



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**“DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE METAIS PESADOS POR EDX EM  
CASCAS DE ÁRVORES”**

*Antonio Nolberto Lazo Jara*

**CUIABÁ – MT  
MARÇO DE 2009**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**“DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE METAIS PESADOS POR EDX EM  
CASCAS DE ÁRVORES”**

*Antonio Nolberto Lazo Jara*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Mato Grosso, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

*Orientador: Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado*

**CUIABÁ – MT  
MARÇO DE 2009**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Jara, Antonio Nolberto Lazo

“Determinação de traços de metais pesados por EDX em cascas de árvores” / Antonio Nolberto Lazo Jara. – 2009.

ix, 113p. : il. ; color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Física, Pós-graduação em Física, 2009.

“Orientação: Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado”.

### Índice para Catálogo Sistemático

1. Cascas de Árvore – Caracterização Química
2. ED-XRF
3. Espectrometria de raios X por dispersão em energia
4. Cuiabá - MT
5. Vera - MT
6. BR-163
7. Contaminação
8. Poluição
9. Metais Pesados

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**TÍTULO:**

**DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE METAIS PESADOS POR EDX EM CASCAS DE  
ÁRVORES.**

*Antonio Nolberto Lazo Jara*

---

**Dr. Rogério Junqueira Prado**  
**(Orientador – IF/UFMT)**

---

**Dr. Edson Ferreira Chagas**  
**(Examinador Interno – IF/UFMT)**

---

**Dr. Élvio Schelle**  
**(Examinador Externo – DRM/UFMT)**

*A Maria Focacci & Ariadna Lazo Focacci.*

*Com gratidão ao Grande Xirú e meus amigos Gaúchos, meu grande reconhecimento e respeito para com as Amazonas (especialmente àquelas de boa pontaria) e Devis desta bela cidade de Cuiabá.*

## **AGRADECIMENTOS**

- Ao Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado (Orientador), por suas valiosas e detalhadas contribuições, bem como ao seu apoio nas etapas finais deste trabalho, e à sua esposa, Dra. Ivaniza Cabral, pelo auxílio durante a realização do trabalho de campo para a coleta das amostras;
- Ao Dr. Élvio Luiz Schelle, por seu apoio sempre positivo e otimista;
- Aos Drs. Alberto Sebastião de Arruda e Harold Blas Achic, pelo apoio e amizade em todos os momentos;
- A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Mato Grosso, que transmitiram seus conhecimentos com muita dedicação, particularmente ao Dr. Sandro Costa;
- A todas as grandes amigadas que encontrei em Cuiabá, às Sras. Vera Prado e Deusa Mendonça pelo apoio, aos bons amigos Adriano Batista, Luiz França e Max Botelho pelas sugestões, companheirismo e amizade;
- Ao CNPQ pelo apoio financeiro recebido para a realização deste trabalho;
- À *Universidad Nacional de Ingeniería – Facultad de Ing. Geológica Minera e Metalúrgica* pela oportunidade e apoio, bem como aos meus colegas de trabalho e alunos;
- Finalmente um agradecimento especial e com muito carinho para minha esposa Maria Focacci e minha filha Ariadna Lazo por terem dado seu apoio em todos os momentos de minha permanência em Cuiabá – MT.

Aos seguintes laboratórios da UFMT, pela formação, infra-estrutura e oportunidade de realização desta pesquisa de mestrado:

- Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA / UFMT)
- Laboratório de Análise de Resíduos Biológicos do Dep. Química / UFMT.

## Resumo

Neste trabalho, foi utilizada a técnica de Espectrometria de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) para a realização de uma análise multielementar visando a identificação e quantificação de metais pesados de origem antropogênica (Pb, Cr, As, Ni, Sr, Cd, Mn, etc) em amostras de cascas de árvores, aqui utilizadas como biomonitores. Essa abordagem vem sendo cada vez mais utilizada, possibilitando a coleta e análise de uma grande quantidade de amostras com baixo custo operacional, representando uma forma alternativa para se monitorar elementos contaminantes gerados por fontes de poluição das mais variadas. Foram estudados pontos específicos da zona urbana e industrial da cidade de Cuiabá – MT, trechos da rodovia BR-163 e regiões supostamente afastadas de fontes de poluição de origem industrial ou veicular, no interior do município de Vera – MT. Foi realizada uma análise quantitativa por curva de calibração dos elementos químicos Zn, Ni e Mn presente nas cascas de árvores e uma análise quantitativa por parâmetros fundamentais de todos os elementos presentes nas amostras. Possíveis fontes de poluição foram identificadas, e os dados apresentados comprovam a grande praticidade e rapidez de análise proporcionada pela técnica de EDX se utilizada em conjunto com a metodologia aqui aplicada.

Palavras-chave: Cascas de Árvore, EDX, Metais Pesados, Caracterização Química.

## **Abstract**

In this research the technique of energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) was used for the multielemental analysis of tree bark, here used as bio-monitors, aiming the identification and quantification of heavy metals of anthropogenic origin (Pb, Cr, As, Ni, Sr, Cd, Mn, etc). This kind of approach is being more and more utilized, making possible the collection and analysis of a great number of samples with low operational cost, and representing an alternative way to monitoring contaminant elements generated by the most different pollution sources. In this work specific places of the urban zone of Cuiaba – MT, Varzea Grande – MT and route BR-163, and regions supposed far away from industrial and vehicular pollution sources, like rural and urban zones of Vera – MT municipality were studied. A quantitative analysis of the elements Zn, Ni and Mn was realized using calibration curves and a quantitative analysis by fundamental parameters was performed for all the other elements present in the samples. The possible sources of pollution were identified, and the data presented here demonstrated the high power of the EDX technique together with the analysis methodology used.

**Keywords:** Tree's Barks, EDX, Heavy Metals, Chemical Characterization.

# Conteúdo

Lista de Figuras .....	6
1 Introdução e Revisão Bibliográfica .....	9
1.1 Elementos químicos dispersos na atmosfera .....	9
1.2 Metais Tóxicos .....	10
1.2.1 Arsênio .....	12
1.2.2 Alumínio.....	12
1.2.3 Chumbo .....	13
1.2.4 Cádmio .....	14
1.2.5 Cromo .....	15
1.2.6 Mercúrio .....	16
1.2.7 Estrôncio.....	17
1.2.8 Manganês.....	18
1.2.9 Níquel .....	19
1.2.10 Zircônio .....	20
1.2.11 Cálcio.....	21
1.3 Cascas de árvores.....	22
2 Espectrometria de Raios X .....	26
2.1 Radiação eletromagnética.....	26
2.1.1 A produção de raios X.....	27
2.2 O processo de fluorescência de raios X.....	30
2.3 Espectrometria de raios X por dispersão em energia .....	32
2.3.1 Aspectos Históricos da Espectrometria de Raios X .....	33
2.3.2 Análises quantitativas pelo método de parâmetros fundamentais .....	34

2.3.3	Análises quantitativas por curvas de calibração .....	41
2.4	Efeitos espúrios do detector.....	42
3	Metodologia.....	44
3.1	Estado de Mato Grosso.....	44
3.1.1	Um pouco de história.....	44
3.1.2	Cuiabá.....	48
3.2	Justificativa para a escolha dos pontos de coleta.....	49
3.3	Metodologia de coleta das amostras.....	51
3.4	Pontos de coleta.....	53
3.5	Metodologia de preparação das amostras.....	59
3.6	Metodologia para a montagem dos padrões .....	62
3.7	Metodologia para a aquisição e análise dos espectros.....	63
4	Resultados e Discussão.....	66
4.1	Cálcio (Ca).....	71
4.2	Cobre (Cu).....	72
4.3	Cromo (Cr) .....	73
4.4	Níquel (Ni).....	74
4.5	Zinco (Zn).....	75
4.6	Manganês (Mn) .....	76
4.7	Titânio (Ti) .....	78
4.8	Magnésio (Mg) .....	79
4.9	Potássio (K) .....	81
4.10	Enxofre (S) .....	82
4.11	Fósforo (P).....	84
4.12	Alumínio (Al) .....	85

4.13	Ferro (Fe).....	86
4.14	Silício (Si).....	87
4.15	Estrôncio (Sr).....	88
4.16	Tungstênio (W).....	89
4.17	Bromo (Br) .....	89
4.18	Nióbio (Nb) e Ítrio (Y) .....	90
4.19	Rubídio (Rb).....	90
4.20	Chumbo (Pb) .....	90
4.21	Zircônio (Zr).....	91
5	Conclusões.....	93
BIBLIOGRAFIA .....		96
APÊNDICE .....		101

## Lista de Figuras

Figura 1.1: Tabela periódica dos elementos. ....	10
Figura 2.1: Espectro eletromagnético. ....	27
Figura 2.2: Esquema simplificado de um tubo de raios X típico. ....	27
Figura 2.3: Partícula carregada acelerada por interação coulombiana. ....	28
Figura 2.4: Emissão de <i>Bremsstrahlung</i> . ....	28
Figura 2.5: Principais transições eletrônicas permitidas. ....	29
Figura 2.6: Espectro de um tubo de raios X, formado pelo <i>Bremsstrahlung</i> e radiações características. ....	29
Figura 2.7: Linhas características relativas às transições eletrônicas. ....	30
Figura 2.8: Processos de fluorescência de raios X. ....	31
Figura 2.9: Espectro de fluorescência de raios X típico. ....	31
Figura 2.10: Emissão de elétron <i>Auger</i> . ....	32
Figura 2.11: Exemplo de emissão de (a) fluorescência primária, (b) secundária e (c) terciária. ....	34
Figura 2.12: Esquema da atenuação de um feixe de raios X incidente numa amostra de espessura $h$ . ....	35
Figura 2.13: Esquema ilustrando a borda de absorção $K_{\alpha}$ do cromo. ....	36
Figura 2.14: Campo fluorescente para a radiação $K_{\alpha}$ e $L_{\alpha}$ de todos os elementos. ....	38
Figura 2.15: Geometria de um detector de raio $a$ localizado a uma distância $d$ da fonte. ....	38
Figura 2.16: Intensidade de uma linha de fluorescência $K_{\alpha}$ em função da espessura da amostra (em unidades arbitrárias). ....	39
Figura 2.17: Exemplo de curva de calibração (concentração versus intensidade de $\text{SiO}_2$ na amostra). ....	42
Figura 3-1: Projetos de colonização de Mato Grosso [FERR97]. ....	45
Figuras 3.2: (a) Raspador de tinta e (b) funil adaptado. ....	51
Figura 3.3: Foto exemplificando a coleta de cascas de árvore (Amostra 27). ....	52

Figura 3.4: Exemplo de cascas de árvores coletadas.....	52
Figura 3-5: Parte do mapa rodoviário [DNIT02] da região na qual as amostras foram coletadas. (FC) Av. Fernando Corrêa, (VG) Várzea Grande, (DI) Distrito Industrial de Cuiabá, (V) Zona Urbana de Vera. ....	54
Figura 3-6: Imagem de satélite com a localização de alguns dos pontos de coleta de amostras nas proximidades da Av. Fernando Corrêa da Costa em Cuiabá – MT. .	55
Figura 3-7: Imagem de satélite com a localização de alguns dos pontos de coleta de amostras nas proximidades do Distrito Industrial de Cuiabá – MT. ....	55
Figura 3-8: Imagem de satélite com a localização de alguns dos pontos de coleta de amostras nas proximidades da Av. Ulisses Pompeu de Campos em Várzea Grande – MT. ....	56
Figuras 3.9: Material de limpeza e vidro de relógio.....	59
Figuras 3.10: Vista externa e interna do moinho.....	59
Figuras 3.11: Prensa hidráulica e secador de amostras em funcionamento. ....	59
Figura 3.12: Cascas de árvore no vidro de relógio.....	60
Figura 3.13: Foto dos cilindros e panela (de carbeto de tungstênio) do moinho utilizado. ....	60
Figura 3.14: Botões de alumínio utilizados para a confecção das amostras analisadas. 61	
Figura 3.15: Prensa utilizada sendo limpa.....	61
Figuras 3.16: Padrões e material utilizado. ....	62
Figura 3.17: Balança analítica .....	62
Figura 3.18: Amostra homogeneizada em almofariz e pistilo.....	63
Figura 3.19: Foto do equipamento EDX utilizado neste trabalho. ....	63
Figura 3.20: Esquema do espectrômetro EDX utilizado neste trabalho.....	64
Figura 4.1: Concentrações de Ca nas amostras coletadas (ppm).....	71
Figura 4.2: Concentrações de Cu nas amostras coletadas (ppm). ....	73
Figura 4.3: Concentrações de Cr nas amostras coletadas (ppm). ....	74
Figura 4.4: Concentrações de Zn nas amostras coletadas (ppm), obtidas por curva de calibração.....	76

Figura 4.5: Concentrações de Mn nas amostras coletadas (ppm), obtidas por curva de calibração.....	77
Figura 4.6: Concentrações de Ti nas amostras coletadas (ppm). .....	79
Figura 4.7: Concentrações de Mg nas amostras coletadas (ppm).....	80
Figura 4.8: Concentrações de K nas amostras coletadas (ppm). .....	82
Figura 4.9: Concentrações de S nas amostras coletadas (ppm). .....	83
Figura 4.10: Concentrações de P nas amostras coletadas (ppm). .....	84
Figura 4.11: Concentrações de Al nas amostras coletadas (ppm). .....	85
Figura 4.12: Concentrações de Fe nas amostras coletadas (ppm). .....	86
Figura 4.13: Concentrações de Si nas amostras coletadas (ppm). .....	88
Figura 4.14: Concentrações de Sr nas amostras coletadas (ppm). .....	89
Figura 4.15: Concentrações de Zr nas amostras coletadas (ppm). .....	91

# 1 Introdução e Revisão Bibliográfica

Define-se poluição como algo prejudicial ou indesejável que cause mudanças nas propriedades físicas, químicas ou biológicas do ar, água ou solo, em geral é o resultado da liberação, por exemplo, de produtos químicos, radioatividade, calor ou grandes quantidades de matéria orgânica no ambiente, e pode ser resultante tanto da atividade humana quanto de processos naturais como, por exemplo, poeira vulcânica [LAW98].

Chama-se de toxicidade a capacidade de uma substância química causar dano a um tecido ou organismo vivo [SHAR90; REIM98]. Os maiores fatores que influenciam na toxicidade de uma substância são: frequência, duração, dose da exposição e via de administração

A toxicidade de uma substância depende da dose e/ou do sistema biológico de cada um. Não existem substâncias químicas atóxicas (sem toxicidade), nem substâncias químicas seguras, que não tenham efeitos lesivos ao organismo. Por outro lado, também é verdade que não existe substância química que não possa ser utilizada com segurança, pela limitação da dose e exposição ao organismo humano. A diferença entre o veneno e o remédio seria simplesmente dada pela dose administrada [LAW98].

## 1.1 Elementos químicos dispersos na atmosfera

Mesmo se o homem não existisse, vários elementos químicos estariam presentes naturalmente na superfície terrestre, dispersos em pedras, solos, plantas e animais, e também na atmosfera, devido a processos naturais que agem sobre a superfície terrestre. Todavia, muitas vezes, o homem é também responsável pela dispersão de algum elemento químico na natureza, através por exemplo, da mineração, queimadas etc.

De acordo com suas propriedades, os elementos químicos podem ser classificados como metais, não metais e gases nobres. Os metais, por sua vez, são os elementos nos quais os elétrons da camada de valência podem fluir livremente, e dividem-se em metais alcalinos, alcalino-terrosos, de transição, outros metais (ou metais representativos), actínídeos e lantanídeos.

Metais Alcalinos       Actínídeos     H — Gasoso  
  Metais Alcalinos-terrosos       Outros metais     C — Sólido  
  Metais de transição       Não-Metais     Hg — Líquido  
  Lantanídeos       Gases nobres     Rf — Desconhecido

1A	2A	Elementos de transição										3A	4A	5A	6A	7A	8A		
1	2											3	4	5	6	7	8	9	10
H	He											B	C	N	O	F	Ne		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca											Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr											In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba											Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra											Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
* 6		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
** 7		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw			

Figura 1.1: Tabela periódica dos elementos.

Neste trabalho discutiremos a presença de vários elementos químicos, principalmente metais, em ambientes específicos que serão discriminados mais adiante. Esse interesse específico na dispersão de metais pelo ambiente ocorre sobretudo porque vários desses elementos são nocivos à saúde de homens e animais [BAIR02].

## 1.2 Metais Tóxicos

Os *metais tóxicos* são, em geral, elementos que possuem um grande número atômico, incluindo elementos pertencentes aos grupos dos metais de transição, semi-metais, lantanídeos e actínídeos, e por isso são em geral também chamados de *metais pesados*. Esses metais se transformam em poluentes ambientais desde que não possam ser degradados ou destruídos, como ocorre por exemplo para o Cr, Cu, As, Sc, Cd, Hg e Pb.

Diferentes definições têm sido propostas para o termo *metal pesado*, algumas baseadas em densidade, outras em número atômico ou peso atômico, e algumas sobre propriedades químicas ou de toxicidade [SHAR90]. Todavia, estas classificações são na realidade imperfeitas, pois muitas vezes podem ser encontradas referências citando metais de baixo número atômico, como o Al, como um “metal pesado”, enquanto que outros metais de alto número atômico, mas não tóxicos, são automaticamente excluídos

dessas classificações. Por esses motivos, alguns autores preferem utilizar o termo *metais tóxicos*, que será também utilizado neste trabalho.

Os metais tóxicos são constituintes naturais da crosta terrestre [REIM98], todavia, as atividades humanas, como por exemplo atividades minerais, industriais, agrícolas e de geração de energia, vêm alterando drasticamente os ciclos geoquímicos, bioquímicos e o balanço de alguns desses metais, por isso, muitas populações do mundo vivem atualmente em lugares onde a contaminação por metais tóxicos está muito acima dos níveis-limite de exposição estabelecido pela OMS (Organização Mundial de Saúde).

Além disso, os problemas causados pela dispersão desses metais podem não ser apenas localizados nas proximidades da fonte de dispersão, visto que os metais tóxicos relativamente voláteis, como Hg, Sb, Sn e aqueles que se agregam com facilidade nas partículas transportadas pelo ar podem dispersar-se a grandes distâncias [WALC02; ALLE01].

Os primeiros estudos de medição de metais tóxicos trataram sobre a determinação de chumbo (Pb) proveniente de emissão veicular em árvores e no perímetro próximo às estradas [BARN76].

Outros estudos têm considerado as áreas afetadas pelas indústrias metálicas. Em particular, altas concentrações de zinco e chumbo foram obtidas próximo a fundições na Inglaterra por Little [LITT74]. Symenoides e colaboradores [SYME79] realizaram análises quantitativas de cobre, zinco, cádmio e chumbo nas proximidades de uma fundição Sueca.

Outro estudo realizado por WARD e colaboradores [WARD74] monitorou emissões provenientes de uma mina de prata na Finlândia. Altos níveis de cobre e níquel foram obtidos [POIK97] próximos a uma refinaria de níquel. Em outro estudo [KAKU83] foram obtidas elevadas concentrações de cádmio, cobre, chumbo, magnésio, ferro, níquel e zinco em um estudo na Nigéria. Bohm e colaboradores [BOHM04] determinaram concentrações de metais pesados nas cascas das árvores próximas às áreas industrializadas da República Checa.

Mais recentemente, Bellis e colaboradores [BELL00; BELL01] utilizaram cascas de árvores para análises elementares e isotópicas de derivados de urânio transportados pelo ar em estudos realizados por ICP-MS.

Um outro exemplo do impacto de metais pesados no ambiente, e que ocorreu como consequência das atividades metalúrgicas indiscriminadas no Peru, é o fato da Cidade de La Oroya ter sido muito contaminada por chumbo [SLUS05]. Ainda no Peru,

no porto de El Callao, foram relatados efeitos tóxicos sobre as crianças de uma escola próxima a armazéns de minerais [LOPE00].

Na seqüência discutiremos a respeito dos principais metais tóxicos, suas principais fontes e os efeitos sobre os seres humanos.

### **1.2.1 Arsênio**

O Arsênio pode provocar intoxicação aguda e é famoso por sua letalidade, conseguida através da destruição da integridade dos vasos sanguíneos e tecido gastrintestinal, tendo ainda efeitos sobre o coração e cérebro. A exposição crônica a níveis não letais de arsênio resulta em hiperpigmentação da pele e danos a nervos periféricos manifestados pela dormência, formigamento e fraqueza nas mãos e pés, além da diabetes. Os efeitos do arsênico são cumulativos, e também provocam uma elevação acentuada do risco de desenvolvimento de câncer de pele, fígado (angiosarcoma), pulmões, bexiga e, possivelmente, rins e cólon.

O arsênio é muito usado como veneno comum, inseticida (outros elementos muito comuns em inseticidas são o cloro, fósforo e enxofre), herbicida, fungicida, na indústria da preservação da madeira e em atividades relacionadas com a mineração e com o uso industrial de certos tipos de vidros, tintas e corantes. É também liberado nos processos de fundição de Au, Pb, Cu e Ni, pois ocorre habitualmente nesses minérios, produção de ferro e aço, e combustão de carvão [BAIR02]. Como As e P apresentam propriedades químicas similares, As pode também estar presente em depósitos de fósforo.

Águas subterrâneas podem também conter quantidade de arsênio suficiente para impedir sua utilização. O padrão de potabilidade é 0,01 mg/L (10 ppb), estabelecido pela Portaria 1.469 do Ministério da Saúde [MISA00] sendo que o arsênio se encontra presente em água potável com concentrações médias de 2,5 ppb.

### **1.2.2 Alumínio**

O alumínio é abundante nas rochas e minerais, sendo considerado elemento de constituição. Particularmente, no Estado de Mato Grosso e Região, está presente em

grande quantidade na constituição de seus solos típicos, os latossolos, muito ricos em Si, Fe e Al.

Nas águas naturais doces e marinhas, entretanto, não se encontra concentrações elevadas de alumínio, sendo esse fato decorrente da sua baixa solubilidade, precipitando-se ou sendo absorvido como hidróxido ou carbonato. Nas águas de abastecimento e residuárias, aparece como resultado do processo de coagulação em que se emprega sulfato de alumínio.

Pequenas quantidades de alumínio do total ingerido são absorvidas pelo aparelho digestivo e quase todo o excesso é evacuado pelo corpo humano. O total de alumínio presente no organismo adulto é da ordem de 50 a 150 mg.

Alumínio contribui para a disfunção cerebral de pacientes com doença renal grave e que são submetidos à diálise [NAKA03]. Altos níveis de alumínio foram encontrados em emaranhados neurofibrilares (lesão característica no cérebro de pacientes com doença de Alzheimer [FERR08]), assim como na água potável e no solo de áreas com alta incidência desta doença, sendo que atualmente o valor máximo permitido de Al em água potável é de 0,2 mg/L (200 ppb) segundo a Portaria 1.469 de dezembro de 2000 do Ministério da Saúde [MISA00]

### **1.2.3 Chumbo**

Os estudos científicos sobre a toxicologia do chumbo já estão sendo desenvolvidos há mais de um século. Contudo, as informações sobre os mecanismos de ação que originam os efeitos tóxicos desse metal ainda são insuficientes. Os resultados da exposição ao chumbo sobre os ossos, os sistemas nervoso central e cardiovascular, os rins e o fígado ainda devem ser estudados com maior profundidade, bem como os efeitos sobre a reprodução masculina e feminina, o sistema endócrino e o feto em formação [ATPb07]. Também é essencial esclarecer se o chumbo tem efeitos teratogênicos e carcinogênicos em seres humanos. O nível máximo permitido para chumbo em água potável, pela legislação brasileira, é de 10 ppb [MISA00].

O chumbo é muito encontrado em canos antigos e baterias, sendo que esta última é a principal fonte de Pb no lixo urbano atualmente. O chumbo é também muito utilizado em tintas e pigmentos, como por exemplo na ilustração de revistas e embalagens de alimentos, e ainda na pintura de fachadas (exteriores) e estradas

(amarelo chumbo,  $\text{PbCrO}_4$ ). Devido à sua toxicidade a indústria e órgãos de pesquisa têm investido em outras possibilidades de tintas e pigmentos que venham a substituir as que são a base de chumbo. Por exemplo, o branco chumbo ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) tem sido substituído por pigmentos de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). [BAIR02]

Além disso, o chumbo está também presente na gasolina, na forma de chumbo tetraetila ( $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ), que era utilizado inicialmente em maiores quantidades, e tinha como finalidade prevenir a detonação precoce da mistura, aumentando a octanagem do combustível. Ao invés de chumbo, é também possível utilizar organometálicos de manganês (como a metilciclopentadienilmanganês tricarbonila) com efeito similar [BAIR02]. No Brasil o chumbo foi reduzido a níveis inferiores a 5 mg/L (aprox. 7 ppm) a partir de 1992 Agência Nacional do Petróleo (ANP) [ANP08], e devido à adição de etanol anidro à gasolina (atualmente na proporção de 25% em volume), sua presença ou de outros aditivos com a mesma finalidade não é necessária na gasolina comum, sendo, todavia, ainda utilizado em maior quantidade na gasolina de aviação.

#### **1.2.4 Cádmi**

Cádmi é encontrado principalmente nas indústrias de tintas (pigmentos amarelos), metalização, plásticos coloridos (em geral utilizando  $\text{CdS}$  e  $\text{CdSe}$ ) e baterias ( $\text{Ni-Cd}$ ). As emissões de cádmio pela queima de carvão na indústria, ou pela fundição de  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$  e  $\text{Cu}$  e/ou da incineração de resíduos plásticos e baterias de cádmio-níquel aumentam o risco de contaminação por inalação [BAIR02]. O tabagismo constitui ainda uma importante fonte adicional de exposição ao cádmio.

A eventual presença de cádmio no lodo de esgoto, fertilizantes e águas subterrâneas, por processos indevidos de fabricação e/ou descarte de resíduos, pode resultar em significativos níveis da exposição humana através da ingestão de alimentos contaminados, principalmente grãos, cereais e vegetais folhosos.

As implicações para a saúde a exposição ao cádmio são agravadas pela incapacidade relativa de seres humanos em eliminar este elemento, visto que ele é facilmente absorvido pelo organismo (já que possui propriedades químicas e tamanho similares aos do átomo de cálcio) e quando retirado da corrente sanguínea, se acumula nos rins e ossos. Alta dose de exposição pode causar irritação respiratória grave e desarranjos gastrintestinais, e níveis de exposição ocupacional ao cádmio são um fator

de risco para doença pulmonar crônica e degeneração testicular, sendo que ainda está sob investigação sua possível contribuição para o desenvolvimento de câncer de próstata [ATCd08]

Mesmo sem causar insuficiência renal o cádmio pode ter efeitos metabólicos com conseqüências patológicas. Em particular, a perda de cálcio pelo organismo causada pela absorção de cádmio pode ser grave o suficiente para levar a um enfraquecimento dos ossos. "*Itai-itai*" é uma epidemia de fraturas ósseas no Japão [AOSH00] a partir da contaminação por cádmio, e foi recentemente demonstrado que ela acontece geralmente em comunidades que vivem em áreas de plantio de arroz. Com a contaminação das águas e o aumento da carga de cádmio na população acabou também aumentando o risco de fraturas ósseas nas mulheres, bem como a diminuição da densidade óssea e perda de altura (presumivelmente por desmineralização e compressão de vértebras) em ambos os sexos.

Frutos do mar e órgãos comestíveis (como os rins) possuem 100 ppb ou mais de Cd. Já o limite máximo permitido para o cádmio em água potável pela legislação brasileira [MISA00] é de 5 ppb.

### **1.2.5 Cromo**

O Cromo em sua forma hexavalente é mais tóxico [EPCr89] do que na forma trivalente, sendo amplamente utilizado na indústria de curtumes, fundições e metalurgia, onde é empregado principalmente para aumentar a resistência à corrosão de peças metálicas e fornecer um acabamento brilhante e refletivo em ligas metálicas, através da cromagem (deposição de uma fina camada de cromo sobre uma peça, através da eletrodeposição). Ligas metálicas também possuem cromo em sua composição. O aço inoxidável, por exemplo, apresenta aproximadamente 8% de cromo. Também é muito empregado na fabricação de tintas [LEVY75; BAET83].

Pode ocorrer contaminação das águas quando resíduos de curtumes e/ou água interna de sistemas de refrigeração (onde é utilizado para o controle da corrosão) são lançados em efluentes. Produz efeitos corrosivos no aparelho digestivo e nefrite, sendo cancerígeno, especialmente ao pulmão, se inalado. O limite de potabilidade fixado pela legislação brasileira é 0,05 mg/L (50 ppb).

## 1.2.6 Mercúrio

O mercúrio apresenta-se em diferentes formas químicas. O mercúrio metálico ( $\text{Hg}^0$ ) é utilizado em termômetros, amálgamas odontológicas e em algumas pilhas. Em sua forma pura o mercúrio metálico é líquido em temperatura ambiente. Contrariamente ao parecer popular, não é perigoso se ingerido, uma vez que não é significativamente absorvido desta maneira. No entanto, se deixado ao ar livre o mercúrio metálico se volatiliza, sendo facilmente absorvido pelos pulmões. O Mercúrio é encontrado produtos químicos, no processamento de metais, mineração (para separar ouro e prata), espelhos, eletrodomésticos, equipamentos, automóveis, materiais elétricos (baterias, lâmpadas fluorescentes e de iluminação pública, por exemplo) e para serviços médicos e dentários. O Mercúrio também está presente em baixa concentração no carvão (em torno de 100 ppm) e óleo combustíveis [BAIR02].

O mercúrio interagido com outros produtos químicos pode ser prontamente absorvido por ingestão, sendo que todas as três formas de mercúrio ( $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}^{1+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$ ) são tóxicas em diversos graus. A partir de uma perspectiva global, o mercúrio tem contribuído como uma fonte generalizada de contaminação. Cerca de metade da Lista Nacional de Prioridade de resíduos tóxicos nos Estados Unidos contém mercúrio. A dispersão do Mercúrio na atmosfera tem aumentado acentuadamente através da incineração de resíduos e, ironicamente, a indústria médica é um dos maiores contribuintes para esse tipo de poluição. Alguns países, como o Brasil, tiveram generalizada contaminação por mercúrio através de seu uso indiscriminado em mineração (para a separação do ouro). O limite de potabilidade fixado pela legislação brasileira para esse elemento é de 1 ppb [MISA00].

Quando depositados no solo, os compostos orgânicos de mercúrio são lentamente decompostos em compostos inorgânicos. Inversamente, o mercúrio inorgânico pode ser digerido por microorganismos presentes no solo e na água, e convertido no composto orgânico metil-mercúrio, que é então bioconcentrado nos animais que compõem a cadeia alimentar. Os peixes, especialmente atum, rei cavala e espadarte, podem concentrar metil-mercúrio em níveis elevados. Seu consumo deve ser limitado em frequência (por exemplo, para menos de duas vezes por semana) e totalmente evitado por mulheres durante a gravidez [EPHg04] Altos níveis de exposição que ocorrem, por exemplo, pela inalação de vapor de mercúrio podem colocar a vida

das pessoas e animais em risco, causando sérias lesões nos pulmões e no sistema neurológico. Em menor nível, mas com exposição contínua, pode produzir tremor das mãos, irritabilidade, perda de memória, insônia, timidez e, por vezes, delírio [EPHg88]. Mesmo modestos níveis de exposição ocupacional ao mercúrio, como ocorre no caso de dentistas por exemplo, têm sido associados à diminuição do desempenho em testes de velocidade motora, varredura visual, memória verbal e visual, e coordenação visiomotora [ATHg99].

Contrariamente a algumas opiniões expressas nos meios de comunicação, no entanto, existem evidências de que uma pequena quantidade de mercúrio liberada a partir de amálgamas dentários durante a mastigação é capaz de causar importantes doenças, tais como esclerose múltipla, lúpus ou síndrome da fadiga crônica

### **1.2.7 Estrôncio**

O estrôncio é um elemento natural e comumente ocorre sob condições ambientais normais. O Estrôncio pode existir em dois estados de oxidação, o  $\text{Sr}^0$  e o  $\text{Sr}^{2+}$ , sendo que apenas o estado de oxidação 2 é estável.

Apresenta-se duro, de cor branca metálica, mas desta forma não é encontrado no ambiente. Pelo contrário, o estrôncio é normalmente encontrado na natureza na forma de sais minerais, em geral inodoros, e podendo formar uma grande variedade de compostos. Existem compostos de Sr solúveis em água e também os não solúveis.

O estrôncio natural não é radioativo e possui quatro isótopos estáveis,  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$  e  $^{88}\text{Sr}$ . Rochas, solo, poeira, carvão, petróleo, águas superficiais, águas subterrâneas, ar, plantas e animais contêm quantidades variáveis de estrôncio. O minério de estrôncio é encontrado na natureza principalmente na forma dos minerais celestite ( $\text{SrSO}_4$ ) e estroncianite ( $\text{SrCO}_3$ ).

Após a extração do minério de estrôncio ele é, em geral, concentrado em carbonato de estrôncio, e depois utilizados na confecção de cerâmicas, produtos de vidro, materiais pirotécnicos, tintas, pigmentos, lâmpadas fluorescentes, medicamentos e outros produtos.

O estrôncio radioativo pode causar câncer. Foi relatado um aumento de casos de leucemia ao longo do tempo em indivíduos de uma população estrangeira que havia consumido grandes quantidades de  $^{90}\text{Sr}$  (e outros materiais radioativos) utilizando água

fluvial contaminada por uma fábrica de armas nucleares [IARC01; ANL06]. Os animais submetidos à exposição prolongada de níveis de estrôncio em laboratório desenvolveram Câncer de pele, osso, nariz e pulmão, além de leucemia. A Agência Internacional para Pesquisa sobre Câncer (IARC) informa que o estrôncio radioativo é cancerígeno para os seres humanos, porque ele se deposita dentro do corpo e emite radiação beta. A Environmental Protection Agency (EPA) recomenda que os níveis de estrôncio estável na água potável não deve ser superior a 4 miligramas por litro de água (4 mg/L).

### **1.2.8 Manganês**

Os problemas de saúde mais comuns nos trabalhadores expostos a níveis elevados de manganês atacam sistema nervoso. Estes efeitos incluem alterações comportamentais e outros efeitos no sistema nervoso, causando alteração nos movimentos que podem tornar-se lentos e desajeitados, combinações de sintomas conhecida como "Manganismo". Outros efeitos menos graves sobre o sistema nervoso têm sido também observados em trabalhadores expostos a concentrações menores de manganês em seu local de trabalho SARIC [SARI77].

A inalação de uma grande quantidade de poeira ou vapores contendo manganês pode irritar os pulmões, podendo até causar uma pneumonia. Também foi observada a perda da libido e a diminuição dos níveis de espermatozoides por homens expostos a níveis elevados de manganês em seu local de trabalho [ATMn99].

Foi demonstrado que o Manganês consegue atravessar a barreira sangue-cérebro e que quantidades consideráveis de manganês atravessa a placenta durante a gravidez, prejudicando o desenvolvimento fetal [WILS91]. Animais que ingeriram altas doses de manganês apresentaram distúrbios em seu sistema nervoso, alterações no comportamento e infertilidade. Verificou-se ainda que os ratos que ingeriram altas doses de manganês desenvolveram doenças nos rins e trato urinário, tais como inflamação dos rins e a formação de cálculos renais [EPMn88].

Pesquisas com crianças expostas a níveis extremamente elevados de manganês tem sugerido que este elemento pode produzir efeitos indesejáveis no cérebro, afetando o desenvolvimento, alterando o comportamento e diminuindo a capacidade de aprendizado e memória [ATMn99]. Contudo, não existe comprovação

científica de que estas mudanças foram causadas pelo manganês, apenas indícios. Também ainda não se sabe se essas mudanças são temporárias ou permanentes [FREE87].

### **1.2.9 Níquel**

níquel é também utilizado em galvanoplastias. Estudos recentes demonstraram que este elemento é carcinogênico. Não existem muitas referências bibliográficas quanto à toxicidade do níquel, todavia, assim como para outros íons metálicos, é possível mencionar que, em soluções diluídas, estes elementos podem precipitar a secreção da mucosa produzida pelas brânquias dos peixes, que morrem por asfixia. Por outro lado, o níquel complexado (níquelcianeto) é tóxico quando em baixos valores de pH. Concentrações de 1,0 mg/L desse complexo são tóxicas aos organismos de água doce.

O níquel também é encontrado em concentrações de vários ppm na gasolina é um elemento metálico, de cor branca-prateada, duro, maleável, dúctil, ferro-magnético, capaz de alto lustre e resistente à corrosão, por água salgada ou doce, gases úmidos e secos, ácidos, álcalis e halogenados. Ele é encontrado na crosta terrestre em combinação com enxofre, alumínio, arsênico e outros minerais.

As fontes de exposição ocupacional são as indústrias alimentícia, de galvanoplastia, de baterias de níquel-cádmio, de fabricação de ligas metálicas, eletrônica e de computação, metalúrgica, química, têxtil, etc.

Outras fontes de exposição ao níquel ocorre através de: fumaça vulcânica, exposição nuclear e exposição urbana através da descarga de automóveis e caminhões, queima de óleo de combustíveis, inalação e exposição alimentar.

Estudos recentes demonstraram que este elemento é carcinogênico. Não existem muitas referências bibliográficas quanto à toxicidade do níquel, todavia, assim como para outros íons metálicos, é possível mencionar que, em soluções diluídas, estes elementos podem precipitar a secreção da mucosa produzida pelas brânquias dos peixes, que morrem por asfixia. Por outro lado, o níquel complexado (níquelcianeto) é tóxico quando em baixos valores de pH. Concentrações de 1,0 mg/L desse complexo são tóxicas aos organismos de água doce [ATNi05]. Também é encontrado em concentrações de vários ppm na gasolina.

### 1.2.10 Zircônio

Não é encontrado na natureza como metal puro, mas como constituinte de vários minerais. A principal fonte de zircônio é obtida a partir do mineral zircão (silicato de zircônio,  $ZrSiO_4$ ), que estão em depósitos na Austrália, Brasil, Índia, Rússia e Estados Unidos. Quando o zircão se apresenta na forma de cristais simples, é considerado uma jóia, mas a maioria dos depósitos comerciais disponíveis de zircônio são encontrados nas areias das praias da Índia, Ucrânia, Malásia, Austrália e Estados Unidos. O Zircão também é encontrado nos tecidos dos animais, e é usado principalmente como areia para fundição, abrasivos, em ferramentas de corte, componentes refratários (tijolos, revestimentos de fornos, etc) e, atualmente, também em energia nuclear (por sua alta resistência à corrosão). [ACZr74]

Se utiliza como aditivo em aço obtendo-se materiais muito resistentes. Também é empregado em ligas na indústria química devido a sua resistência diante de substâncias corrosivas, como substituto do cromo hexavalente nas linhas de tratamento de superfície de alumínio.

O óxido de zircônio impuro se emprega para fabricar utensílios de laboratório que suportam mudanças bruscas de temperaturas, revestimentos de fornos e como material refratário em indústrias cerâmicas e de vidro. Na forma de óxido de zircônio, está sendo bastante utilizado para o desenvolvimento das cerâmicas avançadas, dentre outros. A zirconita é um minério de zircônio cuja maior aplicação se dá na indústria nuclear (fabricação do Zircalloy), seguindo-se outros usos, como ligas com ferro, estanho e nióbio, em fundição cerâmica, refratários, abrasivos, dentre outros

É um metal bastante tolerado pelos tecidos humanos, por isso pode ser usado para a fabricação de articulações artificiais. Também é empregado em trocadores de calor, tubos de vácuo e filamentos de lâmpadas. Alguns de seus sais são empregados para a fabricação de antitranspirantes. Pode ser usado como agente incendiário para fins militares. A liga com o nióbio apresenta supercondutividade a baixas temperaturas, podendo ser empregado para construir ímãs supercondutores. Por outro lado, a liga com zinco é magnética abaixo de 35 K. O óxido de zircônio é usado em joalheria, imitando o diamante.

Os compostos de zircônio podem afetar o corpo quando inalados ou em contato com a pele ou olhos. O limite permitido de exposição segundo [OSHA06] é de 5 mg/m<sup>3</sup> de ar. O hexacloreto de zircônio pode ser irritante às membranas mucosas do trato respiratório. O trabalhador quando exposto a compostos de zircônio pode apresentar sintomas de doenças crônicas respiratórias, enfermidades e granulomas da pele. Pessoas com doenças de pele pré-existentes são mais susceptíveis aos efeitos deste metal. Foram relatados casos de alergias na pele em pessoas que utilizaram desodorantes antitranspirantes a base de compostos de zircônio.

### **1.2.11 Cálcio**

O cálcio é um metal alcalino-terroso, mole, maleável e dúctil que arde com chama vermelha formando óxido de cálcio e nitreto. As superfícies recentes são de coloração branco prateada que rapidamente tornam-se levemente amareladas quando expostas ao ar, depois com coloração cinza ou branca devido a presença de hidróxido ao reagir com a umidade ambiental. Reage violentamente com a água para formar o hidróxido de cálcio, Ca(OH)<sub>2</sub> [PAUL71] com desprendimento de hidrogênio.

É o quinto elemento em abundância na crosta terrestre e está presente em concentrações de aproximadamente 8% na crosta da Lua. Não é encontrado em estado puro na natureza, estando sempre representado por rochas ou minerais de grande interesse industrial, como os carbonatos (mármore, calcita, calcário e dolomita) e sulfatos (gipso, alabastro) a partir dos quais se obtém a cal viva, o estuque, o cimento, etc.

No corpo humano o cálcio está presente nas estruturas ósseas e no esmalte dos dentes, na forma de hidroxiapatita, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH). Na indústria, o cálcio metálico é largamente utilizado para eliminar gases residuais em tubos de vácuo, entrando também como agente redutor na preparação de metais como tório, urânio, zircônio etc. Muito usado como desoxigenador, dessulfurizador e decarbonizador de várias ligas metálicas, encontra usos como componente de ligas de alumínio, berílio, cobre, chumbo, magnésio e outras.

Os compostos de cálcio são usados na fabricação de imensa variedade de produtos que vão de tintas a fertilizantes. Utiliza-se o óxido de cálcio (CaO) em processos industriais como na curtição de couros e refino de petróleo, sendo preparado a

partir da decomposição térmica do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Uma vez hidratado, o  $\text{CaO}$  forma a cal hidratada, cuja suspensão em água é muito usada como tinta branca de baixo custo para pintura de paredes e meio-fio.

O giz, um material mole feito de calcáreo finamente pulverizado, nada mais é do que carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) de baixa dureza, que se formou como uma lama no fundo de um antigo oceano. O óxido de cálcio ou a cal ( $\text{CaO}$ ) entra na composição de mais de 90% de todos os vidros comercializados, que têm a seguinte composição: cerca de 72% de sílica (da areia), 13% de óxido de sódio,  $\text{Na}_2\text{O}$ , a partir do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , cerca de 11% de  $\text{CaO}$ , a partir de calcáreo, e 4% de outros ingredientes. A maioria dos vidros planos, recipientes de vidro, lâmpadas e muitos outros objetos industriais e de arte ainda são feitos assim, com os mesmos materiais, há centenas de anos. Esse tipo de vidro é barato e bem resistente, podendo ser moldado e fundido facilmente.

Este elemento de importância vital pode causar doenças se ingerido em excesso ou em quantidade insuficiente pelo organismo humano. Quando existe deficiência de cálcio na corrente sanguínea (por má alimentação, questões hormonais ou outros motivos) o corpo tende a repor a deficiência retirando cálcio dos ossos. A deficiência de cálcio pode levar à osteopenia e osteoporose, pois os ossos se deterioram e há um aumento no risco de fraturas, especialmente nos ossos mais porosos. Sua deficiência pode causar agitação, unhas quebradiças, propensão à cáries, depressão, hipertensão, insônia, irritabilidade, dormência no corpo e palpitações [NOCa09].

Por outro lado, o excesso pode ocasionar pedras nos rins, anorexia, dificuldade de memorização, depressão, irritabilidade e fraqueza muscular, além da redução de outros minerais, como por exemplo, o magnésio. Este tipo de formação é mais comum em decorrência da ingestão de cálcio de origem mineral (presente no solo e conseqüentemente na água de determinadas regiões) e também em alguns suplementos alimentares, pois este tipo de cálcio não é bem absorvido pelo organismo.

Outros minerais que o contém são a fluorita, apatita (um fluorofosfato de cálcio) e granito (rocha silicatada).

### **1.3 Cascas de árvores**

As cascas de árvores têm sido reconhecidas como bioacumuladores de poluição transportada pelo ar, particularmente de metais pesados [LITT74]. Algumas árvores

apresentam uma casca mais simples e outras uma estrutura mais complexa, podendo constituir em cascas de diferentes idades [USDA71; SRIV64]. É difícil encontrar a mesma árvore com tipo similar de casca em diferentes localidades geográficas, o que dificulta a estratégia de uma amostra padrão.

A acumulação de partículas ocorre através da água das chuvas e deposição úmida das partículas suspensas que podem ser retidas na casca pelo impacto da colisão [BECK98]. A retenção de partículas é favorecida pela umidade, rugosidade ou por superfícies eletricamente carregadas [PYE87], fazendo da crosta terrestre um coletor altamente eficiente. É insignificante a contribuição de elementos que podem ser transportados até a casca via nutrição do solo até as folhas [LEPP75].

Spangenberg e colaboradores [SPAN02] fizeram a determinação de emissões de amoníaco de origem agrícola utilizando cascas de árvore. Hofman e colaboradores [HOFM06] analisaram 150 amostras de fontes de poluição no norte da Alemanha, usaram casca e anéis de arvores utilizando ICP-MS, RMA (EDAX), encontrando traços dos elementos Al, Mn e Ba, além de demonstrar que o exterior da casca das arvores é um excelente biomonitor com coleta rápida e muito barata.

O Programa de meio ambiente das Nações Unidas (PNUMA) realizou na Bosnia-Herzegovina um trabalho de campo [ROSA04] em 15 locais para avaliar a contaminação em suspensão do ar devido a poeira ou partículas de aerossol gerado no momento do conflito, usando cascas de árvores e líquens como biomonitores. Cada amostra foi analisada por espectrometria alfa. Os resultados indicaram que líquens e cascas de arvores são bioacumuladores sensíveis à contaminação de urânio, confirmando-se a existência de contaminação 8 anos após o conflito, e ainda foram encontradas concentrações mais elevadas de elementos não radiativos onde houve destruição de munições.

A composição qualitativa e quantitativa do conteúdo metálico da casca de *Argania spinosa* (L.) também foi estudada. Foram amostrados três locais no Marrocos, as metodologias incluíram microanálises locais pelo método de emissão de raios X induzida por partículas (PIXE) e determinação de oligoelementos por espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Ambos os métodos permitiram a detecção de elementos provenientes de diferentes locais na casca [AYRA07]. Neste caso foi estudada a localização dos elementos maiores e menores em diferentes profundidades no interior da casca, tendo sido encontradas evidências de penetração entre a superfície da casca e seu interior para os principais minerais e oligoelementos.

Muitos estudos utilizando cascas de árvores foram baseados em absorção atômica ou espectrometria. Por exemplo, KAKULU [KAKU83] Utilizou líquens e cascas da árvores como amostras indicadoras para determinação dos níveis atmosféricos de Cd, Cu, Pb, Mn, Fe, Ni e Zn por meio da espectroscopia da absorção atômica (AAS) na região noroeste da Nigéria. A contaminação atmosférica da área deve-se ao trânsito de veículos, indústria e poluição da água utilizada na agricultura.

As cascas de árvore do *Pinus massoniana* foram usadas como indicadores atmosféricos da contaminação por metais pesados para Pb e Zn proveniente de uma fundição na China [KUAN07]. A detecção de Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Ni e Co foi feita por ICP e espectrometria de absorção atômica para Cd e Pb.

Mas há um interesse considerável no uso da técnica de Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF ou EDX), que oferece simplicidade e rapidez não somente para a preparação das amostras, mas também para a análise das mesmas.

Selin e colaboradores [SELI93] realizaram análise multielementar de anéis de árvores por EDXRF, sendo que [LARS98] foi demonstrando que a acumulação de elementos nos anéis anuais de *Pinus* nas proximidades de uma fundição de cobre – níquel.

Recentemente [MARE01] cascas de árvores foram utilizadas como biomonitores passivos de contaminação por platina transportada pelo ar em amostras nos Estados Unidos, Inglaterra e Espanha. Schelle e colaboradores [SCHE02] usaram cascas de árvores e EDXRF para a realização de análises multielementares de amostras provenientes de diferentes partes do mundo numa clara demonstração do alto potencial de análise da técnica.

As principais vantagens do monitoramento utilizando cascas de árvores, de acordo com Walkenhorst e colaboradores [WALK93], é que este pode ser realizado a longo prazo, visto que as partes mais externas da casca estão expostas por um tempo maior na atmosfera, e que não existe limitação de monitoramento nas estações do ano e as cascas estão disponíveis quase completamente durante todo o tempo.

A identificação de espécies de arvores não é difícil se comparado a identificação de os musgos e líquens. A coleta de cascas é fácil e a técnica de amostragem não deve afetar a vitalidade da arvore em função de que apenas material morto é removido. Além disso, é possível repetir a amostragem de uma mesma árvore para se coletar amostras de cascas com rapidez de tempo, pessoal e material com custos relativamente baixos.

Pesquisas utilizando cascas de árvores continuam em pleno desenvolvimento e são relatadas a cada ano. Por exemplo Evvie e colaboradores [EVVI09] fazem uso das cascas *Eucalyptus tereticornies* (Smith), e *Desulfotomaculum nigrificans* para remediação da drenagem de ácidos e sulfurosos metálicos em minas, principalmente pirita e pirrotita.

Neste trabalho, propõe-se a utilização da técnica de espectrometria de raios X por dispersão em energia (EDX) para a caracterização química de cascas de árvores, que atuam como biomonitorios naturais no ambiente, com o intuito de se verificar quais os elementos químicos principalmente dispersos nas grandes cidades, próximo a grandes avenidas e/ou indústrias, nos arredores da BR-163 e nas zonas rural e urbana de uma pequena cidade do interior de Mato Grosso, e correlacionar esses dados com possíveis fontes e/ou origens. Se pretende com este trabalho desenvolver uma metodologia para simples e, de preferência, de baixo custo para a implementação de análises e mapeamentos ambientais, envolvendo a dispersão de poluentes e identificação de suas fontes, particularmente de metais pesados e outros elementos tóxicos, provenientes por exemplo de agrotóxicos, inseticidas, fungicidas, adubos e fertilizantes.

Para a obtenção destes objetivos, neste capítulo I foi feita uma pequena revisão bibliográfica sobre metais tóxicos e seus efeitos sobre o ser humano, e também sobre a utilização de cascas de árvores como biomonitorios. No capítulo II serão abordados os fundamentos da técnica de espectrometria de raios X por dispersão em energia (EDX ou ED-XRF).

No capítulo III serão relatadas as metodologias utilizadas para a escolha das dos pontos e coleta das amostras, preparação e montagem dos padrões, aquisição e análise dos espectros de EDX. Já no capítulo IV serão discutidos os resultados obtidos para os diversos elementos químicos analisados neste trabalho. Enquanto que no capítulo V serão exibidas as conclusões obtidas e as propostas para a continuidade do trabalho.

Além dos cinco capítulos citados acima, há ainda um apêndice com fotos da maioria dos pontos nos quais foi feita a coleta das amostras utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, e que pode servir como uma fonte de informação a mais para os leitores.

## 2 Espectrometria de Raios X

### 2.1 Radiação eletromagnética

Radiação, segundo definição, é o transporte de energia na forma de ondas eletromagnéticas ou corpusculares, que se propagam sem o auxílio de um meio material. Entre as radiações corpusculares mais comuns estão incluídas:

- Alfa ( $\alpha$ ) ou núcleo de hélio  $\text{He}^{+2}$
- Beta ( $\beta^-$ ) ou elétron ( $e^-$ )
- Póstrons ( $e^+$ ).
- Nêutrons ( $n$ ).
- Raios cósmicos primários.

De acordo com a Teoria Eletromagnética Clássica, qualquer partícula eletricamente carregada irradia ondas eletromagnéticas quando acelerada. Se a partícula é freada, irradia energia equivalente à redução de sua energia cinética.

Os raios X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda muito curto, entre aproximadamente 0,1 e 10 Å ( $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$ ), o que também implica em uma alta energia, de cerca de 1 a 100 KeV segundo a equação de Planck ( $E = hc/\lambda$ ).

Os raios X utilizados em laboratórios são em geral produzidos pela desaceleração de elétrons de alta energia e/ou transições eletrônicas entre os níveis mais internos dos átomos. A região espectral-objeto dos estudos envolvendo espectrometria de raios X por dispersão em energia é, em geral, de 0,1 Å ( $\text{U-K}_\alpha$ ) a 10 Å ( $\text{Na-K}_\alpha$ ).

Os raios X compõem uma pequena parte do espectro eletromagnético, o qual é dividido em regiões, algumas das quais se sobrepõem entre si, conforme ilustrado na figura 2.1.

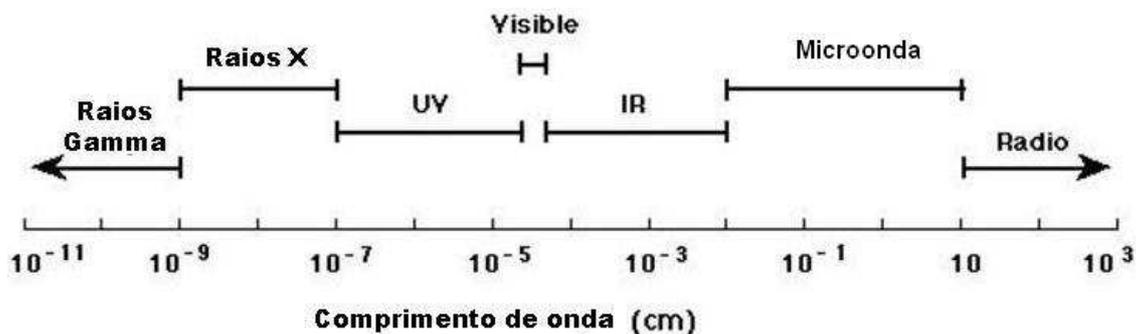


Figura 2.1: Espectro eletromagnético.

### 2.1.1 A produção de raios X

Os raios X são produzidos quando os elétrons em movimento acelerados através de uma diferença de potencial da ordem de  $10^3$  a  $10^6$  V colidem em um alvo, num acessório chamado de tubo de raios X, cujo esquema simplificado é mostrado na figura 2.2. No tubo ocorrem principalmente dois processos, que levam à produção dos espectros contínuo e característico de raios X [JENK74].

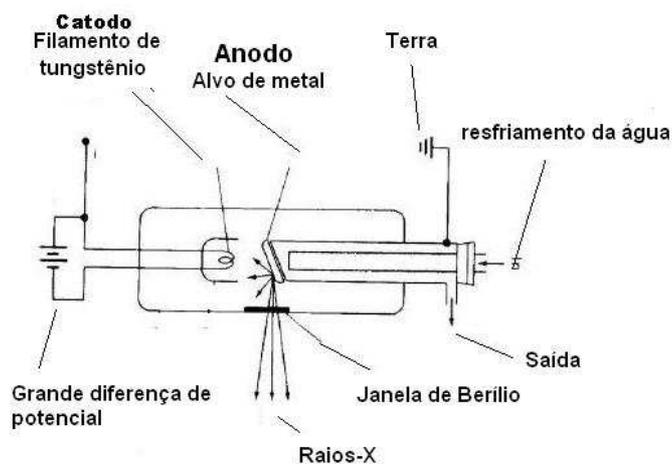


Figura 2.2: Esquema simplificado de um tubo de raios X típico.

No tubo de raios X, alguns elétrons são freados por meio de interações coulombianas com os núcleos atômicos do alvo, fazendo com que uma parte da sua energia se transforme no que é conhecido como espectro contínuo, radiação branca, ou *bremstrahlung*. As figuras 2.3 e 2.4 ilustram o processo. O termo usado é de origem alemã, sendo que *bremsen* significa frear e *Strahlung* radiação [BRUK06].

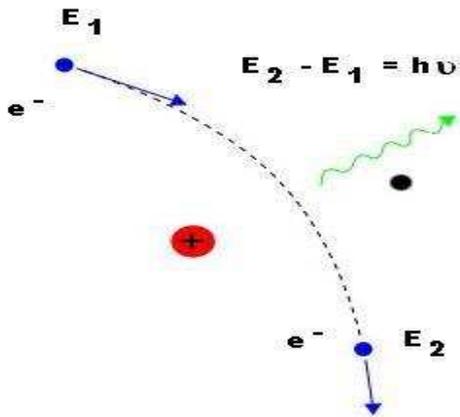


Figura 2.3: Partícula carregada acelerada por interação coulombiana.

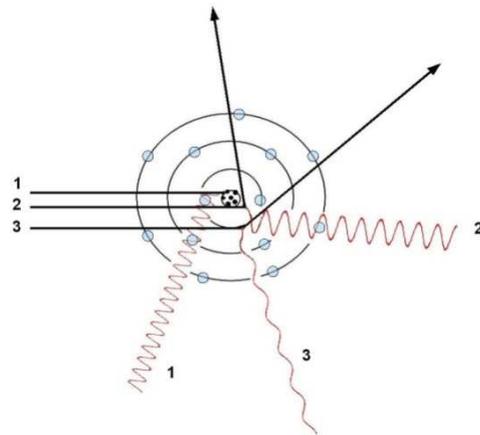


Figura 2.4: Emissão de *Bremsstrahlung*.

Essa radiação de freiamento caracteriza-se por um comprimento de onda mínimo ( $\lambda_{\min}$ ), ou energia máxima dos fótons emitidos ( $E_{\max}$ ), que depende da tensão utilizada durante o processo de aceleração dos elétrons, que por sua vez determina a energia cinética destes, equação 2.1.

$$\lambda_{\min} = \frac{12.4}{E(\text{KeV})} \text{ \AA} \quad (2.1)$$

Outros elétrons incidentes colidem com elétrons do alvo, fazendo com que estes últimos sejam arrancados de seus respectivos átomos, gerando vacâncias em níveis eletrônicos profundos, que são imediatamente preenchidas por transições eletrônicas de elétrons provenientes de níveis eletrônicos de maior energia.

As transições eletrônicas permitidas entre níveis eletrônicos de um átomo são decorrentes das regras de seleção da mecânica quântica, e podem ser identificadas em função da variação necessária de alguns números quânticos:

$$\begin{aligned} \Delta n &\neq 0 \\ \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= \pm 1 \text{ ou } 0 \end{aligned}$$

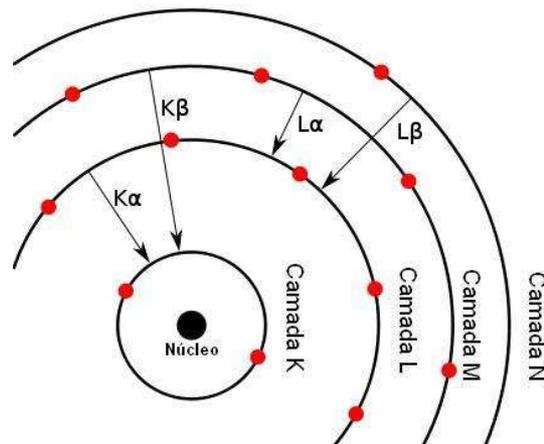


Figura 2.5: Principais transições eletrônicas permitidas.

A energia do fóton de Raios X gerado durante a transição corresponde à diferença de energia entre os respectivos níveis e, como cada nível eletrônico possui energia muito bem definida, esses fótons de raios X também possuem energia bem definida, e próprias de cada elemento, sendo chamados de *radiações características*. A figura abaixo ilustra o espectro de radiação gerado por um tubo de raios X, com sua parte contínua (*bremstrahlung*, linha cheia) e espectro característico (linhas tracejadas). Os fótons de energia característica são, na realidade, fótons de fluorescência emitidos pelo material constituinte do alvo [JENK69].

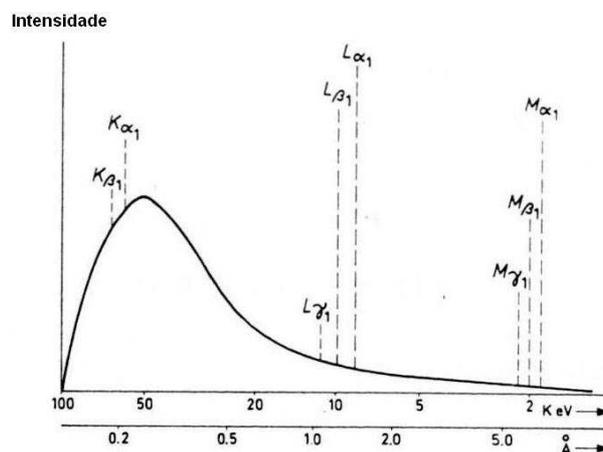


Figura 2.6: Espectro de um tubo de raios X, formado pelo *Bremstrahlung* e radiações características.

Como pode ser observado na figura 2.5, as transições principais ocorrem entre as camadas  $L \rightarrow K$  e  $M \rightarrow K$ , chamadas respectivamente de  $K\alpha$  e  $K\beta$ . Já as transições entre as camadas  $M \rightarrow L$  são chamadas  $L\alpha$ , [MART99], e assim sucessivamente. As letras

gregas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  etc são usadas com algarismos (1, 2, 3,...) para diferenciar as camadas e subcamadas entre as quais ocorrem as transições eletrônicas:  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ,  $K_{\beta 1}$ ,  $K_{\beta 2}$  etc. [PRAD06]. Vide figura 2.7.

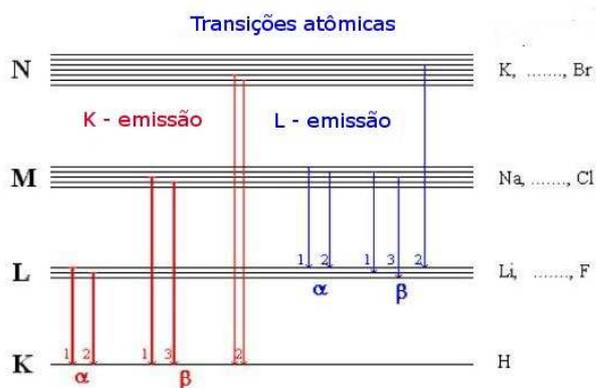


Figura 2.7: Linhas características relativas às transições eletrônicas.

## 2.2 O processo de fluorescência de raios X

Quando um feixe de raios X incide sobre uma amostra, os fótons de raios X podem ser absorvidos pelo átomo (por meio de absorção fotoelétrica) ou espalhado elasticamente e/ou inelasticamente [JENK79].

No espalhamento elástico não ocorre perda de energia dos fótons espalhados, ou seja, os fótons de raios X excitam elétrons fracamente ligados e são reemitidos, podendo ocorrer o fenômeno da difração, utilizado para separar comprimentos de onda em um espectrômetro de cristal.

No espalhamento inelástico os fótons de raios X se chocam (como partículas) com elétrons fracamente ligados e perdem uma pequena fração de sua energia, que é transferida ao elétron.

O processo pelo qual um fóton é completamente absorvido por um átomo, transferindo toda sua energia para um elétron interno deste, é chamado de "*efeito fotoelétrico*". Durante este processo, se o fóton de raios X incidente possuir energia suficiente, serão arrancados elétrons das camadas mais internas, criando vacâncias.

Como a configuração eletrônica do átomo deve obrigatoriamente voltar para sua condição estável, elétrons das camadas exteriores sofrem transições eletrônicas e são transferidos para as camadas interiores, de menor energia, sendo que durante este processo é emitido um fóton de raios X característico cuja energia é a diferença entre as

energias dos dois níveis eletrônicos envolvidos na transição. Os fótons de raios X emitidos neste processo são chamados "fótons de fluorescência de raios X". Figura 2.8.

Exemplo: Átomo de titânio (Ti= 22)

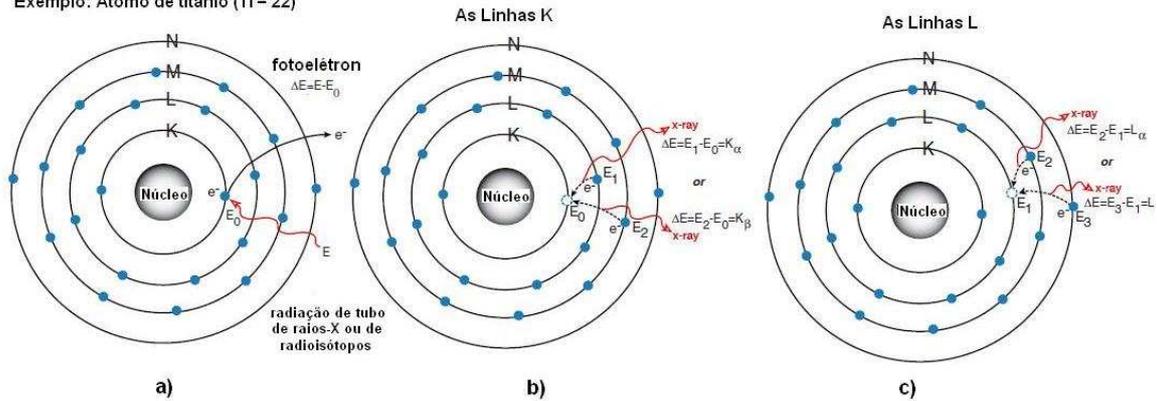


Figura 2.8: Processos de fluorescência de raios X.

Na figura acima, temos três situações: na primeira (a) um elétron da camada K é ejetado do átomo após absorver um fóton de energia, criando uma vacância num nível profundo; na segunda (b) um elétron da camada L ou M sofre uma transição de tal maneira a preencher a vacância criada. Neste processo ele emite um fóton de raios X característico e gera, por sua vez, uma vacância nas camadas L ou M; na terceira situação (c) uma vacância criada na camada L é preenchida quando um elétron das camadas M ou N sofre uma transição e a ocupa, produzindo outros fótons de raios X característicos de menor energia [JENK95].

O processo de detectar e analisar os raios X característicos é chamado “análise por fluorescência de raios X”. Na maioria dos casos são as camadas mais internas K e L as utilizadas no processo. Um espectro de raios X típico de uma amostra irradiada exibirá múltiplos picos de intensidades diferentes. Figura 2.9.

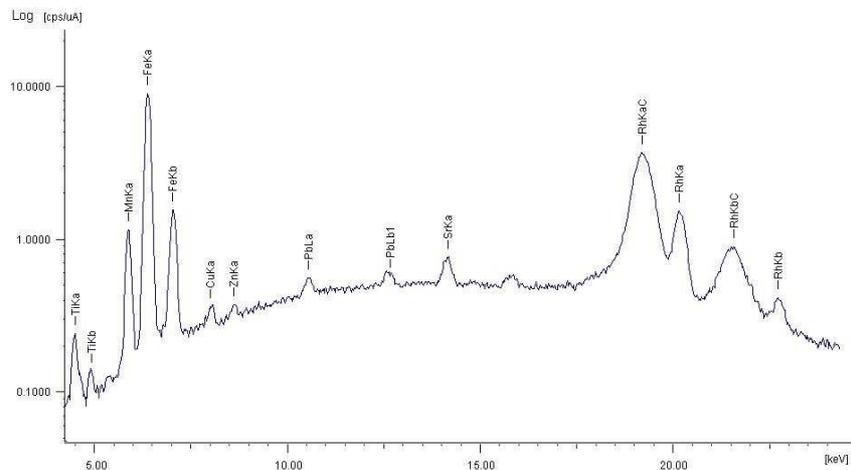


Figura 2.9: Espectro de fluorescência de raios X típico.

O método de análise por fluorescência de raios X é usado amplamente para se determinar a composição elementar de materiais. Uma vez que este método é rápido e não-destrutivo, é o método de maior utilização para aplicações de campo e no controle de materiais na produção industrial. Dependendo da aplicação, a fluorescência de raios X pode ser produzida também por outras fontes de excitação primária, como partículas alfa, prótons ou feixes de elétrons de alta energia.

Às vezes, quando o átomo volta para sua condição estável, em vez de emitir um fóton de raios X característico, este transfere toda sua energia diretamente a um dos elétrons exteriores, fazendo com que o elétron seja ejetado do átomo. O elétron ejetado é chamado de elétron *Auger*, em homenagem ao descobridor deste efeito. Este processo é um processo que compete com o de fluorescência, e mais importante quanto menor for o número atômico do elemento considerado. Para elementos químicos de maior número atômico ( $Z > 30$ ), o fenômeno de fluorescência é dominante.

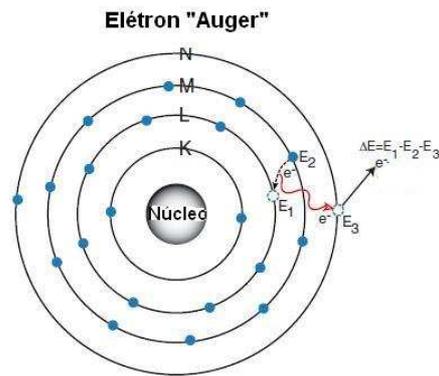


Figura 2.10: Emissão de elétron *Auger*.

## 2.3 Espectrometria de raios X por dispersão em energia

A espectrometria de raios X por dispersão em energia é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra [JENK95], e se baseia na interação entre a radiação eletromagnética e os átomos da amostra estudada. Analisando-se os fótons de raios X emitidos pela amostra, quando excitada por um feixe de raios X incidente, é possível não somente identificar os elementos químicos presentes na amostra mas também quantificá-los, uma vez que existem correlações entre a quantidade de cada elemento químico presente na amostra e a intensidade de emissão de seus respectivos fótons de raios X característicos.

### 2.3.1 Aspectos Históricos da Espectrometria de Raios X

Em 1896 Roentgen informou o descobrimento de raios X [ROEN98] e em 1912 se confirmou o caráter ondulatório dos raios X, através de suas propriedades de difração por materiais cristalinos no experimento de Friederich e Knipping [FRIE13], realizados sob a direção de Max Von Laue.

As primeiras medidas que sugeriram a relação entre a emissão de raios X com o número atômico foram feitas por Barkla [BARK11], sendo ele o proponente da nomenclatura K, L, M, porém quem confirmou a relação entre o comprimento de onda e o número atômico (Z) foi Moseley, que então propôs sua conhecida lei [MOSE12].

Em 1922, Hadding [HADD22] descreveu um método para analisar minerais e em 1928 Glocker e Schreiber [GLOC28] estudaram a espectrometria de emissão secundária de raios X (fluorescência). Em 1938, Helger e Watts Ltda lançaram o primeiro espectrômetro de raios X comercial, desenhado por T.H. Laby [LABY38].

Em 1948, Friedman e Birks [FRIE48] construíram um protótipo do primeiro equipamento comercial com um tubo de raios X e, em 1950, Sherman [SHER55] desenvolveu as equações de intensidade vs. concentração, as quais em princípio não requeriam padrões, somente o conhecimento de certos parâmetros fundamentais como coeficientes de absorção, campos de fluorescência, quociente de salto, etc.

Em 1960, Shiraiwa e Fujino [SHIR66] no Japão, e Criss e Birks [CRIS68] nos Estados Unidos implementaram os avanços obtidos até então em programas de computador, economizando tempo e tornando a análise de dados um procedimento bem mais prático.

Depois de 30 anos a espectroscopia de raios X converteu-se em uma importante ferramenta analítica. Hoje em dia, todos os instrumentos de XRF possuem uma boa variedade de softwares para o tratamento de dados. Quando a utilização de padrões pode ser feita, é mais eficiente o uso destes. Quando o número requerido de padrões não está disponível a análise de dados por meio de parâmetros fundamentais é utilizada.

Os padrões não são absolutamente necessários, mas o fator de sensibilidade deve ser calibrado, tendo sido sugerido que para EDXRF era necessária a utilização de elementos puros para a calibração. Entretanto, é mais satisfatório usar pelo menos um padrão multielementar contendo todos os elementos a serem analisados.

Existem diferentes softwares comerciais tanto para tratamento como para a aproximação de parâmetros fundamentais, sendo que todos são variações do primeiro programa usado por Sherman. Existem também softwares não proprietário como o programa NBSGS6 [TAO85] e o NRLXRF.

Os anos 70 marcam a ascensão do espectrômetro EDX devido à aparição do detector de estado sólido Si(Li). É certo que o contador e detector cintilador foram utilizados como dispositivos de energia dispersiva de raios X para alguns propósitos porém foi com o Si(Li) e depois com o Ge(Li) e HPGe que se melhorou muito a resolução na energia, o qual tornou a espectroscopia EDX disponível para uso massivo.

### 2.3.2 Análises quantitativas pelo método de parâmetros fundamentais

O método de análise por "parâmetros fundamentais" (FP) na fluorescência de raios X baseia-se na relação teórica entre a medida da intensidade dos raios X característicos emitidos pela amostra e as respectivas concentrações dos elementos nela presentes. A relação entre estas duas quantidades foi desenvolvida nos anos 1950 por [SHER55].

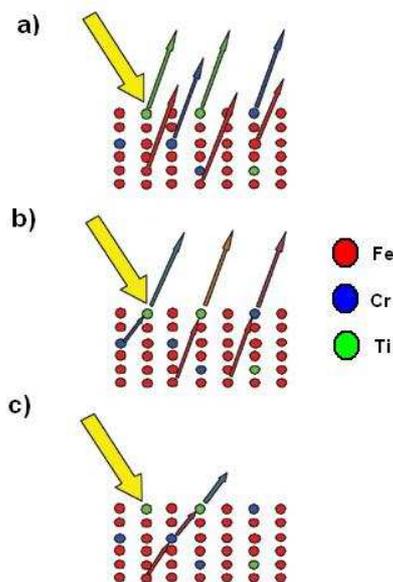


Figura 2.11: Exemplo de emissão de (a) fluorescência primária, (b) secundária e (c) terciária.

A fluorescência primária é a fluorescência produzida na amostra diretamente pelo feixe incidente, alguns dos fótons de fluorescência primária chegam ao detector, como ilustrado pelas setas na figura 2.11(a). Também temos a chamada fluorescência

secundária, que ocorre quando as radiações características da fluorescência primária são energéticas o suficiente para induzirem processos de fluorescência de outro elemento presente na amostra, como mostra a figura 2.11(b). Finalmente temos a fluorescência terciária, que ocorre quando a fluorescência secundária induz processos de fluorescência de um terceiro elemento, como mostrado na figura 2.11(c) [VOLK07].

Consideremos a fluorescência primária e os efeitos de atenuação do feixe incidente quando este passa através da matéria. Consideremos a geometria mostrada na figura 2.12, e façamos as seguintes considerações para simplificar a análise teórica:

- Um feixe monocromático e colimado de raios X de energia ( $E_0$ ) e intensidade ( $I_0$ ) incide sobre a amostra de espessura  $h$ ;
- O ângulo de incidência é de  $90^\circ$  e o detector fica do mesmo lado da amostra, junto à fonte (Obs.: Isto elimina as funções trigonométricas que complicam a derivação matemática);
- Consideremos as emissões das linhas  $K_\alpha$  do elemento  $i$  com concentração  $C_i$  na amostra.

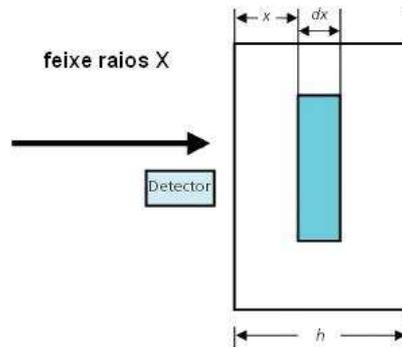


Figura 2.12: Esquema da atenuação de um feixe de raios X incidente numa amostra de espessura  $h$ .

Primeiro será examinada a atenuação do feixe incidente e a absorção dos fótons de raios X no volume da amostra para cada elemento  $i$ , e após a produção de radiação  $K_\alpha$  por este elemento e, então, a atenuação desta linha  $K_\alpha$  pela amostra, em seu trajeto até o detector.

A radiação que incide no volume da amostra é atenuada pela profundidade  $x$  que atinge na amostra, e pode ser descrita razoavelmente pela expressão [THOM05]

$$I = \{[I_0 \exp(-\mu_s \rho x)]\} \quad (2.2)$$

Aqui,  $\mu_s$  é o coeficiente de absorção de massa da amostra, para a radiação de energia ( $E_0$ ), sendo  $\rho$  a densidade da amostra.

Parte da radiação que entra no volume é absorvida, sendo que a fração de radiação absorvida ( $dI$ ) é  $(\mu_s \rho dx)$ . Apenas uma fração desta radiação é absorvida pelo elemento  $i$ , e pode ser representada por  $(C_i [\mu_i / \mu_s])$ . Tem-se então que a fração da radiação absorvida pelo elemento  $i$  no volume considerado é dada por:

$$[C_i (\mu_i / \mu_s)] (\mu_s \rho dx) = C_i \mu_i \rho dx \quad (2.3)$$

Assim, a intensidade incidente que é absorvida pelo elemento  $i$  e disponível para produzir fluorescência  $K\alpha$  deste elemento [BERT78], é o produto das equações 2.2 e 2.3:

$$dI = I_o (C_i \mu_i \rho) dx \exp(-\mu_s \rho x) \quad (2.4)$$

Já a intensidade da fluorescência  $K\alpha$  gerada pelo elemento  $i$  é determinada pelo número de fótons absorvidos, dado pela equação acima [JENK95], multiplicado pelas probabilidades associadas de três eventos atômicos (dado pelo fator de excitação  $Q$ , o produto dessas três probabilidades):

- A probabilidade de que um elétron da camada K seja ejetado com relação a outro das camadas L ou M;
- A probabilidade de emissão de um fóton  $K\alpha$  com relação a outras linhas K.
- A probabilidade de ocorrer emissão de radiação  $K\alpha$  com relação a outros processos concorrentes, como o de emissão de elétrons Auger.

O primeiro fator é chamado de "razão do salto de absorção" ( $J_K$ ) de uma borda de absorção.



Figura 2.13: Esquema ilustrando a borda de absorção  $K\alpha$  do cromo.

Este termo pode também ser representado por  $r_K$ , que é o salto relativo da borda de absorção K, definido como a razão entre os coeficientes de absorção de massa na borda K, de tal maneira que:

$$r_K = \mu_{máx} / \mu_{mín} \quad e \quad J_K = (r_K - 1) / r_K$$

Por outro lado, a probabilidade de que a radiação  $K\alpha$  seja emitida em comparação com as demais linhas K é chamada de “*probabilidade de transição*” ( $g_{K\alpha}$ ) e é dada pela equação

$$g_{K\alpha} = I(K_\alpha) / [I(K_\alpha) + I(K_\beta)] = I(K_\alpha) / I(K_\alpha) \{ [I(K_\alpha) / I(K_\alpha)] + 1 \}$$

Tabela II.1 – Valores das razões de salto da borda K de alguns elementos.

Elemento	Número Atômico	$J_K$
Ti	22	0.888
V	23	0.885
Cr	24	0.882
Mn	25	0.880
Fe	26	0.877
Co	27	0.874
Ni	28	0.872
Cu	29	0.869
Zn	30	0.867
Mo	42	0.842

Alguns valores conhecidos para a razão de intensidade  $K_\alpha/K_\beta$  são mostrados a seguir.

Tabela II.2 – Valores da intensidade relativa  $K_\alpha/K_\beta$  de alguns elementos.

Elemento	Número Atômico	$K_\alpha/K_\beta$
Ti	22	7.52
Cr	24	7.52
Fe	26	7.46
Ni	28	7.41
Zn	30	7.41
Zr	40	5.41
Mo	42	5.18

O último fator é o *rendimento de fluorescência* da radiação  $K\alpha$  com relação a outros processos concorrentes, como a produção de elétrons *Auger*, e é também chamado de *campo fluorescente* ( $\omega_K$ ). A figura 2.14 mostra os campos fluorescentes das linhas espectrais  $K_\alpha$  e  $L_\alpha$  de vários elementos.

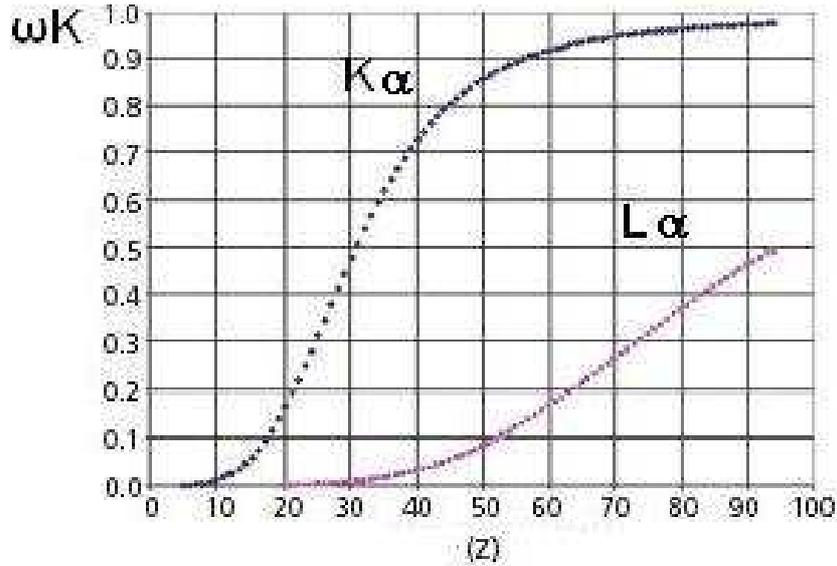


Figura 2.14: Campo fluorescente para a radiação  $K_{\alpha}$  e  $L_{\alpha}$  de todos os elementos.

O produto dessas três possibilidades, o fator de excitação  $Q$ , é então dado por:

$$Q = J_K g_{K\alpha} w_K = [(r_K - 1) / r_K] g_{K\alpha} w_K$$

Parte da radiação fluorescente proveniente de cada elemento  $i$  e com energia ( $E_i$ ) é ainda absorvida pela amostra enquanto atravessa a espessura  $x$ , indo rumo ao detector, sendo que a fração transmitida é dada por:

$$\exp(-\mu_{s,E_i} \rho dx)$$

Como a radiação fluorescente é emitida uniformemente em todas as direções, a fração que incide sobre o detector é dada por  $\Omega/4\pi$ , onde  $\Omega$  é o ângulo sólido definido pelo colimador do detector e  $4\pi$  é o ângulo sólido total.

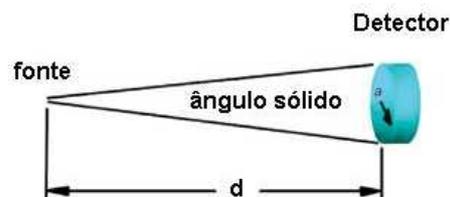


Figura 2.15: Geometria de um detector de raio  $a$  localizado a uma distância  $d$  da fonte.

A figura acima mostra a geometria de um detector de raio  $a$  localizado a uma distancia  $d$  da fonte de radiação. Supondo-se que  $d \gg a$ , temos que  $\Omega = \pi a^2 / d^2$ .

Finalmente, a contribuição para a intensidade da fluorescência primária  $dI_i(x)$  do elemento  $i$  é dada pelo produto dos fatores acima descritos, ou seja:

$$dI_i(x) = dI Q (\Omega/4\pi) \exp(-\mu_{S,Ei}\rho x)$$

$$dI_i(x) = [I_o(C_i\mu_i\rho x)\exp(-\mu_S\rho x)] Q (\Omega/4\pi) \exp(-\mu_{S,Ei}\rho x)$$

Integrando a equação acima, obtém-se:

$$I_i(h) = \{ [(I_o C_i \mu_i Q) (\Omega/4\pi)] / (\mu_S + \mu_{S,Ei}) \} \{ 1 - \exp[-\rho h (\mu_S + \mu_{S,Ei})] \} \quad (2.5)$$

O gráfico da equação 2.5 é exibido na figura abaixo:



Figura 2.16: Intensidade de uma linha de fluorescência  $K_\alpha$  em função da espessura da amostra (em unidades arbitrárias).

Assim, vemos que  $I_i(h)$ , a intensidade da radiação de fluorescência primaria tende a um valor máximo com o aumento da espessura da amostra, sendo que na aproximação de amostra de grande espessura temos que  $\exp[-\rho h (\mu_S + \mu_{S,Ei})] \rightarrow 0$  e a expressão anterior vai a

$$I_i(h) = [(I_o C_i \mu_i Q) (\Omega/4\pi)] / (\mu_S + \mu_{S,Ei})$$

Como exemplo [VOLK07], considere uma peça de ferro puro excitada por uma fonte de 10 mCi do radioisótopo  $^{109}\text{Cd}$ , que emite fótons com energia de 22.1 keV. (Nota: 1 Ci equivale a  $3.7 \times 10^{10}$  desintegrações por segundo)

Temos então que, utilizando a equação anterior:

$$I_0 \sim 2.5 \times 10^7 \text{ fótons/s por esferoradiano}$$

$$C_i = 1.0 \text{ (100\%)}$$

$$J_K = 0.877$$

$$g_{K\alpha} = 0.882$$

$$\omega_K = 0.347$$

$$\mu_i = \mu_s \text{ (a 22.1 keV)} = 18.55 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\mu_{s,Ei} \text{ (a 6.4 keV)} = 70.46 \text{ cm}^2/\text{g}$$

O ângulo sólido  $\Omega$ , utilizado neste exemplo se baseia na geometria de um detector com área de  $25 \text{ mm}^2$  ( $a \sim 2.8 \text{ mm}$ ) e distância amostra-detector de aproximadamente 22 mm, parâmetros relativamente comuns. Temos então que  $\Omega = 0.05$  esferoradianos. Fazendo a substituição, obtém-se  $I_i = 5570$  contagens por segundo (cps), um número próximo do encontrado experimentalmente por um espectrômetro portátil 1335 cps com parâmetros parecidos aos utilizados no exemplo.

Para uma amostra de filme fino, a espessura  $h$  é muito pequena, fazendo com que a equação se comporte como no caso de  $x \ll 1$ , ou seja,  $1 - \exp(-x) \rightarrow x$ . E então o termo  $\{1 - \exp[-\rho h (\mu_s + \mu_{s,Ei})]\}$  da equação 2.5 reduz-se a  $[\rho h (\mu_s + \mu_{s,Ei})]$  e temos que:

$$I_i(h) = (I_0 C_i \mu_i Q) (\Omega/4\pi) \rho h$$

Para uma mesma geometria e condições de excitação, a equação acima pode ser escrita como

$$I_i = k C_i$$

De tal maneira que a intensidade de fluorescência é proporcional à concentração do respectivo elemento na amostra.

A discussão anterior considera somente a fluorescência primária. As correções de efeito da matriz entram em jogo quando se consideram as fluorescências secundária e terciária. Deve ser destacado que a fluorescência secundária pode significar até 50% da emissão da amostra em casos extremos. Por outro lado, a fluorescência terciária raramente chega a 2 ou 3% da radiação emitida pela amostra, e pode ser desprezada [TERT82]. São os processos de fluorescência secundário e terciário os responsáveis pelo fortalecimento e/ou enfraquecimento de certas radiações características, o que pode levar a erros significativos durante a análise de dados de fluorescência de raios X.

A matemática das correções secundária e terciária dificulta consideravelmente uma abordagem mais didática deste tema, mas estas correções são todavia implementadas em softwares comerciais, como o utilizado no desenvolvimento deste trabalho [BORK02].

### **2.3.3 Análises quantitativas por curvas de calibração**

Os instrumentos modernos de fluorescência de raios X são capazes de proporcionar análises quantitativas de materiais complexos com uma precisão que iguala ou supera a dos métodos químicos clássicos por via úmida, ou mesmo de outros métodos instrumentais [MART06].

Todavia, para que a precisão da análise seja adequada, é necessária a utilização de padrões de calibração do equipamento que sejam o mais parecido possível com as amostras analisadas, tanto em composição quanto em seu preparo, eliminando-se os possíveis efeitos de matriz presentes nas amostras [HERT98].

Uma vez que os padrões sejam definidos, eles são medidos exatamente nas mesmas condições utilizadas para as amostras, e as intensidades de cada pico de fluorescência são guardadas em função da concentração do elemento químico correspondente presente em cada padrão. Assim é possível montar uma “curva de calibração” para cada elemento químico a ser analisado de maneira quantitativa. Na figura 2.17 temos um exemplo de curva de calibração, montada para o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ).

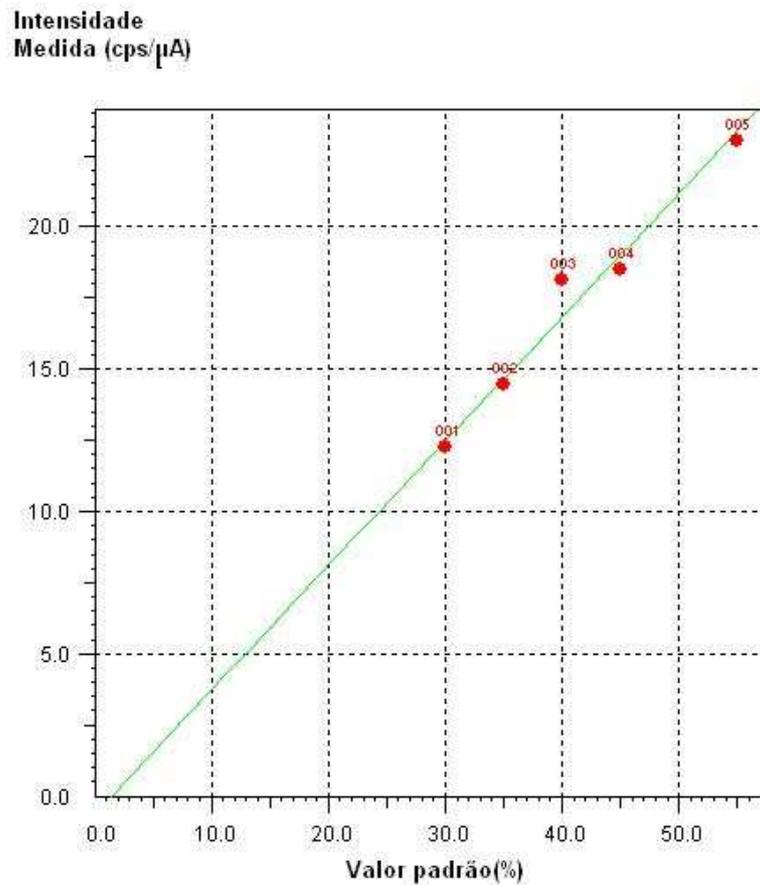


Figura 2.17: Exemplo de curva de calibração (concentração versus intensidade de  $\text{SiO}_2$  na amostra).

## 2.4 Efeitos espúrios do detector

Um cuidado especial que deve ser tomado durante o processo de identificação dos picos de fluorescência e posterior análise dos espectros é com a possível existência dos picos ditos de *soma* e *escape*, em geral relacionados à grande presença de um determinado elemento químico na amostra, e conseqüentemente com as linhas mais intensas do espectro de fluorescência gerado por ela [BIRK84] .

Por exemplo, para uma amostra rica em ferro, teremos o pico característico do Fe- $K\alpha$  em 6,40 KeV. Mas como o ferro está presente em grande quantidade na amostra, os fótons emitidos por fluorescência incidirão em grande quantidade sobre o detector, e pode acontecer de dois fótons incidirem praticamente ao mesmo tempo, de tal maneira que a eletrônica não possa separá-los. Assim sendo, a eletrônica registrará um sinal

equivalente ao de um fóton com o dobro da energia do Fe-K $\alpha$ , ou seja, 12,80 KeV. Este pico em 12,80 KeV é chamado de *pico de soma* do Fe-K $\alpha$  [JENK95] .

Pode também acontecer de fótons gerados por dois elementos diferentes incidirem ao mesmo tempo no detector. Neste caso, o *pico de soma* aparecerá para uma energia equivalente à soma da energia dos dois fótons. Por exemplo, se vários fótons de Fe-K $\alpha$  (6,40 KeV) e Ca-K $\alpha$  (3,69 KeV) incidirem ao mesmo tempo num detector Si(Li), teremos o aparecimento de um pico em 10,09 KeV.

Como o detector de Si(Li) é feito principalmente de silício, é também possível que algum fóton incidente seja absorvido por meio de efeito fotoelétrico no detector, liberando um fotoelétron e um fóton de raios X referente à linha Si-K $\alpha$  (1,74 KeV). Se este último fóton escapar do detector, então o mesmo deixou de absorver parte da energia do fóton incidente, sendo que a eletrônica informará que coletou energia referente a um fóton com 1,74 KeV a menos do que a energia real do fóton incidente. Um pico formado no espectro de fluorescência nessas condições é chamado de *pico de escape*. No caso de um fóton de Fe-K $\alpha$ , esse sinal apareceria para uma energia de 4,66 KeV.

## 3 Metodologia

### 3.1 Estado de Mato Grosso

**Mato Grosso** é uma das 27 unidades federativas do Brasil. Está localizado na parte oeste da região Centro-Oeste e a maior parte de seu território é ocupado pela Amazônia Legal. Tem como limites os Estados do Amazonas, Pará (N); Tocantins, Goiás (L); Mato Grosso do Sul (S); Rondônia e ainda a Bolívia (O). Ocupa uma área de 903.357 km<sup>2</sup>. A capital do estado é Cuiabá, conhecida como o coração da América do Sul [FERR97].

#### 3.1.1 Um pouco de história

“O território que constitui hoje o estado de Mato Grosso permaneceu inalterado, com sua paisagem natural até início do século XVIII, pois não oferecia nenhum produto de valor significativo que pudesse ser comercializado na Metrópole Portuguesa - único objetivo da economia colonial”. Essa situação foi modificada com a descoberta dos veios auríferos junto ao rio Coxipó, pelos componentes da bandeira de Pascoal Moreira Cabral (1719), e das “lavras do Sutil” pelo bandeirante Miguel Sutil em (1722). Notícias dessas descobertas chegaram à Capitania de São Paulo e demais regiões, aumentando o interesse político-governamental pela região, e ocasionando o deslocamento migratório especulativo e o crescimento desordenado do povoado, que se espalhou pelas cabeceiras dos rios Coxipó, do Peixe e do córrego Mutuca” [PIAI99].

Mais minas foram descobertas, provocando ainda o aparecimento de povoados dispersos nas porções Leste, Sul e Oeste, que posteriormente deram origem a municípios. Vila Bela da Santíssima Trindade foi a Capital da Província até meados de 1835, quando esta foi transferida para Cuiabá.

No entanto, com o esgotamento do ouro e do diamante no interior dessas porções de terra, põe-se fim a essa atividade econômica e inicia-se um maior processo de implantação de atividades extrativas dependentes da agricultura ou de árvores e/ou plantas nativas, como a produção de açúcar, e extração da borracha, da poaia e erva-mate.

Dentre essas atividades extrativas vegetais mencionadas “a erva-mate foi a que teve maior parcela de contribuição para a fixação do homem à terra, e promoveu até a década de 1930 um povoamento expressivo da porção sul de Mato Grosso [PIAI99], atualmente Estado de Mato Grosso do Sul. Por isso essa região foi mais bem servida de estradas, conseguindo estabelecer um contato mais efetivo com outras áreas mais desenvolvidas, como é o caso de São Paulo.

Na parte norte da província, que hoje compreende o Estado de Mato Grosso, as atividades econômicas provocaram um povoamento disperso pela imensidão de seu território, sendo que áreas enormes permaneceram praticamente despovoadas, e cuja única presença humana era constituída por tribos indígenas.

Esta situação foi alterada somente a partir de 1960, quando ocorre um intenso processo de transformação econômica e esta área passa a ser uma “fronteira agrícola” [PIAI99]. A partir de então, passa a receber excedentes populacionais expulsos pela economia rural de outros estados, povoando o campo e transformando-o em cidades. Em pouco tempo a fronteira ficou ocupada por produtores que passaram a consumir produtos industrializados e fornecer alimentos para a população das cidades e matéria-prima para as indústrias [OLIV98].

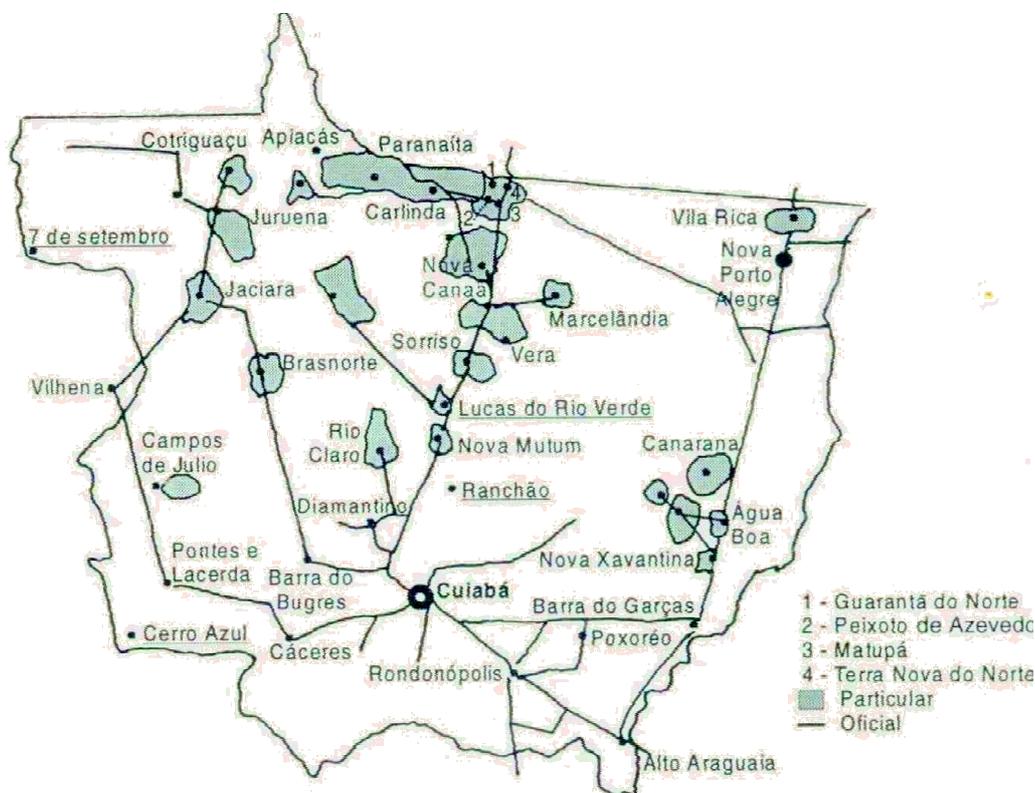


Figura 3-1: Projetos de colonização de Mato Grosso [FERR97].

O Instituto Nacional de Reforma Agrária assumiu o papel de órgão responsável pela implantação de vários projetos de colonização onde se fixaram boa parte dos migrantes que aqui chegaram e que hoje são constituídos municípios. Houve a construção de rodovias que fizessem o intercâmbio entre os municípios e o escoamento da produção destes até os grandes centros populacionais e industriais.

Esses projetos desenvolveram a maioria dos municípios do norte do Estado de Mato Grosso [FERR97], sendo que alguns destes integram a área escolhida para a realização deste trabalho. São eles:

**Sorriso:** projeto de colonização implantado pela colonizadora Feliz, emancipado em 1986, com terras desmembradas dos municípios de Nobres, Sinop e Diamantino. Localiza-se a uma latitude 12°32'43" sul e a uma longitude 55°42'41" oeste, estando a uma altitude de 365 metros. Sua população em 2007 era de 75.134 habitantes, e a área de 9.345,755 Km<sup>2</sup>. O IDH municipal é de 0,824 [PNUD00] e o PIB de R\$ 1.250 milhões. O Município é hoje o maior produtor de grãos do Brasil, com cerca de 2% da produção nacional [IBGE07]. A principal fonte geradora de renda do Município é composta pela agricultura mecanizada (arroz, soja, milho e algodão) e pelo beneficiamento de madeira e a agro-industrialização.

**Sinop:** O nome do município é derivado do acrônimo de *Sociedade Imobiliária Noroeste do Paraná*, empresa responsável pela colonização do norte de Mato Grosso por agricultores do norte do estado do Paraná. Localiza-se a uma latitude 11°50'53" sul e a uma longitude 50°38'57" oeste, estando a uma altitude de 384 metros. Sua população em 2008 é de 110.513 habitantes, seu PIB de R\$ 1.130 milhões [IBGE07] e IDH de 0,807 [PNUD00]. Possui uma área de 3.206,86 km<sup>2</sup>. Sua colonização e construção começou em 1972, tendo sido fundada em 1974. Sua principal atividade econômica é a madeireira, com grande destaque também para o setor agropecuário. Destaque também para a soja que fortalece a economia da cidade. É um dos principais municípios de Mato Grosso atualmente.

**Vera:** Localiza-se a uma latitude 12°18'21" sul e a uma longitude 55°19'01" oeste, estando a uma altitude de 383 metros. Sua população estimada é de 9.468

habitantes. Possui uma área de 2.989,11 km<sup>2</sup>, PIB de R\$ 143 milhões [IBGE07] e IDH de 0,772 [PNUD00]. O município de Vera pertenceu a Sinop até 1986, ano em que emancipou-se, tendo ainda incorporado área territorial do município de Paranatinga. De Vera foi também desmembrado o município de Feliz Natal em 1995. Sua economia baseia-se no extrativismo vegetal, agroindústria, agricultura e pecuária. A atividade econômica principal baseava-se até recentemente na atividade madeireira, entretanto, hoje, encontra-se em período de transição para a atividade agrícola. Por possuir clima e solo adequados às culturas de curto período, permitem que a atividade agrícola tenha duas safras de grãos com grande regularidade de produção.

**Rosário Oeste:** Localiza-se a uma latitude 14°50'10" sul e a uma longitude 56°25'39" oeste, estando a uma altitude de 192 metros. Sua população estimada em 2004 era de 17 990 habitantes. Possui uma área de 8530,37 km<sup>2</sup>. Seu IDH é de 0,715 [PNUD00] e PIB de R\$ 119.000.000 [IBGE07]. Região de “subsolo rico em diamantes no início de sua colonização” [FERR97]. Embora não seja resultado de colonização via projeto no norte do estado, o município participa do desenvolvimento deste, pois sua localização geográfica às margens da BR-163 permite sua integração com os demais e a também com o resto do país.

**Acorizal:** Localiza-se a uma latitude 15°12'17" sul e a uma longitude 56°21'57" oeste, estando a uma altitude de 164 metros. Sua população estimada em 2004 era de 6.078 habitantes. Possui uma área de 844,166 km<sup>2</sup>, IDH de 0,695 [PNUD00] e PIB de R\$ 52 milhões [IBGE07]. O município caracterizado por “grande número de minifúndios espalhados ao longo de sua extensão territorial. Sua principal atividade é a agricultura de subsistência e a pecuária de corte e leiteira” [FERR97].

**Nobres:** Localiza-se a uma latitude 14°43'13" sul e a uma longitude 56°19'39" oeste, estando a uma altitude de 200 metros. Sua população estimada em 2004 era de 15 432 habitantes. Possui uma área de 7341,31 km<sup>2</sup>, IDH de 0,724 [PNUD00] e PIB de R\$ 131 milhões [IBGE07]. Possui vários pontos turísticos importantes do Estado, como a Lagoa Azul e Cachoeira do Tombador. Sua principal fonte

econômica é o cimento e o calcário, mas também possui grandes plantações de grãos. É em Nobres que se situa a única cimenteira do estado de Mato Grosso, a Votorantim Cimentos Brasil Ltda., a qual está em operação desde 1992. O município tem origem anterior aos projetos de colonização, porém teve seu desenvolvimento estimulado pelos mesmos [AMTM97]. Foi fundado em 1964.

**Lucas do Rio Verde:** Localiza-se a uma latitude 13°03'01" sul e a uma longitude 55°54'40" oeste, estando a uma altitude de 390 metros. Sua população em 2007 era de 30.741 habitantes e sua área de 3.659,859 Km<sup>2</sup>. O IDH municipal é de 0,818 [PNUD00] e o PIB de R\$ 890 milhões [IBGE07]. O povoado originou-se nos tempos da borracha, e foi posteriormente emancipado “a partir do desmembramento do município de Cuiabá” [MEND74]. Suas atividades econômicas principais são a agricultura (soja, milho, feijão e arroz) e a pecuária. É atualmente um dos principais pólos de desenvolvimento agrícola do Estado. É considerado o primeiro município a colher soja no país e maior produtor de milho safrinha do Brasil.

### 3.1.2 Cuiabá

Capital do estado de Mato Grosso, está localizada a 15°35'55.36" de latitude Sul e 56°05'47.25" de longitude Oeste. Possui área de 3.538,167 km<sup>2</sup>, população estimada de 544.737 hab. [IBGE08], densidade populacional de 148,9 hab./km<sup>2</sup>, altitude média de 165 metros, clima tropical quente sub-úmido Awh (segundo classificação de Köppen), fuso horário UTC-4, e seu território tem limites com os municípios de Rosário do Oeste (N), Chapada dos Guimarães (NE), Campo Verde (E), Santo Antônio do Leverger (S), Várzea Grande (SW) e Acorizal (NW), sendo que suas principais atividades econômicas são o comércio, indústria e agroindústria.

O município de Cuiabá está situado às margens do rio de mesmo nome. Em sua margem esquerda forma uma conurbação com o município de Várzea Grande. Segundo estimativa realizada em 2008 pelo IBGE, a população de Cuiabá é de 544.737 habitantes, enquanto que a população da conurbação ultrapassa os 780 mil habitantes.

Cuiabá foi fundada em 1719, e ficou praticamente estagnada desde o fim das jazidas de ouro até o início do século XX. Desde então, apresentou um crescimento populacional acima da média nacional, atingindo seu auge nas décadas de 1970 e 1980.

Nos últimos 15 anos o crescimento diminuiu, acompanhando a queda que ocorreu na maior parte do país. Hoje, além das funções político-administrativas, é o pólo industrial, comercial e de serviços do Estado.

A economia da Capital [PIAI99] hoje está centralizada no comércio e na indústria. No comércio, a representatividade é varejista, constituída por casas de gêneros alimentícios, vestuário, eletrodomésticos, de objetos e artigos diversos. O setor industrial é representado, basicamente, pela agroindústria, mas possui um distrito industrial que dispõe de infra-estrutura necessária para o desenvolvimento de outras áreas. Na Tabela III.1 são mostrados dados obtidos através de uma pesquisa na internet mostrando o número de empresas encontradas, implantadas no Distrito Industrial de Cuiabá, em função de sua área de atuação.

Tabela III.1 – Amostragem do número de empresas implantadas no Distrito Industrial de Cuiabá por área de atuação (Dados obtidos através do portal [axaki.net](http://axaki.net) em fev/2009).

Transportes	64
Máq. Agrícolas, Motores, Mecânica, Oficina, Lubrificantes	54
Agronegócio, Química, Farmacêutica, Tintas, Reciclagem	35
Alimentos, Distribuição, Restaurantes	33
Engenharia, Construção, Madeira, Elétricos	24
Serviços para Empresas, Contabilidade, Admin., Importação	16
Derivados de Petróleo, Distribuidoras, Postos de Combustíveis	20
Pneus, Borrachas	9
Revendas de Automóveis	7
Têxtil	5
Siderurgia, Metal-mecânica, Serralheria, Fundição	4
Medicina, Saúde	3
Outros (Equip. Com. e Ind., Publicidade, Bancos, Informática)	7

### 3.2 Justificativa para a escolha dos pontos de coleta

A seleção dos locais ou regiões nos quais as amostras foram coletadas baseou-se na hipótese de que poderiam ser encontradas maiores concentrações de metais pesados de origem antropogênica em cidades com alta atividade veicular e industrial e baixas concentrações desses metais em localidades com baixa atividade veicular e industrial.

O município de Cuiabá foi escolhido por ser um pólo industrial com forte atividade baseada no agronegócio, tráfego urbano intenso, e presença de indústrias de manutenção e conserto de máquinas pesadas, fornecendo ambientes com forte presença de elementos químicos provenientes da queima de combustíveis, desgaste de veículos e

atividades mecânicas e industriais. Já o Município de Vera foi escolhido por apresentar sua atividade econômica baseada na agricultura extensiva e extração madeireira, além de apresentar baixo fluxo de veículos automotores, em contraposição com Cuiabá – MT.

A Rodovia BR-163 foi selecionada para o estudo por ser o elo de ligação entre os dois municípios, possuir tráfego intenso de caminhões pesados que transportam insumos, mercadorias e a produção agrícola não somente da região norte de Mato Grosso, mas também do Sul do Pará, Rondônia e Acre para os demais municípios e estados brasileiros. As figuras 3.1 e 3.6 ilustram a localização e distribuição dos pontos onde as amostras foram coletadas, bem como da BR-163 como eixo de ligação entre os dois municípios.

Seguindo o raciocínio do que foi exposto nos parágrafos anteriores, para um melhor esclarecimento do leitor a respeito deste trabalho, e para facilitar o procedimento de análise e discussão de resultados, as amostras de cascas de árvores recolhidas e analisadas foram separadas como sendo provenientes de 5 situações distintas:

1. **BR-163:** com presença de tráfego de veículos automotores leves e pesados, com forte presença de agricultura extensiva (soja e milho, principalmente) em seu entorno.
2. **Av. Fernando Corrêa da Costa, em Cuiabá – MT:** com presença de tráfego urbano muito intenso, composto de veículos automotores leves e pesados. Avenida muito envolvida com comércio de veículos e serviços, mas totalmente circundada por zona residencial.
3. **Localidades de intensa atividade industrial e mecânica:** localidades urbanas no Distrito Industrial de Cuiabá, afastadas da região central da cidade, localizadas na parte sul da mesma, na saída para a cidade de Rondonópolis – MT. Nesta situação a principal característica é a atividade industrial e oficinas. Foram também coletadas amostras na zona urbana do Município de Várzea Grande, em locais próximos a serralherias, fundições e fábricas, e próximo à Av. Ulisses Pompeu de Campos, de grande movimento.
4. **Zona Urbana do Município de Vera – MT:** cidade de pequeno porte, distante aproximadamente 27 Km da BR-163, com tráfego de veículos automotores muito inferior aos apresentados na BR-163 ou Av. Fernando Corrêa em Cuiabá. Ambiente

teoricamente com menor concentração de elementos químicos provenientes da queima de combustíveis e/ou do desgaste de veículos automotores.

5. **Zona Rural do Município de Vera – MT:** atividade agrícola predominante, com possível contaminação do ambiente por defensivos e fertilizantes, mas também com pequena dispersão de elementos derivados da queima de combustível e desgaste dos veículos automotores. Ambiente teoricamente com menores índices de contaminação gerada por veículos automotores.

Como será exibido nos parágrafos a seguir, essas diferentes realidades permitiram separar e/ou determinar possíveis fontes de vários elementos químicos detectados neste estudo, principalmente no que diz respeito à origem veicular e/ou industrial da poluição.

### 3.3 Metodologia de coleta das amostras

Para a coleta foram utilizados os seguintes materiais: sacos de papel, caixa para o armazenamento de amostras, bolsa plástica para transportar acessórios, raspador de tinta, funil de boca larga adaptado, grampeador e fita métrica.



Figuras 3.2: (a) Raspador de tinta e (b) funil adaptado.

De cada árvore selecionada para a coleta de amostra foram anotados os seguintes dados: localidade, coordenadas geográficas, variedade da árvore, diâmetro, observações sobre os arredores da árvore e outras informações que foram julgadas relevantes para cada ponto em particular. As cascas das árvores foram arrancadas utilizando-se o raspador de tinta e o funil, no qual estava preso um saco de papel por meio de fita adesiva, conforme ilustrado na figura 3.3.



Figura 3.3: Foto exemplificando a coleta de cascas de árvore (Amostra 27).

Mais fotos dos pontos coletados estão disponíveis no apêndice I desta dissertação. Após a coleta de quantidade suficiente de casca de árvore, figura 3.4, cada saco de papel foi fechado com dobradura dupla de sua boca, que foi então grampeada. Cada amostra foi identificada, anotando-se inclusive a hora e dia da coleta, e então guardada na caixa de armazenamento.



Figura 3.4: Exemplo de cascas de árvores coletadas.

### 3.4 Pontos de coleta

A coleta das amostras ocorreu nos municípios de Cuiabá (ao longo da Av. Fernando Corrêa da Costa e no Distrito Industrial) e Várzea Grande, ao longo da Rodovia BR-163 (municípios de Nobres, Acorizal, Rosário Oeste, Lucas do Rio Verde, Nova Mutum, Sorriso e Vera) entre Cuiabá e trevo de acesso a Vera – MT, e na zona urbana e rural do Município de Vera – MT, e foi realizada durante os meses de março, abril e maio de 2007. Abaixo, um mapa mostrando parte do Estado de Mato Grosso, na qual se pode identificar Cuiabá, Vera, e BR-163.

Foram coletadas um total de 54 amostras, cujas coordenadas geográficas, localidade e variedade de árvore encontram-se listados na tabela III.2. Além dessas informações foram também observadas as condições do entorno de cada árvores utilizada neste estudo, conforme pode ser visualizado na tabela III.3. Fotos de várias das árvores e pontos de coleta escolhidos estão disponíveis no apêndice I.

A figura 3.5 mostra parte de um mapa rodoviário de Mato Grosso [DNIT02] no qual estão ilustrados os pontos nos quais as amostras foram coletadas. Neste mapa (VG) significa Várzea Grande - MT, (FC) corresponde à Av. Fernando Corrêa da Costa em Cuiabá – MT, (DI) indica as amostras coletadas no Distrito Industrial de Cuiabá, e (V) significa zona urbana de Vera – MT.

Na figura 3.6 temos uma imagem de satélite com a localização de alguns dos pontos de coleta de amostras nas proximidades da Av. Fernando Corrêa da Costa em Cuiabá – MT. Na figura 3.7, as mesmas informações para algumas das amostras coletadas no Distrito Industrial de Cuiabá, e na figura 3.8 uma imagem de satélite com a localização de alguns dos pontos de coleta de amostras nas proximidades da Av. Ulisses Pompeu de Campos em Várzea Grande – MT.

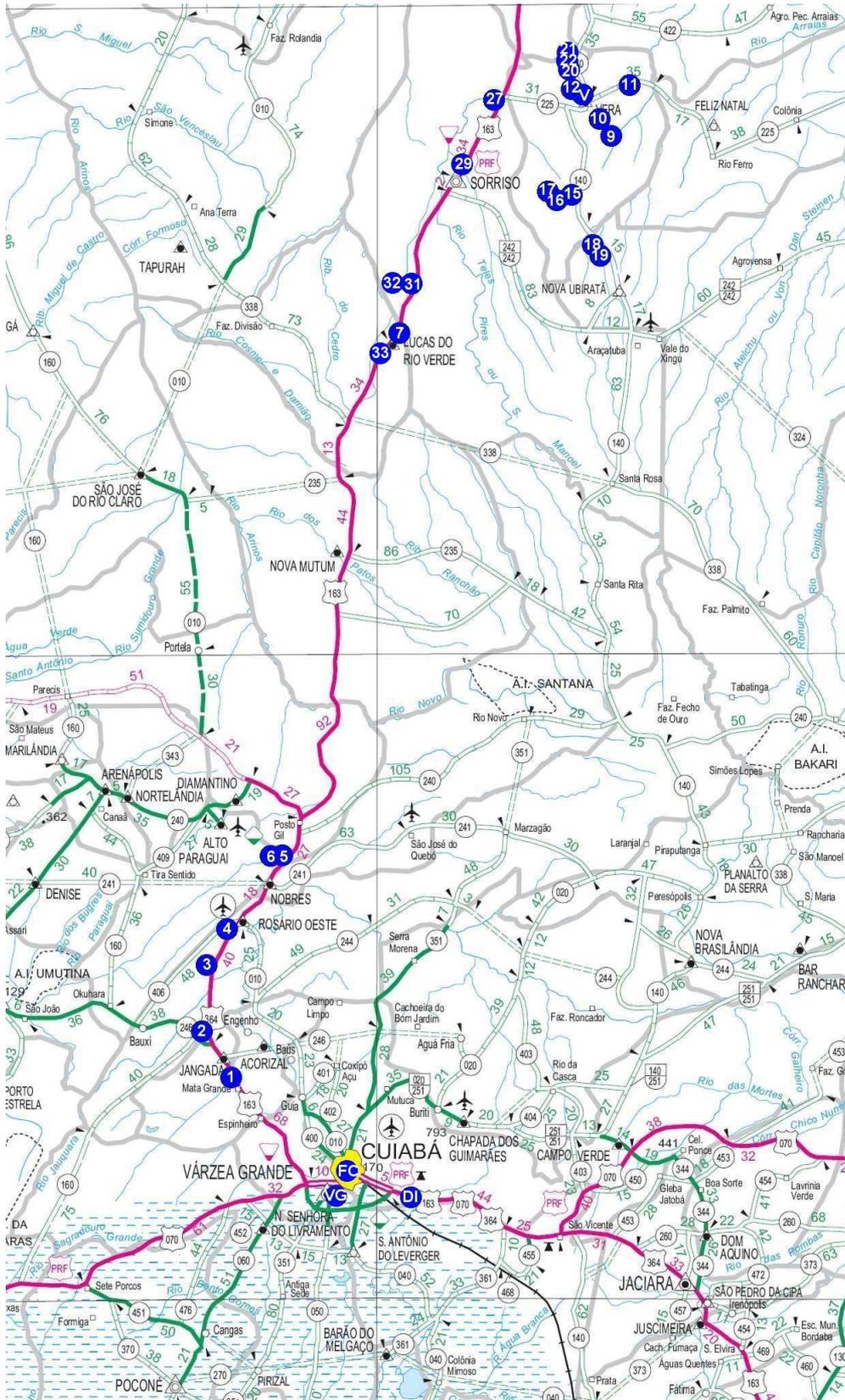


Figura 3-5: Parte do mapa rodoviário [DNIT02] da região na qual as amostras foram coletadas. (FC) Av. Fernando Corrêa, (VG) Várzea Grande, (DI) Distrito Industrial de Cuiabá, (V) Zona Urbana de Vera.

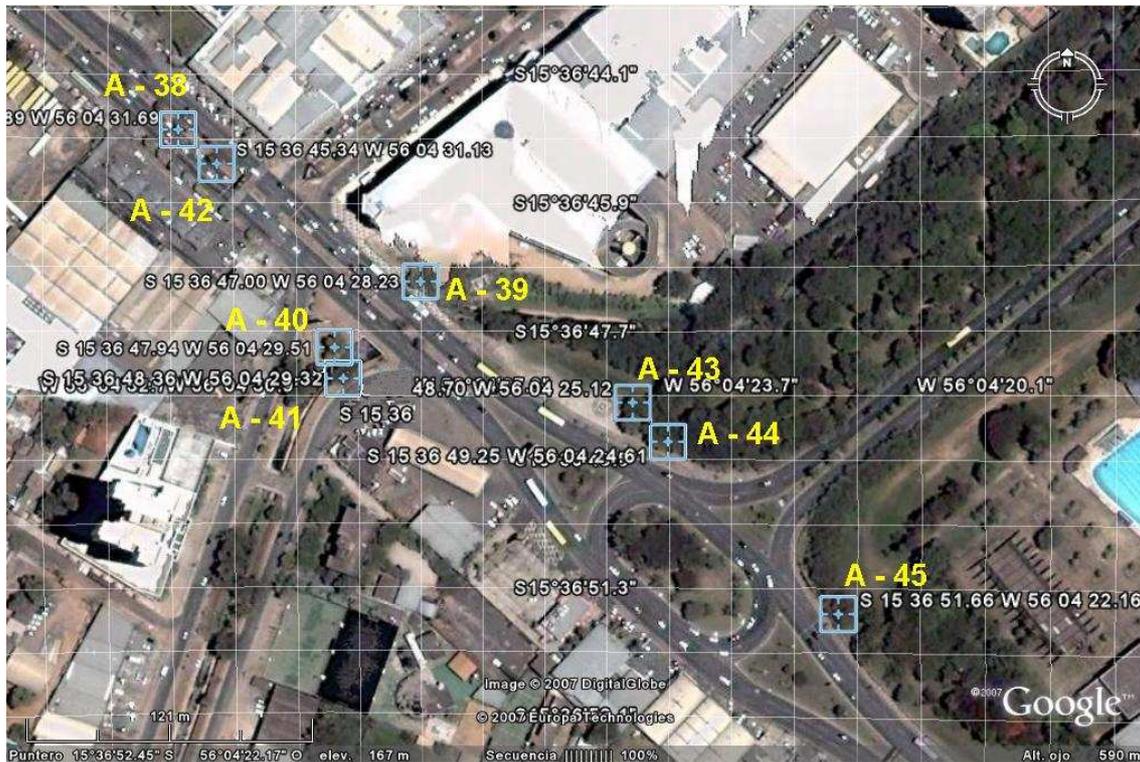


Figura 3-6: Imagem de satélite com a localização de alguns dos pontos de coleta de amostras nas proximidades da Av. Fernando Corrêa da Costa em Cuiabá – MT.



Figura 3-7: Imagem de satélite com a localização de alguns dos pontos de coleta de amostras nas proximidades do Distrito Industrial de Cuiabá – MT.



Figura 3-8: Imagem de satélite com a localização de alguns dos pontos de coleta de amostras nas proximidades da Av. Ulisses Pompeu de Campos em Várzea Grande – MT.

Tabela III.2 – Nome da amostra, coordenada geográfica, localidade e variedade das árvores utilizadas neste trabalho.

Amostra nº	S	O	Localidade	Variedade
1	15°14'12.6"	56°29'31.0"	Jangada	Mangueira
2	15°09'12.2"	56°31'24.1"	Jangada	Esp. Nativa
3	15°02'08.7"	56°30'54.2"	Rosário	Esp. Nativa
4	14°50'16.8"	56°26'15.9"	Rosário	Mangueira
5	14°38'25.8"	56°16'41.9"	Nobres	Esp. Exótica
6	14°38'26.1"	56°16'41.2"	Nobres	Esp. Exótica
7	13°03'09.7"	55°54'25.3"	Lucas de Rio Verde	Esp. Exótica
8	12°16'58.8"	55°17'58.3"	Vera (u/r)	Oiti
9	12°25'01.8"	55°15'10.3"	Vera (rural)	
10	12°22'28.1"	55°15'38.2"	Vera (rural)	
11	12°14'20.7"	55°07'12.3"	Vera (rural)	Mangueira
12	12°16'40.7"	55°18'03.1"	Vera (urbano)	Figueira
13	12°16'49.8"	55°18'04.5"	Vera (urbano)	Mangueira
14	12°16'49.7"	55°17'57.5"	Vera (urbano)	Sibipiruna
15	12°31'11.3"	55°19'55.0"	Vera (rural)	Mangueira
16	12°32'44.6"	55°23'06.5"	Vera (rural)	Esp. Exótica
17	12°32'38.9"	55°23'47.4"	Vera (rural)	Mangueira
18	12°39'16.7"	55°16'50.7"	Vera (rural)	Esp. Exótica
19	12°39'59.7"	55°16'33.9"	Vera (rural)	Esp. Exótica
20	12°15'53.0"	55°18'18.7"	Vera (rural)	Siringueira
21	12°11'04.7"	55°20'14.8"	Vera (rural)	Siringueira
22	12°15'21.5"	55°18'34.4"	Vera (rural)	Mangueira
23	12°17'01.1"	55°18'14.6"	Vera (rural)	Mangueira
24	12°17'02.9"	55°18'08.0"	Vera (urbano)	Sibipiruna
25	12°17'10.8"	55°17'50.7"	Vera (urbano)	
26	12°17'25.2"	55°17'45.0"	Vera (urbano)	Sibipiruna
27	12°17'10.3"	55°33'46.5"	Vera (BR163)	Mangueira
28	12°30'22.6"	55°41'32.0"	Sorriso	Esp. Exótica
29	12°33'02.0"	55°42'45.6"	Sorriso	Sibipiruna
30	12°33'04.0"	55°42'45.0"	Sorriso	Mangueira
31	12°51'24.0"	55°49'53.5"	Sorriso	Mangueira
32	12°51'32.5"	55°50'32.5"	Sorriso	Sibipiruna
33	13°04'47.6"	55°56'08.5"	Lucas de Rio Verde	Sibipiruna
34	15°38'31.0"	56°07'45.0"	Várzea Grande	
35	15°38'29.0"	56°07'43.1"	Várzea Grande	Mangueira
36	15°38'25.0"	56°07'51.0"	Várzea Grande	Mangueira
37	15°38'25.2"	56°07'52.0"	Várzea Grande	Mangueira
38	15°36'44.9"	56°04'31.7"	Av. Fernando Correa	Ipê Roxo
39	15°36'47.0"	56°04'28.2"	Av. Fernando Correa	
40	15°36'47.9"	56°04'29.5"	Av. Fernando Correa	
41	15°36'48.4"	56°04'29.3"	Av. Fernando Correa	
42	15°36'45.3"	56°04'31.1"	Av. Fernando Correa	Ipê Roxo
43	15°36'48.7"	56°04'25.1"	Av. Fernando Correa	
44	15°36'49.3"	56°04'24.6"	Av. Fernando Correa	
45	15°36'51.6"	56°04'22.2"	Av. Fernando Correa	
46	15°37'46.8"	56°03'42.3"	Coxipó	Canafistula
47	15°40'06.4"	55°57'09.4"	Distrito Industrial	Camburu
48	15°39'56.5"	55°58'39.3"	Distrito Industrial	Mangueira
49	15°40'00.5"	55°59'05.8"	Distrito Industrial	Sibipiruna
50	15°39'31.3"	55°59'14.9"	Distrito Industrial	
51			Distrito Industrial	
52			Distrito Industrial	Mangueira
53			Distrito Industrial	
54			Distrito Industrial	Embaúva

Tabela III.3 – Nome da amostra e descrição do entorno de cada árvore utilizada para a coleta de amostras no trabalho.

Amostra nº	Localidade	Observações
1	Jangada - BR163	Árvore junto a posto de gasolina, com muito fluxo de veículos e caminhões
2	Jangada - BR163	Ao lado da rodovia, espécie junto ao cerrado, muito fluxo de veículos
3	Rosário - BR163	Árvore junto ao cerrado, entrada de um estabelecimento rural
4	Rosário - BR163	Junto à rodovia, entrada de uma residência
5	Nobres - BR163	Árvore isolada junto à rodovia e fábrica de cimentos ITAÚ
6	Nobres - BR163	Árvore junto à entrada da Cimentos ITAÚ, junto a outras árvores da propr.
7	Lucas R. Verde-BR163	Mata ciliar junto ao Rio Verde, Trapiche
8	Vera (rural)	Junto à Empaer
9	Vera (rural)	Junto ao assentamento Califórnia
10	Vera (rural)	
11	Vera (rural)	Árvore da mata, próxima ao rio tartaruga
12	Vera (urbano)	Arredores da Cidade de Vera
13	Vera (urbano)	Arredores da Cidade de Vera, Bairro Sol Nascente
14	Vera (urbano)	Junto a posto de combustível e prefeitura
15	Vera (rural)	Propriedade rural, fazenda de arroz e soja
16	Vera (rural)	Meio da mata ciliar, árvore junto ao rio tartaruga
17	Vera (rural)	Propriedade rural com equipamentos
18	Vera (rural)	Junto à estrada vicinal, área desmatada, muita dispersão de poeira
19	Vera (rural)	Próximo à ponte sobre o rio tartaruga, setor de nascente.
20	Vera (rural)	Seringal abandonado ao lado da estrada vicinal p/ Santa Carmem
21	Vera (rural)	Sem casas, somente plantação, idem comentário anterior
22	Vera (rural)	Propriedade nos arredores da cidade de Vera
23	Vera (rural)	Ao lado de uma empresa de cimento e propriedade nos arredores de Vera
24	Vera (urbano)	Zona urbana
25	Vera (urbano)	Árvore da praça central da Cidade de Vera
26	Vera (urbano)	Em frente ao hotel Cancionero. Av. Principal de Vera.
27	Vera - BR163	Trevo de Vera, ao lado de posto de combustíveis
28	Sorriso - BR163	Ao lado da rodovia, árvore isolada. Agrifor Aviação Agrícola.
29	Sorriso - BR163	Árvore isolada, entrada p/ Sorriso. Vale Aviação Agrícola
30	Sorriso - BR163	Idem ponto anterior
31	Sorriso - BR163	Lanchonete Comida Caseira, em frente à rodovia.
32	Sorriso - BR163	Árvore junto ao trevo de acesso à Lucas do Rio Verde
33	Lucas R. Verde-BR163	Ao lado de uma oficina mecânica, trevo de acesso à cidade, árvore isolada
34	Várzea Grande	Próx. torneria e mecânica de máq. Pesadas, Av. Ulisses P. de Campos
35	Várzea Grande	Curva da Morte, próx. antiga empr. cromados, Av. Ulisses P. de Campos
36	Várzea Grande	Ferros Hidráulicos Hina, Próx. Av. Ulisses P. de Campos
37	Várzea Grande	Tornearia JOERI, Árvore no pátio da oficina, Próx. Av. Uliss. P. de Campos
38	Av. Fernando Correa	Em frente à parada de ônibus do Shop. Três Américas
39	Av. Fernando Correa	Ao lado do Shop. 3 Américas, do rio e de deságue
40	Av. Fernando Correa	Ao lado do Shop. 3 Américas, do rio e de deságue
41	Av. Fernando Correa	Ao lado do Shop. 3 Américas, do rio e de deságue
42	Av. Fernando Correa	Em frente à parada de ônibus do Shop. Três Américas
43	Av. Fernando Correa	Próx. saída da UFMT
44	Av. Fernando Correa	Próx. Saída da UFMT
45	Av. Fernando Correa	Esq. Museu Rondon / UFMT
46	Coxipó	Horto florestal de Cuiabá
47	Distrito Industrial	Próx. Encond
48	Distrito Industrial	Próx. Cotton King
49	Distrito Industrial	Próx. Hélio Petrônio
50	Distrito Industrial	
51	Distrito Industrial	Próx. Buzetti Pneus e ponto de queima de pneus
52	Distrito Industrial	Próx. Mangueiras Plastibrás
53	Distrito Industrial	Próx. Mangueiras Plastibrás
54	Distrito Industrial	Atrás da Buzetti Pneus, ponto de queima de pneus

### 3.5 Metodologia de preparação das amostras

Para a preparação das amostras foi utilizado o seguinte material: papel altamente absorvente, álcool, bases de alumínio, xícaras de plástico, sacos plásticos, vidro de relógio, colher de metal para mover a amostra durante a secagem, pincel e grampo para papel, moinho de panela com cilindros de carbeto de tungstênio (Marca AMEF), prensa (Marca Teclago) e secador de amostras (lâmpada incandescente).



Figuras 3.9: Material de limpeza e vidro de relógio.



Figuras 3.10: Vista externa e interna do moinho.



Figuras 3.11: Prensa hidráulica e secador de amostras em funcionamento.

As cascas obtidas foram depositadas sobre um vidro de relógio e colocadas no secador durante 15 minutos. Figuras 3.11 e 3.12.



Figura 3.12: Cascas de árvore no vidro de relógio.

Depois da secagem das cascas, parte delas foi colocada no interior da panela do moinho, previamente limpa, de tal maneira a “sujar” os cilindros com a amostra que seria pulverizada, evitando maiores contaminações. O moinho funcionou por 1 minuto, e os resíduos soltos foram retirados delicadamente com um pincel, sempre deixando que o pó permanecesse em todas as partes internas do moinho. Como concentrações de tungstênio foram detectadas somente em 8 (oito) amostras, 4 (quatro) coletadas na Av. Fernando Corrêa, 3 (três) em Várzea Grande, e 1 (uma) no Distrito Industrial de Cuiabá, todos locais onde seria de se esperar a contaminação por metais pesados. Fica claro que a contaminação das amostras pela panela de carbetto de tungstênio não foi significativa, visto que se fosse o caso teriam aparecido traços deste elemento também nas amostras obtidas na BR-163 ou no Município de Vera, que passaram pelos mesmos processos de preparação.



Figura 3.13: Foto dos cilindros e panela (de carbetto de tungstênio) do moinho utilizado.

Após este procedimento foi colocado uma maior quantidade de cascas de árvore na panela do moinho, que trabalhou novamente durante 1 minuto. Depois de

pulverizado, os resíduos das cascas que estavam soltos na panela foram extraídos delicadamente com o auxílio de um pincel, e guardados em sacos identificados de polietileno, que tiveram sua boca dobrada e foram fechados com fita adesiva.

Após a moagem de cada amostra as partes internas do moinho (panela e cilindros) foram lavadas com água e sabão, secadas com papel altamente absorvente, lavadas novamente com álcool isopropílico e colocadas no secador para uma eliminação mais rápida e eficiente de resíduos de água e álcool.

O pó das cascas de árvore foram então acomodados em botões de alumínio previamente limpos, com álcool em equipamento de ultrassom, e secos. Figura 3.14.



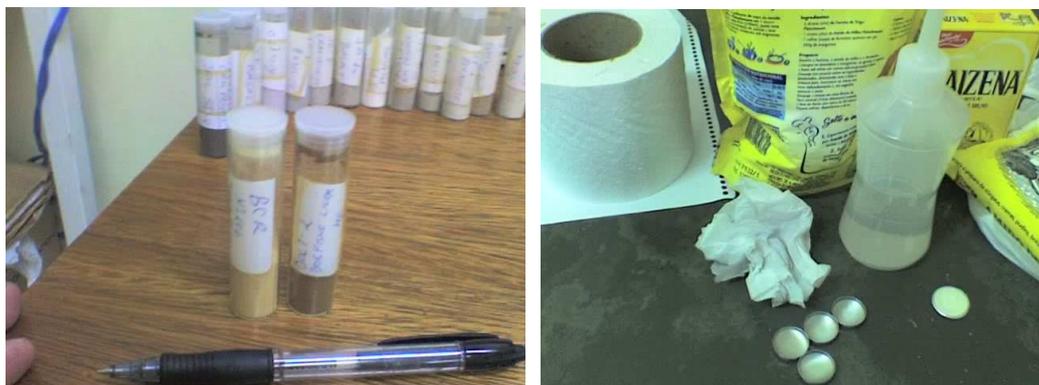
Figura 3.14: Botões de alumínio utilizados para a confecção das amostras analisadas.

Com o auxílio de uma colher de plástico, cada botão de alumínio teve sua cavidade completamente preenchida com o pó de cascas de árvore (sem a adição de ligantes), sendo então prensado durante 1 minuto com força equivalente ao peso de uma massa de 7,5 ton. Após a prensagem as amostras foram guardadas em sacos plásticos (polietileno) e identificadas individualmente. A prensa utilizada também teve seus cilindros lavados vigorosamente, com álcool isopropílico, e depois secos com papel absorvente antes da primeira prensagem e entre as demais.



Figura 3.15: Prensa utilizada sendo limpa.

### 3.6 Metodologia para a montagem dos padrões



Figuras 3.16: Padrões e material utilizado.

Para a montagem dos padrões foi necessário a utilização de folhas de papel branco limpo, papel altamente absorvente, álcool, botões de alumínio, xícaras de plástico, recipientes plásticos para armazenar as sobras de cada amostra e amido de milho comercial (Marca Fleischmann) usado como ligante, balança analítica digital, almofariz e prensa.



Figura 3.17: Balança analítica

Os botões de alumínio foram lavados com álcool isopropílico em equipamento de ultrassom. Os cilindros da prensa também foram lavados com álcool isopropílico e depois secados com papel altamente absorvente.

A massa utilizada de amido e amostra padrão para a mistura foram medidas em balança analítica e depois misturadas e homogeneizadas utilizando-se almofariz de ágata durante 15 minutos. O almofariz foi previamente limpo com álcool isopropílico e aquecido para a eliminação dos resíduos de álcool. A razão entre a massa do padrão e a massa total (amido + padrão) foi utilizada para a correção do conteúdo de cada

elemento químico presente nos padrões utilizados nas quantificações por curva de calibração.



Figura 3.18: Amostra homogeneizada em almofariz e pistilo.

Com a balança analítica mediu-se a massa do botão de alumínio (mb), fez-se a tara, e mediu-se a massa da mistura padrão mais ligante colocada na cavidade do botão. O botão de alumínio preenchido foi depois prensado aplicando-se 7,5 ton durante 1 min.

### **3.7 Metodologia para a aquisição e análise dos espectros**

Para a aquisição dos dados de EDX foi utilizado um espectrômetro Shimadzu EDX-700HS, equipado com tubo de Rh e detector de Si(Li), pertencente ao Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA/UFMT). A figura 3.19 mostra uma foto do equipamento.



Figura 3.19: Foto do equipamento EDX utilizado neste trabalho.

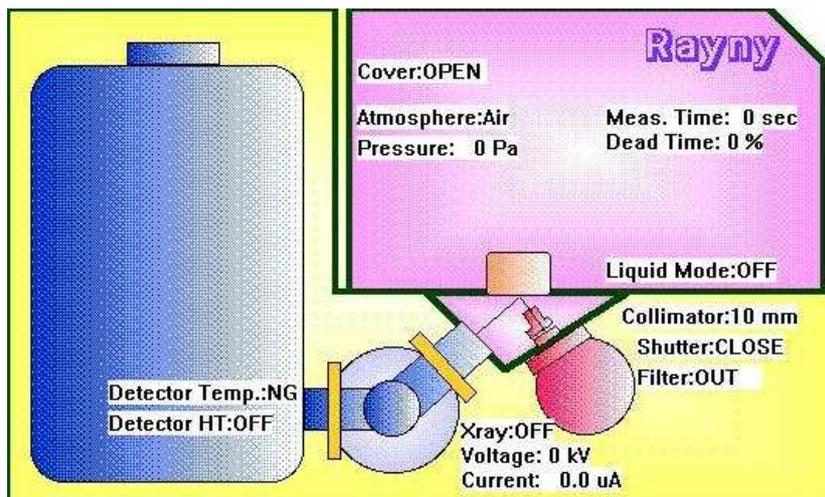


Figura 3.20: Esquema do espectrômetro EDX utilizado neste trabalho.

A figura 3.20 apresenta um esquema do equipamento de EDX utilizado. Nele, o tubo de raios X e o detector estão posicionados na parte inferior do equipamento. A amostra é irradiada através de uma janela, e a radiação espalhada é coletada por um detector de Si(Li) resfriado por nitrogênio líquido, cujo reservatório se encontra na parte posterior.

O equipamento é controlado através de uma estação, por meio de um software proprietário elaborado pela Shimadzu, código DXP-700E V1.00 Rel.014 (1998-2004), que também é utilizado para a análise quantitativa por curva de calibração e/ou quantitativa por parâmetros fundamentais dos espectros adquiridos.

Os dados foram analisados utilizando-se o método de parâmetros fundamentais com padrões internos do equipamento (amostras diversas, de concentrações conhecidas medidas com equipamento similar, cujos dados estão gravados na memória do computador).

As amostras foram medidas em vácuo (bomba mecânica) utilizando-se colimador de 10 mm de diâmetro. As concentrações dos elementos químicos foi determinada supondo-se que os mesmos estavam presentes na amostra na forma metálica (não oxidado). Definiu-se a utilização de dois canais analíticos, ambos disponibilizados pelo software da Shimadzu, um para a aquisição do espectro de elementos de menor número atômico (Na-Sc), com tensão de 15 KV, e outro para a aquisição do espectro de elementos de maior número atômico (Ti-U), com tensão de 50 KV. O tempo de aquisição foi de 200 segundos por canal analítico.

Os picos presentes nos espectros adquiridos com cada canal analítico foram então identificados inicialmente pelo software utilizado, e depois tiveram sua identificação verificada e corrigida, se necessário, pelo operador. Picos de pequena intensidade não identificados inicialmente pelo software foram também incluídos na análise.

Padrões para os elementos Zn, Ni e Mn foram medidos utilizando-se o mesmo método e condições de medida. As intensidades integradas (cps/ $\mu$ A) dos picos dos elementos Zn, Ni e Mn obtidas para os padrões e amostras foram guardadas. Curvas de calibração foram montadas com o auxílio do programa Origin®.

Como o equipamento de EDX utilizado detecta elementos do Na ao U, apenas, foi necessário informar ao programa de análise que a amostra consistia em sua maior quantidade de matéria orgânica (cascas de árvore). Se adicionou então celulose ( $C_6H_{12}O_6$ ) na composição química da amostra utilizada no método FP, fazendo-se variar sua concentração manualmente (em geral >95%) de tal maneira que a concentração de zinco obtida pelo método FP coincidissem com a determinada pela curva de calibração. O zinco foi o elemento químico escolhido por estar presente em praticamente todas as amostras.

Este procedimento foi importante para garantir que as quantificações realizadas para os demais elementos, que não dispunham de padrões para a elaboração de uma curva de calibração, fossem confiáveis através do método FP para as amostras analisadas neste trabalho, de tal maneira que essas concentrações se mantivessem dentro de uma precisão estatística aceitável, o que não seria possível de outra maneira, sem a utilização de padrões. A comparação das concentrações obtidas pelos métodos de curva de calibração e FP para os elementos Ni e Mn comprovam esse fato (tabelas IV.1 e VI.2).

## 4 Resultados e Discussão

Nas tabelas de IV.1 a IV.4 estão expostas as concentrações (em ppm) de todos os elementos químicos detectados nas amostras coletadas. Nestas tabelas um código de cores foi utilizado com o intuito de auxiliar o leitor em sua interpretação, de tal maneira que as cores vermelho, laranja, amarelo e branco indicam, respectivamente, os locais com maiores e menores concentrações de cada elemento analisado. Essa informação deve ser utilizada, todavia, apenas de forma qualitativa, e foi elaborada levando-se em conta somente as amostras analisadas neste trabalho.

Todavia, devemos ter em mente que nem todos os elementos químicos podem ser tidos como contaminantes visto que vários elementos podem ser provenientes do próprio meio onde a amostra foi recolhida.

Particularmente, este trabalho possibilitou a quantificação de um total de 22 (vinte e dois) elementos químicos encontrados em cascas de árvores coletadas nas proximidades da Av. Fernando Corrêa da Costa em Cuiabá – MT, de oficinas e mecânicas em Várzea Grande, de indústrias e transportadoras no Distrito Industrial de Cuiabá – MT, da rodovia BR-163 entre os municípios de Cuiabá e Vera – MT, e na zona urbana e rural do município de Vera – MT.

Como cada uma dessas situações apresenta um número, em geral, pequeno de possíveis fontes de contaminação, na maioria dos casos foi possível determinar a natureza das fontes (como veicular ou proveniente do agronegócio), efetivas ou prováveis.

TABELA IV.1 – Concentrações dos elementos químicos Mg, Al, Si, P, S e K, em ppm.

EP-162	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca
A-01	385	1972	9540	263	470	1114	9629
A-02	591	893	2617	464	405	575	25845
A-03	119	492	2219	363	661	1086	9690
A-04	261	1444	6024	255	492	708	10825
A-05	1197	844	2621	1015	545	1435	29072
A-06	19	1006	1050	43	116	75	3746
A-07	92	3398	31341	333	592	723	3823
A-27	153	9488	16828	389	747	858	8276
A-28	45	1224	1456	80	245	195	1247
A-29	49	1607	2278		448	467	22518
A-30	130	13587	14116	643	788	1358	4456
A-31	123	16469	19948	266	387	670	6467
A-32	66	1860	1949		347	445	21986
A-33	104	4436	4345	386	471	519	24569
<b>VERA - RURAL</b>							
A-08		9681	10158	136	668	346	4928
A-09	19	1006	10050	43	116	75	3746
A-10	60	779	803	157	277	301	4007
A-16	232	10313	7795	300	1097	4707	3777
A-17	237	1172	1846	371	758	1372	10270
A-18	35	2233	2600		368	239	4143
A-19	92	2505	2613	391	449	713	13823
A-20	345	7118	5937	370	350	358	12143
A-21		6912	6653	301	419	685	3266
A-22		17978	15061	92	187	445	1050
A-23	168	9106	11135	308	464	596	8326
<b>VERA - URBANO</b>							
A-12	43	2624	4964	129	163	459	1420
A-13	94	5333	6344	249	373	305	9519
A-14		9798	9521	263	323	381	10037
A-24	90	1571	1960	199	300	333	7664
A-25	82	3936	7775	216	395	523	3068
A-26	7	390	440	34	36	31	1631
<b>FERN. CORREA</b>							
A-38	164	937	4462		891	1279	35074
A-39	554	3546	26955	768	1882	3073	19706
A-40	801	1836	9942	1206	1207	2181	23899
A-41	171	1024	4974	613	1294	2994	19339
A-42	890	1134	5160	955	1072	2877	36568
A-43	1441	1167	6114	736	2090	2959	20235
A-44	1165	858	5491	1134	1574	2007	48124
A-45	430	2334	12327	930	1777	3774	32815
A-46	592		642	526	1300	3920	35590
<b>V. GRANDE</b>							
A-34	164	6076	22857	360	946	3768	7022
A-35	172	2408	9923	668	983	1879	20083
A-36	97	2967	11017	531	1450	1834	7801
A-37	377	3750	21474	723	1583	2291	17849
<b>DIST. IND.</b>							
A-47	224	542	1896	392	562	647	17844
A-48	251	3256	21967	675	1250	1768	13657
A-49	349	312	1194	147	410	1730	5565
A-50	456	1339	8296	869	966	1249	41889
A-51	541	817	3967	489	412	512	30955
A-52	185	3909	21569	601	1249	1464	10833
A-53	1141	7527	54497	1263	2024	1536	10481
A-54	1600	2476	24384	985	1063	3726	30576

TABELA IV.2 – Concentrações dos elementos Ti, Cr, Mn (por curva de calibração), Mn, Fe e Ni (por curva de calibração) e Ni, em ppm.

BR-163	Ti	Cr	Mn(CC)	Mn	Fe	Ni(CC)	Ni
A-01	161		121	97	6100		
A-02	119		37	42	2158		
A-03	67		127	139	1612		
A-04	171	3	281	228	4310		
A-05	69		16	18	1393		
A-06	57		25	14	857		
A-07	279		149	156	3005		
A-27	913	41	100	109	20730		
A-28	101	4	17	6	1778		
A-29	111	7	14	10	2214		
A-30	1237	46	55	65	20052		
A-31	1122	18	91	86	13210		
A-32	131	3	11	9	2626		
A-33	247		17	21	2823		
<b>VERA - RURAL</b>							
A-08	752	40	92	65	15164		
A-09	57		66	14	857		
A-10	29		30	31	530		
A-16	971		131	255	2057		
A-17	136		179	213	471		
A-18		6	23	24	4112		
A-19	209		406	589	4475		
A-20	505	10	73	56	5335		
A-21	627	21	64	53	9716		
A-22	1023	14	59	33	6044		
A-23	805	38	106	121	17794		
<b>VERA - URBANO</b>							
A-12	202	13	97	27	3984		
A-13	445	17	83	76	8270		
A-14	592	16	51	34	8980		
A-24	130	4	47	21	2712		
A-25	315	9	53	25	4617		
A-26	22	1	45	2	403		
<b>FERN. CORREA</b>							
A-38	161		15	28	3035	8	6
A-39	438		145	243	7942	8	7
A-40	198		26	45	5814		
A-41	162		20	34	2828		
A-42	144		20	37	3269		
A-43	204		123	223	2583	7	6
A-44	104		241	431	2121		
A-45	390		72	135	6934		
A-46	68		106	260	254	8	8
<b>V. GRANDE</b>							
A-34	395		34	48	6172		
A-35	402	61	262	415	10830	11	8
A-36	449	320	346	520	37209	25	18
A-37	566	53	151	244	14311	19	15
<b>DIST. IND.</b>							
A-47	19		216	220	804		
A-48	380		190	265	12363	3	2
A-49	19		56	22	343		
A-50	131		70	105	4956		
A-51	51		170	138	1447		
A-52	415	20	303	434	13518		
A-53	317		237	339	11048		
A-54	1044		47	74	6278		
	Ti	Cr	Mn(CC)	Mn	Fe	Ni(CC)	Ni

TABELA IV.3 – Concentrações dos elementos Cu, Zn (por curva de calibração), Zn, Br, Rb, Sr e Y, em ppm.

BB-163	Cu	Zn(CC)	Zn	Br	Rb	Sr	Y
A-01	9	24	24			22	
A-02	13	32	32			45	
A-03	28	13	13			11	
A-04	10	25	25			16	
A-05	13	29	29			49	
A-06	3	5	5			16	
A-07	19	22	22			7	
A-27	16	63	63			69	
A-28	5	7	7			2	
A-29	8	9	9			24	
A-30	22	27	27			31	
A-31	14	21	21			20	
A-32	12	--	6			61	
A-33	19	10	10			52	
<b>VERA - RURAL</b>							
A-08	11	--	5		7	16	
A-09	3	--				16	
A-10	18	--	9				
A-16	65	--	13	40	10	25	
A-17	27	10	10			18	
A-18	22	--				5	
A-19	22	15	15			45	
A-20	12	17	17			31	
A-21	15	11	11			6	
A-22	5	--	4			3	2
A-23	14	71	71			33	
<b>VERA - URBANO</b>							
A-12	3	2	2			5	
A-13	12	15	15			28	
A-14	9	--				21	
A-24	5	4	4			4	
A-25	6	8	8			17	
A-26	1	1	1			2	
<b>FERN. CORREA</b>							
A-38	50	69	69			91	
A-39	43	202	202			79	
A-40	98	135	135			59	
A-41	26	42	42			43	
A-42	56	116	116			121	
A-43	59	64	64			44	
A-44	51	69	69			171	
A-45	44	154	154			118	
A-46	36	55	55			94	
<b>V. GRANDE</b>							
A-34	22	56	56		13	25	
A-35	54	153	153			61	
A-36	64	71	71		13	24	
A-37	75	211	211			105	
<b>DIST. IND.</b>							
A-47	13	9	9			27	
A-48	29	82	82			39	
A-49	8	4	4			14	
A-50	21	33	33			149	
A-51	12	10	10			101	
A-52	20	69	69			28	
A-53		43	43			86	
A-54	22	113	113			164	
	Cu	Zn(CC)	Zn	Br	Rb	Sr	Y

TABELA IV.4 – Concentrações dos elementos Zr, Nb, W e Pb (em ppm), além da quantidade de celulose utilizada para cada amostra (em %).

BR-163	Zr	Nb	W	Pb	Celulose
A-01	16				97.02
A-02					96.62
A-03					98.35
A-04	14			13	97.52
A-05					96.17
A-06					97.97
A-07	10				95.62
A-27	42				94.13
A-28	5				99.36
A-29					97.03
A-30	57				94.34
A-31	71			8	94.11
A-32					97.05
A-33					96.20
<b>VERA - RURAL</b>					
A-08	25				95.80
A-09					99.30
A-10					99.30
A-16	44				96.83
A-17					98.31
A-18	5				98.59
A-19				59	97.40
A-20	15				96.74
A-21	15				97.13
A-22	53	2			95.80
A-23	40				95.12
<b>VERA - URBANO</b>					
A-12	5				98.60
A-13	13				96.90
A-14	23				96.00
A-24	3				98.50
A-25	9				97.90
A-26	1				99.70
<b>FERN. CORREA</b>					
A-38			142		95.37
A-39	40		181		93.43
A-40					95.26
A-41					96.62
A-42					94.76
A-43					96.21
A-44					93.67
A-45			90		93.78
A-46			112		95.65
<b>V. GRANDE</b>					
A-34	24		218		95.19
A-35			142	24	95.17
A-36	39				93.57
A-37			224	241	93.58
<b>DIST. IND.</b>					
A-47					97.68
A-48	27		91		94.39
A-49					97.37
A-50					93.95
A-51					96.06
A-52	35				94.57
A-53					90.97
A-54					92.24
Zr	Nb	W	Pb	Celulose	

Nas páginas a seguir, e para uma maior clareza na exposição e interpretação dos resultados, será analisada a distribuição de cada elemento químico separadamente.

## 4.1 Cálcio (Ca)

Todas as amostras analisadas neste trabalho apresentaram alguma concentração de cálcio. As mais altas concentrações de Ca foram determinadas nas amostras coletadas pela Av. Fernando Corrêa da Costa (entre 19000 e 48000 ppm) bem como em alguns pontos do Distrito Industrial de Cuiabá (de 5500 a 42000 ppm), conforme ilustrado na figura 4.1. É provável que a alta concentração de cálcio em alguns desses pontos seja devida à pintura(s) prévia(s) dos troncos das árvores com cal, em geral realizada pela prefeitura esporadicamente visando o embelezamento das vias públicas e proteção das árvores contra algumas pragas.

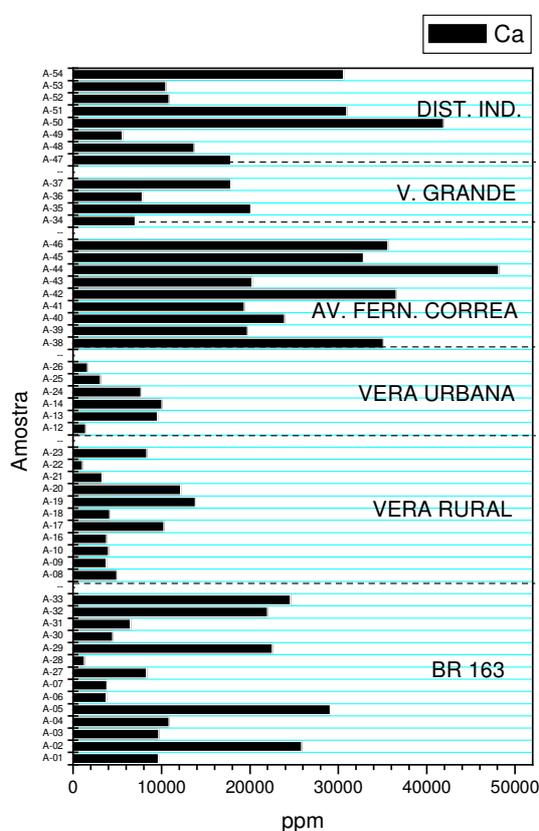


Figura 4.1: Concentrações de Ca nas amostras coletadas (ppm).

As amostras obtidas nas zonas urbana (1400 a 10000 ppm) e rural (1050 a 14000 ppm) de Vera – MT foram as que apresentaram menores concentrações deste elemento, apesar de claramente mensuráveis. Como o calcário é muito utilizado na correção de solos da região, com finalidades agrícolas, era esperada a detecção de Ca no interior do Município de Vera – MT.

Outra questão é que o padrão de concentrações encontrado para o elemento Ca, que apresentou as maiores concentrações na Av. Fernando Corrêa, e depois, na seqüência, no Distrito Industrial e BR-163, enquanto que as menores concentrações foram obtidas nas zonas urbana e rural de Vera – MT, está de acordo com a possibilidade de fonte veicular para parte de sua contaminação.

Algumas amostras, todavia, possuem explicação própria para a concentração de cálcio. A amostra 5, por exemplo, tomada de uma árvore isolada em frente a uma fábrica de cimentos. Ainda, a região de Nobres (amostras de 1 a 6) possui solos muito ricos em calcário.

## **4.2 Cobre (Cu)**

As análises por EDX mostraram que nas proximidades da BR-163 as cascas de árvores coletadas acumularam quantidades de Cu entre 2 e 30 ppm, valor similar ao obtido para as amostras coletadas na zona rural do Município de Vera – MT (apenas a amostra 16 apresentou quantidades mais elevadas, de cerca de 65 ppm). Nas amostras do Distrito Industrial obteve-se concentrações entre 0 e 22 ppm. Já na zona urbana de Vera – MT foram obtidas quantidades entre 1 e 12 ppm, na Av. Fernando Corrêa da Costa entre 25 e 100 ppm, e nos pontos analisados de Várzea Grande foram determinadas concentrações de 22 a 75 ppm.

Este resultado indica uma forte influência de veículos automotores na liberação deste material pesado, presente em maior quantidade nas proximidades da Av. Fernando Corrêa da Costa. Já em Várzea Grande foram encontradas quantidades relativamente altas nas amostras 35 e 36, coletadas em árvores próximas a oficinas que lidam com metais, e também na amostra 37 (75 ppm) no interior de uma das oficinas, todos os pontos nas proximidades da Av. Ulisses Pompeu de Campos.

Estes resultados estão de acordo com a literatura, visto que existe pequena concentração de Cu nos combustíveis, como catalisadores metálicos [BAIR02], e este elemento pode ser também facilmente encontrado em oficinas e fundições, seja como elemento principal ou como impureza de outros metais.

A quantidade de cobre encontrada nas amostras ao longo da BR-163 é um pouco superior àquela encontrada na zona urbana do Município de Vera – MT, indicando que o elemento cobre é também liberado pelos veículos automotores que transitam em grande quantidade pela avenida Fernando Corrêa da Costa, em Cuiabá, e BR-163.

Todavia, a zona rural de Vera – MT apresentou concentrações equivalentes às encontradas nos arredores da BR-163, e até maiores, na amostra 16, obtida de uma árvore junto ao rio Tartaruga (Vera – MT), deve ser mencionado que o elemento em questão pode estar presente nas águas do rio, que chega a inundar parte da mata ciliar durante uma cheia, e assim justificar a alta concentração de Cu encontrada neste ponto (65 ppm). Essa mesma amostra, todavia, apresentou uma grande quantidade de outros elementos químicos presentes em sua análise, conforme discutiremos no decorrer deste capítulo.

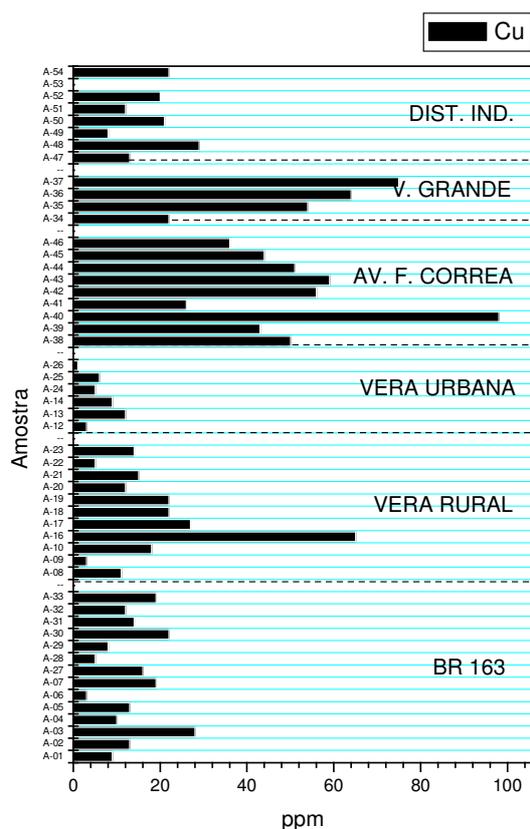


Figura 4.2: Concentrações de Cu nas amostras coletadas (ppm).

### 4.3 Cromo (Cr)

As concentrações de cromo detectadas nas cascas das árvores são mostradas na figura 4.3. Foram detectadas concentrações da ordem de 40 ppm mesmo na zona rural do Município de Vera – MT. Assim sendo, as únicas amostras que podem ser realmente consideradas com alto conteúdo de Cr, por apresentarem concentrações acima deste

valor, foram as amostras 35 (61 ppm) e 36 (320 ppm), obtidas no Município de Várzea Grande em árvores próximas a uma antiga fábrica de cromados, e amostra 37 (53 ppm), coletada no interior de uma oficina.

Note ainda que traços de Cr não foram encontrados nas amostras obtidas na Av. Fernando Corrêa da Costa, em Cuiabá – MT, indicando que não há ligação do Cr com poluição veicular, e deixando bem claro o papel de oficinas e fundições neste caso (tabela IV.2).

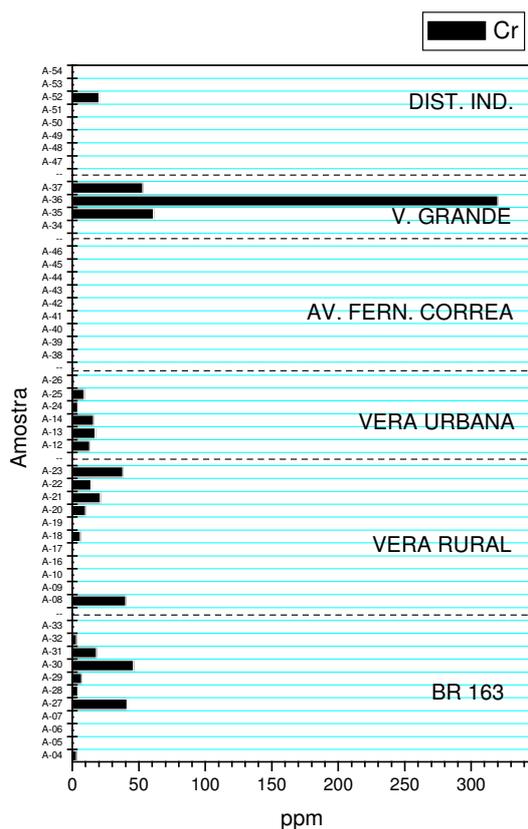


Figura 4.3: Concentrações de Cr nas amostras coletadas (ppm).

#### 4.4 Níquel (Ni)

Conforme ilustrado na tabela IV.2, traços de níquel foram encontrados apenas em amostras provenientes da Av. Fernando Corrêa da Costa (4 amostras, entre 6 e 8 ppm), Distrito Industrial de Cuiabá (1 amostra, 3 ppm) e Várzea Grande (três amostras, entre 11 e 25 ppm), indicando influência de veículos automotores, mas principalmente de atividades mecânicas e metalurgia (oficinas, fundição e galvanização) presentes nas proximidades das amostras coletadas em Várzea Grande, como fonte deste elemento.

Estas observações a respeito da natureza veicular do Ni detectado na Av. Fernando Corrêa estão de acordo com referências [BAIR02], que informa a respeito da presença de níquel em combustíveis, na ordem de vários ppm. A ausência de Ni no entorno da BR-163 pode ser explicada pela maior dispersão do mesmo no meio, já presente apenas em alguns ppm (próximo ao limite de detecção do equipamento) na Av. Fernando Corrêa da Costa em Cuiabá.

Em Várzea Grande as amostras que apresentaram quantidades detectáveis de Ni são justamente as amostras 35, 36 e 37, obtidas em árvores próximas a uma antiga fábrica de cromados, e evidenciando forte correlação entre a presença de Ni, Cr e Fe nessas amostras.

## **4.5 Zinco (Zn)**

Conforme pode ser observado na figura 4.4, as concentrações mais altas de zinco ocorreram na Av. Fernando Corrêa da Costa, entre 50 e 200 ppm, e também em algumas amostras coletadas em Várzea Grande, entre 50 e 210 ppm.

As menores concentrações foram obtidas nas zonas urbana (entre 0 e 15 ppm) e rural (entre 0 e 70 ppm) do Município de Vera – MT. Vale citar que concentrações de zero ppm neste trabalho simplesmente indicam que as concentrações do elemento nas amostras estavam abaixo do limite de detecção do equipamento.

Note ainda que as concentrações obtidas em árvores próximas à BR-163 são sensivelmente maiores que as obtidas para amostras provenientes das zonas urbana e rural de Vera – MT. Esse conjunto de informações mostra que grande parte deste elemento é proveniente de poluição veicular, provavelmente devido ao desgaste de peças dos veículos. Todavia, é também possível a contribuição de processos industriais para as concentrações deste elemento em Várzea Grande, principalmente, já que as amostras 35, 36 e 37 (com traços de Cr, Ni e Cu, situadas próximas a uma antiga fábrica de cromados e oficinas) também apresentam alto conteúdo de Zn. Vale lembrar que zinco é um metal com várias finalidades comerciais, por exemplo como folhas de zinco e calhas.

Deve ainda ser mencionado que a amostra 23, coletada de uma árvore ao lado de uma empresa agrícola no interior de Vera – MT, apresentou quantidades de Zn (71 ppm) bem acima das demais amostras obtidas nas zonas urbana e rural do mesmo Município, indicando que talvez haja uma outra fonte para a concentração deste

elemento encontrada na propriedade. Como o zinco é um micronutriente para as plantas, talvez tenha sido possível a dispersão deste elemento a partir de adubos específicos utilizados e/ou armazenados nas proximidades.

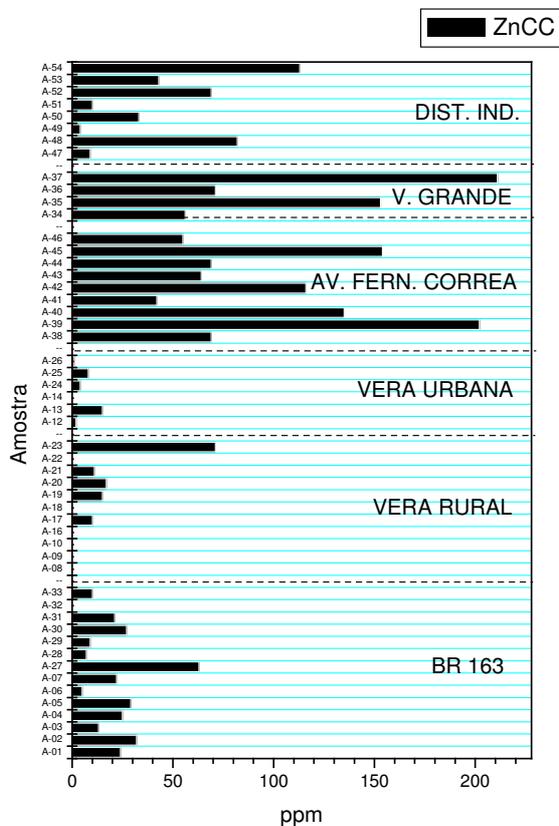


Figura 4.4: Concentrações de Zn nas amostras coletadas (ppm), obtidas por curva de calibração.

## 4.6 Manganês (Mn)

Conforme podemos identificar na figura 4.5 e/ou tabela IV.2, as maiores concentrações médias de manganês ocorrem claramente nas amostras coletadas em Várzea Grande (de 30 a 350 ppm) e Distrito Industrial de Cuiabá (de 50 a 300 ppm), o que indica uma forte componente industrial (tornearias, oficinas e fundições) na contaminação do ambiente por este elemento. Já as menores concentrações médias de Mn ocorreram na zona urbana do município de Vera – MT, entre 40 e 100 ppm.

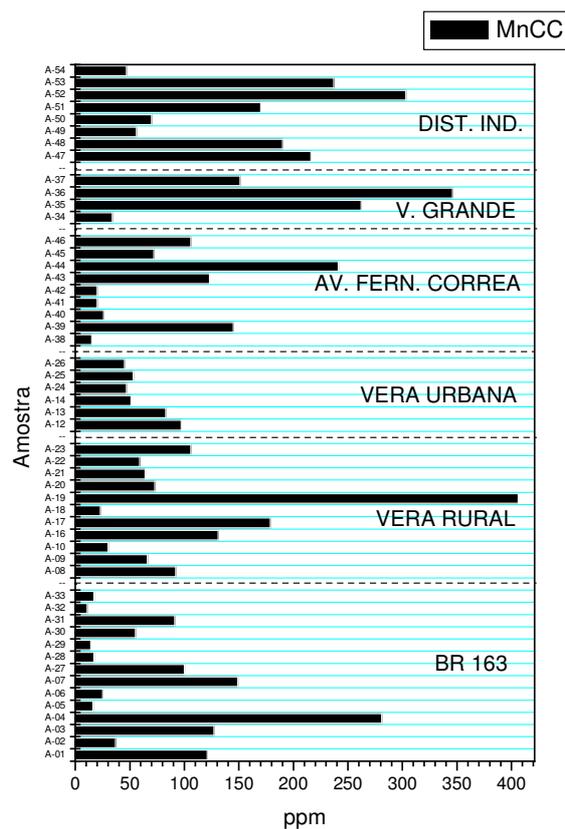


Figura 4.5: Concentrações de Mn nas amostras coletadas (ppm), obtidas por curva de calibração.

Todavia, concentrações relativamente altas foram encontradas em um ponto da zona rural de Vera (406 ppm, amostra 19, obtida numa árvore próxima a estrada vicinal e ponte sobre o rio Tartaruga. Local também próximo à nascente do mesmo), em um ponto da Av. Fernando Corrêa (241 ppm, amostra 44, localizada nas proximidades na entrada principal da UFMT), e no ponto 4, (281 ppm, nas proximidades da BR-163). Como esses pontos estão em situações totalmente diferentes, uma com maior presença de elementos liberados por veículos automotores e outro provavelmente de fertilizantes e/ou produtos para lavoura, há provavelmente fontes diversas dispersando este elemento no meio, o que dificulta a identificação caso a caso. Um trabalho mais minucioso deveria ser desenvolvido na tentativa de elucidar essas possíveis fontes, e fica como sugestão de continuidade deste trabalho.

## 4.7 Titânio (Ti)

Conforme exibido na figura 4.6, as menores concentrações de Ti ocorreram na área urbana do Município de Vera – MT, entre 20 e 600 ppm, e na Av. Fernando Corrêa da Costa em Cuiabá, entre 70 e 440 ppm. Já no Distrito Industrial de Cuiabá, BR-163 e na zona rural do Município de Vera – MT, alguns pontos chegaram a apresentar entre 1000 e 1200 ppm de Ti.

Na zona rural de Vera, as altas concentrações obtidas para a amostra 16 (mata ciliar, árvore junto ao rio Tartaruga) e amostra 8 (árvore junto ao Posto da Empresa Matogrossense de Pesquisa, Assistência e Extensão Rural - EMPAER) podem ser indícios de contaminação produzida, respectivamente, pelas atividades da EMPAER e possível contaminação do rio Tartaruga. Particularmente, a amostra coletada nas margens do rio Tartaruga apresentou também uma grande quantidade de elementos químicos (Al, K, Ti, Mn, Zr, Cu, P, Rb e Br) que, em geral, não foram encontrados ou foram encontrados em menor quantidade nas demais amostras obtidas na zona rural do Município de Vera – MT.

Com relação às amostras 20 e 21 (seringal abandonado), e 22 e 23 (proximidades de uma empresa agrícola), pode haver também contaminação devido às atividades em desenvolvimento ou já desenvolvidas na empresa/propriedade. É importante ressaltar, todavia, a boa correlação da composição de Ti com as de Cr, Al e Zr para essas amostras.

No entorno da BR-163 temos as amostras 27 (913 ppm, trevo de entrada para a cidade de Vera – MT, junto a um posto de combustíveis), 30 (1237 ppm, em frente à rodovia) e 31 (1132 ppm, árvore junto à Lanchonete Comida Caseira, em Vera – MT), que são todos locais de parada e trânsito freqüente de veículos automotores. Todavia, é importante lembrar que várias amostras na Av. Fernando Corrêa também foram obtidas junto a semáforos e paradas de ônibus, e não apresentaram contaminação tão alta de Ti, de tal maneira que a fonte da contaminação não deve ser veicular.

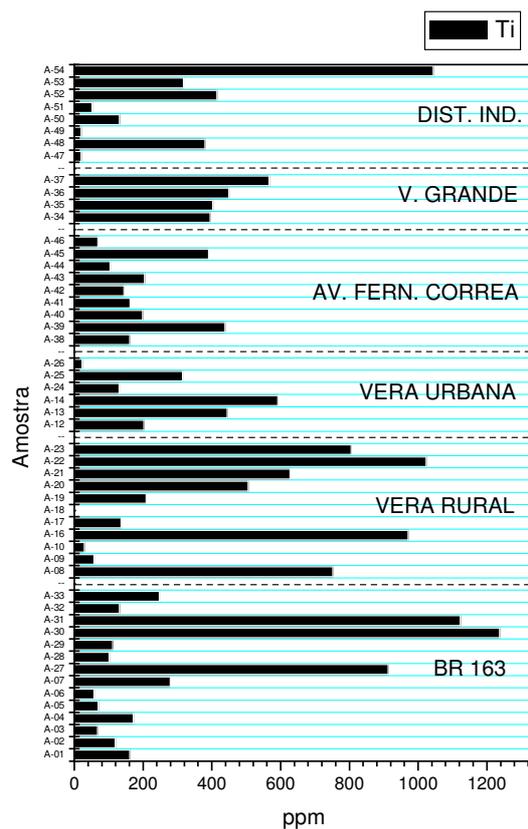


Figura 4.6: Concentrações de Ti nas amostras coletadas (ppm).

## 4.8 Magnésio (Mg)

As menores concentrações foram encontradas no meio urbano de Vera – MT, entre 0 e 100 ppm, enquanto que a zona rural de Vera – MT apresentou 3 (três) pontos com concentrações superiores a 100 ppm (230 – 350 ppm). Por outro lado, a Av. Fernando Corrêa e Distrito Industrial de Cuiabá apresentaram as maiores concentrações, entre 160 e 1600 ppm. Deve ser lembrado que essas mesmas amostras também apresentaram alta concentração de Ca, justificada pela utilização de cal para a pintura dos troncos das árvores. Deve-se salientar que a cal pode ser proveniente de calcários calcítico ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomítico ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) e/ou magnesiano ( $\text{MgCO}_3$ ), sendo que a mesma justificativa pode ser também utilizada para a presença de magnésio nessas amostras.

Das amostras coletadas no entorno da BR-163, a amostra 5 foi a que apresentou maior concentração de Mg (1200 ppm, árvore isolada junto à entrada da Fábrica de Cimentos Itaú/Grupo Votorantim, Nobres – MT). Esta todavia pode ser explicada pela

passagens de caminhões carregados de cimento provenientes da Fábrica e/ou com produtos químicos utilizados em sua fabricação. Vale lembrar que esta mesma amostra também apresentou quantidades consideráveis de Ca, S, K e P.

No processo de fabricação do cimento [BASI83; TAYL67] são utilizadas grandes quantidades de Ca e Mg, obtidos em geral de calcário calcítico ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomítico ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) e/ou magnesiano ( $\text{MgCO}_3$ ). O fósforo e o enxofre também são utilizados, e estão presentes nos gessos, que podem ser de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), hemidratado ou bassanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), ou proveniente da indústria de ácido fosfórico a partir da apatita:



Além disso, o potássio está presente nas argilas e ardósias, que podem ser também empregadas na fabricação de cimentos.

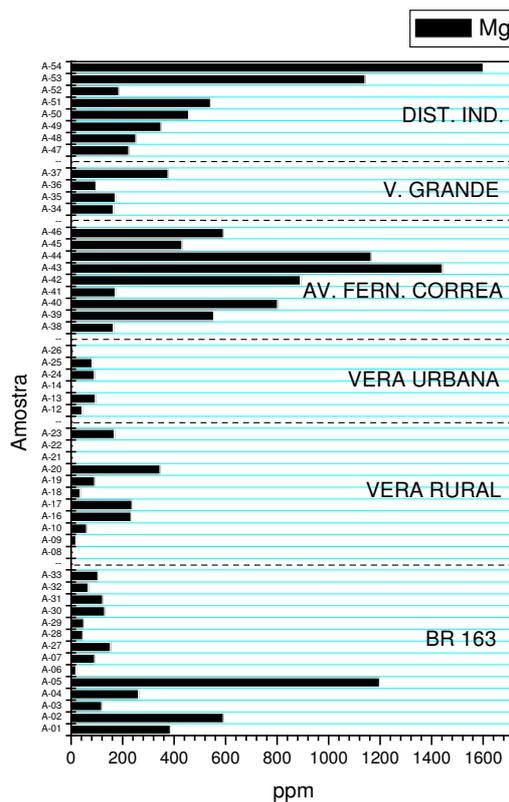


Figura 4.7: Concentrações de Mg nas amostras coletadas (ppm).

## 4.9 Potássio (K)

Como ilustrado na figura 4.8, a maior concentração média de potássio foi encontrada na Av. Fernando Corrêa da Costa, entre 1300 e 4000 ppm, e nos pontos coletados em Várzea Grande, entre 1800 e 3800 ppm, vindo depois as concentrações obtidas para as amostras coletadas no Distrito Industrial de Cuiabá, entre 500 e 3800 ppm. Note que mesmo com a grande quantidade de Ca encontrada nessas mesmas amostras (de até 40000 ppm), provavelmente devido à utilização de cal, que apresenta apenas uma pequena concentração de K (< 1%), e que portanto poderia ser o responsável por concentrações da ordem de apenas 400 ppm de potássio nas cascas de árvore.

Há, portanto, a possibilidade de que estas quantidades tenham forte contribuição veicular, visto as amostras da Av. Fernando Corrêa e Várzea Grande terem sido retiradas próximo a vias de grande fluxo de veículos. Também, nas margens da BR-163 foram encontradas concentrações entre 70 e 1400 ppm, enquanto que no setor urbano de Vera – MT foram detectadas as menores concentrações, entre 30 e 500 ppm, indicando também componente veicular. Vale ser lembrado todavia que fertilizantes possuem potássio, e que o transporte de fertilizantes pela BR-163 é considerável, uma vez que essa rodovia é uma via de escoamento da produção e transporte de insumos.

Todavia, a maior concentração de potássio foi encontrada no ponto 16 (4700 ppm, mata ciliar, em árvore à margem do rio Tartaruga), na zona rural de Vera – MT, o que indica uma grande contaminação de K nesse ponto, onde também foram encontradas altas concentrações de S, Si, Al, Ti, Mn, Zr e Cu, além de ter sido a única amostra a apresentar quantidades detectáveis de Br (40 ppm) em sua composição.

Esse fato indica a existência de alguma atividade poluente nas proximidades deste ponto, ou então que o rio Tartaruga está sendo utilizado para a liberação de produtos tóxicos. Em particular, K e S são elementos químicos utilizados na produção de fertilizantes, e o ponto 16 fica numa das margens do rio Tartaruga, que pode estar transportando defensivos e fertilizantes após as chuvas, inundando parte da mata ciliar, e contaminando suas margens. Estudos específicos a respeito deste tema fica como sugestão para a continuidade deste trabalho.

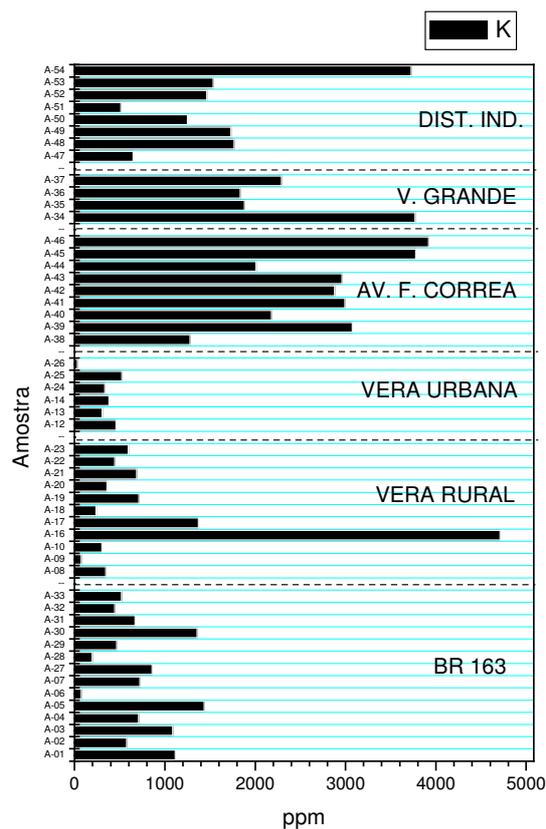


Figura 4.8: Concentrações de K nas amostras coletadas (ppm).

## 4.10 Enxofre (S)

Como apresentado na tabela IV.1 e figura 4.9, as maiores concentrações de enxofre estão nas amostras coletadas na Av. Fernando Corrêa da Costa em Cuiabá, entre 900 e 2100 ppm, caracterizando fonte veicular.

Devemos lembrar a questão da redução do conteúdo de enxofre nos combustíveis, que já deveria ter sido implementada no Brasil, mas vem sendo postergada pelo setor automotivo e de combustíveis. Este tema tem sido muito divulgada e discutida tanto pela TV aberta quanto por jornais e revistas de circulação nacional [GIRA09; GONC09; SAMO09]. Importante mencionar que no Estado de Mato Grosso o diesel comercializado é o S2000, que contém até 2000 ppm de enxofre por litro de combustível, o diesel mais poluente comercializado no Brasil hoje.

Concentrações relativamente altas de enxofre também foram encontradas no Distrito Industrial de Cuiabá, entre 400 e 2000 ppm. Por outro lado, as concentrações não superaram 800 ppm nas proximidades da BR-163 e zona rural de Vera (com

exceção do ponto 16, que apresentou 1100 ppm, situado na margem do rio Tartaruga). Já as menores concentrações, inferiores a 400 ppm, foram encontradas na zona urbana de Vera – MT, indicando que, apesar da grande contribuição da queima de combustíveis pelos veículos automotores, devem haver também outras fontes de poluição por enxofre no meio rural, como em fertilizantes.

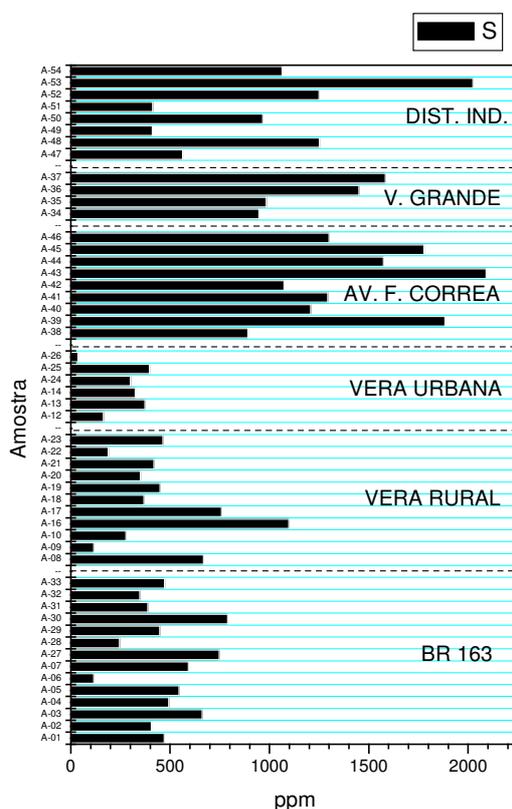


Figura 4.9: Concentrações de S nas amostras coletadas (ppm).

Com relação a este último aspecto, apenas três amostras da zona rural de Vera – MT apresentaram concentração de S claramente superior a 400 ppm (amostras 8, 16 e 17). A amostra 8 foi retirada de uma árvore situada ao lado da sede da EMPAER (Empresa Matogrossense de Pesquisa, Assistência e Extensão Rural, que possui fertilizantes em suas instalações e apresenta um fluxo relativamente alto de veículos). A amostra 16, obtida junto à margem do rio Tartaruga, sugere que tal concentração pode ser gerada pelo transporte de fertilizantes e defensivos durante as cheias do referido rio, pois o local da árvore escolhida para se retirar a amostra de casca consiste em setor do rio onde ocorre enchente, enquanto que a amostra 17 foi coletada numa árvore vizinha a uma propriedade rural, mas ainda nas redondezas do rio Tartaruga, por sua vez sugerindo uma possível fonte comum para as concentrações de S obtidas nas amostras

16 e 17. Foi constatado um galpão para o armazenamento de defensivos e fertilizantes a poucas centenas de metros do local.

## 4.11 Fósforo (P)

Segundo os dados coletados no decorrer deste trabalho, exibidos na Tabela VI.1 e figura 4.10, as maiores concentrações de fósforo estão nas proximidades da Av. Fernando Corrêa da Costa, entre 500 e 1200 ppm, e depois no Distrito Industrial de Cuiabá, entre 150 e 1300 ppm. Por outro lado, as mais baixas concentrações foram encontradas nas cascas de árvores das zonas urbana, até 300 ppm, e rural de Vera – MT, até 400 ppm. Esses dados sugerem que o fósforo encontrado nas amostras analisadas neste trabalho tem origem predominantemente veicular. Todavia, não descartamos o fato de que o fósforo é componente presente em adubos e inseticidas [BAIRO2].

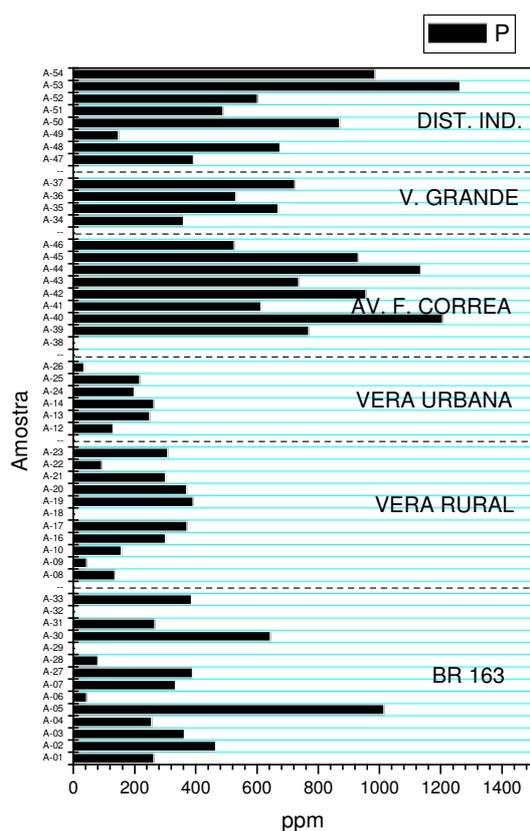


Figura 4.10: Concentrações de P nas amostras coletadas (ppm).

## 4.12 Alumínio (Al)

As menores concentrações de Al, conforme ilustrado na figura 4.11, foram identificadas nas amostras coletadas na Av. Fernando Corrêa da Costa, entre 800 e 3500 ppm, Distrito Industrial de Cuiabá e Várzea Grande, entre 300 e 7500 ppm. Algo esperado, uma vez que este elemento químico pode ser proveniente do meio, pois os solos presentes na região de onde foram coletadas as amostras são ricos em Al, Fe e Si (latossolos), e como a área urbanizada restringe a exposição do meio ao solo e sua poeira característica, esse elemento está praticamente ausente nas amostras provenientes do meio urbano de Cuiabá.

Com este mesmo raciocínio, seria de se esperar uma maior concentração deste elemento fora das grandes cidades, como ocorre para as zonas urbana (400 – 10000 ppm), e rural de Vera – MT (800 – 18000 ppm), e nas proximidades da BR-163 (entre 500 e 16500 ppm), como verificado neste trabalho.

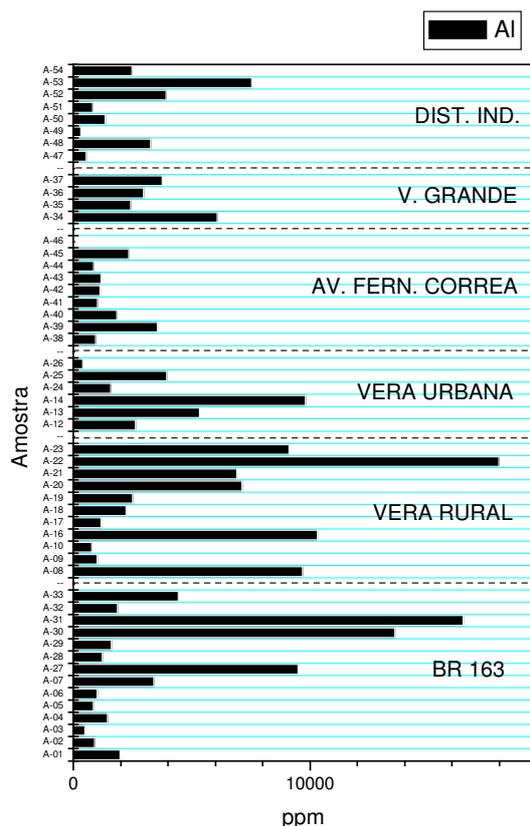


Figura 4.11: Concentrações de Al nas amostras coletadas (ppm).

### 4.13 Ferro (Fe)

Comportamento similar ao do Al é também esperado para o Fe, desde que sua origem seja natural, por ser um elemento químico presente em grande quantidade nos solos de Mato Grosso nas formas de goethita ( $\text{FeOOH}$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Ou seja, seria normal obter menores concentrações de Fe nas zonas urbanas da Cidade de Cuiabá e Várzea Grande, e maiores concentrações nas zonas rurais, pequenas cidades e BR-163. E é exatamente isso o que ocorre, com exceção para as amostras coletadas no município de Várzea Grande.

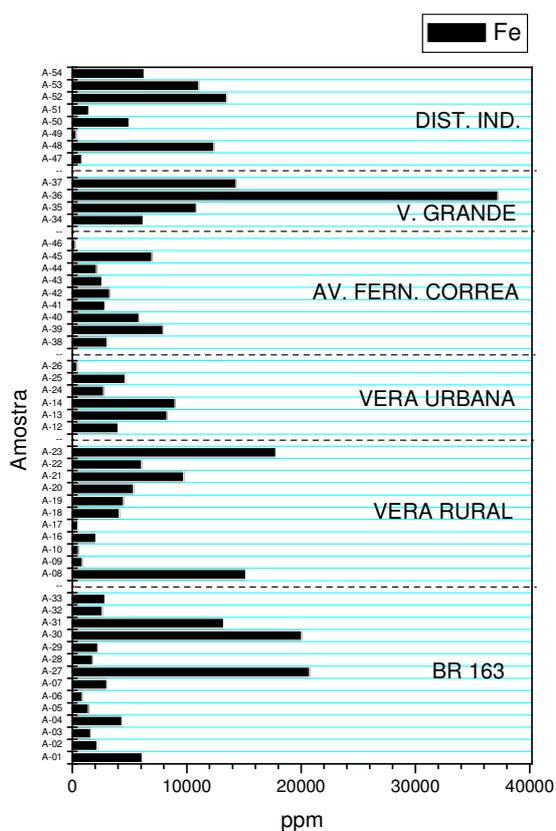


Figura 4.12: Concentrações de Fe nas amostras coletadas (ppm).

De acordo com as observações anteriores feitas para o conteúdo de Al nas amostras, foram também encontradas as menores concentrações de Fe nas proximidades da Av. Fernando Corrêa, entre 250 e 8000 ppm, e na zona urbana de Vera – MT, entre 400 e 9000 ppm. Já na zona rural do Município de Vera – MT e proximidades da BR-163, foram encontradas concentrações de até 20000 ppm, que caracterizam aqui o máximo valor encontrado neste trabalho que poderia ser atribuído unicamente à

contribuição do ferro naturalmente encontrado no solo, tendo em vista a grande exposição dessas árvores à poeira gerada pelo plantio das safras de milho e soja, muito comuns às margens da rodovia.

Por outro lado, a maior concentração de ferro detectada em cascas de árvore no decorrer deste trabalho foi identificada no Município de Várzea Grande (37000 ppm) ao lado de uma empresa que lida com metais. Esse teor de ferro está bem acima do valor máximo que poderia ser atribuído, em nosso trabalho, à contribuição do ferro presente no solo e disperso na forma de poeira, indicando que o conteúdo de ferro encontrado nessa amostra deva ter origem nas oficinas próximas.

#### **4.14 Silício (Si)**

Assim como Fe e Al, se o silício tivesse como sua única fonte o solo, teríamos as menores concentrações na Av. Fernando Corrêa da Costa, em Cuiabá, porém não é o que ocorre ao serem analisados os dados de concentração ilustrados na figura 4.13.

Os menores valores verificados para o conteúdo de Si em cascas de árvore, neste trabalho, foram encontrados no setor urbano de Vera – MT, entre 400 e 10000 ppm.

A maioria dos pontos da Av. Fernando Corrêa apresentou contribuições de até 6000 ppm, todavia, a amostra 39 (coletada ao lado de um *Shopping Center* e de um deságüe num córrego vizinho) chegou a apresentar 27000 ppm. Já na BR-163 obteve-se valores de até 31000 ppm, para a amostra 7 (próximo ao Trapiche Rio Verde, um ponto de lavagem de Caminhões), enquanto que a amostra 22 (numa propriedade rural de Vera – MT) apresentou concentrações de 15000 ppm.

No Distrito Industrial de Cuiabá várias das amostras coletadas apresentaram concentrações de Si superiores a 12000 ppm (48, 52, 53 e 54), sendo que na amostra 53 chegou a ser detectada concentração de 55000 ppm. Nas amostras coletadas próximo a oficinas em Várzea Grande, os conteúdos de Si também foram altos, sendo que as amostras 34 e 37 superaram a marca de 20000 ppm. Todos esses pontos estavam próximos a indústrias, oficinas e tornearias.

Se tomamos como base as maiores concentrações de Si obtidas neste trabalho, temos claramente uma interferência veicular (particularmente de veículos pesados, como caminhões e tratores), mas também de fábricas e/ou oficinas para essas altas concentrações de Si, que está presente por exemplo em lubrificantes, utilizados tanto em veículos quanto em máquinas de uma maneira geral.

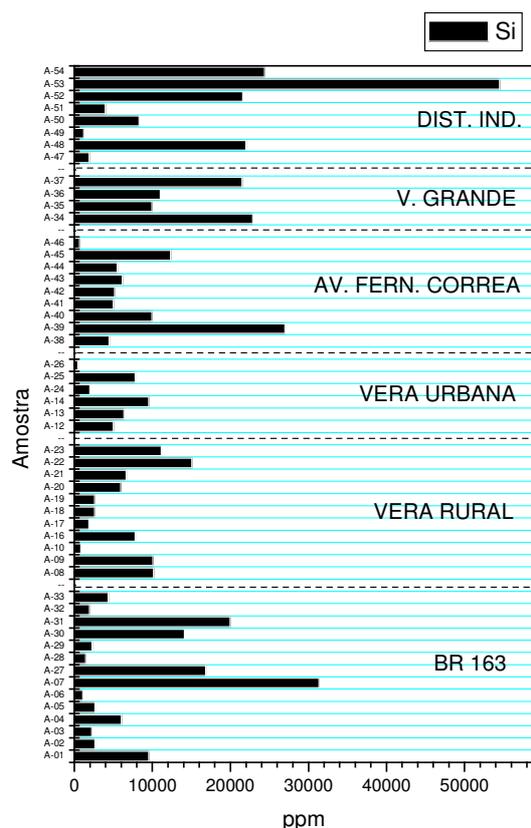


Figura 4.13: Concentrações de Si nas amostras coletadas (ppm).

#### 4.15 Estrôncio (Sr)

As maiores concentrações de estrôncio, conforme ilustrado na figura 4.14, ocorreram para as amostras coletadas nas proximidades da Av. Fernando Corrêa da Costa, entre 40 e 170 ppm, e no Distrito Industrial de Cuiabá, entre 14 e 165 ppm, indicando fonte veicular para esta contaminação. Já as menores concentrações ocorreram nas zonas urbana, entre 2 e 30 ppm, e rural do Município de Vera – MT, entre 0 e 45 ppm. Nas proximidades da BR-163 a concentração deste elemento variou entre 2 e 70 ppm. Esses dados estão de acordo com uma forte contribuição veicular para estas concentrações.

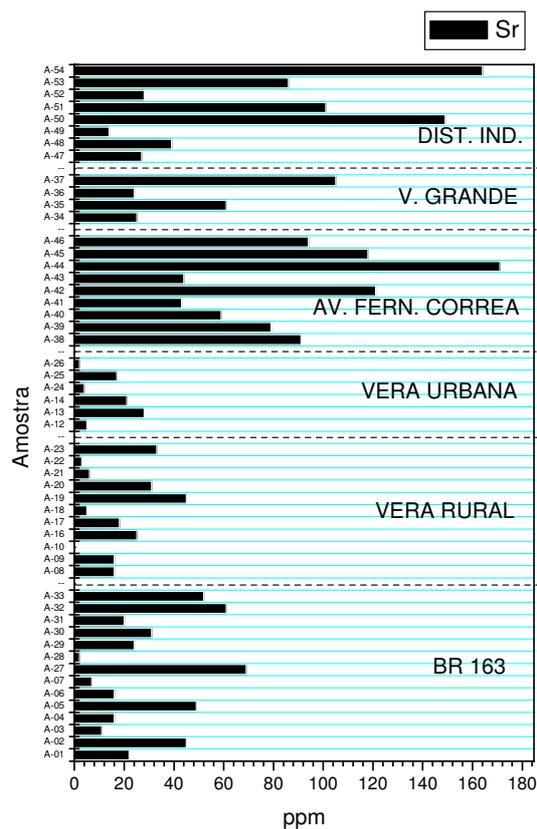


Figura 4.14: Concentrações de Sr nas amostras coletadas (ppm).

#### 4.16 Tungstênio (W)

Encontrado em apenas 4 (quatro) amostras nas proximidades da Av. Fernando Corrêa da Costa, 3 (três) no Município de Várzea Grande e em mais 1 (uma) amostra do Distrito Industrial de Cuiabá. Conseqüentemente, temos várias origens possíveis para este elemento nas amostras: veicular, industrial e/ou mecânica. Para um melhor esclarecimento da questão, há a necessidade de um estudo mais refinado neste caso, que poderá ser desenvolvido como continuação deste trabalho.

#### 4.17 Bromo (Br)

Apenas a amostra 16, coletada de uma árvore situada nas margens do rio Tartaruga, apresentou traços deste elemento (40 ppm). Essa mesma amostra apresentou quantidades consideráveis de Al, K, S, Ti, Mn, Zr e P (se comparado com as demais amostras analisadas), além de traços de Cu e Rb. Um trabalho mais específico nas proximidades do ponto onde foi coletado esta amostra se faz necessário para uma

melhor elucidação de como tantos elementos químicos estão presentes em concentração maior que a encontrada em outros pontos do Município de Vera – MT.

O di-brometo de etileno e di-cloreto de etileno poderiam ser adicionados à gasolina em pequenas quantidades, para auxiliar na eliminação do chumbo que se acumularia nos motores [BAIR02] se gasolina com chumbo fosse consumida na região. Todavia, o Brasil não utiliza mais este tipo de gasolina desde 1989-1992, e temos então que a origem veicular para este elemento não é aceitável.

#### **4.18 Nióbio (Nb) e Ítrio (Y)**

Apenas a amostra 22, coletada em propriedade rural nos arredores do Município de Vera – MT, apresentou traços (2 ppm) desses elementos. Essa mesma amostra apresentou quantidades consideráveis de Zr, Ti, Si e Al, se comparada com as demais amostras analisadas neste trabalho.

#### **4.19 Rubídio (Rb)**

Detectado em duas amostras da zona rural (amostras 8 e 16, a primeira próxima à sede da EMPAER e a segunda nas margens do rio Tartaruga) e em duas do Município de Várzea Grande, em pontos próximos a oficinas e fábrica de cromado.

#### **4.20 Chumbo (Pb)**

Foram encontrados traços de chumbo em 2 (dois) pontos da BR-163, 2 (dois) pontos do Município de Várzea Grande, e em uma amostra da zona rural de Vera – MT, próximo a uma ponte sobre o rio Tartaruga, onde era realizado com freqüência a limpeza/lavagem de caminhões. A maior concentração (241 ppm) foi obtida no Município de Várzea Grande, na amostra 37, e foi coletada de uma árvore plantada no pátio de uma tornearia local.

O chumbo pode estar ligado a poluição veicular, devido à sua baixa concentração na gasolina (mesmo que esta seja dita livre de Pb), e muito encontrado em baterias (também o enxofre), canos antigos, pigmentos diversos (utilizados em revistas e embalagens) e tintas de exterior. Particularmente, as baterias são hoje a principal fonte de chumbo no lixo urbano [BAIR02]. Pelo menos na BR-163 é comum a manutenção

de caminhões e máquinas que ainda usam baterias de chumbo, sendo então explicável essa concentração detectável de chumbo em alguns pontos, seja pelo tráfego intenso e queima de combustível, ou pelo chumbo presente nas baterias.

## 4.21 Zircônio (Zr)

Os dados obtidos para as concentrações de Zr deixam claro que sua presença não é veicular, tendo em vista a ausência de Zr detectado em quase todas as amostras da Av. Fernando Corrêa da Costa em Cuiabá, com exceção da amostra 39 (40 ppm, coletada ao lado de um *Shopping Center* e de um deságüe num córrego vizinho), o que claramente indica a possibilidade de contaminação por outros fatores não veiculares em sua composição.

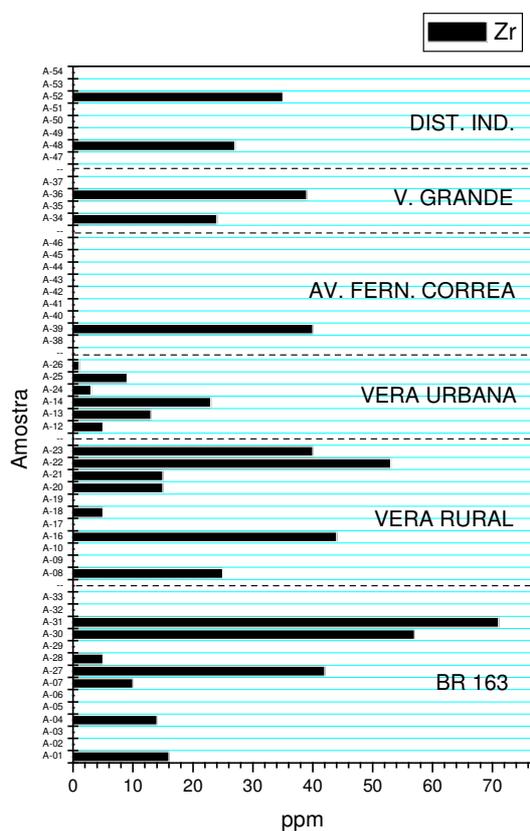


Figura 4.15: Concentrações de Zr nas amostras coletadas (ppm).

Em todas as demais situações estudadas neste trabalho houveram pontos com concentrações de Zr entre 1 e 71 ppm, sendo que as duas maiores concentrações foram encontradas nas margens da BR-163, nas amostras 30 (57 ppm) e 31 (71 ppm).

Deve ser mencionada a existência de uma correlação muito boa entre os conteúdos de Zr e Cr encontrados na BR-163 e zona rural de Vera – MT. Essa correlação, todavia, não se repete nas demais situações discutidas neste trabalho. Também foi encontrada boa correlação entre as concentrações de Ti e Zr encontradas nas amostras coletadas na BR-163 e nas zonas urbana e rural de Vera – MT.

## 5 Conclusões

De uma maneira geral, as maiores concentrações dos elementos químicos detectados neste trabalho foram encontradas em amostras coletadas nas proximidades da BR-163 (Ti, Fe), zona rural do Município de Vera – MT (Al, Fe e Si), Av. Fernando Corrêa da Costa em Cuiabá – MT (Cu, K, Ca, S, W, Mg, P, Zn e Sr), Várzea Grande (Ni, Cr, Pb, W, Mg e Mn) e no Distrito Industrial de Cuiabá – MT (Mg e Mn). Nenhum elemento químico detectado neste estudo apresentou sua maior concentração na zona urbana do município de Vera – MT.

Por outro lado, as menores concentrações dos elementos químicos aqui detectados ocorreram da seguinte maneira: na BR-163 ausência de Ni; na zona rural do Município de Vera – MT ausência de Ni e Pb, além de baixas concentrações de Ca; na zona urbana do Município de Vera – MT ausência de Ni e baixas concentrações de Cu, Mn, Ca, P, Zn, Sr, Mg, S, K e Si; na Av. Fernando Corrêa da Costa em Cuiabá – MT não se detectou os elementos químicos Cr e Pb, e foram determinadas baixas concentrações de Ti, Al e Fe; enquanto que o Distrito Industrial de Cuiabá – MT e as amostras coletadas em Várzea Grande não apresentaram as menores concentrações de nenhum dos elementos químicos que puderam ser analisados neste trabalho.

Esses dados sugerem que a zona urbana do município de Vera – MT serve como um bom padrão de não contaminação para vários dos elementos químicos aqui analisados, visto que nenhum elemento químico detectado apresentou suas maiores concentrações neste local e vários deles ali apresentaram suas menores concentrações. Vale citar, todavia, que as grandes concentrações de Al, Fe e Si encontradas na zona rural do Município de Vera – MT podem ser explicadas pela dispersão de poeira do solo pelo vento, principalmente durante o processo de preparação dos solos para o plantio, uma vez que os solos da região (latossolos) são particularmente ricos nesses elementos químicos, o que faz com que este ambiente também sirva em alguns casos como um bom referencial de não contaminação. Deve ser lembrado, todavia, que elementos incomuns foram detectados em alguns pontos específicos deste último ambiente.

A pesquisa realizada nas situações e localidades escolhidas para a coleta das amostras foram representativas das diferentes condições naturais, como a composição dos solos, bem como das atividades de origem antropogênica, de tal forma que a

interpretação dos dados mostra os resquícios (muitas vezes em grandes quantidades) dessas atividades no ambiente.

Neste trabalho, o tráfego de veículos automotores foi diretamente vinculado à presença dos elementos químicos S, Si, Pb, Zn, Sr e Cu no ambiente, principalmente na Av. Fernando Corrêa da Costa, mas em menor proporção também na BR-163.

As atividades industriais de manufatura e transformação, bem como agroindustriais, também provocaram acúmulo de elementos pesados no ambiente. Particularmente, alguns pontos da zona rural de Vera – MT apresentaram concentrações relativamente altas de Ca, Ti, Mn, K, Cr, Zn, Zr e até mesmo Pb, além de um ponto que apresentou traços de Br e Rb. Em locais de forte atividade de metalurgia, galvanoplastia e mecânica (amostras coletadas em ponto específico do município de Várzea Grande), foram encontradas altas concentrações de Mg, Si, P, S, K, Ca, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Mn, Sr, W e Pb.

Em todos esses casos, se justifica a continuidade deste trabalho com a finalidade de identificar não somente os contaminantes presentes em cada ponto, mas também sua fonte, através da aquisição de dados em um número de pontos suficiente para a elaboração de uma malha.

Também, na amostra 5 (obtida próximo a uma fábrica de cimento situada junto à BR-163) foram detectadas grandes quantidades dos elementos Ca, Mg, S, K e P, sendo que todos esses elementos estão presentes no processo de fabricação do cimento.

Outro fato interessante é que a BR-163 e os municípios próximos somente foram criados ou se desenvolveram significativamente nos últimos 40 anos, de tal maneira que as informações coletadas neste trabalho exibem de maneira fiel o impacto das atividades de colonização e desenvolvimento experimentadas pelo Estado de Mato Grosso recentemente, como consequência do intenso processo de transformação econômica que tem ocorrido nesta região [PIAI99], e mostra como a industrialização, agricultura e o transporte têm contaminado os diferentes ambientes do Estado.

Ainda, a simplicidade e versatilidade do processo de coleta, preparação e análise quantitativa das amostras, propiciado pelas metodologias aqui apresentadas, fazem com que a coleta de cascas de árvores e posterior análise por EDX seja um instrumento prático e rápido para a coleta de informações sobre a contaminação dos mais diversos tipos de ambientes, pois em praticamente todos os locais há árvores plantadas, tanto nas

grandes cidades, nas proximidades de grandes e pequenas fábricas, oficinas e avenidas, assim como no mais remoto ponto do País, próximo a uma mineradora ou garimpo, regularizados ou não.

Esses aspectos tornam as metodologias aqui empregadas ideais para um primeiro estudo de impacto ambiental a ser realizado em grandes ou pequenas áreas, com a finalidade de obter informações prévias a respeito do tipo de contaminação ali presente, especialmente dos ditos *metais tóxicos*, e/ou *metais pesados*, bem como a identificação e localização de suas fontes, e o que é mais importante, com baixo investimento inicial e custo operacional.

Como continuidade deste trabalho, propõe-se a utilização da técnica de EDX e da metodologia aqui desenvolvida para a identificação das fontes de poluição diretas e/ou extensão do alcance da poluição gerada na vizinhança dos pontos analisados nos municípios de Várzea Grande, Av. Fernando Corrêa da Costa em Cuiabá, BR-163 e pontos próximos ao rio Tartaruga no município de Vera – MT.

É também possível a utilização de outras técnicas de caracterização que ofereçam informação quantitativa complementar ou maior sensibilidade que a técnica de EDX. Particularmente, a utilização das técnicas de espectrometria de massa por plasma acoplado induzido (ICP-MS) e ressonância de spin eletrônico (ESR) seriam interessantes.

## BIBLIOGRAFIA

- [ACZR74] American Conference of Governmental Industrial Hygienists: "Zirconium Compounds (as Zr)". Documentation of the Threshold Limit Values for Substances in Workroom Air (3<sup>rd</sup>. ed), Cincinnati, EUA (1974).
- [ALLE01] ALLEN, A.G., NEMITZ, **Atmos. Environ.** **27**, 4581-4591 (2001).
- [AMTM97] ASSOCIAÇÃO MATO-GROSSENSE DOS MUNICÍPIOS. "Relação dos municípios. Relação dos municípios endereços, prefeitos, vice-prefeitos e primeiras damas". Cuiabá. (1997).
- [ANL06] ARGONNE NATIONAL LABORATORY, "Strontium" EVS Human Health Fact Sheet, November (2006).
- [ANP08] ANP - Agência Nacional do Petróleo, informação disponível no sítio [http://www.anp.gov.br/falecomanp/duvidas\\_frequentes](http://www.anp.gov.br/falecomanp/duvidas_frequentes), consultado em 08/10/(2008).
- [AOSH00] AOSHIMA, F. "A long Term Clinical Review of Patients with Itai-itai Disease" between 1990-1999, (2000).
- [ATCD08] ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for Cadmium CAS#: 7440-43-9 U.S. department of health and human services (2008).
- [ATHG99] ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry "Toxicological profile for mercury" U.S. Department of Health and Human Services, (1999).
- [ATMN99] ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry "Toxicological profile for Manganese" U.S. department of health and human services, (1999).
- [ATNI05] ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for Ni CAS#: 7440-02-0 U.S. department of health and human services (2005).
- [ATPB07] ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry "Toxicological profile for Lead" U.S. Department of Health and Human Services, (2007).
- [AYRA07] AYRAULT, S: "A PIXE and ICP-MS Analysis of Metallic Atmospheric Contaminants in Tree Bark Tissues, A Basis for Biomonitoring Uses", **Journal of Toxicology and Environmental Health Part A**, Volume 70, Number 9, , pp. 742-749(8), January (2007).
- [BAET83] BAETJER, A.M., LOWNEY, J.F., STEFFEE, H. et al. (1959) "Effect of Chromium on Incidence of Lung Tumors in Mice and Rats". **Arch. Ind. Health** 20:124-135 cited in U.S. EPA, (1983).
- [BAIR02] BAIRD, C. Química Ambiental. 2<sup>a</sup> ed., Porto Alegre, Bookman (2002).
- [BARK11] BARKLA, C.G. 396, **Phil. Mag.** , Vol. 22. (1911).
- [BARN76] BARNES, D. HAMADAH M.A., and OTTAWAY J.M. **Sci. Total Environ.** 63-67, Vol. 5. (1976).
- [BASI83] BASILIO, F.A., "Cimento Portland. Estudo Técnico". 5<sup>a</sup> ed. São Paulo, ABCP (1983).
- [BECK98]. BECKETT, M.P., FEER-SMITH, P.H. and TAYLOR, G., **J. Environ. Pollut** 347-360, Vol. 99. (1998).
- [BELL00] BELLIS, D.J. MA, R. and MCLEOD, C.W., **Anal. Chem.**, Vol. 72, pp. 4878-4881. (2000).
- [BELL01] BELLIS, D.J.,MA, R., BRAMALL, N., and MCLEOD, C.W., **Sci. Total Environ.**, 264, 283 – 286, (2001).

- [BERT78] BERTIN, E.P. Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis (Plenum Press, New York, (1978).
- [BHOM04] BHOM, P., WOLTERBEEK, H., VERBERG, T. and MUSSELIK, L. J. **Environ. Pollut.**, Vol. 93.(2004).
- [BIRK84] BIRKS L.S. X-Ray Spectrochemical Analysis, Addison-Wesley, (1984).
- [BORK02] BORKHODOEV V.Y., X-Ray Spectrometry 31(3), 209–218 (2002).
- [BRUK06] BRUKER. Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF). [ed.] Bruker axs.(2006).
- [CRIS68] CRISS, J. W. and BIRKS, L.S., **Anal. Chem.**, Vol. 40, p. 1080 (1968).
- [DNIT02] DNIT-Departamento Nacional de Infra-estrutura de Transportes. Mapa Rodoviário de Mato Grosso, Encart, Rio de Janeiro (2002).
- [EPCR98] USEPA-U.S. Environmental Protection Agency “Toxicological review of hexavalent chromium”, (1998).
- [EPHG04] USEPA-U.S. Environmental Protection Agency , “What You Need to Know About Mercury in Fish and Shellfish” (2004).
- [EPHG88] USEPA-U.S. Environmental Protection Agency “Mercury, elemental (CASRN 7439-97-6)”, (1988).
- [EPHG95] USEPA-U.S. Environmental Protection Agency “Mercury, elemental Quickview (CASRN 7439-97-6)”, (1995).
- [EPMN88] USEPA-U.S. Environmental Protection Agency, “Manganese (CASRN 7439-96-5)”, (1988).
- [EPNI88] USEPA-U.S. Environmental Protection Agency, “Nikel (CASRN 7439-96-5)”, (1988).
- [EVVI09] EVVIE CH et al., “Utility of Eucalyptus tereticornis (Smith) bark and Desulfotomaculum nigrificans for the remediation of acid mine drainage” **Bioresource Technology**, 615–621, 100 (2009).
- [FERR08] FERREIRA P. “Alumínio como fator de risco para a doença de alzheimer” Rev Latino-am Enfermagem ,janeiro-fevereiro (2008).
- [FERR97] FERREIRA, J.V. “Mato Grosso e seus municípios”, Secretaria de Cultura. (1997).
- [FREE87] FREELAND-GRAVES, J.H., C.W. BALES and F. BEHMARDI. “Manganese requirements of humans. In: Nutritional Bioavailability of Manganese”, ed. **American Chemical Society**, Washington, DC. p. 90-104. (1987).
- [FRIE13] FRIEDRICH, W., KNIPPING, P. and VON LAUE, M., **Ann. Physik**, Vol. 41, p. 971. (1913).
- [FRIE48] FRIEDMAN, H. and BIRKS, L. **Rev.Sci.Instr.** 9, 323 (1948).
- [GIRA09] GIRARDI, G., – “O ar que não se respira” em O Estado de São Paulo, versão on-line, publicado em 30/01/2009, disponível em [http://www.estadao.com.br/estadaodehoje/20090130/not\\_imp315335,0.php](http://www.estadao.com.br/estadaodehoje/20090130/not_imp315335,0.php). Acessado em 01/02/2009 (2009).
- [GLOC28] GLOCKER, R. and SHREIBER, H. **Ann. Physik** 85,1085 (1928).
- [GONC09] GONÇALVES, A.“Ministério propõe troca de veículos a diesel antigos” em O Estado de São Paulo, versão on-line, publicado em 13/01/2009, disponível em [http://www.estadao.com.br/vidae/not\\_vid306764,0.htm](http://www.estadao.com.br/vidae/not_vid306764,0.htm). Acessado em 01/02/2009, (2009).
- [HADD22] HADDING, A. Z., **Anorg. Allgem. Chem.**, Vol. 122, p. 195 (1922).
- [HERT98] HERTGOTZ H.K., BIRKS L. S., X-Ray Spectrometry, Addison-Wesley, (1978).
- [HOFM06] HOFMANN F. “Dendrochemical analysis of tree rings and bark in

- environmental impact assessment and monitoring studies in Germany” **7th Int. Conf.on Dend.**, Beijing, (2006).
- [IARC01] IARC - International Agency for Research on Cancer “Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans” Volume 78 **Ionizing Radiation**, Part 2: Some Internally Deposited Radionuclides, (2001).
- [IBGE07] IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Produto Interno Bruto dos Municípios 2002-2005 (2007).
- [IBGE08] IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Contagem da população 2008 e estimativas da população 2008 (2008).
- [JENK69] JENKINS R., Practical X-Ray Spectrometry. s.l. : Addison-Wesley, 1969.
- [JENK74] JENKINS R., An Introduction to X-Ray Spectrometry, Addison-Wesley, (1974).
- [JENK79] JENKINS R., X-Ray Fluorescence Spectrometry. s.l. : Addison-Wesley, 1979.
- [JENK95] JENKINS, R. GOULD, R.W., D. GAEDCKE, Quantitative X-Ray Spectrometry, 2nd edition, Marcel Dekker, Inc., New York, (1995).
- [KAKU83] KAKULU, S. E., **J. Environ. Monit. Assess.**, Vol. 28, pp. 137-143 (1983).
- [KUAN07] KUANG YW. “Heavy metals in bark of Pinus massoniana (Lamb.) as an indicator of atmospheric deposition near a smeltery at Qujiang, China” **Environ. Sci. Pollut. Res. Int.** **14(4)**:270-5 (2007).
- [LABY38] Spectrograph, Professor Laby's X-Ray. s.l. : Hilger Publication No. S. B., p. 106. (1938).
- [LARS98] LARSSON, C. and HELMINASAARI, H.S., J. X-Ray Spectrom, pp. 133-139. (1998).
- [LAWE98] LAWRENCE, E., JACKSON, A.R.W. and JACKSON, J. M., Longman Dictionary of Environmental Science, British Library cataloguing in Publication data, Singapore, (1998).
- [LEPP75] LEPP, N. W. **J. Environ. Pollut.** 49-61, Vol. 9. (1975).
- [LEVY75] LEVY, L., VENITT, S. “Carcinogenic and mutagenic activity of chromium-containing materials”. **Br J Cancer** 32:254-255, (1975).
- [LITT74] LITTLE, P. “Airbone zinc, Lead, and Cadmiun pollutionand their effects on soil and vegetation”. [ed.] University of Bristol. s.l., U.K. : PhD. Thesis, (1974).
- [LOPE00] LÓPEZ J., “Intoxicación por Plomo en Niños Menores de Seis Años en un Asentamiento Humano del Callao”, **Anales de la Facultad de Medicina UNMSM**, (2000).
- [MARE01] MA, R., STATON, I., C.W. MCLEOD, C.W., GOMES, M.B., AND PALACIOS, M.A., **J. Anal. At. Spectrom.** **16**, 1070-1075, (2001).
- [MART06] D. MARTÍNEZ, B, O. D. GIL NOVOA1, A. J. BARÓN GONZÁLEZ, “Espectrometria de Fluorescencia de Rayos X”, **Revista Colombiana de Física**, Vol. 38, No. 2. 790 , (2006).
- [MART82] MARTIN, M.H., COUGHTREY, P.J., Biological Monitoring of Heavy Metals Pollutants. London : Applied Sciences Publishres, (1982).
- [MART99] MARTIN W.C. ,W.L. WIESE, Atomic Spectroscopy: “A Compendium of Basic Ideas, Notation, Data, and Formulas” National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, Online at <http://physics.nist.gov/Pybs/ AtSpec/>. (1999).
- [MEND74].MENDONÇA-RUBENS DE. “Historia do poder Legislativo de Mato Grosso”. Cuiabá, Assembléia legislativa, Vol.I e II,2ª Edição,(1974).

- [MISA00] MINISTERIO DA SAUDE-BRASIL, Portaria N0 1.469 “Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade”, (2001).
- [MOSE12] MOSELEY, H.G. , Phil. Mag., Vols. 26, 27, pp. 1024, 703. (1912).
- [NAKA03] Nakagawa J. & Neto U. “*Insuficiência hepática aguda*” **The electronic journal of pediatric gastroenterology, nutrition and liver diseases**, (2003).
- [NOCA09] National Osteoporosis Foundation, <http://www.nof.org/prevention/calcium2.htm>. Acessado em fevereiro de 2009.
- [OLIV98] OLIVEIRA, A. U. de., “Amazônia: Monopólio, Expropriação e Conflitos”. São Paulo: Papirus Campinas: Contexto, p.106-110. (1998).
- [OSHA06] OSHA Occupational Safety and Health Administration–Standards. *Limits for Air Contaminants. - 1910.1000 Table Z-1*, Disponível no sítio <http://www.osha.gov/>
- [PAUL71] PAULING, L. General Chemistry p. 627, ed. Dover Publications, (1970).
- [PIAI99] PIAIA, I. “Geografia de Mato Grosso”, 2.ed. rev. atual. Cuiabá EdUNIC,(1999).
- [PNUD00] Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento – PNUD. Ranking decrescente do IDH-M dos municípios do Brasil. Atlas do Desenvolvimento Humano. (2000).
- [POIK97] POIKOLAINAN. J., **J. Water, Air, Soil Pollut.** **60**, pp. 337-359 (1997).
- [PRAD06] PRADO, R.J. Difração de Raios X. [ed.] Univ. Fed. Mato Grosso. Cuiaba : s.n., (2006).
- [PYE87] PYE, K. Eolian Dust and Dust Deposits. Cambridge, Cambridge University Press, (1987).
- [REIM98]. REIMAN, C. and CARITAT, P. **Chemical Elements in environment**. Berlin : Springer Publishers, (1998).
- [ROEN98] ROENTGEN, W.C., **Ann. Phys. Chem.**, Vol. 64, p. 1. (1898).
- [ROSA04] ROSAMILIA S. et Al. “Uranium Isotopes, Metals and Other Elements in Lichens and Tree Barks Collected in Bosnia–Herzegovina ” , **Journal of Atmospheric Chemistry** **49(1-3)**, pp. 447-460 (2004).
- [SAMO09] SAMORA, R. “Petrobrás investira US\$6 bi em diesel limpo até 2012” em O Estado de São Paulo, versão on-line, publicado em 13/01/2009, disponível em [http://www.estadao.com.br/geral/not\\_ger306693,0.htm](http://www.estadao.com.br/geral/not_ger306693,0.htm). Acessado em 01/02/2009, (2009).
- [SARI77] SARIC, M., MARKICEVIC A., and HRUSTIC O., “Occupational exposure to manganese”. **Br. J. Ind. Med.** 34: 114-118. (1977).
- [SCHE02] SCHELLE, E. STATON, I. CLARKSON, P.J., BELLIS, D.J., AND MCLEOD, C.W., **J. Environ. Anal. Chem.**, Vol. 82, pp. 11-12 (2002).
- [SELI93] SELIN, E., STANZZENIEKS, P., BORMANAND, J., and TEEYASOONTRANONT, V., **J. X-Ray Spectrom.**, Vol. 4, pp. 281-285. (1993).
- [SHAR90]. SHARP, D.W.A. Dictionary of Chemistr. England : Penguin Books, (1990).
- [SHER55] SHERMAN, J., **Spectrochim. Acta**, Vol. 7, p. 283 (1955).
- [SHIR66] SHIRAIWA, T., and FUJINO, N., Japan. **J. appl. Phys.**, Vol. 5, p. 886 (1966).
- [SLUS05] Saint Louis University, School of Public Health. “Environmental Contamination in the Homes of La Oroya and Concepcion, Perú, and its Effects in the Health of Community Residents.” Dic.(2005).

- [SPAN02] SPANGENBERG A. et al., “Determining the agricultural ammonia immission using bark bio-monitoring: comparison with passive sampler measurements” **J. Environ. Monit.**, **4**, 865 - 869, (2002).
- [SRIV64] SRIVASTAVA, L., Anatomy, “Chemistry, and Physiology of Bark”. Chapter International Review of Forestry Research, Vol. I., Acad. Press., (1964).
- [SYME79] SYMENOIDES, C., **J. Environ. Toxicol. Water Qual.** 6, pp. 482-486. (1979).
- [TAO85] TAO, G. Y., PELLA, P.A., ROSSEAU, R. M. GAITHERSBURG, “NBSGSC-a FORTARN Program for Quantitative X-Ray fluorescence analysis”, **NBS Tech. Note 1213**, NIST. (1985).
- [TAYL67] TAYLOR, H.F.W. “Enciclopedia de La Química Industrial - La Química de Los Cementos”. Volume 1. Ed. URMO. Bilbao-Espanha (1967).
- [TERT82] TERTIAN R., CLAISSE F., Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, Heyden, London, (1982).
- [THOM05] THOMSEN V., SCHATZLEIN D. and MERCURO D., **Spectroscopy** **20(9)**, 22–25 (2005).
- [USDA71] US-DAFS U.S. Department of Agriculture -forest service “Bark and its possible uses” Research note FPL-091 (1971).
- [VOLK07] VOLKER, T., “Basic Fundamental Parameters in X-Ray Fluorescence”. May 1, **Spectroscopy** (2007).
- [WALC02] WALCEK, C. J., **Atmos. Environ.** **36**, 511-517 (2002).
- [WALK93] WALKENWORST, A., HAGEMEYER, J., and BRECKLE, S.W. Plants as Biomonitors. **Markert B.** New York : VCH, pp. 523-540. (1993).
- [WARD74] Ward, N., Brook, R.R. and Reeves, R.D. **J. Environ. Pollut.**, Vol. 6, pp. 149-158. (1974).
- [WILS91] WILSON DC, TUBMAN R, BELL N, et al., Plasma manganese, selenium and glutathione peroxidase levels in the mother and newborn infant. **Early Hum Dev** **26**:223-226. (1991).

## **APÊNDICE**



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A01



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A03



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A04



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A05



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A06



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A07



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A08



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A14



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A17



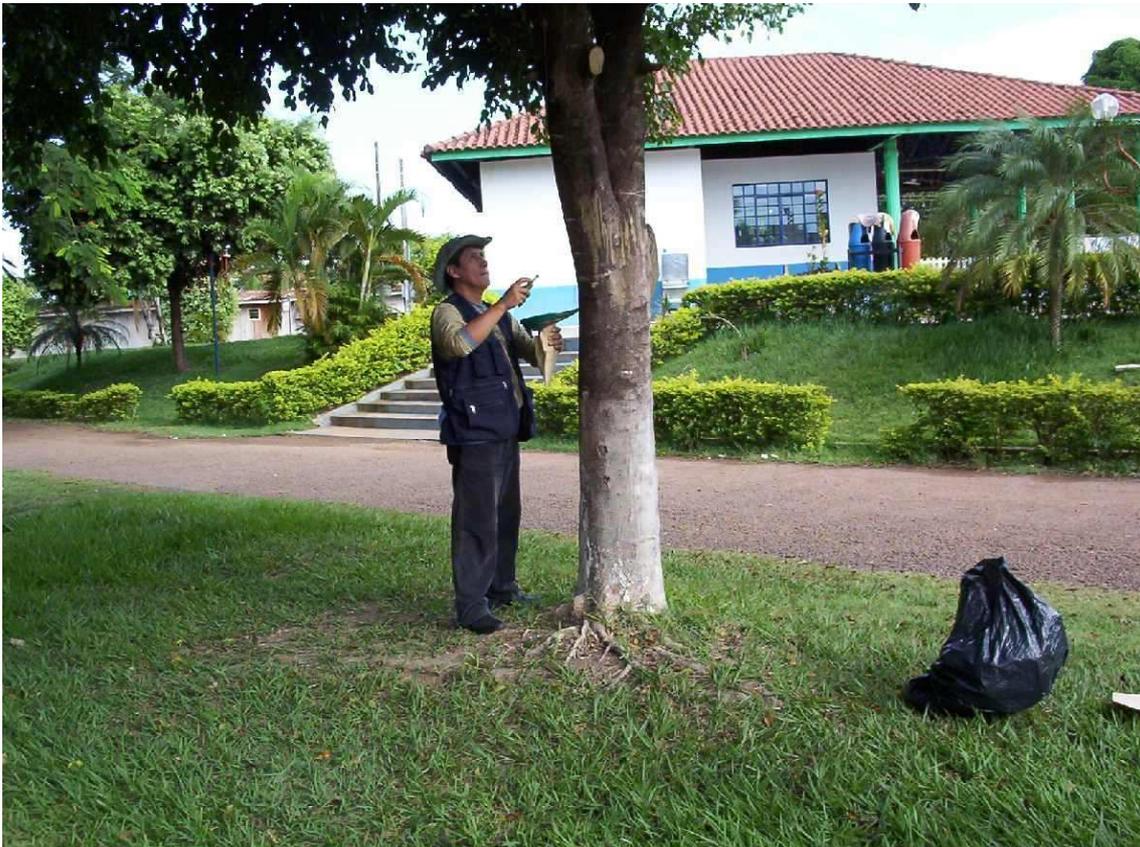
PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A18



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A19



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A21



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A25



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A26



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A27



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A29



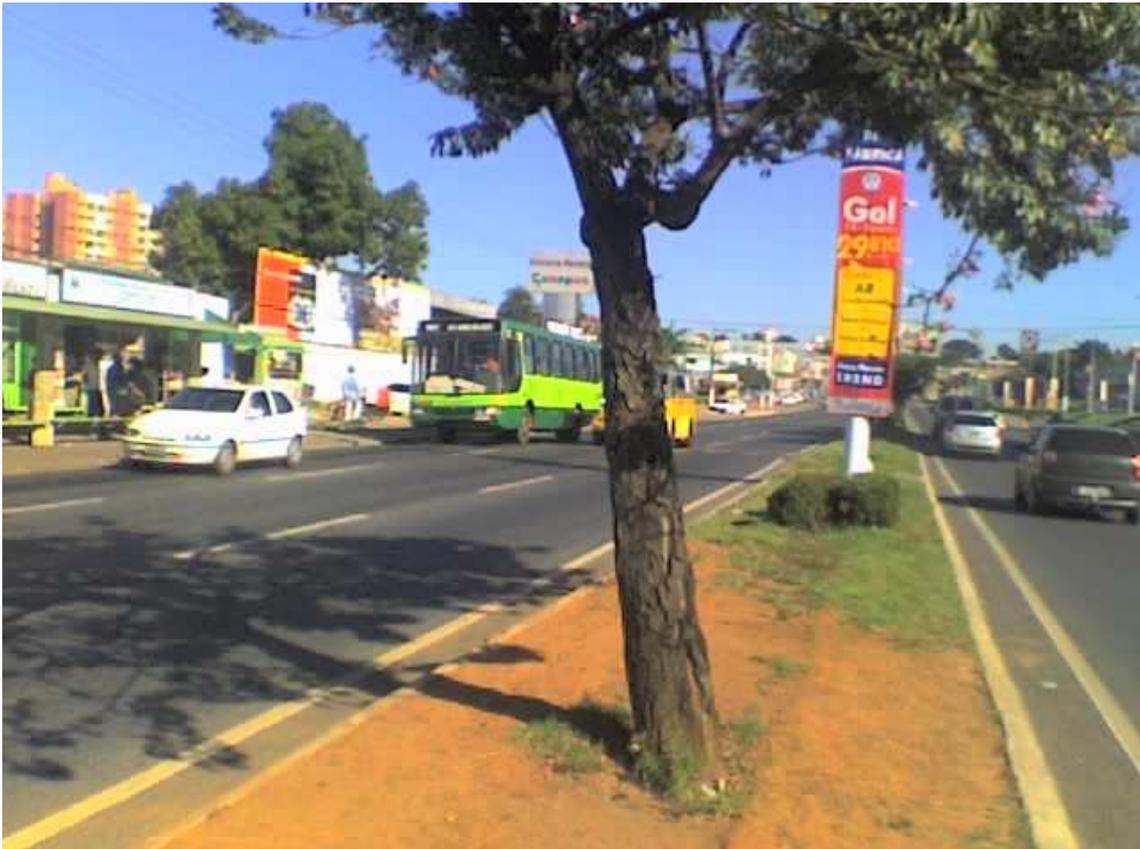
PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A31



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A33



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A37



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A38



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A39



PONTO DE COLETA DA AMOSTRA A45

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)