 \cdot 10^{-5}C - 0,25$	0,978
Si	9700 – 343123	$I = 6,28 \cdot 10^{-5}C + 0,95$	0,985
K	4316 – 27228	$I = 3,52 \cdot 10^{-4}C + 0,13$	0,983
Ca	3100 – 88700	$I = 6,90 \cdot 10^{-4}C - 3,37$	0,986
Ti	2697 – 8800	$I = 1,17 \cdot 10^{-3}C - 0,36$	0,986
Cr	202 – 441	$I = 2,98 \cdot 10^{-3}C + 0,01$	0,995
Mn	505 – 3460	$I = 3,15 \cdot 10^{-3}C - 0,39$	0,996
Fe	1609 – 73800	$I = 3,60 \cdot 10^{-3}C - 8,17$	0,987
Cu	103 – 280	$I = 7,29 \cdot 10^{-3}C - 0,19$	0,991
Zn	101 – 4800	$I = 6,12 \cdot 10^{-3}C - 0,08$	0,995
Rb	100 – 130	$I = 1,40 \cdot 10^{-2}C + 0,09$	0,925
Sr	80 – 540	$I = 1,56 \cdot 10^{-2}C + 0,08$	0,997
Zr	117 – 290	$I = 2,08 \cdot 10^{-2}C - 0,18$	0,999
Pb	130 – 255	$I = 5,18 \cdot 10^{-3}C - 0,08$	0,975

6.3.2 Limites de detecção e quantificação para as amostras de solo

Para determinação dos limites de detecção foram medidas as amostras branco de solo por 300 s, e com as intensidades do background obtidas por essas medidas determinou-se, utilizando a equação 9, os limites de detecção e quantificação para as amostras de solo medidas por EDXRF. Esses resultados são mostrados na tabela 6.7, juntamente com os valores máximos permitidos para prevenção em solo segundo a resolução CONAMA 420/2009.

Tabela 6. 7 - Limites de detecção (LD), Limites de quantificação (LQ) e valores máximos permitidos (VMP) para prevenção, em solo segundo a resolução CONAMA 420/2009.

Elemento	LD (mg kg⁻¹)	LQ (mg kg⁻¹)	VMP (mg kg⁻¹)
Al	5390	17949	-
Si	2884	9604	-
K	542	1805	-
Ca	298	992	-
Ti	222	739	-
Cr	90	300	75
Mn	81	270	-
Fe	80	266	-
Cu	27	90	60
Zn	30	100	300
Rb	21	70	-
Sr	21	70	-
Zr	16	53	-
Pb	51	170	72

6.3.3 Validação da curva de calibração do sistema de medidas de EDXRF

Para validar a método de calibração do sistema de medidas de EDXRF e verificar sua acurácia foram medidos padrões de referência certificados. Dentre estes, dois são do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (National Institute of Standards and Technology - NIST): NIST 2586 (Trace Elements in Soil Containing Lead from Paint), que é um padrão destinado para a calibração de equipamentos utilizados para determinação de chumbo e outros elementos traço em solo, e NIST 2711 (Montana Soil), uma amostra de solo moderadamente contaminado. O outro padrão certificado utilizado para validação da calibração é proveniente da Agência Internacional de Energia Atômica (International Atomic Energy Agency – IAEA): IAEA SOIL 7, que se trata de uma amostra certificada de elementos traço em solos.

As tabelas 6.8, 6.9 e 6.10 mostram a comparação entre os valores das concentrações certificadas e das concentrações medidas (calculadas por meio das equações da tabela 6.6). Os desvios relativos variaram de 1% a 17%, sendo desvios aceitáveis para a técnica.

Tabela 6. 8 - Comparação dos valores medidos e certificados, em mg kg^{-1} , a menos que indicado em %, com os respectivos desvios relativos da amostra de referência

NIST 2711.

Elemento	Concentração certificada	Concentração medida	Desvio relativo
Al (%)	6,53 ± 0,09	6,38 ± 0,03	2 %
Si (%)	30,4 ± 0,2	33,6 ± 0,2	10 %
K (%)	2,45 ± 0,08	2,34 ± 0,01	4%
Ca (%)	2,88 ± 0,08	2,59 ± 0,01	10 %
Ti	3060 ± 230	2870 ± 19	6 %
Cr**	47	44 ± 4	6 %
Mn	638 ± 28	688 ± 3	8 %
Fe (%)	2,89 ± 0,06	2,73 ± 0,01	6 %
Cu	114 ± 2	131 ± 4	15 %
Zn	350 ± 5	366 ± 1	5 %
Rb**	110	122 ± 2	11 %
Sr	245 ± 1	280 ± 1	14 %
Zr	-	-	-
Pb	1162 ± 31	1237 ± 5	6 %

** Valor de informação

Tabela 6. 9 - Comparação dos valores medidos e certificados, em mg kg^{-1} , a menos que indicado em %, com os respectivos desvios relativos da amostra de referência

NIST 2586.

Elemento	Concentração certificada	Concentração medida	Desvio relativo
Al (%)*	6,65 ± 0,08	6,42 ± 0,19	4%
Si (%)*	29,2 ± 0,2	31,1 ± 0,1	7%
K (%)*	0,98 ± 0,02	0,85 ± 0,01	13%
Ca (%)*	2,21 ± 0,05	1,97 ± 0,01	11%
Ti*	6050 ± 660	5897 ± 29	3%
Cr	301 ± 45	249 ± 8	17%
Mn*	1000 ± 18	973 ± 15	3%
Fe (%)*	5,16 ± 0,09	4,90 ± 0,01	5%
Cu**	81	77 ± 3	4%
Zn*	352 ± 16	354 ± 5	1%
Rb	-	-	-
Sr*	84 ± 8	90 ± 1	6%
Zr	-	-	-
Pb	432 ± 17	420 ± 11	3%

* valor de referência; ** valor de informação

Tabela 6. 10 - Comparação dos valores medidos e certificados, em mg kg^{-1} , a menos que indicado em %, com os respectivos desvios relativos da amostra de referência IAEA SOIL 7.

Elemento	Concentração certificada	Concentração medida	Desvio relativo
Al (%)*	4,70 ± 0,40	5,11 ± 0,13	9%
Si (%)*	18,0 ± 3,0	19,7 ± 0,1	9%
K (%)*	1,21 ± 0,06	1,42 ± 0,02	17%
Ca (%)*	16,3 ± 1,1	14,8 ± 0,1	9%
Ti*	3000 ± 700	2513 ± 33	16%
Cr	60 ± 14	54 ± 2	9%
Mn	631 ± 20	549 ± 3	13%
Fe (%)*	2,57 ± 0,06	2,18 ± 0,01	15%
Cu	11,0 ± 2,0	< LD	-
Zn	104 ± 7	98 ± 2	6%
Rb	51 ± 4	54 ± 3	6%
Sr	108 ± 6	107 ± 1	1%
Zr	185 ± 16	179 ± 2	3%
Pb	60 ± 11	65 ± 8	9%

* valor de referência

6.4 Análise dos resultados

A partir da análise, por SR-TXRF, das soluções lixiviadas das colunas contendo pilhas e das caixas contendo placas de circuito interno, foram detectados: K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, e Pb. E na análise por EDXRF, do solo dessas colunas e caixas, identificaram-se 12 elementos: Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Zr e Pb.

No item 6.4.1 serão apresentadas as concentrações dos elementos presentes nas soluções lixiviadas e no solo em diferentes profundidades, das colunas contendo pilhas do tipo alcalina e Zn-C.

No item 6.4.2 serão mostradas as concentrações elementares das soluções lixiviadas e do solo em diferentes profundidades das caixas contendo placas e componentes eletrônicos.

6.4.1 Análise das colunas contendo pilhas do tipo alcalina e Zn-C

Utilizando as medidas das intensidades relativas com as sensibilidades relativas ajustadas experimentalmente, descritas na tabela 6.2, determinaram-se as concentrações elementares das soluções de água coletadas trimestralmente após as simulações de precipitação sob as colunas contendo solo e pilhas.

A tabela 6.11 mostra as concentrações elementares resultantes da análise por SR-TXRF dos metais lixiviados presentes nas soluções coletadas trimestralmente e os valores máximos permitidos (VMP) para intervenção em água subterrânea para consumo humano segundo a resolução CONAMA 396/2008. Levando em consideração o fator de diluição/atenuação (DAF), conforme descrito no item 3.5, estes VMP foram multiplicados pelo fator 10 (CETESB, 2001). As concentrações elementares, obtidas por EDXRF, das amostras de solo coletadas em profundidades de 10 em 10 cm das colunas contendo pilhas são mostradas nas tabelas 6.12 e 6.13.

Tabela 6. 11 - Concentração, em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, dos metais no lixiviado coletado trimestralmente das colunas contendo pilhas do tipo Zn-C (CP1 a CP3) e alcalina (CP4 a CP6) e valores máximos permitidos (VMP) para intervenção em água subterrânea para consumo humano, segundo a resolução CONAMA 396/2008, multiplicados pelo fator 10 (DAF).

	Amostra	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
1º trimestre	Branco	11,4 ± 0,1	154 ± 1	0,22 ± 0,06	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,01	3,41 ± 0,01	<LD	0,14 ± 0,01	0,10 ± 0,01
	CP1	102 ± 28	215 ± 2	0,29 ± 0,08	0,06 ± 0,01	3,05 ± 0,74	3,53 ± 0,45	0,18 ± 0,06	1,36 ± 0,31	0,33 ± 0,18
	CP2	33,7 ± 0,3	97 ± 6	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,3	1,31 ± 0,28	10,9 ± 0,1	1,13 ± 0,10	0,51 ± 0,09	1,05 ± 0,01
	CP3	31,4 ± 1,7	86 ± 4	0,10 ± 0,01	<LD	1,14 ± 0,01	1,66 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,21 ± 0,01
	CP4	30,3 ± 1,3	107 ± 3	<LD	<LD	0,20 ± 0,01	1,60 ± 0,05	0,17 ± 0,01	0,29 ± 0,02	0,90 ± 0,09
	CP5	44,8 ± 1,4	181 ± 10	0,12 ± 0,01	<LD	0,46 ± 0,02	1,55 ± 0,03	0,02 ± 0,00	0,26 ± 0,02	0,16 ± 0,01
2º trimestre	Branco	17,9 ± 0,1	164 ± 3	0,18 ± 0,04	<LD	1,87 ± 0,09	1,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01	3,44 ± 0,10	0,60 ± 0,14
	Branco	3,5 ± 0,5	113 ± 4	0,30 ± 0,06	<LD	0,12 ± 0,02	0,67 ± 0,02	0,06 ± 0,01	0,14 ± 0,05	0,22 ± 0,03
	CP1	105 ± 17	245 ± 46	<LD	0,34 ± 0,06	0,14 ± 0,05	2,30 ± 0,40	0,29 ± 0,08	<LD	<LD
	CP2	64,9 ± 1,5	129 ± 2	0,87 ± 0,02	<LD	1,84 ± 0,01	5,84 ± 0,25	0,10 ± 0,01	0,54 ± 0,01	0,28 ± 0,04
	CP3	38,1 ± 2,1	108 ± 7	<LD	<LD	0,28 ± 0,01	0,55 ± 0,03	0,01 ± 0,00	0,07 ± 0,01	0,15 ± 0,02
	CP4	127 ± 6	406 ± 12	0,66 ± 0,03	<LD	0,57 ± 0,04	3,52 ± 0,05	0,08 ± 0,02	0,48 ± 0,01	0,75 ± 0,01
3º trimestre	CP5	63,2 ± 5,3	237 ± 13	29,6 ± 0,2	<LD	0,87 ± 0,01	263 ± 2	0,89 ± 0,01	0,71 ± 0,03	0,95 ± 0,03
	CP6	60,7 ± 2,2	235 ± 5	<LD	<LD	0,58 ± 0,08	0,70 ± 0,02	0,36 ± 0,03	0,74 ± 0,04	2,12 ± 0,08
	Branco	3,8 ± 0,2	69 ± 4	0,13 ± 0,02	0,01 ± 0,00	0,09 ± 0,01	0,57 ± 0,05	0,57 ± 0,05	0,26 ± 0,02	0,06 ± 0,02
	CP1	70,3 ± 1,9	207 ± 8	3,3 ± 0,1	<LD	1,28 ± 0,01	35,8 ± 0,2	0,21 ± 0,01	0,51 ± 0,01	0,34 ± 0,08
	CP2	88,0 ± 5,2	787 ± 59	8,6 ± 1,6	1,0 ± 0,2	3,92 ± 0,55	71,8 ± 0,9	0,73 ± 0,17	1,15 ± 0,11	<LD
	CP3	65,9 ± 4,6	407 ± 26	8,2 ± 0,2	0,15 ± 0,05	1,10 ± 0,03	71,6 ± 1,5	0,41 ± 0,03	0,29 ± 0,01	0,54 ± 0,09
4º trimestre	CP4	54,1 ± 1,5	251 ± 8	8,9 ± 0,2	<LD	1,13 ± 0,60	88,7 ± 1,7	0,39 ± 0,07	0,40 ± 0,09	0,33 ± 0,01
	CP5	51,7 ± 1,8	258 ± 9	8,1 ± 0,1	<LD	1,98 ± 0,71	87,8 ± 0,4	0,47 ± 0,04	0,93 ± 0,04	0,18 ± 0,01
	CP6	45,9 ± 2,2	259 ± 29	7,2 ± 0,4	<LD	1,06 ± 0,49	64,5 ± 3,3	0,30 ± 0,06	0,53 ± 0,05	0,39 ± 0,14
	Branco	1,9 ± 0,1	65 ± 1	0,10 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,01
	CP1	75,8 ± 3,3	451 ± 30	7,0 ± 0,3	<LD	1,76 ± 0,07	80,8 ± 0,3	0,48 ± 0,02	0,52 ± 0,04	0,44 ± 0,23
	CP2	49,4 ± 3,0	175 ± 10	4,2 ± 0,4	<LD	2,31 ± 0,06	41,4 ± 0,9	0,21 ± 0,02	1,01 ± 0,06	0,70 ± 0,06
VMP	CP3	40,9 ± 1,6	134 ± 4	2,4 ± 0,1	<LD	1,76 ± 0,04	27,6 ± 0,2	0,20 ± 0,01	0,28 ± 0,01	<LD
	CP4	36,2 ± 0,2	146 ± 3	3,4 ± 0,7	<LD	0,88 ± 0,20	43,9 ± 1,4	0,42 ± 0,03	0,62 ± 0,12	1,91 ± 0,96
	CP5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CP6	34,0 ± 2,5	200 ± 16	5,7 ± 0,1	<LD	1,10 ± 0,01	48,4 ± 0,8	0,18 ± 0,01	0,24 ± 0,01	<LD
	VMP	-	-	-	0,50	1,0	30,0	20,0	50,0	0,10

Tabela 6. 12 - Concentração do Al, Si, K, Ca, Ti e Cr, em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, a menos que indicada em %, presentes nas amostras de solo coletadas de 10 em 10 cm das colunas contendo solo e pilhas.

	Amostra	Al (%)	Si (%)	K	Ca	Ti (%)	Cr
0 - 10 cm	Branco	15,7 ± 0,1	26,3 ± 0,7	1405 ± 232	4246 ± 355	3,50 ± 0,20	<LQ
	CP1	13,3 ± 0,1	24,2 ± 0,1	5067 ± 26	3237 ± 11	3,59 ± 0,01	<LQ
	CP2	13,6 ± 0,1	24,0 ± 0,1	9462 ± 140	4497 ± 19	3,45 ± 0,01	<LQ
	CP3	13,0 ± 0,2	25,2 ± 0,1	6983 ± 156	4680 ± 66	3,65 ± 0,01	<LQ
	CP4	7,7 ± 0,2	15,7 ± 0,1	1232 ± 41	1393 ± 64	2,66 ± 0,01	<LQ
	CP5	8,6 ± 0,1	18,5 ± 0,1	1128 ± 25	2254 ± 43	3,07 ± 0,01	<LQ
	CP6	11,1 ± 0,1	20,6 ± 0,1	1161 ± 16	1913 ± 36	3,22 ± 0,01	<LQ
10 - 20 cm	Branco	15,5 ± 0,1	26,7 ± 0,1	1302 ± 101	4341 ± 61	3,59 ± 0,01	<LQ
	CP1	14,4 ± 0,1	26,7 ± 0,1	2607 ± 88	3180 ± 8	3,51 ± 0,01	<LQ
	CP2	15,6 ± 0,1	26,0 ± 0,1	3006 ± 47	5677 ± 84	3,23 ± 0,01	<LQ
	CP3	15,9 ± 0,1	26,0 ± 0,1	2500 ± 20	2976 ± 21	3,52 ± 0,01	<LQ
	CP4	12,5 ± 0,1	22,5 ± 0,1	1157 ± 14	3042 ± 34	3,68 ± 0,01	<LQ
	CP5	15,0 ± 0,1	24,6 ± 0,1	1210 ± 12	4201 ± 19	3,50 ± 0,01	<LQ
	CP6	14,5 ± 0,1	24,9 ± 0,1	1527 ± 78	5733 ± 63	3,28 ± 0,01	<LQ
20 - 30 cm	Branco	15,7 ± 0,1	26,2 ± 0,1	1309 ± 54	4112 ± 73	3,51 ± 0,01	<LQ
	CP1	13,7 ± 0,2	23,7 ± 0,1	1990 ± 95	6888 ± 34	3,21 ± 0,01	<LQ
	CP2	16,6 ± 0,2	25,9 ± 0,1	2148 ± 26	5064 ± 57	3,28 ± 0,01	<LQ
	CP3	15,4 ± 0,1	25,2 ± 0,1	1914 ± 52	5694 ± 69	3,16 ± 0,01	<LQ
	CP4	14,6 ± 0,1	25,2 ± 0,1	1294 ± 68	4718 ± 67	3,59 ± 0,01	<LQ
	CP5	13,8 ± 0,1	23,5 ± 0,1	1719 ± 45	10193 ± 62	3,11 ± 0,01	<LQ
	CP6	13,8 ± 0,1	24,5 ± 0,1	1308 ± 73	6024 ± 22	3,49 ± 0,01	<LQ
30 - 40 cm	Branco	14,9 ± 0,1	25,1 ± 0,1	1237 ± 68	3885 ± 66	3,52 ± 0,01	<LQ
	CP1	14,6 ± 0,1	24,8 ± 0,1	1823 ± 14	4984 ± 2	3,28 ± 0,01	<LQ
	CP2	16,5 ± 0,1	25,6 ± 0,1	1561 ± 74	3266 ± 49	3,20 ± 0,01	<LQ
	CP3	15,3 ± 0,1	25,2 ± 0,1	1445 ± 27	3348 ± 47	3,45 ± 0,01	<LQ
	CP4	15,6 ± 0,1	25,8 ± 0,1	1375 ± 34	3898 ± 21	3,32 ± 0,01	<LQ
	CP5	16,2 ± 0,1	26,2 ± 0,1	1814 ± 57	5802 ± 58	3,28 ± 0,01	<LQ
	CP6	13,7 ± 0,1	25,1 ± 0,1	1403 ± 32	4864 ± 65	3,49 ± 0,01	<LQ
40 - 50 cm	Branco	15,0 ± 0,1	25,6 ± 0,1	1316 ± 15	4808 ± 32	3,53 ± 0,01	<LQ
	CP1	15,5 ± 0,1	25,2 ± 0,1	1914 ± 39	5947 ± 26	3,39 ± 0,01	<LQ
	CP2	15,5 ± 0,3	25,6 ± 0,1	1650 ± 69	2876 ± 64	3,49 ± 0,01	<LQ
	CP3	14,5 ± 0,1	25,1 ± 0,1	1541 ± 93	4220 ± 34	3,64 ± 0,01	<LQ
	CP4	15,2 ± 0,2	25,4 ± 0,1	1373 ± 55	3194 ± 10	3,58 ± 0,01	<LQ
	CP5	14,6 ± 0,2	24,6 ± 0,1	1696 ± 24	4796 ± 42	3,35 ± 0,01	<LQ
	CP6	13,8 ± 0,1	23,5 ± 0,1	1134 ± 35	2985 ± 28	3,20 ± 0,01	<LQ

Tabela 6. 13 - Concentração do Mn, Fe, Cu, Zn, Zr e Pb, em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, a menos que indicada em %, presentes nas amostras de solo coletadas de 10 em 10 cm das colunas contendo solo e pilhas.

	Amostra	Mn (%)	Fe (%)	Cu	Zn	Zr	Pb
0 - 10 cm	Branco	$0,27 \pm 0,01$	$14,4 \pm 0,1$	207 ± 5	137 ± 5	251 ± 1	<LD
	CP1	$1,65 \pm 0,01$	$13,7 \pm 0,1$	174 ± 2	8305 ± 21	227 ± 11	<LD
	CP2	$1,97 \pm 0,01$	$13,3 \pm 0,1$	177 ± 8	8924 ± 23	223 ± 1	<LD
	CP3	$1,67 \pm 0,01$	$13,3 \pm 0,1$	161 ± 6	7697 ± 5	229 ± 4	<LD
	CP4	$10,6 \pm 0,1$	$9,6 \pm 0,1$	124 ± 1	22323 ± 45	113 ± 3	<LD
	CP5	$8,67 \pm 0,01$	$11,0 \pm 0,1$	135 ± 3	22534 ± 49	137 ± 2	<LD
	CP6	$5,96 \pm 0,01$	$12,4 \pm 0,1$	144 ± 2	12626 ± 44	175 ± 2	<LD
10 - 20 cm	Branco	$0,27 \pm 0,01$	$14,3 \pm 0,1$	206 ± 6	131 ± 2	251 ± 1	<LD
	CP1	$0,47 \pm 0,01$	$14,4 \pm 0,1$	194 ± 2	884 ± 6	251 ± 2	<LQ
	CP2	$0,37 \pm 0,01$	$13,9 \pm 0,1$	218 ± 3	406 ± 5	246 ± 4	<LQ
	CP3	$0,41 \pm 0,01$	$14,6 \pm 0,1$	188 ± 5	788 ± 7	250 ± 2	<LD
	CP4	$1,77 \pm 0,01$	$13,5 \pm 0,1$	165 ± 3	2871 ± 4	217 ± 2	<LQ
	CP5	$0,36 \pm 0,01$	$14,3 \pm 0,1$	197 ± 1	402 ± 2	245 ± 1	<LQ
	CP6	$0,32 \pm 0,01$	$14,0 \pm 0,1$	211 ± 3	355 ± 3	250 ± 5	<LD
20 - 30 cm	Branco	$0,28 \pm 0,01$	$14,6 \pm 0,1$	197 ± 4	149 ± 6	254 ± 2	<LQ
	CP1	$0,30 \pm 0,01$	$13,8 \pm 0,1$	232 ± 1	301 ± 3	248 ± 3	<LD
	CP2	$0,27 \pm 0,01$	$14,3 \pm 0,1$	233 ± 3	190 ± 4	254 ± 1	<LD
	CP3	$0,40 \pm 0,01$	$13,5 \pm 0,1$	217 ± 3	597 ± 7	236 ± 1	<LQ
	CP4	$0,29 \pm 0,01$	$13,6 \pm 0,1$	198 ± 1	201 ± 2	239 ± 3	<LQ
	CP5	$0,32 \pm 0,01$	$13,4 \pm 0,1$	254 ± 3	420 ± 5	241 ± 3	<LD
	CP6	$0,41 \pm 0,01$	$14,0 \pm 0,1$	224 ± 4	502 ± 4	249 ± 2	<LQ
30 - 40 cm	Branco	$0,26 \pm 0,01$	$14,1 \pm 0,1$	204 ± 1	132 ± 6	247 ± 2	<LQ
	CP1	$0,27 \pm 0,01$	$14,3 \pm 0,1$	215 ± 3	183 ± 2	257 ± 2	<LQ
	CP2	$0,25 \pm 0,01$	$14,6 \pm 0,1$	193 ± 4	144 ± 2	247 ± 1	<LD
	CP3	$0,25 \pm 0,01$	$14,1 \pm 0,1$	196 ± 3	148 ± 5	239 ± 2	<LQ
	CP4	$0,27 \pm 0,01$	$14,3 \pm 0,1$	193 ± 7	132 ± 4	242 ± 1	<LQ
	CP5	$0,27 \pm 0,01$	$14,4 \pm 0,1$	224 ± 4	197 ± 2	252 ± 1	<LD
	CP6	$0,28 \pm 0,01$	$14,1 \pm 0,1$	214 ± 6	168 ± 4	252 ± 3	<LD
40 - 50 cm	Branco	$0,28 \pm 0,01$	$14,3 \pm 0,1$	217 ± 1	141 ± 2	253 ± 2	<LD
	CP1	$0,27 \pm 0,01$	$14,4 \pm 0,1$	217 ± 1	188 ± 3	252 ± 3	<LD
	CP2	$0,27 \pm 0,01$	$14,7 \pm 0,1$	184 ± 1	131 ± 1	246 ± 2	<LQ
	CP3	$0,28 \pm 0,01$	$14,4 \pm 0,1$	200 ± 2	163 ± 7	254 ± 1	<LD
	CP4	$0,31 \pm 0,01$	$14,6 \pm 0,1$	190 ± 1	190 ± 6	254 ± 1	<LQ
	CP5	$0,28 \pm 0,01$	$14,7 \pm 0,1$	199 ± 4	143 ± 9	247 ± 2	<LD
	CP6	$0,95 \pm 0,01$	$13,3 \pm 0,1$	168 ± 7	2078 ± 8	219 ± 1	<LQ

Com esses dados foram construídos os gráficos das concentrações elementares das soluções de água coletadas a cada trimestre e das amostras de solo em profundidades de 10 em 10 cm. Esses gráficos são apresentados nas figuras 6.5, 6.6, 6.7 e 6.8.

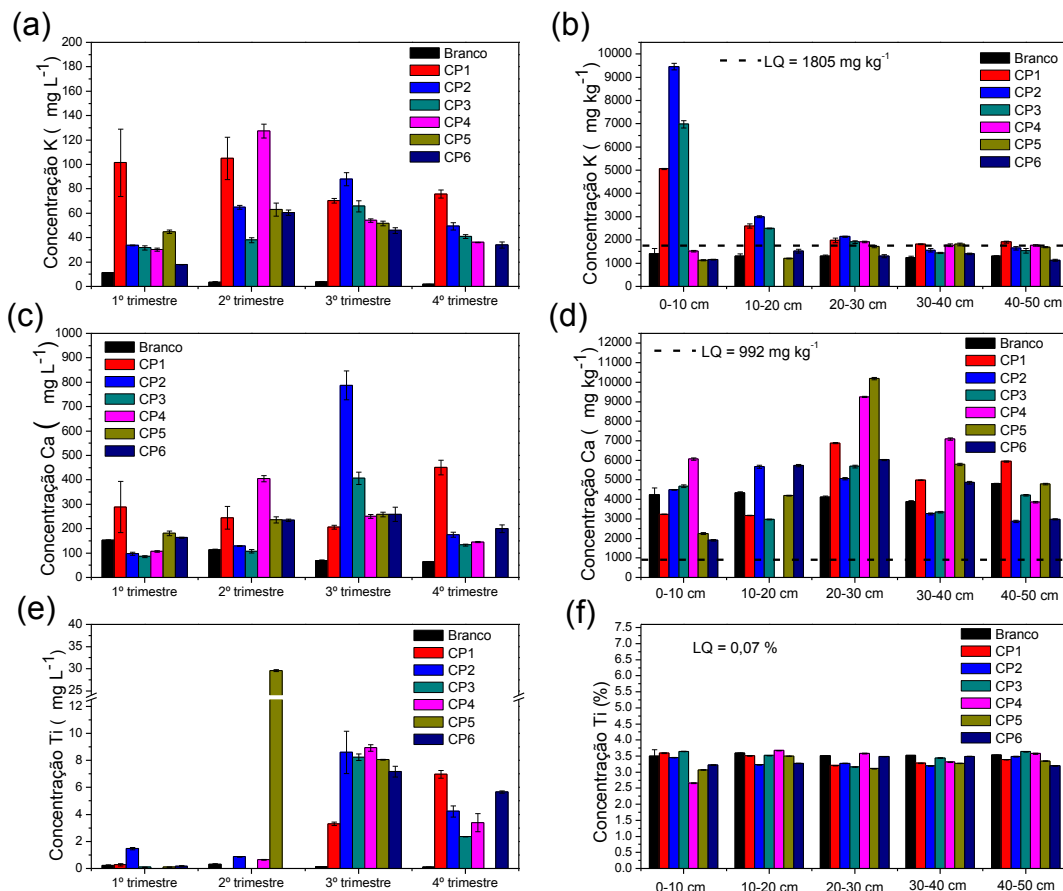


Figura 6.5 - Gráfico com a concentração do K, Ca e Ti nas soluções de água coletadas trimestralmente e por profundidade das amostras de solo das colunas contendo pilhas do tipo alcalina e Zn-C.

Por meio da figura 6.5 (a) observa-se que a concentração de K aumentou nas amostras contaminadas com pilhas. Como a figura 6.5 (b) mostra que a concentração de K também aumentou nas camadas superiores do solo, conclui-se que esse elemento foi liberado das pilhas para o solo. Constatou-se ainda que a maior parte do K liberado pelas pilhas fica depositado na superfície do solo ou até 10 cm. Sendo que, em geral, as pilhas do tipo Zn-C foram as que mais contribuiriam para a liberação desse elemento para o solo e para a água.

Os gráficos (c) e (e) da figura 6.5 mostram que as maiores concentrações de Ca e Ti foram encontradas nas soluções coletadas no 3º e no 4º trimestre. Observa-se também que nessas soluções as concentrações do Ca e do Ti, das amostras contaminadas, apresentam-se significativamente maiores do que no branco. Na amostra CP5 coletada no 2º trimestre observa-se um comportamento anômalo para o Ti, com um grande aumento da sua concentração. No gráfico (d) da figura 6.5 nota-se que a maior concentração de Ca no solo é encontrada na profundidade de 20 cm, e a partir dessa profundidade a sua concentração

decrece quase linearmente. Nas amostras de solo não ocorreram grandes variações das concentrações do Ti (figura 6.5 (f)).

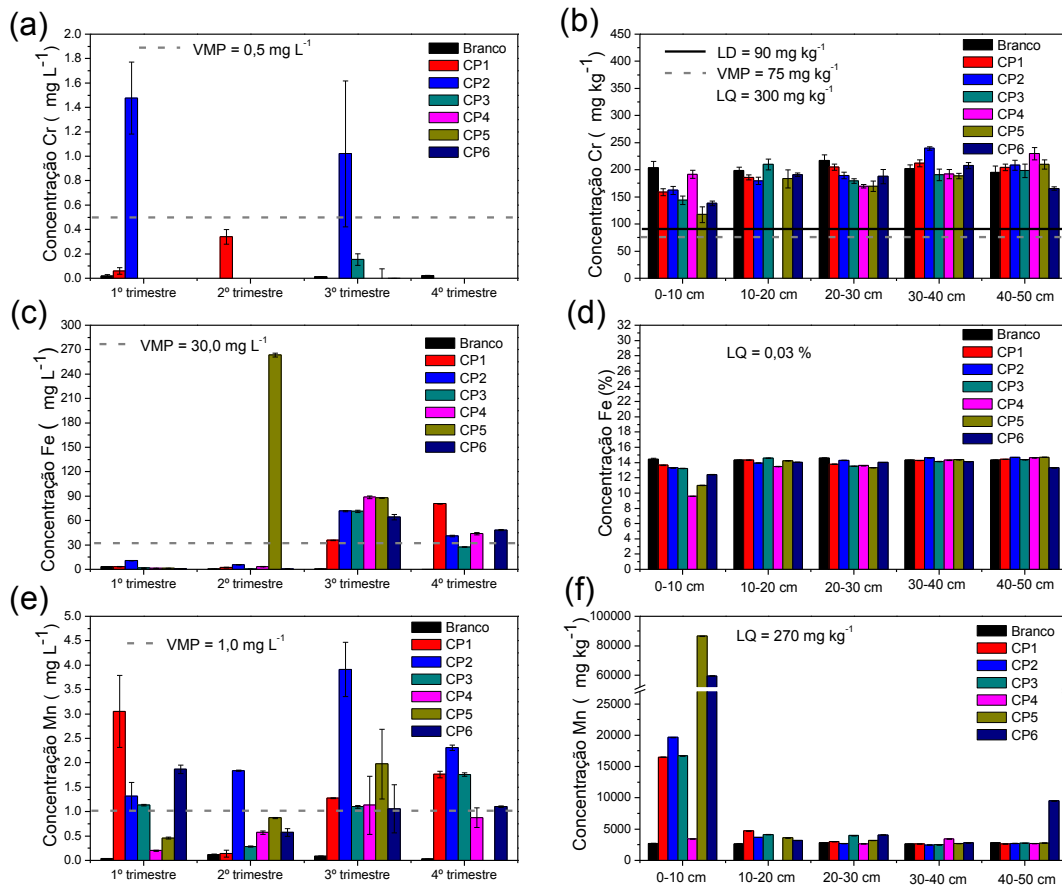


Figura 6. 6 - Gráfico com a concentração do Cr, Fe e Mn nas soluções de água coletadas trimestralmente e por profundidade das amostras de solo das colunas contendo pilhas do tipo alcalina e Zn-C.

A presença de Cr na água limitou-se apenas as amostras: Branco (somente solo) das soluções coletadas no 1^o, 3^o e 4^o trimestre, CP1 da solução coletadas no 1^o e 2^a trimestre, CP3 da solução coletada no 3^o trimestre e CP2 das soluções coletadas no 1^o e 3^o trimestre, sendo que esta última amostra foi a única que apresentou valores acima da concentração máxima permitida segundo a resolução CONAMA 396/2008, levando em consideração o DAF conforme mostra figura 6.6 (a). O gráfico (b) da figura 6.6 mostra que as concentrações de Cr nas amostras de solo estão abaixo do limite de quantificação, entretanto, foi detectado em todas as amostras. Como o limite mínimo de detecção do Cr é 90 mg kg⁻¹ nota-se que em todas as amostras de solo, inclusive no branco, este elemento está acima do valor máximo permitido de 75 mg kg⁻¹ (CONAMA 420/2009).

Esses resultados mostram que apenas em algumas amostras contaminadas com pilhas do tipo Zn-C que a lixiviação do Cr foi maior que na amostra branco, indicando que esse elemento não é liberado facilmente das pilhas nas condições estudadas.

A figura 6.6 (c) mostra que as concentrações do Fe nas soluções de água apresentam uma distribuição muito semelhante ao Ti (figura 6.5 (e)), onde as maiores concentrações desse elemento foram determinadas nas coletas realizadas no 3º e 4º trimestre das amostras contaminadas e a amostra CP5 coletada no 2º trimestre apresentou um comportamento anômalo. A figura 6.6 (d) expõe que não houve variações das concentrações do Fe no solo nem em relação ao branco e nem em relação à profundidade. Dessa forma, essas análises sugerem que tanto o Fe como o Ti foram liberados pelas pilhas a partir do segundo trimestre de exposição ao tempo, e esses elementos foram lixiviados pela chuva e não ficaram retidos ao solo.

Analisando os gráficos (e) e (f) da figura 6.6 foi possível notar que o Mn liberado pelas pilhas ficou retido principalmente na camada superficial do solo. Nas amostras contaminadas com pilhas do tipo Zn-C ocorreu a maior lixiviação do Mn, por outro lado, nas pilhas do tipo alcalina maior parte do Mn liberado ficou retido no solo.

Nessas condições experimentais os resultados mostram que tanto a lixiviação do Fe quanto a do Mn pode vir a prejudicar a qualidade das águas subterrâneas, pois em algumas das amostras contaminadas, suas concentrações estão acima dos valores máximos permitidos segundo a resolução CONAMA 396/2008 levando em consideração o DAF.

A figura 6.7 (a) mostra que as maiores concentrações de Cu foram determinadas na solução coletada no 3º trimestre, e considerando o DAF, em todas as amostras contaminadas desta coleta as concentrações do Cu estão acima do valor máximo permitido pela resolução CONAMA 396/2008. Nas demais amostras de água a presença de Cu também foi notada, constatando por meio da figura 6.7 (b) que este elemento despreendeu-se do solo e possivelmente das pilhas.

Pela figura 6.7 (c) percebe-se que as concentrações de Zn foram maiores que o branco em todas as amostras do percolado, porém, nestas condições isto não prejudicaria a qualidade das águas subterrâneas conforme estabelecido pelas resoluções CONAMA 396/2008. Observando a figura 6.7 (d) pode-se afirmar que o Zn encontrado nas amostras de água é proveniente das pilhas, pois, no solo também houve aumento da sua concentração, principalmente nas camadas superiores. Observa-se também um comportamento anômalo na amostra CP6 na profundidade de 40 cm.

O Pb foi encontrado em praticamente todas as soluções de água coletadas conforme figura 6.7 (e), porém, o gráfico (f) da figura 6.7 mostra que não foi possível quantificar esse elemento nas amostras de solo. Desta forma, sugere-se que o Pb quantificado na água é proveniente das pilhas, não sendo retido do solo.

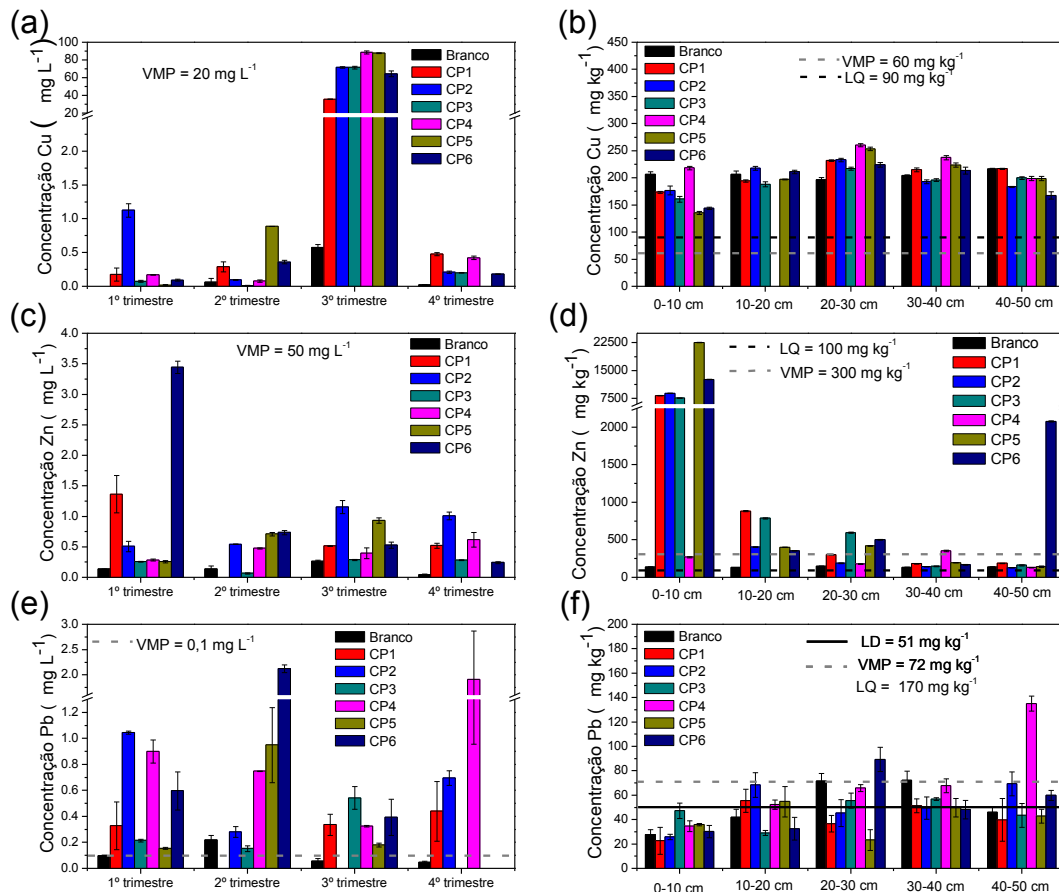


Figura 6.7 - Gráfico com a concentração do Cu, Zn e Pb nas soluções de água coletadas trimestralmente e por profundidade das amostras de solo das colunas contendo pilhas do tipo alcalina e Zn-C.

O Al o Si e o Zr não foram detectados nas soluções de água, todavia, quantificou-se esses elementos nas amostras de solo. A figura 6.8 apresenta a concentração do Al, Si e Zr em profundidades de 10 em 10 cm do solo das colunas contendo pilhas. Essa figura mostra que não houve grandes variações das concentrações desses elementos entre as amostras e nem por profundidade. Isso indica que a presença das pilhas nas colunas não interferiu nas concentrações do Al, Si e Zr no solo nas condições analisadas.

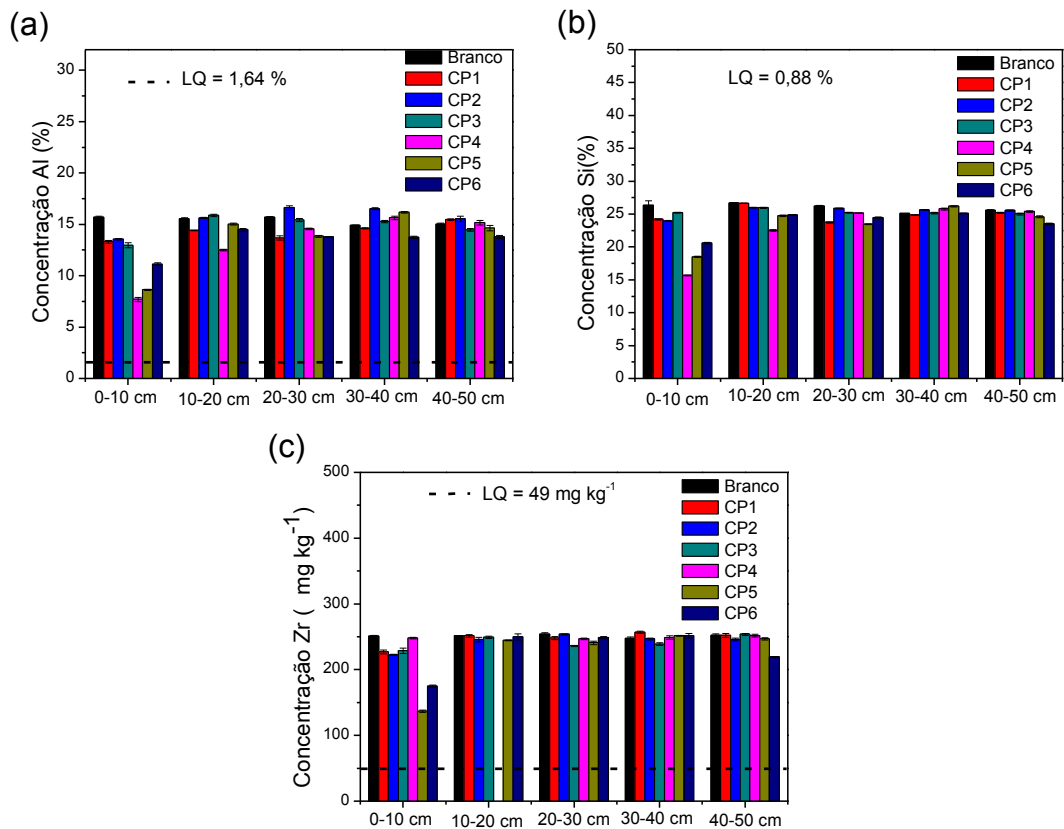


Figura 6. 8 - Gráfico com a concentração do Al, Si e Zr por profundidade das amostras de solo das colunas contendo pilhas do tipo alcalina e Zn-C.

6.4.2 Análise das caixas contendo placas e componentes eletrônicos

As análises das caixas contendo placas e componentes eletrônicos foram realizadas da mesma forma que as análises das colunas contendo pilhas. Assim, utilizando SR-TXRF, foram medidas vinte amostras das soluções de água coletadas trimestralmente após simulação da precipitação sob as caixas contendo solo, placas e componentes eletrônicos. Também analisou-se, pela técnica de EDXRF, as amostras de solo dessas caixas em profundidades de 7 em 7 cm.

As concentrações medidas por SR-TXRF estão apresentadas na tabela 6.14, já as concentrações resultantes das análises por EDXRF são mostradas na tabela 6.15.

Tabela 6. 14 - Concentração, em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, dos metais no lixiviado coletado trimestralmente das caixas contendo placas e componentes eletrônicos e valores máximos permitidos (VMP) para intervenção em água subterrânea para consumo humano, segundo a resolução CONAMA 396/2008, multiplicados pelo fator 10 (DAF).

	Amostra	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
1ª trimestre	Branco	11,4 ± 0,1	154 ± 1	0,22 ± 0,06	<LD	0,04 ± 0,01	3,4 ± 0,1	<LD	0,14 ± 0,01	<LD
	CX1	16,7 ± 0,9	134 ± 3	7,4 ± 1,1	0,16 ± 0,01	<LD	29,2 ± 3,8	0,19 ± 0,04	0,19 ± 0,04	<LD
	CX2	4,1 ± 0,2	107 ± 7	0,53 ± 0,20	<LD	0,26 ± 0,02	22,3 ± 0,1	0,32 ± 0,04	0,48 ± 0,09	0,62 ± 0,01
	CX3	7,2 ± 0,1	398 ± 26	1,95 ± 0,18	<LD	0,37 ± 0,01	8,2 ± 0,7	0,45 ± 0,07	1,74 ± 0,08	0,38 ± 0,05
	CX4	27,7 ± 0,9	215 ± 9	0,59 ± 0,09	0,39 ± 0,04	0,45 ± 0,01	1,0 ± 0,1	1,03 ± 0,07	1,47 ± 0,06	<LD
2º trimestre	Branco	3,5 ± 0,6	113 ± 4	0,30 ± 0,06	<LD	0,12 ± 0,02	0,67 ± 0,02	<LD	0,14 ± 0,05	<LD
	CX1	3,4 ± 0,2	201 ± 7	<LD	0,62 ± 0,02	0,47 ± 0,05	1,7 ± 0,1	0,51 ± 0,05	<LD	<LD
	CX2	5,2 ± 0,5	135 ± 4	0,30 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,27 ± 0,03	1,5 ± 0,1	0,10 ± 0,01	0,17 ± 0,01	<LD
	CX3	1,1 ± 0,1	28 ± 4	0,43 ± 0,08	1,41 ± 0,01	0,75 ± 0,07	3,4 ± 0,2	1,40 ± 0,14	<LD	<LD
	CX4	5,9 ± 0,3	213 ± 3	<LD	1,23 ± 0,31	1,54 ± 0,25	5,2 ± 0,4	2,21 ± 0,39	0,07 ± 0,01	<LD
3ª trimestre	Branco	3,8 ± 0,2	69 ± 4	0,13 ± 0,02	<LD	0,09 ± 0,01	0,57 ± 0,05	<LD	0,26 ± 0,02	<LD
	CX1	6,5 ± 0,4	83 ± 1	<LD	2,46 ± 0,41	1,89 ± 0,47	10,7 ± 0,4	3,42 ± 0,44	<LD	<LD
	CX2	4,9 ± 0,3	85 ± 5	0,23 ± 0,01	<LD	0,21 ± 0,03	0,44 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,33 ± 0,01	0,26 ± 0,01
	CX3	11,8 ± 0,3	213 ± 10	0,69 ± 0,02	0,35 ± 0,04	0,74 ± 0,03	2,6 ± 0,1	0,42 ± 0,09	0,21 ± 0,01	0,35 ± 0,09
	CX4	5,1 ± 0,5	91 ± 5	0,81 ± 0,03	<LD	0,13 ± 0,01	4,6 ± 0,2	0,01 ± 0,00	0,91 ± 0,03	<LD
4ª trimestre	Branco	1,9 ± 0,1	65 ± 1	0,10 ± 0,01	<LD	0,03 ± 0,00	0,19 ± 0,01	<LD	0,04 ± 0,01	<LD
	CX1	1,1 ± 0,1	58 ± 1	0,10 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,05 ± 0,01	<LD
	CX2	<LD	0,24 ± 0,01	0,03 ± 0,00	<LD	0,02 ± 0,00	0,11 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,01	<LD
	CX3	2,2 ± 0,1	38 ± 1	0,13 ± 0,01	<LD	0,02 ± 0,00	0,84 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,09 ± 0,01	<LD
	CX4	1,1 ± 0,1	142 ± 2	<LD	0,18 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,40 ± 0,01	0,13 ± 0,01	<LD	<LD
VMP				0,50	1,00	30,0	20,0	50,0	0,10	

Tabela 6. 15 - Concentração, em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, a menos que indicada em %, presentes nas amostras de solo coletadas de 7 em 7 cm das caixas contendo placas e componentes eletrônicos e valores máximos permitidos (VMP) para prevenção em solo segundo a resolução CONAMA 420/2009.

	Amostra	Al (%)	Si (%)	K	Ca	Ti (%)	Cr	Mn	Fe (%)	Cu	Zn	Zr	Pb
0 - 7 cm	Branco	15,7 ± 0,1	26,3 ± 0,7	< LQ	4246 ± 355	3,5 ± 0,2	< LQ	2726 ± 32	14,4 ± 0,1	207 ± 5	137 ± 5	204 ± 12	< LD
	CX1	10,0 ± 0,3	28,5 ± 0,5	< LQ	2997 ± 78	5,3 ± 0,2	< LQ	3434 ± 52	14,6 ± 0,1	175 ± 5	115 ± 4	204 ± 14	213 ± 37
	CX2	9,7 ± 0,3	28,7 ± 0,7	< LQ	3969 ± 476	5,1 ± 0,2	< LQ	3631 ± 70	14,4 ± 0,2	180 ± 5	120 ± 4	194 ± 14	236 ± 35
	CX3	10,2 ± 0,3	28,2 ± 1,0	< LQ	3705 ± 374	5,1 ± 0,2	< LQ	3533 ± 86	14,6 ± 0,2	185 ± 8	125 ± 5	205 ± 10	394 ± 27
	CX4	10,2 ± 0,3	28,7 ± 0,5	< LQ	3269 ± 144	5,0 ± 0,1	< LQ	3445 ± 53	14,5 ± 0,2	177 ± 4	121 ± 4	204 ± 7	181 ± 37
7 - 14 cm	Branco	15,6 ± 0,1	26,7 ± 0,1	< LQ	4341 ± 61	3,6 ± 0,1	< LQ	2662 ± 20	14,3 ± 0,1	206 ± 6	131 ± 2	199 ± 7	< LD
	CX1	10,1 ± 0,3	28,9 ± 0,8	< LQ	3899 ± 421	5,1 ± 0,2	< LQ	3472 ± 57	14,5 ± 0,2	176 ± 6	115 ± 3	204 ± 12	< LQ
	CX2	9,7 ± 0,2	28,6 ± 0,6	1837 ± 84	5578 ± 717	5,0 ± 0,2	< LQ	3560 ± 61	14,2 ± 0,2	175 ± 4	121 ± 4	201 ± 10	< LQ
	CX3	10,0 ± 0,4	29,1 ± 0,5	< LQ	3545 ± 292	5,1 ± 0,1	< LQ	3460 ± 76	14,4 ± 0,2	179 ± 5	117 ± 4	197 ± 7	203 ± 38
	CX4	9,9 ± 0,3	28,9 ± 0,3	< LQ	3812 ± 468	5,1 ± 0,2	< LQ	3455 ± 82	14,4 ± 0,2	175 ± 4	116 ± 4	201 ± 9	< LQ
14 - 21 cm	Branco	15,7 ± 0,1	26,2 ± 0,1	< LQ	4112 ± 73	3,5 ± 0,1	< LQ	2834 ± 3	14,6 ± 0,1	197 ± 4	149 ± 6	217 ± 11	< LQ
	CX1	10,2 ± 0,3	29,0 ± 0,3	< LQ	3778 ± 188	5,0 ± 0,1	< LQ	3514 ± 50	14,5 ± 0,1	174 ± 4	116 ± 6	200 ± 9	< LQ
	CX2	9,8 ± 0,2	28,7 ± 0,7	1853 ± 64	5816 ± 672	4,9 ± 0,1	< LQ	3528 ± 78	14,2 ± 0,2	173 ± 4	122 ± 4	196 ± 9	< LQ
	CX3	10,1 ± 0,3	29,1 ± 1,0	< LQ	3529 ± 392	5,1 ± 0,1	< LQ	3440 ± 44	14,5 ± 0,2	177 ± 4	116 ± 5	200 ± 11	182 ± 25
	CX4	10,1 ± 0,3	28,8 ± 1,0	< LQ	4011 ± 362	5,0 ± 0,1	< LQ	3465 ± 63	14,5 ± 0,2	177 ± 4	119 ± 3	202 ± 12	< LD
21 - 28 cm	Branco	14,9 ± 0,1	25,1 ± 0,1	< LQ	3885 ± 66	3,5 ± 0,1	< LQ	2633 ± 22	14,3 ± 0,1	204 ± 1	132 ± 6	203 ± 7	< LQ
	CX1	10,1 ± 0,3	28,4 ± 0,7	< LQ	3633 ± 252	5,0 ± 0,2	< LQ	3490 ± 36	14,4 ± 0,1	175 ± 3	120 ± 11	201 ± 5	< LQ
	CX2	9,8 ± 0,4	28,4 ± 0,9	1853 ± 57	6127 ± 809	4,9 ± 0,1	< LQ	3562 ± 71	14,1 ± 0,2	176 ± 4	122 ± 4	192 ± 11	< LQ
	CX3	10,0 ± 0,3	28,3 ± 0,5	< LQ	3590 ± 226	4,9 ± 0,1	< LQ	3480 ± 129	14,3 ± 0,2	174 ± 5	118 ± 4	194 ± 11	175 ± 42
	CX4	10,1 ± 0,1	28,4 ± 0,5	< LQ	3642 ± 391	5,0 ± 0,1	< LQ	3454 ± 78	14,5 ± 0,1	177 ± 6	116 ± 5	205 ± 9	< LQ
28 - 35 cm	Branco	15,0 ± 0,1	25,6 ± 0,1	< LQ	4808 ± 32	3,5 ± 0,1	< LQ	2830 ± 11	14,3 ± 0,1	217 ± 1	141 ± 2	195 ± 12	< LD
	CX1	10,5 ± 0,5	28,4 ± 0,5	< LQ	3779 ± 291	5,0 ± 0,1	< LQ	3556 ± 65	14,6 ± 0,2	175 ± 3	117 ± 3	204 ± 14	< LQ
	CX2	9,9 ± 0,2	28,1 ± 0,7	1881 ± 79	5768 ± 583	4,9 ± 0,1	< LQ	3549 ± 51	14,2 ± 0,1	176 ± 5	124 ± 10	194 ± 9	< LQ
	CX3	10,3 ± 0,2	27,8 ± 1,0	< LQ	3719 ± 374	4,9 ± 0,1	< LQ	3526 ± 181	14,5 ± 0,2	174 ± 6	115 ± 6	199 ± 11	< LQ
	CX4	10,1 ± 0,2	28,4 ± 0,9	< LQ	3665 ± 118	4,9 ± 0,1	< LQ	3436 ± 37	14,5 ± 0,1	176 ± 5	117 ± 7	202 ± 12	< LQ
VMP							75			60	300		72

Os gráficos com as variações das concentrações elementares das soluções de água coletadas a cada trimestre e das amostras de solo em profundidades de 7 em 7 cm são apresentados nas figuras 6.9, 6.10, 6.11 e 6.12.

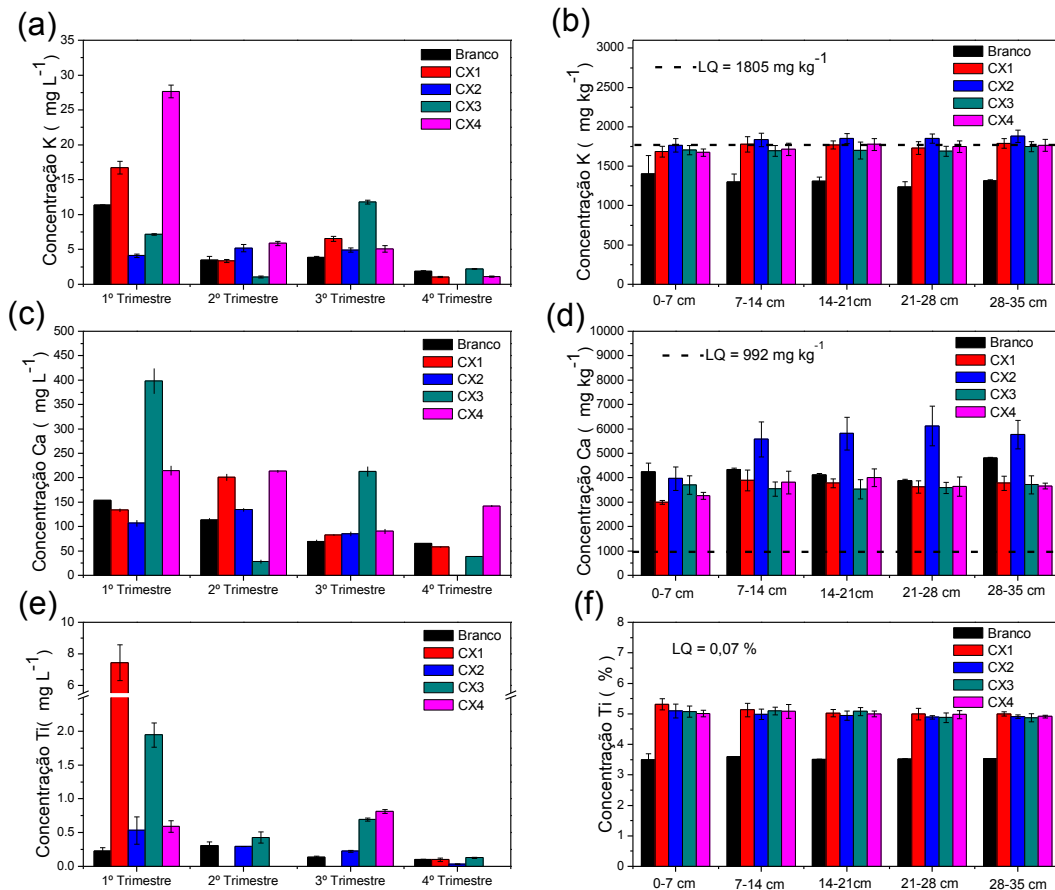


Figura 6.9 - Gráfico com a concentração do K, Ca e Ti nas soluções de água coletadas trimestralmente e por profundidade das amostras de solo das caixas contendo placas e componentes eletrônicos.

No gráfico (a) da figura 6.9 é possível observar que em geral as maiores concentrações do K foram determinadas na amostragem realizada no primeiro trimestre de cada amostra, e as menores concentrações foram determinadas na amostragem realizada no quarto trimestre. Já o gráfico (b) mostra que foi possível quantificar o K, no solo, apenas na amostra CX2, para as demais amostras esse elemento está abaixo do limite de quantificação, porém, acima do limite de detecção o que garante sua identificação nas amostras.

O Ca apresenta um comportamento semelhante ao K, onde as maiores concentrações deste elemento nas soluções de água foram determinadas na amostragem realizada no primeiro trimestre, e a amostra CX2 apresentou um leve aumento na concentração do Ca no

solo em relação às demais amostras, conforme gráficos (c) e (d), indicando que esta amostra sofreu lixiviação de Ca.

Os resultados indicam que não houve grandes variações das concentrações do K e do Ca no solo. No percolado, as concentrações destes elementos se mostram de forma aleatória.

Os gráficos (e) e (f) da figura 6.9 mostram que houve um aumento da concentração do Ti no solo das amostras contaminadas e também nas soluções de água coletadas no primeiro trimestre, para as demais soluções de água, não observa-se grandes variações da concentração desse elemento. Isso indica que o Ti foi mais lixiviado no primeiro trimestre de amostragem e nas demais amostragens ele ficou retido no solo gerando um aumento da sua concentração.

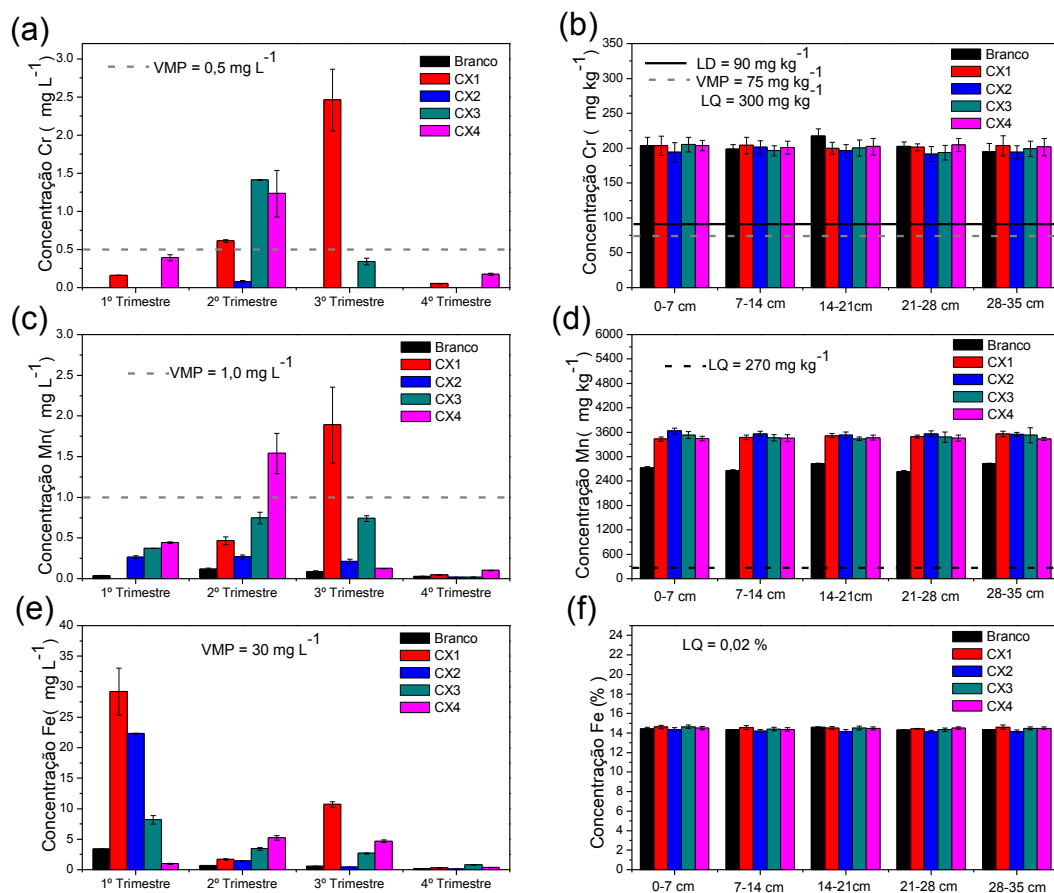


Figura 6. 10 - Gráfico com a concentração do Cr, Mn e Fe nas soluções de água coletadas trimestralmente e por profundidade das amostras de solo das caixas contendo placas e componentes eletrônicos.

Em nenhuma solução de água coletada, da amostra branco, foi possível determinar o Cr, entretanto, este elemento foi encontrado em, pelo menos, uma coleta trimestral da solução percolada das amostras contaminadas, sendo que as maiores concentrações ocorreram no

segundo trimestre, com exceção da amostra CX1 que teve a maior concentração desse elemento na amostragem realizada no terceiro trimestre, conforme o gráfico (a) da figura 6.10.

Para o Cr, o valor máximo permitido em águas subterrâneas segundo a resolução CONAMA 396/2008 é de $0,05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, considerando o DAF o valor máximo permitido é de $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Dessa forma, observa-se que a concentração do lixiviado excedeu esse valor para as amostras CX1, CX2 e CX3 em pelo menos uma coleta realizada trimestralmente.

No solo, o Cr foi detectado em todas as amostras, porém, não foi possível quantificá-lo com precisão, pois suas concentrações estão abaixo do limite de quantificação. Entretanto, é possível observar, por meio da figura 6.10 (b), que as concentrações de Cr em todas as amostras, inclusive no branco, estão acima do valor máximo permitido no solo segundo a resolução CONAMA 420/2009.

Da mesma forma que nas pilhas, o Cr foi lixiviado apenas em algumas amostras de forma aleatória, isso também sugere que esse elemento não é facilmente liberado por placas e componentes eletrônicos nessas condições experimentais.

O gráfico (c) da figura 6.10 mostra que houve um aumento na concentração do Mn das soluções percoladas das amostras contaminadas, em relação ao branco, exceto na solução coletada no quarto trimestre, e o gráfico (d) da figura 6.10 mostra um aumento, em relação ao branco, da concentração do Mn no solo das amostras contaminadas. Esses dados apontam que o Mn foi liberado pelas placas e componentes eletrônicos, sendo que na coleta realizada no 2º trimestre da amostra CX4 e na coleta realizada no 3º trimestre da amostra CX1 observa-se a concentração desse elemento acima dos VMP.

As concentrações de Fe, em geral, são maiores nas amostragens realizadas no primeiro trimestre. Observa-se também que as concentrações no percolado das amostras contaminadas são maiores do que na solução percolada do branco, no entanto, o gráfico (f) da figura 6.10 mostra que não houve variação da concentração de Fe no solo das amostras contaminadas. Isso revela que, em algumas amostras, esse elemento foi lixiviado, principalmente no primeiro trimestre, sem ficar retido ao solo, porém, nessas condições experimentais a lixiviação do Fe não prejudicaria a qualidade das águas superficiais.

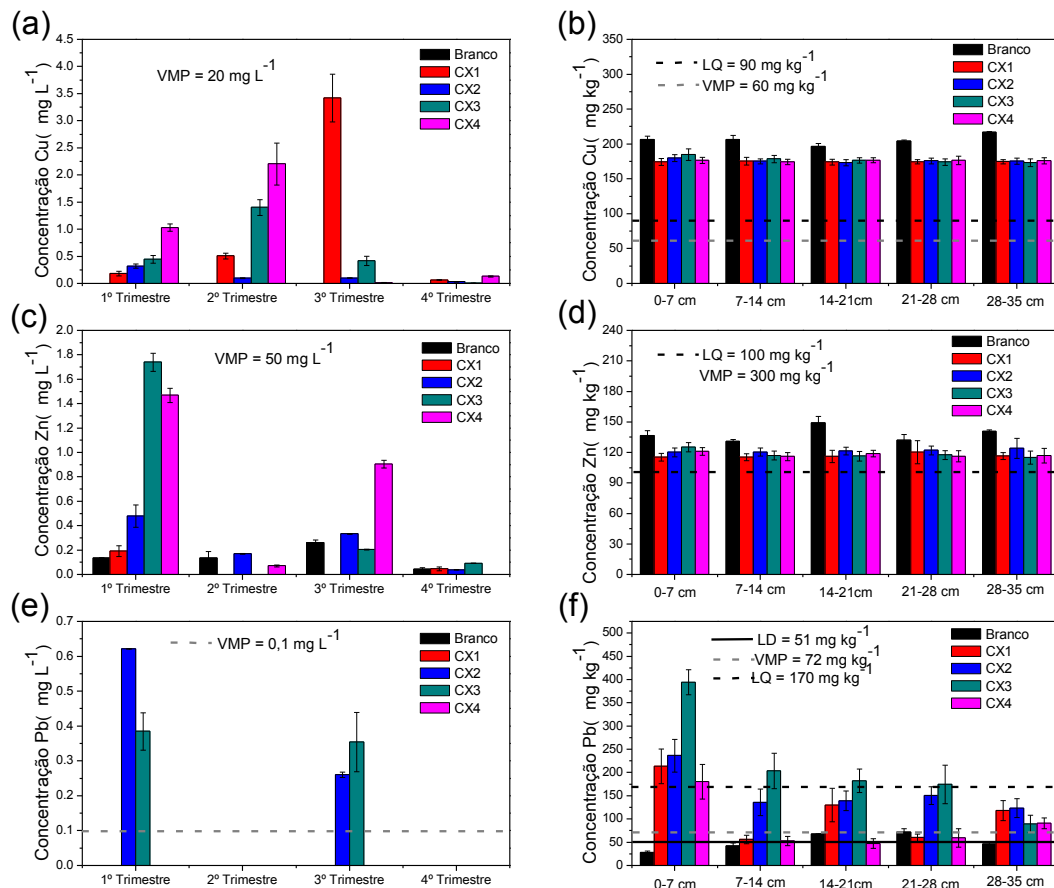


Figura 6. 11 - Gráfico com a concentração do Cu, Zn e Pb nas soluções de água coletadas trimestralmente e por profundidade das amostras de solo das caixas contendo placas e componentes eletrônicos.

O gráfico (a) da figura 6.11 mostra que as concentrações de Cu das soluções percoladas da amostra de solo branco estão abaixo do limite de detecção, porém, em todas as amostras contaminadas com placas e componentes eletrônicos foi encontrado esse elemento. O gráfico (b) da figura 6.11 mostra uma pequena redução da concentração desse elemento no solo das amostras contaminadas. Entretanto, em todas as amostras de solo, inclusive no branco, a concentração de Cu está acima do valor máximo permitido segundo a resolução CONAMA 420/2009. Esses dados apontam que Cu foi retirado do solo e lixiviado somente nas amostras contaminadas, porém, não há indícios que as placas e componentes eletrônicos tenham liberado esse elemento.

O Zn teve um comportamento semelhante ao Cu, onde suas concentrações tiveram uma leve redução no solo das amostras contaminadas, conforme mostra gráfico (d) da figura 6.11, e nas soluções percoladas coletadas trimestralmente esse elemento foi encontrado, em pelo menos, uma coleta de cada amostra. Esses resultados mostram que o Zn também foi

retirado do solo e lixiviado, no entanto, isso ocorreu em todas as amostras, inclusive no branco.

O gráfico (e) da figura 6.11 mostra que só foi possível quantificar o Pb nas soluções de água coletadas no primeiro e terceiro trimestre das amostras CX2 e CX3. No solo esse elemento foi determinado na superfície de todas as amostras contaminadas e até a profundidade de 28 cm da amostra CX3. Também é possível observar que a sua concentração está acima do valor máximo permitido (CONAMA 420/2009) em praticamente todas as amostras contaminadas. Esses dados indicam que houve a liberação do Pb por parte das placas e componentes eletrônicos, sendo que esse elemento ficou retido na superfície do solo e a lixiviação desse elemento, nessas condições, pode vir a prejudicar a qualidade das águas superficiais. Observa-se também que a amostra CX3 foi a que mais contribuiu para liberação do Pb.

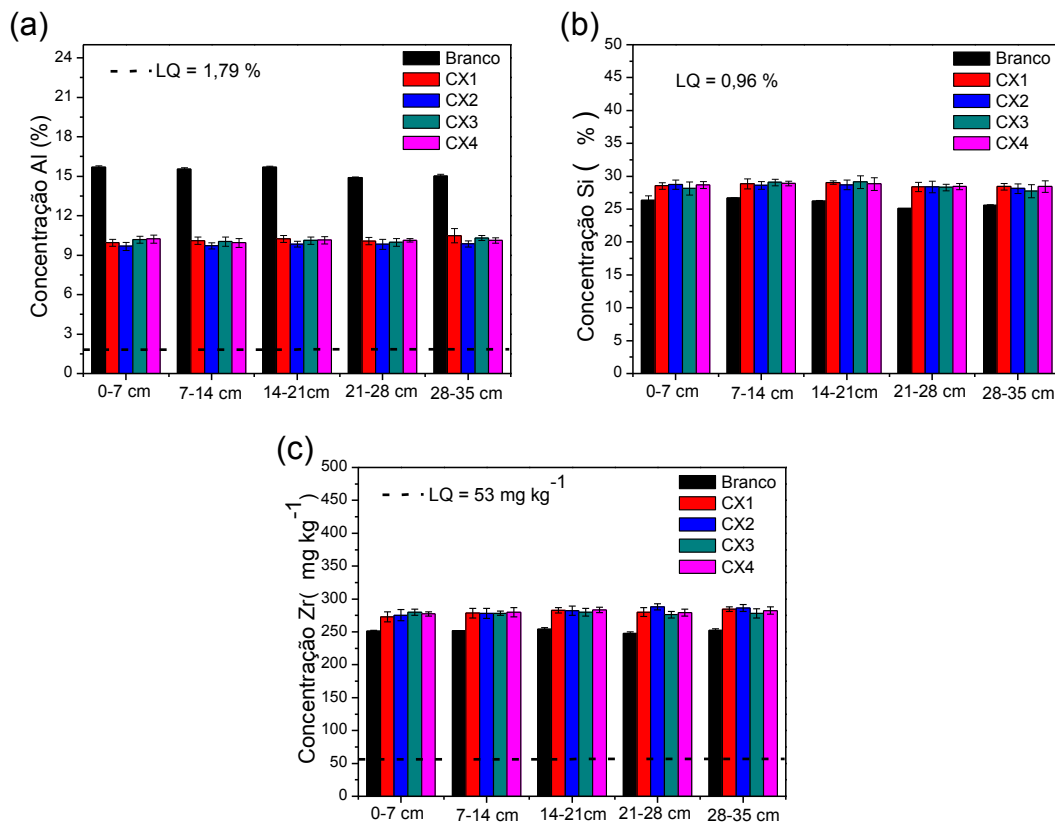


Figura 6. 12 - Gráfico com a concentração do Al, Si e Zr por profundidade das amostras de solo das caixas contendo placas e componentes eletrônicos.

Por meio da figura 6.12 (a) observa-se que as concentrações de Al diminuíram, em relação ao branco, no solo das amostras contaminadas. Isso sugere que esse elemento foi lixiviado do solo das amostras contaminadas.

Para o Si e o Zr observa-se um pequeno aumento na concentração desses elementos no solo das amostras contaminadas, conforme mostram os gráficos (b) e (c) da figura 6.12. Porém, não há como fazer muitas afirmações sobre o comportamento do Al, Si e Zr, pois, esses elementos não foram determinados nas soluções de água percoladas após a simulação de precipitação.

6.4.4 Considerações finais

A tabela 6.16 apresenta uma síntese dos resultados dos elementos analisados no percolado e no solo das amostras contaminadas com pilhas. A tabela 6.17 apresenta a síntese dos resultados dos elementos analisados no percolado e no solo das amostras contaminadas com placas e componentes eletrônicos. Nessas tabelas estão apontados a variação da concentração elementar nas amostras de água (percolado) e de solo e o comportamento destes elementos nas amostras contaminadas com pilhas e componentes eletrônicos.

Através da análise por SR-TXRF da solução percolada em amostras de solo contaminadas com pilhas, foi possível identificar, em algumas amostras, concentrações de Cr, Mn, Cu, Fe e Pb acima dos valores máximos permitidos para intervenção em água subterrânea para consumo humano segundo a resolução CONAMA 396/2008, levando em consideração o fator de diluição/atenuação. Já nas soluções percoladas das amostras de solo contaminadas com placas de circuito interno identificou-se apenas em algumas amostras os elementos Cr, Mn e Pb com concentrações acima dos VMP.

Em todas as amostras de solo, inclusive no branco, observou-se que as concentrações de Cr e Cu estão acima dos valores máximos permitidos para prevenção em solo segundo a resolução CONAMA 420/2009. O mesmo ocorreu para as concentrações de Zn nas amostras de solo contaminadas por pilhas e as concentrações de Pb nas caixas contendo placas de circuito interno.

Como as concentrações do K e do Cr estavam abaixo do limite de quantificação, não foi possível quantificá-los em todas as amostras de solo pela técnica de EDXRF, porém, suas concentrações estavam acima do limite de detecção o que garantiu sua identificação em todas as amostras.

Tabela 6.16 - Síntese dos resultados das análises do percolado e do solo das amostras contaminadas com pilhas.

Elemento	Variação na água	Variação no solo	Comportamento
K	Aumentou no percolado principalmente para as amostras de pilhas Zn-C.	Aumentou nas camadas superficiais do solo principalmente para as amostras de pilhas Zn-C.	O K foi liberado em todas as colunas contendo pilhas sendo que para as amostras contaminadas com pilhas do tipo Zn-C este elemento foi lixiviado e ficou retido nas camadas superficiais do solo, já para as amostras contraminadas por pilhas do tipo alcalina o K foi lixiviado sem ficar retido ao solo.
Ca	Maiores concentrações no 3º trimestre.	Maiores concentrações na profundidade de 20 a 30 cm.	Ocorreu lixiviação do Ca principalmente para as pilhas do tipo Zn-C, no solo não se observa grandes variações em sua concentração.
Ti e Fe	Maiores concentrações no 3º e 4º trimestre.	Não houve variação.	Liberados pelas pilhas a partir do 2º trimestre de exposição ao tempo. Esses elementos foram lixiviados e não ficaram retidos ao solo.
Cr	A presença de Cr no percolado limitou-se apenas as amostras branco e contaminadas por pilhas Zn-C, sendo estas muito superiores ao branco.	Em todas as amostras o Cr está abaixo do LQ.	O Cr foi liberado apenas pelas pilhas do tipo Zn-C sendo lixiviado possivelmente sem ficar retido ao solo.
Mn	Liberado por todas as amostras durante os 12 meses de simulação, sendo que nas amostras contaminadas sua concentração é superior ao branco.	As maiores concentrações estão nas camadas superficiais do solo.	As maiores concentrações do percolado foram para as amostras contaminadas com pilhas do tipo Zn-C, já no solo foram para as colunas contaminadas com pilhas do tipo alcalina.
Cu	Maiores concentrações determinadas no 3º trimestre.	Em todas as amostras o Cu está abaixo do LQ.	As concentrações de Cu no percolado das amostras contaminadas são superiores ao branco. Sua fonte pode ter sido o solo e possivelmente as pilhas.
Zn	Liberado por todas as amostras durante os 12 meses de simulação, sendo que nas amostras contaminadas sua concentração é superior ao branco.	As maiores concentrações estão nas camadas superficiais do solo.	O Zn foi liberado pelas pilhas sendo que parte foi lixiviado e outra parte ficou retido principalmente nas camadas superficiais do solo.
Pb	Liberado por todas as amostras principalmente nos dois primeiros trimestres.	O Pb foi detectado, em praticamente todas as amostras, somente em profundidades superiores a 10 cm. Porém suas concentrações estão abaixo do LQ.	O Pb possivelmente desprendeuse das pilhas sendo lixiviado.

Tabela 6.17 - Síntese dos resultados das análises do percolado e do solo das amostras contaminadas com placas e componentes eletrônicos.

Elemento	Variação na água	Variação no solo	Comportamento
K e Ca	Maiores concentrações no 1º trimestre. Menores concentrações no 4º trimestre. As concentrações no percolado de todas as amostras contaminadas são superiores ao branco, exceto para a amostra CX2.	As maiores concentrações destes elementos no solo foram na amostra CX2. Não houve grandes variações em relação à profundidade.	Há indicações que tanto o K como o Ca foram liberados pelas placas, sendo que na amostra CX2 esses elementos não foram lixiviados, ficando retidos no solo, já para as demais amostras contaminadas eles foram lixiviados.
Ti	Maiores concentrações no 1º trimestre.	Aumentou a concentração em relação ao branco. Não variou em relação à profundidade.	O Ti foi mais lixiviado no primeiro trimestre de amostragem e nas demais ficou retido no solo gerando um aumento da sua concentração.
Cr	Maiores concentrações no 2º e 3º trimestre. Determinado apenas nas amostras contaminadas.	Em todas as amostras o Cr está abaixo do LQ.	Não é facilmente liberado pelas placas e componentes eletrônicos nas condições estudadas.
Mn	Maiores concentrações no 2º e 3º trimestres. As concentrações nas amostras contaminadas são maiores que no branco.	Aumentou a concentração em relação ao branco. Não variou em relação à profundidade.	Foi liberado pelas placas e componentes eletrônicos sendo lixiviado e ficando retido no solo.
Fe	Maiores concentrações no 1º trimestre. Em média, as concentrações nas amostras contaminadas são maiores que no branco.	Não houve variação.	Foi lixiviado sem ficar retido ao solo.
Cu	Determinado apenas nas amostras contaminadas.	Reduziu em relação ao branco.	Liberado pelo solo das amostras contaminadas, porém, nas condições estudadas não é possível afirmar que foi liberado pelas placas e componentes eletrônicos.
Zn	Maiores concentrações no 1º trimestre. Menores concentrações no 4º trimestre. As concentrações no percolado de todas as amostras contaminadas são superiores ao branco, exceto para a amostra CX2.	Reduziu em relação ao branco.	O Zn foi retirado do solo e lixiviado. Os resultados indicam que esse elemento também foi liberado pelas placas e componentes eletrônicos das amostras com maior massa destes materiais, sendo lixiviado principalmente no 1º trimestre.
Pb	Determinado apenas nas amostras CX2 e CX3 das coletas realizadas no 1º e 3º trimestre.	Quantificado apenas nas amostras contaminadas nas camadas superficiais e na amostra CX3 até a profundidade de 28 cm.	O Pb foi liberado pelas placas e componentes eletrônicos, não sendo facilmente lixiviado e ficando retido principalmente nas camadas superficiais do solo.

De forma geral, estes resultados indicam que ocorreu uma maior lixiviação nas amostras contaminadas com pilhas, principalmente para o K, Mn, Zn e Pb.

7. CONCLUSÕES

Do ponto de vista analítico foi possível validar a metodologia de SR-TXRF utilizando dois conjuntos de soluções padrões. O teste t de Student, aplicado na validação, mostrou que não houve diferença significativa entre as concentrações das soluções padrões e as concentrações obtidas por meio da técnica, além disso, os desvios relativos entre essas concentrações variaram de 1 % a 20 %, indicando uma boa acurácia dos resultados. Os limites de detecção variaram de $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$ a $4,32 \mu\text{g L}^{-1}$ e estão na mesma ordem de grandeza de valores apresentados por outras técnicas analíticas e são considerados aceitáveis como uma técnica para análise de elementos traços em água (MUKHTAR et al., 1991).

A técnica de EDXRF permitiu avaliar a composição do solo onde foram depositadas as pilhas e placas de circuito interno. A quantificação dessas amostras foi realizada pelo método da curva de calibração, e a validação se deu utilizando padrões de referência certificado de matrizes de solo, onde os desvios relativos entre as concentrações certificadas e as concentrações calculadas com as equações de calibração variaram de 1 % a 17 % indicando uma boa acurácia da técnica.

Portanto, as técnicas de SR-TXRF e EDXRF mostram-se eficientes para análise de água e solo, respectivamente. Sendo que ambos os métodos exigem preparação mínima de amostras e dispensam o uso de reagentes.

A interpretação do impacto ambiental é complexa em função dos diversos fatores que influenciam na dinâmica de transporte dos elementos e sua transferência na água e no solo. Observa-se que não há grandes variações das concentrações dos elementos analisados por profundidade nas amostras de solo contaminadas com placas de circuito impresso, entretanto, nas amostras de solo contaminadas com pilhas ficou mais evidente a diferença nas concentrações elementares com relação à profundidade do solo nas colunas. Onde, em geral, as maiores concentrações foram encontradas nas camadas superficiais.

Os resultados das análises do percolado indicam que o descarte de pilhas, em comparação com placas de circuito interno, causa um maior impacto na qualidade das águas superficiais. E as pilhas do tipo Zn-C contribuem mais para esse impacto que as pilhas do tipo alcalina.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABINEE. **A indústria elétrica e eletrônica impulsionando a economia verde e a sustentabilidade**. Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica, 2012.
- ABNT. **NBR 10004**. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2004.
- ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, 2009.
- AFONSO, J. C., BARANDAS, A. P. M. B.; SILVA, G. S. P.; FONSECA S. G. Processamento da pasta eletrolítica de pilhas usadas. **Química Nova**, v. 26, n.4, p. 573-577, 2003.
- AISINGER, H.; WOBRAUSCHEK, P. A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 114, p.157, 1974.
- ALFASSI, Z. B. (Ed) **Activation analysis**. Florida: CRC-Press, v. 2, 1990. 632 p.
- ALGORAKIS, D. C.; CAMARGO, I. M. C.; COTRIM, M. B.; FLUES M. **comportamento de zinco e manganês de pilhas alcalinas em uma coluna de solo**. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 960-964, 2006.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie & Son, 1990. 339 p.
- ALMEIDA, M. F.; XARÁ, S. M.; DELGADO J.; COSTA C. A. Characterisation of spent AA household alkaline batteries. **Waste Management**, v. 26, n. 5, p. 466-476, 2006.
- ALMEIDA, M. F.; XARÁ, S. M.; DELGADO, J.; COSTA, C. A. Laboratory study on the behaviour of spent AA household alkaline batteries in incineration. **Waste Management**, v. 29, n. 1, p. 342-349, 2009.
- ANTOSZ, F. J.; XIANG, Y.; DIAZ, A. R.; JENSEN, A. J. The use of total reflectance X-ray fluorescence (TXRF) for the determination of metals in the pharmaceutical industry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 62, p. 17-22, 2012.
- ARAUJO, M. G.; MAGRINI, A.; MAHLER, C. F.; BILITEWSKI, B. A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil. **Waste Management**, v. 32, n. 2, p. 335-342, 2012.
- BABU, B. R.; PARANDE, A. K.; BASHA, C. A. Electrical and electronic waste: a global environmental problem. **Waste Management and Research**, v. 25, n. 4, p. 307-318, 2007.
- BAGANHA, C. A. **Detecção e monitoramento da contaminação ambiental hidrogeológica na área de influência do aterro sanitário do Pq. Santa Bárbara, Município de Campinas SP**. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente). Universidade Estadual Paulista –UNESP. Rio Claro, 1997.

- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844p.
- BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. **Journal of Power Sources**, v. 130, n. 1-2, p. 291-298, 2004.
- BERNARDI, I. P.; PULCHÉRIO-LEITE, A.; MIRANDA, J. M. D.; PASSOS, F. C. Ampliação da distribuição de *Molossops neglectus* Willians & Genoways (Chiroptera, Molossidae) para o sul da América do Sul. **Revista Brasileira de Zoologia**, v. 24, n. 2, p. 505-507, 2007.
- BERNER, E. K. & BERNER, R. A. **The global water circle: geochemistry and environment**. New Jersey, Prentice- Hall, 1987.
- BOGER, Z.; KARPAS, Z. Application of neural networks for interpretation of ion mobility and x-ray fluorescence spectra. **Analytica Chimica Acta**, v.292, n.3, 243-251, 1994.
- BUDAK, G.; KARABULUT, A.; SAHIN, Y. Monte Carlo Calculations of XRF Intensities in Annular Arrangements of Radioactive Source, Sample, Cylindrical Collimator and Detector. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.31, n.3, 321-333, 1996.
- BUTLER, O.; EVANS, H.; FISHER, A.; HILL, S.; HARRINGTON, C.; TAYLOR, A.; WEST, M; ELLIS, A. Atomic Spectrometry Updates: A 25-year retrospective. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, n. 10, p. 1546-1566, 2010.
- CÂMARA, S. C.; AFONSO, J. C. Simulação do intemperismo natural de pilhas zinco-carbono e alcalinas. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 82-90, 2012.
- CANTERAS, F. B. **Determinação de elementos potencialmente tóxicos em solos superficiais localizados nos canteiros centrais das principais rodovias de acesso da cidade de Campinas (SP) empregando fluorescência de raios x: dispersão por energia e reflexão total**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2015.
- CETESB. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001. 101 p. + anexos. Disponível em: <<http://solo.cetesb.sp.gov.br/solo/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/>>.
Acesso em: 30 set. 2015.
- CLARK, S.; MENRATH, W.; CHEN, M., RODA, S.; SUCCOP, P. Use of a field portable x-ray fluorescence analyzer to determine the concentration of lead and other metals in soil samples. **Annals of Agricultural and Environmental Medicine**, v. 6, n. 1, p. 27-32, 1999.
- COIMBRA, M. A., LIBARDI, W.; MORELLI, M. R. Waste preparing of zinc battery for use in mortar and concrete materials of portland cement. **Cerâmica**, v. 50, p.300-307, 2004.
- CONAMA. **Resolução Normativa N° 257 de 30 de junho de 1999**. Conselho Nacional do Meio Ambiente, 1999.

CONAMA. **Resolução Normativa N° 401 de 04 de Novembro, 2008**. Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2008.

COSTA, A. C. M.; ANJOS, M. J.; MOREIRA, S.; LOPES, R. T.; DE JESUS, E. F. O. Analysis of mineral water from Brazil using total reflection X-ray fluorescence by synchrotron radiation. **Spectrochimica acta**, v. 58, p. 2199 – 2204, 2003.

CURRIE, L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. **Pure Appl. Chem**, v. 67, p. 1699–1723, 1995.

DUBE, A.; ZBYTNIIEWSK, R.; KOWALKOWSKI, T.; CUKROWSKA, E.; BUSZEWSKI, B. Adsorption and migration of heavy metals in soil. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.10, n.1, p.1-10, 2001.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Tradução de Paulo Costa Ribeiro e Enio Frota da Siveira de Marta Feijó Barroso. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979. 928 p.

ELLIS, A. T.; HOLMES, M.; KREGSAMER, P.; POTTS, P. J.; STRELI, C.; WEST, M.; WOBRAUSCHEK, P. Atomic Spectrometry Update—X-ray Fluorescence Spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom**, v. 13, n. 11, p. 209R-232R, 1998.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação dos solos**. 2. Ed. Brasília, DF, 2006.

EPA. **Soil screening guidance: thecnical background document**. Washington, DC: EPA, Office of solid waste and emergency response, 1996a. 168 p. mais apêndices.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PALACIO, S. M.; GALANTE, R. M.; ROSSI, F. L.; ZENATTI, D. C.; PEREIRA, I. R. A.; WELTER, R. A.; ROSSI, N.; OBREGÓN, C. L.; DE ABREU J. M. T. Trace element concentration in São Francisco river water using STXRF and PIXE techniques. **Brazilian Journal of Physics**, v. 35, n. 3B, p. 757-760, 2005.

EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**; vol.01. Ed. Edgard Blucher; São Paulo, 1972. 296 p.

FICARIS, M. **Análise de metais pesados em águas subterrâneas empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF)**. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas, 2004.

FIEMG. Gerenciamento de áreas contaminadas: conceitos e informações gerais. 76 p. Disponível em:

<http://www7.fiemg.com.br/Cms_Data/Contents/central/Media/Documentos/Biblioteca/PDFs/FIEMG/cartilha_Areas_Contaminadas.pdf>. Acesso em: 21 dez. 2015.

FORNARO, A.; GUTZ, I. Variação temporal da composição iônica de águas de chuva da cidade de São Paulo, diferenças de 1989-1990 para 2000. **XXV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Poços de Caldas. Livro de Resumos, p. AB085, 2002.

GAIDAJIS, G.; ANGELAKOGLU, K.; AKTSOGLU, D. E-waste: Environmental problems and current management. **Journal of Engineering Science and Technology Review**, v. 3, n. 1, p. 193-199, 2010.

GARBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R. Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a química. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1486 – 1492, 2012.

GARIVAIT, S.; QUISEFIT, J. P.; CHATEAUBOURG, P.; MALINGRE, G. Multi-element analysis of plants by WDXRF using the scattered radiation correction method. *X-Ray Spectrom.*, v. 26, n. 5, p. 257-264, 1997.

GAZANO, V. S. O. **Contaminação do solo por metais tóxicos provenientes do descarte inadequado de pilhas zinco-carbono de uso doméstico**. 2006. 95f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, 2006.

HENRIQUE JUNIOR, S. S. et al. Processamento de placas de circuito impresso de equipamentos eletroeletrônicos de pequeno porte. **Química Nova**, v. 36, n. 4, p. 570-576, 2013.

HOFFMANN, P.; KARANDASHEV, V. K.; SINNER, T.; ORTNER, H. M. Chemical analysis of rain and snow samples from Chernogolovkar/Russia by IC, TXTF and ICP-MS. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 357, p. 1142 – 1148, 1997.

HUANG, K.; GUO, J.; XU, Z. Recycling of waste printed circuit board: A review of current technologies and treatment in China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 399-408, 2009.

ILYAS, S.; ANWAR, M. A.; NIAZI, S. B.; GHAURI, M. A. Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. **Hydrometallurgy**, v. 88, n. 1-4, p. 180-188, 2007.

JENKINS, R. **X-Ray Spectrometry**. New York: Wiley-interscience, 1999. 232 p.

JENKINS, R.; De VRIES, J. L. **Practical X-Ray Spectrometry**; 2a ed.; Hong Kong: Springer-Verlag New York INC., 1970, cap.01.

JENKINS, R.; GOULD, R. W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray Spectrometry**. New York: Marcel Dekker, 1981. 588 p.

KARNCHANAWONG, S.; LIMPITEEPRAKAN, P. Evaluation of heavy metal leaching from spent household batteries disposed in municipal solid waste. **Waste Management**, v. 29, n.2, p. 550-558, 2009.

KLOCKENKÄMPER, R. **Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1997. 245 p.

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

KLOCKENKÄMPER, R.; VON BOHLEN, A. Determination of the critical thickness and the sensitivity for thin-film analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta**, v. 44B, n.5, p. 461-469, 1989.

KNOTH, J.; SCHWENKE, H. An X-ray fluorescence spectrometer with totally reflecting sample support for trace analysis at the ppb level. **Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie**, v. 291, p. 200-204, 1978.

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

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

LEPSCH, I. F. **Formação e conservação dos solos**. São Paulo: Oficina de textos, 2002, 178p.

LI, Y., RICHARDSON, J., WALKER, A., YUAN, P. TCLP heavy metal leaching of personal computer components. **Journal of Environmental Engineering**, v. 132, p. 497-504, 2006.

LI, Y.; RICHARDSON, J. B.; BRICKA, R. M.; NIU, X.; YANG, H.; LI, L.; JIMENEZ, A. Leaching of heavy metals from E-waste in simulated landfill columns. **Waste Management**, v. 29, n. 7, p. 2147-2150, 2009.

LIU, X. B.; TANAKA, M.; MATSUI, Y. Generation amount prediction and material flow analysis of electronic waste: a case study in Beijing, China. **Waste Management and Research**, v. 24, n. 5, p.434-445, 2006.

MARGUÍ, E.; TAPIAS, J.C.; CASAS, A.; HIDALGO, M.; QUERALT, I. Analysis of inlet and outlet industrial wastewater effluents by means of benchtop total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Chemosphere**, v. 80, n. 3, p. 263-270, 2010.

MARTINELLI, A. C.; BARRADA, R. V.; FERREIRA, S. A. D.; FREITAS, M. B. J. G.; LELIS F. F. Avaliação da lixiviação do cádmio e níquel provenientes da degradação de baterias Níquel-Cádmio em uma coluna de solo. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 465-472, 2014.

MECUCCI, A. and SCOTT, K. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n. 4, p. 449-457, 2002.

MELQUIADES, F. L.; APPOLONI, C. R. Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis. **J. Radioan. Nucl. Chem**, v. 262, n. 2, p. 533-541, 2004.

MELQUIADES, F. L.; BASTOS, R. O.; BIASI, G. E. V.; PARREIRA, P. S.; APPOLONI, C. R.; VANIN, V. R. Granulometry and Moisture Influence for In Situ Soil Analysis by Portable

EDXRF. In: XXXIII BRAZILIAN WORKSHOP ON NUCLEAR PHYSICS, 2011, Campos do Jordão. AIP Conf. Proc. 2011, v. 1351, p. 317-320.

MIRLEAN, N.; VANZ, A.; BAISCH, P. Níveis e origem da acidificação das chuvas na região do Rio Grande, RS. **Química Nova**, v. 23, n. 5, p. 590-593, 2000.

MONTASER, A. (Ed). **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, New York: Wiley-VCH, 1998. 1004 p.

MOREIRA, S.; FICARIS, M.; VIVES, A. E. S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; ZUCCHI, O. L. A. D.; BARROSO, R. C.; JESUS, E. F. O. Heavy metals in groundwater using synchrotron radiation total reflection X-ray analysis. **Instrumentation Science and Technology**, v. 34, p. 567–585, 2006.

MUIA, L. M.; RAZAFINDRAMISA, F.; VAN GRIEKEN, R. Total reflection X-ray fluorescence analysis using an extended focus tube for the determination of dissolved elements in rain water. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 46, p. 1421 – 1427, 1991.

MUKTHAR, S.; HASWELL, S. J.; ELLIS, A. T.; HAWKE, D. Application of total reflection X-ray fluorescence spectrometers to elemental determinations in water, soil and sewage sludge samples. **Analyst**, v.116, n. 4, p. 333-338, 1991.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; ZAMORA, P. G. P. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por Fluorescência de Raios-X. **Química Nova**, v. 24, n.4, 531-539. 2001.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas e nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**. Depto. de Física e Meteorologia, CENA, Piracicaba, 1999.

OGUNNIYI, O.; VERMAAK, M. K. G.; GROOT, D. R. Chemical composition and liberation characterization of printed circuit boards comminution for beneficiation investigations. **Waste management**, v. 29, n. 7, p. 2140–2146, 2009.

OISHI, T. et al. Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. **Hydrometallurgy**, v. 89, n. 1-2, p. 82-87, 2007.

OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L. M. Metais pesados em solos de uma topolitossequência do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n. 4, p. 785-796, 2004.

ONGONDO, F. O.; WILLIAMS, I. D.; CHERRETT, T. J. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. **Waste Management**, v 31, n. 4, p. 714-730, 2011.

PENDOWSKI, J.J. **An Assessment of laboratory leaching tests for predicting the impacts of fill material on ground water and surface water quality: Report to the Washington State Department of Ecology**. Olympia, Dec. 2003.

PIGOZZO, A. T. J.; GOBBI, M. A.; SCAPIM, C. A.; LENZI, E.; LUCAS JUNIOR, J.; BREDA, C. C. Disponibilidade de metais de transição no solo tratado com lodo de esgoto. **Acta Scientiarum Agronomy**. Maringá, v. 26, n. 4, p. 443-451, 2004.

PIMENTEL, P. M.; ANJOS, M. J.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; GONÇALVES Jr, L. M.; SILVA Jr, C. N.; LOPES, R. T. Multi-elemental analysis of produced water by synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. **Talanta**, v. 74, n. 5, p. 1231-1235, 2008.

PRANGE, A. Total reflection X-ray spectrometry: method and applications. **Spectrochimica Acta**, v. 44B, n.5, p. 437-452, 1989.

RAIJ, B. Van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 1996. 285 p. (IAC. Boletim Técnico, 100).

REIDLER, N. M. V. L., GÜNTHER, W. M. R. Impactos sanitários e ambientais devido aos resíduos gerados por pilhas e baterias usadas. in: congresso interamericano de ingeniería sanitaria y ambiental, 28. **Anais...** Cancún, México, 27 a 31 de outubro de 2002.

REIG, F. B; ADELANTADO, J. V. G.; MARTÍNEZ, V. P.; MOSSI, F. B. A mathematical model based on the limit dilution method to obtain linear calibration curves which eliminate the matrix effect in quantitative analysis by X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta**, v. 50, n. 8, p. 739-751, 1995.

ROBINSON, B. H. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 2, p. 183-191, 2009.

SALGADO, A. L. et al. Recovery Zinc and manganese from spent alkaline liquid-liquid extraction with Cyanex 272. **J. Power Sources**, v. 115, n. 2, p. 367-376, 2003.

SAYILGAN, E.; KUKRER, T.; CIVELEKOGLU, G.; FERELLA, F.; AKCIL, A.; VEGLIO, F.; KITIS, M. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. **Hydrometallurgy**, v. 97, n. 3-4, p. 158-166, 2009.

SCHMITT, H. W.; STICHER, H. Heavy metal compounds in the soil. In: MERIAN, E. (Ed.). **Metals and their compounds in the environment**. New York: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1991. p. 311-331.

SEGRÉ, E. **Dos Raios X aos Quarks - Físicos Modernos e Suas Descobertas**. Brasília: Ed. UnB, 1980, p. 20-21.

SILVA, B. O; CÂMARA S. C.; AFONSO J. C. Série histórica da composição química de pilhas alcalinas e zinco-carbono fabricadas entre 1991 e 2009. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 812-818, 2011.

SILVA, R. M. C.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; APPOLONI, C. R. **Fluorescência de raios X por dispersão em energia**. Laboratório de Física Nuclear Aplicada, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2004.

SILVEIRA, G. T. R.; CHANG, S. Y. Cell phone recycling experiences in the United States and potential recycling options in Brazil. **Waste Management**, v. 30, n. 11, p. 2278–2291, 2010.

SIMABUCO, S. M. **Emprego da Fluorescência de raios X por dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo**. 141f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

SIMABUCO, S. M.; MATSUMOTO, E. Synchrotron radiation total reflection for rainwater analysis. **Spectrochimica Acta Part B**, V. 55, P. 1173 – 1179, 2000.

SITKO, R. Correction of matrix effects via scattered radiation in X-ray fluorescence analysis of samples collected on membrane filters. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, n. 10, p. 1062-1067, 2006.

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of instrumental analysis**. Philadelphia: Saunders, 1992.

SOARES, J.C.A.C.R.; CANELLAS, C.G.L.; ANJOS, M.J.; LOPES, R.T. Multielemental analysis of samples from patients with dermatological pathologies using synchrotron radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 95, p. 317-319, 2014.

SOUZA, C. C. B. M.; TENÓRIO, J. A. S. Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing. **Journal of Power Sources**, v. 136, p. 191-196, 2004.

SOUZA, L.C.F.; CANTERAS, F.B.; MOREIRA, S. Analyses of heavy metals in sewage and sludge from treatment plants in the cities of Campinas and Jaguariúna, using synchrotron radiation total reflection X- ray fluorescence. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 95, p. 342-345, 2014.

SOUZA, P. A.; MELLO, W. Z.; MALDONADO, J. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 471-476, 2006.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. California: Academic Press, 1995. 267p.

STRECK, E. V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R. S. D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P. C.; SCHNEIDER, P.; GIASSON, E.; PINTO, L. F. S. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2.Ed. Porto Alegre, EMATER/RS-ASCAR, 2008. 222p.

STRELI, C.; WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. Light element analysis with TXRF. **Advances in X-Ray Analysis**, v. 35B, p. 947, 1992.

TEJEDA, S.; ZARAZÚA, G.; ÁVILA-PÉREZ, P.; CARAPIA-MORALES, L.; MARTÍNEZ, T. Total reflection X-ray fluorescence spectrometric determination of elements in water hyacinth from the Lerma River. **Spectrochimica Acta Part B.**, v. 65, n. 6, p. 483-488, 2010.

TEXEIRA, R. **Caracterização e avaliação da contaminação do solo laterítica da área do depósito de resíduos sólidos urbanos de Londrina por metais pesados.** 233 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2008.

TOLG, G.; KLOCKENKÄMPER, R. The role of total-reflection X-ray fluorescence in atomic spectroscopy. **Spectrochimica Acta**, v. 48B, n.2, p. 111-127, 1993.

TRASATTI, S. 1799-1999: Alessandro Volta's 'electric pile' - Two hundred years, but it doesn't seem like it. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 460, n. 1-2, p. 1-4, 1999.

VANDECASTEELE, C.; BLOCK, C. B. **Modern Methods for Trace Element Determination.** Chichester: John Wiley & Sons, 1997. 344 p.

VANN, K. N.; MUSSON, S. E.; TOWNSEND, T. G. Factors affecting TCLP lead leachability from computer CPUs. **Waste Management**, v. 26, n. 3, p. 293–298, 2006.

WAGNER, T. P. Shared responsibility for managing electronic waste: A case study of Maine, USA. **Waste management**, v. 29, n. 12, p. 3014-3021, 2009.

WEST, M; ELLIS, A.; POTTS, P. J.; STRELI, C.; VANHOOF, C.; WEGRZYNEKF, D.; WOBRAUSCHEKC, P. Atomic spectrometry update—X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, n. 10, p. 1503-1545, 2010.

XARÁ, S. M.; DELGADO, J. N.; ALMEIDA, M. F.; COSTA, C. A. Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries. **Waste Management**, v. 29, n. 7, p. 2121-2131, 2009.

XAVIER, A. M. et al. Marcos da história da radioatividade e tendências atuais. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 83-91, 2006.

YONEDA, Y; HORIUCHI, T. Optical flats for use in X-ray spectrochemical microanalysis. **Review of Scientific Instruments**, v. 42, n. 7, p. 1069-1070, 1971.