



ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X NA DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS

Elenir Souza Santos¹; Ednilton Moreira Gama²; Robson Silva da França³; Anderson Santos Souza⁴; Roberta Pereira Matos⁵;

¹Professora do Instituto Multidisciplinar em Saúde Universidade Federal da Bahia, Vitória da Conquista, Bahia (elenirsantos@yahoo.com.br);

²Professor da Faculdade Independente do Nordeste, Vitória da Conquista, Bahia;

³Professor do Instituto de Educação Euclides Dantas, Vitória da Conquista, Bahia;

⁴Professor do Instituto Multidisciplinar em Saúde Universidade Federal da Bahia, Vitória da Conquista, Bahia;

⁵Professora do Instituto Federal do Norte de Minas Gerais- Campus Almenara, Minas Gerais.Brasil.

Recebido em: 30/09/2013 – Aprovado em: 08/11/2013 – Publicado em: 01/12/2013

RESUMO

Este presente artigo traz uma revisão da técnica analítica de fluorescência de raios X (FRX) que tem sido utilizada para a avaliação quali-quantitativa de espécies químicas em vários tipos de amostras, de interesse agropecuário, agroindustrial, geológico e ambiental. A técnica, por ser instrumental e não destrutiva, e por permitir a análise de vários elementos simultaneamente, de modo rápido e a baixo custo, tem um elevado potencial de aplicação em várias áreas, onde há necessidade de correlação entre os elementos essenciais e tóxicos.

PALAVRAS-CHAVE: Revisão. Elementos. Amostras. Baixo custo.

FLUORESCENCESPECTROMETRY OF X-RAYS IN THE DETERMINATION OF CHEMICAL SPECIES

ABSTRACT

The present article reviews the analytical technique of X-ray fluorescence (XRF) has been used for the qualitative and quantitative assessment of chemical species in various sample types of interest agricultural, agro-industrial, geological and environmental. This technique, being non-destructive and instrumental, and for allowing the analysis of several elements simultaneously, quickly and at low cost, have a high potential for use in many areas where there is need for correlation between essential and toxic elements.

KEYWORDS: Review. Elements. Samples. Low cost.

INTRODUÇÃO

No decorrer dos anos, o conhecimento tem alcançado grandes dimensões e a ciência, baseada no trabalho conjunto de pesquisadores com elevado grau de especialização, tem se tornado uma atividade eminentemente multidisciplinar. Assim sendo, a Química Analítica, área responsável pelo desenvolvimento de novas metodologias de análise, aplicáveis aos mais variados campos da pesquisa científica e em laboratórios de rotina, exerce um lugar relevante nesses grupos

multidisciplinares, já que, dentro do contexto das ciências exatas há uma grande necessidade de contar com ferramentas analíticas para determinação quantitativa e qualitativa de espécies químicas contidas em ampla variedade de amostras (NAGATA et al., 2001).

A sucessiva procura por métodos cada vez mais seletivos, versáteis, econômicos e robustos é um dos fatores que mantém o desenvolvimento desta área. Esta procura por novas alternativas tem favorecido o desenvolvimento e utilização de muitas técnicas analíticas instrumentais, grande parte das quais, além de representar um avanço consistente da própria área, tem sido fundamental para o desenvolvimento de muitos campos da ciência. Isso tem colaborado para o estabelecimento de metodologias analíticas cada vez mais sensíveis, seletivas e confiáveis (NAGATA et al., 2001).

Embora o desenvolvimento de instrumentos tenha permitido avanços em muitos aspectos da Química Analítica, em muitos casos a instrumentação disponível não apresenta sensibilidade analítica satisfatória para a determinação de traços. Além disso, é comum não se analisar quimicamente amostras em sua forma original, pois elas podem conter espécies interferentes e serem incompatíveis com os equipamentos analíticos (CARASEK et al., 2002).

Assim, procedimentos para preparo de amostras, tais como a separação e pré-concentração de espécies químicas de diversas matrizes, como em amostras ambientais, biológicas, de alimentos, combustíveis, entre outras, têm sido desenvolvidos. Entre eles, pode-se citar a precipitação e a co-precipitação, a adsorção, a troca iônica, a eletrodeposição, a evaporação, a extração líquido-líquido, a extração em ponto nuvem, as eletrólises e a extração em fase sólida. Deve-se ressaltar que as etapas de extração e pré-concentração são ainda pontos vulneráveis em todo procedimento analítico, devido ao fato de serem lentas e apresentarem a possibilidade de contaminação e a perda das espécies de interesse durante o manuseio da amostra (CARASEK et al., 2002).

FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

FUNDAMENTOS

A análise por fluorescência de raios-X pode ter fins qualitativos ou quantitativos e se baseia na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios-X (MELO JÚNIOR, 2007).

A primeira evidência da aplicação de raios-X para análise elementar foi descrita por BARCKLA no começo do século passado, a partir da observação dos espectros característicos de raios-X (RIBEIRO, 2006). Ele fez a descoberta de que para gases de elementos com baixa massa atômica, a radiação secundária espalhada possui o mesmo comprimento de onda médio do feixe primário de raios-X ao qual o gás era sujeito. Ele também descobriu que a extensão de tal espalhamento é proporcional à massa atômica do gás em questão. Quanto mais pesado o átomo, mais partículas carregadas ele contém e são estas partículas carregadas que são responsáveis pela dispersão dos raios-X (RIBEIRO, 2006).

Em 1904, BARCKLA descobriu que, diferentemente dos elementos de massa atômica baixa, os elementos pesados produzem radiação secundária de

comprimento de onda maior que o do feixe de raios-X primários. Ele também mostrou que os raios-X podem ser parcialmente polarizados, provando, assim, que constituíam uma forma de radiação eletromagnética transversa, tal como a luz visível (CBPF, 2013).

Em 1907, BARCKLA começou sua pesquisa mais importante sobre raios-X, trabalhando em Liverpool com C. A. SADLER (CBPF, 2013). Eles descobriram que a radiação secundária é homogênea e que a radiação proveniente de elementos mais pesados pode ser de dois tipos característicos. BARCKLA deu aos dois tipos de emissões características os nomes de série K (para as emissões mais penetrantes) e série L (para as menos penetrantes). Eles também mostraram que estas radiações características (isto é, de um comprimento de onda específico) eram emitidas somente após um elemento pesado ter sido exposto à radiação X "mais dura" (isto é, de menor comprimento de onda e, portanto, com maior penetrabilidade) que suas próprias emissões características. Esta descoberta foi a primeira indicação de que emissões de raios-X são monocromáticas (CBPF, 2013).

Os elementos com número atômico baixo apresentam baixa sensibilidade analítica e baixo valor de energia de emissão, portanto são mais difíceis de serem determinados por FRX (SKOOG et al., 2009).

Entretanto, foi MOSELEY (1912) quem instituiu, pela primeira vez, uma relação matemática entre a frequência e o número atômico de cada elemento estudado, característica indispensável à espectrometria de fluorescência de raios-X (BORTOLETO, 2007).

Dessa forma, no contexto das novas técnicas analíticas instrumentais, a espectrometria de fluorescência de raios-X progrediu bastante. Pode-se dizer que a FRX hoje está bem disseminada na comunidade científica, por sua habilidade em determinar elementos químicos, geralmente de forma rápida, sem destruir a matriz, com baixo custo operacional e mínimo, ou mesmo nenhum, preparo da amostra. Está pronta a solucionar certos problemas químicos, além das inúmeras aplicações em outras áreas da ciência como medicina, geologia, biologia, arqueologia, entre outras (BORJESSON et al., 2003; POTTS et al., 2003). Estima-se hoje que a FRX é uma das técnicas mais disseminadas e usadas em todo o mundo, ocupando um lugar de destaque, principalmente para aquelas áreas em que a obtenção de rápido perfil de constituintes metálicos e não-metálicos é indispensável (NAGATA et al., 2001).

A FRX também é bastante utilizada em aplicações industriais, que freqüentemente requerem rotinas analíticas rápidas para controle de qualidade de seus produtos, assim como as análises exploratórias utilizadas em geologia. Permite análise de ligas, pigmentos, rochas, cerâmicas e inúmeros outros materiais que compõem obras artísticas, tornando-se assim uma ferramenta importante, em especial se realizada *in situ*, para identificação de materiais e de seus eventuais produtos de corrosão, para determinação de origem, processamento e uso, compreensão de seus processos de deterioração, definição de métodos de preservação e restauração, bem como autenticação (NEIVA et al, 2006). Para tais determinações, faz-se uso do espectrômetro de fluorescência de raios-X que utiliza radiação primária para provocar emissão fluorescente na amostra. Os raios-X primários são produzidos no tubo por diferença de potencial entre um cátodo, geralmente filamento de tungstênio, e um ânodo (metal). Pode-se usar também, fonte de material radioativo ou elétrons acelerados num campo elétrico (CIENFUEGOS & VAITSMAN, 2000).

A FRX baseia-se na produção e detecção de raios-X, radiações eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3nm, característicos, produzidos pelo fenômeno fotoelétrico, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios-X ou gama com energias apropriadas. A radiação eletromagnética incidente interage com a amostra, podendo ocorrer absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética (SKOOG et al., 2009).

Quando os elétrons da camada mais interna do átomo (por exemplo, K e L) interagem com fótons com energia na região dos raios-X, pode ocorrer a foto ejeção desses elétrons, criando-se uma vacância. Para promover a estabilidade, ocorre imediatamente o preenchimento das vagas eletrônicas por elétrons das camadas mais próximas. Como resultado, há um excesso de energia no processo, que é manifestado na forma de emissão de raios-X característicos de cada átomo presente na amostra (JENKINS, 1999).

A análise através da técnica FRX tem sido descrita por muitos autores na análise de amostras de tecidos biológicos para investigar a influência de elementos traços no desenvolvimento de neoplasias, principalmente em processos carcinogênicos (ARO et al., 2000). Como exemplo, pode-se citar o uso da Fluorescência de Raios-X portátil (FRX) in vivo como técnica alternativa para acompanhamento dos níveis de ferro em pacientes com sobrecarga de ferro (ESTEVAM & APPOLONI, 2009).

A FRX mostra-se como uma técnica muito versátil, podendo ser aplicada em diversas amostras, incluindo as de estado sólido e líquidas, sem necessitar de tratamento exaustivo para a preparação destas matrizes, e também oferecendo a grande vantagem de ser uma técnica analítica não destrutiva (SKOOG et al., 2009).

No processo de medição, as amostras sólidas ou líquidas, convenientemente preparadas, são expostas a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra, deslocando um elétron das camadas mais internas do átomo. Um outro elétron, de uma das camadas mais externas, substitui o elétron perdido, fazendo liberar energia na forma de raios-X fluorescentes, emitidos em comprimentos de onda que são característicos de cada elemento, de intensidade proporcional à concentração (BLEICHER & SASAKI, 2000).

Os raios-X incidentes excitam os átomos constituintes da amostra, que por sua vez emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração (IAEA, 1999). Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios-X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios-X. Os tipos de equipamentos disponíveis estão descritos a seguir.

Fluorescência de raios-X com dispersão por comprimento de onda

A fluorescência de raios-X com dispersão por comprimento de onda (WDXRF), existente em mais de 15.000 laboratórios no mundo, desenvolveu-se nos meados da década de 60 (IAEA, 1999). No WDXRF usam-se cristais que difratam os raios-X, dependendo do comprimento de onda em ângulos que estão sujeitos a sua energia (Lei de Bragg). Com um arranjo mecânico adequado, a radiação da amostra chega ao detector de forma monocromática. Existem equipamentos seqüenciais e simultâneos (IAEA, 1999).

A técnica é baseada na dispersão por comprimento de onda e necessita de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector, encarecendo o sistema (JENKINS et al., 1981). A função dos cristais é difratar a radiação fluorescente emitida pela amostra. Os detectores de raios-X têm a função de converter a energia dos fótons emitidos pela amostra em pulsos elétricos. Os detectores utilizam um processo de fotoionização onde a interação entre a energia dos fótons e o material do detector produz certo número de elétrons. A corrente produzida é convertida em pulsos por um capacitor e um resistor, de forma que um pulso é produzido para cada fóton. No WDXRF, o detector capta as linhas características que foram separadas pelo cristal analisador (IPEN, 2006).

A difração dos raios-X característicos é a essência da análise química em espectrômetros do tipo WDXRF, pois permite a separação da radiação secundária através do espalhamento em ângulos distintos, permitindo analisar a composição química dos materiais. O sistema de detecção é seqüencialmente posicionado, com auxílio de um goniômetro preciso, em ângulos de espalhamento calculados pela equação de Bragg. Isso permite uma seleção de comprimentos de onda com máxima eficiência na linha de interesse ou eficiência mínima nas linhas interferentes. Além disso, existem filtros que possibilitam eliminar as interferências entre as linhas características da fonte e o sinal de emissão do elemento de interesse, bem como a escolha correta do cristal analisador, que permite separar e selecionar uma região específica e muito estreita do espectro de emissão de raios-X (BORTOLETO, 2007).

Diversos trabalhos têm sido realizados, aplicando-se a WDXRF. Um dos primeiros que pode ser citado, datado de 1958, é a determinação de metais em cinzas de tecido vegetal, utilizando um tubo de raios-X como fonte de excitação, um cristal de fluoreto de lítio na difração e um cristal cintilador sólido para a detecção e medição dos raios-X difratados. Com o procedimento, foi possível determinar a concentração de Mn, Co, Zn e Mo em material vegetal seco (LAZAR & BEESON, 1958). Ao longo desse tempo, muitos outros trabalhos, com aplicação nas mais variadas áreas, foram desenvolvidos (FERREIRA, et al., 2004; YAMINI et al., 2009; INUI et al., 2011).

Fluorescência de raios-X com Energia Dispersiva

A fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDXRF), existente em mais de 3.000 laboratórios no mundo, teve seu início dez anos após a WDXRF, com o surgimento dos detectores semicondutores de silício e germânio, capaz de discriminar raios-X de energias próximas. A técnica também é conhecida como fluorescência de raios-X não dispersiva, com instrumentação menos dispendiosa e emprego mais prático (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A EDXRF trata-se de uma técnica analítica nuclear, instrumental, multielementar e simultânea baseada na medição das intensidades de raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra a partir de excitação por meio de um feixe de raios-X. O termo “energia dispersiva” refere-se à técnica de detecção dos raios-X emitidos, que é efetuada por um detector de Si que gera um espectro de intensidade em função da energia. A intensidade da energia característica emitida pelos componentes da amostra está relacionada com a concentração de cada elemento presente na amostra (ALEXANDRE & BUENO, 2006).

A técnica EDXRF, embora não atinja limites de detecção comparáveis aos alcançados pelas técnicas de espectrometria de absorção ou emissão atômica e à

análise por WDXRF, possui grandes vantagens como o baixo custo de análise, geralmente requer baixo consumo de reagentes e vidraria, gera pouco ou nenhum resíduo, o que também a torna ideal para se trabalhar em análises de rotina além de permitir a montagem de um espectrômetro de baixo custo. O rápido desenvolvimento dos detectores semicondutores contribuiu para aumentar e diversificar as aplicações com os sistemas de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (PATACA et al., 2005).

Para determinações quantitativas, onde os limites de detecção, precisão e exatidão podem ser menos rígidos, ou quando o custo inicial é o fator preponderante, o EDXRF pode apresentar a melhor solução em custo/benefício.

Para contornar o problema dos limites de detecção, muitos trabalhos reportados na literatura empregam métodos de concentração da amostra antes da análise por EDXRF. Enfocando especificamente o uso de radioisótopos como fontes de excitação da amostra (NAGATA, 1997; CORNEJO-PONCE et al., 1998).

As variantes da técnica EDXRF são: (1) a fluorescência de raios-X com reflexão total (TXRF – *Total Reflection X-Ray Fluorescence*), possuindo vantagens como quantidades diminutas das amostras (da ordem de 5 µl) e menores valores de limites de detecção em relação à EDXRF; (2) a microfluorescência de raios-X (µ-XRF), sendo a única a fornecer informações sobre a distribuição elementar na amostra. Nestas técnicas, normalmente se utiliza raios-X de elementos alvo (Mo, Rh etc) de um tubo de raios-X, e mais recentemente raios-X da luz síncrotron (SILVA et al., 2013).

Fluorescência de Raios-X com Reflexão Total

Uma variante de grande sucesso da técnica de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF) é a Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF), descoberta em 1930, por Compton. É baseada nos mesmos princípios da técnica convencional (EDXRF), embora com algumas diferenças na configuração do equipamento, que são bastante significativas. Nesse caso, o feixe de radiação atinge a amostra com um ângulo de incidência muito pequeno, minimizando a sua interação com o substrato. A radiação emitida é detectada perpendicularmente e bem próxima à amostra, maximizando o número de fótons coletados pelo detector. Para isso, a amostra, que deve ser líquida ou solubilizada, deve ser apresentada na forma de um filme depositado sobre um suporte muito limpo e opticamente plano, geralmente de quartzo. Essas modificações elevam a detectividade da técnica de FRX convencional, famosa por apresentar alta radiação de fundo decorrente de efeitos de espalhamento da radiação. Suas primeiras aplicações foram em análise de elementos ultratraços, em soluções aquosas. O método foi descrito primeiramente, por YONEDA e HORIUCHI (YONEDA & HORIUCHI, 1971), e teve o seu desenvolvimento feito por AINGINGER & WOBRAUSCHEK (AINGINGER & WOBRAUSCHEK, 1974). KNOTH & SCHWENKE (1978) desenvolveram o primeiro instrumento compacto que foi utilizado a partir de 1981 para análises. Uma das vantagens da TXRF em relação à WDXRF e EDXRF é que a técnica não requer métodos para correção do efeito matriz, pois são utilizadas quantidades muito pequenas das amostras (menor que 10 µL para amostras líquidas e menores que 10 µg para amostras sólidas), as quais são depositadas em um suporte, formando um filme fino. Segundo MISRA & SINGH MUDHER (2002), nenhuma outra técnica de análise pode competir com a TXRF, considerando sua aplicação para análises de wafers finos. Devido à diminuta espessura da amostra e alta energia dos raios-X

normalmente utilizados na excitação, não há ocorrência do efeito de absorção e, conseqüentemente, não é necessária a correção para o efeito matriz. Segundo KLOCKENKÄMPER (2006), os bons limites de detecção que vêm sendo alcançados pela técnica a tem colocado em nível de igualdade com outras bastante empregadas, como ICP OES, ETAAS e ICP-MS. Os maiores desafios são combinar a reflexão total dos raios-X com os diversos métodos de excitação de raios-X e, assim, disseminar a potencialidade da técnica.

Fluorescência de raios-X induzida por Radiação Síncrotron - RXRF (Synchrotron Radiation X-ray Spectrometry)

Várias são as maneiras para se obter melhores limites de detecção (LD) na análise por Fluorescência de Raios-X. Uma das formas de melhorar o LD é obviamente aumentar o tempo de contagem e a sensibilidade e reduzir a intensidade do *background* (radiação de fundo). A redução da intensidade de radiação de fundo pode ser obtida através da aplicação de fenômenos físicos como a reflexão total ou a polarização linear da radiação de excitação ou uma combinação das duas. Atualmente, a fonte de raios-X mais intensa disponível é a síncrotron, pois fornece ao mesmo tempo propriedades de brilho, polarização linear e colimação natural.

A luz, ou radiação, Síncrotron é uma designação ampla para todos os tipos de luz originados por partículas relativísticas em trajetórias curvas. Compreende uma faixa de luz que vai do ultravioleta até os raios-X moles, que são os de maior comprimento de onda, da ordem de 1A° e penetram menos nos corpos, atingindo, em determinadas circunstâncias, os raios-X duros, os de menor comprimento de onda, da ordem de $0,01\text{A}^\circ$ e têm maior facilidade para penetrar nos corpos (CEPA, 2013). As radiações Síncrotron são produzidas em um equipamento que acelera partículas (elétrons) a grandes velocidades, emitindo fótons. Portanto, a radiação Síncrotron é uma radiação eletromagnética produzida quando os elétrons (ou pósitrons) são forçados a mudar de direção, usando magnetos. A radiação é um milhão de vezes mais intensa do que as fontes convencionais e, em termos de magnitude, onze vezes mais brilhante que a produzida pelos raios-X normais (RIOS, et al., 2006).

A técnica de SRXRF difere da FRX convencional pelo fato de empregar a luz síncrotron como fonte de excitação. Este tipo de fonte tem proporcionado melhoras significativas na detectabilidade dos elementos, decorrentes das próprias propriedades físicas deste tipo de radiação. A radiação síncrotron apresenta um feixe muito mais intenso que as fontes convencionais, distribuição contínua de energia, feixe altamente colimado e polarização linear no plano da trajetória em que o elétron é mantido, permitindo reduzir os efeitos de espalhamento e, conseqüentemente, a radiação de fundo. Assim, em 2007, BAZHANOVA e colaboradores (BAZHANOVA, et al., 2007), aplicaram a SRXRF num estudo de avaliação da composição elementar de tecidos humanos saudáveis e doentes, enquanto FARQUHARSON e colaboradores (FARQUHARSON, et al., 2007) mapearam sido aplicados em análises biológicas, principalmente em estudos de casos, como os citados acima.

Apesar das grandes vantagens de se empregar luz síncrotron, deve ser ressaltado que um dos principais inconvenientes desta técnica é o alto custo embutido na construção e manutenção do gerador dessa radiação. Além disso, a intensidade da fonte diminui com o tempo, propriedade que deve ser contornada

através do monitoramento contínuo do feixe primário ou com o emprego de padrão interno nas amostras analisadas.

Fluorescência de raios-X com microsonda - μ -XRF (X-Ray Microfluorescence)

A microfluorescência de raios-X (μ -XRF; X-Ray Microfluorescence) é uma sub variante microanalítica da fluorescência de raios-X por dispersão em energia, possibilitando realizar mapeamento químico da amostra e verificar a sua homogeneidade, e também melhorar o limite de detecção para determinação de elementos em baixos níveis de concentração. Mesmo com baixa resolução, a microsonda de raios-X oferece muitas vantagens para análise e caracterização em comparação com outras técnicas, sendo a maior delas a alta sensibilidade analítica e a possibilidade de se trabalhar sem vácuo (SILVA, 2002).

O desenvolvimento da espectroscopia com microsonda de raios-X é descrito em detalhes por RINDBY (1983) que relata várias aplicações para análise de amostras biológicas e inorgânicas, e nos últimos anos tem sido aplicada na ciência forense (FLYNN, et al., 1988). De um modo geral, a microanálise pode ser utilizada em vários tipos de amostras, tais como aerossóis, sedimentos em suspensão, resíduos de descarga de armas de fogo etc. (GRIEKEN & XHOFFER, 1992; HOLYNSKA, et al., 1997; JANSSENS et al., 1994).

ALGUMAS APLICAÇÕES

Ao longo do tempo a química analítica vem enfrentando diversos desafios relacionados ao desenvolvimento de técnicas e métodos cada vez mais eficientes e acessíveis, que possibilitem o monitoramento ambiental e o controle da qualidade de bebidas, gêneros alimentícios, medicamentos, combustíveis, entre outros.

Uma das maiores responsabilidades atuais dos químicos analíticos está relacionada, sem dúvida, com a necessidade de desenvolver ferramentas que permitam a determinação de metais tóxicos sem concentrações reduzidas ($\leq \mu\text{g L}^{-1}$) (PONCE et al., 1996; ALFASSI & WAI, 1992).

O desenvolvimento de metodologias apresentando boa sensibilidade é de grande importância em diversas áreas como: medicina, meio ambiente, nutrição, geoquímica e arqueologia, dentre outras (MCKENZIE & SMYTHE, 1988; YEBRA-BIURRUM & GARCIA-GARRIDO, 2001; CID et al., 2001; DALWAY, 2000; MALLORY-GREENOUGH & GREENOUGH, 1988). Assim sendo, a preocupação em determinar traços de elementos prejudiciais para os seres vivos vem motivando o desenvolvimento de técnicas de análises químicas cada vez mais sofisticadas e eficientes.

Para a determinação analítica desses metais, pode-se citar as técnicas colorimétrica, espectrometrias de absorção atômica, de fluorescência atômica, de fluorescência de raios-X, de emissão atômica e de massa.

As técnicas de espectrometria atômica são extensivamente empregadas para a quantificação de espécies metálicas em baixas concentrações (PEREIRA & ARRUDA, 2003). Entretanto, uma das dificuldades encontradas no uso destas técnicas é que a espécie de interesse está frequentemente presente em matrizes complexas e/ou em concentrações abaixo do limite de detecção, não podendo ser determinada diretamente.

Essas técnicas apresentam melhoria na sensibilidade e seletividade; todavia, mesmo para as técnicas mais sofisticadas é comum, em rotina de análise, a

operação preliminar tanto de separação como de pré-concentração do elemento de interesse, antes da determinação (FERREIRA, et al., 2000).

Esta dificuldade pode ser contornada recorrendo a técnicas de separação e pré-concentração. Estes procedimentos envolvem diferentes técnicas analíticas, tais como: extração líquido-líquido, co-precipitação, precipitação e extração por fase sólida (SPE) (LEMOS & FERREIRA, 2001).

Diante disso, a separação e pré-concentração são procedimentos de grande interesse em Química Analítica, particularmente devido às possibilidades de eliminação dos efeitos de matriz e diminuição do limite de detecção da técnica utilizada no processo de quantificação do analito (MIZUIKE, 1983).

Procedimentos de separação e pré-concentração dos analitos aumentam as possibilidades das determinações analíticas, minimizando as interferências resultantes da matriz, melhorando o limite de detecção relativo dos elementos e podem ser aplicados a diversos tipos de amostras. Outra vantagem é a de poder evitar o processo de corrosão no equipamento quando são analisadas amostras corrosivas, já que no caso da Fluorescência de raios-X, a amostra é analisada diretamente. A escolha do método de pré-concentração é feita em função da natureza do material a ser analisado e dos elementos a serem determinados, do método analítico a ser utilizado, da simplicidade, do tempo gasto e principalmente do custo. (PYRZYNSKA & TROJANOWICZ, 1999).

A extração líquido-líquido permite separar os elementos de interesse dos constituintes majoritários de uma matriz ou os interferentes e/ou impurezas, concentrando o analito, melhorando, assim, a sensibilidade da técnica de fluorescência de raios-X. (FACCHIN & PASQUINI, 1988).

A extração em fase sólida apresenta a grande vantagem, associada à FRX, em que a fase sólida é levada diretamente ao equipamento para realização das medidas, evitando, assim, perdas e contaminação do analito (CARASEK et al., 2002).

A precipitação e a co-precipitação têm sido utilizadas para a pré-concentração de espécies químicas em diversas matrizes. Elas são convenientemente usadas na combinação com técnicas de determinação que utilizam amostras sólidas auxiliando a determinação com melhoramento significativo da sensibilidade da técnica. Sendo assim, pode ser combinada muito vantajosamente com a FRX, onde a amostra analisada pode ser sólida, particularmente se a precipitação leva à formação de precipitado com superfície homogênea, pois o precipitado é levado diretamente ao equipamento para a análise do analito (OHLWEILER, 1974; VAN GRIEKEN, 1982).

HEMENS & ELSON (1988) descreveram um método para a determinação de zircônio, na faixa de microgramas, em matrizes complexas, com base na co-precipitação de zircônio com hidróxido de ferro (III) e análise direta do precipitado por espectrometria de fluorescência de raios-X. A quantidade de ferro na amostra digerida é controlada por uma etapa de extração com solvente que antecede a formação do precipitado. O método é livre de interferências. O limite de detecção foi de $0,9 \mu\text{g g}^{-1}$, isto é, 20 vezes menor do que para o método padrão de análise por FRX. O método foi aplicado à análise de um conjunto de materiais de referência geológicos.

IGARASHI e colaboradores (2000) utilizaram a extração líquido-líquido homogênea com íon perfluorooctanato (PFOA⁻) para a pré-concentração de alguns quelatos metálicos, tais como dietilditiocarbamato, 1,10-fenantrolina e desferoxamina B, obtendo um fator de concentração máximo de 500 vezes. No procedimento desenvolvido, metais, na forma de quelatos depositados em gotículas sobre papel-

filtro, foram determinados utilizando espectrometria de fluorescência de raios-X. Quando os três tipos de quelantes foram utilizados em conjunto no processo, as seguintes espécies [Ti (IV), Zr (IV), V (V), Nb (V), Ta (V), W (VI), Fe (II), Co (II), Ni (II), Pd (II), Cu (II), Au (III), Hg (II), Bi (III) e Se (IV)] foram simultaneamente determinadas. A recuperação de cada metal foi de 83 a 100%, exceto para W (VI), que foi de 60,2%. As curvas analíticas foram lineares na faixa entre $5,0 \times 10^{-7}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ molL⁻¹. Os limites de detecção foram da ordem de 10^{-8} molL⁻¹ e os desvios padrão relativos foram inferiores a 5%.

YAMAGUCHI e colaboradores (2000) usaram a extração líquido-líquido homogênea como método de pré-concentração, em um procedimento para determinação de impurezas em níveis de traços (Fe, Ni e Cu) com análise por TXRF. Valores analíticos em níveis de sub-ppm ou ppm estavam de acordo com os valores certificados para amostras padrão ou os valores observados por ICPOES.

ALVAREZ e colaboradores (2000) estabeleceram um procedimento para a determinação de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb em água de chuva, incluindo uma etapa de concentração através de precipitação com APDC que precedeu a determinação por EDXRF.

YANG e colaboradores (2002) desenvolveram um método para determinação espectrométrica multi-elementar de metais em óleo usado em motor. Uma pequena alíquota (0,5 mL) de amostra de óleo foi digerida com ácido e transferida para discos de extração em fase sólida, C-18, formando uma camada uniforme, depois secos e analisados diretamente por EDXRF. Este método proporciona uma superfície homogênea e reproduzível da amostra ao instrumento, eliminando, assim, os problemas típicos associados a desigual distribuição granulométrica e sedimentação. Como resultado, o método proporciona maior precisão e exatidão do que os métodos convencionais. Além disso, as amostras no disco puderam ser armazenadas e re-analisadas ou extraídas em datas posteriores. Os sinais resultantes da análise dos discos e as curvas de calibração construídas a partir deles, são estáveis por pelo menos 2 meses. Os limites de detecção para Fe, Cu, Zn, Pb e Cr foram de 5, 1, 4, 2 e 4 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Recuperações destes elementos foram obtidas a partir de amostras enriquecidas numa faixa de 92 a 110%. A análise de dois materiais de referência e a amostra de óleo usada produziu resultados comparáveis aos encontrados por ICP OES.

CARVALHO e colaboradores (2002) desenvolveram um método para pré-concentração de tório em águas naturais e sua determinação direta por espectrometria de fluorescência de raios-X por WDXRF. A primeira etapa consistiu na pré-concentração de tório em solução ligeiramente ácida em espuma de poliuretano (PUF) como fase sólida, impregnada com o reagente ácido 2-etil-hexil fosfônico (EHPA). As medidas foram realizadas diretamente na PUF filtrada e os limites de detecção e quantificação para a determinação de tório foram de 4,0 e 10 mg L⁻¹, respectivamente. O RSD foi estimado em 4,2% para um nível de concentração de 21,7 mg L⁻¹. O método foi aplicado em análises de água natural. Os resultados estão em concordância com valores de referência de amostras de água ao nível de 95% de confiança.

HOU e colaboradores (2003) descreveram um método para o monitoramento de Cd, Ni, Cu e Pb em amostras de água potável. Estes metais foram pré-concentrados sobre discos para pré-concentração em fase sólida, constituídos de 90% de partículas adsorventes e 10% de PTFE (Politetrafluoretileno). O método proposto tem muitas vantagens, incluindo a facilidade de operação, capacidade multielementar, não destrutividade da amostra, alta sensibilidade, e a relação

custo/benefício. A etapa da extração em fase sólida pode ser realizada no campo e, em seguida, os discos podem ser enviados para um laboratório para a análise, eliminando os custos de transporte de grandes volumes de água. Além disso, a cor do disco usado na extração fornece uma estimativa inicial do grau de contaminação de alguns metais de transição (por exemplo, Ni e Cu).

GORDEEVA e colaboradores (2003) propuseram um método simples para pré-concentração de elementos em filtros de celulose tratados com uma fina camada de parafina. Os elementos foram determinados nos filtros através da espectrometria de fluorescência de raios-X. A exatidão e precisão da técnica proposta foram avaliadas pela análise de amostras de água natural.

PEREZ-SERRADILLA & CASTRO (2007) utilizaram um material sorvente empacotado em uma célula de fluxo de PTFE artesanal colocada no compartimento do detector de fluorescência de raio-X com energia dispersiva para extração em fase sólida *in situ* para pré-concentração e determinação de metais. O método foi validado pela técnica da adição padrão de analito usando amostras de água de torneira. Além disso, a técnica SPE-EDXRF integrada permitiu o estudo das variáveis que influenciam a sorção, a saber, volume da amostra levada através da coluna, as concentrações dos analitos na amostra, quantidade da resina, pH, entre outros.

TEIXEIRA e colaboradores (2007) propuseram um método analítico alternativo usando EDXRF para determinar Fe e Cu em amostras de gasolina. No procedimento proposto, as amostras foram destiladas e resíduos da destilação foram colocados em discos uniformes de papel celulose produzindo um filme fino e homogêneo com interface reproduzível para o instrumento de FRX. O método proposto foi aplicado para determinação de cobre e ferro em amostras de gasolina coletadas a partir de diferentes postos de combustíveis. Embora muitas técnicas sejam capazes de realizar determinações quantitativas de Cu e Fe, este trabalho é interessante, se for considerado que FRX é a técnica padrão para quantificar enxofre em gasolina, e que pode se estender para quantificar simultaneamente outros elementos de interesse nesse tipo de amostra.

STANISZEWSKI & REIMANN (2008) desenvolveram um procedimento para a determinação de arsênio em amostras de água por TXRF, especialmente em amostras de água do mar. O procedimento consiste de uma etapa de redução do arseniato, usando uma solução de L-cisteína, seguida de uma complexação do As^{+3} com dibenzilditiocarbamato de sódio e extração em fase sólida. O procedimento permite uma determinação simultânea de As junto com V, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb e U na água do mar por TXRF. O procedimento foi testado usando o material de referência certificado CASS-4. O limite de detecção para o arsênio foi de 10 ng L^{-1} .

RIBEIRO e colaboradores (2008) propuseram a extração líquido-líquido do urânio após digestão de colofanito (uma fluoroapatita) de Itaitia (Santa Quitéria, Ceará) com ácido sulfúrico. Os experimentos foram executados à temperatura ambiente em uma única etapa. A determinação quantitativa de urânio e ferro na fase aquosa, antes e após as etapas de extração e de reextração, foi feita por WDXRF.

Em 2008, ZAWISZA desenvolveu um método para determinação de berílio. Neste trabalho, foi descrito um método de precipitação seletiva usando cloreto de hexaminocobalto (III) e carbonato de amônio e uma solução de EDTA como agente complexante para a determinação de quantidade traço de berílio por espectrometria de fluorescência de raios-X. As condições ótimas para formação do complexo $[Co(NH_3)_6][Be_2(OH)_3(CO_3)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ foram estudadas. O complexo foi recolhido no filtro de membrana e o cobalto foi medido por FRX na linha $K\alpha$. O método apresenta as vantagens da preparação da amostra e da eliminação dos efeitos da

matriz, devido ao filme fino usado. O limite de detecção do método proposto foi de 0,2 mg de berílio. O método foi aplicado com sucesso na determinação de berílio em ligas de cobre/berílio/cobalto.

YAMINI e colaboradores (2009) descreveram um método simples e barato para determinação simultânea de V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn em água por WDXRF após pré-concentração. O método de pré-concentração se baseou na sorção dos analitos em sílica gel em pó e o reagente 1-(2-piridilazo)-2-naftol(PAN) foi usado como o agente quelante. O efeito de alguns parâmetros como pH, temperatura, tempo de agitação, a quantidade de ligante e volume de amostra foi investigado. Limites de detecção de 0,120, $9,75 \times 10^{-4}$, 0,075, 0,070, 0,061, 0,089, 0,029 e 0,044 mg L⁻¹ foram obtidos para V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn, respectivamente.

NAKANO e colaboradores (2009) desenvolveram um procedimento de pré-concentração de K, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, e Pb em águas naturais usando o polímero natural ágar. Filmes finos de ágar pré-concentrados com os metais foram levados diretamente ao equipamento de FRX para análise mostrando uma boa repetibilidade, devido a homogeneidade dos filmes finos de ágar. O método de pré-concentração proposto foi aplicado a várias amostras de águas ambientais. A vantagem do método proposto permite simples e rápida pré-concentração em níveis de ppb para análise por FRX, segundo os autores.

TEIXEIRA e colaboradores (2009) propuseram um método analítico alternativo, utilizando a EDXRF para determinação de íons cloreto e sulfato em amostras de etanol combustível após procedimento precipitação. A metodologia de pré-concentração envolve a precipitação do analito como cloreto de prata e sulfato de bário seguido por filtração através de um papel de filtro que demonstrou ser um substrato conveniente para medições por EDXRF. Os elementos foram determinados diretamente sobre os filtros usando as linhas de prata e bário para a determinação indireta dos íons cloreto e sulfato, respectivamente. O método proposto foi aplicado para determinação de íons cloreto e sulfato em etanol hidratado combustível a partir de amostras coletadas de diferentes postos de combustíveis.

COL e colaboradores (2009) utilizaram a EDXRF para o mapeamento de troncos de árvores em campinas, São Paulo.

JÁNOŠOVÁ e colaboradores (2010) investigaram as características de desempenho de pré-concentração por precipitação de Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Pb, Hg e Cd, com subsequente filtração através de membrana de nitrato de celulose para posterior identificação e determinação por espectrometria de raios-X, em amostras de medicamentos. O método foi otimizado com vários parâmetros, incluindo o pH e a quantidade de tioacetamida. Os analitos investigados foram recolhidos sobre o filtro de membrana de nitrato de celulose, como sulfetos, após a reação com tioacetamida. Condições de reação ótimas foram encontradas a pH 8,5 para o Fe, Zn, Hg, e Cd e pH 11,5 para Mn, Co, Cu, Pb e 1,2 mL de tioacetamida adicionada. A rapidez deste método, o seu caráter multielementar, baixos limites de detecção para as espécies: Mn-1,09 µg, Fe-1,08 µg, Co-0,82 µg, Cu-0,42 µg Zn-0,61 µg, Pb-0,45 µg, Hg-0,42 µg e Cd-0,99 µg, e por não haver necessidade de pré-tratamento complicada amostra, comprovaram que este método é muito promissor na triagem rápida utilizada no controle de qualidade de medicamentos.

WASTOWSKI (2010) caracterizou os níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando a EDXRF. MARGUÍ e colaboradores (2010) aplicaram a TXRF direta para a determinação de selênio em

soluções relacionadas a estudos ambientais e geoquímicos. INUI e colaboradores (2011) desenvolveram um método para pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI) em amostras de água usando discos de resina de troca iônica e determinação por WDXRF.

MELQUIADES e colaboradores (2011) propuseram um método para identificação e quantificação de metais em água. O objetivo do trabalho foi mostrar que a medição *in situ* de metal em água é possível com um sistema portátil de EDXRF. SHIMAMOTO e colaboradores (2011) quantificaram antimônio em garrafas de politereftalato de etileno (pet) brasileiras por EDXRF e avaliação quimiométrica para verificar a presença de pet reciclado através do teor de ferro.

MARGUÍ e colaboradores (2012) propuseram um método de pré-concentração em fase sólida. Os metais foram pré-concentrados em discos quelantes, funcionalizados com grupos iminodiacetato. O procedimento foi aplicado com sucesso, em combinação com diferentes sistemas de FRX, para a análise de metais em amostras de água de origem e residuais. Se ultra-traços de metais precisam ser detectados nas amostras aquosas de interesse, e se particularmente Cd, a melhor opção é a utilização de instrumentos de alta potência polarizados com tubos de raios X. Se as concentrações de metais são na faixa de dezenas ou centenas de $\mu\text{g L}^{-1}$, pode-se utilizar sistemas de EDXRF portáteis ou de bancadas, que oferecem extrema simplicidade de operação, baixo custo e design compacto. Assim, esta técnica poderia ser usada para fornecer quase em tempo real os dados necessários para orientar as decisões importantes relativas à extensão da contaminação e as ações de remoção e remediação de espécies metálicas em amostras de águas.

TEIXEIRA e colaboradores (2012) desenvolveram um método de pré-concentração, utilizando o papel cromatográfico com suporte sólido para a determinação de Cu, Fe, Ni e Zn em matrizes etanólicas.

PENG e colaboradores (2012) desenvolveram um método de pré-concentração em membrana com precipitação/co-precipitação de hidróxidos e sulfetos para a determinação de Fe, Ni, Mn, Cu, Zn, Pb em águas costeiras com detecção por fluorescência de raios-X. Os métodos propostos foram aplicados com sucesso para determinar metais em amostras de água do mar.

MARGUÍ e colaboradores (2013) propuseram a determinação de cádmio em níveis ultratraços em amostras de água ambientais por meio de TXRF após microextração líquido-líquido. Também utilizaram estratégias de microextração em fase líquida combinada com TXRF para a determinação de antimônio em águas.

SKOREK e colaboradores (2013) utilizaram a micro extração em fase sólida, para a determinação de níquel, cobalto, cobre e chumbo em amostras de água por EDXRF.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Fluorescência de Raios-X mostra-se como uma técnica muito versátil, podendo ser aplicada em diversas amostras, incluindo amostras em estado sólido e líquidas, sem necessitar de tratamento exaustivo para a preparação das mesmas, e também oferecendo a grande vantagem de ser um método analítico não destrutivo.

A FRX oferece indiscutíveis vantagens em relação às técnicas espectrométricas de emissão e absorção atômica (GF AAS, FAAS, ICP OES, ICP-MS), principalmente nos casos de análises de amostras de sólidos e de líquidos de

alta viscosidade, situações em que, as técnicas mencionadas necessitam de várias etapas para abertura e tratamento das amostras.

Embora não atinja limites de detecção comparáveis aos alcançados pelas técnicas de emissão e absorção atômica, a FRX possui amplas vantagens como o baixo custo de análise, geralmente requer baixo consumo de reagentes e vidraria, gera pouco ou nenhum resíduo, o que também a torna ideal para se trabalhar em análises de rotina.

Em situações em que se pretende analisar uma amostra totalmente desconhecida, a técnica de FRX também se mostra mais vantajosa, principalmente em função de permitir uma rápida avaliação qualitativa dos constituintes da matriz.

Os instrumentos de fluorescência de raios-X modernos são capazes de produzir análises quantitativas de materiais complexos com precisão que iguala ou excede aquela dos métodos clássicos ou outros métodos instrumentais. Para uma precisão adequada das análises, porém, esta requer a disponibilidade de padrões de calibração que se aproximem da composição e características físicas das amostras, ou métodos matemáticos satisfatórios para lidar com efeitos interelementares (SKOOG et al., 2002).

REFERÊNCIAS

AINGINGER, H.; WOBRAUSCHEK, P. A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 114, n. 1, p. 157-158, 1974.

ALEXANDRE T. L.; BUENO, M. I. M. S. Classification of some species, genera and families of plants by x-ray spectrometry. **X-ray spectrometry**, v. 35, n.4, p. 257-260, 2006.

ALFASSI, Z. B.; WAI, C. M. **Preconcentration techniques for trace elements**. CRC Press, London, 1992.

ALVAREZ, A. M.; ALVAREZ, J. R. E.; ALVAREZ, R. P. Heavy Metal Analysis of Rainwaters by Nuclear Related Techniques: Application of APDC Precipitation and Energy Dispersive X-ray Fluorescence. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 245, n. 3, p. 485-489, 2000.

ARO, A. et al. Validation of K x-ray fluorescence bone lead measurements by inductively coupled plasma mass spectrometry in cadaver legs. **Medical Physics**, v. 27. n.1, p. 119-123, 2000.

BAZHANOVA, V.V. et al. Using XRF SR for the study of changes in elemental composition of healthy and pathological tissues of human organisms. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**. v. 575, n. 1-2, p. 206-209, 2007.

BERTIN, E. P., **Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis** . Plenum: New York, 1975.

BLEICHER, L.; SASAKI, J.M. **Introdução à difração de raios-X em cristais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, UFC, 2000.

BORJESSON, J.; ISAKSSON, M.; MATTSSON, S. X-ray fluorescence analysis in medical sciences: a review. **Acta Diabetologica**, v. 40, n. 1, p. S39-S44, 2003.

BORTOLETO, G. G. **Desenvolvimento de Métodos Analíticos Usando Espectrometria de Raios-X e Quimiometria**. Tese de Doutorado. Campinas – SP, 2007.

BORTOLETO, G. G. **Desenvolvimento de Métodos Analíticos Usando Espectrometria de Raios-X e Quimiometria**. Tese (Doutorado em Química) - Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.

CARASEK E.; TONJES, J. W.; SCHARF, M. Pré-concentração de chumbo e cádmio em um sistema de micro extração líquido-líquido e determinação por Espectrometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, v. 25 n. 5, p. 748-752, 2002.

CARVALHO, M. S. et al. Preconcentration method for the determination of thorium in natural water by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 253, n. 2, p. 253-256, 2002.

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS (CBPF). **Raio X**. Disponível em: <http://www.cbpf.br/FISCUL/barkla.html>. Acesso em: 20 jun. 2013.

CENTRO DE ENSINO E PESQUISA APLICADA. **Raio X**. Disponível em: <http://efisica.if.usp.br/moderna/raios-x/raios-x/>. Acesso em: 28 jun. 2013.

CID, B. P. et al. Determination of trace metals in fish species of the Ria de Aveiro (Portugal) by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 75, n. 1, p. 93-100, 2001.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. p. 606.

CORNEJO-PONCE, L.; PERALTA-ZAMORA, P.; BUENO, M.I.M.S. Pre-concentration of rare earths using silica gel loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and determination by energy dispersive X-ray fluorescence. **Talanta**, v. 46, n. 6, p. 1371-1378, 1998.

DALWAY, J. S. Why trace metals are important. **Fuel process technology**, v. 65-66, p. 263-268, 2000.

ESTEVAM, M.; APPOLONI, C. R. Uso da fluorescência de raios-X portátil (XRF) in vivo como técnica alternativa para acompanhamento dos níveis de ferro em pacientes com sobrecarga de ferro. **Revista Brasileira de Hematologia e Hemoterapia**. v. 31, n. 3, p. 153-159, 2009.

FARQUHARSON, M. J. et al. The localization and micro-mapping of copper and other trace elements in breast tumors using a synchrotron micro-XRF system. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 65, n. 2, p. 183- 188, 2007.

FERREIRA, E. M. M. et al. Determination of Hg from Cu concentrates by X-ray fluorescence through preconcentration on polyurethane foam. **Microchemical Journal**, v. 78, n. 1, p. 1-5, 2004.

FERREIRA, S. L. C. et al. An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 403, n. 1-2, p. 259-264, 2000.

FLYNN, J. et al. Evaluation of X-ray microfluorescence spectrometry for the elemental analysis of firearm discharge residues. **Forensic Science International**, v. 97, n.1, p. 21-36, 1998.

GORDEEVA, V.P. et al. X-ray fluorescence determination of As, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, V and Zn in natural water and soil extracts after preconcentration of their pyrrolidinedithiocarbamates on cellulose filters. **Talanta**, v. 61, n. 3, p. 315-329, 2003.

GRIEKEN, R.V.; XHOFFER, C. Microanalysis of individual environmental particles. **Journal of Analytical Atomic Spectroscopy**, v.7, n. 2, p. 81-88, 1992.

HEMENS, C. M.; ELSON, C.M. Determination of microgram amounts of zirconium in geological materials by coprecipitation with iron (III) hydroxide and X-ray fluorescence spectrometry. **Analyst**, v. 113, n. 1, p. 197-199, 1988.

HOLYNSKA, B. et al. Energy dispersive x-ray fluorescence spectrometer with capillary optics for the chemical analysis of atmospheric aerosol with high time resolution. **Journal of Aerosol Science**, v.28, n 8, p. 1445-1463, 1997.

HOU, X. D. et al. Determination of trace metals in drinking water using solid-phase extraction disks and X-ray fluorescence spectrometry. **Applied Spectroscopy**. v. 57, n. 3, p. 338-342, 2003.

IGARASHI, S. et al. Homogeneous liquid-liquid extraction followed by X-ray fluorescence spectrometry of a microdroplet on filter-paper for the simultaneous determination of small amounts of metals. **Analyst**, v. 125, n. 5, p. 797-798, 2000.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Industrial and environmental applications of nuclear analytical techniques**. Vienna: IAEA, 1999.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Industrial and environmental applications of nuclear analytical techniques**. Vienna: IAEA, 1999. (TECDOC, 1121).

INUI, T. et al. Determination of Cr(III) and Cr(VI) in water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with an ion-exchange resin disk. **X-RAY SPECTROMETRY**, v. 40, n.4, p. 301-305, 2011.

JÁNOŠOVÁ, V. et al. Determination of Selected Elements by X-ray Fluorescence Spectrometry in Liquid Drug Samples after the Preconcentration with Thioacetamide. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 65, n. 1, p. 56-63, 2010.

JANSSENS, K. et al. Microscopic X-ray fluorescence analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectroscopy**, v.9, n. 3, p. 151-157, 1994.

JENKINS, R. X-Ray Fluorescence Spectrometry. Second edition. New York: Wiley, 1999.

JENKINS, R.; GOULD, R.W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-Ray Spectrometry**. New York, Marcel Dekker, 1981.

KLOCKENKÄMPER, R. Challenges of total reflection X-ray fluorescence for surface – and thin-layer analysis. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 61, n. 10-11, p. 1082-1090, 2006.

KNOTH, J.; SCHWENKE, H. An X-ray fluorescence spectrometer with totally reflecting sample support for trace analysis at the ppb level. **Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie**, v. 291, n. 3, p. 200-204, 1978.

LAZAR, V. A.; BEESON, K. C. The determination of copper and molybdenum in plants by X-ray spectrography. **The Journal of AOAC International**, v. 41, n. 2, p.417-419, 1958.

LEMOS, V. A.; FERREIRA, S. L. C. On-line preconcentration system for lead determination in seafood samples by flame atomic absorption spectrometry using polyurethane foam loaded with 2-(2-benzothiazolylazo)-2-p-cresol. **Analytica Chimica Acta**, v. 441, n. 2, p. 281-289, 2001.

MALLORY-GREENOUGH, L. M.; GREENOUGH, J. D. New data for old pots: trace-element characterization of ancient Egyptian pottery using ICP-MS. **Journal of Archaeological Science**, v. 25, n. 1, p. 85-97, 1998.

MARGUÍ, E. et al. Analytical capabilities of laboratory, benchtop and handheld X-ray fluorescence systems for detection of metals in aqueous samples pre-concentrated with solid-phase extraction disks. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 67, p. 17-23, 2012.

MARGUÍ, E. et al. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence analysis for selenium determination in solutions related to environmental and geochemical studies. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 65, p. 1002-1007, 2010.

MARGUÍ, E. et al. Liquid phase microextraction strategies combined with total reflection X-ray spectrometry for the determination of low amounts of inorganic antimony species in waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 786, p. 8-15, 2013.

MARGUÍ, E., QUERALT, I., HIDALGO, M. Determination of cadmium at ultratrace levels in environmental water samples by means of total reflection X-ray spectrometry after dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, p. 266-273, 2013.

MCKENZIE, H. A.; SMYTHE, L. E. Quantitative trace analysis of biological materials. **Elsevier**, New York, 1988.

MELO JÚNIOR, A. S. **Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação síncrotron.** Tese (Doutorado em Química) - Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.

MELQUIADES, F.L. et al. Quantification of metals in river water using a portable EDXRFsystem. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 69, n. 2, p. 327-333, 2011.

MISRA, N.L.; SINGH MUDHER, K.D. Total reflection X-ray fluorescence: a technique for trace element analysis in materials. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 45, n. 1-2, p. 65- 74, 2002.

NAGATA, N. **Avaliação das Propriedades Pré-Concentradoras de Metais das Sílicas Modificadas para Análise por Fluorescência de Raios-X.** Dissertação (Mestrado em Química) - Unicamp, Campinas, SP, 1997.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Métodos Matemáticos para Correção de Interferências Espectrais e Efeitos Interelementos na Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios-X. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 531-539, 2001.

NAKANO, K.; OKUBO K.; TSUJI K. Preconcentration of environmental waters by agar for XRF analysis. **Powder diffraction**, v. 24, n. 2, p. 135-139, 2009.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X Por Dispersão de Energia (EDXRF) e por Reflexão Total (TXRF)**, 1999. Disponível em: <http://www.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/CEN-5723/EDXRF-TXRF.doc>. Acesso em: 08 abril 2013.

NEIVA, A. C. et al. Cuidados com picos espúrios no uso de espectroscopia de fluorescência de raios x para a análise de peças metálicas pré-hispánicas do museu de arqueologia e etnologia da USP. In: **III Simpósio de Técnicas Avançadas em Conservação de Bens Culturais**, 2006, Olinda. ARC - Revista Brasileira de Arqueometria Restauração Conservação. AERPA, Edição Especial n. 1, Março, 2006.

PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-x por Energia dispersiva. **Química Nova**, v. 28, n. 4, n. 579-582, 2005.

PENG, Y-Z. et al. Rapid Analysis of Heavy Metals in Coastal Seawater Using Preconcentration with Precipitation/Co-precipitation on Membrane and Detection with X-Ray Fluorescence. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 40, n. 6, p. 877-882, 2012.

PEREIRA, G. M.; ARRUDA, M. A. Z. Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. **Microchimica Acta**, v. 141, n. 3-4, p. 115-131, 2003.

PEREZ-SERRADILLA, J. A.; CASTRO, M. D. L. Integrated sorption-energy-dispersive X-ray fluorescence detection for automatic determination of lead and cadmium in low-concentration solutions. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 389, n. 5, p. 1541-1547, 2007.

PONCE, L. C.; ZAMORA, P. P.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de chumbo através de Fluorescência de Raios-X com energia dispersiva após pré-concentração em sílica modificada com 1-(2-piridilazo)-2-naftol. **Química Nova**, v. 19, n 1, p. 30-32, 1996.

POTTS, P. J. et al. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, n. 10, p. 1289-1326, 2003.

RIBEIRO, J. L. B. **Estudo das interações rocha-fluido em arenitos inconsolidados com simuladores físicos utilizando tomografia computadorizada e microfluorescência de raios-X por luz síncrotron**. Tese (Doutorado em Química) - UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

RIBEIRO, V. A.L.; AFONSO, J. C. Extração líquido-líquido de urânio(VI) do colofanito de Itataia (Santa Quitéria, Ceará) por extratantes orgânicos em presença de ácido fosfórico. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2159-2164, 2008.

RINDBY, A. Progress in X-ray microbeam spectroscopy. **X-Ray Spectrometry**, v. 22, p. 187-191, 1993.

RIOS, F. J. et al. Estudos por μ XRF-Síncrotron de fluidos mineralizadores detectados em minérios uraníferos, ferríferos e depósitos epitermais. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 4, p. 373- 377, 2006.

SHIMAMOTO, G. G., et al. Quantificação de antimônio em garrafas de politereftalato de etileno (PET) brasileiras por fluorescência de raios-x e avaliação quimiométrica para verificar a presença de PET reciclado através do teor de ferro. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1389-1393, 2011.

SILVA, R. M. C. **Utilização da técnica de fluorescência de raios X com microsonda (μ -XRF) aplicada a amostras de interesse arqueológico**. Tese (Doutorado em Química) - CENA, Piracicaba, São Paulo, 2002.

SILVA, R. M. C.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; APPOLONI, C. R. **Fluorescência de Raios-X por dispersão em energia. 2004 (Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada**. DFIS/CCE/UEL - LFNA - PT01/20043. Disponível em: <http://www.fisica.uel.br/gfna>. Acesso em: 15 mar. 2013.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, p. 31-36; p. 317-342, 2009.

SKOREK, R., et al., Dispersive Micro Solid-Phase Extraction Using Multiwalled Carbon Nanotubes for Simultaneous Determination of Trace Metal Ions by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. **ED SPECTROSCOPY**, v. 67, n. 2, 2013.

STANISZEWSKI, B.; FREIMANN, P. A solid phase extraction procedure for the simultaneous determination of total inorganic arsenic and trace metals in seawater: Sample preparation for total-reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta Part B**, v.63, n. 11, p. 1333-1337, 2008.

TEIXEIRA, L. S. G. et al. Simultaneous determination of copper and iron in automotive gasoline by X-ray fluorescence after pre-concentration on cellulose paper. **Talanta**, v.72, n. 3, p. 1073-1076, 2007.

TEIXEIRA, L. S. G., SANTOS, E. S. e NUNES, L. S. Determination of copper, iron, nickel and zinc in ethanol fuel by energy dispersive X-ray fluorescence after pre-concentration on chromatography paper. **Analytica Chimica Acta**, v. 722, p. 29-33, 2012.

WASTOWSKI, A. D., et al. Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDXRF). **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1449-1452, 2010.

YAMAGUCHI, H. et al. Determination of trace impurities in graphite and silicon carbide by total reflection X-ray fluorescence spectrometry after homogeneous liquid-liquid extraction. **ISIJ International**. v. 40, n. 8, p. 779-782, 2000.

YAMINI, Y.; AMIRI, N.; KARIMI, M. Determination of trace elements in natural water using X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with powdered silica gel. **Journal of X-Ray Spectrometry**, v. 38, n. 6, p. 474-478, 2009.

YAMINI, Y.; AMIRI, N.; KARIMI, M. Determination of trace elements in natural water using X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with powdered silica gel. **Journal of X-Ray Spectrometry**, v. 38, n. 6, p. 474-478, 2009.

YANG, Z.; HOU, X.D.; JONES, B.T. Determination of wear metals in engine oil by mild acid digestion and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using solid phase extraction disks. **Talanta**, v. 59, n. 4, p. 673-680, 2002.

YEBRA-BIURRUM, M. C.; GARCIA-GARRIDO, A. Continuous flow systems for the determination of trace elements and metals in seafood. **Food Chemistry**, v. 72, n. 3, p. 270-287, 2001.

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

ZAWISZA, B. Determination of Beryllium by Using X-ray Fluorescence Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 5, p. 1696-1701, 2008.