



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**DETERMINAÇÃO DE COBRE, FERRO, NÍQUEL E ZINCO EM  
MATRIZES ETANÓLICAS POR ESPECTROMETRIA DE  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X COM ENERGIA DISPERSIVA APÓS  
PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM PAPEL CROMATOGRÁFICO**

**ELENIR SOUZA SANTOS**

Salvador  
2012

**ELENIR SOUZA SANTOS**

**DETERMINAÇÃO DE COBRE, FERRO, NÍQUEL E ZINCO EM  
MATRIZES ETANÓLICAS POR ESPECTROMETRIA DE  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X COM ENERGIA DISPERSIVA APÓS  
PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM PAPEL CROMATOGRÁFICO**

Tese submetida ao Colegiado de Pós-Graduação em Química como requisito para a obtenção do grau de doutor em Ciências. Área de concentração: Química Analítica.

**Orientador: Prof. Dr. Leonardo Gomes Sena Teixeira**

Salvador  
2012

# FOLHA DE APROVAÇÃO

"Precisamos ser pacientes, mas não ao ponto de perder o desejo; devemos ser ansiosos, mas não ao ponto de não sabermos esperar".

Max Lucado

A todos que, direta ou indiretamente,  
participaram desta caminhada e contribuíram  
para o meu crescimento pessoal e  
profissional, dedico este trabalho.

## *Diamante*

*(Damares Alvez Bezerra de Oliveira)*

A química de Deus é tão perfeita  
Transforma, evolui e eleva o nível  
Quem viu o antes se encanta com o depois  
Se pergunta: Como foi que aconteceu o impossível?  
O carbono em alta temperatura  
Se transforma em um lindo diamante  
Pois a química de Deus tem esse efeito  
Faz quem nunca teve brilho  
Ser a jóia mais brilhante

É incrivelmente lindo o que Deus faz  
Normalmente não existe explicação  
O carbono para ser cristalizado  
Fica superaquecido no calor de um vulcão  
A transformação em nós é diferente  
Ela sempre causa lágrimas de dor  
Mas é preciso sofrer a metamorfose  
Pois é de lutas e provas que se faz um vencedor

O carbono se transforma em diamante  
E o néctar se transforma no mel  
A lagarta se transforma em borboleta  
Rompe o casulo, voa no céu  
O escravo se transforma em governo  
O país inteiro agora é povo seu  
Para uma transformação tão grande assim existe um nome:  
É química de Deus

A química de Deus acende o vulcão  
Aquece o carbono, em um milagre santo lhe transforma em diamante  
A química de Deus aquece o coração  
Acende a esperança, faz o impossível para transformar você  
Na jóia linda mais brilhante

É química, é química, é química de Deus  
Que faz o elo do carbono ao diamante  
É química, é química, é química de Deus  
Que fez você a jóia linda mais brilhante.

## AGRADECIMENTOS

Especialmente a **DEUS** que, em **CRISTO JESUS**, deu-me mais uma oportunidade de crescimento profissional e pessoal. "Que darei eu ao SENHOR, por todos os benefícios que me tem feito"? Obrigada Pai, pela vida, por tudo e todos que tem me dado, por ter me concedido tanto, por ter me dado tudo. "... *nunca me deixe esquecer que o que tenho e sou e o que vier a ser vem de tuas mãos, Senhor*".

*A minha família* pelo apoio, encorajamento, cumplicidade e por serem benção em minha vida! *Obrigada! Vocês serão sempre especiais! Existem pessoas que são insubstituíveis sim...*

Ao Prof. Dr. **Leonardo Sena Gomes Teixeira**, meu orientador. Muito obrigada pela dedicada orientação e pelos preciosos ensinamentos, dentro e fora do laboratório, que me ajudaram a crescer como pessoa e como profissional. Obrigada pela amizade, paciência, compreensão, incentivo, investimento, oportunidades concedidas e pela agradável e produtiva convivência em todos os momentos. A sua competência cultivou minha admiração! Você foi fundamental na realização deste trabalho. Que Deus abençoe sua vida grandemente fazendo com que seu mundo se torne cada vez mais repleto de alegrias, sucessos e que seus sonhos sejam todos realizados. *Existem pessoas que são insubstituíveis sim...*

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia e aos professores do Colegiado de Pós-Graduação, que contribuíram para a realização do trabalho.

Aos colegas de laboratório do **Grupo de Investigação, Desenvolvimento e Inovação Analíticas** (grupo IDEIA): Creuza e Gil (meus irmãos do coração), Vitória, Aldo, Jorginho, Morgana, Quelle, Anaildes, Adriana, Luana, Vanjo, Roberta, Sarah, Deise, Alailson, Rafael, Carina, Camila, Paloma. *Existem pessoas que são insubstituíveis sim...*

É bom saber que temos amigos em quem podemos confiar e que podemos contar sempre! Pessoas que nos apóiam e nos acolhem com tanto carinho.

Aos amigos Valfredo Azevedo Lemos e Marcos de Almeida Bezerra!  
*Obrigada por fazerem parte de minha vida!*

De forma especial, agradeço a Creuza Silva e Anderson Santos Souza (Meus amigos, mais que irmãos). Só mesmo Deus poderá recompensá-los por tudo que fizeram por mim. Amo vocês. *Existem pessoas que são insubstituíveis sim...*

*Em todo o tempo ama o amigo e para a hora da angústia nasce o irmão. O homem que tem muitos amigos pode congratular-se, mas há amigo mais chegado do que um irmão.*

(Provérbios 17:17; 18:24)

À UNIFACS, pela concessão dos Laboratórios de Energética Química e de Catálise II para a realização de parte do trabalho.

Às professoras Maria das Graças Andrade Korn e Heloysa Martins Carvalho Andrade que contribuíram com sugestões e críticas na apresentação da qualificação, e estas foram levadas em consideração na escrita da tese.

Ao Instituto Multidisciplinar em Saúde (IMS-CAT-UFBA), em Vitória da Conquista, pelas liberações para conclusão do Doutorado. Em especial, aos colegas de trabalho do Campus que são sempre muito prestativos e compreensíveis.

A *meus alunos* do Curso de Biotecnologia e Ciências Biológicas, do IMS-CAT-UFBA. Tenho aprendido muito com vocês!!!

Aos *funcionários* do IMS-CAT-UFBA, pela disposição em ajudar sempre!

Aos técnicos do IMS-CAT-UFBA, especialmente, os amigos Sheyla, Robson e Gama. A colaboração de vocês foi essencial nesses anos. Obrigada!

*Existem pessoas que são insubstituíveis sim...*

. "A amizade é um presente especial para quem dá e, principalmente, para quem recebe. Obrigada por tudo".

A todos os demais amigos.

A *todos* que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, mesmo que de forma repentina.

"Ao longo do caminho muitas pessoas vêm e vão, mas algumas vêm e ficam para sempre presentes em nossa vida".



## RESUMO

No presente trabalho, desenvolveu-se um método alternativo para determinação de cobre, ferro, níquel e zinco, usando a espectrometria de fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDXRF), em amostras de etanol combustível e cachaça, após procedimento de pré-concentração. O procedimento consistiu na retenção dos analitos em papel cromatográfico de troca iônica, suporte sólido que se mostrou apropriado para medições diretas por EDXRF. Algumas variáveis foram otimizadas e os melhores resultados obtidos foram: vazão de amostragem de  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ , pH entre 5,0 e 7,5 e volume de amostragem de 10 mL. No procedimento, com auxílio de uma bomba peristáltica, alíquotas da solução padrão ou amostra foram passadas em papel cromatográfico de troca catiônica, que foi cortado em círculos com 13 mm de diâmetro e adaptados em suporte para filtração. Após a secagem dos papéis cromatográficos, foram realizadas medições diretas no papel empregando espectrômetro de fluorescência de raios-x de energia dispersiva. As curvas de calibração apresentaram resposta linear no intervalo de 0,050 a  $1,50 \mu\text{g mL}^{-1}$  dos analitos. As repetibilidades, expressas em termos de RSD das soluções-padrão contendo  $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$  de Cu, Fe, Ni e Zn, calculadas a partir de 15 determinações consecutivas, foram de 2,5, 2,8, 3,0 e 2,7%; e 3,1, 2,9, 2,8 e 2,7%, para matrizes com 96% e 50% de etanol, respectivamente. Obteve-se limites de quantificação (LQ) iguais a 43, 50, 50 e 40; e 47, 54, 59 e  $45 \mu\text{g mL}^{-1}$ , para matrizes com 96% e 50% de etanol, respectivamente. O procedimento foi verificado através de testes de recuperação, adicionando-se  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada metal nas diferentes amostras, com resultados entre 92 e 99%. Os resultados obtidos pelo método proposto foram comparados com os resultados obtidos por um método comparativo usando ICP OES, após digestão das amostras, não apresentando diferenças significativas, com um nível de confiança de 95%. O método proposto é simples e não exigiu que as amostras fossem submetidas a qualquer pré-tratamento drástico ou demorado.

Palavras-chave: amostras etanólicas; cachaça; determinação de metais; EDXRF; etanol combustível; papel cromatográfico de troca iônica.

## ABSTRACT

In the present work, it was developed an alternative method for copper, iron, nickel and zinc determination using Energy Dispersive W-Ray Fluorescence (EDXRF) from fuel ethanol and spirit samples after preconcentration. The preconcentration procedure was consisted in the analyte retention on ion exchange chromatographic paper, a solid support that showed suitable for direct measurements by EDXRF. Some variables were optimized and the best obtained results were: 2.0 mL min<sup>-1</sup> for sampling flow rate, pH between 5.0 and 7.5 and 10 mL for sampling volume. The procedure application is depict as follow: sample or standard solutions are propelling, by a peristaltic pump, through chromatographic paper, which were cut into circles with a diameter of 13 mm and adapted to support for filtration. After drying the chromatographic paper was taken to determination by direct fluorescence spectrometer x-ray energy dispersive. The calibration curves showed linear responses in the range 0.050 to 1.50 µg mL<sup>-1</sup> of the analytes. The repeatability, expressed in terms of RSD of standard solutions containing 0.25 µg mL<sup>-1</sup> of Cu, Fe, Ni and Zn, calculated on 15 consecutive determinations, were 2.5, 2.8, 3.0 and 2.7% and 3.1, 2.9, 2.8 and 2.7% for matrices with 96% and 50% of ethanol, respectively. It were obtained limits of quantification (LOQ) equals to 43, 50, 50 and 40, and 47, 54, 59 and 45 µg mL<sup>-1</sup>, to matrices with 96% and 50% of ethanol, respectively. The procedure was verified by recovery tests by adding 100 µg L<sup>-1</sup> of each metal in the samples with results between 92 and 99%. The results, obtained by the proposed method were compared with the results of a comparative method using ICP OES after digestion of the samples. It was not found no statistical difeence between data set in a confidence level of 95%. The proposed method is simple and did not require that samples be subjected to any drastic pretreatment or time consuming.

Keywords: ethanolic samples, fuel ethanol, spirit, EDXRF, determination of metals, ion exchange chromatography paper.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Representação do efeito fotoelétrico.....	43
Figura 02 - Componentes do espectrômetro WDXRF de sistema simultâneo e seqüencial .....	45
Figura 03 - Esquema de um EDXRF .....	48
Figura 04 - Módulo representativo da fluorescência de raios-X por reflexão total.....	50
Figura 05 - a) Esquema de um WDXRF; b) Esquema de um EDXRF .....	53
Figura 06 - Porta-filtro de policarbonato utilizado no procedimento para pré-concentração de cobre, ferro, níquel e zinco.....	82
Figura 07 - Diagrama esquemático do sistema para pré-concentração e determinação de ferro, níquel, cobre e zinco em amostras etanólicas por FRX após pré-concentração em papel cromatográfico. Concentração dos metais: 0,25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ , pH: 5,0-7,5; volume da amostra: 10 mL; vazão: 2,0 $\text{mL min}^{-1}$ .....	84
Figura 08 - Espectro FRX de uma amostra de etanol combustível obtida após pré-concentração de cobre, ferro, níquel e zinco em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração dos metais: 0,25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ pH: 5,0-7,5; volume da amostra: 10 mL; vazão: 2,0 $\text{mL min}^{-1}$ .....	84
Figura 09 - Efeito da acidez na determinação de ferro, níquel, cobre e zinco em amostras etanólicas por FRX após pré-concentração em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração dos metais: 0,25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ , pH: 5,0-7,5; volume da amostra: 10 mL; vazão: 2,0 $\text{mL min}^{-1}$ ....	88
Figura 10 - Efeito da vazão de amostra de álcool etílico na intensidade do sinal na determinação de ferro, níquel, cobre e zinco em amostras etanólicas por FRX, após pré-concentração em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração dos metais: 0,25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ , pH: 5,0-7,5; volume da amostra: 10 mL; vazão: 2,0 $\text{mL min}^{-1}$ .....	89
Figura 11 - Efeito da quantidade de amostra de álcool etílico na intensidade do sinal na determinação de ferro, níquel, cobre e zinco em amostras etanólicas por FRX, após pré-concentração em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração dos metais: 0,25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ , pH: 5,0-7,5; volume da amostra: 10 mL; vazão: 2,0 $\text{mL min}^{-1}$ .....	90
Figura 12 - Capacidade de sorção do papel cromatográfico na determinação de ferro, níquel, cobre e zinco em amostras etanólicas por FRX. Concentração dos metais: 0,25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ , pH: 5,0-7,5; volume da amostra: 10 mL; vazão: 2,0 $\text{mL min}^{-1}$ .....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Especificações do etanol anidro combustível e o etanol hidratado combustível, conforme a resolução da ANP nº 7/2011 [7].	27
Tabela 02 - Normas oficiais para o controle de contaminantes químicos inorgânicos em etanol combustível.	28
Tabela 03 - Métodos analíticos alternativos para a determinação de contaminantes aniônicos em etanol combustível.	30
Tabela 04 - Métodos analíticos alternativos para a determinação de contaminantes metálicos em etanol combustível	31
Tabela 05 – Padrões de identidade e qualidade de cachaça, regulamentada pela Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005.	36
Tabela 06 - Métodos analíticos alternativos para a determinação de contaminantes metálicos em cachaça.	39
Tabela 07 - Principais características do EDXRF E WDXRF [110]	54
Tabela 08 - Procedimentos de pré-concentração com extração líquido-líquido com determinação por FRX.	60
Tabela 09 - Procedimentos de pré-concentração com extração em fase sólida com determinação por FRX.	70
Tabela 10 - Procedimentos de pré-concentração por precipitação e co-precipitação com determinação por FRX.	78
Tabela 11 - Condições operacionais do EDX	81
Tabela 12 - Condições Operacionais do ICP OES	82
Tabela 13 - Equações das curvas analíticas obtidas para soluções com diferentes teores alcoólicos.	91
Tabela 14 - Características analíticas do método para determinação de 0,25 µg mL de Cu (II), Fe (III), Ni (II) e Zn (II) por FRX em amostras de etanol combustível.	95
Tabela 15 - Características analíticas do método para determinação de Cu, Fe, Ni e Zn por FRX em amostras de cachaça.	96
Tabela 16 - Determinação de cobre, ferro, níquel e zinco (µg L <sup>-1</sup> ) em cinco amostras de etanol combustível através de testes de recuperação com a adição de 100 µg L <sup>-1</sup> de cada metal pelo método proposto e pelo método comparativo.	99
Tabela 17 - Determinação de cobre, ferro, níquel e zinco (µg L <sup>-1</sup> ) em quatro amostras de cachaça através de testes de recuperação com a adição de 100 µg L <sup>-1</sup> de cada metal pelo método proposto e pelo método comparativo.	100
Tabela 18 - Comparação entre procedimentos de pré-concentração para determinação de cobre, ferro, níquel e zinco em etanol combustível e cachaça.	102

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>μ-XRF:</b>	Microfluorescência de raios-X
<b>AAS:</b>	Espectrometria de absorção atômica
<b>ABRABE:</b>	Associação Brasileira de Bebidas
<b>AdSCP:</b>	Cronopotenciometria adsortiva
<b>AIF-DA:</b>	Análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica
<b>AIS-EAM:</b>	Análise por injeção seqüencial com detecção por espectrofotometria de absorção molecular
<b>ANP:</b>	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>AOAC:</b>	Association of Official Analytical Chemists
<b>ASTM:</b>	Sociedade Americana para Testes e Materiais (do inglês American Society for Testing and Materials)
<b>ASV :</b>	Voltametria de redissolução anódica
<b>CD:</b>	Compact disk
<b>CLTDI-DC:</b>	Cromatografia líquida por troca iônica com detecção condutimétrica
<b>CMEs:</b>	Eletrodo quimicamente modificado
<b>CONAB:</b>	Companhia Nacional de Abastecimento
<b>CPE-SiAt :</b>	Eletrodos de pasta de carbono modificada com uma sílica organofuncionalizada com grupos 2-aminotiazol
<b>DMG:</b>	Dimetilglioxima
<b>DPASV:</b>	Voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial
<b>EAC:</b>	Etanol anidro combustível
<b>EC-DAD:</b>	Eletroforese capilar com detecção por arranjo de diodos
<b>EC-DCC:</b>	Eletroforese capilar com detecção condutimétrica sem contato
<b>ECS:</b>	Comitê Europeu de Normalização (do inglês European Committee for Standardization)
<b>EDTA:</b>	Ácido etilenodiaminotetraacético
<b>EDX:</b>	Espectrômetro de fluorescência de Raios-X
<b>EDXRF:</b>	Espectrometria de fluorescência de raios-X com energia dispersiva
<b>EHC:</b>	Etanol hidratado combustível
<b>ELL:</b>	Extração líquido-líquido
<b>EM-PAI-NU:</b>	Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente e nebulização ultrassônica
<b>EM-PAI-VE:</b>	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica
<b>ET AAS:</b>	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica
<b>F AAS:</b>	Espectrometria de absorção atômica com chama

<b>FC:</b>	Fotometria de chama
<b>FRX:</b>	Espectrometria de fluorescência de raios-X
<b>FS-FAAS:</b>	Espectrometria de absorção atômica em chama multielementar seqüencial
<b>GF AAS:</b>	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
<b>GNV:</b>	Gás natural veicular
<b>HG-AAS:</b>	Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos por injeção em fluxo
<b>ICP AES:</b>	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
<b>ICP-MS:</b>	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
<b>INPM:</b>	Instituto Nacional de Pesos e Medidas
<b>LD:</b>	Limite de detecção
<b>LMP:</b>	Limite máximo permitido
<b>MAPA:</b>	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
<b>PBDAC:</b>	Programa Brasileiro de Desenvolvimento e Apoio à Cachaça
<b>RXRF:</b>	Fluorescência de raios-X induzida por radiação síncrotron
<b>SCE:</b>	Eletrodo de Calomelano Saturado
<b>TXRF:</b>	Fluorescência de raios-X com reflexão total
<b>VOQ:</b>	Voltametria de onda quadrada
<b>VPD:</b>	Voltametria de pulso diferencial
<b>VRAdPD:</b>	Voltametria de redissolução adsortiva de pulso diferencial
<b>VRAnOQ:</b>	Voltametria de redissolução anódica de onda quadrada
<b>VRAnVL:</b>	Voltametria de redissolução anódica de varredura linear
<b>VRC:</b>	Voltametria de redissolução catódica
<b>VVL:</b>	Voltametria de varredura linear
<b>WDXRF:</b>	Fluorescência de raios-X com dispersão por comprimento de onda

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	18
Capítulo I.....	20
1. OBJETIVOS.....	21
Capítulo II.....	22
2. Álcool etílico combustível e controle de qualidade .....	23
2.1. Considerações gerais .....	23
2.2. Especificações do álcool etílico combustível .....	25
Capítulo II - Álcool etílico combustível e controle de qualidade - 25.....	27
2.3. Determinação de contaminantes inorgânicos em etanol combustível .....	28
Capítulo III.....	33
3. Bebidas alcoólicas e controle de qualidade.....	34
3.1. Considerações gerais.....	34
3.2. Especificações/qualidade em cachaça.....	35
3.3. Determinação de contaminantes em bebidas alcoólicas.....	37
Capítulo IV.....	40
4. Fluorescência de raios-X .....	41
4.1. Fundamentos.....	41
4.1.1. Fluorescência de raios-X com dispersão por comprimento de onda .....	44
4.1.2. Fluorescência de raios-X com Energia Dispersiva .....	47
4.1.3. Fluorescência de Raios-X com Reflexão Total .....	49
4.1.4. Fluorescência de raios-X induzida por Radiação Síncrotron - RXRF (Synchrotron Radiation X-ray Spectrometry) .....	50
4.1.5. Fluorescência de raios-X com microsonda - $\mu$ -XRF (X-Ray Microfluorescence) .....	52
4.2. Diferenças entre as técnicas WDXRF e EDXRF .....	52
4.3. Métodos de pré-concentração associados à Fluorescência de Raios-X .....	54

4.3.1. Extração líquido-líquido (ELL).....	56
4.3.2. Extração em fase sólida.....	61
4.3.3. Extração por precipitação e co-precipitação com Fluorescência de raios-X...72	
Capítulo V.....	80
5. Materiais e Procedimento.....	81
5.1.Equipamentos .....	81
5.2.Reagentes e amostras .....	83
5.3.Apresentação do sistema.....	83
5.4. Procedimento.....	85
Capítulo VI.....	86
6. Resultados e Discussão.....	87
6.1. Efeito do pH.....	87
6.2. Efeito da vazão de amostra.....	88
6.3. Efeito da quantidade de amostra.....	89
6.5. Capacidade de sorção do papel cromatográfico .....	92
6.9. Aplicação e características do método proposto .....	93
6.9.1 Validação da metodologia .....	93
6.9.1.2. Exatidão do método.....	96
6.9.1.3. Faixa linear.....	96
6.9.1.4. Limite de detecção e quantificação .....	97
6.9.1.5. Sensibilidade .....	98
Capítulo VII.....	103
7. Considerações Finais e Perspectivas.....	104
REFERÊNCIAS.....	106



---

---

## *Introdução*

---

---

"TUDO tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu... porque há um tempo para todo o propósito e para toda a obra".

Eclesiastes (3: 1,17b)

## 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 nestes 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 [1].

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 [1].

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.

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 [2].

Neste trabalho, descreve-se o desenvolvimento de uma metodologia analítica para a determinação de espécies metálicas (ferro, cobre, zinco e níquel) em amostras etanólicas (etanol combustível e cachaça) com pré-concentração em fase sólida, utilizando o papel cromatográfico como suporte sólido, e detecção por espectrometria de fluorescência de raios-X com energia dispersiva.

No primeiro capítulo, são apresentados os objetivos do trabalho, levando-se em conta a relevância do desenvolvimento de novas estratégias para a determinação de íons metálicos em amostras etanólicas.

No segundo capítulo, são feitas considerações sobre o etanol combustível e controle de qualidade, levando-se em conta a importância do desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de metais em baixas concentrações neste tipo de matriz.

No terceiro capítulo são considerados os aspectos relevantes da cachaça e controle de qualidade, uma vez que a demanda por análises químicas de bebidas tem sido crescente nos últimos anos, principalmente pela necessidade de se aprimorar o padrão de qualidade e o controle industrial.

No quarto capítulo, são traçadas considerações gerais sobre procedimentos de pré-concentração de espécies químicas associados à detecção utilizando a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), bem como os princípios da análise elementar e instrumental que se baseiam na medida das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitados. Serão abordadas também as aplicações da FRX na Química Analítica dando ênfase aos procedimentos com etapa prévia de concentração da espécie a ser analisada.

No quinto capítulo, são descritos os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais.

No sexto capítulo, são discutidos os resultados obtidos, levando-se em consideração o estudo do efeito da acidez, efeito da vazão de amostra, volume de amostra, estudo de espécies interferentes, capacidade de sorção do papel cromatográfico de troca iônica, variação do percentual de álcool etílico e aplicação do método em amostras de etanol combustível e cachaça; enquanto que no sétimo capítulo, são descritas as considerações finais e perspectivas.

---

---

*Capítulo I*  
*Objetivos*

---

---

"Não se deve ir atrás de objetivos fáceis. É preciso buscar o que só pode ser alcançado por meio dos maiores esforços."

Albert Einstein

## 1. OBJETIVOS

### 1.1. Geral

Desenvolver uma estratégia para pré-concentração de cobre, ferro, níquel e zinco em suporte sólido, visando à determinação direta destas espécies, em amostras etanólicas (etanol combustível e cachaça) empregando a espectrometria de fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDXRF).

### 1.2. Específicos

- ✓ Otimizar as condições experimentais de pré-concentração em papel cromatográfico para a determinação de metais em amostras etanólicas.
- ✓ Realizar as determinações diretamente no suporte sólido usando a FRX, evitando procedimentos de digestão da amostra.
- ✓ Desenvolver um procedimento para a determinação simultânea de Cu (II), Fe (III), Ni (II) e Zn (II);
- ✓ Validar o procedimento proposto através de comparação com outra técnica analítica;
- ✓ Aplicar o método desenvolvido para determinação de metais em amostras de etanol combustível e cachaça.

---

---

## *Capítulo II*

### *Álcool etílico combustível e controle de qualidade*

---

---

"Nenhum metal consegue perfurar o coração do homem tão intensamente quanto um ensinamento cujo tempo tenha chegado."

Isaac Babel

## 2. Álcool etílico combustível e controle de qualidade

### 2.1. Considerações gerais

Combustível é o nome dado a todo e qualquer material que seja capaz de produzir energia a partir de sua modificação química ou física. A energia armazenada em sua estrutura possibilita que estes materiais realizem determinado trabalho no momento em que liberam sua energia [3].

A energia tem papel fundamental no desenvolvimento mundial, tanto nas áreas sociais e econômicas quanto no provimento de qualidade de vida. A maior parte da energia consumida no mundo tem como origem fontes não renováveis - os derivados do petróleo [4].

Há mais de uma década, iniciativas privadas e governamentais, em muitos países, buscam encontrar alternativas de combustíveis para dependerem cada vez menos dos derivados de petróleo, uma fonte finita e poluente [5]. Dos diversos combustíveis automotivos, existem combustíveis fósseis como gás natural veicular (GNV), gasolina, diesel, e combustíveis renováveis como etanol combustível, biodiesel e bio-óleo. Estas substâncias, geralmente, liberam sua energia a partir da reação química de combustão [4].

O etanol combustível foi usado inicialmente como um aditivo na gasolina capaz de aumentar sua octanagem, substituindo os compostos organometálicos contendo chumbo. Atualmente, além de ser utilizado como aditivo à gasolina, o etanol combustível é usado, em sua forma hidratada, como combustível automotivo com vantagens econômicas e ambientais [6].

Dessa forma, as características vantajosas do álcool combustível, como ser obtido de fontes renováveis e ser menos poluente do que os derivados do petróleo, reduzindo as emissões de CO<sub>2</sub> (redução em mais de 50%) e emissão de gases de combustão menos tóxicos [6], mostram que este combustível desempenha um importante papel na política energética mundial.

O etanol brasileiro, produzido em larga escala através do processo de destilação fracionada de extratos fermentados da sacarose de cana de açúcar, pode ser usado na forma hidratada (95,1 a 96,0 graus INPM) ou na forma anidra (99,3 graus INPM). A forma hidratada é denominada “etanol hidratado combustível” (EHC), sendo usada diretamente como um biocombustível automotivo. Já a

forma anidra, denominada “etanol anidro combustível” (EAC), é utilizada como um aditivo na gasolina em substituição ao chumbo tetraetila, com a finalidade de aumentar sua octanagem, sendo adicionado em teores entre 20 e 25 % (v/v) [7]. Desta maneira, a emissão de compostos de chumbo pelos veículos brasileiros movidos à gasolina tornou-se próxima a zero [6].

A produção brasileira de etanol visa primordialmente o abastecimento da frota nacional de veículos movidos a álcool. Adicionalmente, este produto tem sido empregado também em processos industriais como matéria-prima para a produção de importantes precursores orgânicos de alta importância na indústria química, como o eteno [8, 9]. Em ambos os casos, o conhecimento dos tipos de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes no etanol torna-se fundamental, tendo em vista que algumas dessas espécies, como os metais pesados, são nocivas à saúde e ao meio ambiente quando emitidas como poluentes durante o processo de combustão, além de poderem representar potenciais “venenos” para catalisadores, especialmente quando o etanol for utilizado em processos industriais [8].

Recentemente, a mistura etanol-diesel tem sido reavaliada para a utilização em motores movidos a diesel. A adição do etanol ao diesel teria um impacto significativo na redução de emissão de poluentes, contribuindo, assim, para o chamado desenvolvimento sustentável, principalmente em países em desenvolvimento onde as vias rodoviárias são a principal forma de transporte de produtos [10].

Além de reduzir os níveis de emissão de poluentes, a produção do etanol combustível é um procedimento que absorve grandes quantidades de CO<sub>2</sub>. Estima-se que as grandes extensões de cultivo de cana de açúcar absorvem o equivalente a um quinto da emissão total de carbono resultante da queima de combustíveis fósseis no Brasil, ou seja, uma redução de 39 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano [11].

Neste contexto, o etanol apresenta-se como um combustível menos poluente, renovável, estritamente nacional e que pode contribuir de maneira significativa para a autonomia energética do Brasil. Além disso, nos últimos anos, as características atrativas do etanol combustível produzido no Brasil têm despertado o interesse de diversos países, como Alemanha, Estados Unidos da América e Japão. Assim



sendo, o etanol combustível brasileiro desempenha um importante papel dentro da política energética mundial.

No entanto, para que o etanol combustível brasileiro seja introduzido com êxito no mercado internacional, é importante que se tenha rigor na regulamentação da sua qualidade quanto a suas propriedades físico-químicas e presença de possíveis impurezas, orgânicas ou inorgânicas. Tais impurezas, mesmo em baixas concentrações, podem influenciar negativamente no desempenho do motor [12,13], intensificar as propriedades corrosivas do etanol [14] ou aumentar os níveis de emissão de poluentes. Assim, é relevante a identificação e quantificação destas impurezas, as quais podem ser incorporadas ao etanol durante as etapas de produção e/ou armazenamento do mesmo.

## **2.2. Especificações do álcool etílico combustível**

O álcool combustível é um excelente combustível automotivo: apresenta um índice de octanagem superior ao da gasolina e tem uma pressão de vapor inferior, resultando em menores emissões evaporativas. A combustão espontânea no ar é inferior a da gasolina, o que reduz o número e a severidade de fogo nos veículos [15]. No entanto, apesar de ser menos poluente do que os derivados do petróleo, o etanol combustível apresenta diversos contaminantes, os quais podem exercer efeitos prejudiciais tanto aos motores quanto ao meio ambiente.

Dentre as impurezas orgânicas encontradas no etanol combustível, os compostos voláteis são as impurezas quantitativamente mais significativas, uma vez que o etanol é obtido por destilação [16]. Assim, os principais contaminantes orgânicos do etanol são: metanol, acetaldeído, acetato de etila, cetonas e aldeídos superiores.

Os íons metálicos destacam-se como contaminantes inorgânicos presentes no etanol combustível, e por estarem presentes no álcool combustível em concentrações extremamente baixas, representam um grande desafio quanto ao desenvolvimento de metodologias analíticas para suas determinações. A presença de íons metálicos no etanol combustível pode aumentar seu poder corrosivo, acelerando a corrosão dos componentes metálicos do motor [6], ou promover a formação de gomas e sedimentos em motores que utilizam a mistura etanol-gasolina como combustível [6,12]. Além disso, os metais pesados podem envenenar

catalisadores em processos industriais que utilizam o álcool como matéria-prima, como por exemplo, na produção de eteno [15].

Dessa forma, entre os parâmetros estabelecidos para avaliação da qualidade do EHC está a contaminação com íons metálicos, que pode ocorrer no próprio processo de fabricação, bem como em tanques de transporte e armazenamento [17]. Na Tabela 01 são apresentados os parâmetros, os valores aceitáveis e os métodos de análise preconizados pela resolução nº 7, da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) publicada em 10 de fevereiro de 2011. Nesta resolução encontram-se as especificações para álcool combustível, tanto para o etanol anidro combustível (EAC) quanto para o etanol hidratado combustível (EHC) [7].

Em nível internacional, as especificações para o etanol combustível são estabelecidas por outras agências reguladoras [18, 19, 20]. A Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*) e o Comitê Europeu de Normalização (ECS, do inglês *European Committee for Standardization*) [21,22], por exemplo, são os órgãos mais importantes.

Independentemente da norma em vigor, nacional ou internacional, poucas espécies químicas são monitoradas na matriz etanólica. No entanto, se não controlados, os combustíveis de origem biológica podem conter contaminantes danosos ao motor automotivo e ao meio ambiente [23, 24].

**Tabela 01** - Especificações do etanol anidro combustível e o etanol hidratado combustível, conforme a resolução da ANP nº 7/2011 [7].

Característica	Unidade	Especificações		Método	
		EAC	EHC	NBR	ASTM
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas (LII)		visual	
Cor	-	(2)	(3)	visual	
Acidez total, máx. (como ácido acético)	mg L <sup>-1</sup>	30	30	9866	-
Condutividade elétrica, máx.	µS m <sup>-1</sup>	350	350	10547	-
Massa específica a 20 °C	Kg m <sup>3(-1)</sup>	791,5 máx.	807,6 a 811,0	5992 e 15639	D4052
Teor alcoólico	% volume	99,6 mín.	95,1 a 96,0	5992 e 15639	-
	% massa	99,3 mín.	92,5 a 93,8		
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	10891	-
Teor de etanol, mín	% vol.	98,0	94,5	-	D 5501
Teor de água, máx.	% volume	0,4	4,9	15531 15888	E203
Teor de metanol, máx.	% volume	1	1	cromatografia	-
Resíduo por evaporação, máx.	mg 100mL <sup>-1</sup>	5	5	8644	-
Goma Lavada	mg 100mL <sup>-1</sup>	5	-	-	D381
Teor de hidrocarbonetos, máx.	% vol.	3,0	3,0	13993	-
Íon cloreto, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	1	1	10894	D7328; D7319
Íon sulfato, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	4	4	10894	D7328; D7319
Ferro, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	5	5	11331	-
Sódio, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	2	2	10422	-
Cobre, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	0,07	-	11331	-

### 2.3. Determinação de contaminantes inorgânicos em etanol combustível

O controle de qualidade do etanol combustível, em diferentes países, deve ser executado de forma semelhante e o combustível adequado à sua finalidade, ou seja, é importante manter as suas propriedades em toda a cadeia de abastecimento, desde o produtor até chegar ao consumidor final [9]. Um sumário comparativo entre os métodos brasileiros e estrangeiros para o controle de qualidade do etanol combustível em relação à presença de inorgânicos é apresentado na Tabela 02.

**Tabela 02** - Normas oficiais para o controle de contaminantes químicos inorgânicos em etanol combustível.

Analito	Técnica	Norma	LMP	Referências
Cloreto	CLTI-DC	ABNT NBR 10894	1 mg kg <sup>-1</sup>	[7,25]
	Potenciometria	ABNT NBR 10895 *		[7,26]
	CLTI-DC	ASTM D7319	1 mg kg <sup>-1</sup>	[19,27]
	CLTI-DC	ASTM D7319	32 mg kg <sup>-1</sup>	[18,27]
	CLTI-DC Potenciometria	EN 15492 EN 15484	20 mg kg <sup>-1</sup>	[20,28] [7,25]
Sulfato	CLTI-DC	ABNT NBR 10894	4 mg kg <sup>-1</sup>	[7,25]
	Volumetria	ABNT NBR 12120 *		[7,29]
	CLTI-DC CLTI-DC	ASTM D7319 EN 15492	4 mg kg <sup>-1</sup> 4 mg kg <sup>-1</sup>	[18,27] [20,28]
Sódio	FC	ABNT NBR 10422	2 mg kg <sup>-1</sup>	[7,30]
Ferro	F AAS	ABNT NBR 11331	5 mg kg <sup>-1</sup>	[7,31]
Cobre	F AAS	ABNT NBR 10893 **	0,07 mg kg <sup>-1</sup>	[7,31,32]
	F AAS	ASTM D1688	0,1 mg kg <sup>-1</sup>	[18,33]
	F AAS	ASTM D1688	1 mg kg <sup>-1</sup>	[19,33]
	GF AAS	EN 15488	0,1 mg kg <sup>-1</sup>	[20,34]

\* Normas canceladas em 23/07/2007; \*\* Norma ABNT NBR 10893:1990 cancelada em 27/08/2007 e substituída pela norma ABNT NBR 11331:2007; LMP: limite máximo permitido; CLTI-DC: cromatografia líquida por troca iônica com detecção condutimétrica; F AAS: espectrometria de absorção atômica com chama; GF AAS: espectrometria de absorção atômica com forno de grafite; FC: fotometria de chama.

O íon cloreto, quando presente no etanol combustível, pode propiciar um processo de corrosão, danificando certos componentes metálicos que compõem a estrutura do motor automotivo e dos tanques reservatórios [23]. A norma norte-americana [18] estabelece um limite máximo de cloreto inorgânico de 32 mg L<sup>-1</sup>, enquanto as normas brasileira [7] e europeia [20] estabelecem limites máximos de 1 mg kg<sup>-1</sup> e 20 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Tanto a norma brasileira quanto as internacionais estabelecem um limite máximo de 4 mg de sulfato por kg de etanol combustível [7, 18 ,20]. Sais de sulfato também propiciam a corrosão e podem se depositar causando entupimentos nos filtros da bomba de distribuição do combustível, além de poderem obstruir o injetor de combustível, resultando em falhas no motor e baixa dirigibilidade [23, 35].

Somente a norma brasileira estabelece um limite para a concentração de ferro em etanol combustível. Depósitos deste metal podem ser formados durante a etapa de explosão do combustível [36]. Atualmente, não existe um limite de concentração estabelecido para o cobre em EHC, sendo que para o EAC a concentração de cobre deve ser inferior a  $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$  [37]. Entretanto, a partir do ano de 2004, com o surgimento dos automóveis bicomustíveis, que podem ser abastecidos tanto com gasolina quanto com etanol, surge a importância de controlar a presença de cobre em EHC, uma vez que este metal, quando misturado à gasolina, atua como um catalisador para a sua oxidação [13,37].

Diversos métodos analíticos alternativos são descritos na literatura para a determinação de íons cobre e ferro, assim como outros contaminantes metálicos não especificados nas normas em vigor, em etanol combustível.

Como contaminantes inorgânicos do álcool combustível destacam-se ânions, tais como: nitrato, cloreto e sulfato; e íons metálicos, tais como: potássio, sódio, ferro, níquel e cobre; sendo os três últimos, geralmente, provenientes de processos corrosivos sofridos pelas colunas de destilação e reservatórios das destilarias [38, 39].

Na Tabela 03 é apresentado um resumo com alguns métodos alternativos, com seus respectivos limites de detecção, para determinação de contaminantes aniônicos em etanol combustível.

**Tabela 03** - Métodos analíticos alternativos para a determinação de contaminantes aniônicos em etanol combustível.

Analito	Técnica	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Referências
Nitrato	EC-DCC	80	[40]
Cloreto	AIF-DA	13	[38]
	EC-DAD	16	[41]
	EC-DAD	41	[42]
	EC-DCC	60	[37]
	EDXRF	25	[43]
	VRC	40	[44]
Sulfato	AIS-EAM	270	[45]
	EC-DAD	27	[41]
	EC-DAD	33	[42]
	EC-DCC	80	[40]
	EDXRF	30	[43]

LD: limite de detecção; AIF-DA: análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica; AIS-EAM: análise por injeção seqüencial com detecção por espectrofotometria de absorção molecular; EC-DAD: eletroforese capilar com detecção por arranjo de diodos; EC-DCC: eletroforese capilar com detecção condutimétrica sem contato; EDXRF: fluorescência de raios-X com energia dispersiva; VRC: voltametria de redissolução catódica.

Com relação aos possíveis íons metálicos presentes no etanol combustível, a ANP regulamenta apenas as concentrações máximas permitidas de cobre, ferro e sódio. O método analítico preconizado por esta agência para a determinação do teor de cobre e ferro no álcool combustível é baseado na técnica de espectrofotometria de absorção atômica, enquanto para o sódio, o método analítico regulamentado, baseia-se na técnica de fotometria de chama.

No entanto, diversos métodos alternativos são descritos na literatura para a determinação de íons cobre e ferro, assim como outros contaminantes metálicos não especificados nas normas em vigor. Os métodos publicados foram desenvolvidos, sobretudo, por pesquisadores brasileiros e são, em geral, baseados em técnicas espectrométricas ou eletroquímicas. Uma lista de vários destes métodos alternativos, com os respectivos limites de detecção, é apresentada na Tabela 04.

**Tabela 04** - Métodos analíticos alternativos para a determinação de contaminantes metálicos em etanol combustível

Analito	Técnica	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Referências
Cádmio	F AAS	0,2	[46]
	GF AAS	0,05	[47]
	GF AAS	0,1	[48]
	EM-PAI-NU	0,12	[49]
	EM-PAI-VE	0,08	[50]
	VOQ/VPD/VVL	1,1-2,9	[8]
Chumbo	GF AAS	0,3	[48]
	GF AAS	0,6	[51]
	GF AAS	1,1	[47]
	EM-PAI-NU	0,2	[49]
	EM-PAI-VE	0,05	[50]
	VOQ/VPD/VVL	3-7,9	[8]
	VRAnOQ	0,24	[13]
Cobalto	EAC	1,4	[46]
	EM-PAI-NU	0,04	[49]
Cobre	F AAS	0,8	[52]
	F AAS	1,4	[46]
	F AAS	1,7	[53]
	F AAS	2,3	[54]
	GF AAS	0,22	[55]
	GF AAS	0,57	[56]
	GF AAS	0,6	[51]
	EM-PAI-NU	0,4	[49]
	EM-PAI-VE	0,1	[50]
	EAM	8-77	[17]
	VOQ/VPD/VVL	0,5-1,5	[8]
	VRAnOQ	0,12	[13]
	VRAnPD	2	[57]
VRAnVL	1,4	[58]	
Ferro	F AAS	2,7	[52]
	F AAS	5	[54]
	F AAS	40	[59]
	GF AAS	1,3	[56]
	GF AAS	1,6	[55]
	GF AAS	1,8	[51]
	EM-PAI-NU	27	[49]
	EAM	5-11	[17]
Manganês	GF AAS	0,2	[55]
	GF AAS	0,4	[56]
	EM-PAI-NU	0,7	[48]

**Tabela 04** – Métodos analíticos alternativos para a determinação de contaminantes metálicos em etanol combustível (Continuação).

Analito	Técnica	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Referências
Níquel	F AAS	2,3	[53]
	F AAS	2,3	[52]
	F AAS	7,8	[54]
	GF AAS	0,4	[51]
	GF AAS	1,1	[55]
	GF AAS	1,3	[56]
	EM-PAI-NU	0,4	[49]
	VRAdPD	3	[60]
Zinco	F AAS	0,1	[54]
	F AAS	0,34	[53]
	F AAS	1	[46]
	F AAS	3,8	[52]
	VOQ/VPD/VVL	0,5-1,7	[8]
	VRAnVL	17	[61]

LD: limite de detecção; F AAS: espectrometria de absorção atômica com chama; GF AAS: espectrometria de absorção atômica com forno de grafite; EM-PAI-NU: espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente e nebulização ultrassônica; EM-PAI-VE: espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica; VOQ: voltametria de onda quadrada; VPD: voltametria de pulso diferencial; VVL: voltametria de varredura linear; VRAdPD: voltametria de redissolução adsortiva de pulso diferencial; VRAnOQ: voltametria de redissolução anódica de onda quadrada; VRAnVL: voltametria de redissolução anódica de varredura linear.



---

## *Capítulo III*

### *Bebidas Alcoólicas e Controle de Qualidade*

---

"Todo aquele que se dedica ao estudo da ciência chega a convencer-se de que nas leis do Universo se manifesta um Espírito sumamente superior ao do homem, e perante o qual nós, com os nossos poderes limitados, devemos humilhar-nos."

Albert Einstein

### **3. Bebidas alcoólicas e controle de qualidade**

#### **3.1. Considerações gerais**

Desde a pré-história, o etanol tem sido utilizado por seres humanos em bebidas alcoólicas. Egípcios produziam o álcool pelo processo natural de fermentação de vegetais. Além disso, os chineses descobriram a arte da destilação, a qual aumentava a concentração de álcool em soluções fermentadas [62].

O produto alcoólico obtido a partir da destilação do caldo de cana de açúcar fermentado pode ser denominado como aguardente de cana ou cachaça, de acordo com a graduação alcoólica que apresente. Segundo a legislação brasileira em vigor, a aguardente de cana é a bebida que possui um teor alcoólico, em volume, de 38 a 54% e a cachaça, de 38 a 48%, a 20°C. Tanto à aguardente quanto à cachaça podem ser adicionadas açúcares de 6,0 a 30,0 g L<sup>-1</sup>, expressos em sacarose, porém, devem ser denominadas de “adoçadas”. A expressão “cachaça” é definida pelo Decreto nº 4851/03, e a utilização deste termo só é permitida para a bebida com características próprias, produzidas exclusivamente no Brasil [63].

A importância da cachaça no setor do agronegócio brasileiro está relacionada ao seu potencial de exportação. O Programa Brasileiro de Desenvolvimento e Apoio à Cachaça (PBDAC) foi criado em 1997 pela Associação Brasileira de Bebidas - ABRABE, com os seguintes objetivos: capacitação do setor de cachaça para competir com eficiência no mercado internacional e aumentar as exportações, geração de empregos, valorização da imagem da cachaça como um produto genuinamente brasileiro, capacitação técnica e comercial dos produtores, a fim de promover a sua inserção nos mercados nacional e internacional. Há cerca de 5000 marcas de cachaça disponíveis no mercado e a cada dia são lançados novos produtos [64].

Para fins de comercialização e consumo humano, aspectos toxicológicos e a avaliação dos teores de aditivos incidentais ou acidentais em bebidas devem ser levados em consideração. A demanda por análises químicas de bebidas tem sido crescente nos últimos anos, principalmente pela necessidade de se aprimorar o padrão de qualidade e o controle industrial. Somente com um controle de qualidade rigoroso é possível gerenciar a produção e o acompanhamento dos contaminantes, desde a matéria-prima até o produto final [64].

### **3.2. Especificações/qualidade em cachaça**

Da mesma forma como o vinho na Itália, o uísque na Escócia, a cerveja na Alemanha, o Brasil vem se destacando na produção de cachaça, sendo a bebida alcoólica destilada mais consumida no país, sendo a sua produção estimada em 1,5 bilhões de litros por ano [65].

Apesar da tradição e importância econômica da cachaça, a sua cadeia produtiva no país não é tecnologicamente homogênea, havendo uma busca no desenvolvimento de tecnologias para aperfeiçoar e controlar a qualidade e a padronização da bebida. O aprimoramento da qualidade e da padronização da aguardente e da cachaça é essencial para que a bebida atenda aos padrões internacionais e seja aceita pelo mercado externo, proporcionando condições de abertura e manutenção do mercado de exportação [66].

Nos últimos anos, baseado no aumento do consumo, o setor de produção de cachaça foi um dos que mais investiu em controle de qualidade, marketing e prospecção de mercado (nacional e internacional). Estas ações são desenvolvidas para minimizar o preconceito que há em relação à bebida [67].

A qualidade da cachaça foi regulamentada pela Instrução Normativa nº 13 de 29 de junho de 2005 e pelo Decreto Federal nº 2314, de 04 de setembro de 1997, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas [68]. Na Tabela 05 são mostrados os padrões de identidade e de qualidade aos quais a bebida deve atender.

**Tabela 05** – Padrões de identidade e qualidade de cachaça, regulamentada pela Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005.

Componentes	Unidade	Limite	
		Mínimo	Máximo
Graduação alcoólica	° GL	38	40
Acidez volátil expressa em ácido acético	mg 100 <sup>-1</sup> mL de álcool anidro	-	150
Ésteres totais, expressa em acetato de etila	mg 100 <sup>-1</sup> mL de álcool anidro	-	200
Aldeídos, em acetaldeído	mg 100 <sup>-1</sup> mL de álcool anidro	-	30
Soma de fufural e hidrometifufural	mg 100 <sup>-1</sup> mL de álcool anidro	-	5,0
Soma de álcoois superiores	mg 100 <sup>-1</sup> mL de álcool anidro	-	360
Coeficiente de congêneres	mg 100 <sup>-1</sup> mL de álcool anidro	200	650
<b>Contaminantes</b>			
Álcool metílico	mg 100 <sup>-1</sup> mL de álcool anidro	-	20
Carbamato de etila	µg L <sup>-1</sup>	-	150
Acroleína (2-propenal)	mg 100 <sup>-1</sup> mL de álcool anidro	-	5,0
Álcool sec-butílico (2-butanol)	mg 100 <sup>-1</sup> mL de álcool anidro	-	10
Álcool n-butílico (1-butanol)	mg 100 <sup>-1</sup> mL de álcool anidro	-	3,0
Cobre	mg L <sup>-1</sup>	-	5,0
Chumbo	µg L <sup>-1</sup>	-	200
Arsênio	µg L <sup>-1</sup>	-	100

Fonte: Adaptado de BRASIL (2005) [69].

Neste trabalho se dá ênfase nas espécies metálicas. De acordo com a Instrução Normativa citada, a concentração máxima de cobre é de 5,0 mg L<sup>-1</sup>, de chumbo (200 µg L<sup>-1</sup>) e arsênio (100 µg L<sup>-1</sup>). Os padrões estabelecidos com os seus respectivos limites têm a finalidade de moderar a influência de cada um desses componentes na proteção à saúde pública e no padrão de qualidade da bebida, não significando, portanto, que a aguardente que ali se enquadre possa ser considerada produto de qualidade sensorial superior.

O cobre é um dos metais indesejáveis na cachaça e aguardente. A presença deste metal na bebida provém da constituição do material utilizado na construção de alambiques. No entanto, este metal contribui para a eliminação de determinados

odores desagradáveis observados em aguardentes destiladas em alambiques feitos com outros materiais, como o aço inox. Aguardentes destiladas em alambiques de cobre apresentaram teores de aldeídos e metanol superiores às aguardentes destiladas em alambique de aço inox, que por sua vez contém teores maiores de dimetilsulfeto, álcoois superiores e ésteres. A utilização de aço inoxidável na construção de alambiques afeta as características sensoriais da aguardente, reduzindo a qualidade sensorial e produzindo um odor de enxofre desagradável no produto final. Uma alternativa é a utilização de cobre nos alambiques, capaz de reduzir significativamente os teores de dimetilsulfeto, o principal composto responsável pelo defeito sensorial das aguardentes de cana destiladas na ausência de cobre [70]. Entretanto, o excesso de cobre pode ser tóxico devido à afinidade deste elemento com grupos S-H de muitas proteínas e enzimas. Apesar de apresentar baixa toxicidade, quando o cobre é absorvido em grandes quantidades pode causar vários problemas para a saúde humana, como câibras, vômitos, necrose hepática, anemia hemolítica, inflamações, destruição da vitamina C, doença de Wilson e doenças na artéria coronária [71]. O seu limite permitido é  $5 \text{ mg L}^{-1}$  [72]. A legislação de alguns países do hemisfério norte estabelece um limite inferior a  $2 \text{ mg L}^{-1}$  de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) nos destilados alcoólicos [73], dificultando a sua exportação para estes países. Portanto, o monitoramento dos teores de íons metálicos e seus compostos é importante, devido às suas características essenciais ou tóxicas aos organismos vivos.

### 3.3. Determinação de contaminantes em bebidas alcoólicas

A demanda por análises químicas de bebidas tem sido crescente nos últimos anos, principalmente pela necessidade de se aprimorar o padrão de qualidade e o controle industrial. Somente com um controle de qualidade rigoroso é possível gerenciar a produção e o acompanhamento dos contaminantes desde a matéria-prima até o produto final [64].

Devido à complexidade da composição química da cachaça, assim como de outras bebidas destiladas, as análises químicas dessas matrizes podem ser divididas, para um estudo sistemático, em duas: os perfis inorgânico e orgânico. A fração inorgânica é constituída principalmente por íons metálicos: Al(III), Cd(II), Pb(II), Co(II), Cu(II), Cr(III), Sn(II), Fe(III), Li(I), Mg(II), Mn(II), Hg(II), Ni(II), K(I), Na(I)

e Zn(II) e espécies catiônicas não metálicas como As. Apesar da grande variedade de metais encontrados na cachaça, os constituintes orgânicos são muito mais conhecidos e estudados [71].

O método recomendado pelo MAPA para determinação de cobre em cachaça é o espectrofotométrico com dietilditiocarbamato em álcool amílico. A “*Association of Official Analytical Chemists (AOAC)*” [74] recomenda, para determinação do cobre em bebidas destiladas, a técnica F AAS, com os padrões preparados em solução 50% (v/v) de etanol e água. Este método apresenta a vantagem, em relação ao espectrofotométrico, por possuir menor limite de detecção, ser mais rápido e aceito internacionalmente.

Os principais métodos alternativos mencionados na literatura para determinação de metais em cachaça envolvem o uso de Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) e métodos correlacionados, espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectrofotometria molecular no UV-VIS (Tabela 06).

**Tabela 06** - Métodos analíticos alternativos para a determinação de contaminantes metálicos em cachaça.

Analito	Técnica	LD	Referências
Cu	Redissolução potenciométrica	Entre 1 e 3 mg L <sup>-1</sup>	[75]
	Espectrofotometria	0,4 mg L <sup>-1</sup>	[76]
	Potenciometria	4,7 x 10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup>	[77]
	Voltametria de pulso diferencial	0,05 µg L <sup>-1</sup>	[78]
	Espectrofotometria	0,05 mg L <sup>-1</sup>	[79]
	FS-FAAS	15 µg L <sup>-1</sup>	[80]
	DPASV	2,0 x10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup>	[81]
	Voltametria de redissolução anódica	0,11 mg L <sup>-1</sup>	[82]
	F AAS	mg L <sup>-1</sup>	[83]
	Espectrofotometria	µg L <sup>-1</sup>	[84]
Cu e Zn	F AAS	0,06 e 0,006 mg L <sup>-1</sup> , respectivamente	[71]
Cu, Fe, Zn, Na e K	Espectrofotometria de absorção atômica; Fotometria de chama	0,02; 0,02; 0,01; 1,0;1,0, mg L <sup>-1</sup> , respectivamente	[85]
Cd e Pb	GF AAS	0,05 e 1,4 µg L <sup>-1</sup>	[86]
Zn	F AAS	1,9 µg L <sup>-1</sup>	[87]
Al, As, Fe, Mn e Ni	GF AAS	9,7 µg L <sup>-1</sup> 2,3 µg L <sup>-1</sup> 12 µg L <sup>-1</sup> 14 µg L <sup>-1</sup> 0,8 µg L <sup>-1</sup> , respectivamente	[64]
Zn, Pb e Cu	Voltametria de redissolução anódica	µg L <sup>-1</sup>	[88]
Pb	FI-HG-AAS	µg L <sup>-1</sup>	[89]
	F AAS	µg L <sup>-1</sup>	[90]
Cu, Zn, Ca e Mg	F AAS	µg mL <sup>-1</sup>	[91]
Cu, Fe e Zn	TXRF	mg L <sup>-1</sup>	[92]
Ni	AdSCP	µg L <sup>-1</sup>	[93]

F AAS: Espectrometria de absorção atômica com chama; FS-FAAS: espectrometria de absorção atômica em chama multielementar seqüencial; DPASV: voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial; FI-HG-AAS: Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos por injeção em fluxo; TXRF: Fluorescência de raios-X com reflexão total; AdSCP: cronopotenciometria adsortiva.

---

---

## *Capítulo IV*

### *Fluorescência de raios-X*

---

---

Eu acredito, não porque eu quero acreditar, acredito porque as evidências científicas são irrefutáveis, elas não mentem.

Cello Vieira



## 4. Fluorescência de raios-X

### 4.1. Fundamentos

A análise por fluorescência de raios-X pode ter fins qualitativos ou quantitativos e baseia-se 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 [94].

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 [95]. 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 [95].

Em 1904, Barckla descobriu que, diferentemente dos elementos de massa atômica baixa, os elementos pesados produziam 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 [96].

Em 1907, Barckla começou sua pesquisa mais importante sobre raios-X, trabalhando em Liverpool com C. A. Sadler [96]. 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.

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.

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 [97].

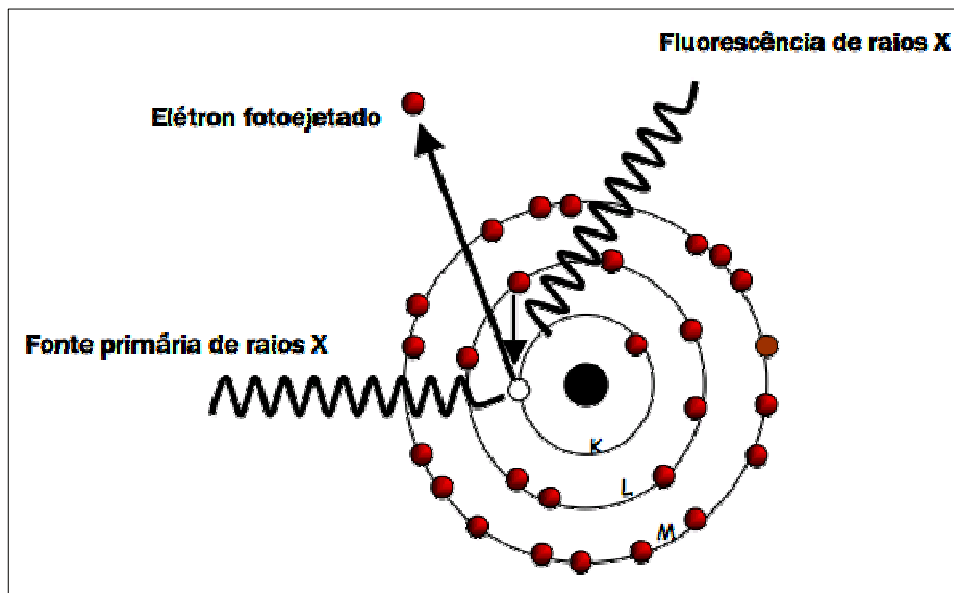
Dessa forma, no contexto das novas técnicas analíticas instrumentais, a espectrometria de fluorescência de raios-X progrediu bastante. Pode-se dizer que a FRX hoje está bem disseminada na comunidade científica, por sua habilidade em determinar elementos químicos, geralmente de forma rápida, sem destruir 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 [98, 99]. 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 [1].

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 a 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 [100]. 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 [101].

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 3 nm, 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.

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 fotoejeção 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, como pode ser visto na Figura 01.



**Figura 01** - Representação do efeito fotoelétrico [97]

Equipamentos portáteis de FRX, que utilizam radioisótopos ou tubos de raios-X como fonte de excitação, também já são bastante empregados em análises de rotina, sendo que as principais aplicações estão voltadas para análises de obras de arte [102, 103]. Na ciência, seu grande potencial é focado para análises in vivo, por se tratar de uma técnica não destrutiva que possibilita a análise multielementar em uma única medição e permite uma avaliação qualiquantitativa da composição química de vários tipos de amostras biológicas. 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 [104]. 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 [105].

Em função disto, 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 [106].

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 [107].

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 [108]. 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.

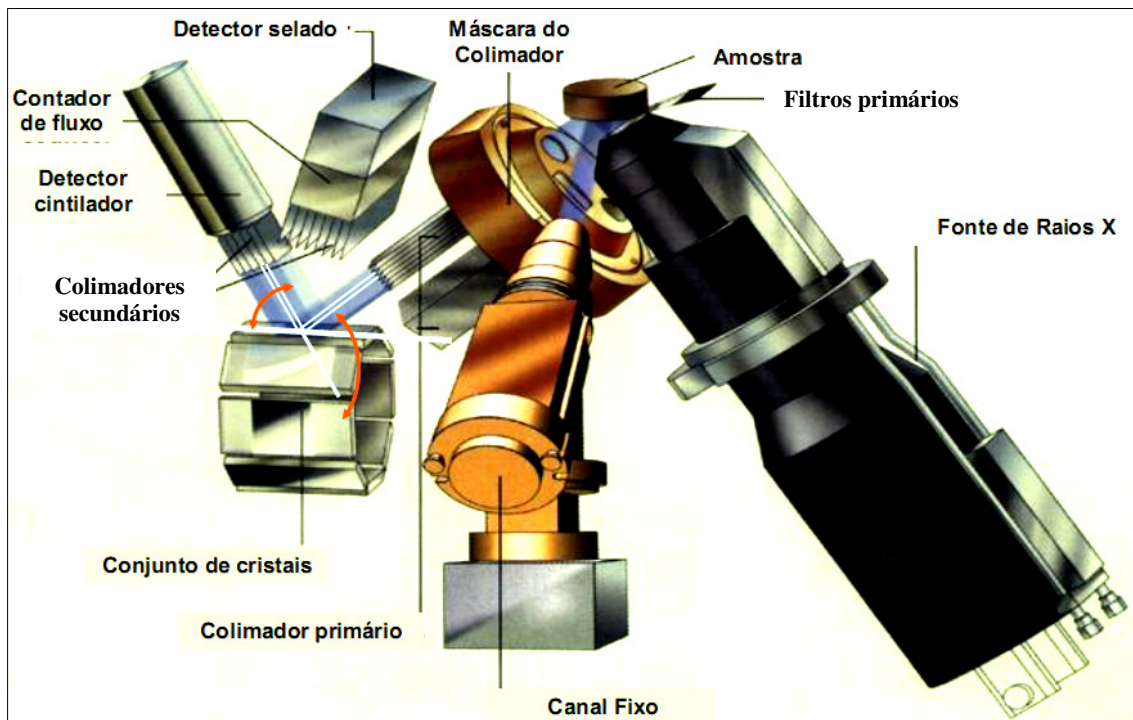
#### **4.1.1. Fluorescência de raios-X com dispersão por comprimento de onda**

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 [108]. 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.

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 [109]. 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.

Os espectrômetros com dispersão de comprimento de onda são constituídos de colimadores, gerador de alta tensão, tubo de raios-X, cristal monocromador, detectores, goniômetro e dispositivos eletrônicos para conversão do sinal analítico em número de contagens, como pode ser visto na Figura 02.



**Figura 02** - Componentes do espectrômetro WDXRF de sistema simultâneo e seqüencial [110]

Os colimadores são dispositivos construídos a partir de um material que absorve radiação. São compostos por placas paralelas muito finas, igualmente espaçadas, de níquel ou molibdênio, conhecidas como *Soller slits*. O colimador é usado para direcionar e suavizar feixes de radiação, devido a emissão da radiação característica dos elementos da amostra ocorrer em todas as direções, tornando-se

necessário transformá-la em um feixe paralelo, para fazê-lo incidir na superfície do cristal analisador. Sua resolução é função do comprimento e da distância das placas. Para a região de comprimentos de onda longos (3 - 4 °A) é preferível trabalhar com colimadores grossos, para não haver perda de intensidade, que já é baixa [111].

O goniômetro é um dispositivo que mede o ângulo entre as superfícies refletoras do cristal. Os dois raios de luz provenientes de um colimador são dirigidos sobre duas superfícies adjacentes do cristal. Os feixes são refletidos pelas duas faces e o ângulo entre os dois feixes refletidos (duas vezes o ângulo entre a superfície do cristal ou prisma) é medido [111].

Os equipamentos constituídos por um cristal e um detector monocanal são usados para a medida seqüencial em vários comprimentos de onda. Para realização de medições simultâneas, os equipamentos apresentam um conjunto de cristais e detectores multicanais. Nos espectrômetros convencionais, um cristal de espaço interplanar conhecido (cristal analisador), que é movimentado por um goniômetro, atua como uma rede de difração. Ele dispersa o feixe policromático proveniente da emissão da amostra, difratando cada comprimento de onda característico a um ângulo específico, ou seja, quanto maior o comprimento de onda, maior o ângulo de dispersão, segundo a lei de Bragg,  $2d\sin\theta = n\lambda$  (Equação 01) [106].

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 [97].

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 [112]. Ao longo desse tempo, muitos outros trabalhos, com aplicação nas mais variadas áreas, foram desenvolvidos [113, 114, 115].

#### 4.1.2. 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 [116].

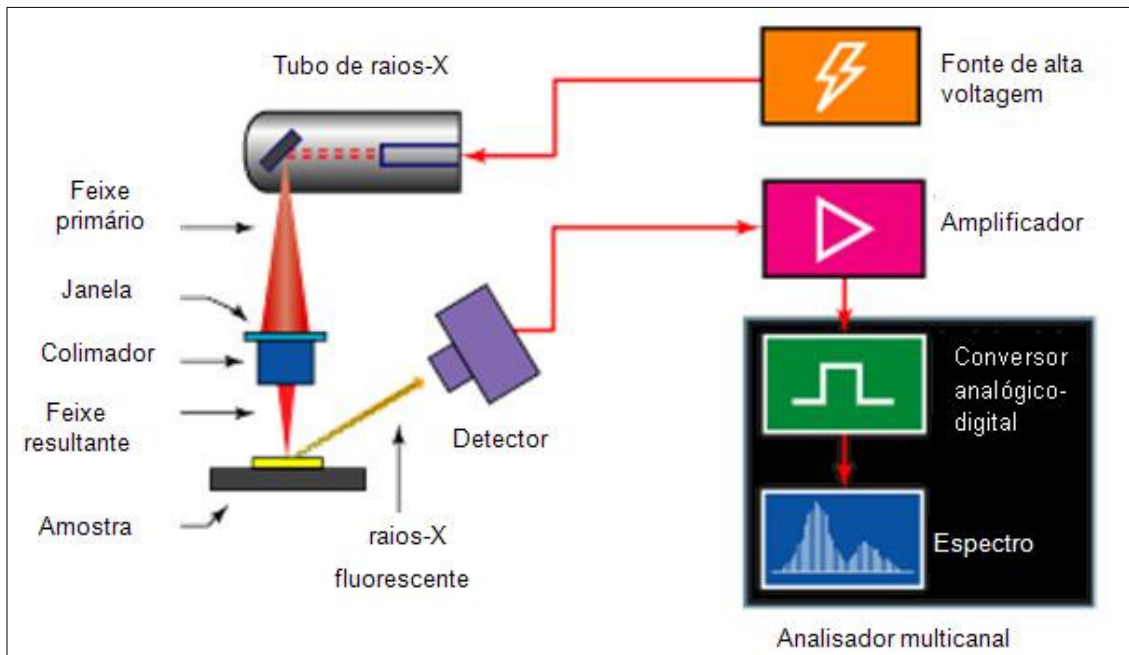
A EDXRF trata-se de uma técnica analítica nuclear, instrumental, multielementar e simultânea baseada na medição das intensidades de raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra a partir de excitação por meio de um feixe de raios-X. O termo “energia dispersiva” refere-se à 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 [117].

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 [118], além de permitir a montagem de um espectrômetro de baixo custo, como é mostrado na Figura 03.

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.

Os espectrômetros EDXRF podem fazer determinações desde poucas ppm até 100%. Como é uma técnica comparativa, deve-se usar padrões certificados que permitam construir curvas de calibração relacionando os pulsos por segundo (cps) com a concentração elementar.

A maioria dos instrumentos de fluorescência de raios-X por energia dispersiva é multicanal e consiste somente de duas unidades básicas: a fonte de excitação e o sistema de detecção, que geralmente emprega um detector semicondutor de Si(Li) acoplado a sistemas eletrônicos que atuam como agentes de dispersão.



**Figura 03 - Esquema de um EDXRF [119]**

No espectrômetro com energia dispersiva, modernos detectores de estado sólido têm a capacidade de separar os componentes de uma radiação branca e contar cada intensidade, ou seja, separam as radiações de cada elemento.

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 [120, 121]

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  $\mu$ l) e menores valores de limites de detecção em relação à EDXRF; (2) a microfluorescência de raios-X ( $\mu$ -XRF), sendo a única a fornecer informações sobre a distribuição elementar na amostra.

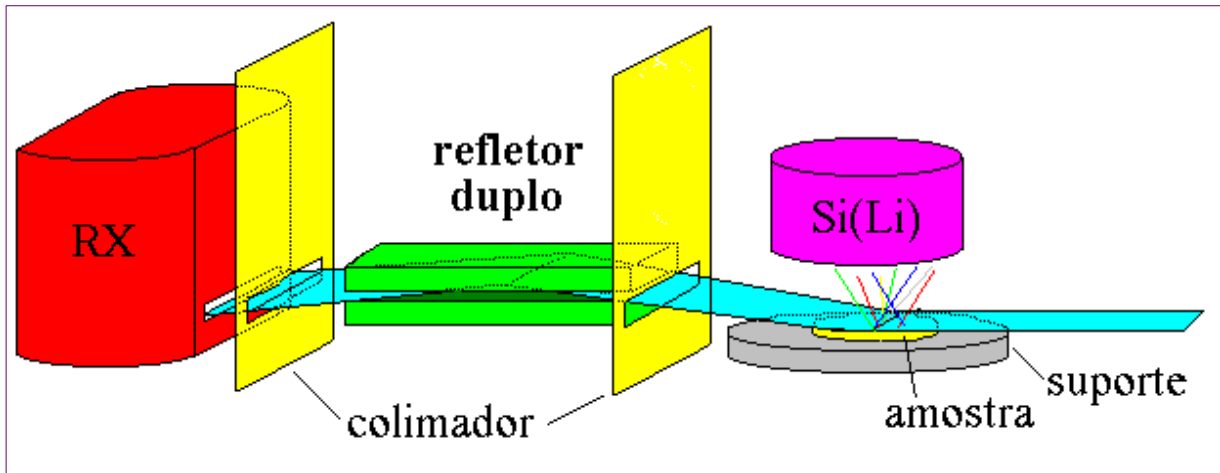


Nestas técnicas, normalmente se utiliza raios-X de elementos alvo (Mo, Rh etc) de um tubo de raios-X, e mais recentemente raios-X da luz síncrotron [122].

#### 4.1.3. 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, como pode ser visto na Figura 04. 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 ultra traços, em soluções aquosas. O método foi descrito primeiramente, por Yoneda e Horiuchi [123], e teve o seu desenvolvimento feito por Ainginger e Wobrauschek [124]. Knoth e Schwenke [125] 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 e Singh Mudher [126], 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 [127], 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.



**Figura 04** - Módulo representativo da fluorescência de raios-X por reflexão total [116]

#### 4.1.4. 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  $1 \text{ \AA}$  e penetram menos nos corpos, atingindo, em determinadas circunstâncias, os raios-X duros, os de menor comprimento de onda, da ordem de  $0,01 \text{ \AA}$  e têm maior facilidade para penetrar nos corpos [128]. 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 [129].

Desde a sua descoberta, em 1940, a Luz Síncrotron tem-se convertido numa excelente fonte de raios-X, tendo, atualmente, grandes aplicações científicas em muitas áreas, incluindo as seguintes: Biologia, Medicina, Física, Engenharias e Geociências. Atualmente, os equipamentos dos aceleradores de partículas Síncrotron já se encontram em sua terceira geração.

A técnica de SRXRF difere da FRX convencional pelo fato de empregar a luz síncrotron como fonte de excitação. Para se gerar a luz síncrotron, elétrons são injetados em um anel com alto vácuo e mantidos em alta energia cinética através de uma bobina de radiofrequência e de um oscilador eletromagnético. Os campos verticais aceleram os elétrons horizontalmente, e esta aceleração por um ímã curvo, causa a emissão tangencial de um feixe de radiação de amplo espectro, denominada luz síncrotron.

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 [130], aplicaram a SRXRF num estudo de avaliação da composição elementar de tecidos humanos saudáveis e doentes, enquanto Farquharson e colaboradores [131] mapearam cobre e outros elementos traços em tumor de mama, usando um micro feixe de luz síncrotron. Muitos outros trabalhos reportados na literatura envolvendo SRXRF têm 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.

#### 4.1.5. Fluorescência de raios-X com microsonda - $\mu$ -XRF (X-Ray Microfluorescence)

A microfluorescência de raios-X ( $\mu$ -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 [132].

O desenvolvimento da espectroscopia com microsonda de raios-X é descrito em detalhes por RINDBY [133] que relata várias aplicações para análise de amostras biológicas e inorgânicas, e nos últimos anos tem sido aplicada na ciência forense [134]. 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. [135, 136, 137].

#### 4.2. Diferenças entre as técnicas WDXRF e EDXRF

As principais diferenças entre as duas técnicas de Raios-X, WDXRF e EDXRF estão relacionadas com [111]:

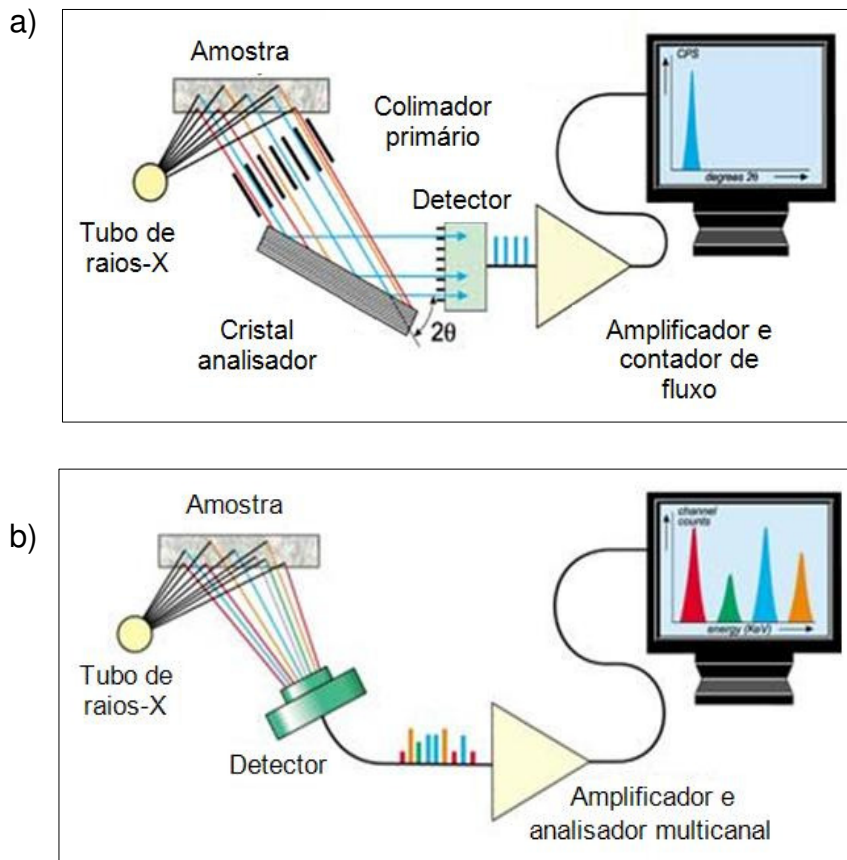
- ✓ fonte de excitação;
- ✓ número de elementos que podem ser determinados;
- ✓ velocidade na determinação;
- ✓ nível de concentração que pode ser determinada;
- ✓ custo do equipamento.

Uma das grandes vantagens associadas à utilização de instrumentos de WDXRF está no fato das análises serem obtidas quase sem interferências espectrais, devido à alta resolução proporcionada pelo sistema cristal/goniômetro. 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 [111].

Todos os tipos de equipamentos, em princípio, podem determinar praticamente quase todos os elementos entre o  ${}^9\text{F}$  e o  ${}^{92}\text{U}$ , podendo os mais modernos, devidos aos avanços tecnológicos determinar a partir do  ${}^4\text{Be}$ .

Atualmente, os equipamentos do tipo EDXRF vêm ganhando espaço e se sobressaindo como instrumento analítico independente, devido ao grande avanço da informática. Na Figura 05 tem-se uma comparação entre os sistemas WDXRF e EDXRF, no que diz respeito à configuração dos equipamentos.



**Figura 05** - a) Esquema de um WDXRF [138]; b) Esquema de um EDXRF [139]

A opção de escolha entre estes tipos de equipamentos depende da utilização a que se destina:

- ✓ Para determinações quantitativas rotineiras, onde o tempo e velocidade são os pontos principais e o custo inicial pode ser justificado, o WDXRF simultâneo é o mais indicado [111].

- ✓ Para determinações quantitativas não rotineiras, onde se quer ter maior flexibilidade e onde a velocidade não é um ponto crítico, com moderado custo inicial justificável, o WDXRF seqüencial é o equipamento ideal [111].
- ✓ 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.

Na Tabela 07 são mostradas as principais características do EDXRF e WDXRF [111].

**Tabela 07 - Principais características do EDXRF E WDXRF [111]**

WDXRF	EDXRF
Melhor resolução	Simplicidade do instrumento – sem partes móveis
C.V. = +/- 0,02%	C.V. = +/- 0,2%
Intensidades individuais mais elevadas podem ser medidas, pois somente uma pequena parte do espectro incide no detector	Sistema compacto
Menores limites de detecção são possíveis	Registro simultâneo de todo o espectro de raios-X
Sensibilidades melhores em elementos leves (abaixo de $^{11}\text{Na}$ !)	Medições podem ser realizadas em pequenos tempos ( $\pm 40$ s)
Equipamentos caros	Equipamentos com menor preço

#### 4.3. Métodos de pré-concentração associados à Fluorescência de Raios-X

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 em concentrações reduzidas ( $\leq \mu\text{g L}^{-1}$ ) [140,141].

O desenvolvimento de metodologias apresentando boa sensibilidade é de grande importância em diversas áreas como: medicina, meio ambiente, nutrição, geoquímica e arqueologia, dentre outras [142,143,144,145,146]. Assim sendo, a preocupação em determinar traços de elementos prejudiciais para os seres vivos vem motivando o desenvolvimento de técnicas de análise química 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 [147]. Entretanto, uma das dificuldades encontradas no uso destas técnicas é que a espécie de interesse está freqüentemente 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 [148].

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) [149].

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.

Neste contexto, existem vários métodos de pré-concentração de espécies químicas individuais ou classes de compostos para posterior análise.

A seguir, serão apresentados e discutidos procedimentos de pré-concentração empregando a extração líquido-líquido, a co-precipitação, a precipitação e a extração em fase sólida associados à FRX.

### 4.3.1. Extração líquido-líquido (ELL)

Na extração líquido-líquido (ELL), ocorre a partição da amostra entre duas fases imiscíveis (orgânica e aquosa). A eficiência da extração depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão das fases e do número de extrações. Para alguns sistemas, o valor da constante de distribuição,  $K_d$ , entre as fases pode ser aumentado pelo ajuste do pH, para prevenir a ionização de ácidos ou bases, pela formação de par iônico com solutos ionizáveis, pela formação de complexos lipofílicos com íons metálicos ou pela adição de sais neutros, para diminuir a solubilidade de compostos orgânicos na fase aquosa [150]. Utilizando-se da partição do analito entre a fase aquosa e uma fase orgânica, pode-se separá-lo de interferentes, aumentando assim a seletividade, além de poder passá-lo para uma matriz mais apropriada para detecção. O analito pode ainda ser concentrado, aumentando a sensibilidade da determinação, utilizando-se uma razão alta entre a fase aquosa e a fase orgânica [150].

A extração líquido-líquido apresenta as vantagens de ser simples (na configuração mais comum usa-se um funil de separação ou tubos de centrifuga) e poder utilizar um número grande de solventes, puros e disponíveis comercialmente, os quais fornecem uma ampla faixa de solubilidade e seletividade.

Em 1989, Sen e colaboradores [151] utilizaram a extração líquido-líquido para a separação de molibdênio e tungstênio em rochas e minerais. As amostras foram decompostas ou por aquecimento com uma mistura de ácido fluorídrico e ácido perclórico ou por fusão com piro-sulfato de potássio, seguido de extração do molibdênio e tungstênio com N-benzoilfenilhidroxilamina em tolueno em meio de ácido sulfúrico, a 4-5 mol L<sup>-1</sup>. O extrato, após ser misturado com celulose em pó, foi seco a vácuo. Discos foram formados por prensagem e levados diretamente para medições por FRX. O método é livre dos efeitos da matriz e não precisa de correções matemáticas para efeitos interelementos. O método se mostrou adequado para a determinação dos teores de molibdênio e tungstênio em materiais geológicos em níveis de ppm, com exatidão e precisão razoáveis. Os valores obtidos pelo método são comparáveis com aqueles obtidos por outros métodos.

Em 2000, Igarashi e colaboradores [152] utilizaram a extração líquido-líquido homogênea com íon perfluorooctanato (PFOA<sup>-</sup>) 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  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Os limites de detecção foram da ordem de  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> e os desvios padrão relativos foram inferiores a 5%.

Em 2000, Takahashi e colaboradores [153] utilizaram a extração líquido-líquido na presença de dietilditiocarbamato para determinação de metais. Como resultado, 11 íons metálicos foram extraídos como quelatos. Sob as condições experimentais, o fator máximo de concentração foi 500 (ou seja, 0,1 mL de fase líquida sedimentado foi produzido a partir de 50 mL de fase aquosa). O procedimento proposto foi utilizado para pré-concentração destes metais por fluorescência de raios-X. A recuperação de cada metal foi cerca de 97-100%. Todas as curvas analíticas foram lineares no intervalo entre  $5,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> e  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Os limites de detecção foram da ordem de  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> e os desvios padrão relativos foram inferiores a 5%. O método proposto foi utilizado para a determinação de contaminantes em uma amostra sintética em uma liga de alumínio e de componentes em uma liga de Au-Pd, e os resultados foram satisfatórios.

Em outro trabalho, Yamaguchi e colaboradores [154], 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. O método foi desenvolvido e otimizado para amostras de grafite e carvão de silício, as quais foram decompostas por fusão alcalina e o resíduo foi dissolvido em uma mistura de ácido pentadeca-fluorooctanóico (PFOA), acetona e água. Em seguida, os analitos foram homogêneamente dispersos com auxílio de fenantrolina (Phen) e após a separação de fase com ajuste do pH, uma alíquota do sedimento foi pipetada sobre o filme de poliéster, que cobria o porta-amostra. Em seguida, a gotícula, seca sob vácuo, foi analisada 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 ICP OES.

Em 2008, Ribeiro e colaboradores [155] propuseram a extração líquido-líquido do urânio após digestão de colofanito (uma fluoroapatita) de Itataia (Santa Quitéria, Ceará) com ácido sulfúrico. Os experimentos foram executados à temperatura ambiente em uma única etapa. Entre as soluções testadas, o maior coeficiente de extração ( $D > 60$ ) foi encontrada para uma mistura de DEHPA (di(2-etil-hexil)ácido fosfórico) e TOPO (óxido trioctilfosfina) em querosene (2:1:2). Tório refinado foi quantitativamente extraído por TOPO (0,1% v/v). DEHPA e PC88A (éster mono-2-etil-hexilílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico) em querosene (2:2:1) foram os extratores que apresentaram os maiores valores do coeficiente de extração ( $D$ ) para o urânio contido na lixívia sulfúrica do colofanito da jazida de Itataia, empregando-se uma razão (fase aquosa/fase orgânica) FA/FO = 1 (v/v), à temperatura ambiente. O TOPO, isoladamente, não teve bom desempenho, mas removeu quantitativamente o tório ( $> 99,9\%$  m/m) do refinado após a extração do urânio. O sistema DTO 4020 ( $D = \text{DEHPA}$ ;  $\text{TO} = \text{TOPO}$ ) foi o mais eficiente das combinações de extratantes empregadas, apresentando o maior valor de  $D$  ( $> 60$ ) para o urânio. Outra mistura com resultado satisfatório ( $D > 20$ ) foi o sistema DPC 4040 ( $D = \text{DEHPA}$ ;  $\text{PC} = \text{PC88A}$ ). Apesar do desempenho inferior ao da combinação DTO 4020, ela é interessante por não ser citada na literatura e por conter dois extratantes relativamente baratos e bastante acessíveis. Na reextração do urânio, o comportamento deste seguiu as tendências relativas ao equilíbrio de formação-decomposição do ânion complexo  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  (pH acima ou abaixo de 12). O metal foi precipitado mediante adição de solução de NaOH. Salvo quando do emprego de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$   $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$  na reextração do sistema DPC4040, o ferro comportou-se de acordo com o equilíbrio de precipitação de seu hidróxido, permitindo sua separação do urânio. Após a remoção do urânio e do tório da lixívia sulfúrica, os resíduos finais, após neutralização, puderam ser co-processados, reduzindo os problemas ambientais relativos ao isolamento do urânio extraído em meio de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . A determinação quantitativa de urânio e ferro na fase aquosa, antes e após as etapas de extração e de reextração, foi feita por WDXRF. Para isso, foram estabelecidas curvas analíticas na faixa de 0,2 a  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  de urânio em meio de  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . As amostras foram pipetadas (200  $\mu\text{L}$ ) para papel de filtro de tamanho específico para o aparelho, secas sob lâmpada incandescente (300 W) e os papéis foram cobertos com filme de poliéster. O mesmo procedimento foi feito para o ferro. Foram efetuadas também análises qualitativas ("varredura"), do titânio ao urânio, com as mesmas amostras.

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.

Na Tabela 08 são mostrados alguns procedimentos de pré-concentração com extração líquido-líquido para determinações usando a FRX.

**Tabela 08** - Procedimentos de pré-concentração com extração líquido-líquido com determinação por FRX.

Pré-concentração	Suporte	Analito	Técnica	Solvente de extração	L.D.	Amostra	Ref.	Ano
ELL	Celulose em pó	Mo e W	FRX	N-benzoilfenilidroxilamina em tolueno	$\mu\text{g mL}^{-1}$	Rochas e minerais	[151]	1989
Complexação	Mistura de carbamatos: NaDDTC + APDC	Cu, Hg, Pb	TXRF	Metilisobutilcetona	40 ng L <sup>-1</sup> , 60 ng L <sup>-1</sup> , 60 ng L <sup>-1</sup> , respectivamente	Água potável	[156]	1996
ELL	íon perfluorooctanoato (PFOA <sup>-</sup> )	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)	FRX	-	10 <sup>-8</sup> mol L <sup>-1</sup>	-	[152]	2000
ELL	Fenantrolina (Phen)	Fe, Ni e Cu	FRX	Ácido pentadecafluorooctanoico (PFOA), acetona e água	ppm	Grafite e carbeto de silício	[154]	2000

### 4.3.2. Extração em fase sólida

Diversos métodos referentes à separação e a pré-concentração têm sido propostos e entre eles destaca-se o sistema de extração em fase sólida, anteriormente chamado de extração sólido-líquido. A extração em fase sólida é largamente utilizada em virtude da simplicidade de operação e dos acentuados fatores de enriquecimento observados [157].

Como aplicação do método pode-se citar a determinação de chumbo através da EDXRF após pré-concentração em sílica modificada com 1-(2-piridilazo)-2-naftol [140] e determinação de Cd, Ni e Zn por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), após separação e pré-concentração em coluna contendo p-dimetilaminobenzilideno rodanina adsorvida sobre sílica gel [158].

Em 1995, Ponce e colaboradores [140], desenvolveram uma metodologia de pré-concentração em fase sólida, para a determinação de chumbo em amostras aquosas empregando EDXRF. Analisaram duas amostras aquosas provenientes da lavagem das roupas utilizadas por trabalhadores de uma fábrica de baterias. A amostra 1 foi diluída 10 vezes, enquanto a amostra 2 foi analisada diretamente. Alíquotas contendo entre 10 e 100 µg de Pb foram transferidas para um bécher de 200 mL. Adicionaram-se 100 mL de água desionizada e ajustou-se o pH a valores desejados com soluções aquosas de NH<sub>3</sub> e HCl. Adicionaram-se 500 mg da mistura extratora e agitou-se durante 10 min. O sólido foi recuperado por filtração, lavado repetidas vezes com água deionizada e seco ao ar. A espécie metálica em solução é coletada em sílica modificada com PAN e diretamente analisada na fase sólida. A curva analítica foi estabelecida entre 10 e 100 µg de chumbo, faixa em que foram obtidos gráficos lineares com coeficientes de correlação superiores a 0,999 ( $\text{cps} = (0,081 \times \mu\text{g de Pb}) - 0,55$ ). A precisão do procedimento, expressa em termos de desvio-padrão relativo (DPR), foi calculada para uma série de 6 replicatas (amostras sintéticas) no nível de baixa e alta concentração, 10 e 100 µg, respectivamente. Os valores (5,3 e 1,8%) mostram-se concordantes com os conseguidos através de outros procedimentos analíticos similares. Técnicas baseadas em processos de precipitação de chumbo com dietilditiocarbamato de sódio, adsorção em carvão ativado do complexo de chumbo com oxina e adsorção de chumbo em papéis impregnados com trocadores iônicos líquidos, por exemplo, costumam apresentar

desvios-padrão relativos da ordem de 5%. Entre as principais vantagens da metodologia proposta, destacam-se a simplicidade operacional e a rapidez. Estas duas características são possíveis em função da facilidade dos processos de impregnação e extração, e da vantagem em medir diretamente a fase sólida. A metodologia mostrou precisão e sensibilidade adequadas para ser utilizada na determinação de chumbo em níveis de traço.

Em 1997, Peralta-Zamora e colaboradores [159] desenvolveram dois métodos de pré-concentração para determinação simultânea de zircônio e háfnio por fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDXRF). O primeiro método tratava-se de um procedimento de extração em fase sólida com o uso de uma resina de troca aniônica, Amberlite IRA-400, modificada com alaranjado de xilenol. O segundo foi um procedimento de precipitação conduzido na presença de lantânio. As curvas de calibração linear foram obtidas para uma grande faixa de concentração (10-800  $\mu\text{g}$  para o zircônio e 50-800  $\mu\text{g}$  para o háfnio), com fator de correlação máximo de 0,999. Considerando a sensibilidade da determinação em função da inclinação das curvas analíticas, observou-se que o método proposto permitiu um aumento na sensibilidade cerca de 25 vezes para o zircônio e 40 vezes para o háfnio, em relação às medições diretas na fase aquosa. Os resultados da determinação de zircônio usando a resina modificada e os procedimentos de coprecipitação mostraram uma grande coerência com os obtidos pela análise espectrográfica. Através da aplicação do teste estatístico de Student para 95% de confiança, verificou-se que para a determinação de háfnio, apenas a resina modificada forneceu resultados comparáveis. A aplicabilidade de ambos os procedimentos para a pré-concentração de Zr e Hf e suas determinações por EDXRF inicialmente foi demonstrado analisando misturas sintéticas e uma amostra de minério de zircônio. Os resultados alcançados com o uso da resina modificada mostraram um desvio padrão relativo de cerca de 4%.

Em 1998, Bueno e Amaral, [160] desenvolveram um método alternativo para determinação de cobre por fluorescência de raios-X. Os níveis de concentração do cobre em águas naturais não é suficiente para atingir o limite de detecção da FRX, por isso foi proposta a pré-concentração em fase sólida. Glicerina foi utilizada para complexar o metal aumentando a sua adsorção em carvão ativado. A fase sólida foi utilizada para a determinação por FRX. A etapa de pré-concentração consistiu da adição de dez gotas de glicerina: água, de uma solução 1:1, a 10 mL da amostra de

trabalho e o volume total foi elevado para 50 ml com água. Cerca de 0,2000 g de carvão ativado foi adicionado à solução preparada e agitado por 2 minutos em erlenmeyer. Após a filtragem em papel quantitativo, ele foi seco em um forno a 120 °C por uma hora. As medições foram feitas diretamente no papel de filtro. Vários parâmetros foram avaliados, tais como, o pH de complexação, o limite de adsorção do carvão e a concentração da glicerina. As interferências são para chumbo e bismuto e as sensibilidades decrescem na ordem  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . As vantagens do método são sua simplicidade, baixo custo e baixa interferência espectral.

Em 1998, Carvalho e colaboradores [161] desenvolveram um método sensível baseado na pré-concentração do urânio, para sua determinação em amostras de água por fluorescência de raios-X, em espuma de poliuretano (PUF) triturada. O urânio em nível de ppb foi sorvido como complexo salicilato na PUF triturada em pH 4.0. A PUF resultante foi filtrada através de um filtro de papel usado para as medidas por fluorescência de raios-X. Para  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de urânio, o coeficiente de variação para cinco medidas foi de 5% e o limite de detecção foi de  $5,5 \mu\text{g L}^{-1}$ . O nível de interferência de vários íons e ligantes foi estudado e melhores condições foram desenvolvidas para determinar urânio em materiais de referência, águas residuais, de drenagem, e água do mar.

Em 1999, Pinto [162] realizou o monitoramento da poluição atmosférica na cidade de Campinas (SP), aplicando a EDXRF e TXRF, com excitação por tubo de raios-X e por radiação Síncrotron, para a análise dos elementos V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se e Pb em folhas de *Nerium oleander* e *Rhododendrom ferrigineum*. Essas folhas foram empregadas como bioindicadoras da poluição ambiental, e para se tentar avaliar os efeitos da distribuição espacial e da contribuição climática na concentração elementar em vegetais. As folhas foram amostradas em pontos urbanos e rurais, em diferentes épocas do ano e divididas em duas partes: uma delas lavada com detergente e água desmineralizada, com o objetivo de quantificar a perda de elementos durante o processo de lavagem; e a segunda não foi lavada. Em seguida as duas partes foram secas em estufa, moídas e então mineralizadas com digestão ácida.

Em 2002, Yang e colaboradores [163] 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 reprodutível 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.

Em 2002, Carvalho e colaboradores [164] 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  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente. O RSD foi estimado em 4,2% para um nível de concentração de 21,7  $\text{mg L}^{-1}$ . 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.

Em 2003, Hou e colaboradores [165] 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 adsorvente é um copolímero, o poliestireno-divinilbenzeno (PS-DVB), funcionalizado por um grupo iminodiacético. Em seguida, os metais foram determinados diretamente na fase sólida por EDXRF. O método suporta uma ampla faixa de pH (pH 6-14) e uma grande quantidade de elementos alcalinos e alcalinos terrosos. O fator de pré-concentração obtido foi acima de 1600, usando o volume de um litro da amostra de água. Os limites de detecção para Cd, Ni, Cu e Pb foram de 3,8; 0,6; 0,4; e 0,3  $\text{ng mL}^{-1}$ , respectivamente. Estes estão bem abaixo dos valores



máximos permitidos em nível de contaminantes pela Lei Federal, que são de 5, 100, 1300, e 15 ng mL<sup>-1</sup>, respectivamente. 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).

Em 2003, Gordeeva e colaboradores [166] propuseram um método simples para pré-concentração de elementos em filtros de celulose tratados com uma fina camada de parafina. O pH das amostras foram ajustados em 4,8–5,2 para pré-concentração de Cd, Co, Cu, Fe(III), Ni, Pb, V(V) e Zn. Para pré-concentração de As, Bi e Se, a amostra foi acidificada com HCl 2 mol L<sup>-1</sup>. Os elementos foram determinados nos filtros através da espectrometria de fluorescência de raios-X. Os limites de detecção alcançados foram de 0,1 a 4,0 µg de elemento no filtro. Os valores de desvio padrão relativo (R.S.D.) não ultrapassaram 0,08% quando se determinou entre 5 e 50 µg dos elementos nos filtros. A exatidão e precisão da técnica proposta foram avaliadas pela análise de amostras de água natural.

Em 2007, Perez-Serradilla e, de Castro [167] 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. A célula de fluxo foi conectada a um sistema de injeção em fluxo de canal simples por dois tubos de PTFE de 0,5 mm de diâmetro interno introduzido no compartimento do espectrômetro por um pequeno orifício sem distorção ou modificação do equipamento. A janela óptica aberta na célula de fluxo de PTFE foi ajustada para a zona de irradiação de raio-X do espectrômetro e fixado nele. O procedimento foi testado usando Pb e Cd em solução aquosa e uma resina trocadora de cátions (Dowex 50) como sorvente. A amostra foi levada através da célula de fluxo para medidas por EDXRF. Os limites de detecção e de quantificação foram de 0,15 e 0,5 µg g<sup>-1</sup> para Pb e 0,3 e 0,8 µg g<sup>-1</sup> para Cd. Esses valores permitem que o método seja utilizado para a análise de água potável por injeção de 100 mL da amostra no coletor de injeção em fluxo. A faixa linear dinâmica foi de 600 µg g para ambos os analitos.

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.

Em 2007, Teixeira e colaboradores [168] 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. Os discos foram secos a 60 °C por 20 min e cobre e ferro foram determinados diretamente na fase sólida em 6,40 e 8,04 keV, respectivamente. As curvas de calibração mostraram resposta linear no intervalo de concentração de 20 a 800  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cada metal. As precisões, calculadas a partir de 15 medições consecutivas e definido como o coeficiente de variação de soluções contendo 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de Fe e Cu foram 7,8 e 8,1%, respectivamente. Os limites de detecção (LD), foram 10 e 15  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o Fe e Cu, respectivamente. 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.

Em 2008, STANISZEWSKI e FREIMANN [169] 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  $\text{As}^{+3}$  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  $\text{ng L}^{-1}$ .

Em 2009, Yamini e colaboradores [170] 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<sup>-1</sup> foram obtidos para V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn, respectivamente.

Em 2009, Nakano e colaboradores [171] 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. Uma película fina de ágar foi preparada por secagem de um gel homogêneo, depois de misturar a solução da amostra aquosa com o pó de 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. As curvas de calibração de K, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, e Pb mostraram uma boa linearidade dentro das faixas de calibração. Os limites de detecção foram de 1,4 µg mL<sup>-1</sup> para o K, 0,26 µg mL<sup>-1</sup> para o Ca, 0,088 µg mL<sup>-1</sup> para o V, 0,029 µg mL<sup>-1</sup> para o Mn, 0,11 µg mL<sup>-1</sup> para o Fe, 0,016 µg mL<sup>-1</sup> para o Ni, 0,030 µg mL<sup>-1</sup> para o Cu, 0,017 µg mL<sup>-1</sup> para o Zn, 0,20 µg mL<sup>-1</sup> para o Cd, e 0,066 µg mL<sup>-1</sup> para o Pb. 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.

Em 2011, Inui e colaboradores [115] desenvolveram um método para a pré-concentração de Cr (III) e Cr (VI) em amostras de água usando discos de resina de troca iônica e determinação por WDXRF. Uma alíquota de 100 mL da amostra de água teve o seu pH ajustado, com ácido nítrico, para 3 e foi passada por discos de resina de troca aniônica e catiônica, sobrepostos, numa vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>, para a separação do Cr (III) e Cr (VI), respectivamente. Cr (VI) foi pré-concentrado no disco de resina de troca aniônica enquanto o Cr (III) foi pré-concentrado no disco de resina de troca catiônica. Os discos foram secos num forno, por 30 minutos e após secagem foram levados ao WDXRF para a medida das espécies. As curvas de calibração mostraram boa linearidade na faixa de 1-10 µg. Os limites de detecção medidos foram 0,17 µg para o Cr(III) e 0,16 µg para o Cr(VI). O teste de adição de 50 µg L<sup>-1</sup> de Cr (III) e Cr (VI) em água de torneira e água de rio mostrou recuperações quantitativas (94-114%), embora isto não foi observado para águas

mineral e potável devido à sobreposição das linhas K alfa e K beta. A recuperação, para estas amostras, foi satisfatória (115%), após a correção da sobreposição das linhas.

Em 2012, Marguí e colaboradores [172] com o objetivo de alcançar melhores sensibilidade instrumental e limites de detecção para a análise de vários elementos (Cu, Ni, Zn, Pb e Cd) em amostras aquosas, propuseram um método de pré-concentração em fase sólida. Os metais foram pré-concentrados em discos quelantes, funcionalizados com grupos iminodiacetato. Estes materiais orgânicos, em camada fina, proporcionam um suporte ideal para a análise direta por FRX, a serem executadas no campo (*in situ*) com um instrumento portátil (de mão) de FRX. Os elementos foram recolhidos sobre os discos de extração utilizando um procedimento de filtração simples (começando com 1 L de amostra aquosa). O procedimento foi aplicado com sucesso, em combinação com diferentes sistemas de FRX, para a análise de metais em amostras de água de torneira 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.

Todos os trabalhos descritos na literatura, envolvendo a extração em fase sólida, com posterior determinação por FRX, seja por WDXRF ou EDXRF e suas variantes, demonstram a versatilidade da técnica. A FRX é utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação, de modo seqüencial ou simultâneo, da concentração de vários elementos sem a necessidade da destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento. Porém, como apresenta baixa sensibilidade, se faz necessário a pré-concentração, em se tratando de elementos traço, favorecendo o melhoramento do limite de detecção da técnica. Neste sentido, a extração em fase sólida tem sido muito usada em sistemas de pré-concentração de espécies químicas devido à viabilidade da determinação de muitos componentes a baixas concentrações [173]. Ela apresenta vantagens em

relação à extração líquido-líquido, tais como, simplicidade, confiabilidade, redução no tempo de análise e quantidade de solventes, ausência de emulsões e alto potencial para automatização [174]. Além disso, apresenta uma 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.

Na Tabela 09 são mostrados procedimentos de pré-concentração com extração em fase sólida associadas à FRX.

**Tabela 09** - Procedimentos de pré-concentração com extração em fase sólida com determinação por FRX.

Pré-concentração	Suporte	Analito	Técnica	L.D.	Amostra	Ref.	Ano
Troca iônica	Amberlite SA-2 - papel de troca catiônica e SB-2 - papel de troca aniônica.	Fe, Ni, Cr, Mn, Ca, Co, Ti, Mo	FRX	Fe 2,18 Ni 0,12 Cr 0,32 Mn 0,10 Co 0,01, Ti 0,09 ppm	Ácido tereftálico purificado (TA)	[175]	1967
Troca iônica	Dowex 1X8 (aniônica)	Th	FRX	13 µg de Th/250 mg de resina	Rochas e minerais	[176]	1983
Fase sólida	PUF	Ga	FRX	60 ng mL <sup>-1</sup>	Ligas de alumínio, bauxita e amostras de resíduos industriais	[177]	1995
Fase sólida	PUF	U	FRX	5,5 µg L <sup>-1</sup>	Amostras de água	[161]	1998
Fase sólida	Hidróxido férrico hidratado (HFO)	Cr (III)	EDXRF	0,10 e 0,88 µg L <sup>-1</sup>	Amostras de água do mar	[178]	2001
Fase sólida	C-18	Fe, Cu, Zn, Pb e Cr	EDXRF	5,0; 1,0; 4,0; 2,0; e 4,0 µg g <sup>-1</sup> , respectivamente	Óleo usado de motor	[163]	2002
Fase sólida	Filtro de celulose	Co, Cu, Fe(III), Ni, Pb, V(IV) e Zn	FRX	0,1; 1,2; 0,4; 0,2; 0,2; 0,4; e 0,3 µg, respectivamente	Amostras de água e solo	[179]	2002
Fase sólida	Discos para pré-concentração de poliestireno-divinilbenzeno (PS-DVB) funcionalizado por um grupo iminodiacético	Cd, Ni, Cu e Pb	EDXRF	3,8; 0,6; 0,4; e 0,3 ng mL <sup>-1</sup> , respectivamente.	Amostras de água potável	[165]	2003
Fase sólida	PUF	Hg	WDXRF	2,7 µg	Concentrados de cobre e sulfato de cobre	[113]	2004

**Tabela 09** - Procedimentos de pré-concentração com extração em fase sólida com determinação por FRX (Continuação).

Pré-concentração	Suporte	Analito	Técnica	L.D.	Amostra	Ref.	Ano
Fase sólida	Resina de troca iônica	Co, Cu e Zn	EDXRF	1,53; 0,31 e 0,21 ppb, respectivamente	Amostras de água	[180]	2005
Fase sólida	Membranas de PVC	Cr(VI)	EDX RF	0,3 mg L <sup>-1</sup>	Amostras de águas residuais de indústrias galvânicas	[181]	2006
Fase sólida	Discos uniformes de papel celulose	Fe e Cu	EDXRF	10 e 15 µg.L <sup>-1</sup> para o Fe e Cu, respectivamente.	Amostras de gasolina	[168]	2007
Fase sólida	Sílica gel liofilizada	As <sup>+3</sup>	TXRF	10 ng L <sup>-1</sup>	Amostras de água	[169]	2008
Fase sólida	Sílica gel em pó. 1-(2-piridilazo)-2-naftol(PAN) foi usado como o agente quelante.	V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn	WDXRF	0,120, 9,75 × 10 <sup>-4</sup> , 0,075, 0,070, 0,061, 0,089, 0,029 e 0,044 mg L <sup>-1</sup> , respectivamente	Amostras de água	[114]	2009
Fase sólida	Alumina	As(III) e As(V)	TXRF	0,7µg L <sup>-1</sup>	Amostras de água	[182]	2010
Fase sólida	Carbano ativado	Cr(VI)	FRX	1,00 µ gL <sup>-1</sup>	Amostras de água	[183]	2010
Fase sólida	Discos de resina de troca aniônica e catiônica	Cr (III) e Cr (VI)	WDXRF	0,17 e 0,16 µg para o Cr(III) e Cr(VI), respectivamente	Amostras de água	[115]	2011
Co-precipitação em fase sólida	APDC	Se (VI)	EDXRF	0,13 µg L <sup>-1</sup>	Amostras de água	[184]	2012

### 4.3.3. Extração por precipitação e co-precipitação com Fluorescência de raios-X

A precipitação é um dos métodos mais antigos de pré-concentração. O processo de formação do precipitado é complicado e normalmente não se processa instantaneamente, dependendo de alguns fatores como: composição da fase aquosa, pH, temperatura, natureza dos contra-íons que formam o precipitado, seqüência na qual os reagentes são misturados e as propriedades do coletor [185].

Na técnica de separação por precipitação, pode-se optar pela manutenção do analito em solução, precipitando os interferentes ou precipitar os analitos deixando em solução os demais constituintes. Geralmente a precipitação do analito é mais rápida e eficiente do que à precipitação dos componentes indesejáveis que, freqüentemente, irá arrastar consigo parcela significativa do analito, principalmente na análise de traços. O precipitado pode ser dissolvido (com um ácido ou solvente) ou pode ser analisado diretamente (como por exemplo, empregando fluorescência de Raios-X). Deve-se garantir que todos os analitos sejam quantitativamente precipitados e que os cristais possam ser filtrados sem perdas. A solubilidade e o tamanho dos cristais são fatores essenciais nestas determinações, pois cristais muito finos podem passar pelo filtro [186, 187].

Quando a concentração do analito está em níveis baixos de concentração, recomenda-se a co-precipitação. Se a precipitação for empregada, pode ocorrer formação de soluções supersaturadas e com partículas em suspensão. Na co-precipitação é formado um precipitado devido à combinação adequada de reagentes, tais como: hidróxidos de ferro ou alumínio,  $MnO_2$ , sulfetos ou quelatos de um outro metal, como, por exemplo, ditiocarbamatos de zinco ou molibdênio, derivados do PAN com vários metais. Dentre as características de um bom coletor podemos destacar a seletividade, facilidade de filtração e dissolução, não interferência na determinação (ou ser facilmente mascarado ou eliminado após a operação) [188, 189].

A co-precipitação é uma das técnicas mais antigas na análise de elementos traços, sendo empregada para separar e pré-concentrar os analitos. Apresenta baixo custo, simplicidade e facilidade na separação das fases. A co-precipitação pode resultar de três diferentes mecanismos: oclusão, inclusão e adsorção superficial. Na oclusão o metal é aprisionado dentro do precipitado formado. Na



inclusão o metal faz parte da estrutura do precipitado formado. A adsorção superficial consiste apenas numa interação com a camada mais externa do precipitado que arrasta o metal da solução [190].

Vários fatores devem ser considerados durante a precipitação: a concentração dos analitos na amostra, a presença dos outros constituintes e suas concentrações, a temperatura e o pH. Com o controle destas variáveis pode-se separar o analito seletivamente e de forma quantitativa, sendo formados precipitados estáveis e com baixa solubilidade [191].

Em 1979, Hubert e Chao [192] utilizaram a co-precipitação para determinação de cobre, chumbo, zinco, cobalto, níquel, cádmio, molibdênio e urânio em água natural. A água foi coletada, filtrada através de filtro de membrana para remover as partículas em suspensão, e acidificada. O pH foi ajustado para 3,0 e pirrolidina ditio-carbamato de amônio (APDC) sólido foi adicionado para provocar a co-precipitação. O precipitado resultante foi coletado em um filtro de membrana de 25 mm de diâmetro, que foi usado para análise dos metais por fluorescência de raios-X.

Em 1982, Stewart e Brooksbank [193] descreveram um método para determinação simultânea de urânio e tório por fluorescência de raios-X em água natural. No procedimento, Urânio e tório foram co-precipitados como hidróxidos numa solução de transporte de ferro-alumínio contendo ítrio, como padrão interno. O hidróxido precipitado foi filtrado analisado diretamente no filtro por fluorescência de raios-X com energia dispersiva. Interferências causadas pela presença de ânions e cátions foram compensadas pelo padrão interno. As proporções U/Y e Th/Y foram lineares no intervalo de 5 a 100  $\mu\text{g}$  e o limite de detecção de cada elemento no filtro foi de 2  $\mu\text{g}$  ( $3\sigma$ ). O desvio padrão relativo foi de 17% em 20  $\mu\text{g}$  e 4% no nível de 100  $\mu\text{g}$  de tório e de 10% a 10  $\mu\text{g}$  e 1,3% no nível de 100  $\mu\text{g}$  de urânio. Análises de soluções enriquecidas com 20  $\mu\text{g}$  dos analitos mostraram uma recuperação de  $19,6 \pm 0,3 \mu\text{g}$  de urânio e de  $19,8 \pm 0,3 \mu\text{g}$  de tório.

Em 1988, Hemens e Elson [194] 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.

Em 2000, Alvarez e colaboradores [195] 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. A influência de diferentes fatores (o tempo de repouso do precipitado, as concentrações de APDC, a condução do metal e o agente oxidante) na precipitação e filtração do metal foi investigada.

Em 2008, Zawisza [196] desenvolveu um método para determinação de berílio. A espectrometria de fluorescência de raios-X apresenta certas dificuldades e inconvenientes para determinação dos elementos com números atômicos menores que 10. Essas dificuldades tornam-se progressivamente mais graves quando o número atômico diminui, e são bastante graves para berílio, que dificilmente pode ser determinado diretamente por FRX, pois 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 fotoejeção desses elétrons, criando-se uma vacância. Para promover a estabilidade, ocorre imediatamente o preenchimento das vagas eletrônicas por elétrons das camadas mais próximas, o que é difícil ocorrer com elementos com números atômicos menores que 10. Por isso, uma determinação indireta de berílio que se baseia na avaliação de cobalto no precipitado é levada em consideração. 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  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Be}_2(\text{OH})_3(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  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.

Em 2009, Teixeira e colaboradores [43] 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. As precisões foram calculadas a partir de 20 medições consecutivas e o coeficiente de variação das soluções padrão contendo  $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foram 7,3% e 5,9%, respectivamente. Os limites de detecção (LOD), definido como a concentração do analito que dá uma resposta equivalente a três vezes o desvio-padrão do branco ( $n=10$ ) foram de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , 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.

Em 2010, Jánošová e colaboradores [197] 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  $\mu\text{g}$ , Fe-1,08  $\mu\text{g}$ , Co-0,82  $\mu\text{g}$ , Cu-0,42  $\mu\text{g}$  Zn-0,61  $\mu\text{g}$ , Pb-0,45  $\mu\text{g}$ , Hg-0,42  $\mu\text{g}$  e Cd-0,99  $\mu\text{g}$ , e por não haver necessidade de pré-tratamento complicado da amostra, comprovaram que este método é muito promissor na triagem rápida utilizada no controle de qualidade de medicamentos.

Em 2011, Melquiades e colaboradores [198] 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. O foco foi identificar e quantificar espécies inorgânicas na água. Os resultados apresentados são de (a) monitorar uma amostragem de 10 localidades do Lago Igapó, em Londrina, PR, e de (b) duas medidas realizadas *in situ* na área urbana de Londrina. A preparação da amostra envolveu a filtração de 1 L de água

para reter partículas em suspensão (SPM). Nesta etapa, duas ou três membranas de ésteres de celulose com poros de 0,45  $\mu\text{m}$  foram usados, dependendo da turbidez da água. Depois disto, a metodologia de pré-concentração, que consiste de precipitação com APDC foi aplicada. As amostras foram submetidas às seguintes condições de pré-concentração: 300 mL de solução a pH 4, 1 ml de solução de APDC 2%, tempo de agitação de 10 min e filtração em membranas de éster de celulose com poros de 0,45  $\mu\text{m}$  com 47 mm de diâmetro. As membranas foram submetidos a 24 horas de secagem à temperatura ambiente. Para as medições em campo, as membranas foram submetidas a 30 minutos de secagem ao sol. Três membranas de cada amostra foram preparadas. O branco foi preparado com água ultra-pura. Todas as membranas foram irradiadas por três vezes com a técnica EDXRF. Foi possível quantificar a seguinte faixa de concentração em  $\text{mg L}^{-1}$ : Ca(0,043-0,021), Ti(0,137-0,014), Mn(0,052-0,008), Fe(1,66-0,035), Ni(0,012-0,010), Cu(0,010-0,007), Zn(0,070-0,007), and Pb(1,01-0,85). A novidade é que medição *in situ* de metal em água é possível com um sistema portátil de EDXRF. Em 4 h de trabalho de campo, foi possível preparar, medir, e analisar cerca de 14 membranas, apresentando um relatório parcial da concentração de metal no local de amostragem, incluindo a detecção de contaminação por Pb.

Em 2012, PENG e colaboradores [199] 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 íons dos metais em amostras de água do mar reagiram com a solução de hidróxido ou de sulfeto adicionada para formar hidróxidos/sulfetos precipitados. Em seguida, os precipitados contendo os metais alvo foram filtrados sobre uma membrana e diretamente detectados em um detector de FRX portátil. Sob as condições otimizadas, os metais em amostras de água do mar foram detectados pelos dois métodos de precipitação nas faixas lineares de 12,5-400  $\mu\text{g L}^{-1}$  com um limite de quantificação de 12,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O RSD ( $n = 7$ ) para os dois métodos de precipitação foram de 3,7% -6,4% para uma amostra contendo 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cada metal. Os limites de detecção foram 1,32-7,84  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o método de precipitação de hidróxido e 1,94-11,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o método de precipitação de sulfeto. Os métodos propostos foram aplicados com sucesso para determinar metais em amostras de água do mar.

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.

Na Tabela 10 são mostrados alguns procedimentos de pré-concentração utilizando a precipitação ou co-precipitação associada à FRX.

**Tabela 10 - Procedimentos de pré-concentração por precipitação e co-precipitação com determinação por FRX.**

Pré-concentração	Analito	Técnica	Agente precipitante	L.D.	Amostra	Ref.	Ano
Precipitação	I <sup>-</sup>	FRX	Nitrato de prata	1,0 mg L <sup>-1</sup>	Soluções do processo fotográfico	[200]	1959
Co-precipitação	Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cd, Mo e U	FRX	Pirrolidina ditiocarbamato de amônio (APDC) sólido	ppb	Amostras de água natural	[192]	1979
Co-precipitação	U e Th	EDXRF	Solução de transporte de ferro-alumínio contendo ítrio, como padrão interno	2 µg	Amostras de água natural	[193]	1982
Co-precipitação	Zr	FRX	Hidróxido de ferro (III)	0,9 µg g <sup>-1</sup>	Materiais de referência geológicos	[194]	1988
Precipitação	Be	FRX	Cloreto de hexaminocobalto(III) e carbonato de amônio e uma solução de EDTA como agente complexante	0,2 mg	Ligas de cobre/berílio/cobalto	[196]	2008
Precipitação	Cl <sup>-</sup> e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	EDXRF	AgNO <sub>3</sub> e BaNO <sub>3</sub>	25 µg L <sup>-1</sup> e 30 µg L <sup>-1</sup> de Cl <sup>-</sup> e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , respectivamente	Amostras de etanol combustível	[43]	2009

**Tabela 10** - Procedimentos de pré-concentração por precipitação e co-precipitação com determinação por FRX. (Continuação).

Pré-concentração	Analito	Técnica	Agente precipitante	L.D.	Amostra	Ref.	Ano
Precipitação	Mn Fe Co Cu Zn Pb Hg Cd	FRX	Tioacetamida	1,09 1,08 0,82 0,42 0,61 0,45 0,42 0,99 µg respectivamente	Amostras de medicamento	[197]	2010
Precipitação	Ca Ti Mn Fe Ni Cu Zn Pb	EDXRF	APDC	(0,043-0,021) (0,137-0,014) (0,052-0,008) (1,66-0,035) (0,012-0,010) (0,010-0,007) (0,070-0,007) (1,01-0,85) mg L <sup>-1</sup> respectivamente	Amostras de água	[198]	2011
Precipitação	Fe Ni Mn Cu Zn Pb	FRX	Hidróxidos e sulfetos	1,32-7,84 µg L <sup>-1</sup> 1,94-11,0 µg L <sup>-1</sup>	Amostras de água	[199]	2012

---

*Capítulo V*  
*Materiais e Procedimento*

---

"Pesquisa é o processo de entrar  
em vielas para ver se elas são  
becos sem saída."

Marston Bates



## 5. Materiais e Procedimento

### 5.1. Equipamentos

Um espectrômetro de fluorescência de Raios-X por energia dispersiva equipado com tubo de ródio, Shimadzu EDX 800 (Kyoto, Japão) e detector de Si(Li) foi utilizado para as determinações dos analitos na fase sólida. Na Tabela 11 estão listadas as condições operacionais do equipamento. Todas as medidas foram baseadas na integração das intensidades dos picos.

**Tabela 11** - Condições operacionais do EDX

<b>Tempo de irradiação</b>	100 s
<b>Voltagem</b>	40 kV
<b>Corrente do tubo</b>	30 mA
<b>Atmosfera</b>	ar
<b>Linhas analíticas</b>	
<b>Ferro</b>	6,400 keV (K $\alpha$ )
<b>Cobre</b>	8,042 keV (K $\alpha$ )
<b>Níquel</b>	7,473 keV (K $\alpha$ )
<b>Zinco</b>	8,632 keV (K $\alpha$ )

Um espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio acoplado indutivamente (ICP OES) VISTA PRO (Varian, Mulgrave, Austrália) simultâneo, com arranjo axial e detector do estado sólido, foi utilizado para as determinações dos analitos através do método comparativo. O detector de estado sólido possui arranjo de Dispositivo de Carga Acoplada (CCD) e operou em comprimentos de onda na faixa de 167 a 785 nm e possuía interface *end-on gas*, que com o fluxo frontal contracorrente de gás, que protege a região pré-óptica de superaquecimento e remove a zona mais fria do plasma. O sistema óptico do ICP OES foi calibrado com solução estoque multielementar, enquanto que para o alinhamento óptico utilizou-se uma solução contendo Mn 5,0 mg L<sup>-1</sup>.

Para determinação das espécies metálicas foram selecionadas as linhas de emissão espectrais, seguindo critérios de ausência de interferências espectrais e sensibilidade adequada para a determinação de elementos em baixas e altas

concentrações, mediante estudo de linhas de emissão dos elementos investigados. Na Tabela 12 são mostradas as condições operacionais do ICP OES.

**Tabela 12 - Condições Operacionais do ICP OES**

<b>Rádio-frequência do gerador (MHz)</b>	40
<b>Vazão do gás de nebulização (L min<sup>-1</sup>)</b>	0,70
<b>Potência (kw)</b>	1,3
<b>Vazão do gás do plasma (L min<sup>-1</sup>)</b>	15,0
<b>Vazão do gás auxiliar (L min<sup>-1</sup>)</b>	1,5
<b>Câmara de nebulização</b>	Sturmar - Master
<b>Nebulizador</b>	V-Groove

Uma Bomba peristáltica Gilson Minipuls 2 (Villiers-le-Bel, França), equipada com tubos de viton foi utilizada para impulsionar as soluções padrão e/ou amostras pelo suporte (porta filtro de policarbonato), Figura 06, para o procedimento de pré-concentração.

Todas as medições de pH foram feitas com um medidor digital de pH modelo Digimed DM 20 (São Paulo, Brasil).



**Figura 06 -** Porta-filtro de policarbonato utilizado no procedimento para pré-concentração de cobre, ferro, níquel e zinco.

## 5.2. Reagentes e amostras

Para o preparo das soluções foram usados reagentes de grau analítico (Merck, Brasil) e água desmineralizada de alto grau de pureza obtida através do uso do Sistema de Água Milli-Q (Millipore, França).

Uma solução multielementar de Fe (III), Cu (II), Ni (II), e Zn (II) foi preparada pela dissolução das respectivas massas dos cloretos de ferro, cobre, zinco e níquel em água desionizada, perfazendo 100 mL numa concentração de  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ . A partir dessa solução foram preparadas as soluções para a construção da curva analítica, por diluição em etanol, P.A., ajustando-se o percentual etanólico para 50% e 96%, para fins de compatibilização com os teores alcoólicos das amostras de cachaça e etanol combustível, respectivamente.

A solução de ácido clorídrico, para ajuste do pH, foi preparada medindo-se quantidade apropriada de ácido clorídrico concentrado e diluindo-se a 100 mL com água desmineralizada para obtenção da solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl.

A solução de hidróxido de sódio, para ajuste do pH, foi preparada pela dissolução direta da respectiva massa de hidróxido de sódio com água desmineralizada, a 100 mL, para obtenção da solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH.

As soluções de interferentes foram preparadas pela dissolução das respectivas massas dos sais das espécies interferentes, em 100 mL de água deionizada numa concentração de  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ , e a partir dessa solução, por diluição para as concentrações desejadas.

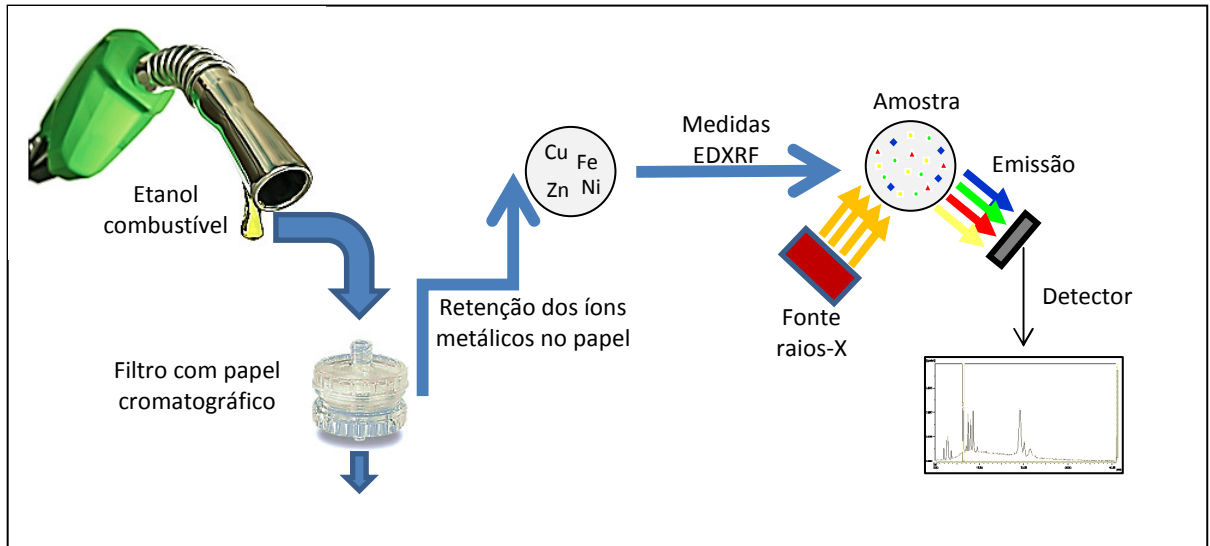
As amostras de álcool etílico comercial foram coletadas de postos de combustíveis e as amostras de cachaça foram compradas em supermercados, da cidade de Salvador-BA.

O papel cromatográfico de troca catiônica Whatman, grau P81, foi cortado em pequenos discos (diâmetro: 13 mm) e adaptados no suporte para filtração.

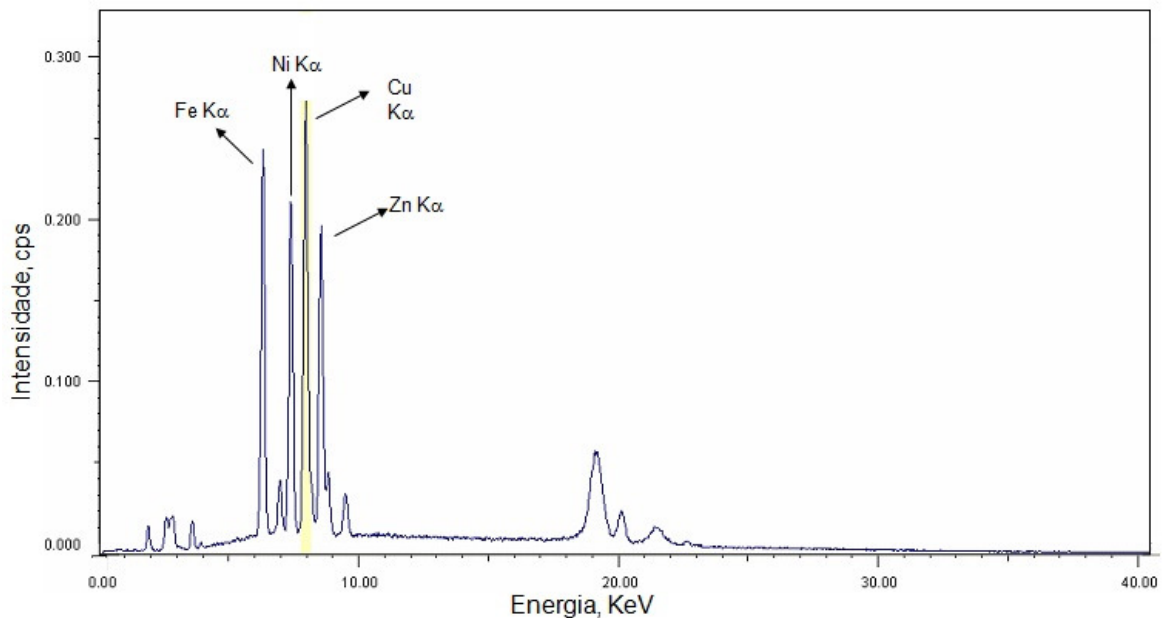
## 5.3. Apresentação do sistema

Uma ilustração do sistema proposto para pré-concentração de cobre, ferro, níquel e zinco, em álcool combustível e cachaça, consistiu dos componentes apresentados na Figura 07. A otimização do procedimento de pré-concentração iniciou-se com a passagem de 10 mL de solução padrão multielementar dos analitos

( $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) a uma de vazão de  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ , com a retenção das espécies metálicas, cobre, ferro, níquel e zinco, no papel cromatográfico de troca iônica (discos de 13 mm de diâmetro) colocados em um suporte (porta filtro de policarbonato). Um espectro de fluorescência de raio-X de uma amostra, indicando os picos utilizados para medir cada elemento é apresentado na Figura 08.



**Figura 07** - Diagrama esquemático do sistema para pré-concentração e determinação de ferro, níquel, cobre e zinco em amostras etanólicas por FRX após pré-concentração em papel cromatográfico. Concentração dos metais:  $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ , pH: 5,0-7,5; volume da amostra: 10 mL; vazão:  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ .



**Figura 08** - Espectro FRX de uma amostra de etanol combustível obtida após pré-concentração de cobre, ferro, níquel e zinco em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração dos metais:  $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$  pH: 5,0-7,5; volume da amostra: 10 mL; vazão:  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ .

## **5.4. Procedimento**

### **5.4.1. Procedimento de pré-concentração**

No procedimento, com auxílio de uma bomba peristáltica, uma alíquota da solução padrão ou amostra foi passada em papel cromatográfico de troca catiônica, que foram cortados em círculos com 13 mm de diâmetro e adaptados em suporte para filtração. Após a secagem dos papéis cromatográficos, foram realizadas leituras diretas no papel empregando espectrômetro de fluorescência de raios-X de energia dispersiva. Foram estudados alguns fatores, como quantidade de amostra, efeito do pH, vazão da amostra, que poderiam afetar a pré-concentração, até culminar em condições experimentais otimizadas.

### **5.4.2. Amostras de etanol combustível e cachaça**

As amostras de etanol combustível foram coletadas em diferentes postos de gasolina e as amostras de cachaça foram compradas em supermercados, da cidade de Salvador, BA. Não foi necessário nenhum procedimento de preparo das amostras, pois as mesmas se encontravam na faixa de pH de trabalho.

### **5.4.3. Procedimento de digestão da amostra**

No preparo das amostras para as determinações por ICP OES, 2,0 mL de ácido nítrico concentrado foram adicionados a 100 mL de cada amostra com posterior evaporação com aquecimento, até restar aproximadamente 1,0 mL de amostra. Realizou-se diluição para 10,0 mL com ajuste do meio para as determinações por ICP OES.

---

---

*Capítulo VI*

*Resultados e Discussão*

---

---

"Há duas maneiras de viver a vida:  
Uma, é como se nada fosse milagre.  
A outra, como se tudo fosse  
milagre."

Albert Einstein

## 6. Resultados e Discussão

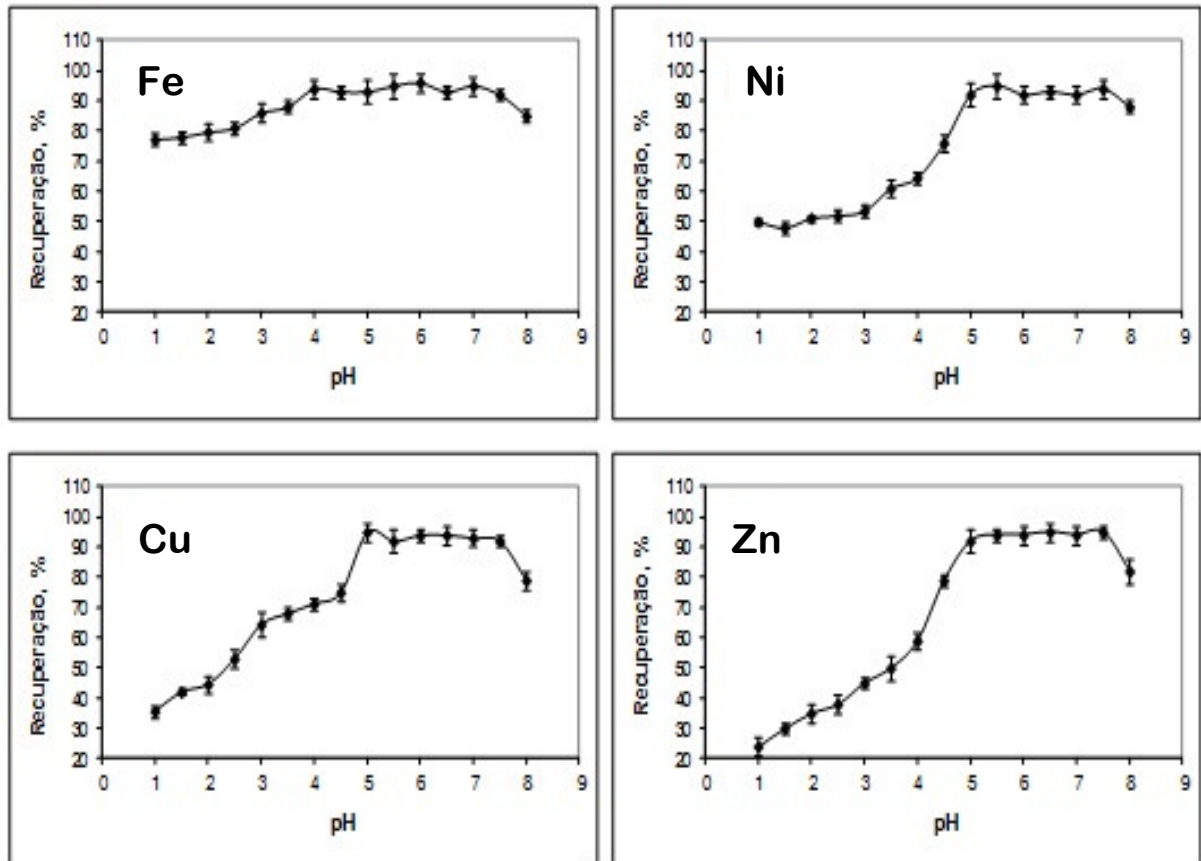
Para otimizar as condições de sorção para a retenção de ferro, cobre, níquel e zinco sobre o papel cromatográfico de troca iônica, variáveis experimentais que afetam a eficiência de extração, tais como acidez, vazão e volume de amostra, teor alcoólico, interferentes e capacidade de sorção do papel cromatográfico foram estudadas.

### 6.1. Efeito do pH

A influência do pH sobre a eficiência da extração dos íons Fe (III), Cu (II), Ni (II) e Zn (II) em soluções etanólicas foi estudada. Para o ajuste dos valores de pH, entre 2 e 10, foram utilizadas quantidades mínimas de soluções de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico,  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Soluções tampão não foram utilizadas para evitar a adição de ânions que poderiam afetar a retenção dos cátions no papel.

Durante o estudo do pH foram obtidos diferentes graus de retenção do metal na fase sólida em função da variação do pH do meio de contato, como pode ser observado na Figura 09. A eficiência de retenção foi baixa para todos os cátions testados em pH entre 2,0 e 4,0. A maior eficiência de extração foi alcançada entre pH 4,0 e 7,5 para o ferro e 5,0 e 7,5 para o cobre, níquel e zinco. Portanto, os valores de pH entre 5,0 e 7,5 foram selecionados como pH de trabalho.

Não foi necessário o ajuste do pH das amostras, pois as mesmas já estavam na faixa de pH adequado.



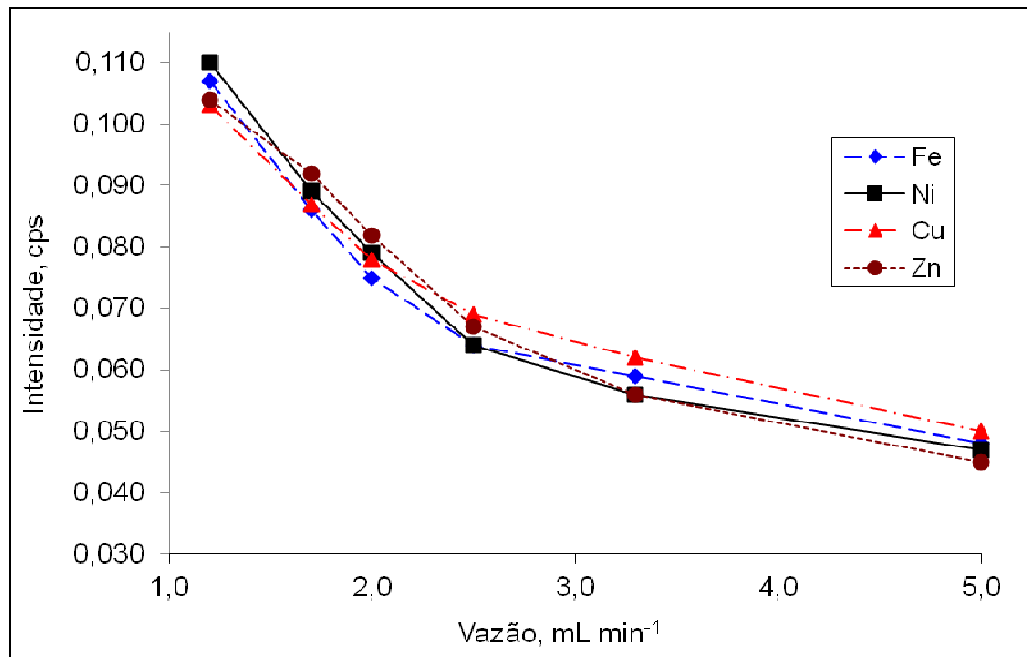
**Figura 09** - Efeito da acidez na determinação de ferro, níquel, cobre e zinco em amostras etanólicas por FRX após pré-concentração em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração dos metais:  $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ , pH: 5,0-7,5; volume da amostra: 10 mL; vazão:  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ .

## 6.2. Efeito da vazão de amostra

A influência da vazão de amostragem na retenção do Cu, Fe, Ni e Zn no papel cromatográfico de troca iônica foi investigada, variando-se a vazão da solução da amostra de  $1,2$  a  $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ . Este teste foi realizado mantendo-se o volume de 10 mL da amostra. Verificou-se que a retenção de todos os quatro analitos foi afetada significativamente pela vazão de amostragem. Os resultados experimentais estão apresentados na Figura 10. Observa-se que uma vazão de  $1,2 \text{ mL min}^{-1}$  proporciona maiores intensidades, ou seja, uma melhor retenção. Sensibilidades mais altas foram obtidas quando vazões mais baixas foram empregadas. Com os valores mais altos de vazão, provavelmente, a espécie a ser analisada, passa pelo filtro tão rapidamente que o tempo de contato com o papel não é suficiente para ocorrer uma retenção similar àquelas observadas quando utilizados menores valores de vazão.



Como a vazão pode afetar tanto a eficiência de retenção e a frequência das análises, um taxa de fluxo de  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$  foi escolhida como forma de compatibilizar sensibilidade e eficiência do sistema de pré-concentração.

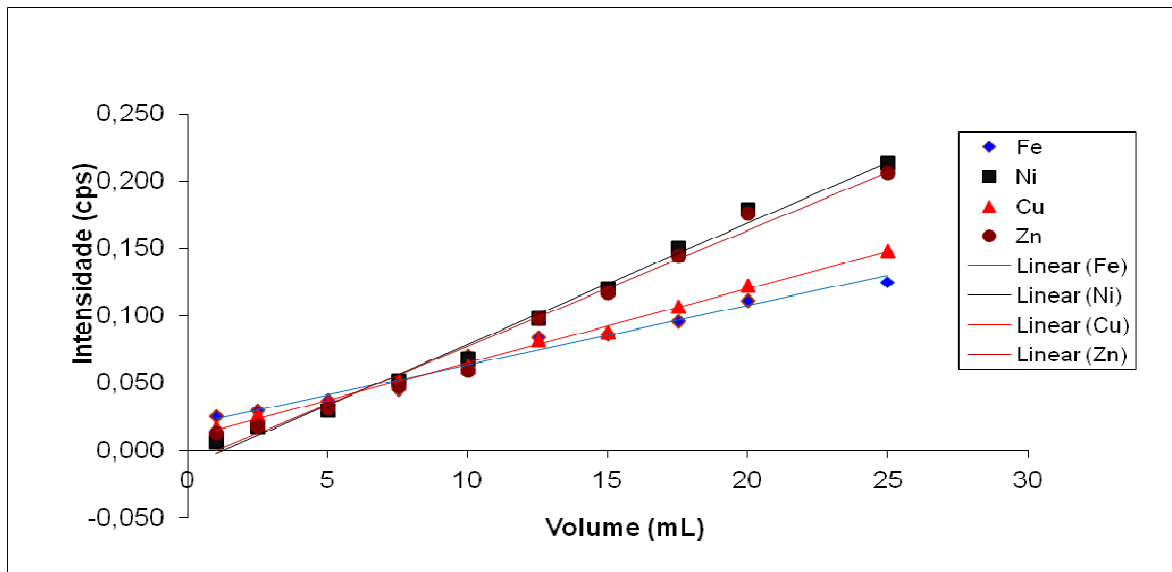


**Figura 10** - Efeito da vazão de amostra de álcool etílico na intensidade do sinal na determinação de ferro, níquel, cobre e zinco em amostras etanólicas por FRX, após pré-concentração em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração dos metais:  $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ , pH: 5,0-7,5; volume da amostra: 10 mL; vazão:  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ .

### 6.3. Efeito da quantidade de amostra

A melhoria da sensibilidade pode ser obtida com o aumento do volume da solução de amostra utilizada para análise que possibilita ajustar a sensibilidade do procedimento como uma função da concentração da espécie a ser analisada na amostra.

A influência da quantidade da amostra foi avaliada, através da variação do volume de uma solução padrão contendo  $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$  de cada espécie a ser analisada em estudo, entre 1,00 e 25,0 mL. Os resultados experimentais estão apresentados na Figura 11.



**Figura 11** - Efeito da quantidade de amostra de álcool etílico na intensidade do sinal na determinação de ferro, níquel, cobre e zinco em amostras etanólicas por FRX, após pré-concentração em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração dos metais:  $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ , pH: 5,0-7,5; volume da amostra: 10 mL; vazão:  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ .

Como resultado, relações lineares foram observadas entre os sinais de intensidade e o volume da amostra, como descrito pelas equações seguintes:

$$I = 4,4 \times 10^{-3} V + 0,018 \quad (r = 0,992), \text{ para o ferro} \quad (\text{Equação 05})$$

$$I = 5,5 \times 10^{-3} V + 0,011 \quad (r = 0,995), \text{ para o cobre} \quad (\text{Equação 06})$$

$$I = 8,7 \times 10^{-3} V + 0,007 \quad (r = 0,996), \text{ para o níquel} \quad (\text{Equação 07})$$

$$I = 8,3 \times 10^{-3} V + 0,003 \quad (r = 0,995), \text{ para o zinco} \quad (\text{Equação 08})$$

onde  $I$  é a intensidade do sinal (cps) e  $V$  é o volume da amostra (mL).

Um volume de 10,0 mL de amostra foi escolhido para as análises subsequentes, pois foi suficiente para se obter uma sensibilidade adequada na determinação da concentração dos analitos em estudo em amostras de etanol combustível e cachaça. Um aumento excessivo do volume da amostra poderia prejudicar a frequência analítica.

#### 6.4. Efeito do teor de álcool etílico

Foi feita uma avaliação da influência do teor de etanol presente nas amostras no sistema de pré-concentração proposto. Percebeu-se um aumento dos sinais analíticos na medida em que se aumentou o percentual de álcool etílico nas

amostras. Na Tabela 13 são apresentadas as equações das curvas analíticas obtidas para soluções com diferentes teores alcoólicos.

**Tabela 13** - Equações das curvas analíticas obtidas para soluções com diferentes teores alcoólicos.

% etanol	Parâmetros	Analito			
		Cu	Fe	Ni	Zn
20	Curva analítica	$I = 0,158C + 0,018$	$I = 0,118C + 0,021$	$I = 0,145C + 0,023$	$I = 0,176C + 0,025$
	Coefficiente de correlação	0,9987	0,9985	0,9985	0,9987
50	Curva analítica	$I = 0,178C + 0,021$	$I = 0,146C + 0,022$	$I = 0,174C + 0,027$	$I = 0,206C + 0,028$
	Coefficiente de correlação	0,9989	0,9989	0,9987	0,9987
80	Curva analítica	$I = 0,226C + 0,020$	$I = 0,188C + 0,018$	$I = 0,224C + 0,025$	$I = 0,325C + 0,028$
	Coefficiente de correlação	0,9982	0,9984	0,9985	0,9983
96	Curva analítica	$I = 0,258C + 0,023$	$I = 0,225C + 0,024$	$I = 0,256C + 0,024$	$I = 0,351C + 0,026$
	Coefficiente de correlação	0,9987	0,9987	0,9982	0,9988

$I$  = sinal de intensidade ( $\text{cps } \mu\text{A}^{-1}$ );  $C$  = concentração ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).

Concentração dos metais:  $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ , pH: 5,0-7,5; volume da amostra: 10 mL; vazão:  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ .

Os dados obtidos mostram que os teores etanólicos das soluções padrões da curva analítica devem ser compatibilizados com os teores alcoólicos das amostras a serem analisadas. Dessa forma, para as análises das amostras de etanol combustível, as soluções de referência tiveram os teores alcoólicos ajustados para 96% (v/v); enquanto que para as análises de amostras de cachaça, as soluções de referência tiveram os teores alcoólicos ajustados para 50% (v/v).

### 6.5. Efeito da influência de outras espécies

Outro parâmetro bastante citado na literatura, que influencia a sorção de íons metálicos por suportes sólidos, é a presença de outras espécies nas soluções desses íons. Ânions como cloreto, nitrato e sulfato, e espécies metálicas, como sódio, potássio, magnésio e cálcio, bem como outras espécies inorgânicas podem ser

encontradas em amostras de etanol combustível e de cachaça em diferentes níveis de concentração.

Visando avaliar a seletividade do sistema de pré-concentração proposto, verificou-se a influência de alguns íons na resposta do sistema em estudo. Dessa forma, valores entre 2,0 e 100,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  das espécies potencialmente interferentes foram adicionadas às soluções multielementares contendo 0,25  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de Cu, Fe, Ni e Zn e então monitoradas de acordo com o procedimento geral. O efeito de cada espécie foi considerado como interferência quando o sinal na presença da espécie resultou num desvio padrão maior que 5% no valor da intensidade medida.

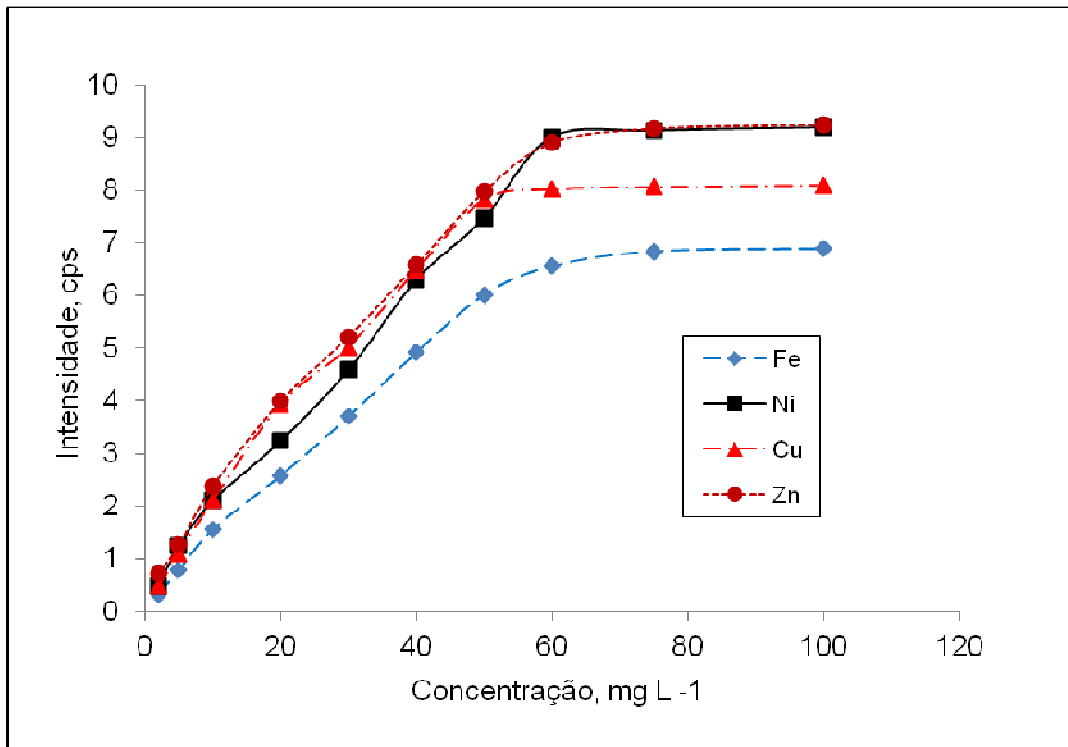
Sob as condições estudadas verificou-se que espécies como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{I}^-$  não interferiram nas determinações de ferro, cobre, níquel e zinco. O efeito salino também foi estudado e verificou-se que não houve interferência no valor do sinal medido até uma concentração de aproximadamente 80  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de uma solução de cloreto de sódio adicionada.

### 6.5. Capacidade de sorção do papel cromatográfico

A capacidade de sorção do papel cromatográfico para a retenção das espécies em estudo foi determinada, pois este parâmetro é importante porque relaciona a quantidade de sorvente requerida para a retenção de uma determinada quantidade das espécies metálicas em solução [201].

O seguinte procedimento geral foi empregado para medir a capacidade de sorção do sorvente: alíquotas de 10 mL de solução de cada espécie em estudo com concentrações de 2 a 100  $\mu\text{g mL}^{-1}$  foram submetidas à análise no sistema de pré-concentração e determinação das espécies metálicas. Os resultados são mostrados na Figura 12.

Observou-se para os quatro analitos estudados a capacidade individual de sorção de 13 mm do papel cromatográfico foi de aproximadamente 50  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Essa concentração está muito acima das concentrações observadas para os metais nas amostras e, pode-se afirmar, que utilizando as condições experimentais propostas não existe risco de saturação da fase sólida.



**Figura 12** - Capacidade de sorção do papel cromatográfico na determinação de ferro, níquel, cobre e zinco em amostras etanólicas por FRX. Concentração dos metais:  $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ , pH: 5,0-7,5; volume da amostra: 10 mL; vazão:  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ .

## 6.9. Aplicação e características do método proposto

### 6.9.1 Validação da metodologia

Em condições ideais, a determinação de constituintes traços, em diferentes matrizes, não deveria exigir nenhuma etapa de separação ou concentração; mas, mesmo com os desenvolvimentos que levaram a melhorias nas seletividades e nas sensibilidades dos processos analíticos, a determinação direta das espécies de interesse raramente é possível porque as concentrações a serem determinadas encontram-se abaixo dos limites de detecção dos métodos, ou porque a matriz apresenta interferentes que devem ser eliminados. Assim, procedimentos para separação e/ou pré-concentração são, com frequência, partes integrantes de um esquema analítico, combinados ou separadamente, resultando, uma amostra final “otimizada” para a etapa da medida analítica [202].

Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve ser submetido a uma avaliação denominada de validação [203]. Validar um método analítico requer demonstrar formalmente que o mesmo possui um determinado nível de figuras de mérito como: exatidão, precisão, sensibilidade, seletividade, faixa de linearidade, rapidez, robustez, que comprovem sua aplicabilidade no contexto do problema analítico considerado [204]. Por outro lado, deve-se levar também em conta o custo, o tempo e as técnicas disponíveis para aplicação deste método. A validação deve ser vista, levando-se em consideração necessidades específicas *versus* figuras de mérito sob um conjunto de circunstâncias particulares. Desta forma, um método julgado ser válido em uma situação pode não o ser em outra [205].

Para descrição do desempenho do método de pré-concentração de cobre, ferro, níquel e zinco desenvolvido, as seguintes figuras de mérito foram obtidas: precisão, exatidão, faixa linear, limites de detecção e quantificação e sensibilidade. Todos eles foram determinados com os valores otimizados para operação do sistema de pré-concentração.

Para todas as determinações efetuadas neste trabalho, como construção das curvas analíticas, estudo de interferentes e análise de amostras de etanol combustível e cachaça, os resultados foram obtidos em triplicatas e o desvio padrão foi então calculado.

#### 6.9.1.1. Precisão do método

A precisão (repetitividade e reprodutibilidade) é o parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas em uma amostra, sob condições pré-estabelecidas [206].

Matematicamente a precisão pode ser expressa pelo desvio padrão relativo (ou coeficiente de variação) o qual é calculado pela divisão do desvio padrão de várias medidas em uma dada concentração  $S_c$  pelo valor da média da concentração determinada,  $C$ , e, geralmente, é expressa como percentagem, como é mostrado na equação 02.

$$RSD\% = \left( \frac{S_c}{C} \right) 100 \quad (\text{Equação 02})$$

A precisão pode variar quando as replicatas são realizadas em diferentes laboratórios ou no mesmo laboratório, mas em diferentes períodos de tempo. A precisão pode ser expressa como repetitividade (precisão determinada através de dados coletados intra-análise) ou como reprodutibilidade (precisão determinada através de dados coletados inter-análise) [207]. A repetitividade indica a concordância dos resultados individuais obtidos pelo mesmo método sob as mesmas condições (operador, equipamentos, laboratório etc.) em um curto período de tempo. Analogamente, a reprodutibilidade indica a concordância de resultados individuais obtidos sob diferentes condições [208].

Terminado o processo de otimização do sistema de pré-concentração, é necessário descrever sua eficiência através de alguns parâmetros de validação. Considerando as equações das retas obtidas após a etapa de pré-concentração, calculou-se os limites de detecção ( $3\sigma$ ) e de quantificação ( $10\sigma$ ), para o procedimento adotado para aplicação para amostras de etanol combustível (Tabela 14) e para as amostras de cachaça (Tabela 15).

**Tabela 14** - Características analíticas do método para determinação de 0,25 µg mL de Cu (II), Fe (III), Ni (II) e Zn (II) por FRX em amostras de etanol combustível.

Parâmetros	Analito			
	Cu	Fe	Ni	Zn
Curva analítica	$I = 0,258C + 0,023$	$I = 0,225 C + 0,024$	$I = 0,256 C + 0,024$	$I = 0,351 C + 0,026$
Coeficiente de correlação	0,9987	0,9987	0,9982	0,9988
Limite de detecção, µg L <sup>-1</sup>	13	15	15	12
Limite de quantificação, µg L <sup>-1</sup>	43	50	50	40
RSD, % (n = 10)	2,5	2,8	3,0	2,7

I = sinal de intensidade (cps µA<sup>-1</sup>); C = concentração (µg mL<sup>-1</sup>)

**Tabela 15** - Características analíticas do método para determinação de Cu, Fe, Ni e Zn por FRX em amostras de cachaça.

Parâmetros	Analito			
	Cu	Fe	Ni	Zn
Curva analítica	$I = 0,178C + 0,021$	$I = 0,146C + 0,022$	$I = 0,174C + 0,027$	$I = 0,206C + 0,028$
Coeficiente de correlação	0,9989	0,9989	0,9987	0,9987
Limite de detecção, $\mu\text{g L}^{-1}$	17	20	20	23
Limite de quantificação, $\mu\text{g L}^{-1}$	47	54	59	45
RSD, % (n = 10)	3,1	2,9	2,8	2,7

### 6.9.1.2. Exatidão do método

Exatidão de um método analítico é o grau de concordância entre o valor médio obtido de uma série de resultados e o valor de referência aceito.

A exatidão pode ser demonstrada pela comparação dos resultados obtidos com material de referência certificado ou com outro método validado cujo erro sistemático é sabidamente não significativo, ou ainda por meio de estudos de recuperação de quantidades conhecidas da espécie a ser determinada adicionado na matriz da amostra.

A exatidão para o método proposto foi avaliada pela determinação das espécies em estudo por ICP OES.

### 6.9.1.3. Faixa linear

A faixa linear da curva analítica é definida como a região da curva onde há uma boa correlação linear ( $r \geq 0,999$ ) entre os sinais analíticos registrados e as concentrações correspondentes ao componente a ser analisado em soluções padrões [209].

A linearidade é frequentemente expressa através do coeficiente de correlação, R, e coeficiente de determinação,  $R^2$ . Contudo, valores de R próximos de 1 não implicam necessariamente que a curva analítica apresenta linearidade satisfatória. Rodrigues e colaboradores propuseram a utilização do desvio padrão relativo da



inclinação da reta como medida matemática da linearidade, calculada pela divisão de  $s_b$  por  $b$  [210].

#### 6.9.1.4. Limite de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) são parâmetros importantes, pois indicam a possibilidade de analisar com boa precisão um elemento com baixo nível de concentração. O LD e LQ são os fatores mais críticos em um método para análise de traços de forma que, se o método julgado não atender este requisito todos os outros fatores serão irrelevantes [106].

A definição qualitativa mais aceita de limite de detecção é a da concentração ou massa mínima da espécie a ser determinada que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, por um método. Existem várias maneiras de calcular o LD. No entanto, a IUPAC recomenda expressá-lo matematicamente como três vezes o desvio padrão do valor do sinal analítico correspondente ao branco ( $S_{br}$ ) obtido de 20 a 30 determinações, dividido pela inclinação da curva analítica ( $b$ ), relação sinal/ruído de 3:1, como mostrado na equação 03 [106].

O limite de quantificação (LQ) é definido como o nível acima do qual os resultados quantitativos podem ser obtidos com um grau específico de confiança. O LQ de um método analítico representa a menor concentração da espécie a ser analisada que pode ser determinada com precisão e exatidão, aceitáveis, sob determinadas condições experimentais. O limite de quantificação é calculado de forma semelhante ao LD, sendo utilizado dez vezes o desvio padrão do branco dividido pela inclinação da curva analítica, relação sinal/ ruído de 10:1, como mostrado na equação 04 [211].

$$LD = \frac{3s_{br}}{b} \quad (\text{Equação 03})$$

$$LQ = \frac{10s_{br}}{b} \quad (\text{Equação 04})$$

### 6.9.1.5. Sensibilidade

A sensibilidade é um parâmetro que mede a habilidade de um método discriminar entre pequenas diferenças na concentração do analito. A sensibilidade depende de dois fatores: da inclinação da curva analítica e da precisão das medidas. Existem duas formas de expressar a sensibilidade de um método analítico: a *sensibilidade de calibração* (recomendada pela IUPAC) que mede a relação entre o sinal instrumental e a concentração do analito e que depende das condições instrumentais utilizadas; e a *sensibilidade analítica*, que indica a menor variação de concentração que um método analítico é capaz de distinguir [106].

O primeiro é indicado pelo valor da inclinação da curva analítica,  $b$ , e o segundo é calculado através da expressão  $s_R/b$  onde  $s_R$  indica o desvio padrão das medidas do sinal analítico para uma dada concentração.

Pelos parâmetros de validação avaliados, verifica-se que o método proposto apresenta sensibilidade, seletividade e precisão adequadas para ser empregado na determinação de cobre, ferro, níquel e zinco em etanol combustível e em cachaça, nas concentrações requeridas.

Para testar a aplicabilidade do papel cromatográfico de troca iônica na determinação de cobre, ferro, níquel e zinco, ele foi utilizado em amostras de etanol combustível e cachaça.

A validade do procedimento foi verificada comparando-se os resultados obtidos pelo método proposto com os resultados obtidos por um método comparativo, empregando a técnica ICP OES, após digestão das amostras de etanol combustível e cachaça.

A aplicabilidade foi comprovada com as amostras apresentando ótima eficiência nas recuperações na faixa entre 92 e 99%, como pode ser observado na Tabela 16, para as amostras de etanol combustível e na Tabela 17, para as amostras de cachaça.

**Tabela 16** - Determinação de cobre, ferro, níquel e zinco ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em cinco amostras de etanol combustível através de testes de recuperação com a adição de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada metal pelo método proposto e pelo método comparativo.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Amostra com adição de cobre	279 ± 8	477 ± 8	255 ± 7	266 ± 13	309 ± 9
Amostra sem adição de cobre	181 ± 5	380 ± 8	163 ± 5	172 ± 16	211 ± 9
Recuperação de cobre %	98	97	92	94	98
Método comparativo	180 ± 2	400 ± 10	164 ± 3	171 ± 2	222 ± 6
Amostra com adição de ferro	132 ± 4	214 ± 9	216 ± 9	188 ± 6	187 ± 8
Amostra sem adição de ferro	(37 ± 1)	122 ± 10	120 ± 14	92 ± 4	90 ± 7
Recuperação de ferro %	95	92	96	96	97
Método comparativo	39 ± 1	140 ± 9	132 ± 12	120 ± 1	92 ± 2
Amostra com adição de níquel	129 ± 7	256 ± 7	188 ± 10	169 ± 5	167 ± 7
Amostra sem adição de níquel	(36 ± 6)	161 ± 3	92 ± 10	92 ± 10	71 ± 6
Recuperação de níquel %	93	93	96	96	96
Método comparativo	37 ± 5	160 ± 6	93 ± 9	81 ± 9	72 ± 6
Amostra com adição de zinco	218 ± 9	248 ± 8	156 ± 7	187 ± 9	249 ± 17
Amostra sem adição de zinco	123 ± 13	154 ± 15	58 ± 5	92 ± 8	150 ± 16
Recuperação de zinco %	95	94	98	95	99
Método comparativo	140 ± 3	157 ± 4	61 ± 3	91 ± 3	180 ± 5

\* Valores entre parênteses abaixo do limite de quantificação.

Concentração dos metais:  $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ , pH: 5,0-7,5; volume da amostra: 10 mL; vazão:  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ .

**Tabela 17** - Determinação de cobre, ferro, níquel e zinco ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em quatro amostras de cachaça através de testes de recuperação com a adição de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada metal pelo método proposto e pelo método comparativo.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Amostra com adição de cobre	430 $\pm$ 12	466 $\pm$ 15	537 $\pm$ 17	345 $\pm$ 13
Amostra sem adição de cobre	332 $\pm$ 8	368 $\pm$ 11	438 $\pm$ 14	246 $\pm$ 15
Recuperação de cobre %	99	98	99	99
Método comparativo	338 $\pm$ 10	375 $\pm$ 7	447 $\pm$ 12	242 $\pm$ 12
Amostra com adição de ferro	258 $\pm$ 5	223 $\pm$ 8	336 $\pm$ 5	270 $\pm$ 4
Amostra sem adição de ferro	160 $\pm$ 9	124 $\pm$ 6	238 $\pm$ 12	171 $\pm$ 8
Recuperação de ferro %	98	99	98	99
Método comparativo	163 $\pm$ 6	128 $\pm$ 4	245 $\pm$ 9	168 $\pm$ 5
Amostra com adição de níquel	157 $\pm$ 9	201 $\pm$ 12	187 $\pm$ 5	191 $\pm$ 8
Amostra sem adição de níquel	58 $\pm$ 3	103 $\pm$ 5	88 $\pm$ 7	92 $\pm$ 5
Recuperação de níquel %	99	98	99	99
Método comparativo	63 $\pm$ 5	110 $\pm$ 4	91 $\pm$ 3	95 $\pm$ 4
Amostra com adição de zinco	131 $\pm$ 6	152 $\pm$ 9	161 $\pm$ 4	152 $\pm$ 10
Amostra sem adição de zinco	(32 $\pm$ 8)	55 $\pm$ 5	62 $\pm$ 9	53 $\pm$ 6
Recuperação de zinco %	99	97	99	99
Método comparativo	(35 $\pm$ 2)	58 $\pm$ 5	67 $\pm$ 4	57 $\pm$ 6

\* Valores entre parênteses abaixo do limite de quantificação.

Concentração dos metais:  $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ , pH: 5,0-7,5; volume da amostra: 10 mL; vazão:  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ .

A legislação vigente, que estabelece as normas do etanol combustível no país (Resolução ANP nº 7, de 2011) relacionadas aos parâmetros de qualidade, considera poucos contaminantes químicos. Portanto, o desenvolvimento de novas metodologias é um avanço, especialmente para a determinação de substâncias potencialmente contaminantes que não constam da resolução atual, tendo em vista

que estas espécies são nocivas à saúde e ao meio ambiente quando emitidos como poluentes durante o processo de combustão [61].

Para o cobre, em EHC, não é estabelecido um limite de concentração, para o EAC a sua concentração deve ser inferior a  $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$ . Para o ferro, o valor estabelecido é de  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ , tanto para o EAC quanto para o EHC. Para o níquel e zinco não são estabelecidos limites de concentração.

Pelo método desenvolvido, os limites de detecção encontrados para Cu (II), Fe (III), Ni (II) e Zn (II) foram 13, 15, 15 e  $12 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. As recuperações variaram de 92 a 98 % para as amostras de EHC.

Para a cachaça, apenas o cobre é especificado pela legislação brasileira numa concentração de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Apesar dos limites para ferro, níquel e zinco não serem especificados pela legislação, há interesse no controle dessas espécies, devido às suas características essenciais ou tóxicas aos organismos vivos.

Os limites de detecção encontrados para Cu, Fe, Ni e Zn foram 17, 20, 20 e  $23 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. As recuperações variaram de 97 a 99 % nessas amostras, para as amostras de cachaça.

O método desenvolvido é uma alternativa para determinação dessas espécies em amostras etanólicas, apresentando alta seletividade e níveis de detectabilidade da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

O sistema estudado apresenta bom desempenho, quando comparado a outros procedimentos de pré-concentração para a determinação de cobre, ferro, níquel e zinco em etanol combustível e cachaça usando sorventes sólidos como demonstrado na Tabela 18.

**Tabela 18** - Comparação entre procedimentos de pré-concentração para determinação de cobre, ferro, níquel e zinco em etanol combustível e cachaça.

Suporte	Analito	LD	Amostra	Deteção
Eletrodo de carbono vítreo recoberto por um filme de mercúrio	Zn	$2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	Etanol combustível	VRAnVL
Eletrodo de pasta de carbono (CPE) modificada com dimetilglioxima (DMG)	Ni	$2,7 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	Etanol combustível	VPD
Eletrodos de pasta de carbono modificada com sílica organofuncionalizada com grupos 2-aminotiazol (CPE-SiAt)	Ni	$3,1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	Etanol combustível	VRAdPD
Eletrodos de ouro	Cu	Entre 1 e 3 $\text{mg L}^{-1}$	Cachaça	Redissolução potenciométrica
Eletrodo de pasta de carbono	Cu	0,11 $\text{mg L}^{-1}$	Cachaça	ASV
Membrana de sulfeto de cobre – eletrodo íon seletivo	Cu	$4,7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	Cachaça	Potenciometria
Papel cromatográfico	Cu, Fe, Ni e Zn	13, 15, 15 e 12 $\mu\text{g L}^{-1}$	Etanol combustível e cachaça	EDXRF

---

---

*Capítulo VII*  
*Considerações Finais e Perspectivas*

---

---

O sábio ouvirá e crescerá em  
conhecimento, e o entendido  
adquirirá sábios conselhos.

(Provérbios 1:5)

## 7. Considerações Finais e Perspectivas

Utilizando apropriadamente o papel cromatográfico de troca iônica e as melhores condições experimentais, foi possível obter a seletividade e sensibilidade adequadas para a determinação de cobre, ferro, níquel e zinco em etanol combustível e cachaça empregando a espectrometria de fluorescência de raios-X. O sistema proposto apresentou boa estabilidade e alta capacidade de reter os referidos íons, proporcionando um procedimento simples para a determinação de íons cobre, ferro, níquel e zinco em amostras de etanol combustível e cachaça por FRX, sem que a amostra seja submetida a qualquer pré-tratamento drástico ou demorado.

Os resultados obtidos pelo referido método, quando comparados aos obtidos por ICP OES não apresentaram diferenças significativas, demonstrando assim exatidão adequada. Além disso, o procedimento é útil para monitorar íons metálicos em amostras de etanol combustível e cachaça e pode ser considerado como um método alternativo para a determinação de metais nessas amostras, podendo ser utilizado em laboratórios de monitoração e controle de qualidade de combustíveis e bebidas.

Como perspectivas, têm-se a aplicação do sistema na determinação e pré-concentração de outros metais nessas amostras e em outras amostras como amostras de águas naturais, incluindo águas de rio, poços e mar. Estudos físico-químicos da capacidade de sorção do papel cromatográfico, isothermas, breakthrough, se possível. Estudo de maiores volumes, para verificação se há aumento da sensibilidade.



---

---

## *Referências*

---

---

O temor do SENHOR  
é o princípio do conhecimento.

(Provérbios 1:7)

## REFERÊNCIAS

1. 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.
2. 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.
3. KORN, M. G. A. et al. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and in automotive fuels — a review. **Talanta**, v. 73, n. 1, p. 1-11, 2007.
4. BILEN, K. et al. Energy production, consumption, and environmental pollution for sustainable development: A case study in Turkey. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 6, p. 1529-1561, 2008.
5. SAINT'PIERRE, T.; AUCELIO, R. Q.; CURTIUS, A. J. Trace elemental determination in alcohol automotive fuel by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 75, n. 1, p. 59-67, 2003.
6. BERGAMINI, M. F. et al. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. **Eclética Química**, v. 31, n. 2, p. 45-52, 2006.
7. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL e BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Legislação Etanol Anidro Combustível (EAC) e Etanol Hidratado Combustível (EHC)**. Resolução 07, de 09 fevereiro 2011. Disponível em: [http://www.anp.gov.br/petro/legis\\_qualidade.asp](http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp). Acesso em: 12 jul. 2012.
8. OLIVEIRA, M. F. et al. Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon-mercury-film electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 380, n. 1, p. 135-140, 2004.
9. GOLDEMBERG, J. The Brazilian biofuels industry. **Biotechnology for Biofuels**, v. 1, n. 1, p. 1-7, 2008.
10. HANSEN, A. C.; ZHANG, Q.; LYNE, P. W. L. Ethanol-diesel fuel blends – a review. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 3, p. 277-285, 2005.
11. WAACK, R. S.; NEVES, M. F. **Competitividade do sistema agroindustrial da cana-de-açúcar**. São Paulo: PENSA/FIA/FEA/USP, v. 5, 1998.
12. PEREIRA, R. C. C.; PASA, V. M. D. Effect of alcohol and copper content on the stability of automotive gasoline. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 2, p. 426-432, 2005.

13. TAYLOR, D. B.; SYNOVEC, R. E. Chromatographic determination of copper speciation in jet fuel. **Talanta**, v. 40, n. 4, p. 495-501, 1993.
14. TANAKA, D. K. et al. **Efeito de contaminantes sobre a corrosão de aço carbono pelo álcool carburante**. In: Anais 8º. SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO. Rio de Janeiro: ABRACO, p. 59-69, 1981.
15. BRÜNING, I. M. R. A.; MALM, L. B. **Identificação e quantificação das impurezas presentes no etanol**. Boletim Técnico da Petrobrás. Rio de Janeiro: PETROBRÁS, CENPES, v. 25, n. 4, p. 217-228, 1982.
16. VILAR, R. B. C. et al. Preliminary characterization of anhydrous ethanol used in Brazil as automotive fuel. **Journal of Chromatography A**, v. 985, n. 1-2, p. 367-373, 2003.
17. TEIXEIRA, L. S. G. et al. Determinação espectrofotométrica simultânea de cobre e ferro em álcool etílico combustível com reagentes derivados da ferroína. **Química Nova**, 29, n. 4, p. 741-745, 2006.
18. ASTM D4806 - Standard specification for denatured fuel ethanol for blending with gasolines for use as automotive spark-ignition engine fuel. 2009.
19. ASTM D5798 - Standard specification for fuel ethanol (Ed75-Ed85) for automotive spark-ignition engines. 2009.
20. EN 15376:2007+A1:2009 - Automotive fuels - Ethanol as a blending component for petrol - Requirements and test methods. 2009.
21. European Committee for Standardization (CEN), CEN/TS 15293:2011 Automotive fuels – Ethanol (E85) automotive fuel – Requirements and test methods, 2011.
22. European Committee for Standardization (CEN), Technical Report - PD CEN/TR 15993:2010. Automotive fuels – Ethanol (E85) automotive fuel – Background to the parameters required and their respective limits and determination, February 2010.
23. AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009.
24. SULAK, M.; SMOGROVICOVA, D. Bioethanol: Current trends in research and practice. **Chemicke Listy**, v. 102, n. 2, p. 108-115, 2008.
25. ABNT NBR 10894 - Álcool etílico - Determinação da concentração de cloreto e sulfato - Método da cromatografia de íons. 2007.
26. ABNT NBR 10895 - Álcool etílico - Determinação do teor de íon cloreto por técnica potenciométrica - Método de ensaio. 1990.

27. ASTM D7319 - Standard test method for determination of total and potential sulfate and inorganic chloride in fuel ethanol by direct injection suppressed ion chromatography. 2009.
28. EN 15492 - Ethanol as a blending component for petrol - Determination of inorganic chloride and sulfate content - Ion chromatographic method. 2008.
29. ABNT NBR 12120 - Álcool etílico - Determinação do teor de sulfato por volumetria - Método de ensaio. 1991.
30. ABNT NBR 10422 - Álcool etílico - Determinação da concentração de sódio P Método da fotometria de chama. 2007.
31. ABNT NBR 11331 - Álcool etílico - Determinação da concentração de ferro e cobre - Método da espectrofotometria de absorção atômica. 2007.
32. ABNT NBR 10893 - Álcool etílico - Determinação do teor de cobre por espectrofotometria de absorção atômica. 1990.
33. ASTM D1688 - Standard test methods for copper in water. 2007.
34. EN 15488 - Ethanol as a blending component for petrol - Determination of copper content - Graphite furnace atomic absorption spectrometric method. 2007.
35. CAVALCANTI, E. et al. The effect of water, sulfate and pH on the corrosion behavior of carbon-steel in ethanolic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 6, p. 935-937, 1987.
36. AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009.
37. MUNOZ, R. A. A.; ANGNES, L. Simultaneous determination of copper and lead in ethanol fuel by anodic stripping voltammetry. **Microchemical Journal**, v. 77, n. 2, p.135-140, 2004
38. PAULA, D. T. et al. Determination of chloride in fuel ethanol using a polyaniline-chemically modified electrode in flow injection analysis. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 44, n. 6, p. 435-440, 2008.
39. OLIVEIRA, M. F. et al. Analytical methods employed at quality control of fuel ethanol. **Energy & Fuels**, v. 23, n.10, p. 4852-4859, 2009.
40. MUNOZ, R. A. A.; et al. Determination of inorganic ions in ethanol fuel by capillary electrophoresis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 4, p. 523-526, 2004.
41. PEREIRA, E. A. et al. Avaliação de contaminantes inorgânicos e orgânicos em álcool combustível utilizando eletroforese capilar. **Química Nova**, v. 29, n.1, p. 66-71, 2006.

42. PEREIRA, E. A. et al. Indirect determination of chloride and sulfate ions in alcohol fuel by capillary electrophoresis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 380, n.1, p. 178-182, 2004.
43. TEIXEIRA, L. S. G. et al. Indirect determination of chloride and sulfate ions in ethanol fuel by X-ray fluorescence after a precipitation procedure. **Analytica Chimica Acta**, v. 640, n. 1-2, p. 29-32, 2009.
44. FERREIRA, H. B. P.; LIMA, T. A. F.; BARBEIRA, P. J. S. Voltammetric determination of chloride ion in automotive fuel ethanol. **Electroanalysis**, v. 20, n. 4, p. 390-395, 2008.
45. OLIVEIRA, F. S.; KORN, M. Spectrophotometric determination of sulphate in automotive fuel ethanol by sequential injection analysis using dimethylsulphonazo(III) reaction. **Talanta**, v. 68, n. 3, p. 992-999, 2006.
46. SILVA, E. L.; BUDZIAK, D.; CARASEK, E. Determination of trace metals in fuel alcohol by FAAS using  $Nb_2O_5-SiO_2$  as sorbent material in a flow injection on-line preconcentration system. **Analytical Letters**, v. 37, n. 9, p. 1909-1924, 2004.
47. GIACOMELLI, M. B. O. et al. Use of iridium plus rhodium as permanent modifier to determine As, Cd and Pb in acids and ethanol by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 77, n. 2, p.155-156, 2004.
48. SAINT'PIERRE, T. D. et al. Determination of Cd and Pb in fuel ethanol by filter furnace electrothermal atomic absorption spectrometry. **Química Nova**, v. 3, n. 7, p.1623-1630, 2008.
49. SAINT'PIERRE, T. D. et al. The direct analysis of fuel ethanol by ICP-PMS using a flow injection system coupled to an ultrasonic nebulizer for sample introduction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, p.1340-1344, 2006.
50. SAINT'PIERRE, T. D.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by ETV-ICP-MS using isotope dilution calibration. **Talanta**, v. 68, n. 3, p. 957-962, 2006.
51. AMORIM FILHO, V. R. et al. Simultaneous determination of Ba, Cr, Mo (Group 1), and Cu, Fe, Ni, and Pb (Group 2) in commercial fuel ethanol by graphite furnace AAS. **Atomic Spectroscopy**, v. 29, n. 6, p. 230-235, 2008.
52. OLIVEIRA, M. F. et al. Quantitative assay of copper, iron, nickel, and zinc in fuel ethanol samples by flame atomic absorption spectrometry. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 44, n. 6, p. 430-434, 2008.
53. ROLDAN, P. S. et al. Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, n. 4, p. 574-577, 2003.

- 
54. TEIXEIRA, L. S. G. et al. Determination of copper, iron, nickel, and zinc in ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry using on-line preconcentration system. **Separation Science and Technology**, v. 40, n. 12, p. 2555-2565, 2005.
  55. OLIVEIRA, A. P. et al. Simultaneous determination of Al, As, Cu, Fe, Mn, and Ni in fuel ethanol by GFAAS. **Atomic Spectroscopy**, v. 31, n. 1, p. 39-43, 2002.
  56. OLIVEIRA, A. P. et al. Direct determination of Al, As, Cu, Fe, Mn, and Ni in fuel ethanol by simultaneous GFAAS using integrated platforms pretreated with W-Rh permanent modifier together with Pd plus Mg modifier. **Atomic Spectroscopy**, v. 23, n. 6, p. 190-195, 2002.
  57. TAKEUCHI, R. M. et al. Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. **Talanta**, v. 71, n.2, p. 771-777, 2007.
  58. TAKEUCHI, R. M. et al. Copper determination in ethanol fuel samples by anodic stripping voltammetry at a gold microelectrode. **Microchimica Acta**, v. 164, n. 1-2, p. 101-106, 2009.
  59. SILVA, J. E. et al. A flow-batch internal standard procedure for iron determination in hydrated ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 70, n. 3, p. 522-526, 2006.
  60. TAKEUCHI, R. M.; et al. A solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica for differential pulse adsorptive stripping analysis of nickel in ethanol fuel. **Analytica Chimica Acta**. 2007.
  61. OLIVEIRA, M. F. et al. Determinação de zinco em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica. **Eclética Química**, v. 27, n.1, p. 153-160, 2002.
  62. EVANGELISTA, S. M. **Digestão assistida por irradiação UV como um método de preparação alternativo para a determinação de metais em biodiesel e bio-óleo por espectrometria de absorção atômica com chama**. Dissertação -(Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
  63. AGÊNCIA DE PROMOÇÃO DE EXPORTADORES E INVESTIMENTOS. **Cachaça: bom negócio no Brasil e exterior**. Brasília, 2008. Disponível em: <<http://www.apexbrasil.com.br/>>. Acesso em: 27 mar. 2012.
  64. OSHITA, D. et al. Determinação direta e simultânea de Al, As, Fe, Mn e Ni em cachaça por espectrometria de absorção atômica em forno grafite. **Eclética Química**, v. 28, n.1, p. 91-96, 2003.
  65. SOUZA, P. P. et al. Brazilian cachaça: "Single shot" typification of fresh alembic and industrial samples via electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting. **Food Chemistry**, v. 115, n. 3, p. 1064-1068, 2009.

- 
66. MIRANDA, M. B et al. Qualidade química de cachaças e de aguardentes brasileiras. **Ciências Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 897-901, 2007.
  67. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BEBIDAS. Disponível em: <http://www.abrabe.org.br/>. Acesso em: 22 fev. 2012.
  68. BRASIL. Leis, decretos, etc. Decreto nº 2.314 de 04 de setembro de 1997. Diário Oficial da União, Brasília, 05 de setembro de 1997.
  69. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005, *Diário Oficial da União* 30/6/2005.
  70. FARIA, J. B. et al. Evaluation of brazilian woods as an alternative to oak for cachaças aging. **European Food Research Technology**, n. 218, p. 83-87, 2003.
  71. PINTO, F. G. et al. Determinação de cobre e zinco em cachaça por espectrometria de absorção atômica com chama usando calibração por ajuste de matriz. **Revista Analytica**, n. 17, p. 48-50, jun/jul. 2005.
  72. BRASIL. Instrução Normativa nº13, de 29 de junho de 2005. Disponível em: < [www.agricultura.gov.br](http://www.agricultura.gov.br).> Acesso em: 25 jan. 2012.
  73. NASCIMENTO, R. F. et al. Metal profiles of Brazilian cachaças and other international spirits. **Journal Food Composition Analysis**, v. 12, n. 1, p. 17-25, 1999.
  74. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 15. ed. Arlington, Virginia. 1990.
  75. RICHTER, E. M. et al. Compact disks, a new source for gold electrodes: application to the quantification of copper by PSA. **Electroanalysis**, v. 13, n. 8-9, p.760-764, 2001.
  76. AGNIHOTRI N.K.; SINGH V.K.; SINGH H.B. Derivative spectrophotometric determination of copper (II) in non-ionic micellar medium. **Talanta**, v. 45, n. 2, p. 331-341, 1997.
  77. KÜCHLER, I. L.; SILVA, F. A. M. Método potenciométrico para determinação de cobre em cachaça. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 339-341, 1999.
  78. IJERI, V.S.; SRIVASTAVA A.K. Voltammetric determination of copper at chemically modified electrodes based on crown ethers. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 367, n. 4, p. 373-377, 2000.
  79. ROCHA, S. A. N. et al. Spectrofotometric determination of copper in sugar cane spirit using biquinoline in the presence of ethanol and Triton X-100. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, n. 4, p. 1414-1418, 2008.

- 
80. MIRANDA, K. et al. Copper determination in sugar cane spirits by fast sequential flame atomic absorption spectrometry using internal standardization. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 99-101, 2010.
  81. CESARINO, I. et al. Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalised SBA-15 silica in the determination of copper. **Eclética Química**, v. 32, n. 2, p. 29-34, 2007.
  82. COSTA, D.A.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Direct Quantification of Cu<sup>2+</sup> in Cachaça Using a Solid Paraffin-Based Carbon Paste Electrode Chemically Modified with 2-Aminothiazole-Silica-Gel. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, n. 12, p. 6410-6423, 2011.
  83. JANEGITZ, B. C. et al. Removal of copper(II) from sugar-cane spirits employing chitosan. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 458-460, 2010.
  84. CALDAS, L. F. S. et al. Multivariate optimization of a spectrophotometric method for copper determination in Brazilian sugar-cane spirits using the Doehlert design. **Microchemical Journal**, v. 99, n. 1, p. 118-124, 2011.
  85. SOUZA L. M.; FERREIRA, K. S.; PASSONI, L. C. Teores de minerais em cachaças produzidas na Região Norte do Estado do Rio de Janeiro. **Alimentos e Nutrição**, v. 21, n. 4, p. 625-631, 2010.
  86. DESSUY, M. B. et al. Determination of cadmium and lead in beverages after leaching from pewter cups using graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 85, n. 1, p. 681-686, 2011.
  87. ALVES, V. N.; BORGES, S. S. O.; COELHO, N. M. M. Direct Zinc Determination in Brazilian Sugar Cane Spirit by Solid-Phase Extraction Using Moringa oleifera Husks in a Flow System with Detection by FAAS. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2011, p. 1-8, 2011.
  88. BARBEIRA, P. J. S.; MAZO, L. H.; STRADIOTTO, N. R. Determination of Trace Amounts of Zinc, Lead and Copper in Sugar Cane Spirits by Anodic Stripping Voltammetry. **Analyst**, v. 120, n. 6, p. 1647-1650, 1995.
  89. MENA, C. M. et al. Determination of Lead Contamination in Spanish Wines and Other Alcoholic Beverages by Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 5, p. 1812-1815, 1997.
  90. PEÑA, Y. P. Continuous flow system for lead determination by faas in spirituous beverages with solid phase extraction and on-line copper removal. **Talanta**, v. 64, n. 5, p. 1351-1358, 2004.
  91. NAVARRO-ALARCON, M. et al. Copper, zinc, calcium and magnesium content of alcoholic beverages and by-products from Spain: nutritional supply. **Food Additives & Contaminants**, v.24, n. 7, p. 685-694, 2007.



- 
92. CAPOTE, T. et al. Determination of copper, iron and zinc in spirituous beverages by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 54, n. 10, p. 1463-1468, 1999.
  93. DUGO, G. et al. Determination of Ni (II) in beverages without any sample pretreatment by adsorptive stripping chronopotentiometry (AdSCP). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 7, p. 1829-1834, 2004.
  94. 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.
  95. 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.
  96. CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS (CBPF). **Raio X**. Disponível em: <http://www.cbpf.br/FISCUL/barkla.html>. Acesso em: 20 maio 2012.
  97. BORTOLETO, G. G. **Desenvolvimento de Métodos Analíticos Usando Espectrometria de Raios-X e Quimiometria**. Tese (Doutorado em Química) - Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.
  98. 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.
  99. 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.
  100. 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-hispânicas 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.
  101. CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. p. 606.
  102. CALLIGARO, T. **New developments in photodetection: photodetector at Le Louvre. X-ray, g-ray and visible spectrometries applied to art and archeology issues**. Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Paris, 21 jun. 2002. Disponível em: <<http://beaune.in2p3.fr/sessions/calligaro.pdf>>. Acesso em: 20 abril 2012.

- 
103. PAPPALARDO, L. et al. Complementary use of PIXE-alpha and XRF portable systems for the non-destructive and in situ characterization of gemstones in museums. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 239, n. 1-2, p. 114-121, 2005.
  104. 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.
  105. 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.
  106. SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009, p. 31-36; p. 317-342.
  107. BLEICHER, L.; SASAKI, J.M. **Introdução à difração de raios-X em cristais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, UFC, 2000.
  108. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Industrial and environmental applications of nuclear analytical techniques**. Vienna: IAEA, 1999.
  109. JENKINS, R.; GOULD, R.W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-Ray Spectrometry**. New York, Marcel Dekker, 1981.
  110. SILVA, C. E. **Validação de métodos para as técnicas de wdxrf e oes-spark na análise de aços. Cálculo de incerteza de medição para amostras de processo, aço classe api**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.
  111. SALVADOR, V. L. R., Apostila: **Introdução à Técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X**. Disponível em: <http://www.labmac.eng.ufsc.br/materialdidatico>. Acesso em: 22 abril 2012.
  112. 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.
  113. 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.
  114. 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

- 
115. 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.
116. 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 2012.
117. 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.
118. 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.
119. THERMOS CIENTIFICO. **EDXRF**. Disponível em: <http://www.thermo.com/com/cda/technology/detail/0,2165,12705,00.html>. Acesso em: 18 jun. 2012.
120. 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.
121. 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.
122. 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 2012.
123. YONEDA, Y.; HORIUCHI, T. Optical flats for use in X-ray spectrochemical microanalysis. **Review of Scientific Instruments**, 42, n. 7, p. 1069-1070, 1971.
124. AIGINGER, 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.
125. 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.
126. 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.

- 
127. 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.
  128. CENTRO DE ENSINO E PESQUISA APLICADA. **Raio X**. Disponível em: <http://efisica.if.usp.br/moderna/raios-x/raios-x/>. Acesso em: 28 jun. 2012.
  129. RIOS, F. J. et al. Estudos por  $\mu$ XRF-Sincrotron de fluidos mineralizadores detectados em minérios uraníferos, ferríferos e depósitos epidermais. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 4, p. 373- 377, 2006.
  130. 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.
  131. 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.
  132. SILVA, R. M. C. **Utilização da técnica de fluorescência de raios X com microsonda ( $\mu$ -XRF) aplicada a amostras de interesse arqueológico**. Tese (Doutorado em Química) - CENA, Piracicaba, São Paulo, 2002.
  133. RINDBY, A. Progress in X-ray microbeam spectroscopy. **X-Ray Spectrometry**, v. 22, p. 187-191, 1993.
  134. 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.
  135. GRIEKEN, R.V.; XHOFFER, C. Microanalysis of individual environmental particles. **Journal of Analytical Atomic Spectroscopy**, v.7, n. 2, p. 81-88, 1992.
  136. 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.
  137. JANSSENS, K. et al. Microscopic X-ray fluorescence analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectroscopy**, v.9, n. 3, p. 151-157, 1994.
  138. WOLSKA J. A.; VREBOS B. A.R. **XRF: A Powerful Oil Analysis Tool**. Disponível em: <http://www.machinerylubrication.com/Read/602/xrf-oil-analysis>. Acesso em: 20 jun 2012.
  139. PANALYTICAL. **EDXRF**. Disponível em: <http://www.panalytical.com/index.cfm?pid=133& itemid=158& contentitemid=11>. Acesso em: 19 jun 2012.

- 
140. 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.
  141. ALFASSI, Z. B.; WAI, C. M. **Preconcentration techniques for trace elements**. CRC Press, London, 1992.
  142. MCKENZIE, H. A.; SMYTHE, L. E. Quantitative trace analysis of biological materials. **Elsevier**, New York, 1988.
  143. 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.
  144. 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.
  145. DALWAY, J. S. Why trace metals are important. **Fuel process technology**, v. 65-66, p. 263-268, 2000.
  146. 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.
  147. 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.
  148. 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.
  149. 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.
  150. QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em Fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, 2001.
  151. SEN, N.; ROY, N. K.; DAS, A. K. Determination of molybdenum and tungsten at trace levels in rocks and minerals by solvent extraction and X-ray fluorescence spectrometry. **Talanta**, v. 36, n. 6, p. 697-699, 1989.
  152. 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.

- 
153. TAKAHASHI, A. et al. X-ray fluorescence analysis of trace metal ions following a preconcentration of metal-diethyldithiocarbamate complexes by homogeneous liquid-liquid extraction. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**. v. 368, n. 6, p. 607-610, 2000.
154. 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.
155. 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.
156. HOLYNSKA, B.; OSTACHOWICZ, B.; WEGRZYNEK, D. Simple method of determination of copper, mercury and lead in potable water With preliminary pre-concentration by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 51, n. 7, p. 769-773, 1996.
157. DEVON, J. R. et al. Atomic spectrometry update-environmental analysis. **J. Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 11, n. 2, p. 341R-354R, 1996.
158. AZEREDO, L. C. et al. Determinação de Cd, Ni e Zn por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado, Após Separação e Pré-Concentração em Coluna Contendo p-dimetilaminobenzilideno rodanina Adsorvida Sobre Sílica Gel. **Química Nova**, v. 22 n. 4, p. 512-515. 1999.
159. PERALTA-ZAMORA, P., CORNEJO-PONCE, L., BUENO, M. I. M. S. Zirconium and hafnium determination by energy dispersive X-ray fluorescence with solid phase preconcentration. **Talanta**, v. 44, n. 5, p. 811-816, 1997.
160. BUENO, M. I. M. S.; AMARAL, L. C. X-ray fluorescence determination of adsorbed copper on activated charcoal after glycerin complexation. **Química Nova**, v. 21, n.4, p. 434-436, 1998.
161. CARVALHO, M. S. et al. Uranium determination at ppb levels by X-ray fluorescence after its preconcentration on polyurethane foam. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 53, n. 14, p. 1945-1949, 1998.
162. PINTO, J. F. **Aplicação da fluorescência de raios-X com energia dispersiva para monitoramento ambiental pela análise elementar de folhas de Nerium oleander e Rhododendrom ferrigineum**. Dissertação (Mestrado em Química) - Unicamp, Campinas, SP, 1999.
163. 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.
164. 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.

- 
165. 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.
166. 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.
167. 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.
168. 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.
169. 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.
170. 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.
171. 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.
172. 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.
173. SOYLAK, M.; TUZEN, M.; NARIN, I. Solid phase extraction of iron and lead in environmental matrices on amberlite xad-1180/pv. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p.203-207, 2006.
174. LEMOS, V. A.; DAVID, G. T.; SANTOS, L. N. Synthesis and application of XAD-2/Me-BTAP resin for on-line solid phase extraction and determination of trace metals in biological samples by FAAS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 4, p. 697-704, 2006.
175. BERGMANN, J. G. et al. Determination of Sub-PPM Nickel and Vanadium in Petroleum by Ion Exchange Concentration and X-Ray Fluorescence. **Analytical Chemistry**, v. 39, n.11, p. 1258-1261, 1967.

- 
176. ROELANDTS, I. Determination of Thorium in Geological Materials by X-ray Fluorescence Spectrometry after Anion Exchange Extraction. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 9, p. 1637-1639, 1983.
  177. CARVALHO, M. S. et al. Direct determination of gallium on polyurethane foam by X-ray fluorescence. **Talanta**, v. 42, n 1, p. 45-47, 1995.
  178. HETTIPATHIRANA, T. D. Speciation of sub-parts per billion levels of Cr(III) in waters by solid-phase adsorption followed by thin-layer x-ray fluorescence spectrometry. **X-ray Spectrometry**, v. 30, n. 5, p.330-337, 2001.
  179. GORDEEVA, V. P. et al. X-ray Fluorescence Determination of Heavy Metals in Solutions after the Preconcentration of Their Pyrrolidinedithiocarbamate Complexes on Cellulose Filtres. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 57, n. 8, p. 701-707, 2002.
  180. JIANG, Z-T.; YU, J. C.; LIU, H-Y. Simultaneous Determination of Cobalt, Copper and Zinc by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry after Preconcentration on PAR-loaded Ion-Exchange Resin. **Analytical Sciences**, v. 21, n. 7, p. 851-854, 2005.
  181. FONTÀS, C.; QUERALT, I.; HIDALGO, M. Novel and selective procedure for Cr(VI) determination by X-ray fluorescence analysis after membrane concentration. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 61, n. 4, p. 407-413, 2006.
  182. BARROS H. et al. Determination of arsenic in water samples by Total Reflection X-Ray Fluorescence using pre-concentration with alumina. **Spectrochimica Acta Part B**, v.65, n. 6, p. 489-492, 2010.
  183. ARANDA, P. R. et al. Determination of trace chromium (VI) in drinking water using X-ray fluorescence spectrometry after solid-phase extraction. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 398, n. 2, p. 1043-1048, 2010.
  184. LEYVA D. et al. Separation and determination of selenium in water samples by the combination of APDC coprecipitation: X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 291, n. 3, p.699-705, 2012.
  185. VAN GRIEKEN, R. Preconcentration Methods for the Analysis of water by X-Ray Spectrometric Techniques. **Analytica Chimica Acta**, v. 143, p. 3-34,1982.
  186. CHRISTIAN, G. D. **Analytical Chemistry**. 5. ed. New York: John Wiley, 1994.
  187. DÓREA, H. S. **Dosagem de Metais-Traços em Salmouras por Pré-concentração por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma (ICP-AES)**; Dissertação (Mestrado em Química) - UFBA, Salvador, 1991.
  188. HULANICKI, A. Complexation Reactions of Dithiocarbamates, **Talanta**, v. 14, n. 12, p. 1371-1392, 1967.



- 
189. THORN, G. D.; LUDWIG, R. A. The Dithiocarbamates and Related compounds. Amsterdam, **Elsevier**, p. 298, 1962.
  190. OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**. v.1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1974.
  191. FRANCO JÚNIOR, J. O. **Pré-concentração de metais em matrizes salinas empregando ditiocarbamatos**. Tese (Doutorado em Química) – UFBA, Salvador, 2003.
  192. HUBERT, A. E.; CHAO, T. T. Multielement analysis of natural waters for hydrogeochemical prospecting by X-ray fluorescence following pre-concentration and filter deposition. **Economic Geology**. v. 74, n. 7, p. 1669-1672, 1979.
  193. STEWART JR, J.H.; BROOKSBANK, R.D. The determination of ultratrace concentrations of uranium and thorium in natural waters by X-ray fluorescence. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 193, n. 1-2, p. 315-318, 1982.
  194. 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.
  195. 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.
  196. ZAWISZA, B. Determination of Beryllium by Using X-ray Fluorescence Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 5, p. 1696-1701, 2008.
  197. 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.
  198. 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.
  199. 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.
  200. OWERBACH, D.; HOEFLER, R. F.; KLEM, H. J. X-Ray Fluorescence Method for Determining Iodide in Photographic Processing Solutions. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 579-581, 1959.
  201. HARTER, R.D. Competitive sorption of cobalt, copper, and nickel. **Soil Science Society of America Journal**, v.56, n. 2, p. 444-449, 1992.

- 
202. MAQUIEIRA, A.; ELMANADI, H. A. M.; PUCHADES, A. Use of *Saccharomyces Cerevisiae* in Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry for Trace Metal Preconcentration. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 9, p. 1462-1467, 1994.
203. RIBANI, M. et al. Validation for chromatographic and electrophoretic methods. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
204. VALCÁRCEL, M. *Princípios de química analítica*. Barcelona: Springer-Verlag Ibérica S.A. 1999.
205. PRICHARD, E.; MACKAY, G.M. *Trace Analysis: A structured approach to obtaining reliable results*. The Royal Society of Chemistry. 1996.
206. HORWITZ, W. Quality Assurance in the Analysis of Foods for Trace constituents. **Journal Association of Analytical Chemistry**, v.63, n. 6, p. 1344- 1354, 1980.
207. MILLER, J. C.; MILLER, J. N. **Statistics for analytical chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
208. KELNER, R. et al. **Analytical chemistry**. New York: Wiley-VCH. 1998.
209. PIMENTEL, M. F.; NETO, B. B. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 268-277, 1996.
210. RODRIGUEZ, L. C.; CAMPAÑA, A. M. G; LINARES, C. J.; CEBA, M. R. Estimation of performance characteristics of an analytical method using the data set of the calibration experiment. **Analytical Letters**, v. 26, n. 6, p.1243-1258, 1993.
211. KEITH, L. H. et al. Principles of Environmental Analysis. **Analytical chemistry**. v. 55, n. 14, p. 2210-2218, 1983.