



## **Estudo do Controle analítico em avaliação de contaminantes inorgânicos em biomonitoramento por meio da utilização de EDXRF para análise de cascas de árvores**

**José Osman dos Santos<sup>1</sup>, Angélica Ferreira Barganha<sup>2</sup>, Maria Rita Alves Bispo<sup>1</sup>, Marvin Ariel Dias Santos<sup>1</sup>, Adriana Silva dos Santos<sup>1</sup>, José do Patrocínio Hora Alves<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Sergipe. e-mail: osmansantos@ig.com.br

<sup>2</sup>Instituto de Tecnologia e Pesquisa de Sergipe. e-mail: angelica.bferreira@itps.se.gov.br

**Resumo:** A validação dos métodos analíticos ocupa um importante papel para suportar as atividades relacionadas à metrologia em análise química, bem como para assegurar a qualidade dos produtos industrializados e na oferta de serviços rotineiros na monitoração do meio ambiente, pesquisas geológicas, análises forenses, entre outras atividades. Pois, com base nos resultados obtidos em laboratórios de análises químicas, decisões são tomadas em relação às matérias-primas utilizadas nos processos, procedimentos são revistos e medidas em relação à proteção do meio ambiente e à saúde humana são estabelecidas. Dentro deste contexto, neste trabalho, são apresentados os resultados do controle analítico na determinação das concentrações dos elementos Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, S, Sr e Zn em casca de árvore utilizadas para biomonitoramento ambiental. Para controle da qualidade analítica, quanto à precisão e exatidão, foram analisados réplicas dos materiais de referências NIST 1515 (10 réplicas) e NIST 1573a (8 réplicas), por meio de Espectrometria de Fluorescência de Raio-X por Dispersão de Energia (EDXRF). Após interpretação estatística dos resultados obteve-se que os elementos analisados, exceto Cr, apresentaram coeficiente de Variação (CV) menores que 10% e que os erros percentuais são baixos. Assim, considerando os resultados e os baixos limites de determinação é possível inferir que a metodologia empregada para análise química por EDXRF das cascas de árvore, as quais são utilizadas para biomonitoramento da qualidade do ar, é adequada para análises de contaminantes em estudos de poluição atmosférica.

**Palavras-chave:** EDXRF, metrologia química, biomonitoramento

### **1. INTRODUÇÃO**

A quantificação de grandezas correlacionadas com a qualidade e produtividade envolvidas nos processos produtivos tem estado presente em todos os ambientes, principalmente, como resultado da crescente competitividade dos mercados, cada vez mais acirrados e globalizados. Dessa forma, novos produtos e serviços são constantemente apresentados ao mercado, tornando-se necessária a implementação de programas de controle de qualidade.

Nesse contexto, a validação dos métodos analíticos ocupa um importante papel para suportar as atividades relacionadas à metrologia em análise química, bem como para assegurar a qualidade dos produtos industrializados e na oferta de serviços rotineiros na monitoração do meio ambiente e pesquisas geológicas, entre outras. Com base nos resultados obtidos em laboratórios de análises químicas, decisões são tomadas em relação à matéria-prima utilizada, os procedimentos são revistos e medidas, em relação à proteção do meio ambiente e à saúde humana, são estabelecidas.

Segundo Chui et al (2001), a inserção da metrologia, que corresponde à ciência que busca a otimização da qualidade das medições em todas as áreas do conhecimento, tem estimulado os químicos analíticos a se debruçarem com a implantação de programas de qualidade, sobretudo, com procedimentos que visem a rastreabilidade das medidas geradas em seus experimentos e ensaios (CHUI et al, 2005). Com este objetivo, padrões são freqüentemente utilizados como referência na cadeia da rastreabilidade, em todos os setores da metrologia, tais como em medidas físicas, mecânicas, químicas, bioquímicas, entre outras áreas (PONÇANO & CARVALHO, 2005).

Neste trabalho buscou-se a validação da metodologia empregada para biomonitoramento da qualidade do ar, por meio da análise de cascas de árvores, utilizando Espectrometria de Fluorescência



de Raios-X por Dispersão de Energia. A simplificação dos métodos de medição de partículas no ambiente, tal como a acumulação de elementos traço em cascas de árvores pode fornecer informações relevantes na determinação da área de influência da fonte emissora de poluição e a identificação destes “hot spots” de poluição, importante para a proteção da saúde e estabelecimento de medidas mitigadoras para este segmento da população exposto às concentrações mais elevadas destes poluentes.

As cascas atuam como uma pele protetora para a árvore, protegendo, mas, ao mesmo tempo, acumulando aerossóis. Embora algumas espécies tenham cascas com camadas de estrutura simples, outras podem exibir uma complexa estrutura irregular, sendo constituída por camadas de diferentes idades. A acumulação de aerossóis atmosféricos e de partículas em suspensão aérea ocorre tanto por meio da deposição seca como úmida. As partículas em suspensão no ar, devido ao impacto podem ser mantidas aderidas após a colisão com a casca (Beckett et al., 1998 apud Schelle, 2004). A retenção de partículas atmosféricas nas cascas é promovida pela eletricidade da superfície (Pye, 1987 apud Schelle, 2004) fazendo das cascas um eficiente coletor. As partículas em suspensão dissolvidas na água da chuva também podem ser depositadas nas cascas, embora a influência deste processo seja menos clara. Além disso, nutrientes absorvidos pelas árvores a partir do solo ou folhas poderiam ser transportados para a casca (Lepp, 1975 apud Schelle, 2004), mas essa contribuição é considerada insignificante.

Uma vez que as cascas de árvores são reconhecidas como eficazes amostradores passivos da poluição atmosférica, essas são freqüentemente utilizadas na análise da deposição de metais pesados, enxofre e ácidos poluentes. Schelle et al (2004), analisaram e georreferenciaram os elementos As, Cd e Ni em 642 amostras de cascas de árvores coletadas na região metropolitana de Sheffield, Inglaterra, associando suas concentrações à emissões antropogênicas e salientaram o fato de que as cascas de diferentes espécies amostradas não apresentaram variabilidade significativa nas concentrações dos elementos estudados indicando que as cascas de árvores de diferentes espécies, de um mesmo local, podem ser utilizadas para estudos de biomonitoramento sem ocasionar erros significantes. Barnes et al (1976), estudaram o acúmulo de Pb, Cu e Zn em cascas de árvores da Escócia e observaram que as cascas ásperas coletadas no mesmo local demonstraram maior potencial para acúmulo de metais do que as cascas lisas, independentemente das espécies estudadas. Estes achados nos levam a inferir que a variabilidade em virtude da contaminação é muito maior que a variabilidade entre as espécies. Larsson e Helminasaari (1998), relataram o acúmulo de Cu e Ni em cascas de pinheiros próximos a uma fundição usando a técnica de análise por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF). Schelle et al (2004), também utilizaram EDXRF para determinar Pb, Zn, Cu, Ni, Al, Sn, Fe, Cr, Mn, Ti, As, Cd, Sb, e Ag em cascas de árvores de áreas industriais, urbanas e rurais em diversas cidades do mundo, localizando e caracterizando regiões poluídas.

A técnica analítica instrumental de fluorescência de raios X (XRF) tem sido utilizada na avaliação qualitativa e quantitativa da composição química em vários tipos de amostras: de interesse agropecuário, agroindustrial, geológico e ambiental. A técnica de XRF é de grande importância na análise de amostras biológicas, permitindo determinar macro elementos como cálcio e potássio, elementos traços, como cobre e chumbo, e não-metals como enxofre (Richardson, 1995). É uma técnica não-destrutiva, portanto depois de analisada, a amostra pode ser guardada para futuras análises. Trata-se do método ideal para análises periódicas nos estudos de monitoramento de atividades industriais (Richardson et al., 1992). Esta técnica apresenta capacidade para determinações multielementares simultâneas (dos elementos sódio até urânio), análises qualitativa e quantitativa e, além disso, apresenta insensibilidade à forma química, isto é, não depende de que forma os elementos de interesse se encontram (Leyden, 1984). A análise multielementar instrumental por XRF quantifica a intensidade da radiação fluorescente que é produzida pelos elementos químicos componentes da amostra quando esta é irradiada por raios X. Essa irradiação causa uma mudança no nível de energia dos elétrons que passam a emitir linhas espectrais com energia e intensidade característica da concentração do elemento na amostra (sendo esta concentração expressa em termos de massa desse elemento dividido pela massa total da amostra).



Até 1966 a técnica de XRF era realizada por espectrômetros por dispersão do comprimento de onda, WDXRF, entre o cristal difrator e o detector. Com o desenvolvimento do detector semicondutor de Si (Li), capaz de reconhecer raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão de energia, EDXRF, também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva, com instrumentação menos dispendiosa e emprego mais prático (Bertin, 1975). Na atualidade, a técnica de EDXRF é largamente empregada na análise qualitativa e quantitativa, atingindo limites de detecção da ordem de 1 a 20 ppm para amostras sólidas e da ordem de 1 a 20 ppt para amostras líquidas. É uma técnica de grande importância em análises multielementares instrumentais, devido a sua simplicidade, velocidade e custo analítico, sendo de grande importância nas análises multielementares em amostras biológicas.

Assim, o trabalho visa avaliar a metodologia de análises utilizada para análises dos biomonitores por EDXRF. Para tal fim, os elementos químicos (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, S, Sr e Zn), foram determinados em dois materiais de referência: NIST 1573a e NIST 1515. Tendo em vista a EDXRF constitui uma das técnicas analíticas multielementares mais importantes para avaliação de ecossistemas naturais, principalmente, pelo fato de possibilitar a determinação das composições químicas elementares de amostras provenientes de diversas matrizes com alta precisão e exatidão, adicionado a relativa facilidade da preparação da amostra, evitando contaminações das mesmas, é imperativo o estudo da qualidade analítica dos resultados. O controle da qualidade analítica dos resultados foi avaliado quanto à exatidão e precisão, por meio da obtenção dos coeficientes de variação e intervalos de confiança, erros relativos e coeficientes de determinações.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Preparação das amostras**

Uma massa de 0,5 a 0,6 g da amostra de NIST 1573a Tomato Leaves e NIST 1515 Peach Leaves e de 3,0 g de ácido bórico ( $H_3BO_3$  p.a.), que foram analisadas anterior a cada amostra de casca de árvore, as quais são usadas para biomonitoramento de poluição atmosférica pelo Instituto de Tecnologia e Pesquisa de Sergipe (ITPS), serão colocadas em um cilindro, e prensadas por 40 segundos com a auxílio de uma prensa de 20 toneladas de força, para obter pastilhas de dupla camada (amostra de casca e ácido bórico) com 30 mm de diâmetro. As pastilhas preparadas foram armazenadas em dessecador contendo sílica e posteriormente serão analisadas pelo método de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF).

### **2.2 Procedimento analítico e medidas**

A precisão e exatidão da técnica foram verificadas usando-se o material de referência certificado de concentração similar às cascas NIST 1573a Tomato Leaves e NIST 1547 Peach Leaves que foram analisados durante todo o período das análises das cascas. O equipamento utilizado foi o EDX – 720, produzido pela Shimadzu Corporation. Os parâmetros de operação do espectrômetro foram: tubo de raios X de Ródio, tensão de 15 KV; colimador de 10 mm; detector de silício; resfriamento a nitrogênio líquido; tempo de medida de 100 s. Os elementos determinados foram Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, S, Sr e Zn.

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Para avaliação do controle analítico dos resultados das análises realizadas por EDXRF, o material de referência NIST 1773a (10 réplicas) e NIST 1547 foram analisados. Estas réplicas foram compactadas na forma de pastilhas prensadas, sendo a determinação dos elementos químicos realizada por meio da técnica do EDXRF, utilizando o Método de Parâmetros Fundamentais. Este método

permite a obtenção da curva de sensibilidade do equipamento para cada elemento de interesse, quando a amostra de composição química desconhecida é submetida a parâmetros instrumentais bem definidos. A curva de sensibilidade do equipamento relaciona a intensidade fluorescente teórica calculada e a medida para cada elemento. Desta forma, é possível determinar a composição do material analisado. Foram preparadas pastilhas prensadas dos materiais de referência, com as quais foram determinadas as curvas analíticas. A precisão e a exatidão foram verificadas analisando materiais de referência certificados.

A precisão e exatidão foram verificadas usando dois materiais de referência certificados, e um resumo é apresentado nas Tabelas 1 e 2, as quais apresentam os resultados para os elementos químicos que possuem valores certificados ou recomendados. Para avaliar a qualidade analítica, os resultados das concentrações elementares dos materiais de referência foram estatisticamente comparados com os valores certificados e são apresentados nas tabelas. Considerando os erros relativos percentuais, obteve-se que as determinações das concentrações apresentaram exatidões satisfatórias para os elementos Ca, K, Fe, Mg, Cu e Zn, cujos valores encontram-se menores que 10%, e exatidão relativamente satisfatórias para os elementos S, Al e Sr cujos valores são menores ou iguais 20%. As precisões das medidas avaliadas, em termos de valores de coeficiente de variação percentual, demonstraram uma repetitividade aceitável na metodologia para determinação de todos os elementos (CV% menores que 5). Os resultados encontrados neste estudo para os materiais de referência utilizados são satisfatórios para a técnica analítica utilizada (EDXRF).

Tabela 1. Valores obtidos para o material de referência NIST 1573a

Elemento	Certificado	Determinado	Er(%) <sup>a</sup>	CV <sup>b</sup> (%)
Ca%	5,05 ± 0,09	3,21	5,21	0,04
S%	0,96	0,95	1,54	0,01
Mg %	1,2	1,2	0,4	0,01
K%	2,7	2,8	2,6	0,01
Al (mg.kg <sup>-1</sup> )	598 ± 12	605	1,2	0,01
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	4,70 ± 0,14	5,10	8,70	0,06
Fe ((mg.kg <sup>-1</sup> )	368 ± 7	366	0,6	0,65
Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	85	87	5,2	0,02
Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	30,9 ± 0,7	32,9	6,5	0,07

a) erro relativo percentual; b) coeficiente de variação

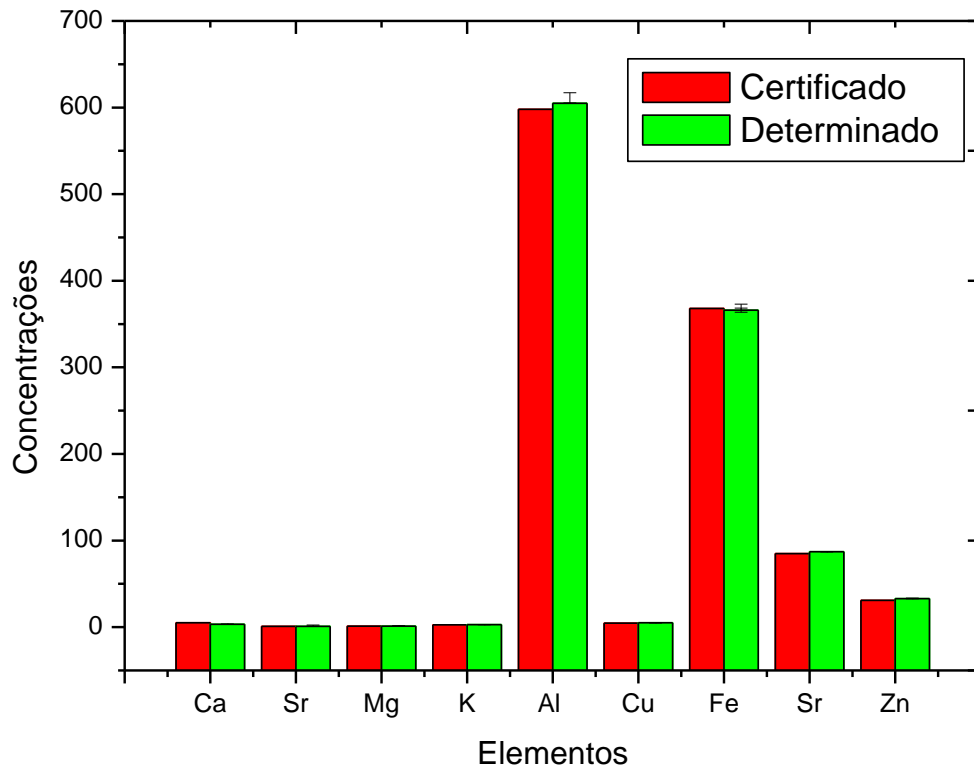
Tabela 2. Valores obtidos para o material de referência NIST 1547

Elemento	Certificado	Determinado	Er(%) <sup>a</sup>	CV <sup>b</sup> (%)
Ca%	1,56 ± 0,02	1,56	0,29	0,03
S%	0,2	0,16	18,37	0,02
Mg %	0,432 ± 0,008	0,473	9,587	0,067
K%	2,43 ± 0,03	2,53	4,06	0,01
Al (mg.kg <sup>-1</sup> )	249 ± 8	299	20,1	0,01
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	3,7 ± 0,4	4,1	9,2	0,08
Fe ((mg.kg <sup>-1</sup> )	218 ± 0,03	100	1,6	0,04
Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	53 ± 4	60,5	14,2	0,02
Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	17,9 ± 0,4	19,7	9,9	0,10

a) erro relativo percentual; b) coeficiente de variação

Na Figura 1 são apresentados uma comparação entre os valores certificados e determinados por meio de EDXRF, para o material NIST 1573a, onde pode ser constatado visualmente que as diferenças

entre as concentrações elementos certificados e obtidas através da aplicação da metodologia de análises são satisfatoriamente reduzidas, indicando a boa qualidade da análise.



**Figura 1** – Comparação entre os valores certificados e determinados (valores em ppm, exceto Ca, S Mg e K que estão em %).

## 6. CONCLUSÕES

A qualidade analítica dos dados gerados por EDXRF, referentes ao estudo composicional de casca de árvores, foi adequada com a precisão analítica desejável para estudos das composições químicas elementares em estudos de poluição atmosférica. Os resultados encontrados para elementos, com  $E < 5$  e  $CV (\%) < 10$  são compatíveis com a técnica analítica utilizada, sendo assim, podemos concluir que a análise por EDXRF foi eficiente na determinação de todos os elementos estudados.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao apoio financeiro da FAPITEC

## REFERÊNCIAS

Barnes D, Hamadah MA, Ottaway JM. The lead, copper and zinc content of tree rings and bark a measurement of local metallic pollution. *Sci Total Environ*. 1976;5:63-7.

Beckett MP, Feer-Smith PH, Taylor GJ. Their Role in Reducing the Effects of Particulate Pollution. *Environ Pollut*. 1998;99:347-60.

Bertin EP. *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*. London: Plenum Press; 1975.



CHUI, Q. S. H.; IAMASHITA, C. O.; BISPO, J. M. A. Estudo de homogeneidade de lote de material silício metálico candidato a material de referência. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 497-501, maio/jun. 2005.

CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J. Qualidade de medições em Química Analítica. Estudo de casos: Determinação de cádmio por espectrometria com chama. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 374-380, maio/jun. 2001.

Larsson C, Helminasaari HS. Accumulation of elements in the annual rings of Scots pine trees in the vicinity of a copper-nickel smelter measured by scanning EDXRF. *J X-Ray Spectrom.* 1998;27: 133-39.

Leyden DE. *Fundamentals of X-Ray Spectrometry - as Applied to Energy Dispersive Techniques*; Trator X-Ray, INC.; Califórnia, 1984; cap. 1, 2 e 7.

PONÇANO, V. M. L.; CARVALHO, T. E. M. Rastreabilidade em medições químicas: a chave para a credibilidade. In: ENCONTRO PARA A QUALIDADE DE LABORATÓRIOS – REDE METROLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2005, São Paulo. Anais... São Paulo, 1 CD-ROM.

Pye K. *Aeolian dust and dust deposits*. Cambridge University Press, Cambridge; 1987.

Richardson M, Shore M, Hartree R, Richardson RM. The use of X-ray fluorescence spectrometry for the analysis of plants, especially lichens, employed in biological monitoring. *Sci Total Environ.* 1995;176:97-105.

Schelle EL. *Multielement Analysis of Tree Bark with Special Reference to Measurement and Mapping of Air Pollution*. [Tese]. Reino Unido: Universidade de Sheffield; 2004.

Selin E, Standzzenieks P, Bormanand J, Teeyasoontranont V. Multi-element Analysis of Tree Rings by EDXRF. *J X-Ray Spectrom.* 1993;4 281-85.

<<http://www.cs.ucr.edu/~mirella/Dicas.html>> Acesso em: 12 fev 2007.