



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

INGRID COIMBRA DA SILVA

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE  
RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF) PARA A QUANTIFICAÇÃO DE  
METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO**

Recife

2025

INGRID COIMBRA DA SILVA

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE  
RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF) PARA A QUANTIFICAÇÃO DE  
EM SEDIMENTOS DE FUNDO**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso Licenciatura em  
Química da Universidade Federal de Rural de  
Pernambuco, como requisito parcial para  
obtenção do título de Licenciada em Química.

**Orientadora:** Profa. Dra. Maria José de Filgueiras Gomes

**Coorientador:** Prof. Dr. Elvis Joacir de França

Recife

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE  
Bibliotecário(a): Ana Catarina Macêdo - CRB-4 1781

S586a Silva, Ingrid Coimbra da.  
Aplicação da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão de energia (EDXRF) para a quantificação de metais pesados em sedimentos de fundo / Ingrid Coimbra da Silva. – Recife, 2025.  
46 f.; il.

Orientador(a): Maria José de Filgueiras Gomes.  
Co-orientador(a): Elvis Joacir de França.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -  
Universidade Federal Rural de Pernambuco, Licenciatura  
em Química, Recife, BR-PE, 2025.

Inclui referências e apêndice(s).

1. Fluorescência. 2. Metais pesados. 3. Sedimentos marinhos. I. Gomes, Maria José de Filgueiras, orient. II. França, Elvis Joacir de, coorient. III. Título

CDD 540

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE  
RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF) PARA A QUANTIFICAÇÃO DE  
METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso Licenciatura em  
Química da Universidade Federal de Rural de  
Pernambuco, como requisito parcial para  
obtenção do título de Licenciada em Química

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Maria José de Filgueiras Gomes (Orientadora)  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

Profa. Ma. Rosangela Maria da Silva Lucena (Avaliadora)  
Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE)

---

Prof. Dr. Manoel de Farias Souza Filho (Avaliador)  
Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder força e determinação para superar os obstáculos da vida.

Aos meus pais e irmãos, pelo apoio e compreensão das minhas ausências necessárias para a conclusão desta graduação e aos demais familiares, em especial, aos meus avós Manuel e Teresa por serem a minha base e a minha tia Cícera pelo incentivo e sustentação de fé partilhadas diariamente.

À minha orientadora, Profa. Dra. Maria José de Filgueiras Gomes e ao meu Coorientador Prof. Dr. Elvis Joacir de França pela orientação, incentivo e disponibilidade de tempo e espaço ao longo desse processo. E aos colegas do CRCN-NE pelo apoio e acolhimento durante a elaboração desse trabalho.

Expresso minha gratidão aos professores da UFRPE pela dedicação e comprometimento em ensinar e formar futuros professores de Química. E aos colegas conquistados, sobretudo, na reta final da graduação, em especial a Hugo Vinícius e o professor Cristiano Bastos pelo diálogo e disponibilidade de espaço quando necessário.

Deixo meus agradecimentos ao CRCN-NE e aos órgãos de fomento CNPq, FACEPE e Instituto IPÊ-UFRPE pelo fornecimento de bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) e a PROGESTI-UFRPE pelo incentivo a manutenção de custos na graduação que promoveram a conclusão no devido tempo e a publicação de trabalhos como forma de extensão universitária.

Por fim, agradeço a mim mesma pela resiliência, dedicação e responsabilidade em direcionar esforços para alcançar meus objetivos com determinação.

Meus sinceros agradecimentos!

## **Metais Pesados no solo**

Rosângela Maria da Silva Lucena

Agentes tóxicos

Causam males silenciosos

Elementos químicos naturais

De efeitos danosos

Presentes na indústria metalúrgica

E na indústria de fertilizantes

Em lodo de esgotos

Repleto de contaminantes

Em combustíveis fósseis

Outra fonte de intoxicação

Cádmio, cromo, chumbo, mercúrio

Quanta contaminação...

Reduzindo a fertilidade do solo

Pela perda de nutrientes

Trazem desequilíbrio ecológico

Liberando gases poluentes

Metais pesados no solo

Quanto peso para a humanidade

Mas juntos podemos lutar

Por uma vida de melhor qualidade.

## RESUMO

Estudos recentes do monitoramento dos ecossistemas aquáticos retratam a relevância de tornarem os sedimentos de fundo como objeto de estudo dos impactos de contaminação ambiental por serem acumuladores, processadores e transportadores de metais pesados e espécies contaminantes. Nesse sentido, este presente estudo teve o objetivo de avaliar a aplicabilidade da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) na quantificação dos elementos químicos Mn, Fe, Ni, Zn, Sr, Ti, Al, Si, K, Ca, V e La e avaliação da qualidade do sedimento a partir dos valores orientadores TEL e PEL de concentração estabelecidos pelo CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) e adotados pela CETESB para os elementos Ni e Zn como possíveis contaminantes em 52 amostras coletadas de 4 perfis de sedimentos originadas da Costa Brasileira, cedidos pela Pesquisa Desenvolvimento Inovação e Ensino (PDIE) ao Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN/NE). A natureza da pesquisa foi do tipo aplicada baseada em uma abordagem quantitativa através das médias aritméticas das concentrações dos metais pesados pelo EDX-720 e materiais de referências certificados (IAEA-SL-1) comparados com valores obtidos e certificados. O tratamento dos dados foi realizado mediante a metodologia de Fernández (2017) e o cálculo de incertezas analíticas com intervalo de 95% de confiança pela metodologia de Costa (2023). De maneira geral, o elemento Ni apresentou valores acima de TEL para a maioria dos pontos analisados, resultando na classificação de qualidade regular dos sedimentos analisados. O metal Zn esteve entre TEL e PEL para a maioria dos pontos coletados, sendo classificada a qualidade do sedimento como ótimo para esse elemento. As concentrações dos demais elementos não apresentam valores guias para comparação. Dessa forma, os objetivos deste trabalho foram atingidos e apresentaram relevância para a justificativa da aplicabilidade da técnica de EDXRF para o estudo de sedimentos de fundo e a importância da avaliação ambiental pela contaminação de metais pesados e seus impactos para os ecossistemas aquáticos causados pela ação antrópica ao longo dos anos.

**Palavras-chave:** EDXRF; metais pesados; sedimentos de fundo; TEL; PEL.

## ABSTRACT

Recent studies on the monitoring of aquatic ecosystems highlight the importance of considering bottom sediments as a subject of study for environmental contamination impacts, as they act as accumulators, processors, and transporters of heavy metals and contaminant species. In this context, the present study aimed to evaluate the applicability of Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (EDXRF) for the quantification of metals Mn, Fe, Ni, Zn, Sr, Ti, Al, Si, K, Ca, V, and La, as well as the assessment of sediment quality based on the Threshold Effect Level (TEL) and Probable Effect Level (PEL) concentration guidelines established by the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) and adopted by CETESB for the elements Ni and Zn as potential contaminants. This evaluation was conducted on 52 samples collected from 4 sediment profiles originating from the Brazilian Coast, provided by Pesquisa Desenvolvimento Inovação e Ensino (PDIE) to the Regional Center of Nuclear Sciences of the Northeast (CRCN/NE). The nature of the research was applied, based on a quantitative approach through the arithmetic means of heavy metal concentrations obtained by EDX-720 and certified reference materials (IAEA-SL-1) compared with obtained and certified values. Data treatment was performed using the methodology of Fernández (2017), and the calculation of analytical uncertainties with a 95% confidence interval was conducted using the methodology of Costa (2023). Overall, the element Ni exhibited values above TEL for the majority of the analyzed points, resulting in a classification of fair quality for the analyzed sediments. The metal Zn was between TEL and PEL for most of the collected points, classifying the sediment quality as excellent for this element. The concentrations of the other elements do not have guideline values for comparison. Thus, the objectives of this work were achieved and demonstrated relevance for justifying the applicability of the EDXRF technique for the study of bottom sediments and the importance of environmental assessment due to heavy metal contamination and its impacts on aquatic ecosystems caused by anthropogenic actions over the years.

**Keywords:** EDXRF; heavy metals; bottom sediments; TEL; PEL.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment (Conselho Canadense Ministros do Meio Ambiente)
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CRCN-NE	Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste
EDXRF	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia)
FACEPE	Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco
IEAE	International Atomic Energy Agency (Agência Internacional de Energia Atômica)
PDIE	Pesquisa Desenvolvimento Inovação e Ensino
PEL	Probable Effects Level (Nível de Efeitos Prováveis)
PROGESTI	Pró-Reitoria de Gestão Estudantil e Inclusão
TEL	Threshold Effects Level (Nível de Efeitos de Limiar)
UFRPE	Universidade Federal Rural de Pernambuco
XRF	X-ray Fluorescence (Fluorescência de Raios-X)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>13</b>
2.1 DINÂMICA DE FORMAÇÃO DE SEDIMENTOS DE FUNDO .....	13
2.2 SEDIMENTOS DE FUNDO E IMPACTOS DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS .....	15
2.3 VALORES GUIAS DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS (VGQS) .....	18
<b>2.3.1 Índices de Qualidade dos Sedimentos</b> .....	<b>19</b>
2.4 TÉCNICA ANALÍTICA .....	21
<b>2.4.1 Fundamentos da Fluorescência de Raios X (XRF)</b> .....	<b>21</b>
<b>2.4.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF)</b> .....	<b>24</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>28</b>
3.1 TIPO DE PESQUISA .....	28
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	29
3.3 ANÁLISE QUÍMICA .....	29
<b>3.3.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia</b> .....	<b>29</b>
3.4 CONTROLE DE QUALIDADE DO MÉTODO ANALÍTICO .....	30
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>33</b>
4.1 QUALIDADE DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO .....	33
4.2 QUANTIFICAÇÃO QUÍMICA DOS METAIS PESADOS .....	34
4.3 AVALIAÇÃO DOS ÍNDICES DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS .....	36
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>43</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>44</b>
<b>APÊNDICE A</b> .....	<b>46</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Estudos recentes retratam a relevância do monitoramento dos impactos da interferência humana e da expansão urbana sobre os ecossistemas aquáticos. Um dos objetos de estudo que tem apresentado destaque são os sedimentos de fundo por atuarem como acumuladores, processadores e transportadores de metais pesados, matéria orgânica e nutrientes, promovendo o desenvolvimento de estudos para a mensuração dos seus impactos nos ecossistemas em que estão inseridos (Oliveira, 2013). O uso inadequado do solo é uma das principais causas da degradação dos recursos naturais, causando mudanças hidrológicas e aumento da carga de poluentes lixiviados ou transportados junto aos sedimentos que posteriormente serão depositados nos corpos d'água (Manahan, 2000, *apud* Fernandes, 2015). Além disso, a compreensão da dinâmica de formação de sedimentos em uma bacia de grande relevância para o estudo das modificações do uso e ocupação da terra, a urbanização e o desenvolvimento da economia e dos impactos causados pelas mudanças climáticas (Fernandes, 2015).

Essa problemática promove o questionamento do que são sedimentos e quais suas influências na contaminação de sistemas aquáticos por uma extensão maior de tempo. Segundo Carvalho (2008), sedimentos são partículas originadas de rochas que podem ser fragmentadas e carregadas por um fluido por meio de processos erosivos e posteriormente são transportados até os rios e áreas onde serão depositados no fundo de leitos aquáticos. O que corrobora com o estudo de Fernandes (2018) ao descrever que ao serem depositados, os sedimentos carregam materiais e contaminantes que podem alterar todo o ecossistema ao redor. Um dos poluentes mais prejudiciais associados aos sedimentos são os metais pesados por afetarem diretamente o sistema aquático quando presentes em grandes concentrações (Stephan, 2007). Por essa razão os sedimentos foram selecionados como objeto de estudo deste trabalho.

Uma técnica que recebe destaque por otimizar o estudo dos sedimentos de fundo de forma simples e rápida é a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF) por ser uma técnica que confere um design compacto e alta eficiência de fonte, o que aumenta a aplicabilidade dos espectrômetros nas análises de amostras desconhecidas com a utilização de curvas analíticas que visam determinar a

concentração dessas amostras (Brouwer, 2010; Beckhoff *et al.*, 2006, *apud* Fernández *et al.*, 2017). Além da quantificação, é possível ainda avaliar a qualidade dos sedimentos a partir dos contaminantes químicos utilizando índices e valores guias orientadores estabelecidos por órgãos regulamentadores como os índices TEL (Nível de Efeitos de Limiar) e PEL (Nível de Efeitos Prováveis) do Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME) que estabelecem diretrizes para a padronização e gerenciamento de contaminantes nos sistemas aquáticos e que foram adotados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Direcionando o foco para o estudo das concentrações de metais pesados, esse trabalho tem o seguinte problema de pesquisa: A aplicabilidade da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) para quantificar a concentração dos metais pesados em amostras de sedimentos de fundo. A justificativa deste trabalho tem como foco a promoção da aplicação dessa técnica multielementar para estudos de geocronologia de sedimentos de fundo e identificação de potenciais contaminantes como os metais pesados e suas implicações ambientais. Dessa forma, o objetivo geral deste trabalho foi contribuir com avaliação dos níveis de metais pesados em sedimentos de fundo utilizando a técnica de EDXRF como alternativa na determinação multielementar quantitativa de matriz sólida. Para isso, alguns objetivos específicos foram norteadores para que o objetivo geral fosse atingido:

- Aplicar a técnica multielementar de EDXRF para quantificar os metais pesados Mn, Fe, Ni, Zn, Sr, Ti, Al, Si, K, Ca, V e La presentes em amostras de sedimento de fundo;
- Estimar o potencial de biodisponibilidade nos diferentes perfis utilizando diferentes critérios de qualidade de sedimentos nos diferentes pontos de amostragem da Costa Brasileira;
- Avaliar a qualidade dos sedimentos comparando os dados obtidos para os elementos Ni e Zn com os valores orientadores estabelecidos pela CETESB para os índices TEL e PEL das diretrizes do Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME) visando a adequação desses sedimentos com a legislação vigente.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Estudos da literatura mostram um crescente interesse em estudar a composição química de sedimentos de fundo para estudos de geocronologia e os impactos para os sistemas aquáticos aos quais são destinados. Além disso, os sedimentos podem ser considerados como base para a quantificação de metais pesados nesses locais devido a sua capacidade de se adsorverem aos sedimentos e se depositarem causando danos significativos na fauna e na flora local (Oliveira, 2013). A seguir, será discutida a dinâmica do estudo de sedimentos de fundo tomando como aporte a aplicação da técnica multielementar de EDXRF para avaliação das suas contribuições nas quantificações de metais pesados na matriz sólida.

### 2.1 DINÂMICA DE FORMAÇÃO DE SEDIMENTOS DE FUNDO

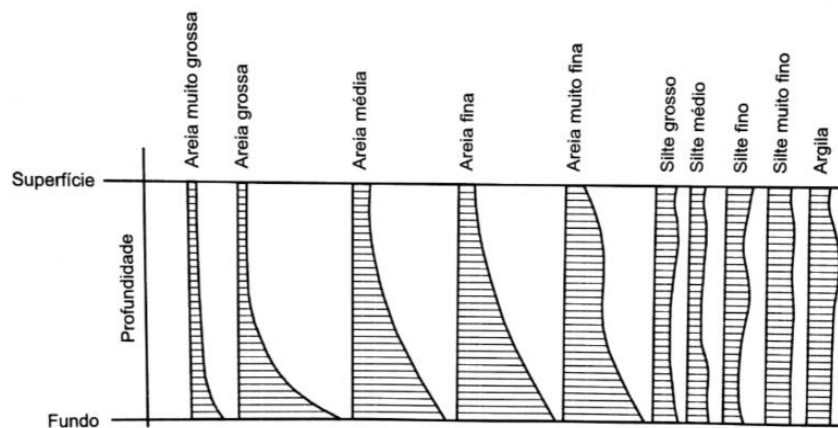
A dinâmica de formação de sedimentos de fundo recebe destaque em muitos estudos descritos na literatura quando se trata da compreensão dos impactos causados pela contaminação de sistemas hídricos, não só advindos de processos físico-químicos naturais dos ecossistemas, mas também pela influência da ação antrópica (Fernandes, 2015. Segundo Silva *et al.*, (2003, *apud* Fernandes, 2015), a compreensão das etapas de deslocamento, transporte e deposição de partículas sólidas que se encontram na superfície de bacias hidrográficas estão vinculados aos ciclos hidrológicos e aos processos hidrossedimentológicos que ocorrem nesses sistemas. Uma perspectiva também discutida por Vestana (2008), ao retratar que o transporte das partículas ocorre principalmente por meio do arraste, deslizamento ou pela suspensão do fluxo de massa desses materiais que serão posteriormente depositados no fundo de rios, lagos e mares com a redução da força de escoamento até níveis mais baixos de depressões naturais ou em encostas de baixa declividade.

Um estudo semelhante foi realizado por Libes (2009, *apud* Benedetti, 2023), ao atribuir que os processos de transporte e deposição promovem aos sedimentos características próprias para a sua constituição como o formato das suas partículas e sua composição química que refletem a hidrodinâmica e processos biogeoquímicos dos quais

foram derivados, os tornando verdadeiros registros geológicos desses. Os sedimentos de rios e lagos apresentam na sua composição óxidos, hidróxidos, silicatos, fosfatos e carbonatos, materiais orgânicos e inorgânicos que os tornam objetos de estudos da avaliação de contaminação ambiental devido às reações e interações químicas com as colunas de água (Wetzel *et al.*, 1983, *apud* Restrepo, 2007). Essa condição apresenta concordância com as considerações já retratadas e tem como base o escopo do qual esse estudo está fundamentado.

No que tange a dinâmica de deposição, Witzigman (1963), descreve um estudo mais amplo acerca desse fenômeno ao retratar que os sedimentos seguem uma distribuição vertical em uma determinada seção transversal em relação ao tempo de deposição, no qual as partículas em suspensão sofrem a ação da velocidade da corrente de água na direção horizontal promovendo uma maior concentração de sedimentos no leito e menor na superfície, conforme mostra a Figura 1. Dessa forma, é considerável encontrar partículas como a areia com uma distribuição variável entre a superfície e o leito, já no fundo se encontraram materiais de tamanhos maiores como o cascalho, enquanto partículas menores como a argila, sílica e areia possuem a tendência de se distribuírem uniformemente (Oliveira, 2013).

**Figura 1** – Representação das distribuições verticais de sedimentos.



Fonte: Witzigman (1963).

As análises para a caracterização de amostras de sedimentos ocorrem por meio de frações em perfis verticais que tornam possível compreender todo o desenvolvimento histórico e as alterações ocorridas, e a coleta de amostras tem sua viabilidade na forma de perfis desde que os sedimentos não sejam perturbados por condições externas (Esteves, 1998, *apud* Fernandes, 2018). Assim, é possível concluir que a dinâmica de formação dos sedimentos levanta hipótese de que essas matrizes carregam informações relevantes para estudos de contaminantes, como por exemplo, os metais pesados, e por essa razão, recebe um destaque maior nos estudos dos efeitos prolongados da presença desses elementos que se encontram depositados em uma determinada região. A seguir, serão discutidos os efeitos das correlações entre os sedimentos de fundo e a contaminação por metais pesados considerados como objetos de estudo deste trabalho.

## 2.2 SEDIMENTOS DE FUNDO E IMPACTOS DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS

Os sedimentos de fundo possuem a capacidade de prolongar efeitos nocivos para os sistemas aquáticos pela contaminação de poluentes associados. O fato de seguirem um padrão de deposição ao longo dos anos nos leitos de rios e oceanos o tornam importantes indicadores de qualidade tão relevantes quanto às análises realizadas em colunas d'água para as avaliações ambientais (Abessa, 2002; Chapman e Mann, 1999; Linkov *et al.*, 2001, *apud* Poletto, 2017). A crescente expansão industrial e urbana tem sido a principal responsável pela contaminação hídrica e a introdução de poluentes e contaminantes em quantidades indesejáveis, gerando excessos de elementos essenciais, como os metais. Esse aumento acarreta um desequilíbrio da presença desses elementos nos ecossistemas marinhos, tendo em vista que os seres aquáticos necessitam de quantidades menores de alguns metais como Co, Va, Cu, Mo, Sr, Mn e Zn para suas funções vitais. No entanto, em níveis excessivos esses elementos podem se tornar extremamente tóxicos. Metais pesados como o Hg, Pb e Cd por não apresentarem nenhuma função dentro dos organismos e sua excreção ser lenta, podem acumular e provocar doenças graves, sobretudo em mamíferos, e todo o ecossistema

em que estão presentes (Moraes e Jordão, 2002; Pereira e Ebecken, 2009, *apud* Ferreira *et al.*, 2010).

Uma concepção semelhante acerca desse tema pode ser encontrada no estudo de Xu *et al.*, (2018, *apud* De Melo, 2024) ao abordar que no ambiente marinho, os metais pesados estão presentes tanto por fontes antropogênicas como por fontes geológicas tais como a erosão, processos hidrodinâmicos e efluentes domésticos, agrícolas e industriais, sobretudo, em países emergentes. Essa concepção pode ser relacionada com a dinâmica de formação dos sedimentos, no qual a mobilização e a disponibilidade de metais pesados estão diretamente relacionados com a geoquímica do ambiente através de reações de oxirredução, ácido-base, complexação, ácido-base, dissolução e dessorção, além de serem transportados por fenômenos ambientais como chuva e evaporação que possuem influência direta na salinidade do mar e alteram as trocas iônicas com o meio (Alleoni *et al.*, 2008; Plassard *et al.*, 2000; Brooks *et al.*, 1968; Lindberg; Hariss, 1974; Rohatgi; Chen, 1975; Santore *et al.*, 2001; Stumm; Morgan, 1970, *apud* Benedetti, 2023).

Essa discussão levanta um questionamento do que são os metais pesados e qual a finalidade da quantificação desses elementos nas mais variadas matrizes analíticas, além dos efeitos derivados da interação desses metais para os ecossistemas. O termo “metal pesado” tem recebido destaque na literatura de estudos toxicológicos adotados internacionalmente por abordar os grupos de metais e metaloides no geral (Duffus, 2002; Tchounwou, *et al.*, 2012, *apud* Benedetti, 2023). Pertencem a esses grupos os metais de transição cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn) e molibdênio (Mo) considerados como essenciais para os organismos vivos, enquanto chumbo (Pb), cádmio (Cd) e mercúrio (Hg) são conhecidos por serem potencialmente tóxicos quando presentes em elevadas concentrações. Assim, é possível compreender que o acúmulo desses metais em sedimentos de fundo pode causar danos por longos períodos, aumentando gradativamente os riscos provenientes da presença desses metais no ambiente marinho (Oliveira, 2013). Por essa razão, sedimentos de fundo são considerados objetos de estudo para avaliar o impacto da poluição por metais pesados em ambientes aquáticos desde 1990 devido ao fato de liberar esses metais para as colunas de água por fluxo

constante e poder adsorver argilominerais ou a complexação desses na matéria orgânica. A produção de argilominerais depende do ambiente de deposição, condições de oxirredução e de pH do meio, pois o pH elevado evidencia a acumulação desses metais por resultar na redução da carga negativa da superfície do leito das partículas de argila se tornando um potencial de contaminação ambiental nesses ecossistemas (Santos *et al.*, 2012; Souza; Wasserman, 2015; Truckenbrodt, 2019, *apud* De Melo, 2024).

Além dessas condições, existem alguns fatores que afetam a toxicidade de metais pesados no ambiente aquático, como a forma que o metal se encontra, seja dissolvido ou particulados. A presença de outros metais na forma iônica, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  pode promover a redução da toxicidade ao se associarem com íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . No entanto, o efeito oposto pode ocorrer quando há presença simultânea dos metais Ni e Zn, Cd e Zn, Cu e Zn e Cu e Cd, já que em conjunto se tornam mais tóxicos do que quando estão isolados (Torem *et al.*, 2002, *apud* Anjos, 2003). Os metais pesados catiônicos tendem a se dissolverem com a redução do pH do meio, enquanto o aumento do pH promove a sua precipitação (Bourg; Loch, 1995, *apud* Anjos, 2003). Outros fatores que podem ser considerados nessa discussão são a hidrologia do sistema e a composição mineralógica das partículas que podem provocar uma alteração na concentração de metais pesados no meio de forma direta ou indiretamente. Estudos da literatura mostram que existe uma tendência de resíduos sólidos de derivados antrópicos terem uma estabilidade menor se comparados com os resíduos naturais daquele ecossistema. Dessa forma, mesmo que apresentem proporções reduzidas, os materiais antropogênicos tendem a promover um aumento da disponibilidade e mobilização de elementos tóxicos nesses ambientes (Matos, *et al.*, 2001; Tayab, 1991, *apud* Benedetti, 2023).

Assim, nos ecossistemas aquáticos as propriedades físico-químicas e mineralógicas de sedimentos de fundo influenciam a geoquímica e a biodisponibilidade de metais que não são degradados por processos naturais e tendem a se acumular sendo gradativamente liberados pelos corpos de água (Anjos, 2003). Por essa razão, órgãos regulamentadores consideram a contaminação dos sedimentos de fundo como potenciais causadores de risco para o ambiente aquático e esses se tornam objeto de estudo para

avaliação ambiental devido ao fato de sedimentos promoverem espaço para o desenvolvimento do ciclo de vida muito organismos vivos (Diagboya *et al.*, 2015; Lu *et al.*, 2016; Paul; Sinha, 2015, Sadiq; Alam, 1992, *apud* Ferreira *et al.*, 2021). Dessa forma, são estabelecidos normas e critérios para o monitoramento da qualidade do solo e a avaliação de substâncias químicas como potenciais contaminantes tóxicos para os meios aquáticos e posteriormente à saúde humana e animal, possibilitando o gerenciamento ambiental desses ecossistemas.

### 2.3 VALORES GUIAS DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS (VGQS)

A utilização de sedimentos como objetos de estudos da avaliação ambiental de uma região tem como parâmetros os índices de qualidade prescritos por órgãos regulamentadores e resoluções ambientais que dimensionam os impactos da contaminação dos sedimentos, sobretudo, com metais pesados. Assim, vale ressaltar que o monitoramento da qualidade dos sedimentos apresenta importância devido ao fato desses elementos serem de fixação de componentes como metais pesados, macro e micronutrientes do solo que sofreram processos de erosão e foram transportados e depositados resultando não só em assoreamentos, mas em processos de eutrofização e contaminação (Cabral, 2005; Szilassi *et al.*, 2006; Neill *et al.*, 2013, *apud* Da Silva *et al.*, 2024).

Esses estudos ressaltam a relevância dos sedimentos de fundo como objetos de estudo da avaliação ambiental e dos impactos dos contaminantes associados, especialmente aos metais, devido às suas interações químicas e reações com substâncias presentes no ambiente sedimentar. De acordo com Nizoli e colaboradores (2009), metais como Hg, Cu, Pb, Cd, Zn e Ni podem se ligar aos sulfetos formando sais insolúveis que ficam aprisionados no sedimento e retidos na fase sólida, diminuindo a sua biodisponibilidade.

Tal biodisponibilidade e toxicidade de metais em sedimentos foram temas de grande destaque presentes em estudos nos últimos anos ao discutirem a atuação de órgãos de regulamentadores ambientais no estabelecimento de padrões de referência para concentrações de poluentes (Oliveira, 2013). Para o gerenciamento da qualidade

dos sedimentos foram estabelecidos os Valores Guias de Qualidade de Sedimentos (VGQS) na América do Norte, direcionados para aplicações em águas doces e sistemas costeiros. São valores que estabelecem informações referentes às concentrações dos poluentes e as implicações resultantes da sua exposição com potencialidade tóxica aos ecossistemas (Silvério, 2003, *apud* Oliveira, 2013). No que se refere aos metais, os valores de referência são questões fundamentais quando os sedimentos são considerados indicadores de poluição, visto que são valores cruciais para determinar a contaminação e estabelecer padrões de qualidades ainda em desenvolvimento no mundo (Audry et al., 2004; Baldwin, 2007; Chapman et al., 1999, *apud* Santos, 2010).

Dessa forma, se torna fundamental considerar a atuação de órgãos de controles ambientais em relação a avaliação de contaminantes em sedimentos para o estabelecimento de padrões de referências em estudos que visam quantificar e determinar substâncias com potenciais disponibilidade tóxica para os sistemas aquáticos de forma a criar meios de comparações para estimativa da presença de contaminantes como os metais pesados e seus derivados. Assim, esse trabalho tomou como base a utilização de padrões de referência para determinação da concentração de metais tóxicos em sedimentos de fundo, no qual a metodologia prescrita na literatura está estabelecida a seguir.

### **2.3.1 Índices de Qualidade dos Sedimentos**

Segundo o Índices de Qualidade das Águas desenvolvido pela CETESB (2022) sedimentos são avaliados e classificados por linhas de evidências que determinam seu grau de qualidade. Uma das principais evidências é a contaminação química, visto que a concentração de substâncias químicas se torna um fator de classificação na análise de contaminantes. Assim, os parâmetros estabelecidos pela CETESB (2022) seguem as diretrizes do Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente – CCME (2001) definidas como as Diretrizes Canadenses de Qualidade de Sedimentos para a Proteção da Vida Aquática, nas quais as qualidades dos sedimentos são baseados em valores guia da qualidade dos sedimentos (VGQS) atribuídos pelos índices TEL (Threshold Effects Level) considerada como o limite mínimo de contaminantes com a concentração abaixo dos quais efeitos adversos aos sistemas aquáticos são raros, ou seja, nível de

efeito limiar, no qual abaixo deste valor não ocorre efeito adverso à comunidade biológica. Por outro lado, os valores de PEL (Probable Effects Level) considera o nível de efeito provável a ocorrência de efeitos adversos para os organismos e no intervalo entre TEL e PEL são considerados os valores onde espera-se a ocorrência de tais efeitos (Barros *et al.*, 2021; Mozeto *et al.*, 2007; Silvério *et al.*, 2006).

Seguindo essa mesma perspectiva, a CETESB (2022) estabelece cinco faixas para determinar a qualidade dos contaminantes, classificando-as como: ótima, boa, regular, ruim ou péssima, em conformidade com os valores definidos para TEL e PEL. Dessa forma, a qualidade será considerada “ótima” quando os valores de cada contaminante são inferiores ao valor de TEL. Para a qualidade “boa” é considerada uma faixa entre TEL e 50% da distância entre TEL e PEL que são somadas ao valor de TEL. Para a qualidade “regular” é considerada uma faixa de valor acima de 50% da distância de TEL e PEL que será somada ao valor de TEL e se encontra inferior a PEL. A qualidade é definida como “ruim” na faixa entre o valor de PEL e a concentração equivalente a 1,5 do seu valor. Por fim, para a qualidade estabelecida como “péssima” é considerada quando seu valor excede a 1,5 do valor de PEL.

Os resultados dessa relação fornecem valores para a determinação da qualidade de sedimentos através do estudo da contaminação referente a presença e concentração desses elementos químicos. Para esse estudo, foram considerados apenas uma discussão acerca da presença e concentração dos elementos Ni e Zn para avaliar os impactos desses metais para o ecossistema aquático do qual o sedimento de fundo estudado foi retirado.

**Tabela 1** – Classificação dos contaminantes em  $\mu\text{g/g}^{-1}$  conforme os índices TEL (Threshold Effects Level) e PEL (Probable Effects Level) atribuídos pela CETESB (2022) e CCME (2001).

Qualidade	Ótima	Boa	Regular	Ruim	Péssima
Ni	< 18	$\geq 18 - 27$	> 27 - < 36	36 – 54	> 54
Zn	< 123	$\geq 123 - 219$	> 219 - < 315	315 – 473	> 473

Fonte: Retirado da CETESB (2022, p. 22).

Na sessão a seguir, serão apresentados os procedimentos metodológicos aplicados para a obtenção dos objetivos propostos para esse trabalho, com a descrição do método analítico aplicado da técnica multielementar de EDXRF visando a quantificação de metais pesados e a avaliação dos impactos das concentrações dos elementos Ni e Zn nos sedimentos de fundo analisados.

## 2.4 TÉCNICA ANALÍTICA

Em estudos de avaliação ambiental se torna indispensável o conhecimento da composição química com precisão metrológica adequada, e por essa razão são aplicadas técnicas que confirmam uma variedade mais ampla para análise de dados, como as técnicas multielementares, que promova uma caracterização mais abrangente dos mais variados tipos de elementos químicos (De França, 2006, *apud* Costa, 2023). Uma dessas técnicas é a Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) que requer uma padronização adequada às especificidades de cada rotina de análise com o EDXRF, tornando os resultados mais precisos, possibilitando a avaliação de cada amostra por meio de curvas estabelecidas pela aplicação de materiais de referência com certificação de analitos de concentração conhecida (Redus *et al.*, 2009, *apud* Sousa *et al.*, 2013). O estudo a seguir promove uma análise mais abrangente acerca dos fundamentos da fluorescência de raios X e suas aplicações técnicas nas mais variadas matrizes aplicadas em espectrometria de energia dispersiva (EDXRF).

### 2.4.1 Fundamentos da Fluorescência de Raios X (XRF)

A Fluorescência de Raios X (XRF) é uma técnica de análise elementar que tem como base a detecção de raios X provenientes dos elementos que constituem a amostra. O crescente interesse na aplicação desse método nos estudos de quantificação elementar de amostras de composição desconhecidas é devido ao fato dela ser aplicável a quase todos os elementos da tabela periódica e por cobrir uma faixa energética de 1,5 keV até 100 keV aproximadamente (Mantler; Schreiner, 2000, *apud* Silveira, 2022). Em geral, a aplicação dessa técnica não se limita aos estados físico-químicos da amostra,

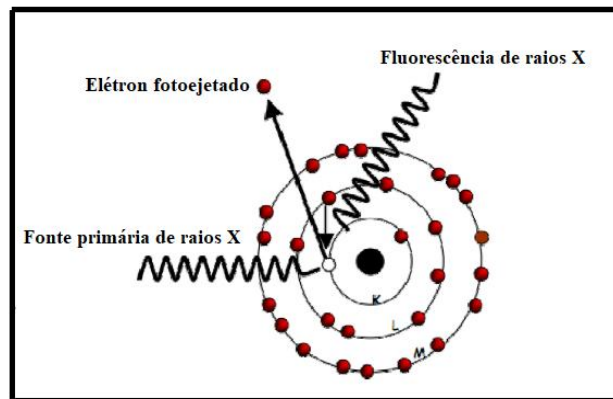
abrangendo desde amostras líquidas e sólidas, seja em forma de pó ou filtradas dentre outras que atendem ao interesse analítico. Assim, é amplamente utilizada para a determinação da composição de amostras biológicas, ambientais, industriais e de patrimônio cultural (Tsuji, *et al.*, 2012; C. Vanhoof, *et al.*, 2020, *apud* Hokura, 2021).

Para uma compreensão mais abrangente da análise em XRF, Vieira, (2022) descreve o que são os raios X e qual a sua aplicabilidade para a análise química elementar das mais variadas matrizes analíticas. O autor descreve que os raios x são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda na faixa de 0,1 a 100 Å, descobertos por Wihelm Röntgen em 1895, e que recebeu destaque nos estudos científicos por apresentar propriedades como a capacidade de se propagar na velocidade da luz sem transferência de massa e em linhas retas, difração pelos cristais, dispersão e absorção diferencial pela matéria. Além disso, segundo Salvador (2005, *apud* Vieira, 2022), a interação dos raios x com a matéria promove a ocorrência de muitos efeitos de forma simultânea que resulta na formação de espectros de linhas características de doze raios x, proporcionando a diferenciação de elementos químicos e se tornando a base da Espectrometria por Fluorescência de Raios X. Outra consideração acerca dessa técnica pode ser encontrada nos estudos de Lyra (2016) ao considerar que as técnicas de raios x são baseadas em medidas de espalhamento, absorção, emissão e difração da energia eletromagnética, o que confere a aplicação desse fenômeno a explorar os mais variados tipos de amostras em estudos analíticos.

O princípio de funcionamento desse método consiste em incidir sobre a amostra uma radiação de comprimento de onda na faixa dos raios x do espectro eletromagnético que ocorre espalhamento, absorção ou emissão dessa radiação (Silveira, 2022). Segundo Santos (2012) os fótons na faixa dos raios x que promovem a fotoejeção dos elétrons das camadas mais internas dos átomos (camada K ou L), geram uma vacância na camada. Esse é o princípio do Efeito Fotoelétrico e os elétrons ejetados recebem o nome de fotoelétrons. A estabilidade do átomo ocorre pelo preenchimento dessas lacunas com elétrons pertencentes às camadas mais próximas (camadas M ou N). Um resultado desse fenômeno é a liberação de energia na forma de fótons de raios x

característicos. Esse fenômeno é denominado de Fluorescência de Raios X (Silveira, 2022), representado na Figura 2.

**Figura 2** – Efeito Fotoelétrico e a Fluorescência de Raios X.



Fonte: Adaptado de Bortoleto (2007, *apud* Santos, 2012).

Dessa forma, Jenkins (1999, *apud* Silveira; Falcade, 2022) discute em seus estudos que na técnica XRF os raios x gerados pela amostra são então obtidos por detectores de estado sólido e produzem uma corrente elétrica que posteriormente é convertida em tensão e pode ser registrada em um espectro de energia (keV) em função da intensidade dos picos gerados. O autor destaca ainda que essa intensidade depende da espessura e composição da amostra. Sendo assim, a intensidade de radiação emitida permite não só a identificação de cada elemento presente na amostra como também a quantificação deles. As técnicas como a espectroscopia de raios x são ferramentas relevantes para análises químicas, elementares, cristalinas, estruturais e dinâmicas por abranger uma vasta gama de domínios e materiais e proporcionar uma análise não destrutiva e de ampla versatilidade (Salvador, 2005, *apud* Vieira, 2022).

Estudos realizados nos últimos anos revelam o aumento do potencial de desempenho da técnica de XRF devido a miniaturização dos instrumentos de raios x, como os detectores e focalizadores e a excepcional resolução espacial de amostras complexas e heterogêneas visando atender aos mais diversos requisitos analíticos

(Terzano *et al.*, 2019, *apud* Hokura, 2021). Dessa forma, as aplicações da técnica de XRF pode fornecer meios para diversos estudos dessa matriz analítica e por essa razão esse método foi escolhido para dar suporte a pesquisa deste trabalho acerca da quantificação de metais pesados em sedimentos de fundo. A seguir, trataremos sobre uma das mais difundidas formas de aplicação da Fluorescência de raios x baseadas na dispersão de energia para estudos de diversos tipos de análises.

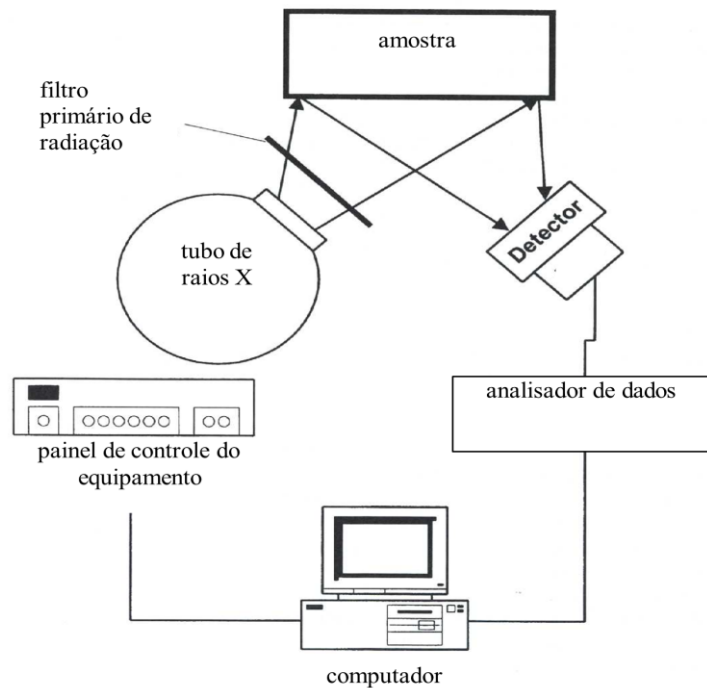
#### **2.4.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF)**

A Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) teve seu início após o surgimento de detectores semicondutores de silício (Si) e germânio (Ge) com capacidade de distinguir raios x de energias muito próximas. Essa técnica também é conhecida como fluorescência de raios x não dispersiva, no qual utiliza instrumentos de baixo custo e alta praticidade. A EDXRF consiste em uma técnica analítica, multielementar, instrumental e simultânea que tem como base a medição de intensidades de raios x próprios dos elementos que constituem a amostra após essa ser incidida por feixes de raios x promovidos pelo equipamento. O termo “energia dispersiva” faz referência ao método de detecção de raios x emitidos pela amostra e efetuados por detectores de silício (Si) para obtenção de espectros de intensidade em função da energia, no qual a intensidade emitida pela amostra está diretamente relacionada com a concentração de cada elemento que a constitui (Alexandre, 2006; Nascimento, 2012, *apud* Santos, 2012).

Quanto a funcionalidade do equipamento, (Sousa *et al.*, 2013) descreve que o EDXRF é constituído por um tubo de ródio (Rh) como fonte geradora dos raios X, uma câmara com vedação sob vácuo e o detector que geralmente é empregado o de Si(Li) que será responsável por quantificar a radiação incidente sobre a amostra, representado na Figura 3. As amostras então são posicionadas na direção do feixe de raios X, e os elétrons dos elementos químicos presentes na amostra são excitados após a incidência do feixe primário, emitindo raios X em linhas próprias para cada elemento que logo em seguida são para medição no detector semicondutor de Si(Li). Após a realização da

análise e amplificação dos dados obtidos, os espectros de raios X gerados são analisados por um software de computador estabelecido pelo fabricante do equipamento.

**Figura 3** – Esquema de funcionamento do EDXRF.



Fonte: Bichinho (2008).

Segundo Santos (2012), o desenvolvimento dos detectores semicondutores promoveu o aumento e a diversificação de aplicações em técnicas como o EDXRF. Os espectrômetros podem determinar de poucos ppm até 100% das análises, e por ser um método comparativo requer a construção de curvas de calibração com materiais de referência certificados (MRCs) para cada elemento presente na amostra que permitem relacionar os pulsos por segundo (cps) e a concentração elementar. A maior parte da instrumentação do EDXRF é multicanal composta por duas unidades básicas, a fonte de excitação eletrônica constituída geralmente por radioisótopos e o sistema de detecção semicondutora de Si(Li) acoplado a agentes de dispersão.

Os detectores de estado sólido modernos dos espectrômetros de energia dispersiva apresentam capacidade de separar os componentes de radiação branca e medir cada intensidade e permitem identificar a radiação de cada elemento presente na

amostra. Para análises quantitativas com limites de detecção, exatidão e precisão que não exigem rigidez ou quando se torna necessário a redução de custos iniciais o EDXRF pode conferir a melhor custo e benefício (Santos, 2012).

Vale ressaltar também que a EDXRF tem vasta aplicação em quantificação elementar para números atômicos maiores do que o sódio nas mais variadas matrizes. Em comparação com outras técnicas multielementares, essa técnica apresenta vantagens como o baixo custo de análise, design compacto, alta eficiência, rápida execução e preservação da amostra pelo fato de ser uma técnica não destrutiva, além disso, requer baixo consumo de reagentes e a menor geração de resíduos em casos em que não se realiza a digestão química da amostra analisada (Skoog; Holler; Nieman, 2002; Pataca; Bortoleto; Bueno, 2005, *apud* Sousa *et al.*, 2013).

Em contrapartida, as principais desvantagens dessa técnica são limites de detecção elevados chegando a atingir  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  em alguns casos, além do efeito de matriz quando ocorre interferência de outras substâncias que compõem a amostra alterando o sinal instrumental. Assim, mesmo que sejam aplicados procedimentos para correção do efeito de matriz, dispositivos a vácuo e filtros primários para aumento da sensibilidade, se tornam cruciais para a obtenção de curvas analíticas utilizando materiais de referência para conferir maior aplicabilidade dessa técnica (Brouwer, 2010; Fernández *et al.*, 2017; Sousa, 2013, *apud* Costa, 2023).

Nos últimos anos, diversos estudos da literatura apresentaram a EDXRF como ferramenta de excelente aplicação para a determinação da composição elementar de diversas matrizes, sobretudo, aquelas voltadas para estudos da avaliação ambiental de contaminantes como metais pesados e tóxicos em solos, sedimentos ou em espécies de plantas nativas e seus impactos posteriores. Assim, é possível destacar o trabalho de Lyra (2016) que visou determinar os metais Al, Br, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sr, Th, Ti, U e Zn em solos de manguezais urbanos por meio da técnica de EDXRF. Outro estudo que seguiu essa mesma perspectiva foi o de Fernández (2017) que avaliou e quantificou os níveis dos metais Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sr, Ti e Zn e suas possíveis contaminações em amostras de solo e sedimentos no Estado de Pernambuco. Já o trabalho de Sousa *et al.*, (2013) indicou a possibilidade de determinar os metais Mg,

P, Cl, Mn, Fe, Cu, Zn e Sr por esse método para construir curvas analíticas de alta resolução para analisar matrizes biológicas, semelhante ao estudo de Dos Santos; Santos; De França (2017) que quantificou lantânio em solos e sedimentos. Um estudo que segue essa perspectiva de análises de matrizes biológicas foi o de Costa (2023) que avaliou a capacidade de bioacumulação de elementos químicos traços, essenciais e tóxicos em espécies de plantas nativas para quantificar Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Sr e Zn e seus impactos para os ecossistemas nativos. Assim, é possível notar a vasta aplicabilidade dessa técnica para estudo das mais variadas matrizes, sobretudo, as matrizes sólidas em estudos ambientais.

Dessa forma, esse trabalho segue uma perspectiva semelhante aos estudos apresentados ao utilizar a EDXRF como ferramenta analítica multielementar para quantificar os metais Mn, Fe, Ni, Zn, Sr, Ti, Al, Si, K, Ca, V e La em amostras de sedimentos de fundo avaliar a qualidade dos sedimentos conforme os valores de referência estabelecidos por órgãos de controles ambientais, tendo como parâmetro a análise de materiais de referência a fim de obter resultados confiáveis e precisos.

Na sessão a seguir, serão apresentados os procedimentos metodológicos aplicados para a obtenção dos objetivos propostos para esse trabalho, com a descrição do método analítico aplicado da técnica multielementar de EDXRF visando a quantificação de metais pesados e a avaliação da qualidade dos sedimentos de acordo com os parâmetros TEL e PEL.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento analítico deste estudo foi realizado no laboratório de Análises Ambientais do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN/NE) no qual foram analisadas 52 amostras de sedimentos de fundos cedidas pela Pesquisa Desenvolvimento Inovação e Ensino (PDIE) para a quantificação dos metais Mn, Fe, Ni, Zn, Sr, Ti, Al, Si, K, Ca, V e La. Os perfis dos testemunhos estudados foram retirados em posição vertical a partir da superfície de sistemas aquáticos da Costa Brasileira com profundidades de 50 cm, sendo em seguida, armazenadas e analisadas empregando a técnica analítica multielementar Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia – EDXRF, no laboratório de Análises Ambientais do CRCN-NE. Foram utilizados materiais de referência certificados pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA-SL-1) para determinar a exatidão do método analítico. Para a avaliação da qualidade dos sedimentos analisados, os resultados foram comparados com os valores guias para análises de sedimentos estabelecidos por órgãos de controle ambientais como a CETESB baseadas nas diretrizes do Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME), conforme a literatura vigente.

#### 3.1 TIPO DE PESQUISA

A natureza da pesquisa utilizada neste trabalho é do tipo aplicada, pois tem como foco a aplicação de técnicas e práticas experimentais com o objetivo de gerar conhecimentos para solucionar problemas reais associados, nesse caso, a temática ambiental. Quanto ao tipo de abordagem, essa pesquisa foi fundamentada em uma abordagem Quantitativa, pois foram utilizados artifícios matemáticos como cálculos analíticos e médias aritméticas para a quantificação de metais pesados e a adequação com as normas e legislações referente a qualidade dos sedimentos e os estudos dos seus impactos para os sistemas aquáticos.

## 3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As análises foram realizadas utilizando porções-testes de 52 amostras de sedimentos de fundo os quais foram coletadas por 4 tipos de perfis de sedimento com profundidades de 50 cm previamente peneiradas e codificadas. As amostras foram recebidas em frascos de coletas e apresentavam cores características marrom escuro sob aspectos de pós finos após o procedimento de peneiração. As porções-testes foram retiradas dos frascos de amostras, pesadas em balança analítica (AG200 Gehaka) e transferidas para tubos de material específico do fabricante do EDX-720 (Shimadzu), no qual posteriormente seguiu para a análise química realizada por EDXRF.

## 3.3 ANÁLISE QUÍMICA

As porções-teste foram preparadas conforme os parâmetros para análise em EDXRF, visando a quantificação dos metais Mn, Fe, Ni, Zn, Sr, Ti, Al, Si, K, Ca, V e La. Essa técnica foi escolhida por ser amplamente discutida na literatura como rápida, multielementar, de resíduos possivelmente tóxicos para o meio ambiente, tornando a sua aplicação relevante para a obtenção dos objetivos propostos para esse trabalho.

### **3.3.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia**

Porções-teste de 1,000 g de cada uma das 52 amostras de sedimento de fundo derivadas de 4 tipos de perfis de sedimentação foram analisadas pelo espectrômetro EDX-720 da marca Shimadzu que possui como fonte geradora dos raios-X um tubo de ródio e detector de Si(Li), apresentado na Figura 5. Após a pesagem, as porções-teste foram transferidas para tubos de vedação superior de polietileno e filme de polipropileno na parte inferior. Inicialmente, foi avaliado a calibração da energia e resolução do equipamento de EDX, utilizando padrões internos do fabricante, os padrões A-70 e SUS, respectivamente. Os tubos vedados contendo as porções-testes foram adicionados aos espaços estabelecidos no equipamento que após o tempo de análise forneceu os resultados necessários. O controle da qualidade das análises utilizou o material de

referência certificado IAEA-SL-1 (Trace and minor elements in lake sediment) para a validação da metodologia aplicada comparando os resultados obtidos com os certificados.

**Figura 5** – Equipamento de EDX-720 (Shimadzu) - CRCN-NE.



Fonte: A autora (2024).

Nas condições de análises as amostras foram submetidas a vácuo com pressão inferior a 30 Pa e tensões que variaram de 15 kV para elementos leves (massa atômica inferior a 11) e de 50 kV para os elementos químicos com maiores massas atômicas. A quantificação dos elementos foi realizada a partir de curvas analíticas obtidas pela utilização de materiais de referência certificados e os resultados foram tratados em planilhas do Excel da Microsoft para a determinação das concentrações dos elementos (em  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) e obtenção das incertezas analíticas para a avaliação da qualidade do procedimento analítico realizado.

#### 3.4 CONTROLE DE QUALIDADE DO MÉTODO ANALÍTICO

Para o controle da qualidade do procedimento analítico foram realizados cálculos de média aritméticas das concentrações dos elementos químicos estudados para determinar a precisão analítica do estudo da quantificação desses metais utilizando o

software Excel da Microsoft, espectros de respostas do equipamento de EDX-720 (Shimadzu) e a construção de curvas analíticas conforme metodologia descrita por Fernández (2017). Para a determinação da exatidão analítica foram aplicados materiais de referências para análises de sedimentos de fundo como o IAEA-SL-1 para uma comparação dos resultados das amostras com os valores estabelecidos por padrões de concentrações conhecidas e certificadas.

Para a compreensão da obtenção dos resultados, dois fatores foram considerados para o estudo das amostras: o cálculo das incertezas analíticas associadas às análises e o valor do número  $E_n$ , atribuídas nos trabalhos de Fernández (2017) e Costa (2023), de modo que a ser considerado como aceitáveis valores entre -1 e 1. As incertezas analíticas foram obtidas como uma dispersão da relação entre os valores obtidos nas repetições analíticas associadas à precisão da análise com os desvios relacionados aos padrões de referência para a determinação da exatidão analítica. Para esse estudo, as incertezas analíticas foram expandidas para um nível de 95% de confiança de forma a possibilitar a comparação com valores certificados da literatura. Para esse estudo foi atribuído um valor de incerteza analítica aceitável até 40% e valores superiores a 40% se enquadraram como uma Concentração Mínima Determinável (CMD) para o tratamento dos dados. Já para determinação do número  $E_n$  foi considerado uma diferença entre os valores obtidos e o valor certificado, divididos pela raiz quadrada da soma quadrática das incertezas expandidas com uma faixa adequada para cada elemento no intervalo de  $(-1 < E_n < 1)$ , para a identificação do método analítico para em um nível de confiança de 95% (Fernández, 2017; Costa, 2023).

Para os elementos químicos Al, Si e Ca, não são atribuídos valores certificados no intervalo de confiança em nível de 95% para o material de referência empregado (IAEA-SL-1), por essa razão foram utilizados os valores reportados por Latif (2020) para Al e Ca, e somente o intervalo de confiança para Si não foi determinado. Mas o valor obtido apresentou uma faixa aceitável para a incerteza aplicada, o que tornou possível calcular o Número  $E_n$  dentro da faixa esperada para  $(-1$  e  $1)$ , como proposto anteriormente.

Dessa forma, os resultados obtidos após as análises de matrizes sólidas, como os sedimentos de fundo estudados nesse trabalho, seguiu dois critérios interpretativos: o

primeiro sendo uma comparação das concentrações analíticas dos elementos estudados com os valores certificados dos materiais de referência conforme IAEA-SL-1 (1999) e o segundo critério a promoção de uma discussão através de uma esquematização gráfica acerca da aplicação dos VGQS em conformidade com os índices canadenses TEL e PEL propostos pela CETESB (2022) com o objetivo de avaliar a qualidade desses sedimentos em diferentes profundidades quanto a sua adequação ou violação com as normas e diretrizes vigentes e o retratar a toxicidade desses sedimentos para os organismos aquáticos. Essas relações serão apresentadas e discutidas a seguir como parte dos objetivos propostos neste trabalho.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção serão apresentados os resultados obtidos pela aplicação da metodologia de análise multielementar de EDXRF na quantificação dos metais Mn, Fe, Ni, Zn, Sr, Ti, Al, Si, K, Ca, V e La presentes em amostras de sedimento de fundo. Para isso, foi utilizado material de referência padrão IAEA-SL-1 na validação do método analítico, seguida de uma avaliação da qualidade de sedimentos comparando os dados obtidos com os requisitos propostos pelos índices TEL e PEL das diretrizes do Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME) visando a adequação desses sedimentos com a legislação vigente.

### 4.1 QUALIDADE DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Na análise da qualidade do procedimento analítico foi utilizado o material de referência padrão IAEA-SL-1 para realizar uma comparação entre os valores certificados pela literatura com os valores obtidos dos elementos determinados pela técnica de EDXRF. A precisão das análises foi determinada pela média aritmética das concentrações dos elementos na obtenção de resultados relevantes da quantificação química e comparação com os valores guias de qualidade dos sedimentos. Com relação a exatidão do método os resultados com o material certificado mostrou satisfatório pois os valores de incerteza analítica obtidos após a leitura dos materiais de referência para os metais determinados estavam dentro do intervalo de confiança estabelecido no certificado, conforme a Tabela 2.

**Tabela 2** – Valores obtidos e certificados ao nível de confiança de 95% de incertezas analíticas calculadas para IAEA-SL-1.

Elemento	IAEA-SL-1		Valor obtido (mg.kg <sup>-1</sup> )	Número (En)
	Valor Certificado (mg.kg <sup>-1</sup> )	Intervalo de confiança de 95% (mg.kg <sup>-1</sup> )		
Mn	3489	(3300 – 3620)	3460	0.14
Fe	67400	(65700 – 69100)	66567	-0.30
Ni	44.9	(36,9 – 53.9)	45	-0.01
Zn	223	(213 – 233)	229	0.23

Sr	80	(37 – 123)	68	0.25
Ti	5170	(4740 – 5600)	5199	0.04
Al	117135	(89000)	109875	-0.94
Si	235575	n.d.	246224	0.81
K	14500	(12400 – 16600)	13690	-0.35
Ca	2342	(2500)	2450	0.95
V	170	(155 – 185)	185	0.55
La	52.6	(49.5 – 55.7)	53	0.13

\*n.d.: não determinado

Fonte: IAEA (1999).

Com a determinação da exatidão analítica do método, as amostras foram analisadas no EDXRF para a quantificação dos metais e o tratamento dos dados, conforme os pressupostos deste trabalho.

#### 4.2 QUANTIFICAÇÃO QUÍMICA DOS METAIS PESADOS

A quantificação dos elementos Mn, Fe, Ni, Zn, Sr, Ti, Al, Si, K, Ca, V e La empregando a técnica de EDXRF apresentou resultados precisos para o estudo da matriz, como os sedimentos de fundo, em conformidade com os trabalhos discutidos na literatura, como os estudos de Lyra (2016) que visou determinar metais pesados em solos de manguezais urbanos. Assim como a aplicação dessa técnica apresentou resultados satisfatórios para os trabalhos de Fernández (2017) que avaliou e quantificou os níveis dos metais pesados e suas possíveis contaminações em amostras de solo e sedimentos e os estudos de Dos Santos; Santos; De França (2017) que também quantificou lantânio em solos e sedimentos aplicando o EDXRF.

Os dados fornecidos pelo espectrômetro EDX-720 foram tratados no software Excel empregando planilhas eletrônicas, sendo obtidas as médias aritméticas das concentrações analíticas dos metais em cada amostra de testemunho em triplicata, Essa perspectiva está de acordo com os resultados obtidos por Costa (2023) ao utilizar ferramentas de Excel e softwares de estatísticas para o tratamento dos dados com o objetivo de avaliar a capacidade de bioacumulação de elementos químicos traços, essenciais e tóxicos em espécies de plantas nativas obtendo resultados satisfatórios utilizando a técnica de EDXRF.

Quanto aos valores obtidos na quantificação química, apresentados como uma média das concentrações analíticas dos metais em cada amostra, a aplicação dos softwares de planilhas do Excel no tratamento dos dados fornecidos pelo espectrômetro EDX-720 foi relevante e por essa razão são amplamente aplicados em matrizes analíticas sólidas. Essa perspectiva está de acordo com os resultados obtidos por Costa (2023) ao utilizar ferramentas de Excel e softwares de estatísticas para o tratamento dos dados com o objetivo de avaliar a capacidade de bioacumulação de elementos químicos traços, essenciais e tóxicos em espécies de plantas nativas obtendo resultados satisfatórios utilizando a técnica de EDXRF.

Quanto às distribuições das concentrações dos elementos por perfis de sedimentação, um resumo geral das análises para as 52 amostras, apresentadas no Tabela 4 (Apêndice A), mostrou concentrações médias acentuadas dos metais Zn, Al e Ti no perfil 1; La, Al, Ti e Zn no perfil 2; os metais Sr, Zn, Ti no perfil 3 e no perfil 4 os elementos Zn, Ti e Al. Os demais elementos apresentaram concentrações menores e variadas por perfil e por profundidade em todas as amostras de sedimentos coletadas.

Dessa forma, é possível concluir que a aplicação da técnica de EDXRF é viável e indicada para trabalhar com matrizes sólidas como os sedimentos de fundo estudados, visto que pode atender a diversas demandas quando o sistema de rotina possui muitas amostras e conseqüentemente um número elevado de análises, proporcionando uma maior praticidade no tratamento dos dados. Essa perspectiva foi descrita também pela discussão de autores da literatura nos trabalhos de Sousa et al., (2013) ao destacar vantagens em utilizar EDXRF frequentemente aplicada para solos do ponto de vista analítico pela simplicidade e praticidade, baixo custo de análise, design compacto, alta eficiência, e por ser uma técnica não destrutiva garantir a preservação e reaproveitamento das amostras. Além disso, requer baixo consumo de reagentes e promove uma menor geração de resíduos em casos em que não se realiza a digestão química da amostra analisada, contribuindo para a menor contaminação no descarte dessas amostras.

### 4.3 AVALIAÇÃO DOS ÍNDICES DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS

A avaliação da qualidade das amostras de sedimentos foram realizadas a partir de comparações dos valores obtidos com os índices de qualidades propostos pela CETESB (2022) com bases nos valores PEL e TEL do CCME (2001) na determinação da classificação atribuída pelos elementos Ni e Zn que atendem aos critérios de comparação com os metais em estudo deste trabalho. Os sedimentos foram analisados utilizando uma faixa de classificação (conforme Tabela 1) definida entre ótima, boa e regular e os valores foram utilizados como bases para a esquematização gráfica na discussão dos resultados.

Conforme discutido anteriormente nos estudos de Barros *et al.*, (2021), o índice TEL (Threshold Effects Level) é considerado como o limite mínimo de contaminantes com a concentração abaixo dos quais efeitos adversos aos sistemas aquáticos são raros, e os valores de PEL (Probable Effects Level) são considerados como uma a concentração máxima do qual efeitos adversos à biota são esperados. Assim, uma esquematização gráfica da influência da concentração dos metais Ni e Zn e os índices TEL e PEL distribuídas nos perfis (CP1 - CP4) pode dar suporte para a avaliação dos impactos desses metais nos locais de coleta dos sedimentos de fundo analisados.

Os valores obtidos para as concentrações de Ni e Zn ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) em cada profundidade dos sedimentos nos perfis, (Tabela 4 - Apêndice A), foram convertidos na comparação com os valores guias estabelecidos TEL e PEL ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) da Tabela 3, conforme a CETESB (2022). Os demais elementos químicos analisados neste trabalho não possuem valores guias TEL e PEL para serem comparados, e por essa razão não foram esquematizados e discutidos quanto a sua influência para a qualidade dos sedimentos de fundo estudados.

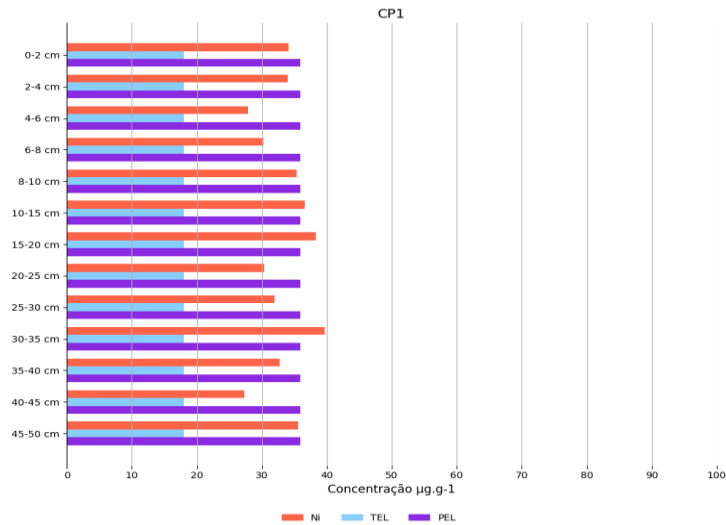
**Tabela 3** - Valores guias (TEL e PEL) em  $\mu\text{g.g}^{-1}$  utilizados para os elementos Ni e Zn.

Valores de Referência	Ni ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	Zn ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )
TEL	18	123
PEL	35,9	315

Fonte: Retirado da CETESB (2022, p. 22).

O Gráfico 1 apresenta os valores de referência de qualidade propostos em comparação com as concentrações de Ni ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) extraídos (TEL e PEL) nas profundidades de 0-2 cm a 45-50 cm, no qual o sedimento foi coletado no Perfil 1 (CP1).

**Gráfico 1** - Distribuição de Ni, TEL e PEL por profundidade no perfil 1 (CP1).



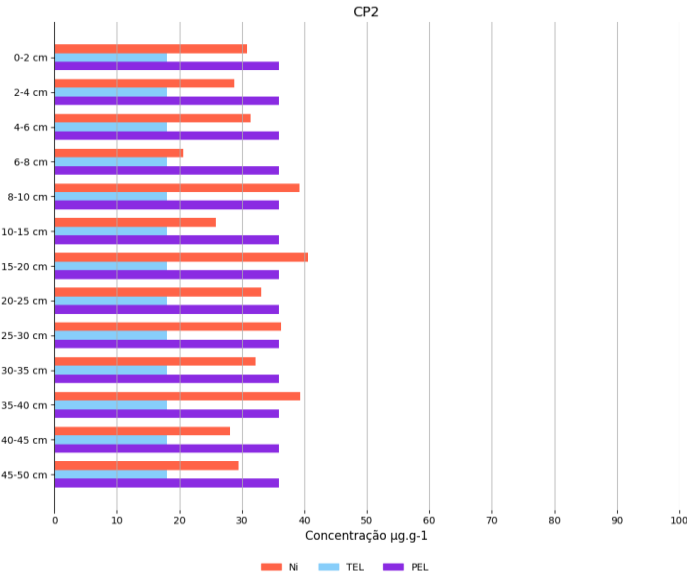
Fonte: A autora (2025).

Após análise dos resultados da extração do Ni, quando comparados com os valores-guia de qualidade de sedimentos TEL e PEL, apresentados no gráfico 1, é possível observar uma distribuição acentuada da concentração de Ni entre 0-2 cm e 45-50 cm de profundidade, com uma maior concentração entre 25-30 cm ( $38,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). Considerando que foram estabelecidos valores de TEL e PEL na faixa de classificação entre uma qualidade ótima e regular, as concentrações de níquel apresentaram-se próximas aos valores de PEL em todo o perfil.

Essa observação considera que a presença de Ni estava dentro de uma faixa de concentração máxima na qual efeitos adversos podem ser esperados ( $<36 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) nas amostras coletas do perfil 1 (CP1), ainda que variações de concentrações maiores sejam observadas em algumas profundidades.

No perfil 2, as concentrações de Ni também apresentou proximidade com os valores de PEL em todo o perfil, apresentando maiores concentrações na profundidade entre 10-15 cm ( $40,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) e entre 30-35 cm ( $39,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), conforme mostra o Gráfico 2.

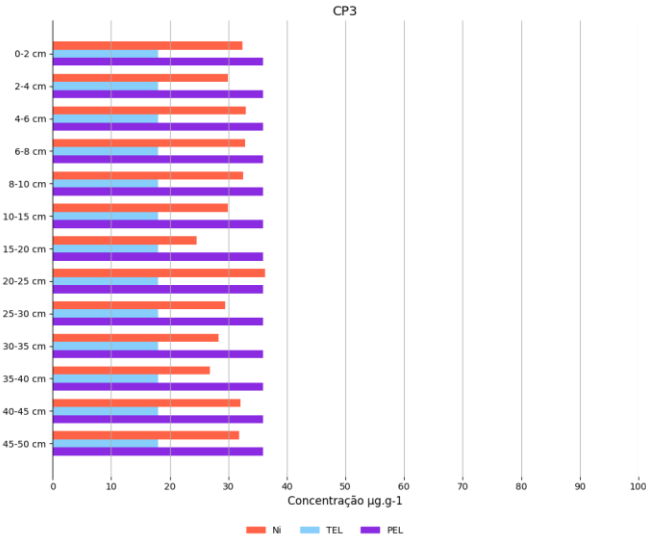
**Gráfico 2** - Distribuição de Ni, TEL e PEL por profundidade no perfil 2 (CP2).



Fonte: A autora (2025).

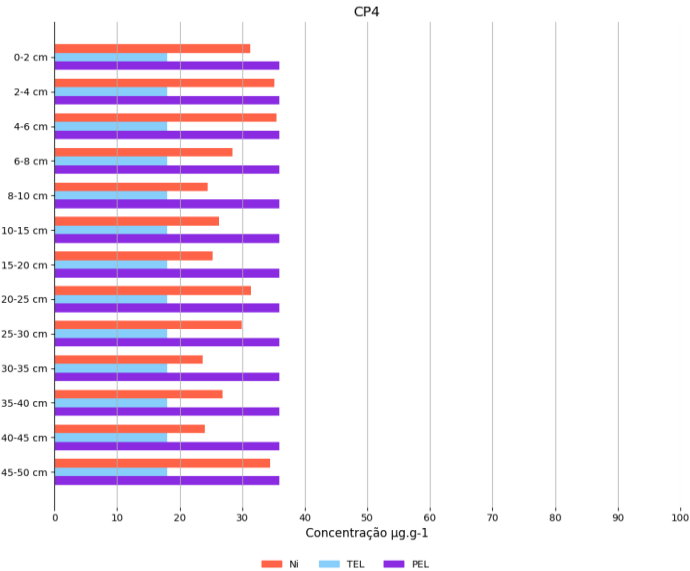
No perfil 3 (CP3), as concentrações de Ni também apresentaram concentrações próximas aos valores de PEL e estavam dentro da faixa de concentração máxima, apresentando maiores concentrações entre a profundidade de ( $36,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), mostrado no Gráfico 3.

**Gráfico 3 - Distribuição de Ni, TEL e PEL por profundidade no perfil 3 (CP3).**



Fonte: A autora (2025).

**Gráfico 4 - Distribuição de Ni, TEL e PEL por profundidade no perfil 4 (CP4).**



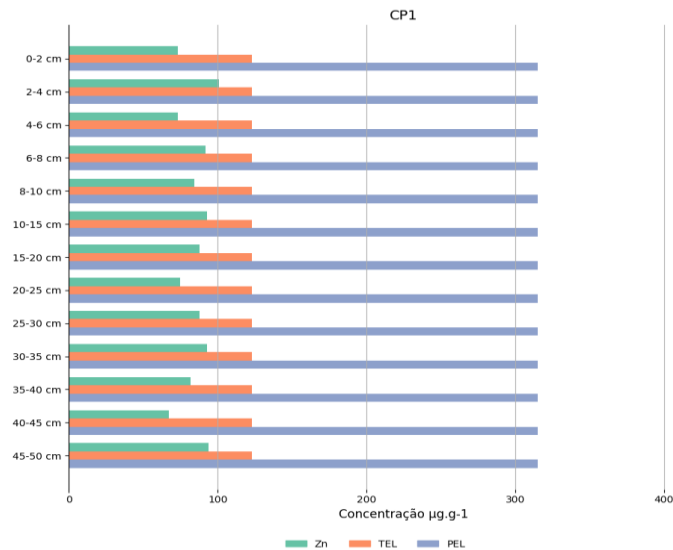
Fonte: A autora (2025).

E por fim, no perfil 4 (CP4), é possível notar que as concentrações de Ni permaneceram dentro da faixa de concentração máxima para esse elemento químico durante todo o perfil, visto que permaneceram próximas dos valores de PEL. Dessa forma, como resumo geral das análises das distribuições de Ni nos perfis, é possível

concluir que a classificação descrita pela CETESB (2022) as concentrações desse metal pesado se enquadram como qualidades regulares. Ou seja, valores acima dessa faixa de concentração podem promover impactos significativos para os sistemas aquáticos nos quais esses sedimentos pertencem.

Analisando o comportamento do elemento químico Zn nos perfis, no Gráfico 5 é possível observar que para o perfil 1 as concentrações de Zn estavam abaixo dos valores de TEL ( $<123 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), consideradas uma concentração mínima de contaminantes dos quais efeitos adversos aos sistemas aquáticos são raros. A maior concentração de Zn estava entre a profundidade de 2-4 cm ( $78,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ ).

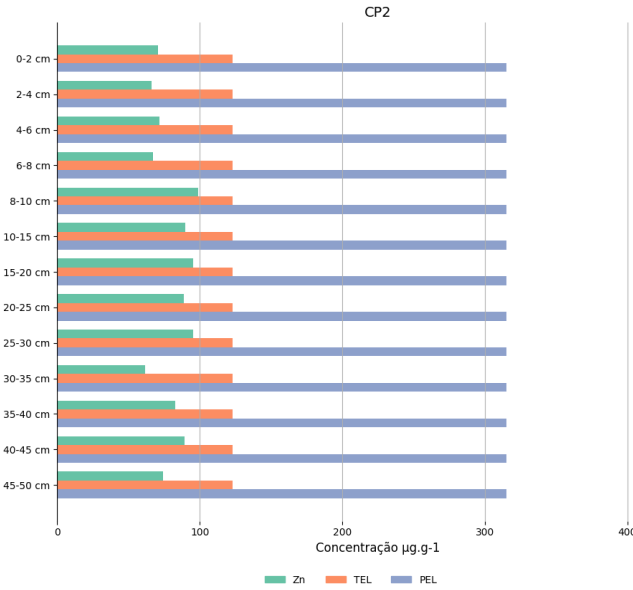
**Gráfico 5** - Distribuição de Zn, TEL e PEL por profundidade no perfil 1 (CP1).



Fonte: A autora (2025).

Para o perfil 2, as concentrações de Zn também estavam abaixo dos valores de TEL com variações mínimas em todo o perfil, apresentando uma concentração máxima entre a profundidade de 6-8 cm ( $92,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), conforme mostra o Gráfico 6.

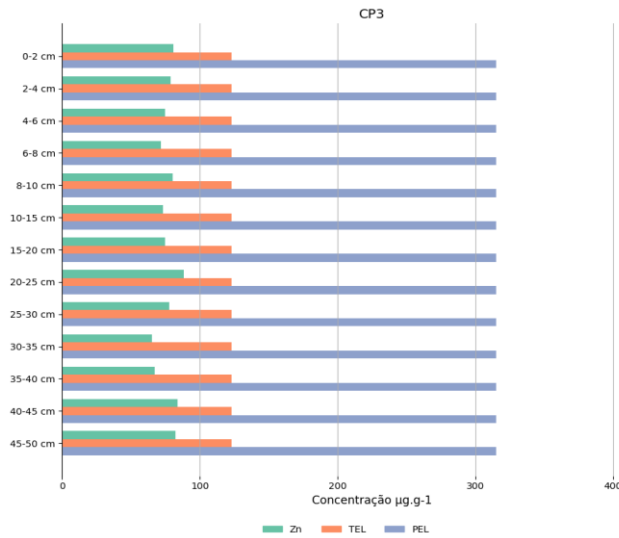
**Gráfico 6** - Distribuição de Zn, TEL e PEL por profundidade no perfil 2 (CP2).



Fonte: A autora (2025).

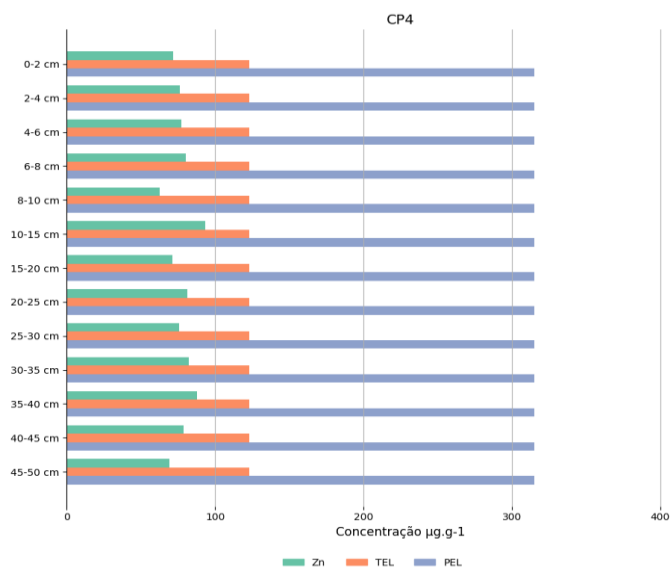
Analisando o perfil 3 (CP3), as concentrações de Zn permaneceram abaixo dos valores de TEL durante todo o perfil, com concentrações mínimas entre as profundidades (82,4 µg.g<sup>-1</sup>) e máximas entre 10-20 cm (88,6 µg.g<sup>-1</sup>), conforme mostra o Gráfico 7.

**Gráfico 7** - Distribuição de Zn, TEL e PEL por profundidade no perfil 3 (CP3).



Fonte: A autora (2025).

**Gráfico 8** - Distribuição de Zn, TEL e PEL por profundidade no perfil 4 (CP4).



Fonte: A autora (2025).

Por fim, no perfil 4 (CP4), é possível encontrar concentrações mínimas de Zn nas profundidades entre 6-8 cm (71,1 µg.g<sup>-1</sup>) e máximas entre 8-10 cm (88 µg.g<sup>-1</sup>) e que as variações de concentrações não ultrapassam os valores de TEL. Assim, com um resumo geral das médias das concentrações de Zn nos perfis, pode-se concluir que para a classificação descrita pela CETESB (2022) a qualidade do sedimento de fundo se enquadra como qualidade ótima. Ou seja, valores acima dessa faixa de concentração não promovem impactos significativos para os sistemas aquáticos nos quais esses sedimentos pertencem.

Um panorama geral do estudo realizado permitiu concluir que os resultados obtidos apresentaram significativa relevância na quantificação química dos metais propostos e contribuíram para que os objetivos deste trabalho fossem atingidos. O tratamento dos dados utilizando a técnica de EDXRF na matriz sólida, como os sedimentos de fundo, apresentou conformidade com os trabalhos descritos na literatura. Além disso, a quantificação dos elementos com a utilização de materiais de referência certificados conferiu maior exatidão para os resultados, enquanto a precisão foi obtida pelo tratamento das médias aritméticas das concentrações analíticas dos elementos. A obtenção das concentrações médias dos elementos Ni e Zn nas amostras serviram como

critério de avaliação da contaminação dos sedimentos dos quais foram coletadas, resultando na adequação das concentrações de Ni como sendo avaliada como regular a qualidade do sedimento e as concentrações de Zn atribuíram a qualidade do sedimento como ótima nos sedimentos analisados neste estudo.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A elaboração da proposta de estudo deste trabalho foi baseada na quantificação da composição química de metais Mn, Fe, Ni, Zn, Sr, Ti, Al, Si, K, Ca, V e La nas amostras de sedimentos de fundo originados da Costa Brasileira cedidos pela Pesquisa Desenvolvimento Inovação e Ensino (PDIE) para o Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN/NE). A aplicação da técnica de EDXRF mostrou-se satisfatória na obtenção de resultados e o tratamento dos dados fornecidos pelo espectrômetro EDX-720 (Shimadzu) em conjunto com software de Excel. Através da construção de curvas analíticas mediante a metodologia proposta por Fernández (2017) foi possível a aplicação de materiais de referências certificados como IAEA-SL-1. O procedimento analítico promoveu o cálculo das médias aritméticas das concentrações dos elementos determinados. Para a compilação dos resultados, dois fatores foram considerados: o cálculo das incertezas analíticas associadas às análises e o valor do número  $En$ , permitindo uma comparação entre valores obtidos com os valores certificados pelos materiais referência, conforme metodologia apresentada por Fernández (2017) e Costa (2023). A ausência de normas brasileiras no estudo de sedimentos de fundo direcionou a pesquisa para a comparação apenas das concentrações médias dos elementos Ni e Zn com os valores dos índices TEL (Nível de Efeitos de Limiar) e PEL (Nível de Efeitos Prováveis) atribuídos pela agência canadense CCME (2001) adotados pela CETESB (2022) no estudo dos impactos das contaminações de sedimentos nas águas e a biota dos ecossistemas aquáticos. Após comparação com os valores orientadores TEL e PEL foi possível classificar a qualidade dos sedimentos de fundo nas amostras de testemunhos com diferentes perfis e profundidades, sendo classificado o sedimento como regular para Ni e ótimo para Zn. Dessa forma, os objetivos deste trabalho foram atingidos e apresentaram relevância na justificativa da aplicabilidade da técnica multielementar de EDXRF no estudo de sedimentos de fundo amplamente difundido na literatura, além da importância da avaliação ambiental pela contaminação de metais pesados e seus impactos para os ecossistemas aquáticos causados pela ação antrópica e o desenvolvimento global ao longo dos anos.

## REFERÊNCIAS

ANJOS, José Ângelo Sebastião Araujo dos. **Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (Wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA**. 2003. 327 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

BARROS, Alexandre Bomfim; AZEVEDO, Joaquim Alexandre Moreira; BASTOS, Adelmo Lima; NASCIMENTO, Velber Xavier. Caracterização e biodisponibilidade de metais no mangue da Foz do Rio Meirim, Maceió-AL. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, p. 20133-20147, 2021.

BENEDETTI, Beatriz. **Geoquímica de metais e outros elementos em sedimentos da Baía da Babitonga (SC): uma caracterização ambiental**. 2023.101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

BICHINHO, Kátia Messias. **Utilização da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X para determinação de resíduos catalíticos em polímeros comerciais**. 2008. 103 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CARVALHO, Newton de Oliveira. **Hidrossedimentologia prática**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. 599 p.

CCME. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life – Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs). Ottawa: CCME, 2001. Disponível em: <<http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/245>>. Acesso em: Out. 2024.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Apêndice D - Índices de Qualidade das Águas, Critérios de Avaliação da Qualidade dos Sedimentos e Indicador de Controle de Fontes**. São Paulo. 2022. Disponível: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2023/11/Apendice-D-Metodologia-de-Calculo-dos-Indices-de-Qualidade-das-Aguas-2022.pdf>>. Acesso em: 22/11/2024.

COSTA, Matheus Andrade Rocha. **Plantas lenhosas das caatingas bioacumuladoras de elementos químicos**. 2023. 156 f. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

DA SILVA, Tatiana Acácio; DUARTE, Miqueias Lima; VALENTE, Keith Soares; GUANDIQUE, Manuel Enrique Gamero. Avaliação da concentração de sedimentos em represas utilizadas para abastecimento público no município de Sorocaba-SP. **Journal of Environmental Analysis and Progress**, v. 9, n. 3, p. 179-187, 2024.

DE MELO, Maria Izanete Pantoja; LOBO, Fabrício Costa; MENDES, Anderson Conceição; MORAES, Dorsan dos Santos. Estudo preliminar da presença de metais pesados nos sedimentos de fundo do lago Água Preta em Belém (Pará): um indicativo

da possível ocorrência de poluição e risco ambiental. **Meio Ambiente (Brasil)**, v. 6, n. 2, 2024.

DOS SANTOS, Thiago Oliveira; SANTOS, Mechele da Silva; DE FRANÇA, Elvis Joacir. Quantificação de Lantânio por EDXRF em Solos e Sedimentos Tropicais. **SRM**, v. 2710, n. 34, p. 34-6, 2017.

FERNANDES, Felipe. **Enriquecimento geoquímico de metais em testemunhos de sedimentos, correlacionado com granulometria e teores de matéria orgânica**. 2015. 1023 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

FERNANDES, Felipe. **Histórico da urbanização e enriquecimento por metais em núcleos de sedimentos: geoquímica e geocronologia por  $^{210}\text{Pb}$** . 2018. 145 f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

FERNÁNDEZ, Zahily Herrero. **Análise de metais pesados em solos de Pernambuco com diferentes atividades antrópicas**. 2017. 93 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

FERNÁNDEZ, Zahily Herrero; JÚNIOR, José A. dos Santos; AMARAL, Romilton dos Santos Amaral; ALVAREZ, Juan R. Estevez; DE FRANÇA, Elvis Joacir; SANTOS, Josineide Marques do Nascimento; ROJAS, Lino A. Valcarcel. Multielemental analysis of geological materials using EDXRF. IN: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 2017. **Anais...**, Belo Horizonte-MG, 2017.

FERREIRA, Aldo Pacheco; HORTA, Marco Aurélio P.; DA CUNHA, Cynara de Lourdes Nóbrega. Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de *Nycticorax nycticorax* (Garçada-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada-Journal of Integrated Coastal Zone Management**, v. 10, n. 2, p. 229-241, 2010.

FERREIRA, Karen de Souza; BORGES, Bárbara Rani; SANTOS, Gustavo Laranjeira Melo; SILVA, Sheila Cardoso; SÁ, Lilian Rose Marques de; POMPÊO, Marcelo. Metais nos Sedimentos em Reservatórios: há Toxicidade Potencial?. **Sociedade & Natureza**, v. 33, p. 58794, 2021.

HOKURA, Akiko. X-ray Fluorescence Spectrometry. **Researchgate: Analytical Sciences**. v.1, n. 1, p. 1-3, 2021.

IAEA. International Atomic Energy Agency. SL-1: Trace and Minor Elements in Lake Sediment. Viena, Áustria, 1999.

LATIF, Shaikh A; M., Katada; AMIRUL, Islam M.; SHUZA, Uddin M.; UDDIN, Khandaker M.; MEHEDI, Ibrahim M. Particle-induced X-ray emission analysis of IAEA standard reference materials, NIST standard reference materials and soils and sediments of

Bangladesh. **Journal of Technological Science & Engineering (JTSE)**, v. 1, n. 1, p. 14-22, 2020.

LYRA, Denilson Tenorio de. **Determinação de elementos químicos de solos e sedimentos em suspensão para monitoração da qualidade ambiental de manguezal de Pernambuco**. 2016. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

NIZOLI, E. C. & LUIZ-SILVA, W. O papel dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados de um estuário tropical, no sudeste do Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 32., n. 2, 2009.

OLIVEIRA, Gilmara Maureline Teles da Silva de. **Avaliação da concentração de nutrientes, metais pesados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos sedimentos de fundo do lago água preta (Belém-Pará)**. 2013. 89 f. Dissertação (Mestrado em Aquicultura e Recursos Aquáticos Tropicais) - Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém.

POLETO, Cristiano; FERNANDES, Felipe; BEIER, Elissandro Voigt. Geocronologia e taxa de sedimentação utilizando  $^{210}\text{Pb}$  correlacionados com metais pesados em core's de sedimentos. IN: CONGRESSO INTERNACIONAL DE HIDROSEDIMENTOLOGIA, 2, 2017: Foz do Iguaçu). **Anais..**, Foz do Iguaçu-PA, 2017.

RESTREPO, José Julio Barrios. **Avaliação de elementos-traço em amostras de sedimento marinho ao longo do litoral catarinense**. 2007. 159 f. Tese (Doutorado Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SANTOS, Elenir Souza. **Determinação de cobre, ferro, níquel e zinco em matrizes tanólicas por espectrometria de fluorescência de raios-x com energia dispersiva após pré-concentração em papel cromatográfico**. 2012. 122 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal da Bahia, Salvador.

SANTOS, Izaias Souza. **Geoquímica e distribuição dos metais traço em testemunhos de sedimento do açude Marcela**. 2010. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, Itabaiana.

SARAIVA, Vanessa Kelly; DO NASCIMENTO, Marcos Roberto Lopes; PALMIERI, Helena Eugênia Leonhardt; JACOMINO, Vanusa Maria Feliciano. Avaliação da qualidade de sedimentos-estudo de caso: sub-bacia do ribeirão Espírito Santo, afluente do rio São Francisco. **Química Nova**, v. 32, p. 1995-2002, 2009.

SILVEIRA, Paula. **Validação da técnica de fluorescência de raios-X na caracterização de revestimentos metálicos**. 2022. 97 f. Dissertação (Mestrado Ciência em Tecnologia dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SILVEIRA, Paula; FALCADE, Tiago. Applications of energy dispersive X-ray fluorescence technique in metallic cultural heritage studies. **Journal of Cultural Heritage**, v. 57, p. 243-255, 2022.

SOUSA, Evely E. D.; DE PAIVA, José Daniel S.; DE FRANÇA, Elvis J.; ALMEIDA, Mácio E. S; CANTINHA, Rebeca S; HAZIN, Clovis A. Qualidade nas análises químicas de matrizes biológicas pela fluorescência de raios-X por dispersão de energia. IN: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE-INAC, 2013. **Anais...**, Recife - PE, 2013.

STEPHAN, Maria Carolina. **Avaliação dos níveis de contaminação por metais pesados em amostras de sedimentos da região de Santos e Cubatão**. 2007. 65 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Coletiva) - Universidade Católica de Santos, São Paulo.

VESTENA, L. R. **Análise da relação entre a dinâmica de áreas saturadas e o transporte de sedimentos em uma bacia hidrográfica por meio de monitoramento e modelagem**. 2008. 268 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VIEIRA, Natália Isabel Malüe. **Validação de metodologia de análise de elementos minoritários em rochas por espectroscopia de fluorescência de raios x com dispersão em comprimento de onda**. 2022. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre.

WITZIGMAN, Frederick S. **Determination of fluvial sediment discharge**. Washington, DC: Inter-Agency Committee on Water Resources, 1963.

## APÊNDICE A - QUANTIFICAÇÃO QUÍMICA DOS METAIS ANALISADOS

**Tabela 4 - Concentrações médias em mg.kg<sup>-1</sup> para os elementos químicos analisados com incerteza analítica expandida (95%).**

Perfil	Profundidade	Mn	Fe	Ni	Zn	Sr	Ti	Al	Si	K	Ca	V	La
CP1	0-2 cm	2,43E+02	2,77E+04	2,73E+01	6,71E+01	1,29E+02	5,12E+03	9,58E+04	2,23E+05	1,57E+04	2,96E+03	1,74E+02	3,47E+01
	2-4 cm	2,35E+02	2,79E+04	3,41E+01	7,35E+01	1,14E+02	5,13E+03	9,59E+04	2,12E+05	1,57E+04	2,43E+03	1,50E+02	3,97E+01
	4-6 cm	2,66E+02	2,80E+04	2,79E+01	7,33E+01	9,52E+01	4,74E+03	7,44E+04	1,79E+05	1,34E+04	1,85E+03	1,14E+02	2,87E+01
	6-8 cm	2,24E+02	3,50E+04	3,54E+01	8,44E+01	9,38E+01	4,99E+03	9,28E+04	1,93E+05	1,50E+04	1,88E+03	1,29E+02	3,26E+01
	8-10 cm	3,49E+02	3,22E+04	3,04E+01	7,46E+01	1,21E+02	5,16E+03	9,81E+04	2,16E+05	1,59E+04	2,11E+03	1,67E+02	3,60E+01
	10-15 cm	2,75E+02	3,29E+04	3,28E+01	8,19E+01	1,07E+02	5,13E+03	1,01E+05	2,00E+05	1,57E+04	1,89E+03	1,50E+02	3,58E+01
	15-20 cm	2,59E+02	3,30E+04	3,40E+01	1,01E+02	9,75E+01	5,18E+03	9,75E+04	1,95E+05	1,53E+04	1,88E+03	1,90E+02	4,04E+01
	20-25 cm	2,34E+02	3,15E+04	3,03E+01	9,19E+01	1,09E+02	5,05E+03	9,51E+04	1,87E+05	1,51E+04	2,03E+03	1,75E+02	3,37E+01
	25-30 cm	2,16E+02	3,28E+04	3,83E+01	8,80E+01	1,01E+02	5,08E+03	9,94E+04	1,83E+05	1,51E+04	1,97E+03	1,41E+02	3,46E+01
	30-35 cm	2,35E+02	3,43E+04	3,19E+01	8,78E+01	9,91E+01	5,04E+03	1,00E+05	1,89E+05	1,54E+04	1,67E+03	1,42E+02	4,17E+01
	35-40 cm	1,90E+02	3,48E+04	3,56E+01	9,40E+01	1,03E+02	5,02E+03	1,01E+05	1,88E+05	1,52E+04	1,92E+03	1,26E+02	4,30E+01
	40-45 cm	2,76E+02	3,69E+04	3,97E+01	9,28E+01	1,25E+02	5,07E+03	1,01E+05	1,87E+05	1,53E+04	4,24E+03	1,30E+02	4,42E+01
45-50 cm	2,25E+02	3,78E+04	3,66E+01	9,29E+01	1,10E+02	4,99E+03	1,03E+05	1,83E+05	1,52E+04	3,06E+03	1,46E+02	3,35E+01	
CP2	0-2 cm	2,50E+02	3,08E+04	2,88E+01	6,62E+01	1,14E+02	5,18E+03	9,05E+04	2,14E+05	1,50E+04	2,01E+03	1,59E+02	3,68E+01
	2-4 cm	3,27E+02	3,02E+04	2,06E+01	6,74E+01	1,05E+02	4,91E+03	8,33E+04	2,09E+05	1,44E+04	2,35E+03	1,12E+02	3,19E+01
	4-6 cm	3,50E+02	2,98E+04	2,95E+01	7,42E+01	1,41E+02	5,22E+03	8,94E+04	2,18E+05	1,50E+04	3,28E+03	1,69E+02	3,16E+01
	6-8 cm	2,82E+02	2,61E+04	3,22E+01	6,17E+01	1,31E+02	5,23E+03	9,11E+04	2,32E+05	1,56E+04	2,78E+03	2,65E+02	1,52E+02
	8-10 cm	2,61E+02	2,95E+04	3,08E+01	7,07E+01	1,13E+02	5,17E+03	9,34E+04	2,18E+05	1,54E+04	2,21E+03	1,81E+02	3,53E+01
	10-15 cm	2,49E+02	3,13E+04	3,14E+01	7,20E+01	1,09E+02	5,09E+03	8,83E+04	2,00E+05	1,46E+04	2,03E+03	1,63E+02	3,80E+01
	15-20 cm	2,94E+02	3,73E+04	2,58E+01	9,01E+01	1,06E+02	5,17E+03	9,52E+04	1,91E+05	1,50E+04	1,99E+03	1,61E+02	3,91E+01
	20-25 cm	2,39E+02	3,43E+04	3,93E+01	8,29E+01	1,01E+02	5,19E+03	1,04E+05	2,00E+05	1,59E+04	1,66E+03	1,91E+02	3,72E+01
	25-30 cm	2,49E+02	3,32E+04	3,31E+01	8,88E+01	9,48E+01	5,08E+03	1,01E+05	1,93E+05	1,52E+04	2,24E+03	1,40E+02	3,86E+01
	30-35 cm	2,09E+02	3,22E+04	3,92E+01	9,91E+01	1,00E+02	5,01E+03	1,05E+05	1,87E+05	1,55E+04	2,12E+03	1,31E+02	3,42E+01
	35-40 cm	2,06E+02	3,58E+04	4,06E+01	9,56E+01	9,58E+01	5,13E+03	1,07E+05	1,94E+05	1,60E+04	2,01E+03	1,69E+02	3,52E+01
	40-45 cm	1,89E+02	3,53E+04	3,63E+01	9,53E+01	1,03E+02	5,02E+03	1,01E+05	1,79E+05	1,51E+04	2,18E+03	1,34E+02	3,98E+01
45-50 cm	2,55E+02	3,70E+04	2,81E+01	8,96E+01	1,03E+02	5,05E+03	1,01E+05	1,84E+05	1,52E+04	1,69E+03	1,54E+02	4,33E+01	
CP3	0-2 cm	2,35E+02	3,20E+04	2,83E+01	6,53E+01	1,07E+02	5,18E+03	9,39E+04	2,10E+05	1,54E+04	2,00E+03	1,75E+02	4,16E+01
	2-4 cm	2,23E+02	3,42E+04	2,99E+01	7,89E+01	1,04E+02	5,14E+03	9,39E+04	2,00E+05	1,47E+04	2,03E+03	1,35E+02	3,94E+01
	4-6 cm	2,92E+02	3,63E+04	3,24E+01	8,06E+01	9,50E+01	4,94E+03	9,14E+04	1,84E+05	1,47E+04	1,78E+03	1,19E+02	3,38E+01
	6-8 cm	3,15E+02	3,45E+04	2,46E+01	7,50E+01	8,06E+01	4,92E+03	8,72E+04	1,78E+05	1,42E+04	1,54E+03	1,51E+02	3,26E+01
	8-10 cm	2,75E+02	3,44E+04	3,21E+01	8,37E+01	1,01E+02	4,91E+03	9,56E+04	1,87E+05	1,48E+04	1,70E+03	1,24E+02	3,33E+01
	10-15 cm	2,28E+02	3,14E+04	3,25E+01	8,05E+01	9,45E+01	5,05E+03	8,32E+04	1,86E+05	1,40E+04	1,79E+03	1,33E+02	3,72E+01
	15-20 cm	2,56E+02	4,05E+04	3,30E+01	7,49E+01	8,81E+01	4,83E+03	8,20E+04	1,70E+05	1,36E+04	1,56E+03	1,09E+02	3,65E+01
	20-25 cm	3,07E+02	3,74E+04	2,99E+01	7,35E+01	9,89E+01	4,94E+03	9,22E+04	1,76E+05	1,47E+04	2,06E+03	1,30E+02	3,32E+01
	25-30 cm	3,21E+02	3,56E+04	3,63E+01	8,86E+01	9,73E+01	5,04E+03	9,40E+04	1,86E+05	1,49E+04	1,66E+03	1,46E+02	4,18E+01
	30-35 cm	3,18E+02	3,42E+04	3,18E+01	8,24E+01	9,50E+01	5,05E+03	9,15E+04	1,96E+05	1,48E+04	1,79E+03	1,11E+02	3,70E+01
	35-40 cm	2,75E+02	3,62E+04	2,68E+01	6,70E+01	7,56E+01	5,02E+03	8,21E+04	1,95E+05	1,40E+04	1,73E+03	1,05E+02	3,51E+01
	40-45 cm	3,46E+02	3,52E+04	2,95E+01	7,77E+01	8,74E+01	4,87E+03	8,26E+04	1,69E+05	1,42E+04	2,53E+03	1,30E+02	3,03E+01
45-50 cm	3,65E+02	3,46E+04	3,29E+01	7,17E+01	9,80E+01	5,01E+03	9,74E+04	1,95E+05	1,54E+04	1,79E+03	1,48E+02	3,60E+01	
CP4	0-2 cm	2,35E+02	3,20E+04	2,83E+01	6,53E+01	1,07E+02	5,18E+03	9,39E+04	2,10E+05	1,54E+04	2,00E+03	1,75E+02	4,16E+01
	2-4 cm	2,23E+02	3,42E+04	2,99E+01	7,89E+01	1,04E+02	5,14E+03	9,39E+04	2,00E+05	1,47E+04	2,03E+03	1,35E+02	3,94E+01
	4-6 cm	2,92E+02	3,63E+04	3,24E+01	8,06E+01	9,50E+01	4,94E+03	9,14E+04	1,84E+05	1,47E+04	1,78E+03	1,19E+02	3,38E+01
	6-8 cm	3,15E+02	3,45E+04	2,46E+01	7,50E+01	8,06E+01	4,92E+03	8,72E+04	1,78E+05	1,42E+04	1,54E+03	1,51E+02	3,26E+01
	8-10 cm	2,75E+02	3,44E+04	3,21E+01	8,37E+01	1,01E+02	4,91E+03	9,56E+04	1,87E+05	1,48E+04	1,70E+03	1,24E+02	3,33E+01
	10-15 cm	2,28E+02	3,14E+04	3,25E+01	8,05E+01	9,45E+01	5,05E+03	8,32E+04	1,86E+05	1,40E+04	1,79E+03	1,33E+02	3,72E+01
	15-20 cm	2,56E+02	4,05E+04	3,30E+01	7,49E+01	8,81E+01	4,83E+03	8,20E+04	1,70E+05	1,36E+04	1,56E+03	1,09E+02	3,65E+01
	20-25 cm	3,07E+02	3,74E+04	2,99E+01	7,35E+01	9,89E+01	4,94E+03	9,22E+04	1,76E+05	1,47E+04	2,06E+03	1,30E+02	3,32E+01
	25-30 cm	3,21E+02	3,56E+04	3,63E+01	8,86E+01	9,73E+01	5,04E+03	9,40E+04	1,86E+05	1,49E+04	1,66E+03	1,46E+02	4,18E+01
	30-35 cm	3,18E+02	3,42E+04	3,18E+01	8,24E+01	9,50E+01	5,05E+03	9,15E+04	1,96E+05	1,48E+04	1,79E+03	1,11E+02	3,70E+01
	35-40 cm	2,75E+02	3,62E+04	2,68E+01	6,70E+01	7,56E+01	5,02E+03	8,21E+04	1,95E+05	1,40E+04	1,73E+03	1,05E+02	3,51E+01
	40-45 cm	3,46E+02	3,52E+04	2,95E+01	7,77E+01	8,74E+01	4,87E+03	8,26E+04	1,69E+05	1,42E+04	2,53E+03	1,30E+02	3,03E+01
45-50 cm	3,65E+02	3,46E+04	3,29E+01	7,17E+01	9,80E+01	5,01E+03	9,74E+04	1,95E+05	1,54E+04	1,79E+03	1,48E+02	3,60E+01	

Fonte: A autora (2025).