



9514 - APLICAÇÃO DA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÁGUA POTÁVEL, ÁGUA BRUTA, EFLUENTES DOMÉSTICOS E NÃO DOMÉSTICOS

Danielle Polidório Intima⁽¹⁾

Possui graduação em Química pela Universidade Presbiteriana Mackenzie (1997) e doutorado em Química Analítica pela Universidade de São Paulo (2008). Atualmente é supervisora do Laboratório de Controle de Qualidade de Material de Tratamento da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) e membro da Comissão de Estudo de Produtos Químicos para Saneamento Básico, Água e Esgoto (CB10) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Edson Joanni⁽²⁾

Possui graduação em Química pela Universidade Federal de São Carlos (1982) e mestrado em Físico-Química pela Universidade de São Paulo (2007). Atualmente é químico do Laboratório de Controle de Qualidade de Material de Tratamento da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP).

Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), Departamento de Controle de Qualidade, Rua Conselheiro Saraiva, 519, Santana, São Paulo, SP, CEP 02037-021, Brasil.
e-mail: dpolidorio@sabesp.com.br

RESUMO

Este estudo mostra a viabilidade de aplicação da espectrometria de fluorescência de raios X (TXRF) na determinação direta de metais em amostras de água potável, água bruta, efluente doméstico e não doméstico. Sendo que a análise direta só é possível em casos de amostras homogêneas, em caso de amostras que apresentam fase sólida, faz-se necessária digestão das amostras. Todas as medidas foram realizadas usando o espectrômetro TXRF, equipado com um tubo de raios X de molibdênio. Para padronização interna, 950 uL de amostra foram misturados com 50 uL de uma solução padrão de 10 mg L⁻¹ de gálio. Uma alíquota de 5 uL da mistura foi seca sobre um disco de quartzo. Este procedimento foi realizado por três vezes para pré-concentrar as amostras. Todas as amostras analisadas neste estudo eram homogêneas, dispensando-se o processo de digestão das mesmas. Para apresentar os resultados da técnica foram selecionados os elementos arsênio (As) e selênio (Se). Os limites de detecção são adequados para os elementos estudados e a recuperação dos analitos adicionados foi de 96 a 106%, apresentando boa precisão e exatidão. Portanto, a espectrometria de TXRF mostrou-se uma alternativa bastante interessante para ser utilizada na medição de metais na análise das amostras em questão.

PALAVRAS-CHAVE: TXRF, metais, águas

INTRODUÇÃO

A determinação de metais em amostras de água potável, água bruta, efluentes domésticos e não domésticos é de suma importância no setor de saneamento, para atendimento à legislação vigente, ou seja, Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 de 2017 para água potável, Resolução Conama 357 de 2005 para água bruta e Resolução Conama 430 de 2011 para efluentes domésticos e não domésticos [1,2,3].

A espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) e a espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) têm sido rotineiramente utilizadas para o controle da qualidade destas matrizes. Embora essas técnicas apresentem bom desempenho na determinação de metais, com limites de detecção adequados para esse fim, o custo da análise é alto devido a exigência de gases de grau analítico e consumíveis caros. Nesse contexto, o uso da espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) mostra-se uma alternativa bastante interessante. A técnica proporciona um processo rápido e fácil de preparação de amostras e o custo de operação e manutenção analítica é baixo. Nessa técnica, um pequeno volume da amostra líquida é seco sobre um disco de quartzo, formando um microfilme, o raio X é focado sobre este, sendo que sua energia é capaz de excitar os átomos e induzir a emissão de radiação de fluorescência, que é específica para cada elemento. Em ângulos muito rasos da incidência das radiações excitantes em relação a uma



superfície do microfilme, a reflexão total externa da radiação incidente ocorre e reduz drasticamente as profundidades de penetração da radiação incidente no volume de amostra, aumentando assim a sensibilidade pela diminuição da fluorescência de substrato e intensidade de radiação de excitação dispersa. Durante as últimas décadas, a técnica TXRF tornou-se uma das técnicas competitivas mais rápidas e de menor custo para análises de elementos traços [4].

Fontes de radiação comumente usadas em TXRF são constituídas de molibdênio (Mo) ou tungstênio (W). Cada uma delas tem uma faixa útil para a determinação e quantificação dos elementos presentes nas amostras. A fonte de molibdênio tem uma faixa útil entre 3 e 15 keV. Por essa razão, elementos cuja emissão de fluorescência está próxima dos extremos dessa faixa não podem ser quantificados. Nesta condição, alumínio (Al) pode ser detectado, mas sua quantificação é comprometida devido à interferência causada por silício (Si) e Argônio (Ar). Em outra situação, elementos como prata (Ag), cádmio (Cd) e antimônio (Sb) estão sujeitos à interferência espectral pelo molibdênio (Mo) proveniente do tubo. Para minimizar a interferência espectral permitindo a medição quantitativa de elementos de baixa energia, recomenda-se o uso de instrumentos TXRF equipados com um tubo de raios X de baixa potência e um monocromador com amplificador de sinal [5].

Para a aplicação da técnica de TXRF as amostras devem estar no estado líquido, sendo necessária a digestão ou dissolução de amostras que apresentem fase sólida, ou seja, que não sejam homogêneas.

OBJETIVO

Este trabalho teve por objetivo apresentar a viabilidade da utilização da espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) para determinação multielementar em amostras de água potável, água bruta, efluente doméstico e não doméstico.

METODOLOGIA UTILIZADA

INSTRUMENTAÇÃO

Todas as medições foram realizadas usando um espectrômetro S2 PICOFOX TM TXRF de bancada (Bruker Nano GmbH, Karlsruhe, Alemanha) equipado com um tubo de molibdênio (Mo) - fonte de excitação $K\alpha$ 17,5 keV (600 mA, 50kV, 50W), um monocromador multicamadas e um detector de silício com uma área ativa de 10 mm². O tubo de raios X é fornecido com uma proteção contra radiação primária feita de latão de 5 mm, uma janela de berílio fina (100 nm). Na direção do monocromador, há uma abertura de 3 mm para a emissão do feixe útil. O tempo de medição foi de 600s por amostra. O processamento dos espectros de raios X e a contabilização das sobreposições de pico de fluorescência foram realizados utilizando o software SPECTRA version 7.0 (Bruker Nano GmbH, Karlsruhe, Alemanha).

Os resultados analíticos obtidos com o espectrômetro TXRF foram comparados com os resultados obtidos pelo ICP OES Thermo Scientific™ iCAP™ 7400 (Thermo Scientific, China) com configuração *dual view* e detector multicanal de matriz tipo CCD (charge-coupled device) que é um dispositivo de carga acoplada.

Uma pipeta eletrônica (Rainin / Mettler Toledo, EUA) foi empregada para transferir a alíquota da amostra e do padrão interno e um agitador de vórtice (Scientific Industries, EUA) foi utilizado para homogeneizar as amostras. Uma pipeta eletrônica de 10 µL (Rainin / Mettler Toledo, EUA) foi empregada para transferir a alíquota da amostra para o disco de quartzo. Uma estufa de secagem (Ethik Technology, Brasil) foi empregada para secar as alíquotas das amostras.

REAGENTES E AMOSTRAS

Todas as soluções analíticas foram preparadas com água desmineralizada de alta pureza obtida por um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, EUA) e armazenadas em tubos de polipropileno descontaminados (Aton, EUA) e todas as amostras foram armazenadas em microtubos de 2,0 mL (Aton, EUA).

Soluções padrão 1000 mg L⁻¹ de As (K2-AS650402, Inorganic Venture) e 1000 mg L⁻¹ de Se (J2-SE020058, Inorganic Venture), produzidas por laboratórios com ISO 17025, acreditação ISO Guide 34 e rastreabilidade do *National Institute of Standards and Technology* (NIST), foram adicionadas em amostras reais e usadas para verificar a precisão do método analítico desenvolvido. A solução padrão de gálio (Ga) de 1000 mg L⁻¹ foi obtida



da Inorganic Venture (Christiansburg, EUA). Uma solução de silicone em isopropanol foi obtida da SERVA Electrophoresis GmbH (Heidelberg, Alemanha).

PROCEDIMENTO

Os porta-amostras foram pré-tratados com 5 µL de silicone em isopropanol à temperatura ambiente e secos por 15 min em estufa a 60°C. Este procedimento foi seguido para tornar a superfície hidrofóbica e evitar a dispersão da amostra aquosa no disco de quartzo.

Para calibração interna, 950 µL de amostra foram misturados com 50 µL de uma solução padrão (Ga; 10 mg L⁻¹). Para a medição, um volume de 5 µL da amostra foi adicionado ao disco de quartzo à temperatura ambiente e seco a 60°C em estufa de secagem por 15 min. Este procedimento foi realizado três vezes para pré-concentrar as amostras. A correção de ganho foi feita antes de iniciar a análise. As amostras foram medidas durante 600 s. A otimização dos parâmetros instrumentais foi realizada de acordo com a preparação de amostras aquosas proposta por Riaño *et al.*, que recomenda 15 min para o silicone no tempo de secagem do isopropanol e 600 s para o tempo de medição [6]. Os espectros foram analisados com o software Bruker Spectra Picofox versão 7.5.3.0 e os limites de detecção foram calculados pelo mesmo *software* [7].

Os resultados obtidos pelo método proposto foram comparados com os obtidos pelo método convencional utilizando ICP OES. Os comprimentos de onda (nm) utilizados para cada elemento foram: As (189,042) e Se (196,090). As medições foram realizadas com visão axial, 2 L min⁻¹ de fluxo de gás de plasma, potência de radio frequência (RF) de 1200W e nebulizador concêntrico.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todos os ensaios foram realizadas usando Ga como padrão interno, que é o elemento mais comum usado nas medições de TXRF, por ser raramente encontrado nas amostras ensaiadas. Todas as amostras utilizadas neste estudo eram homogêneas, dispensando-se o processo de digestão das mesmas. Para apresentar os resultados da técnica foram selecionados os elementos arsênio e selênio. A Tabela 1 apresenta os limites de quantificação da técnica TXRF em comparação com os limites obtidos por ICP OES. Todos limites de quantificação são adequados para todas as matrizes estudadas de acordo com a legislação vigente.

Tabela 1: Limites de quantificação obtidos para análise direta por TXRF em comparação com ICP OES e limites da legislação vigente

Elemento		LQ* TXRF (mg L ⁻¹)	LQ* ICP OES (mg L ⁻¹)	Limite Legislação (mg L ⁻¹)	Legislação referenciada
Arsênio	Água potável	0,003	0,003	0,01	Portaria de Consolidação nº 5
	Água bruta	0,004	0,002	0,01	Resolução CONAMA 357
	Efluente doméstico	0,019	0,017	0,50	Resolução CONAMA 430
	Efluente não doméstico	0,051	0,021	0,50	Resolução CONAMA 430
Selênio	Água potável	0,003	0,005	0,01	Portaria de Consolidação nº 5
	Água bruta	0,003	0,004	0,01	Resolução CONAMA 357
	Efluente doméstico	0,038	0,024	0,30	Resolução CONAMA 430
	Efluente não doméstico	0,056	0,062	0,30	Resolução CONAMA 430

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para análise direta da água potável utilizando Ga 0,5 mg L⁻¹ como padrão interno. Os resultados mostram que os valores obtidos pelo TXRF estão de acordo com os resultados obtidos pelo ICP OES, de acordo com o teste t (95%) realizado utilizando a função estatística do Excel. Recuperações de 96% a 103% para ambos elementos indicam boa precisão do método proposto.



Tabela 2: Limites de quantificação obtidos para análise direta por TXRF usando 0,5 mg L⁻¹ de Ga como padrão interno e limites da legislação vigente

Elemento	Amostra	Resultados TXRF (mg L ⁻¹)	Spike (mg L ⁻¹)	TXRF (mg L ⁻¹)	REC (%)	ICP OES (mg L ⁻¹)	REC (%)
Arsênio	Água potável 1	<0,003	0,01	0,0099 ± 0,0003	99	0,0101 ± 0,0006	101
	Água potável 2	<0,003	0,01	0,0096 ± 0,0006	96	0,0096 ± 0,0007	96
	Água bruta 1	<0,004	0,01	0,0103 ± 0,0005	103	0,0101 ± 0,0006	101
	Água bruta 2	<0,004	0,01	0,0102 ± 0,0006	102	0,0098 ± 0,0004	98
	Efluente doméstico 1	<0,019	0,3	0,2970 ± 0,0023	99	0,3060 ± 0,0033	102
	Efluente doméstico 2	<0,019	0,3	0,3030 ± 0,0031	101	0,2940 ± 0,0014	98
	Efluente não doméstico 1	<0,051	0,3	0,3001 ± 0,0028	100	0,2971 ± 0,0022	99
	Efluente não doméstico 2	<0,051	0,3	0,3120 ± 0,0046	104	0,2969 ± 0,0017	99
Selênio	Água potável 1	<0,003	0,01	0,0103 ± 0,0006	103	0,0101 ± 0,0005	101
	Água potável 2	<0,003	0,01	0,0106 ± 0,0007	106	0,0096 ± 0,0005	96
	Água bruta 1	<0,003	0,01	0,0103 ± 0,0005	103	0,0102 ± 0,0004	102
	Água bruta 2	<0,003	0,01	0,0097 ± 0,0005	97	0,0103 ± 0,0005	103
	Efluente doméstico 1	<0,038	0,3	0,2880 ± 0,0046	96	0,2880 ± 0,0047	96
	Efluente doméstico 2	<0,038	0,3	0,3090 ± 0,0065	103	0,3031 ± 0,0056	101
	Efluente não doméstico 1	<0,056	0,3	0,3060 ± 0,0036	102	0,2940 ± 0,0044	98
	Efluente não doméstico 2	<0,056	0,3	0,2910 ± 0,0075	97	0,3091 ± 0,0038	103

CONCLUSÕES

Este estudo apresentou a viabilidade de utilizar a espectrometria de fluorescência de raios X de reflexão total (TXRF) para determinação direta multielementar em amostras de água potável, água bruta, efluente doméstico e não doméstico.

Considerando os limites estabelecidos pela legislação, os limites de quantificação para o método proposto mostram-se adequados. Como as concentrações de As e Se foram menores que o limite de quantificação do método, o teste de adição e recuperação foi realizado para verificar a interferência da matriz.

Recuperações entre 96 e 106 foram obtidas, indicando a ausência de interferência significativa da matriz na análise direta de água potável por TXRF.

Observando os resultados obtidos, a espectrometria de TXRF mostrou-se uma alternativa bastante interessante para ser utilizada na medição de metais na análise de todas as matrizes estudadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Anexo XX. Disponível em: http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html [Acesso em 26 Abril 2018].
- BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> [Acesso em 26 Abril 2018].
- BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf> [Acesso em 26 Abril 2018].
- STONACH, H., Lab Report XRF 425, S2 PICOFOX Trace element analysis of fresh water samples by TXRF spectrometry, Bruker AXS Microanalysis, GmbH, Berlin, Germany, 2007.
- STONACH, H., Lab Report XRF 436, S2 PICOFOX Tungsten (W) excitation and its application to pharmaceutical and environmental samples, Bruker AXS Microanalysis, GmbH, Berlin, Germany, 2015.
- RIAÑO, S., Regadío, M., Binnemans, K., Hoogerstraete, T. V., Practical guidelines for best practice on Total Reflection X-ray Fluorescence spectroscopy: Analysis of aqueous solutions, Spectrochimica Acta Part B 124 (2016) 109–115
- BRUKER. S2 Picofox, User Manual, Bruker AXS Microanalysis, GmbH, Berlin, Germany, 2012.