

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

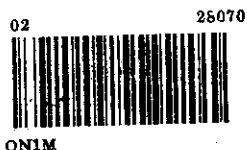
**MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO
SIMULTÂNEA DE Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg E Pb POR
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

HELENA ONAGA

Orientadora: Profa. Dra. MARIA IZABEL MARETTI SILVEIRA BUENO

Campinas-1996



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

Onaga, Helena

OnIm Métodos de pré-concentração para determinação simultânea de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg E Pb por fluorescência de raios-X. / Helena Onaga. -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientadora: Maria Izabel Maretti Silveira Bueno.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Pré-concentração. 2. Determinação simultânea. 3. Fluorescência de raios-X. I. Bueno, Maria Izabel Maretti Silveira. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	ON 1 M
V.	E
F.	128070
PREL.	667/96
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	23/03/96
N.º CPD	EM.00090.466-8

*A meus pais, meus irmãos
e meus amigos de sempre
pela dedicação, carinho e amizade*

AGRADECIMENTOS

À Profa Dra Maria Izabel Maretti Silveira Bueno pela sua orientação, dedicação e amizade no decorrer deste trabalho;

À diretoria do Instituto de Química da Unicamp pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos concedida;

Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química da Unicamp que direta ou indiretamente ajudaram no decorrer deste trabalho;

Aos amigos do laboratório pela amizade e apoio sempre.

ÍNDICE**ÍNDICE DE FIGURAS****ÍNDICE DE TABELAS****ABREVIATURAS****RESUMO**

i

ABSTRACT

ii

I- OBJETIVOS

01

II- INTRODUÇÃO

02

II.1- CARACTERÍSTICAS DOS METAIS

02

II.1.1- Chumbo

03

II.1.2- Cobalto

03

II.1.3- Cobre

04

II.1.4- Cromo

05

II.1.5- Ferro

05

II.1.6- Manganês

06

II.1.7- Mercúrio

06

II.1.8- Níquel

07

II.1.9- Zinco

07

II.2- FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

10

II.2.1- Propriedades dos Raios-X

10

II.2.1.1- Radiação Eletromagnética

10

II.2.1.2- Emissão de Raios-X

11

II.2.1.3- Absorção de Raios-X

12

II.2.1.4- Relação entre os elementos e a radiação

13

II.2.2- Tubo de Raios-X

15

II.2.3- Detecção

17

II.2.3.1- Detectores

17

II.2.3.2- Sistema de detecção	18
II.3- PRÉ-CONCENTRAÇÃO	19
II.3.1- Troca Iônica	21
II.3.2- Precipitação	24
II.4- MÉTODOS MATEMÁTICOS DE DETERMINAÇÃO	
QUANTITATIVA	25
II.4.1- Parâmetros Fundamentais	25
II.4.2- Correção de Intensidade	26
II.4.2.1- Método do coeficiente alfa	27
II.4.2.2- Método da razão entre as intensidades	
K_{α} e K_{β} dos elementos	27
II.5- OUTRAS TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO ELEMENTAR	28
II.5.1- Diferentes técnicas de excitação para EDXRF	28
II.5.1.1-Fluorescência de Raios-X com Reflexão Total	29
II.5.1.2- Emissão de Raios-X induzida por partícula	30
II.5.1.3- Fluorescência de Raios-X com Radiação	
Síncrotron	31
II.5.1.4- Fluorescência de Raios-X com excitação	
radioisotópica	32
II.5.2- Outra configuração da técnica de	
Fluorescência de Raios-X	34
II.5.3- Outras técnicas analíticas para determinação elementar	35
III- PARTE EXPERIMENTAL	38
III.1- REAGENTES E SOLUÇÕES	39
III.2- EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	40
III.3- PRÉ-CONCENTRAÇÃO	44
III.3.1- Determinação da capacidade de troca iônica da resina	
Amberlite IR 120	44
III.3.1.1- Método convencional	44

III.3.1.2- Método de Fluorescência de Raios-X	44
III.3.2- Pré-concentração de metais em resinas de troca iônica Amberlite IR 120 e Amberlite IRA904	45
III.3.2.1- Estudo do efeito do tempo de agitação para a troca iônica	45
III.3.2.2- Estudo do efeito do pH para a troca iônica	45
III.3.2.3- Estudo da saturação das resinas de troca iônica	46
III.3.2.4- Curvas de calibração de cada elemento para a troca iônica	46
III.3.2.5- Troca iônica pelo método da coluna	46
III.3.2.6- Amostras sintéticas preparadas com os elementos em estudo para a troca iônica	47
III.3.2.7- Determinação de metais em água de mar	47
III.3.3- Pré-concentração de metais por complexação e precipitação com dietilditiocarbamato de sódio	49
III.3.3.1- Estudo do efeito do tempo de agitação e precipitação dos complexos metálicos	49
III.3.3.2- Estudo do efeito do pH para a precipitação dos complexos metálicos	49
III.3.3.3- Curvas de calibração de cada elemento precipitado	50
III.3.3.4- Amostras sintéticas preparadas com os elementos em estudo	50
III.3.4- Pré-concentração de metais por complexação e precipitação com dibenzilditiocarbamato de sódio	50
III.3.4.1- Estudo do efeito do tempo de agitação para a precipitação dos complexos metálicos	50
III.3.4.2- Estudo do efeito do pH para a precipitação dos complexos metálicos	51
III.3.5- Parâmetros Fundamentais	51

IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
IV.1- MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO	52
IV.1.1.-Resinas de troca iônica	52
IV.1.1.1- Capacidade de troca iônica	52
IV.1.1.2- Pré-concentração	54
IV.1.1.3- Estudo do efeito do tempo de agitação para a troca iônica	56
IV.1.1.4- Estudo do efeito do pH para a troca iônica	61
IV.1.1.5- Estudo da saturação das resinas de troca iônica	66
IV.1.1.6- Curvas de calibração para a troca iônica	71
IV.1.1.7- Amostras sintéticas preparadas com os elementos em estudo para a troca iônica	76
IV.1.1.8- Amostras de água de mar	86
IV.1.2- Precipitação	90
IV.1.2.1- Estudo do efeito do tempo para a precipitação	90
IV.1.2.2- Estudo do efeito do pH para a precipitação	91
IV.1.2.3- Curvas de calibração para a precipitação	91
IV.1.2.4- Amostras sintéticas preparadas com os elementos em estudo para a precipitação	97
IV.2- PARÂMETROS FUNDAMENTAIS	104
IV.3- CORREÇÃO DE INTENSIDADE	109
IV.3.1- Método do coeficiente alfa	109
IV.3.2- Método da razão entre as intensidades K_{β} e K_{α} dos elementos	109
V- CONCLUSÃO	114
VI- APÊNDICES	115
VII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01: Ilustração do espalhamento Compton e Rayleigh	12
Figura 02: Fotoejeção de elétrons K por radiação de maior energia e elétrons L por radiação de menor energia	13
Figura 03: Rendimento de Fluorescência versus o número atômico para as linhas K e L	14
Figura 04: Representação de um tubo de raios-X de Coolidge	15
Figura 05: Diagrama do detector no estado sólido Si(Li)	17
Figura 06: Sistema de detecção do equipamento Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva	18
Figura 07: Estrutura química de uma resina de troca catiônica típica	22
Figura 08: Estrutura química de uma resina de troca aniônica típica	
Figura 09: Estrutura química do dietilditiocarbamato de sódio (NaDDC)	24
Figura 10: Estrutura química do dibenzilditiocarbamato de sódio (DBDTC)	25
Figura 11: Relação sinal / ruído em diferentes tipos de análise por Fluorescência de Raios-X	28
Figura 12: Esquema básico do Fluorescência de Raios-X com Reflexão Total	29
Figura 13: Esquema básico da análise por emissão de raios-X induzida por partículas	30
Figura 14: Esquema básico do anel onde é gerado a radiação síncrotron	
Figura 15: Esquema básico de um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X de Comprimento de onda dispersivo monocal	34
Figura 16: Ilustração da determinação da troca iônica da resina Amberlite IR120 a partir da intensidade de fluorescência de raios-X de cobre em função da concentração	53
Figura 17: Espectro de Fluorescência de Raios-X de uma das amostras da resina de troca catiônica com os elementos Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb	55

Figura 18: Espectro de Fluorescência de Raios-X de uma das amostras da resina de troca aniônica com os elementos Cr e Hg	55
Figura 19: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Cr na resina de troca aniônica em função do tempo de agitação	56
Figura 20: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Mn na resina de troca catiônica em função do tempo de agitação	57
Figura 21: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Fe na resina de troca catiônica em função do tempo de agitação	57
Figura 22: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Co na resina de troca catiônica em função do tempo de agitação	58
Figura 23: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Ni na resina de troca catiônica em função do tempo de agitação	58
Figura 24: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Cu na resina de troca catiônica em função do tempo de agitação	59
Figura 25: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Zn na resina de troca catiônica em função do tempo de agitação	59
Figura 26: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Hg na resina de troca aniônica em função do tempo de agitação	60
Figura 27: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Pb na resina de troca catiônica em função do tempo de agitação	60
Figura 28: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Cr na resina de troca aniônica em função do pH	61
Figura 29: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Mn na resina de troca catiônica em função do pH	62
Figura 30: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Fe na resina de troca catiônica em função do pH	63
Figura 31: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Co na resina de troca catiônica em função do pH	63
Figura 32: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Ni na resina de troca catiônica em função do pH	63

Figura 33: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Cu na resina de troca catiônica em função do pH	64
Figura 34: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Zn na resina de troca catiônica em função do pH	64
Figura 35: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Hg na resina de troca aniônica em função do pH	65
Figura 36: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Pb na resina de troca catiônica em função do pH	65
Figura 37: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Cr na resina de troca aniônica em função da concentração	66
Figura 38: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Mn na resina de troca catiônica em função da concentração	67
Figura 39: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Fe na resina de troca catiônica em função da concentração	67
Figura 40: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Co na resina de troca catiônica em função da concentração	68
Figura 41: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Ni na resina de troca catiônica em função da concentração	68
Figura 42: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Cu na resina de troca catiônica em função da concentração	69
Figura 43: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Zn na resina de troca catiônica em função da concentração	69
Figura 44: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Hg na resina de troca aniônica em função da concentração	70
Figura 45: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Pb na resina de troca catiônica em função da concentração	70
Figura 46: Curva de calibração do Cr em resina de troca aniônica	71
Figura 47: Curva de calibração do Mn em resina de troca catiônica	72
Figura 48: Curva de calibração do Fe em resina de troca catiônica	72
Figura 49: Curva de calibração do Co em resina de troca catiônica	73

Figura 50: Curva de calibração do Ni em resina de troca catiônica	73
Figura 51: Curva de calibração do Cu em resina de troca catiônica	74
Figura 52: Curva de calibração do Zn em resina de troca catiônica	74
Figura 53: Curva de calibração do Hg em resina de troca aniônica	75
Figura 54: Curva de calibração do Pb em resina de troca catiônica	75
Figura 55: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 1 em resina de troca catiônica	77
Figura 56: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 1 em resina de troca aniônica	77
Figura 57: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 2 em resina de troca catiônica	78
Figura 58: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 2 em resina de troca aniônica	
Figura 59: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 3 em resina de troca catiônica	79
Figura 60: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 3 em resina de troca aniônica	79
Figura 61: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 4 em resina de troca catiônica	80
Figura 62: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 4 em resina de troca aniônica	80
Figura 63: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 5 em resina de troca catiônica	81
Figura 64: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 5 em resina de troca aniônica	81
Figura 65: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 6 em resina de troca catiônica	82
Figura 66: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 6 em resina de troca aniônica	82

Figura 67: Espectro de Fluorescência de Raios-X de uma das amostras dos metais precipitados em NaDDC	90
Figura 68: Curva de calibração do Cr precipitado com NaDDC	92
Figura 69: Curva de calibração do Mn precipitado com NaDDC	92
Figura 70: Curva de calibração do Fe precipitado com NaDDC	93
Figura 71: Curva de calibração do Co precipitado com NaDDC	93
Figura 72: Curva de calibração do Ni precipitado com NaDDC	94
Figura 73: Curva de calibração do Cu precipitado com NaDDC	94
Figura 74: Curva de calibração do Zn precipitado com NaDDC	95
Figura 75: Curva de calibração do Hg precipitado com NaDDC	95
Figura 76: Curva de calibração do Pb precipitado com NaDDC	96
Figura 77: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 1 precipitada em NaDDC	
Figura 78: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 2 precipitada em NaDDC	98
Figura 79: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 3 precipitada em NaDDC	99
Figura 80: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 4 precipitada em NaDDC	99
Figura 81: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 5 precipitada em NaDDC	99
Figura 82: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 6 precipitada em NaDDC	99
Figura 83: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Cr em CrO_3	104
Figura 84: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Mn em MnSO_4	105
Figura 85: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Fe em Fe_2O_3	105
Figura 86: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Co em $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	106
Figura 87: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Ni em NiC	106
Figura 88: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Cu em CuO	107
Figura 89: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Zn em ZnS	

Figura 90: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Hg em HgO	108
Figura 91: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Pb em PbO	108
Figura 92: Aumento da sensibilidade da técnica em função do aumento de energia de emissão	116

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01: Alguns métodos instrumentais de determinação dos elementos em estudo	08
Tabela 02: Energia característica de elementos comuns em tubos de raios-X	16
Tabela 03: Métodos de pré-concentração dos elementos em estudo em algumas amostras	20
Tabela 04: Fontes radioisotópicas mais comuns para Fluorescência de Raios-X	33
Tabela 05: Comparação entre técnicas analíticas de análise elementar	38
Tabela 06: Combinação Voltagem do tubo / filtro otimizadas para faixas de elementos	42
Tabela 07: Energias de emissão e absorção de alguns elementos	
Tabela 08: Concentrações variadas dos elementos em estudo nas amostras soluções	47
Tabela 09: Concentrações adicionadas dos elementos em estudo nas amostras de água de mar	48
Tabela 10: Capacidade de troca da resina Amberlite IR 120	53
Tabela 11: Limite de detecção, desvio padrão relativo e sensibilidade pelo método IUPAC	76
Tabela 12: Resultados obtidos para a amostra sintética 1 em resinas de troca iônica	83
Tabela 13: Resultados obtidos para a amostra sintética 2 em resinas de troca iônica	
Tabela 14: Resultados obtidos para a amostra sintética 3 em resinas de troca iônica	84
Tabela 15: Resultados obtidos para a amostra sintética 4 em resinas de troca iônica	85
Tabela 16: Resultados obtidos para a amostra sintética 5 em resinas de troca iônica	85

Tabela 17: Resultados obtidos para a amostra sintética 6 em resinas de troca iônica	86
Tabela 18: Resultados obtidos para a amostra de água de mar sintética 1 em resinas de troca iônica	87
Tabela 19: Resultados obtidos para a amostra de água de mar sintética 2 em resinas de troca iônica	87
Tabela 20: Resultados obtidos para a amostra de água de mar sintética 3 em resinas de troca iônica	88
Tabela 21: Resultados obtidos para a amostra de água de mar natural 1 em resinas de troca iônica	88
Tabela 22: Resultados obtidos para a amostra de água de mar natural 2 em resinas de troca iônica	89
Tabela 23: Limite de detecção, desvio padrão relativo e sensibilidade pelo método IUPAC	97
Tabela 24: Resultados obtidos para a amostra sintética 1 precipitada em NaDDC	101
Tabela 25: Resultados obtidos para a amostra sintética 2 precipitada em NaDDC	
Tabela 26: Resultados obtidos para a amostra sintética 3 precipitada em NaDDC	102
Tabela 27: Resultados obtidos para a amostra sintética 4 precipitada em NaDDC	102
Tabela 28: Resultados obtidos para a amostra sintética 5 precipitada em NaDDC	103
Tabela 29: Resultados obtidos para a amostra sintética 6 precipitada em NaDDC	103
Tabela 30: Resultados obtidos para a amostra sintética 1 nos cálculos por correção de intensidade, parâmetros fundamentais e através da curva de calibração	110

Tabela 31: Resultados obtidos para a amostra sintética 2 nos cálculos por correção de intensidade, parâmetros fundamentais e através da curva de calibração	110
Tabela 32: Resultados obtidos para a amostra sintética 3 nos cálculos por correção de intensidade, parâmetros fundamentais e através da curva de calibração	111
Tabela 33: Resultados obtidos para a amostra sintética 4 nos cálculos por correção de intensidade, parâmetros fundamentais e através da curva de calibração	111
Tabela 34: Resultados obtidos para a amostra sintética 5 nos cálculos por correção de intensidade, parâmetros fundamentais e através da curva de calibração	112
Tabela 35: Resultados obtidos para a amostra sintética 6 nos cálculos por correção de intensidade, parâmetros fundamentais e através da curva de calibração	112

RESUMO

Neste trabalho, foram propostos dois métodos simples para pré-concentração dos elementos Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg e Pb:

1. Troca iônica utilizando resina de troca catiônica Amberlite IR120 e resina de troca aniônica Amberlite IRA 904;
2. Precipitação utilizando dietilditiocarbamato de sódio e dibenzilditiocarbamato de sódio.

Para cada elemento, foi feita curva de calibração, estudo do efeito do pH e do tempo de agitação; e alguns parâmetros foram estudados, tais como a sensibilidade, a linearidade, a reprodutibilidade, desvio padrão relativo e o limite de detecção para os dois métodos. As curvas de calibração apresentaram-se lineares na faixa de concentração estudada (1,0 a 8,0 mg L⁻¹); para os dois métodos e os limites de detecção variaram de 0,1 a 0,4 mg L⁻¹ para a troca iônica e de 0,1 a 1,0 mg L⁻¹ para a precipitação; os desvios padrão relativo variaram de 2 a 15 % para a troca iônica e de 8 a 14 % para a precipitação.

Amostras sintéticas com concentrações variadas dos elementos estudados foram preparadas, determinando suas concentrações a partir das curvas de calibração. Também foram aplicados, somente para a troca iônica outros dois métodos matemáticos: Correção de Intensidade e Parâmetros Fundamentais.

Amostras de água de mar natural e sintética dopadas com os elementos em estudo, foram pré-concentradas em resinas de troca catiônica e aniônica, e os elementos de interesse foram determinados a partir das curvas de calibração.

ABSTRACT

In this work, two simple methods for preconcentration of the elements Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg and Pb were evaluated:

1. Cation-exchange resin Amberlite IR120 and anion-exchange resin Amberlite IRA904;
2. Sodium diethyldithiocarbamate (NaDDC) and sodium dibenzoyldithiocarbamate (DBDTC) precipitation.

For both methods, a pH and stirring time studies were made.

The elements were determined simultaneously by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry which is a non-destructive, simple and fast method.

For each element a calibration curve ($1,0$ to $8,0 \text{ mg L}^{-1}$), and some parameters like sensitivity, linearity, reproducibility, relative standard deviation (2 to 10% for ion-exchange and 8 to 14% for precipitation) and limit of detection ($0,1$ to $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ for ion-exchange and $0,1$ to $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ for precipitation) were studied.

Several synthetic samples with distinct elemental concentrations were prepared and concentrations were determined from calibration curves. Two other mathematical methods; Intensity Correction and Fundamental Parameters, were applied only to the ion-exchange method.

Synthetic and real seawater samples doped with the studied elements were preconcentrated in anion and cation exchange resins and determined from the calibration curves.

I- OBJETIVOS

O aumento da quantidade de metais no ambiente, faz com que seja importante o desenvolvimento de métodos para a sua determinação, principalmente a baixos valores de concentração.

O método de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (EDXRF) é um método espectroscópico de emissão utilizado na identificação e determinação elementar e tem a capacidade de análise multielementar simultânea. Pode ser um método não destrutivo onde a amostra a ser irradiada pode estar na forma sólida ou líquida. Em instrumentos convencionais, o elemento a ser analisado deve ter número atômico maior que 11.

Infelizmente o método de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva não apresenta sensibilidade suficiente para determinar pequenas quantidades dos elementos por exemplo concentração a nível de interesse ambiental, sendo necessário utilizar métodos de pré-concentração.

Este trabalho tem como objetivos:

- determinar quantitativamente Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg e Pb por Fluorescência de Raios-X, após pré-concentração em resinas de troca iônica ou por precipitação com dietilditiocarbamato de sódio e dibenzilditiocarbamato de sódio, estudando para cada metal, os efeitos do tempo de agitação e do pH; e a construção de curvas de calibração para os dois métodos.
- determinar os metais em algumas amostras sintéticas e em amostras de água do mar, dopadas com os metais de interesse.
- aplicar o método de cálculos matemáticos por parâmetros fundamentais e correção de intensidade.

II- INTRODUÇÃO

II.1- Características dos metais.

O aumento dos processos industriais causa o acréscimo da quantidade de metais no ambiente, o que pode ser originado também pelo intemperismo de materiais geológicos, contaminando o ar, a água e o solo, sendo então ingeridos pelo homem e outros animais [1, 2].

Os metais podem ser classificados como essenciais e não essenciais. Os elementos não-essenciais podem reagir com as proteínas, DNA, RNA e outras substâncias, afetando os processos metabólicos, resultando em mudanças fisiológicas. Os metais podem causar inibição das enzimas e causar mudança na velocidade de decomposição catalítica dos metabólitos. A contaminação devido a metais pode resultar em mudanças irreversíveis ou então em mudanças que podem ser revertidas pela remoção da exposição ao metal [1].

Os elementos essenciais em excesso podem atuar como elementos tóxicos e sua carência pode resultar em alterações fisiológicas. Para alguns deles, a diferença entre a concentração considerada tóxica e essencial é muito pequena. Um metal pode atuar na atividade biológica de outro metal aumentando ou diminuindo sua toxicidade [3].

Dos elementos estudados, cromo, manganês, ferro, cobalto níquel, cobre e zinco são considerados essenciais onde a sua deficiência pode trazer problemas para o homem; o mercúrio é considerado tóxico e o chumbo, cuja essencialidade é bastante questionada [1, 4], pode trazer problemas ao homem quando em excesso.

II.1.1- Chumbo

O chumbo é o metal pesado mais abundante no ambiente. Ocorre na natureza na forma de quatro isótopos estáveis: ^{204}Pb 1,2-1,6%; ^{206}Pb 20-28%; ^{207}Pb 20-23%; ^{208}Pb 50-54% [2].

O chumbo pode ser utilizado na indústria de baterias, em aditivos de combustíveis, em revestimentos de cabos, em pigmentos, etc [2, 5].

É um elemento não-essencial, na maioria das vezes pode ser acumulado no organismo. Compostos inorgânicos de chumbo penetram no organismo através da inalação ou ingestão e compostos orgânicos podem penetrar também através da pele [5].

O excesso de chumbo no organismo pode causar efeitos neurológicos, hematológicos, renais e danos no trato gastrointestinal. A presença de chumbo causa alterações nos eletrólitos do sangue (Na, K, Ca e P), no metabolismo de carboidratos e de lipídeos, na síntese de proteínas e no metabolismo de DNA e RNA. O chumbo pode inibir o transporte intracelular [2, 5].

O nível máximo de chumbo permitido em água é de $300 \mu\text{g L}^{-1}$, principalmente para mulheres e crianças [5]. A quantidade de chumbo encontrada no ar é em média $0,04 \mu\text{g m}^{-3}$ em atmosfera rural e $0,27 \mu\text{g m}^{-3}$ em atmosfera urbana [5].

II.1.2- Cobalto

O cobalto é um metal relativamente raro no ambiente, forma aproximadamente 0,001% da crosta terrestre [2].

O cobalto e seus compostos podem ser utilizados em ligas com alto ponto de fusão e alta resistência à oxidação, em tecnologia nuclear, em pigmentos, em rações, em fertilizantes, em cervejas como estabilizante de espuma, e é encontrado principalmente na vitamina B₁₂ [5].

Sendo o cobalto um dos componentes da vitamina B₁₂, é considerado elemento essencial; sua deficiência pode causar anemia e seu excesso por ingestão

pode causar problemas cardíacos e na tireóide e sua inalação pode causar problemas pulmonares. Traços de cobalto são necessários para a utilização de ferro na formação da hemoglobina por efeito sinérgico [5].

A quantidade total de cobalto encontrada no corpo humano varia entre 0,7 e 1,1 mg. A ingestão diária de cobalto deve ser entre 5 e 45 μg . Pode ser encontrado no solo entre 0,1 e 13 $\mu\text{g g}^{-1}$, no ar entre 0,3 e 23 ng m^{-3} e na água potável entre 0,1 a 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ [5].

II.1.3- Cobre

O cobre encontra-se largamente distribuído na natureza na sua forma elementar ou na forma de sais; pode ser encontrado na crosta terrestre e no oceano [2].

O cobre e seus compostos são utilizados na produção de equipamentos elétricos, esmaltes e pigmentos, instrumentos de condução térmica, fertilizantes, pesticidas e fungicidas [5].

É considerado um elemento essencial que tem como função a síntese de hemoglobina e o desenvolvimento de tecidos. Sua deficiência pode causar perda de peso, anemia e deficiência na formação de ossos e cartilagens. Com a ingestão excessiva pode ocorrer o acúmulo no fígado, e a longo prazo no cérebro e nos rins, podendo causar anemia, problemas hepáticos e renais [2, 5].

A quantidade total de cobre encontrada no corpo humano varia entre 100 e 150 mg. A ingestão diária de cobre deve ser entre 2 e 3 mg. Pode ser encontrado no solo entre 2 e 100 mg kg^{-1} , no ar entre 0,01 e 0,57 $\mu\text{g m}^{-3}$ e na água potável entre 0,01 a 1,0 mg L^{-1} [5].

II.1.4- Cromo

O cromo encontra-se distribuído na atmosfera, biosfera, hidrosfera e crosta terrestre. Os estados de oxidação mais comuns em que são encontrados é Cr(III) e Cr(VI) [2].

O cromo e seus compostos são utilizados na indústria metalúrgica e têxtil, na produção de corantes, pigmentos, conservantes de madeira e para estampar e curtir o couro [2, 5].

O Cr(III) é considerado um elemento essencial para manter o metabolismo da glicose, lipídeo e proteína, a sua carência pode causar diabetes e doenças cardiovasculares. Por outro lado o Cr(VI) é considerado tóxico devido ao seu poder oxidante e fácil permeação em membranas biológicas [4, 5, 6].

A quantidade total de cromo encontrada no corpo humano é de aproximadamente 6 mg e diminui com a idade. A ingestão diária de cromo deve ser entre 50 e 200 μg . Pode ser encontrado no solo entre 200 mg kg^{-1} , em águas superficiais entre 1,0 e 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e na água potável entre 2,0 e 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ [5].

II.1.5- Ferro

O ferro é um dos elementos metálicos mais abundantes da crosta terrestre, representa 5% e está presente na forma metálica ou de sais [2].

O ferro e seus compostos são utilizados na indústria têxtil, eletrônica, em pigmentos, tintas, como agente de polimento, em sistema de purificação de água e como aditivos em graxas [5].

É um elemento essencial com funções importantes no organismo. Está presente na hemoglobina que transporta oxigênio e dióxido de carbono; a sua deficiência pode causar anemia, que é mais acentuada em mulheres e crianças. O seu excesso ou a presença de íons livres no plasma tem efeito tóxico causando a deficiência na coagulação do sangue [2, 5].

A quantidade total de ferro encontrada no corpo humano é entre 4 e 5 g. A ingestão diária de ferro deve ser entre 10 e 12 mg para homens e entre 15 e 18 mg para mulheres e crianças. Pode ser encontrado no solo entre 7 e 550 mg g⁻¹, no ar entre 0,3 e 4,2 µg m⁻³ em atmosfera urbana e na água potável entre 0,01 a 2,7 mg L⁻¹ [5].

II.1.6- Manganês

O manganês é largamente distribuído na crosta terrestre representando cerca de 0,1% e é encontrado em rochas ígneas e sedimentares [2].

O manganês e seus compostos são utilizados na produção de ligas e aço, revestimento anti-corrosivo de metais, na indústria têxtil, em baterias, em pigmentos, como aditivo em graxas, fertilizantes e na produção de borracha [5].

É um elemento essencial para os vegetais e animais pois tem uma função importante na formação dos ossos e tecidos, na reprodução e no metabolismo de lipídeos e carboidratos [4]. A sua deficiência pode causar perda de peso, redução no crescimento, alteração na coloração dos cabelos. Quando em excesso o manganês apresenta efeito tóxico no sistema nervoso [2, 4, 5].

A quantidade total de manganês encontrada no corpo humano está entre 10 e 20 mg. A ingestão diária de manganês deve ser entre 2 e 3 mg [5].

II.1.7- Mercúrio

O mercúrio pode ser encontrado em minérios na forma de metais ou em rochas [2].

O mercúrio pode ser utilizado em baterias secas, instrumentos de controle industrial e em laboratórios em geral [2].

É um elemento não essencial e acumula-se no organismo. A toxicidade dos compostos de mercúrio varia de acordo com sua forma química, sua rota de entrada no organismo, dose e tempo de exposição. A forma de mercúrio mais perigosa é a

forma orgânica que pode causar efeitos tóxicos reversíveis ou irreversíveis [5]. O vapor de mercúrio metálico é responsável pela exposição ocupacional de alto risco, podendo causar problemas nos pulmões, fígado, sangue e rins [5, 7].

II.1.8- Níquel

O níquel encontra-se largamente distribuído no ambiente na sua forma metálica ou de sais; é proveniente de rochas, solos e de ciclos biológicos [2].

O níquel e seus compostos podem ser utilizados na produção de ligas, como catalisador para a hidrogenação de óleos e outros compostos orgânicos, em pigmentos e em componentes eletrônicos [5].

É considerado um elemento essencial a nível traço, podendo ser tóxico dependendo da concentração e da forma química em que se encontra [5]. A exposição a compostos de níquel pode causar alergia e distúrbios no trato respiratório [2].

A quantidade total de níquel encontrada no corpo humano é de aproximadamente 10 mg. A ingestão diária de níquel deve ser entre 165 e 500 μg . Pode ser encontrado no solo aproximadamente 40 mg kg^{-1} , no ar a aproximadamente 25 ng m^{-3} na atmosfera urbana e 6 ng m^{-3} na atmosfera rural e na água potável entre 1,0 a 4,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ [5].

II.1.9- Zinco

O zinco encontra-se largamente distribuído na crosta terrestre e é encontrado em rochas e no solo na forma de sais. Ocorre na natureza na forma de cinco isótopos estáveis: ^{64}Zn 48,9%; ^{66}Zn 27,8%; ^{67}Zn 4,1%; ^{68}Zn 18,6%; ^{70}Zn 0,6% [2].

O zinco pode ser utilizado na produção de ligas, na indústria têxtil e de borracha, na manufatura de vidro e cerâmica e como protetor anti-corrosivo [5].

É um elemento essencial ao homem, atuando no processo de divisão celular. A sua deficiência influencia no crescimento, no desenvolvimento ósseo, na integridade da pele, e na função dos órgãos reprodutores [5, 6].

A quantidade total de zinco encontrada no corpo humano está entre 1,4 e 2,3 g. A ingestão diária de zinco deve ser entre 5 e 22 mg. Pode ser encontrado no solo entre 10 e 300 mg kg⁻¹, no ar entre 0,01 e 0,84 µg m⁻³ em atmosfera urbana entre 0,01 e 0,20 µg m⁻³ e na água potável aproximadamente 10 µg L⁻¹ [5].

Alguns métodos analíticos comumente utilizados para determinação dos elementos estudados em diversos tipos de amostra estão apresentados na tabela 01.

Tabela 01: Alguns métodos de determinação dos elementos em estudo.

Elementos	Tipo de amostra	Técnicas	Referências
Cu, Cr, Ni, Pb	solo	AAS	8
Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn	água	AAS	9
Pb	alimento (peixe)	AAS	10
Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb	petróleo	AAS	11
Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	líquidos potáveis	AAS	12
Cu, Pb	água de mar	Voltametria	13
Cu, Pb, Zn	alimento (açúcar)	Voltametria	14
Cu, Fe, Ni, Pb, Zn	água de mar	ICP-MS	15
Co, Cu, Ni, Pb	água	ICP-MS	16
Co, Cr, Cu, Fe, Hg			
Mn, Ni, Pb, Zn		ICP-MS, NAA, XRF	17
Pb	água de mar	ICP-AES	18
Co, Cr, Cu, Fe, Hg			
Mn, Ni, Pb, Zn	água	XRF	19

Tabela 01: Continuação

Elementos	Tipo de amostra	Técnicas	Referências
Co, Cr, Cu, Fe, Mn			
Ni, Pb, Zn	água de chuva	TXRF	20
Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb	água	XRF	21
Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	água	XRF	22
Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	água	XRF	23
Co, Cr, Cu, Fe, Mn			
Ni, Pb, Zn	água e efluentes	XRF	24
Cr, Cu, Fe, Pb, Zn	água	XRF	25
Pb	sangue	TXRF	26
Co, Cr, Fe, Mn, Ni	água	AAS	27
Co		AAS	28
Co	amostras biológicas	ICP-AES	29
Co, Cu, Fe, Mn	água	TXRF, NAA	30
Cu, Fe, Zn	vitaminas	ICP-MS	31
Cu, Ni, Zn	solo	ICP-AES, XRF	32
Cu	amostras biológicas	NAA	33
Cr	água	AAS	6
Cr	água	Colorimetria	34
Fe, Zn	alimento (leite)	NAA, ICP-AES	35
Mn		NAA	36
Hg	solo	AAS	37
Hg	amostras biológicas	ICP-AES	38
Hg	água de mar	AAS	39
Zn	água de mar	AAS	40

AAS: Espectrometria de Absorção Atômica

XRF: Fluorescência de Raios-X.

TXRF: Fluorescência de Raios-X com reflexão total.

NAA: Análise por Ativação Neutrônica

ICP-MS: Espectrometria de Massa com plasma induzido

ICP-AES: Espectrometria de Emissão Atômica com plasma induzido

II.2- FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X [41, 42].

II.2.1- Propriedades dos Raios-X

II.2.1.1- Radiação Eletromagnética

A radiação eletromagnética é uma forma de energia que se propaga através do espaço a grande ^{velocidade}. As propriedades da radiação eletromagnética são descritas por meio de um modelo de onda clássica que utiliza parâmetros tais como, comprimento de onda, frequência, velocidade e amplitude.

Equação 01: $\lambda v = c$ onde $c =$ velocidade de propagação no vácuo.
 $\lambda =$ comprimento de onda
 $v =$ frequência

Equação 02: $E = hv$ onde $h =$ constante de Planck
 $E =$ energia

Substituindo a equação 01 na equação 02:

Equação 03: $E = hc/\lambda$ $E = 12,396/\lambda$ (keV), quando λ é expresso em Å.

Esta equação relaciona a energia do fóton com o comprimento de onda da radiação eletromagnética correspondente. No caso do Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDXRF) trabalha-se com energia ao invés do comprimento de onda.

II.2.1.2- Emissão de Raios-X

Os raios-X são gerados pela perturbação dos orbitais eletrônicos dos átomos, que pode ser realizado pelo bombardeamento da espécie com elétrons de alta energia, raios-X de maior energia ou partículas aceleradas carregadas. O bombardeamento dos elétrons da espécie resulta em um contínuo da energia de raios-X e radiações características de cada elemento.

-Contínuo

A emissão de raios-X com função contínua da intensidade em relação a energia é chamada de radiação contínua ou "Bremsstrahlung". O contínuo é gerado pela desaceleração progressiva dos elétrons de alta energia que incidem sobre o alvo; sendo a energia cinética dos elétrons convertida em radiação.

Qualitativamente, observa-se que a intensidade da emissão do contínuo aumenta com o aumento do número atômico do elemento, com o aumento da corrente do feixe de elétrons e com o aumento do potencial de aceleração do elétron.

- Emissão característica do elemento.

Quando os elétrons bombardeadores interagem com os elétrons do orbital do elemento ocorre perturbação dos orbitais eletrônicos. Em algumas interações ocorre a ejeção de elétrons dos orbitais, criando vagas eletrônicas (estado instável); os elétrons de camadas mais externas tendem a ocupar estas vagas liberando energia na forma de raios-X, característicos dos elementos constituintes da amostra em questão.

II.2.1.3- Absorção de Raios-X

Os raios-X podem interagir com o elemento de duas formas: absorção e espalhamento.

-Absorção da radiação ocorre por interações específicas importantes no processo de excitação da amostra.

-Espalhamento dos raios-X produz a intensidade do “background” no espectro obtido.

Quando os fótons de raios-X colidem com átomos, podem interagir com elétrons dos elementos, resultando no espalhamento dos fótons de raios-X de acordo com a figura 01.

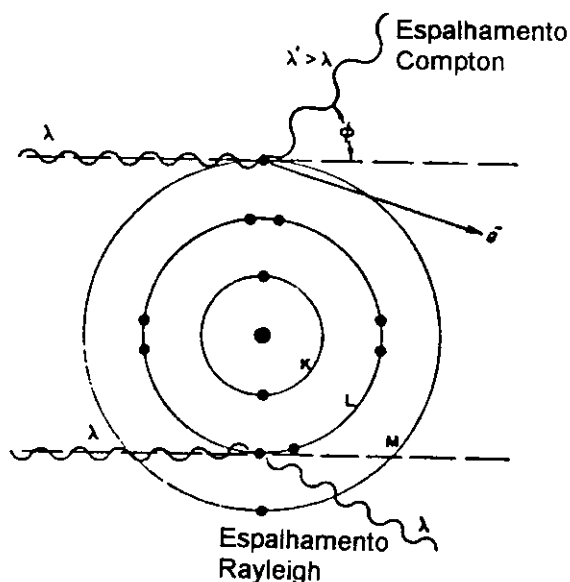


Figura 01: Ilustração do espalhamento Compton e Rayleigh.

As colisões podem ser :

-elásticas: ocorrem sem perda de energia, o feixe de raios-X é defletido. Este processo é conhecido também como espalhamento Rayleigh ou coerente.

-inelásticas: ocorrem perda de energia para a ejeção de um elétron, o feixe de raios-X é defletido. Este processo é conhecido também como espalhamento Compton ou incoerente.

II.2.1.4- Relações entre os elementos e a radiação.

Quando os fótons de raios-X com energia suficiente chocam-se com um átomo, um elétron de uma camada mais interna *pode* ser ejetado gerando uma situação instável devido a formação de vagas eletrônicas internas. Ocorre então a ocupação dessas vagas por elétrons de camada mais externas e a liberação de raios-X característicos para cada elemento. Este processo é chamado de efeito fotoelétrico e está ilustrado na figura 02.

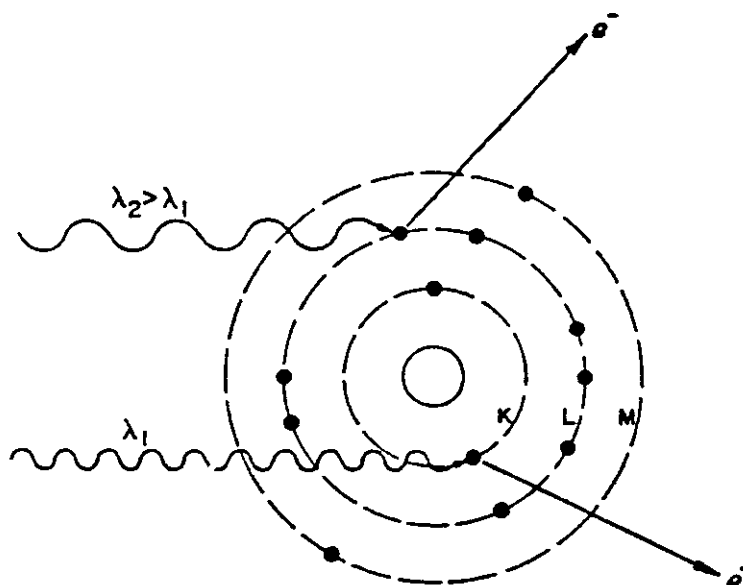


Figura 02: Foejeção de elétrons K por radiação de maior energia e elétrons L por radiação de menor energia.

- Linhas de emissão.

Linhas K: A linha K_{β} ocorre a uma energia maior que a linha K_{α} . A intensidade das linhas K_{α} e K_{β} variam com o número atômico. As linhas K são utilizadas para elementos com número atômico menor que 45 (Ródio).

Linhas L: Como a energia do equipamento EDXRF varia de 0 a 40 keV, é necessário utilizar as linhas L que são excitadas com energia menor que as linhas K. As linhas L são utilizadas para elementos com número atômico maior que 45.

Linhas M: Essas linhas não são muito utilizadas, mas podem ser aplicadas em elementos com número atômico acima de 57.

A transição denominada K_{α} representa o raio-X liberado após o preenchimento de uma vaga na camada K por um elétron da camada L; K_{β} originou-se da ocupação da camada K por um elétron da camada M e assim por diante.

- Rendimento de Fluorescência

Quando um elétron é ejetado de um orbital atômico pelo processo fotoelétrico, pode ocorrer a emissão de fótons de raios-X e a ejeção de elétrons Auger.

A produção de elétrons Auger é um processo competitivo com a emissão de fótons de raios-X. A fração das lacunas geradas que resultam em emissão de raios-X é chamada de rendimento de fluorescência. A figura 03 mostra um gráfico de rendimento de fluorescência (ω) versus o número atômico do elemento (linha K e L). Os elementos com número atômico baixo apresentam baixa sensibilidade analítica, e combinado com o baixo coeficiente de absorção de massa da janela de berílio, torna difícil a detecção de elementos leves.

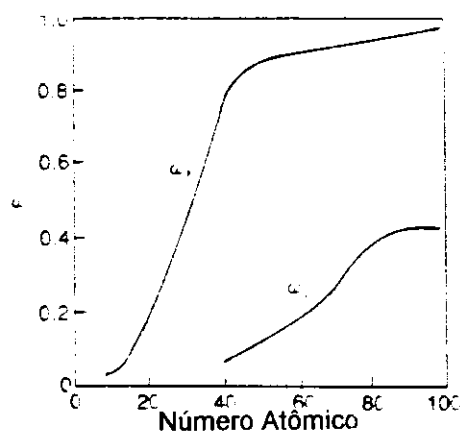


Figura 03:Rendimento de Fluorescência versus o número atômico (linhas K e L)

II.2.2- Tubo de raios-X

O tubo de raios-X é a fonte mais utilizada para geração da energia necessária para a excitação. O tipo utilizado é o tubo de raios-X de Coolidge, conforme está ilustrado na figura 04.

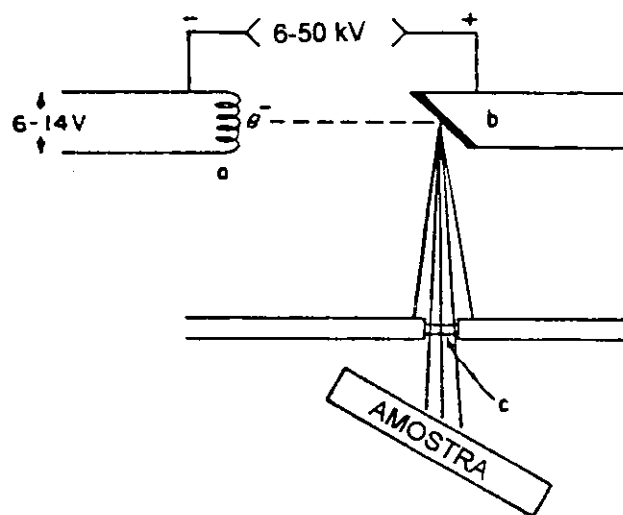


Figura 04: Representação de um tubo de raios-X de Coolidge

(a) filamento, (b) ânodo e (c) Janela de berílio.

Uma baixa voltagem é aplicada no filamento de tungstênio de modo que se tenha liberação térmica dos elétrons. Entre o cátodo (filamento) e o ânodo (em nosso caso, um filme de ródio) é aplicada uma voltagem alta, entre 6 e 50 kV, dependendo do elemento de interesse na amostra, que acelera os elétrons ao ânodo. A desaceleração dos elétrons e o processo fotoelétrico causam o contínuo de emissão e a produção dos raios-X característicos emitidos do ânodo, respectivamente. Os elétrons adquirem energia cinética suficiente para excitar o ródio de forma que ele emita raios-X. Devido ao tubo estar sob alto vácuo, os raios-X devem passar por uma janela de berílio. O elemento utilizado é o berílio devido ao seu baixo número atômico, que reduz a atenuação de fótons de raios-X de baixa

energia. Esta janela mantém uma diferença entre a pressão atmosférica e o vácuo dentro do tubo de raios-X.

Os sistemas de raios-X de energia dispersiva comerciais oferecem uma variedade de materiais anódicos para tubos de raios-X conforme está ilustrado na tabela 02.

Tabela 02: Energia característica de elementos comuns em tubo de raios-X.

Elemento (ânodo)	Energia (keV)
Ag	22,1 ($K\alpha$)
	2,98 ($L\alpha$)
Au	8,49 ($L\alpha$)
Cr	5,41 ($K\alpha$)
Cu	8,04 ($K\alpha$)
Rh	20,2 ($K\alpha$)
	2,70 ($L\alpha$)
W	8,40 ($L\alpha$)

O uso de filtros primários, colocados entre o tubo de raios-X e a amostra, permite a filtração da radiação primária reduzindo o “background”. O filtro otimiza as condições de excitação para elementos com linhas de emissão em uma determinada faixa de energia. Uma variedade de filtros está disponível no equipamento conforme está ilustrado na tabela 06 no item III.2.

II.2.3- Detecção

II.2.3.1- Detector

O detector utilizado normalmente na EDXRF é o de estado sólido de silício dopado com lítio Si(Li); suas principais vantagens são: a criação de um sinal proporcional à energia do fóton do raio-X e a resolução adequada para análise quantitativa. Na figura 05 está ilustrado um diagrama de um detector Si(Li).

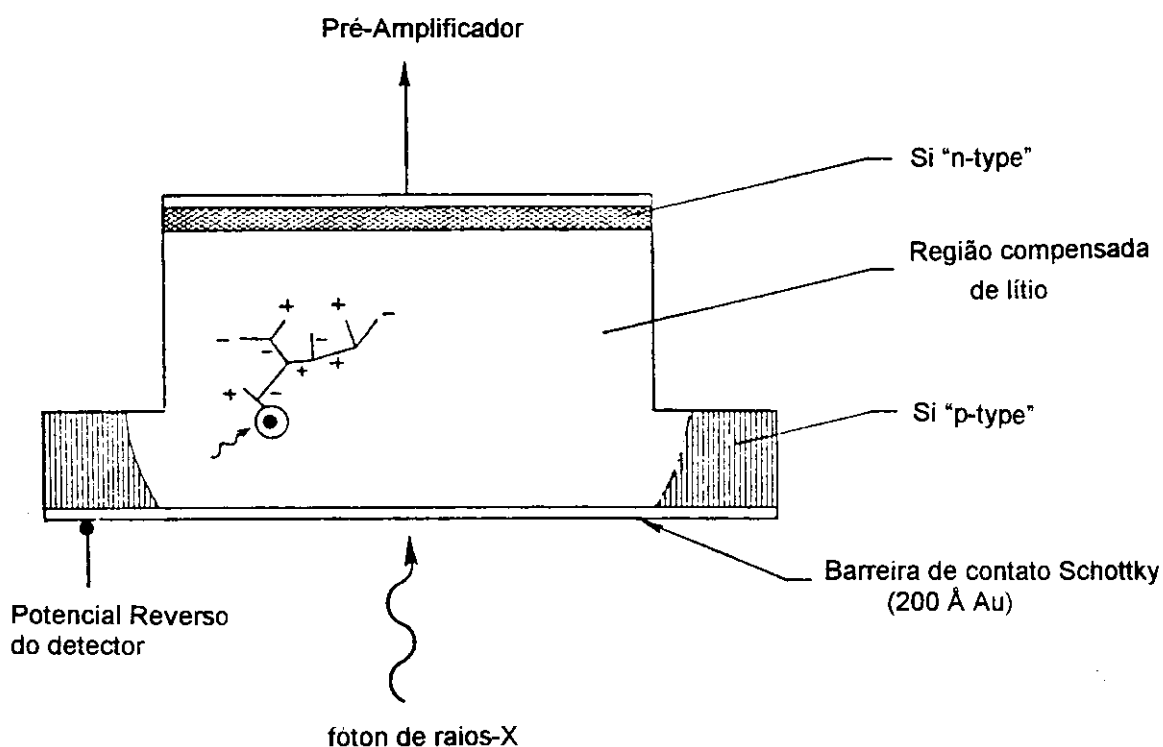


Figura 05: Diagrama do detector de estado sólido Si(Li).

O detector pode ser considerado como uma estrutura em camadas, onde uma região dopada com lítio separa o lado de entrada positivo "p-type" do lado negativo "n-type". A região ativa atua como isolante, com um gradiente de campo elétrico através de seu volume. Quando um fóton de raio-X entra na região ativa do detector, ocorre fotoionização criando pares de elétrons-lacunas, que são coletados em eletrodos carregados. Os elétrons migram para o eletrodo positivo ("p-type") e

as lacunas para o eletrodo negativo ("n-type"), criando assim um pulso elétrico. A camada fina de ouro presente na parte frontal do detector faz o primeiro contato elétrico, que é de alta voltagem [43, 44].

O detector semicondutor de Si(Li) deve ser mantido resfriado em nitrogênio líquido para minimizar o ruído termoelétrico que afeta a detecção de sinais de pouca amplitude e para reduzir a mobilidade do lítio no silício, que pode danificar o detector. O cristal é montado sobre um "dedo frio" de cobre, que é ligado ao reservatório de nitrogênio [45].

O detector é mantido sob alto vácuo para minimizar a condução de calor ao redor do detector e para prevenir a deposição de contaminantes na superfície do cristal. Deve ser protegido da luz para evitar possíveis sinais provenientes dos fótons que podem interagir com o cristal do detector [45]

II.2.3.2-Sistema de detecção

O sistema de detecção utilizado é o sistema com geometria invertida em relação aos sistemas tradicionais de comprimento de onda dispersivo, onde a amostra é colocada acima do tubo de raios-X e do detector. A figura 06 ilustra o sistema de detecção utilizado. Esta geometria facilita a análise de líquidos em comparação com outros equipamentos.

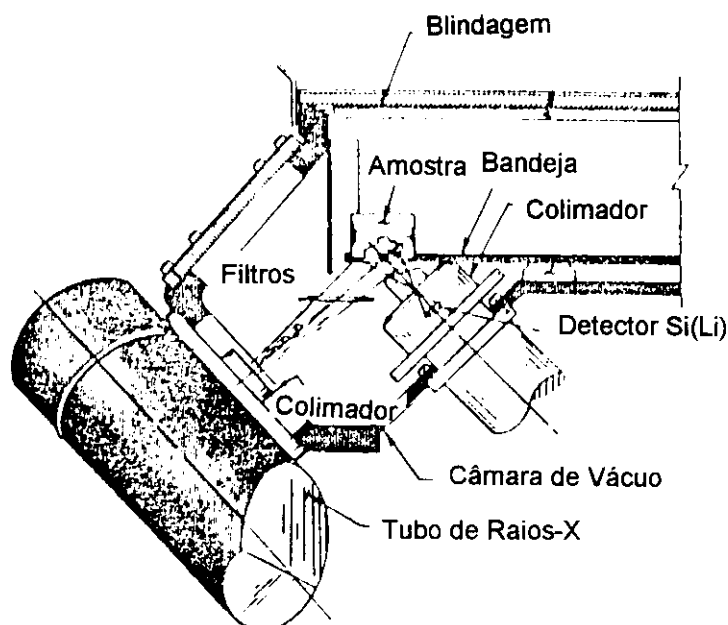


Figura 06: Sistema de detecção equipamento de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva.

II.3- PRÉ-CONCENTRAÇÃO

A técnica de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva não apresenta sensibilidade suficiente para determinação de quantidade traço de elementos, principalmente em matrizes leves nas quais a radiação incidente sofre espalhamento e a matriz não absorve a radiação espalhada. Para se utilizar esta técnica para análise de metais em água, em baixas concentrações, por exemplo, sendo necessária então uma etapa de pré-concentração [46].

A pré-concentração é um método onde aumenta-se a razão entre a concentração (ou a quantidade) do elemento de interesse e a matriz. Pode ser aplicada em combinação com técnicas analíticas de determinação, tais como: Espectrometria de Absorção Atômica, Espectrometria de Emissão Atômica, Fluorescência de Raios-X entre outros [46, 47].

A pré-concentração aumenta as possibilidades das determinações analíticas, pois minimiza as interferências resultantes da matriz, melhora o limite de detecção relativo dos elementos traço e pode ser aplicada a diversos tipos de amostras. Outra vantagem é a de poder evitar o processo de corrosão no equipamento quando são analisadas amostras corrosivas, no caso da Fluorescência de Raios-X, onde a amostra é analisada diretamente. Apresenta as desvantagens de se utilizar um tempo maior para a análise e maior probabilidade de perda ou contaminação da amostra [47].

A escolha do método de pré-concentração é feita em função da natureza do material a ser analisado e dos elementos a serem determinados, do método analítico a ser utilizado, da simplicidade, do tempo gasto e principalmente do custo.

Há diversos métodos disponíveis de pré-concentração de elementos em amostras ambientais, biológicas, de alimentos. Entre eles precipitação e co-precipitação, complexação, adsorção, troca iônica, extração, eletrodeposição e evaporação entre outros, alguns deles são apresentados na tabela 03:

Tabela 03: Métodos de pré-concentração dos elementos em estudo em algumas amostras.

Elementos	Método de pré-concentração	Tipo de Amostra	Método de determinação	Referências
Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn	complexação	água	ICP-MS	9
Pb	adsorção	água de mar	ICP-AES	18
Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn	diversos	água	XRF	19
Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb	complexação	água	XRF	21
Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn	precipitação	água	XRF	22

Tabela 03: continuação

Elementos	Método de pré-concentração	Tipo de Amostra	Método de determinação	Referências
Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	adsorção	água	XRF	23
Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	complexação	água	XRF	24
Co	adsorção		AAS	28
Co	extração	amostras biológicas	ICP-AES	29
Cr	complexação	água	AAS	6
Hg	precipitação	água de mar	AAS	40
Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	diversos	água	XRF	47

Dentre a grande variedade de métodos de pré-concentração disponíveis, foram escolhidos dois deles considerando a simplicidade do procedimento e a disponibilidade de materiais e reagentes: a troca iônica e a precipitação.

II.3.1- Troca iônica.

As resinas de troca iônica sintéticas são basicamente sólidos formados por uma matriz de grupos ionizáveis, quimicamente ligados a sua estrutura; deve ter sua estrutura molecular aberta e permeável de modo que os íons do solvente possam se mover livremente e para que a troca seja efetuada com rapidez suficiente [48, 49].

A resina de troca iônica tem natureza polimérica, onde o polímero apresenta grupos ionizados e é neutralizado pelas cargas dos contra-íons. Uma resina de troca catiônica fortemente ácida é obtida pela copolimerização do estireno com uma pequena porção de divinilbenzeno, seguida da sulfonação (figura 07).

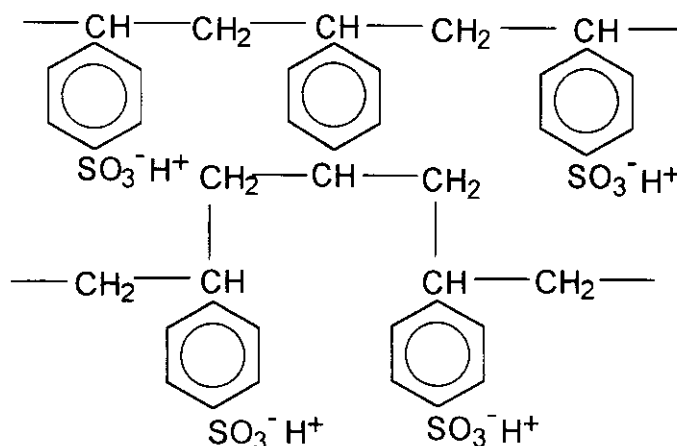
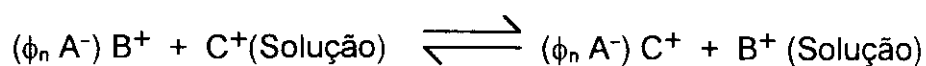


Figura 07: Estrutura química de uma resina de troca catiônica típica

As resinas de troca catiônica contêm cátions livres que podem ser trocados por cátions da solução:



Uma resina de troca aniônica fortemente básica é obtida pela copolimerização do estireno com uma pequena porção de divinilbenzeno, seguida da clorometilação e interação com uma amina terciária (figura 08) [48, 49].

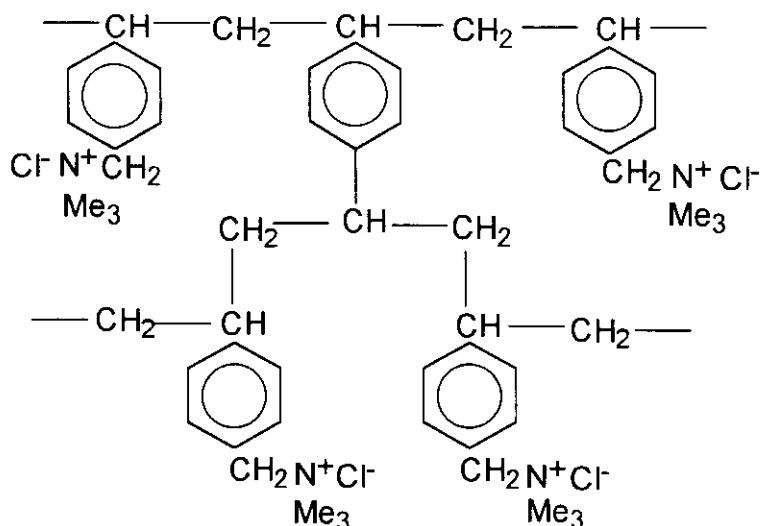
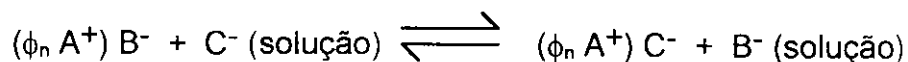


Figura 08: Estrutura química de uma resina de troca aniônica típica.

As resinas de troca aniônica contêm ânions livres que podem ser trocados por ânions da solução [49].



Em ambos os casos pode ser observado que a primeira parte do grupo é fixada ao esqueleto da resina por uma ligação covalente formando um tipo de macro-íon. Os íons de cargas opostas são ligados ao macro-íon por forças eletrostáticas, sendo denominados de contra-íons. Estes contra-íons fazem parte do grupo funcional e podem ser trocados por uma quantidade equivalente de vários íons, de forma a manter a eletroneutralidade [48, 49].

As propriedades físicas das resinas são determinadas pelo grau de reticulação. Uma resina altamente reticulada geralmente é mais dura, mais quebradiça e menos permeável que uma resina de baixa reticulação; sendo assim, o grau de reticulação determina a capacidade de intumescimento e a velocidade de troca iônica [46, 48].

Uma reação de troca iônica consiste na troca reversível de íons entre duas fases imiscíveis. Vários fatores são envolvidos no processo de troca iônica, dentre eles destacam-se o tamanho das partículas, o tipo de troca, o fluxo e a temperatura [49].

Como estão presentes diversos íons, o trocador poderá mostrar diferentes afinidades por eles, tornando possível as separações. No caso utilizando o EDXRF por ser um método multielementar simultâneo não há, necessidade de separação, apenas de troca iônica. Em soluções aquosas de baixas concentrações, a extensão da troca da resina catiônica aumenta com a valência do íon que se troca, por exemplo, $Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$. Entre os íons divalentes leva-se em conta a dissociação incompleta dos sais de metais e o tamanho iônico a extensão da troca por exemplo, será $Cd^{2+} < Be^{2+} < Mn^{2+} < Mg^{2+} = Zn^{2+} < Cu^{2+} = Ni^{2+} < Co^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}$ [48].

No caso das resinas de troca ânionica fortemente básicas, a extensão de troca de ânions monovalentes varia com o tamanho do íon hidratado. Os ânions polivalentes são geralmente adsorvidos preferencialmente [48].

A capacidade de troca e a seletividade são as principais características de uma resina, sendo a capacidade de troca expressa como uma medida da quantidade máxima de contra-íons a serem trocados enquanto que a seletividade está relacionada com o grupo funcional, o grau de ligações cruzadas e a própria capacidade de troca [49].

A capacidade de troca iônica é definida como o número de grupos funcionais por unidade de massa seca ou volume do trocador iônico. Geralmente é expressa em miliequivalentes por grama de trocador iônico seco [50].

II.3.2- Precipitação

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, sequência na qual os reagentes são misturados e as propriedades do coletor [46].

A precipitação é convenientemente usada na combinação com métodos de determinação que utilizam amostras sólidas. Sendo assim, pode ser combinada muito vantajosamente com a Fluorescência de Raios-X, onde a amostra analisada pode ser sólida, particularmente se a precipitação leva a formação de precipitado com superfície homogênea [47].

Os agentes precipitantes utilizados foram os sais de ditiocarbamatos que são substâncias contendo átomos de enxofre e reagem com íons metálicos formando compostos insolúveis em água [48]. Os dois sais utilizados foram o dietilditiocarbamato de sódio e o dibenzilditiocarbamato de sódio que estão ilustrados nas figuras 09 e 10 respectivamente.

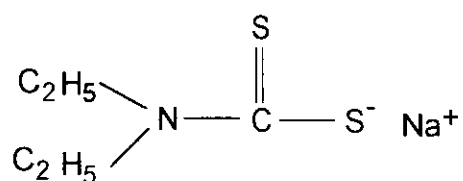


Figura 09: Estrutura química do dietilditiocarbamato de sódio (NaDDC).

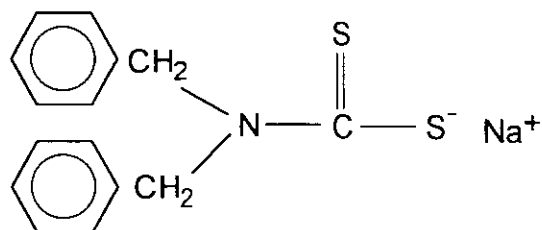


Figura 10: Estrutura química do dibenzilditiocarbamato de sódio (DBDTC).

II.4- MÉTODOS MATEMÁTICOS DE DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA

II.4.1- Parâmetros Fundamentais.

Na análise por Fluorescência de Raios-X a composição da amostra pode ser determinada a partir de uma curva de calibração ou pelo método de Parâmetros Fundamentais. Neste método, os parâmetros considerados são: coeficiente de absorção, linhas de absorção, características do comprimento de onda, rendimento fluorescente, emissão relativa entre outros. Há tabelas específicas contendo os valores correspondentes [51, 52, 53].

Este método baseia-se na correção teórica do efeito da matriz, sendo necessário apenas um padrão (metal puro, óxidos, nitratos ou outros sais) ou até mesmo sem padrão. Deve-se considerar a composição total da amostra e, iterativamente, o programa calcula a concentração de cada um de seus componentes normalizando a 100% [54].

O cálculo pode ser feito através da equação 04 [42].

$$I_L = I_0 \omega_A g_L \frac{r_A - 1}{r_A} \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{C_A \mu_A(\lambda_{\text{prim}}) \csc \varphi}{\mu_M(\lambda_{\text{prim}}) \csc \varphi + \mu_M(\lambda_L) \csc \psi}$$

I_L = Intensidade da linha do elemento

I_0 = Intensidade do feixe primário em λ_{prim}

ω_A = rendimento de fluorescência do elemento A

g_L = fração da linha L

r_A = razão do vértice de absorção do elemento A

$d\Omega/4\pi$ = fração do raio-X fluorescente ao detector

C_A = concentração do elemento A

$\mu_A(\lambda_{\text{prim}})$ = coeficiente de absorção de massa de A para λ_{prim}

$\mu_M(\lambda_{\text{prim}})$ = coeficiente de absorção de massa da matriz para λ_{prim}

$\mu_M(\lambda_L)$ = coeficiente de absorção de massa da matriz para λ_L

φ = ângulo de incidência do feixe primário

ψ = ângulo de saída do feixe fluorescente

II.4.2- Correção de Intensidade.

As energias das linhas de emissão dos elementos analisados são muito próximas, ocorrendo interferência de um elemento na intensidade do outro, conforme está descrito no item II.4.2.1. Foram utilizados dois métodos de cálculo de correção de intensidade.

II.4.2.1- Método do coeficiente alfa (α)

Este método é baseado na interferência causada por um elemento j na intensidade do elemento i , por absorção e/ou fluorescência que pode aumentar ou reduzir o sinal do elemento i [53, 54, 55]. O cálculo do coeficiente α foi feito através do próprio programa do equipamento Fluorescência de Raios-X, que nos fornece além do valor do coeficiente alfa, o valor do coeficiente angular e linear e são aplicados na equação 05.

$$\text{Equação 05: } C_i = B_i + M_i * I_i * (1 + \sum \alpha_{ij} * I_j)$$

onde: C_i = Concentração do elemento i

B_i = Coeficiente linear

M_i = Coeficiente angular

I = intensidade

α = fator de correção

II.4.2.2- Método da razão entre as intensidades K_β e K_α dos elementos.

Este método também é baseado na interferência da linha K_β do elemento j na linha K_α do elemento, foi proposto neste trabalho, e é muito mais simples [56].

II.5- OUTRAS TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO ELEMENTAR

II.5.1- Diferentes técnicas de excitação para EDXRF.

Na utilização da técnica de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva convencional observa-se o problema de baixa razão sinal/ruído, que é causado pelo efeito do espalhamento coerente (Rayleigh) e incoerente (Compton) na amostra. Outras técnicas de Fluorescência de Raios-X podem ser utilizadas para contornar este problema, o que seria uma alternativa para eliminação da etapa de pré-concentração, conforme ilustra a figura 11 [57].

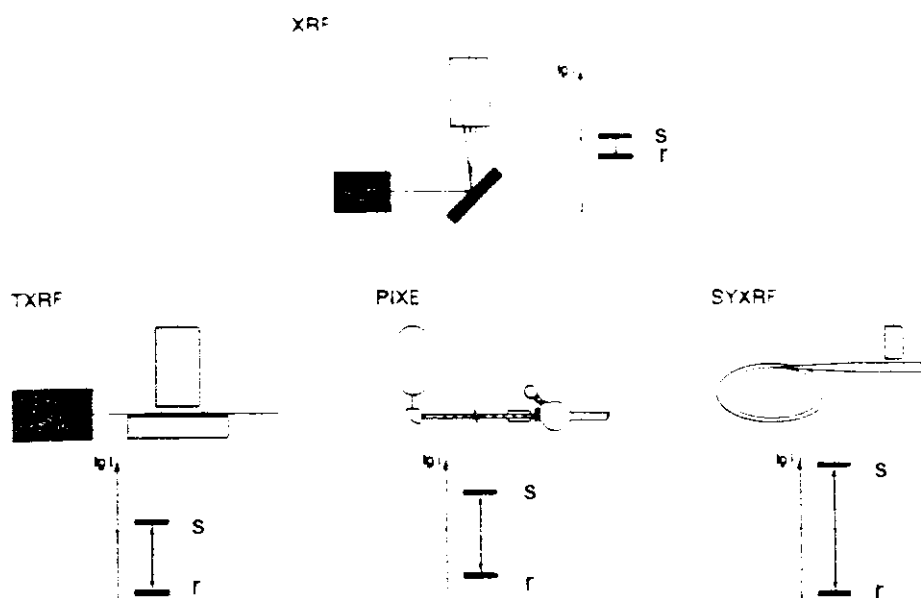


Figura 11: Razão Sinal / ruído em diferentes tipos de análise por Fluorescência de Raios-X

As técnicas utilizadas para contornar o problema sinal/ruído diferem do método convencional no modo de excitação dos raios-X ou na configuração do equipamento, entre eles estão: Fluorescência de Raios-X com Reflexão Total (TXRF), Emissão de Raios-X induzida por partícula(PIXE), Fluorescência de

Raios-X com Radiação Síncrotron (SYXRF) e Fluorescência de Raios-X com Excitação Radioisotópica [57].

II.5.1.1- Fluorescência de Raios-X com Reflexão Total (TXRF)

A Fluorescência de Raios-X com Reflexão Total é uma técnica para análise de traços e de superfícies. Os componentes básicos do equipamento são semelhantes ao convencional diferindo apenas no ângulo de incidência, que é muito pequeno [58-60]. O esquema básico está ilustrado na figura 12 [57].

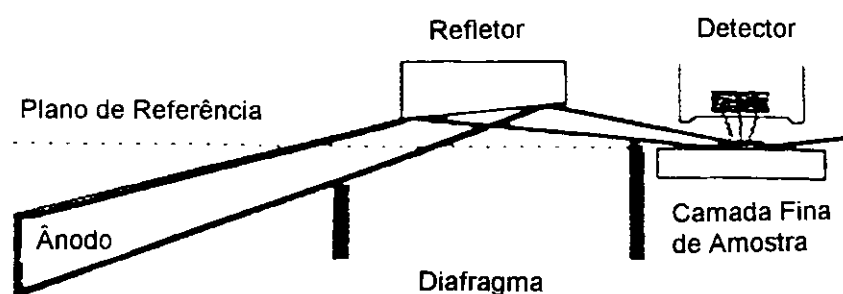


Figura 12: Esquema básico do Fluorescência de Raios-X com Reflexão Total.

Um feixe de radiação é gerado por uma fonte de raios-X, passa através de uma fenda fixa, por um refletor onde é totalmente refletida, em seguida passa através da amostra colocada sobre o carregador, onde é excitado emitindo raios-X. A radiação emitida é detectada por um detector de Si(Li) colocado diretamente sobre a amostra [58-60]. Esta proximidade entre o detector e a amostra possibilita que o máximo de fótons sejam coletados pelo detector [61].

Vários materiais podem ser utilizados como carregadores tais como: quartzo, germanio e carbono (diamante), desde que sejam opticamente planos e extremamente limpos [60].

O método reduz o contínuo, pois a radiação entra na amostra a um ângulo menor que o ângulo crítico para a Reflexão Total resultando num espalhamento mínimo [59, 61-63].

Para a determinação de elementos mais leves, há problemas na quantificação e detecção, pois o sinal fluorescente de elementos leves é de baixa intensidade, dificultando a detecção. A eficiência do detector pode ser melhorada utilizando outros detectores mais adequados como por exemplo um detector de Ge ultrapuro com uma janela de diamante com $0,4 \mu\text{m}$ de espessura sob vácuo [64].

A Fluorescência de Raios-X com Reflexão Total tem sido aplicada em diversos tipos de amostras tais como: águas naturais [65, 66], solo [67], ar [68], sangue e tecidos [26], alimentos [69, 70], reagentes químicos [71], minerais [72], petróleo [73] e na indústria de semicondutores [74, 75], entre outros.

II.5.1.2- Emissão de Raios-X induzida por partícula (PIXE)

A emissão de raios-X induzida por partícula é outra técnica alternativa na Fluorescência de Raios-X [76]. É uma técnica onde a excitação é feita por partículas alfa ou prótons carregados, sendo necessária uma fonte de alta energia (Acelerador de Van de Graaff), que é colocado em uma câmara de vácuo [57, 77]. O esquema básico está ilustrado na figura 13, onde o feixe de radiação é gerado por um acelerador de partículas e é detectado por um detector Si(Li) ou Ge [57].

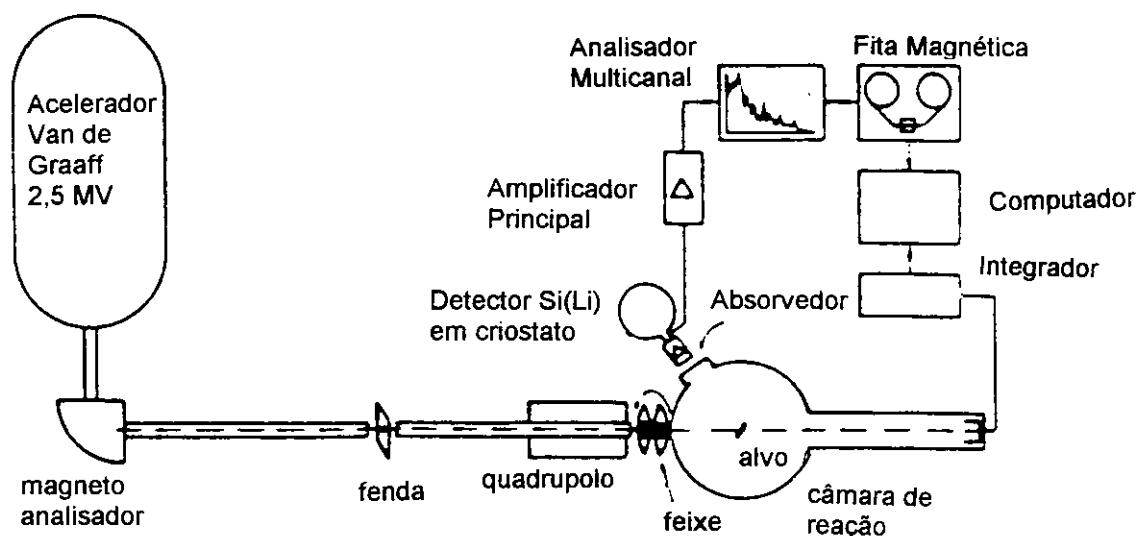


Figura 13: Esquema básico da análise por emissão de raios-X por partículas aceleradas.

O método é utilizado como análise multielementar, simultânea e não destrutivo. Comparada com a excitação de raios-X pelo método convencional tem melhor sensibilidade, devido a maior intensidade do feixe produzido pelo acelerador de partículas, apresenta melhor limite de detecção e devido a facilidade de focalizar um pequeno sítio na amostra necessitando menor quantidade de amostra. As desvantagens deste método em relação ao convencional é que requer um acelerador de partículas de alta energia que é bastante caro, e é necessária a utilização de vácuo, limitando a aplicação da análise apenas para amostras sólidas [62].

Este método pode ser combinado com outros métodos nucleares tal como a emissão de raios- γ induzida por partícula (PIGE) para se analisar elementos leves utilizando detector semiconductor Si(Li) com janela ultrafina [78, 79].

O método de emissão de raios-X induzida por partícula tem sido aplicado em diversos tipos de amostra tais como: plantas [80], amostras ambientais [81], amostras arqueológicas [78, 82], na indústria de semicondutores [83], entre outros.

II.5.1.3- Fluorescência de Raios-X com Radiação Síncrotron (SYXRF)

A radiação síncrotron é emitida a partir de elétrons que circulam em um anel horizontal sob vácuo, próximo a velocidade da luz [76, 84]. Este anel está ilustrado na figura 14 [57].

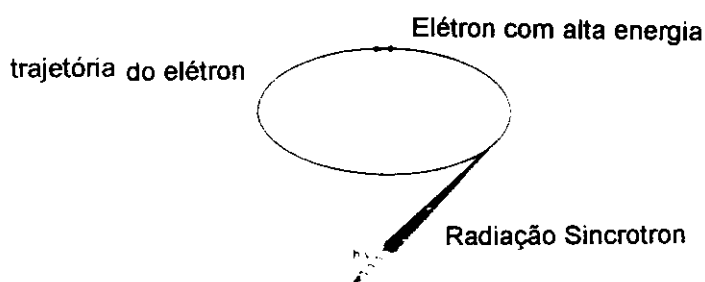


Figura 14: Esquema básico do anel onde é gerado a radiação síncrotron.

A energia cinética é fornecida aos elétrons por um oscilador eletromagnético. A aceleração do elétron no imã curvo causa a emissão tangencial de um feixe muito estreito de raios-X que é bastante intenso e cobre ampla faixa de energia [84].

As principais características do Fluorescência de Raios-X com Radiação Síncrotron é a variação espectral contínua e o alto grau de polarização no plano do elétron [57, 76].

A polarização é utilizada para reduzir o "background" desde que a amostra esteja perpendicular ao feixe incidente no plano da trajetória. Neste caso o espalhamento coerente e incoerente dos fótons incidentes tende a zero e a razão sinal/ruído é melhorada. Sendo assim o método é bastante utilizado na análise de elementos traço e é facilmente combinado a um feixe externo que possibilita a análise de amostras fora do anel a vácuo tais como amostras arqueológicas e amostras sensíveis ao vácuo [59, 76, 85]. As desvantagens do método é o alto custo e a possibilidade da intensidade da fonte diminuir com o tempo, mas isto pode ser contornado pelo monitoramento contínuo do feixe primário [59].

O método de Fluorescência de Raios-X com Radiação Síncrotron tem sido aplicado em diversos tipos de amostra tais como: amostras ambientais [86], amostras arqueológicas [87], na área médica [88], na indústria de semicondutores [89], entre outros.

II.5.1.4- Fluorescência de Raios-X com Excitação Radioisotópica.

O método de Fluorescência de Raios-X com excitação radioisotópica é um método que utiliza material radioativo como fonte de excitação, os quais decaem emitindo radiação-X ou γ de baixa energia ou ainda emitindo partículas β^- . Os elementos radioativos que emitem raios-X são os que decaem por captura eletrônica ou conversão interna [59, 90].

As fontes radioisotópicas mais comuns estão ilustradas na tabela 04.

Tabela 04: Fontes radioisotópicas mais comuns para Fluorescência de Raios-X

Fonte	Processo de decaimento	Tempo de meia vida	Tipo de radiação	Energia (keV)
$^3\text{H-Ti}$	β^-	12,3 anos	contínua	3-10
			Ti K raios-X	4-5
^{55}Fe	CE	2,7 anos	Mn K raios-X	5,9
^{57}Co	CE	270 dias	Fe K raios-X	6,4
			raios- γ	14, 122, 136
^{109}Cd	CE	1,3 anos	Ag K raios-X	22
			raios- γ	88
^{125}I	CE	60 dias	Te K raios-X	27
			raios- γ	35
$^{147}\text{Pm-Al}$	β^-	2,6 anos	Contínua	12-45
^{210}Pb	β^-	22 anos	Bi L raios-X	11
			raios- γ	47

A vantagem de se utilizar este método é que os equipamentos são portáteis e não há necessidade de energia elétrica, sendo possível a análise no campo [91]. A desvantagem é que não pode ser desligada mesmo quando não está sendo utilizado, mas isto pode ser contornado pelo encapsulamento do radioisótopo para prevenir a exposição às radiações. Outra desvantagem é que cada radioisótopo só pode ser utilizado para uma faixa de elementos, e é um método com baixa velocidade analítica, devido às atividades disponíveis [90].

A Fluorescência de Raios-X com excitação radioisotópica tem sido aplicada em diversos tipos de amostras tais como: amostras ambientais [24, 25], alimentos [92], entre outros.

II.5.2- Outra configuração da técnica de Fluorescência de Raios-X

- Fluorescência de Raios-X de Comprimento de Onda Dispersivo

Os primeiros instrumentos de Fluorescência de Raios-X eram do tipo Comprimento de Onda Dispersivo, podendo ser um instrumento monocanal ou sequencial e multicanal ou simultâneo. Na figura 15 está ilustrado um esquema do espectrômetro de Fluorescência de Raios-X de Comprimento de Onda Dispersivo monocanal (sequencial) [59].

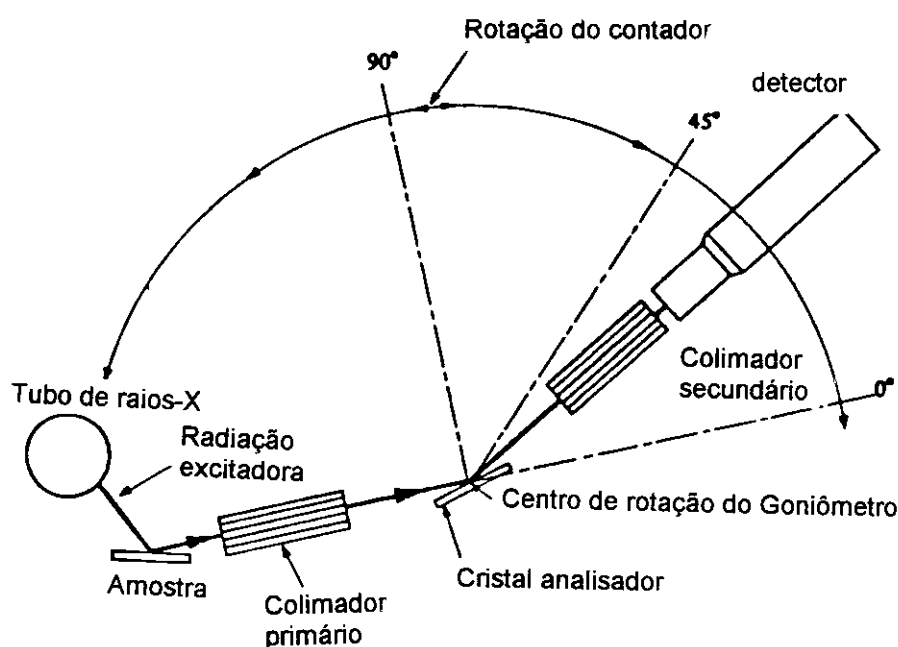


Figura 15: Esquema básico de um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X de Comprimento de Onda Dispersivo monocanal.

A radiação emitida de uma amostra é colimada com um colimador Soller e incide em um cristal analisador. O cristal difrata a radiação em diferentes extensões de acordo com a lei de Bragg, dependendo do comprimento de onda. Esta dispersão angular da radiação permite a detecção sequencial dos raios-X emitidos

pelos elementos na amostra. Os instrumentos mais comuns são os sequenciais que contêm um sistema mecânico conhecido como goniômetro, um cristal analisador e um detector [41].

A análise por Fluorescência de Raios-X de Comprimento de Onda Dispersivo tem melhor resolução que a análise por Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva mas, para análises qualitativas a análise por Fluorescência de Raios-X de Comprimento de Onda Dispersivo requer uma varredura lenta do espectro, mas de qualquer forma os dois métodos podem ser aplicados para os mesmos tipos de amostras [41, 93].

II.5.3- Outras Técnicas Analíticas para determinação elementar

Vários outros métodos analíticos são bastante utilizados para identificação e determinação elementar. Dentre eles, destacam-se:

- Análise por ativação neutrônica (NAA).

Os métodos de ativação são baseados em medidas de radioatividade após irradiação de amostras com nêutrons ou partículas carregadas [62, 90].

A análise por ativação neutrônica é muito importante devido às suas características tais como sensibilidade, exatidão e fácil calibração. A desvantagem é que a análise é muito lenta e seu custo é altíssimo [90].

- Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

É um método baseado na absorção atômica de energia ressonante quando um átomo vai para seu estado excitado. Como fonte de energia é utilizada uma lâmpada de cátodo oco e para atomização da amostra é utilizado chama, atomização eletrotérmica ou geração de hidreto [62].

É um dos métodos mais comumente utilizado devido a sua simplicidade, efetividade, seletividade, precisão, exatidão e custo relativamente baixo. Apresenta a desvantagem de não ser um método simultâneo, como também de ser destrutivo [90].

- Espectrometria de Emissão Atômica (AES)

É um método baseado na emissão de energia quando um átomo eletronicamente excitado retorna ao seu estado fundamental. A fonte de energia para excitação da amostra pode ser a chama ou o plasma. Sua principal vantagem é a exatidão e a capacidade de contornar as interferências dos efeitos da matriz [90].

- Espectrometria de Fluorescência Atômica (AFS)

É um método baseado na emissão de energia quando um átomo eletronicamente excitado retorna ao seu estado fundamental e a intensidade é medida a um ângulo de 90° do caminho da luz. Como fonte de excitação, pode ser utilizado uma lâmpada de cátodo oco ou laser. A utilização do laser tem a vantagem de apresentar um baixo limite de detecção e é apropriada para amostras complexas. Tem a desvantagem do equipamento ser muito caro e requerer tempo para otimizar suas condições; sendo assim é aplicado somente em amostras complexas que requeiram extrema sensibilidade [41].

- Voltametria

É um método eletroanalítico, onde os resultados são obtidos a partir da medida de corrente em função do potencial aplicado sobre condições que causem uma polarização de um eletrodo indicador ou de trabalho. É utilizada para determinações de espécies orgânicas e inorgânicas. Um dos tipos mais utilizados é a Voltametria "Stripping", que é largamente utilizada em análises de traços devido a

etapa de pré-concentração eletroquímica que permite a determinação de quantidades pequenas de amostra com boa exatidão, resolução e sensibilidade [41].

- Espectrometria de massa

Na espectrometria de massa, a amostra é exposta a uma fonte de alta energia que a atomiza e converte o vapor atômico resultante em íons, que são determinados em um espectrômetro de massa. A técnica pode ser utilizada para determinar: espécies orgânicas e inorgânicas, a estrutura de uma grande variedade de espécies moleculares, a composição isotópica da amostra e tem a capacidade de análise multielementar; sua principal desvantagem é o alto custo [90].

Algumas aplicações para estas técnicas estão descritas na tabela 01.

Algumas características das técnicas apresentadas anteriormente são comparadas entre si conforme ilustra a tabela 05 [62].

Tabela 05: Comparação entre técnicas analíticas de análise elementar [62].

Técnica	Preço do instrumento ^a	Limite de Detecção ^b	Interferência Espectral	Efeitos da Matriz	Multi elementar	tipo de amostra
AAN	++++	0,001-1	baixa	baixo	sim	sólida
XRF ^c	+ / ++	1-10	alta/baixa	médio	sim	sólida
TXRF	++	0,2	alta	médio	sim	líquida
PIXE	++++	0,2-3	alta	médio	sim	sólida
ICP-AES	++	1-30	alta	médio	sim	líquida
ETA-AAS	+ / ++	0,01-0,2	média	alto	não	líquida
LIF-ETA	+++	0,001	baixa	alto	não	líquida
ICP-MS	+++	0,03-0,1	alta	alto	sim	líquida

a-) Preço do instrumento: + indica menos que \$100.000, ++ indica de \$100.000 a \$250.000, +++ indica de \$250.000 a \$500.000 e ++++ indica mais que \$500.000.

b-) Limite de detecção é dado em $\mu\text{g g}^{-1}$ para NAA, XRF e PIXE, e em ng mL^{-1} para as outras técnicas.

c-) XRF inclui os dois tipos: o de energia dispersiva e o de comprimento de onda dispersivo.

XRF: Fluorescência de Raios-X.

TXRF: Fluorescência de Raios-X com reflexão total.

NAA: Análise por Ativação Neutrônica

ICP-MS: Espectrometria de Massa com plasma induzido

ICP-AES: Espectrometria de Emissão Atômica com plasma induzido

ETA-AAS: Espectrometria de Absorção Atômica com atomização eletrotérmica

LIF-ETA: Espectrometria de Fluorescência Atômica induzida por laser combinado com atomização eletrotérmica.

III- PARTE EXPERIMENTAL

III.1 -REAGENTES E SOLUÇÕES

-Solução estoque de chumbo a 1006 mg L^{-1}

Foram dissolvidos 1,6084 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em água desionizada, completando seu volume a 1000 mL.

-Solução estoque de cobalto a 1005 mg L^{-1}

Foram dissolvidos 4,9623 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água desionizada completando seu volume a 1000 mL.

-Solução estoque de cobre a 5056 mg L^{-1}

Foram dissolvidos 19,6443 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em água desionizada, completando seu volume a 1000 mL.

-Solução estoque de cromo a 1035 mg L^{-1}

Foram dissolvidos 1,9898 g de CrO_3 em água desionizada completando seu volume a 1000 mL.

-Solução estoque de ferro a 1004 mg L^{-1}

Foram dissolvidos 1,4356 g de Fe_2O_3 em 10 mL de HCl concentrado com aquecimento, completando seu volume com água desionizada a 1000 mL.

-Solução estoque de manganês a 1016 mg L^{-1}

Foram dissolvidos 1,6086 g de MnO_2 em 10 mL de solução de HCl 1:1 com aquecimento, completando seu volume com água desionizada a 1000 mL.

-Solução estoque de mercúrio a 1088 mg L^{-1}

Foram dissolvidos 1,4726 g HgCl_2 em HNO_3 10%, completando seu volume com água desionizada a 1000 mL.

-Solução estoque de níquel a $998,8 \text{ mg L}^{-1}$

Foram dissolvidos 4,0423 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ em água desionizada, completando seu volume a 1000 mL.

-Solução estoque de zinco a 1004 mg L^{-1}

Foram dissolvidos 1,2499 g de ZnO em 20 mL de solução de HCl 1:1, completando seu volume com água desionizada a 1000 mL.

-Solução estoque de dietilditiocarbamato de sódio (NaDDC)

Foram dissolvidos 2,0277 g de NaDDC em água desionizada completando seu volume a 100 mL.

As demais soluções utilizadas neste trabalho estão no Apêndice A.

III.2- EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

-Balança Analítica Fisher Scientific, modelo A250.

-Potenciômetro PROCYON digital modelo PHD-10, equipado com eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado.

-Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva SPECTRACE 5000 [44]

O equipamento de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva SPECTRACE 5000 é utilizado para análise elementar simultânea não destrutiva de amostras sólidas e líquidas. É composto de 3 partes: câmara de amostragem, tubo de raios-X (O ânodo utilizado em nosso caso foi o ródio que tem as linhas K características a 20,2 keV e as linhas L características a 2,70 keV) e detector. Para se fazer a determinação deve ser feita a escolha dos parâmetros de aquisição, o processamento do espectro e a escolha do método de quantificação.

Parâmetros de Aquisição

Para se iniciar a irradiação das amostras, devem ser consideradas as seguintes condições de acordo com o elemento a ser analisado:

1- Voltagem do Tubo de Raios-X: Varia de 6 a 50 kV e a sua escolha depende dos elementos a serem analisados (Foi utilizado 30 kV)

2- Corrente do Tubo de Raios-X: Deve ser ajustada de forma que o “dead time” não exceda 50%, é ajustada depois de selecionados o filtro e a voltagem (Foi utilizado 0,02 mA).

3- Filtro: É utilizado para otimizar as condições de excitação para elementos com linhas de emissão em uma determinada faixa de energia do espectro. A tabela 06 apresenta os tipos de filtro disponíveis no equipamento combinados com a voltagem para faixas de elementos (Foi utilizado filtro Fino 0,05 mm Rh).

Tabela 06: Combinações Voltagem do Tubo / Filtro otimizadas para faixas de elementos

Filtro	Voltagem do Tubo (kV)	Elementos Otimizados	Outros elementos detectados
Nenhum	8 - 15	Na - S (K) Zn - Mo (L)	K - Fe (K) Tc - Ce (L)
Celulose	8 - 15	Cl - Sc (K) Tc - Cs (L)	Al - Zn (K) Zr - Gd (L)
Alumínio (0,127 mm)	10 - 20	Ti - Mn (K) Ba - Sm (L)	Cl - Br (K) Ag - Hf (L)
Fino (0,05 mm Rh)	20 - 30	Fe - Ge (K) Eu - Au (L)	K - Mo (K) Ba - U (L)
Cinco (0,127 mm Rh)	30 - 45	As - Mo (K) Hg - U (L)	Ti - Mo (K)
Seis (0,63 mm Cu)	45 - 50	Tc - La (K)	

4- Tempo de irradiação: É o tempo em que a amostra será irradiada (Foi utilizado 50 segundos).

5- Energia máxima: Define o limite superior de energia do espectro (10, 20 ou 40 keV)

6- Atmosfera: Pode ser ar, vácuo ou hélio dependendo do elemento a ser analisado. O ar é o mais utilizado e o vácuo é frequentemente utilizado em amostras com elementos mais leves, desde que estejam na forma sólida. O hélio pode ser utilizado em amostras líquidas com elementos mais leves, mas não está disponível no equipamento utilizado.

7- Tempo de pré-aquecimento: Tempo necessário para que o sistema se estabilize entre uma irradiação e outra, 5 segundos é o suficiente para o pré-aquecimento.

Processamento do espectro

O processamento do espectro tem a função de ler um espectro e integrar os picos determinando sua a intensidade no espectro. Os elementos a serem analisados devem ser listados com suas respectivas linhas de emissão (K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β}). Depois de processado o espectro, suas intensidades podem ser lidas em contagem por segundo (cps).

Nos espectros obtidos os elementos podem ser identificados de acordo com sua posição na escala de energia conforme está ilustrado na tabela 07.

Tabela 07: Energias de emissão e absorção de alguns elementos

Elemento	K_{abs}	K_{α}	$K_{\beta 1}$	L_{abs}	$L_{\alpha 1}$	$L_{\beta 1}$	M_{abs}	$M_{\alpha 1}$
V	5,463	4,949	5,426	0,512	0,511	0,519		
Cr	5,988	5,411	5,946	0,574	0,573	0,583		
Mn	6,537	5,894	6,489	0,639	0,637	0,649		
Fe	7,111	6,398	7,057	0,708	0,705	0,718		
Co	7,709	6,924	7,648	0,779	0,776	0,791		
Ni	8,331	7,471	8,263	0,853	0,851	0,869		
Cu	8,980	8,040	8,904	0,933	0,930	0,950		
Zn	9,660	8,630	9,570	1,022	1,012	1,034		
Ga	10,368	9,241	10,262	1,117	1,098	1,125		
Hg				12,285	9,987	11,821	2,291	2,196
Tl				12,657	10,267	12,211	2,389	2,271
Pb				13,044	10,550	12,612	2,484	2,345
Bi				13,424	10,837	13,021	2,586	2,426
Rh	23,224	20,165	22,712	3,002	2,696	2,834		

Técnicas de análise

As técnicas de análise utilizam as intensidades para obter uma curva de calibração ou análise de elementos com concentrações desconhecidas. Pode ser linear, quadrática, correção de intensidade, correção de concentração e parâmetros fundamentais.

III.3- PRÉ-CONCENTRAÇÃO

III.3.1- Determinação da capacidade de troca iônica da resina Amberlite IR-120.

III.3.1.1- Método convencional [48]

Foram pesadas em balança analítica aproximadamente 0,5 g (com precisão de $\pm 0,0001$ g) de resina de troca catiônica Amberlite IR-120.

A resina foi transferida para uma coluna de vidro com torneira de teflon. [94]. Passou-se através da coluna 25,0 mL de solução NaCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ recolhendo a solução em um erlenmeyer de 125 mL.

A solução recolhida foi titulada com solução NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ padronizada com biftalato de potássio, utilizando fenolftaleína como indicador.

III.3.1.2- Método de Fluorescência de Raios-X.

Foram pesadas em balança analítica 12 porções com aproximadamente 1,2 g (com precisão de $\pm 0,0001$ g) de resina de troca catiônica Amberlite IR-120.

Cada porção de resina foi colocada em contato com volumes crescentes de solução de cobre a 5056 mg L^{-1} sob agitação durante 30 minutos que depois de filtrada e seca foi analisada por Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva.

III.3.2- Pré-concentração de metais em resinas de troca iônica Amberlite IR120 e Amberlite IRA904.

III.3.2.1- Estudo do efeito do tempo de agitação para a troca iônica.

-Soluções:

Foram preparadas soluções a $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cada metal.

-Troca iônica:

Foram pesadas em balança analítica aproximadamente 0,7g (com precisão de $\pm 0,0001 \text{ g}$) de resina de troca catiônica Amberlite IR120 e 0,4g (com precisão de $\pm 0,0001 \text{ g}$) de resina de troca aniônica Amberlite IRA904.

Em um erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 100,0 mL da solução contendo os elementos em estudo e a resina de troca iônica. O sistema foi mantido sob agitação variando-se o tempo de 5 a 30 minutos. A resina foi filtrada e depois de seca analisada por Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva.

III.3.2.2-Estudo do efeito do pH para a troca iônica.

-Soluções:

Foram preparadas soluções a $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cada metal, ajustando o pH entre 1,0 e 8,0 com soluções de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NH_4OH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

-Troca iônica:

Foram pesadas em balança analítica aproximadamente 0,7g (com precisão de $\pm 0,0001 \text{ g}$) de resina de troca catiônica Amberlite IR120 e 0,4g (com precisão de $\pm 0,0001 \text{ g}$) de resina de troca aniônica Amberlite IRA904.

Em um erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 100,0 mL da solução com os elementos em estudo e a resina de troca iônica. O sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos no caso da resina catiônica e 25 minutos no caso da

aniônica. A resina foi filtrada e depois de seca analisada por Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva.

III.3.2.3- Estudo da saturação das resinas de troca iônica.

-Soluções:

Foram preparadas as soluções nas concentrações entre 10,0 e 40,0 mg L⁻¹ e o pH foi ajustado em 2,0 que foi o pH ideal conforme está descrito no item :

-Troca Iônica:

O procedimento é o mesmo utilizado no item III.3.2.2

III.3.2.4- Curvas de Calibração de cada elemento para a troca iônica.

-Soluções:

Foram preparadas as soluções nas concentrações entre 0,4 e 8,0 mg L⁻¹ e o pH foi ajustado em 2,0:

-Troca Iônica:

O procedimento é o mesmo utilizado no item III.3.2.2

III.3.2.5- Troca Iônica pelo método da coluna:

Foram pesadas em balança analítica aproximadamente 0,7g (com precisão de $\pm 0,0001$ g) de resina de troca catiônica Amberlite IR120 e 0,4g (com precisão de $\pm 0,0001$ g) de resina de troca aniônica Amberlite IRA904.

Passou-se 100,0 mL de solução contendo os metais por uma coluna de vidro com torneira de teflon removível contendo resina de troca catiônica em seguida por uma outra coluna contendo resina de troca aniônica. As resinas secas foram analisadas por Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva.

III.3.2.6- Amostras sintéticas preparadas com os elementos em estudo para a troca iônica.

-Soluções:

As soluções foram preparadas conforme a tabela 08, ajustando o pH em 2,0:

Tabela 08: Concentrações variadas dos elementos em estudo em amostras sintéticas (mg L⁻¹).

Amostra	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Hg	Pb
1	0,4	1,0	4,0	4,0	6,0	8,1	0,4	1,1	2,0
2	2,1	4,1	6,0	8,0	0,4	1,0	2,0	4,4	6,0
3	6,2	8,1	0,4	1,0	2,0	4,0	6,0	8,7	0,4
4	8,3	0,4	6,0	1,0	8,0	0,4	6,0	1,1	8,1
5	6,2	2,0	1,0	6,0	1,0	6,1	1,0	6,5	1,0
6	4,1	1,0	8,0	0,4	8,0	1,0	8,0	0,4	6,0

-Troca Iônica:

O procedimento é o mesmo utilizado no item III.3.2.2

III.3.2.7- Determinação de metais em Água de Mar

-Soluções:

As amostras de água de mar natural coletada em Ubatuba (Praia da Lagoinha) e sintética [95] foram dopadas com os elementos em estudo de acordo com a tabela 09.

Tabela 09: Concentrações adicionadas dos elementos em estudo nas amostras de água de mar (mg L^{-1})

(a) Água de mar sintética

Amostra	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Hg	Pb
1	8,2	7,1	6,0	5,0	4,0	3,0	2,0	1,1	1,0
2	5,1	3,0	1,0	0,5	6,0	4,0	8,0	2,2	8,0
3	2,1	1,0	8,0	3,0	7,9	1,0	0,8	6,5	2,0

(b) Água de mar natural

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Hg	Pb
1	5,1	3,0	1,0	0,5	5,0	4,0	8,0	2,2	8,0
2	0,5	5,1	4,0	8,0	2,0	8,0	5,0	8,7	4,0

-Pré-Concentração:

Foram pesadas em balança analítica aproximadamente 0,7g (com precisão de $\pm 0,0001$ g) de resina de troca catiônica Amberlite IR120 e 0,4g (com precisão de $\pm 0,0001$ g) de resina de troca aniônica Amberlite IRA904.

Foram adicionados em um erlenmeyer de 250 mL, 100,0 mL de amostra de água de mar natural e sintética dopadas com os elementos em estudo.

A resina de troca catiônica foi transferida para o erlenmeyer, e mantida sob agitação por 30 minutos. A solução filtrada foi mantida sob agitação com a resina de troca aniônica por 25 minutos.

A resina foi filtrada e depois de seca foi analisada por Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva.

Este procedimento foi repetido com a resina de troca catiônica utilizando a mesma solução 6 vezes e com a resina de troca aniônica apenas uma vez.

III.3.3- Pré-Concentração de metais por complexação e precipitação com dietilditio carbamato de sódio (NaDDC) [19].

III.3.3.1- Estudo do efeito do tempo de agitação para precipitação dos complexos metálicos.

-Soluções:

Foram preparadas soluções a $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cada elemento em estudo.

-Precipitação:

Em um béquer de 50 mL foram adicionados 10,00 mL da solução preparada e 1,00 mL de solução de dietilditio carbamato de sódio (NaDDC) $0,0178 \text{ mol L}^{-1}$.

A mistura foi mantida em agitação variando seu tempo de 0 a 30 minutos e em repouso por 20 minutos.

Em seguida foi feita a filtração a vácuo utilizando membrana filtrante Millipore $0,45 \mu\text{m}$, reservando o precipitado para análise por Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva.

III.3.3.2- Estudo do efeito do pH para precipitação dos complexos metálicos.

-Soluções:

As soluções foram preparadas a $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cada metal variando o pH entre 1,0 e 10,0; ajustando com soluções de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NH_4OH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

-Precipitação:

Em um béquer de 50 mL foram adicionados 10,00 mL da solução preparada e 1,00 mL de solução de dietilditio carbamato de sódio (NaDDC) $0,0178 \text{ mol L}^{-1}$.

A mistura foi mantida em agitação por 15 minutos e em repouso por 20 minutos.

Em seguida foi feita a filtração a vácuo utilizando membrana filtrante Millipore 0,45 μm , reservando o precipitado para análise por Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva.

III.3.3.3- Curvas de Calibração de cada elemento precipitado.

-Soluções:

Foram preparadas as soluções nas concentrações entre 0,4 e 8,0 mg L^{-1} e o pH foi ajustado em 8,0:

-Precipitação:

O procedimento é o mesmo utilizado no item III.3.3.2

III.3.3.4- Amostras sintéticas preparadas com os elementos em estudo.

-Soluções:

As soluções foram preparadas conforme a tabela 08 ajustando o pH de cada solução em 8,0.

-Precipitação:

O procedimento é o mesmo utilizado no item III.3.3.2

III.3.4- Pré-Concentração de metais por complexação e precipitação com dibenzilditiocarbamato de sódio (DBDTC) [19, 96].

III.3.4.1- Estudo do efeito do tempo de agitação para precipitação dos complexos metálicos.

-Soluções:

Foram preparadas soluções a 8,0 mg L^{-1} de cada metal.

-Precipitação:

Em um béquer de 50 mL adicionou-se 10,00 mL da solução preparada e 1,00 mL de solução de dibenzilditiocarbamato de sódio (DBDTC) 0,10% em metanol (m/V). A mistura foi mantida em agitação variando o tempo de agitação entre 0 e 30 minutos e em repouso por 20 minutos.

Em seguida foi feita a filtração a vácuo utilizando membrana filtrante Millipore 0,45 μm , reservando o precipitado para análise por Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva.

III.3.4.2- Estudo do efeito do pH para precipitação dos complexos metálicos em DBDTC.

-Soluções:

As soluções foram preparadas a 8,0 mg L^{-1} de cada metal variando o pH de 1,0 a 10,0 ajustando com soluções de HNO_3 0,1 mol L^{-1} e NH_4OH 1,0 mol L^{-1} .

-Precipitação:

Em um béquer de 50 mL foram adicionados 10,00 mL da solução preparada e 1,00 mL de solução de dibenzilditiocarbamato de sódio (DBDTC) 0,10% em metanol (m/V). A mistura foi mantida em agitação por 20 minutos e em repouso por 20 minutos.

Em seguida foi feita a filtração a vácuo utilizando membrana filtrante Millipore 0,45 μm , reservando o precipitado para análise por Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva.

III.3.5- Parâmetros Fundamentais

Para determinação dos elementos em estudo foram irradiados nas mesmas condições os seguintes padrões: CrO_3 , MnSO_4 , Fe_2O_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, NiO , CuO , ZnS , HgO e PbO .

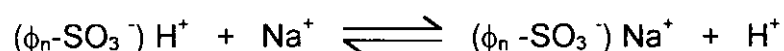
IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1- MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

IV.1.1- Troca iônica

IV.1.1.1- Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca da resina de troca catiônica Amberlite IR120 foi determinada pelo método convencional e por Fluorescência de Raios-X. O método convencional consiste numa titulação ácido-base onde os íons Na^+ passam pela coluna ocorrendo a troca com os íons H^+ da resina. Os íons H^+ foram titulados com solução NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ padronizada e a partir daí foi calculada a capacidade de troca da resina. A troca processou-se completamente, devido ao grande excesso de solução NaCl utilizada para passar através da coluna, e pode ser ilustrada conforme a reação:



Pelo método de Fluorescência de Raios-X, a capacidade de troca iônica da resina Amberlite IR120 foi determinada a partir de várias soluções de concentrações crescentes de cobre. A curva, descrevendo o processo (Figura 16), mantém-se linear até certo ponto; a partir daí, é observado um patamar onde a resina torna-se saturada. Este ponto é considerado a capacidade máxima da resina.

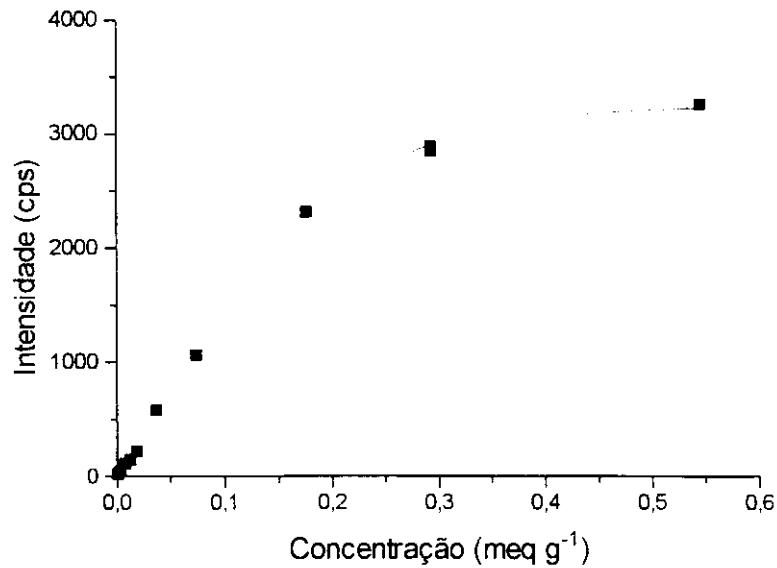


Figura 16: Ilustração da determinação da troca iônica da resina Amberlite IR120 a partir da intensidade de fluorescência de raios-X de cobre em função da concentração.

A capacidade de troca é expressa em meq g⁻¹ e os dois métodos foram comparados conforme mostra a tabela 10.

Tabela 10: Capacidade de troca da resina Amberlite IR120

Método	Capacidade (meq g ⁻¹)
Convencional	2,513
	2,855
	2,645
Fluorescência de Raios-X	2,663

Os resultados obtidos nos dois métodos foram concordantes, mas o método convencional é mais simples e rápido permitindo um maior número de replicatas.

IV.1.1.2-Pré-Concentração

As soluções contendo os metais em estudo foram mantidas em contato com as resinas para promover a troca iônica dos elementos Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb na resina de troca catiônica e dos elementos Cr e Hg na resina de troca aniônica.

A espécie do cromo utilizada (Cr^{6+}) só é pré-concentrada na resina de troca aniônica devido ao composto de cromo utilizado para preparar a solução: óxido de cromo (CrO_3) que quando dissolvido em água resulta em ácido crômico (H_2CrO_4), estando em solução na forma de CrO_4^{2-} [97]. O mercúrio também é pré-concentrado na resina de troca aniônica pois ocorre a formação de complexo HgCl_4^{2-} em meio clorídrico na qual foi preparada a solução de mercúrio.

Os espectros de Fluorescência de Raios-X da resina de troca catiônica e aniônica com os metais pré-concentrados foram obtidos nas condições descritas no item III.2.3 e estão ilustrados nas figuras 17 e 18 respectivamente. Onde os picos são identificados de acordo com a posição na escala de energia usando o programa especialista do fabricante.

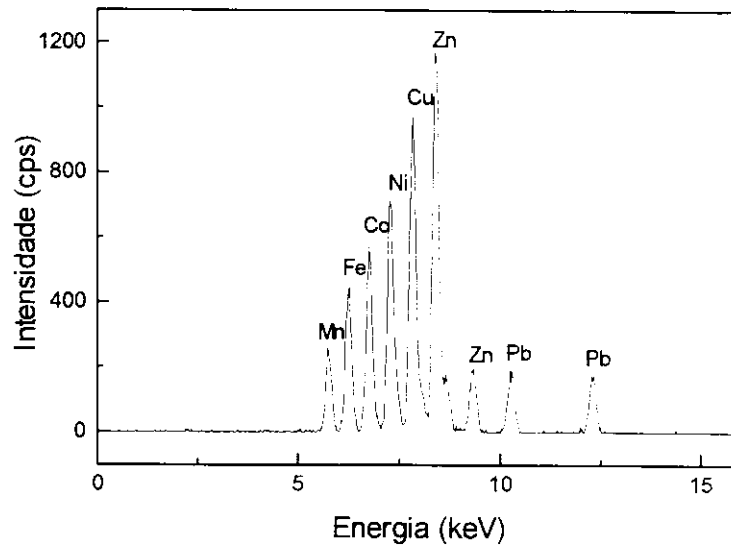


Figura 17: Espectro de Fluorescência de Raios-X de uma das amostras da resina de troca catiônica com os elementos Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb (voltage: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino de Rh)

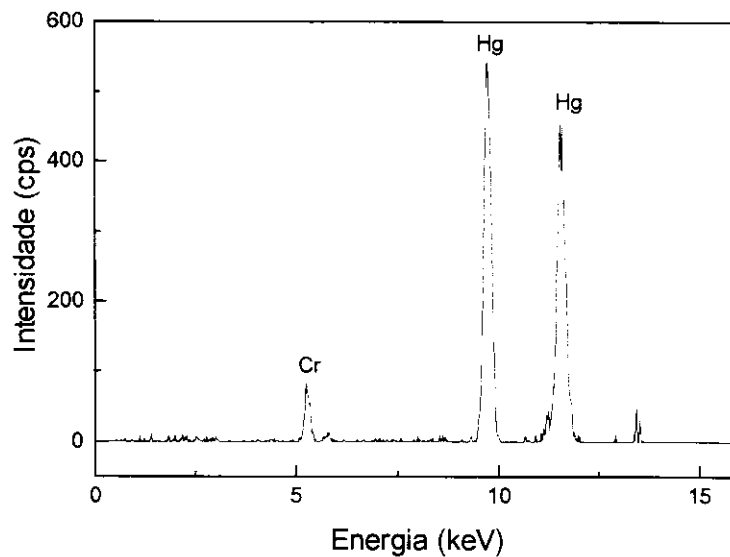


Figura 18: Espectro de Fluorescência de Raios-X de uma das amostras da resina de troca aniônica com os elementos Cr e Hg. (voltage: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh)

Preliminarmente, o processo de troca iônica foi feito por meio de um sistema de colunas. Este método apresenta a vantagem de poder utilizar maior volume de solução, pois é um método contínuo, mas apresenta a desvantagem de deixar a amostra bastante heterogênea pois a tendência é de haver troca iônica logo no primeiro contato entre a solução e a resina, sendo assim a parte superior da coluna fica mais concentrada. Devido a este inconveniente os estudos subsequentes foram feitos pelo método de batelada.

IV.1.1.3- Estudo do efeito do tempo de agitação para a troca iônica

O tempo de agitação para troca iônica dos elementos nas resinas foi escolhido em função das intensidades de Fluorescência de Raios-X em alguns intervalos variados de tempo conforme estão ilustrados nas figuras 19-27. A partir destes gráficos foram escolhidos os tempos de 30 minutos para resina de troca catiônica e 25 minutos para resina de troca aniônica.

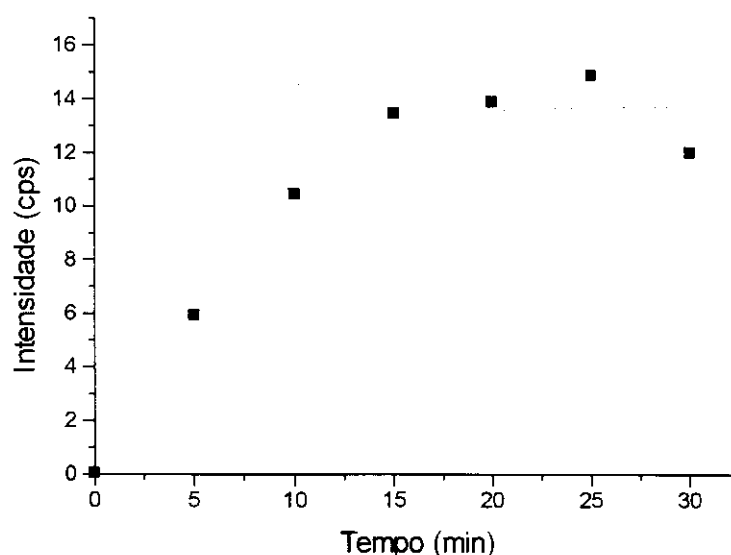


Figura 19: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Cr na resina de troca aniônica em função do tempo de agitação (voltage: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh)

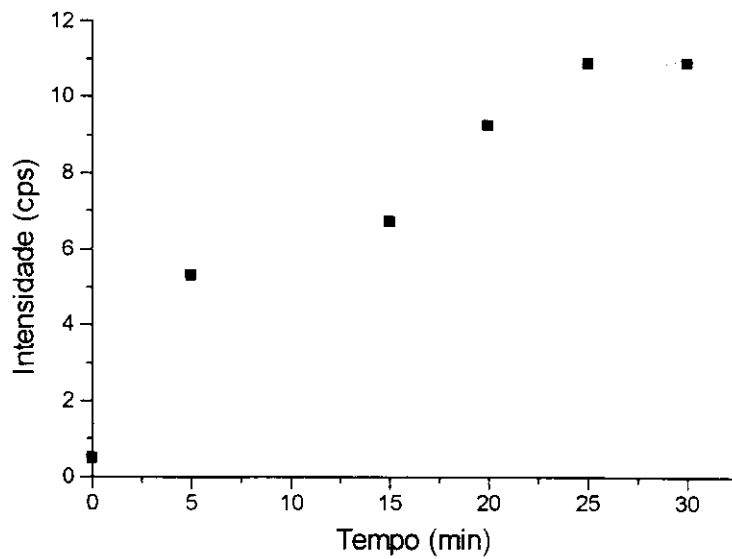


Figura 20: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Mn na resina de troca catiônica em função do tempo de agitação (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh)

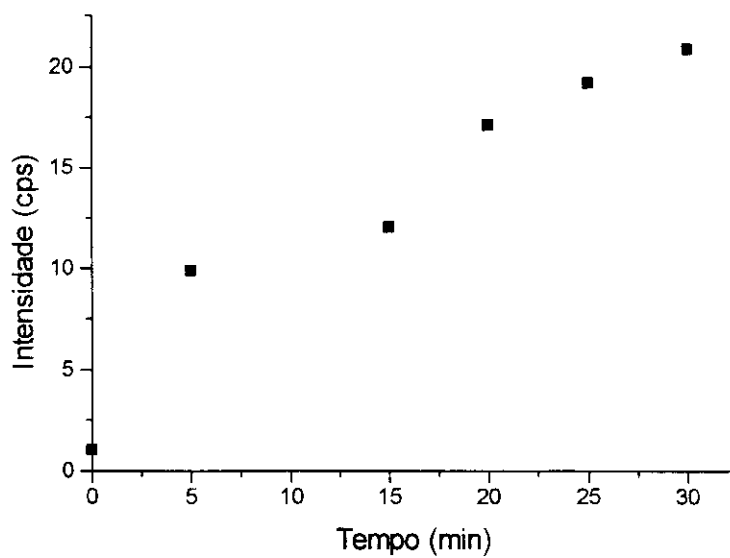


Figura 21: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Fe na resina de troca catiônica em função do tempo de agitação (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh)

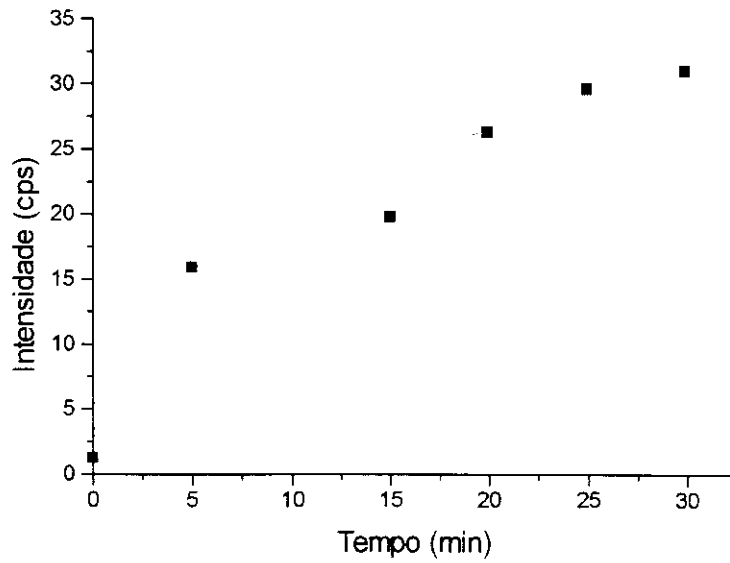


Figura 22: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Co na resina de troca catiônica em função do tempo de agitação (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh)

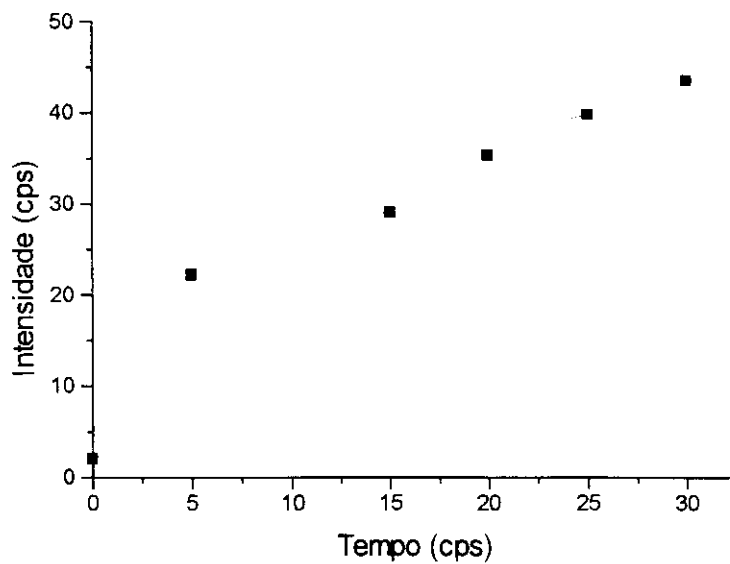


Figura 23: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Ni na resina de troca catiônica em função do tempo de agitação (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh)

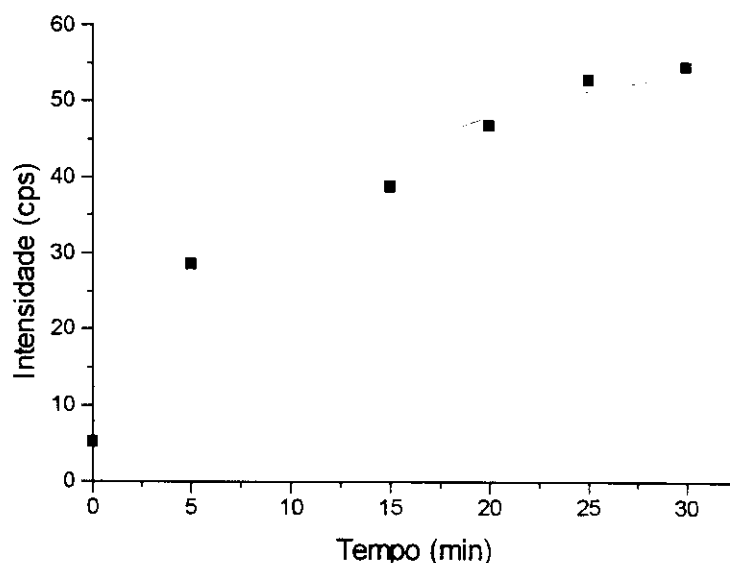


Figura 24: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Cu na resina de troca catiônica em função do tempo de agitação (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh)

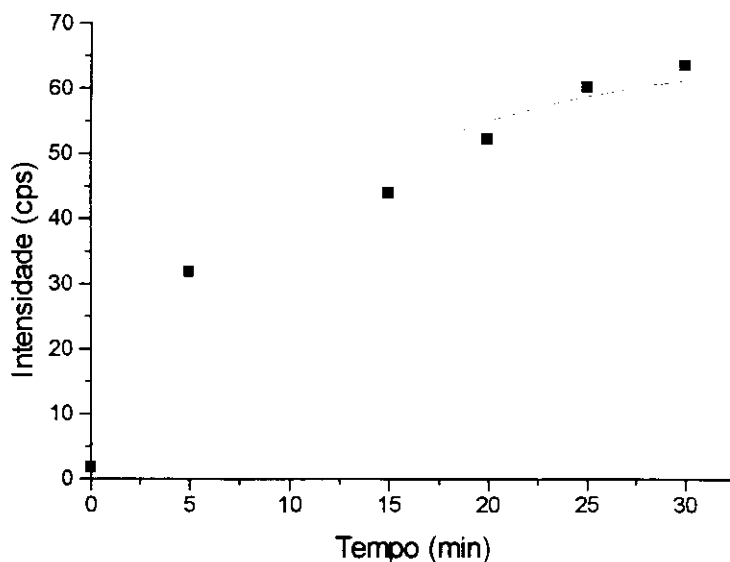


Figura 25: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Zn na resina de troca catiônica em função do tempo de agitação (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh)

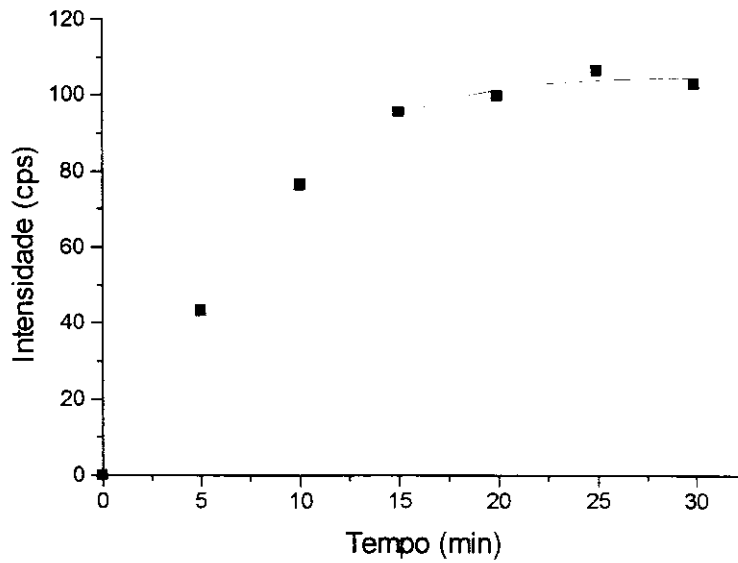


Figura 26: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Cr na resina de troca aniônica em função do tempo de agitação (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh)

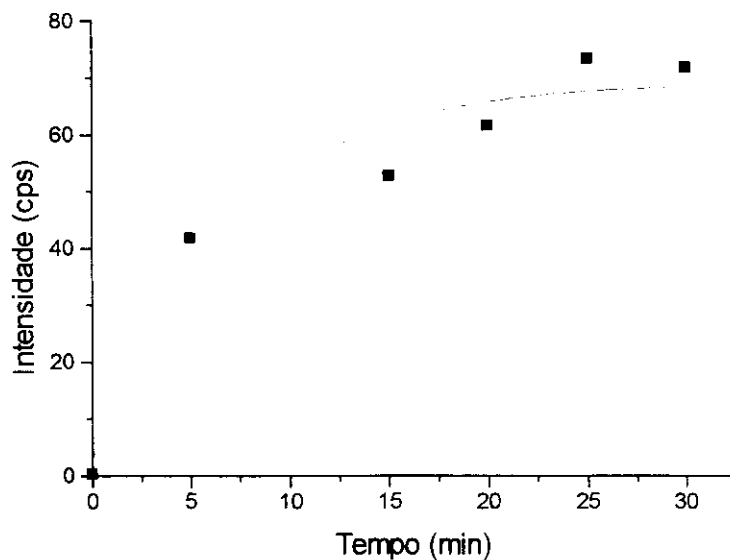


Figura 27: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Pb na resina de troca catiônica em função do tempo de agitação (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh)

IV.1.1.4- Estudo do efeito do pH para a troca iônica.

O estudo do efeito do pH para a troca iônica dos elementos foi feito em função das intensidades de Fluorescência de Raios-X em alguns valores de pH conforme estão ilustrados nas figuras 28-36. Com exceção do chumbo, não houve alteração significativa na intensidade de Fluorescência de Raios-X na faixa estudada de pH (1,0 a 8,0); então foi fixado pH 2,0 pois a partir de pH 4,0 foi observado um turvamento da solução devido a formação de hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) que precipita a medida em que o pH tende a básico.

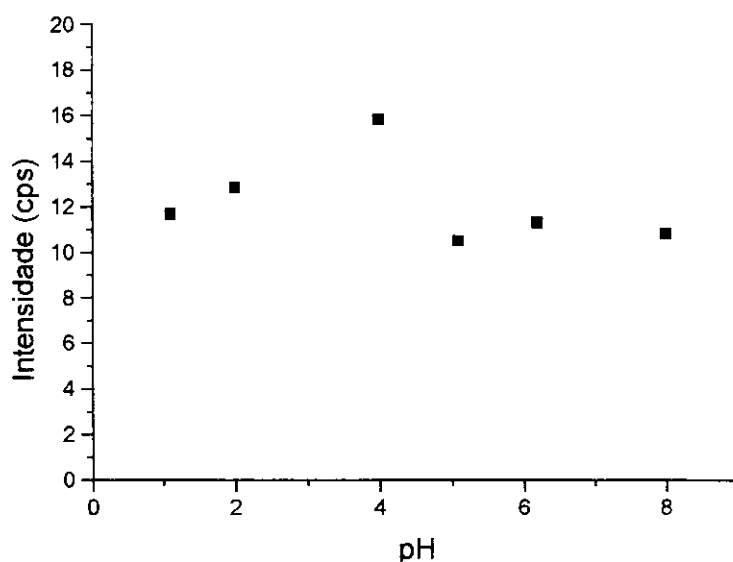


Figura 28: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Cr na resina de troca aniônica em função do pH (voltagem: 30kV, corrente: 0,02mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

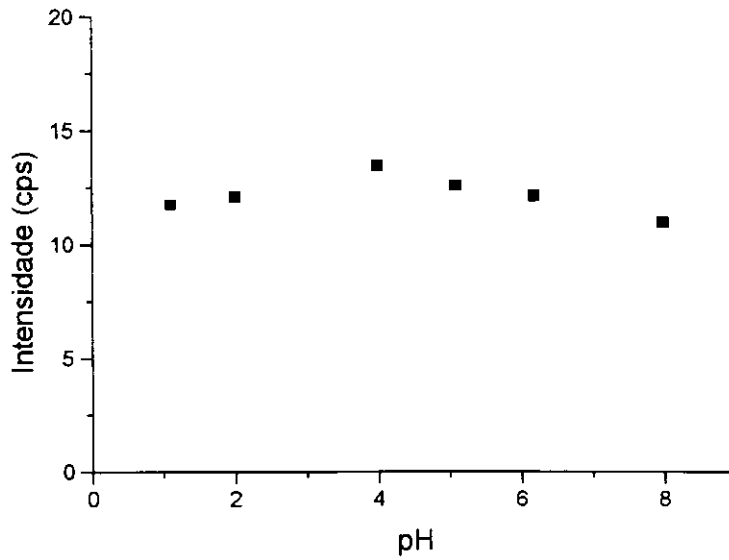


Figura 29: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Mn na resina de troca catiônica em função do pH (vtagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

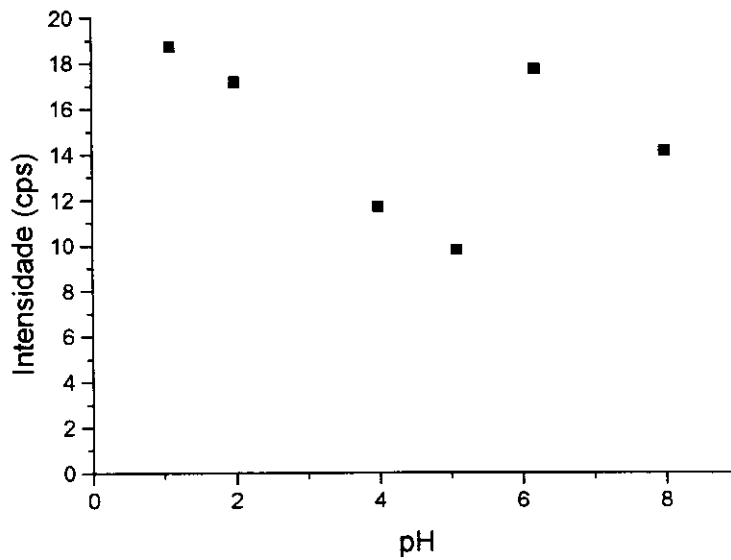


Figura 30: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Fe na resina de troca catiônica em função do pH (vtagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

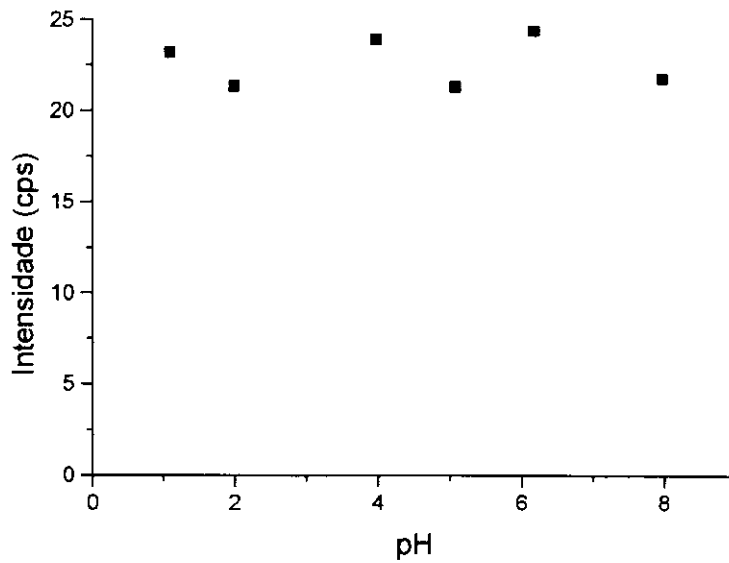


Figura 31: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Co na resina de troca catiônica em função do pH (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

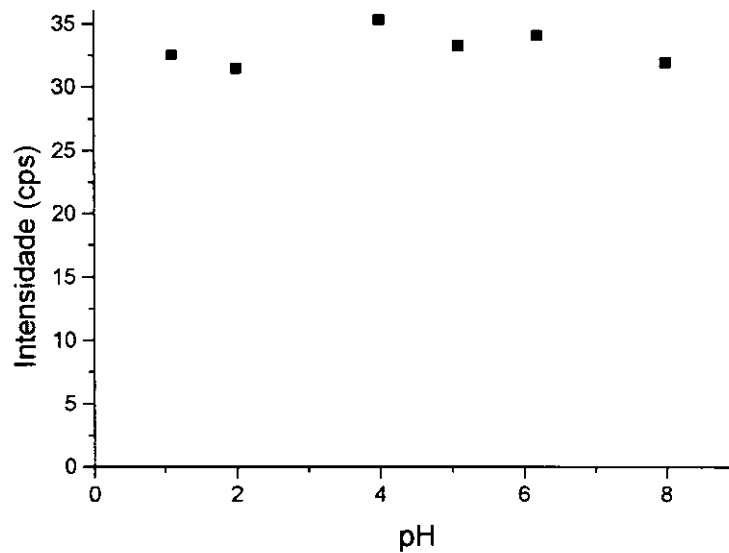


Figura 32: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Ni na resina de troca catiônica em função do pH (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

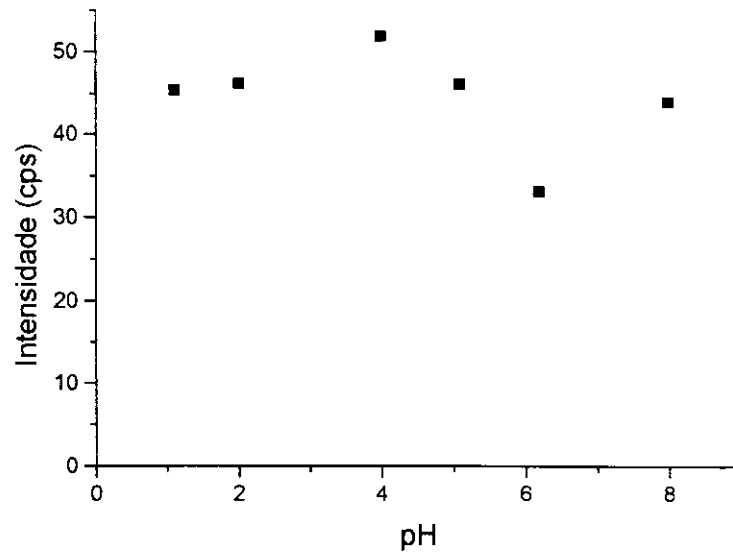


Figura 33: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Cu na resina de troca catiônica em função do pH (voltagem: 30kV, corrente: 0,02mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

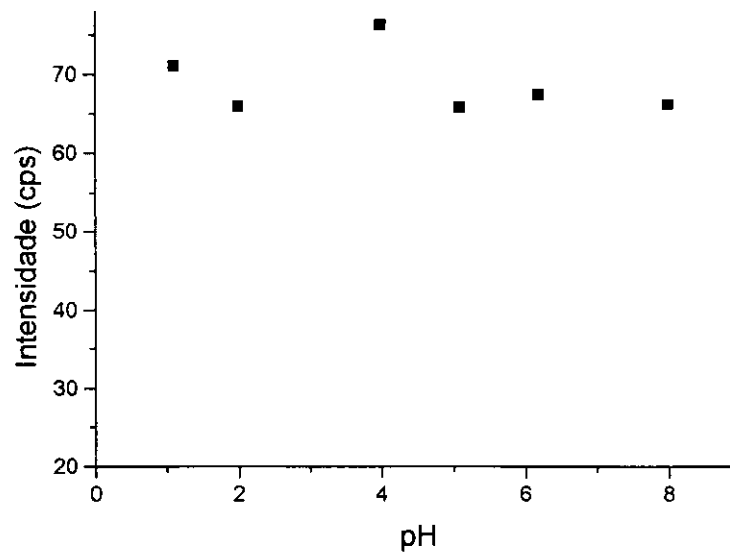


Figura 34: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Zn na resina de troca catiônica em função do pH (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

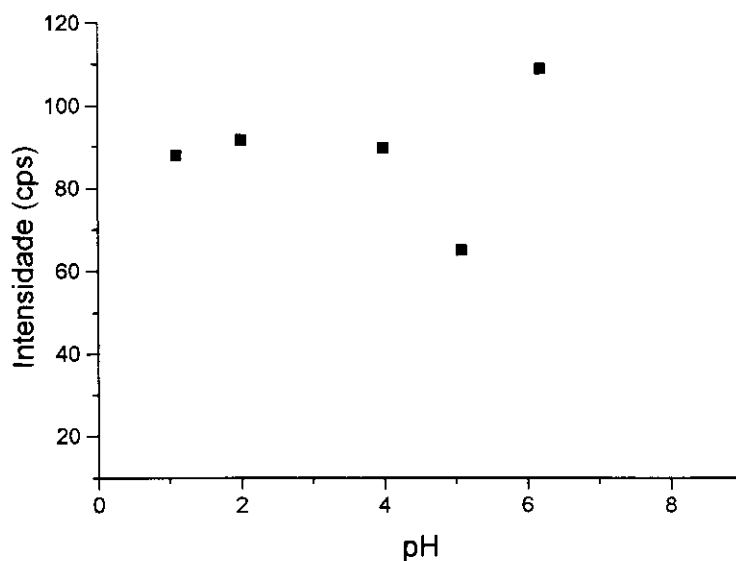


Figura 35: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Hg na resina de troca aniônica em função do pH (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

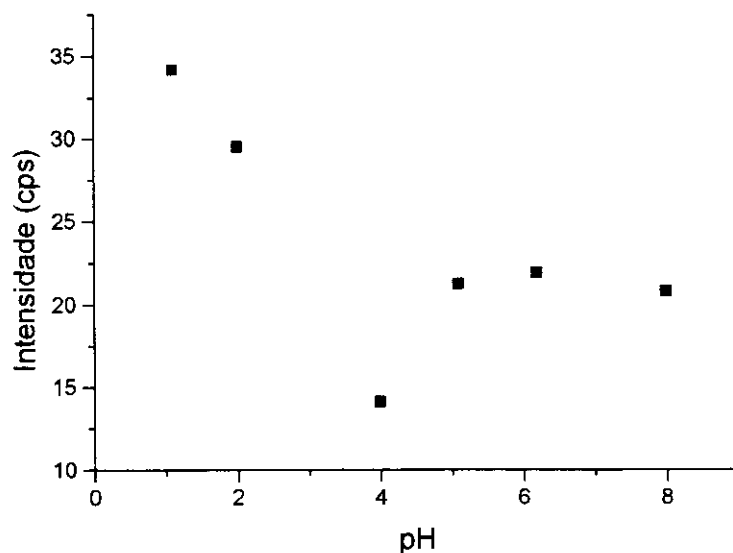


Figura 36: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Pb na resina de troca catiônica em função do pH (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

IV.1.1.5- Estudo da saturação das resinas de troca iônica

Este estudo foi feito para verificar até que ponto as curvas permaneceriam lineares para que as curvas de calibração fossem construídas dentro da faixa linear. Os gráficos obtidos neste estudo estão ilustrados nas figuras 37-45. Pode-se observar que as curvas para a maioria dos elementos na resina de troca catiônica apresentam-se lineares até aproximadamente $20,0 \text{ mg L}^{-1}$, com exceção do chumbo cuja a linearidade é observada até aproximadamente $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ e o ferro cuja curva mantém-se linear até o máximo valor de concentração estudado (60 mg L^{-1}). Para os elementos Cr e Hg que são pré-concentrados na resina de troca aniônica a curva também mantém-se linear até o máximo valor de concentração estudado (60 mg L^{-1}).

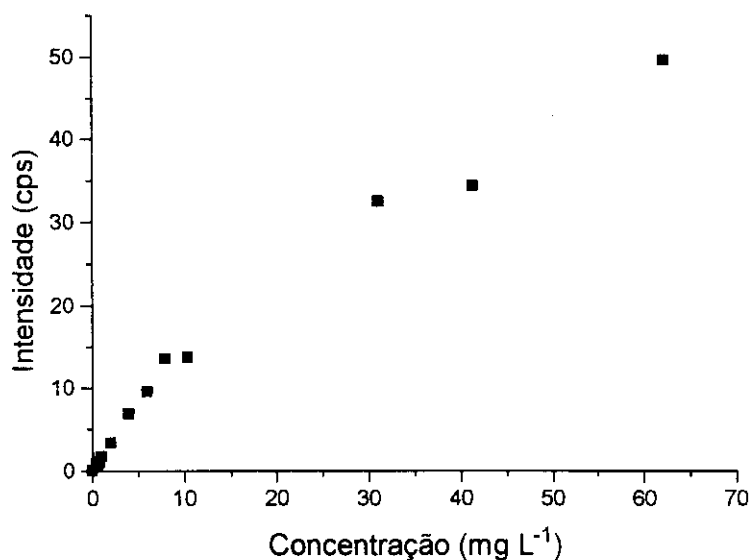


Figura 37: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Cr na resina de troca aniônica em função da concentração (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

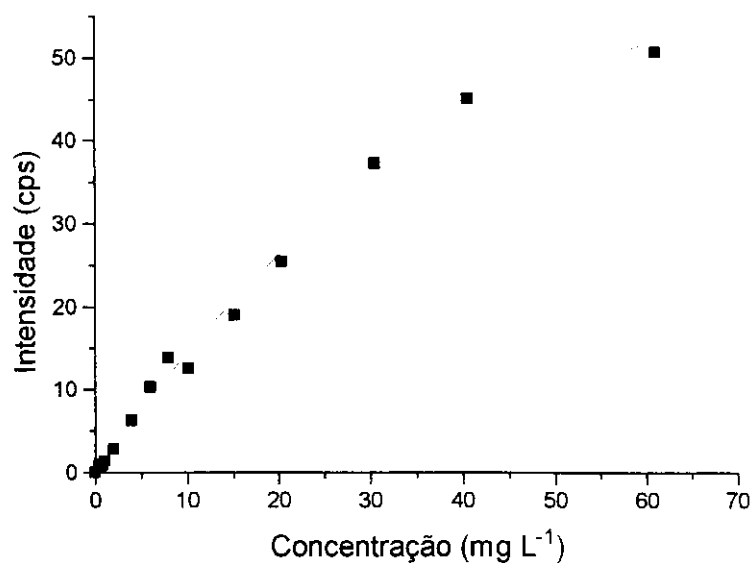


Figura 38: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Mn na resina de troca catiônica em função da concentração (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

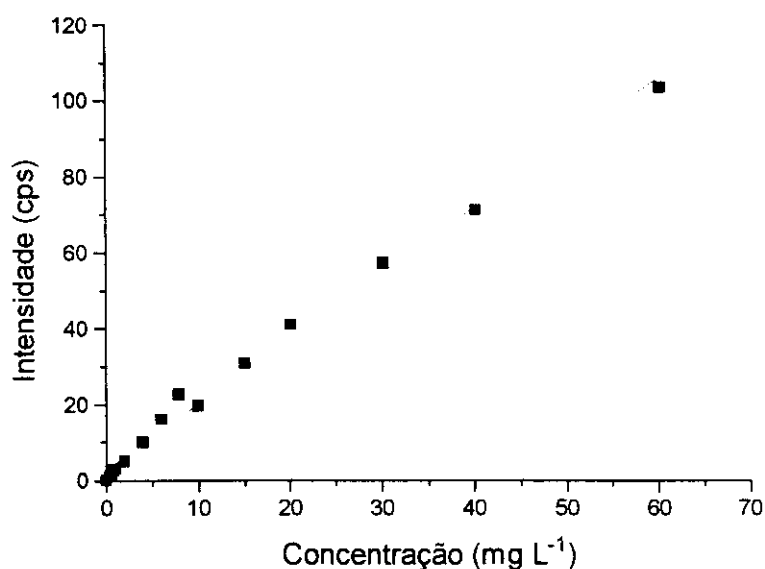


Figura 39: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Fe na resina de troca catiônica em função da concentração (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

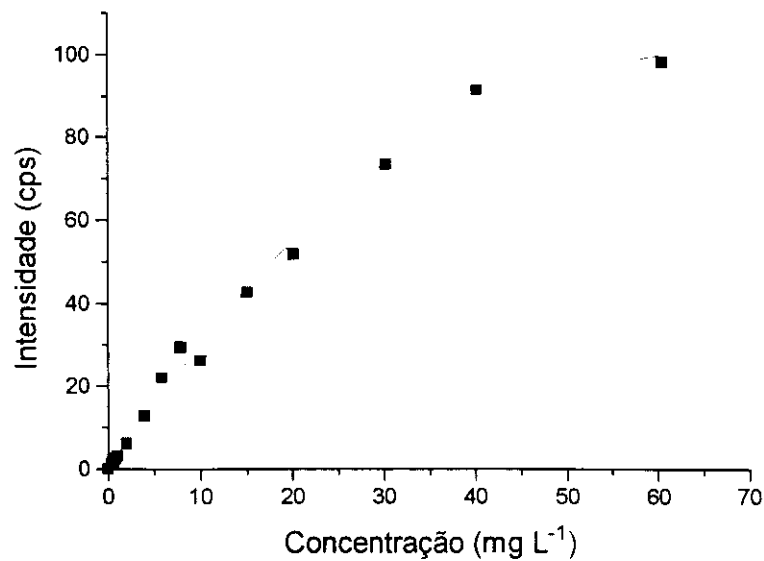


Figura 40: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Co na resina de troca catiônica em função da concentração (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

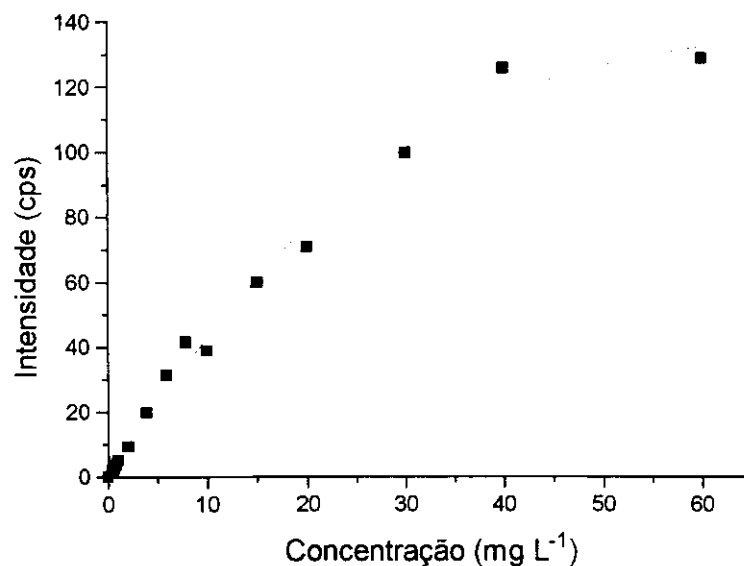


Figura 41: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Ni na resina de troca catiônica em função da concentração (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

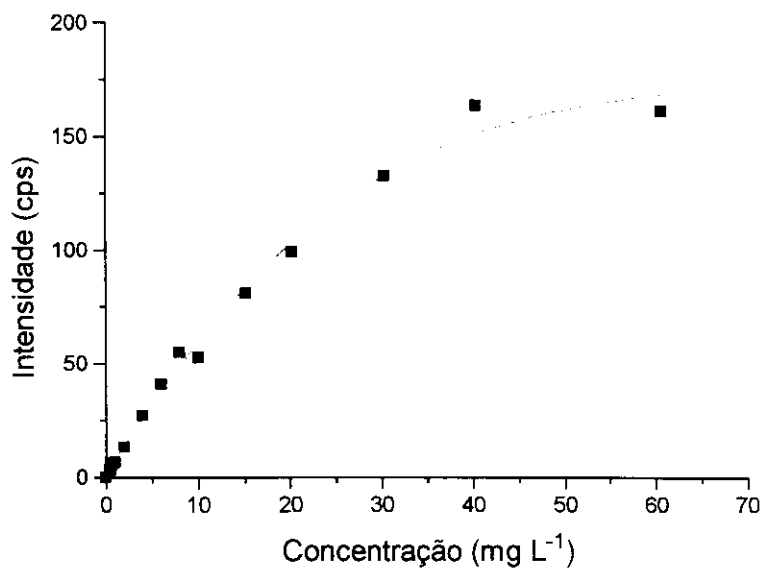


Figura 42: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Cu na resina de troca catiônica em função da concentração (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

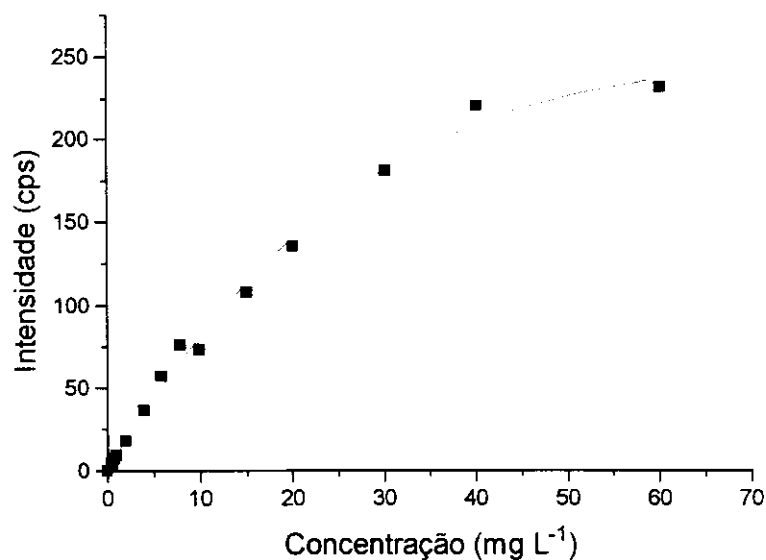


Figura 43: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Zn na resina de troca catiônica em função da concentração (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

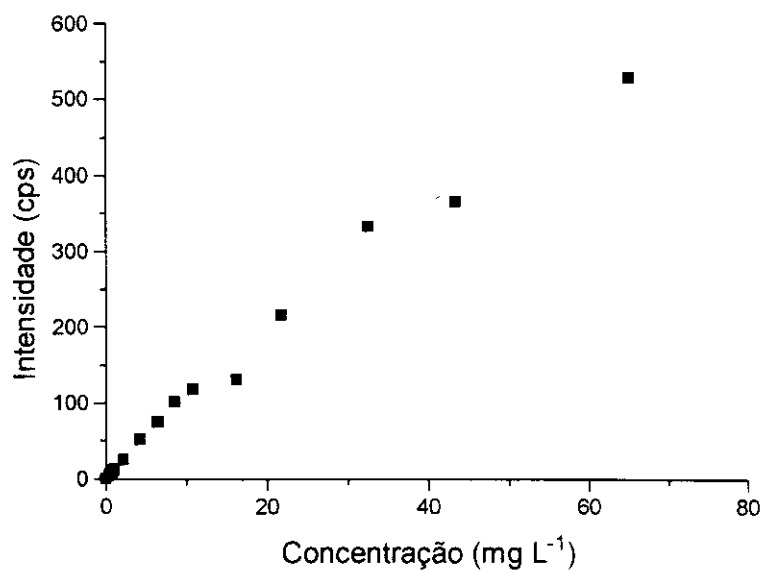


Figura 44: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Hg na resina de troca aniônica em função da concentração (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

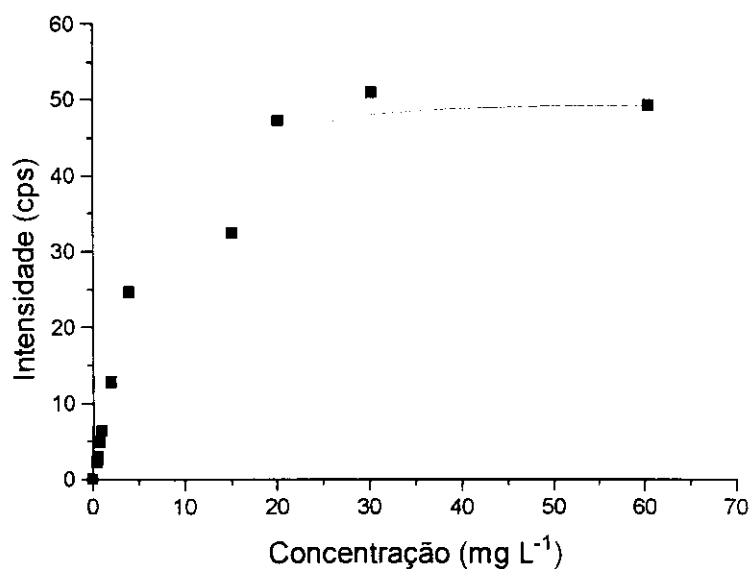


Figura 45: Gráfico da intensidade de Fluorescência de Raios-X do Pb na resina de troca catiônica em função da concentração (voltagem: 30 kV; corrente: 0,02 mA; tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh)

IV.1.1.6- Curvas de Calibração para a troca iônica.

As curvas de calibração, ilustradas nas figuras 46-54 foram feitas a partir de duplicatas de cada padrão e cada duplicata foi irradiada duas vezes. Para cada metal foram calculados o limite de detecção (LD), desvio padrão relativo (DPR) e a sensibilidade (A) através do método sugerido pela IUPAC. Os valores estão na tabela 11 [98]. Os cálculos do limite de detecção e desvio padrão relativo estão descritos detalhadamente no Apêndice B.

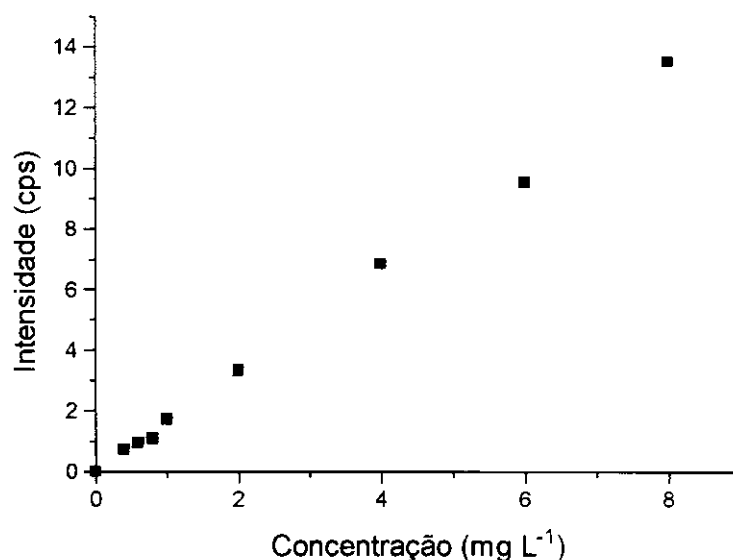


Figura 46: Curva de calibração do Cr em resina de troca aniônica (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 1,67 * X - 0,03$ $r = 0,9991$

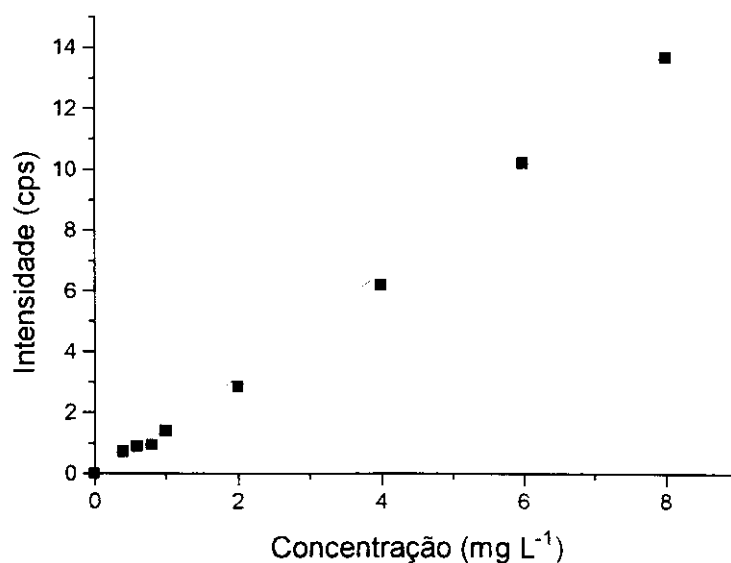


Figura 47: Curva de calibração do Mn em resina de troca catiônica (voltagem: 30kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 1,73 X - 0,27$ $r = 0,9985$

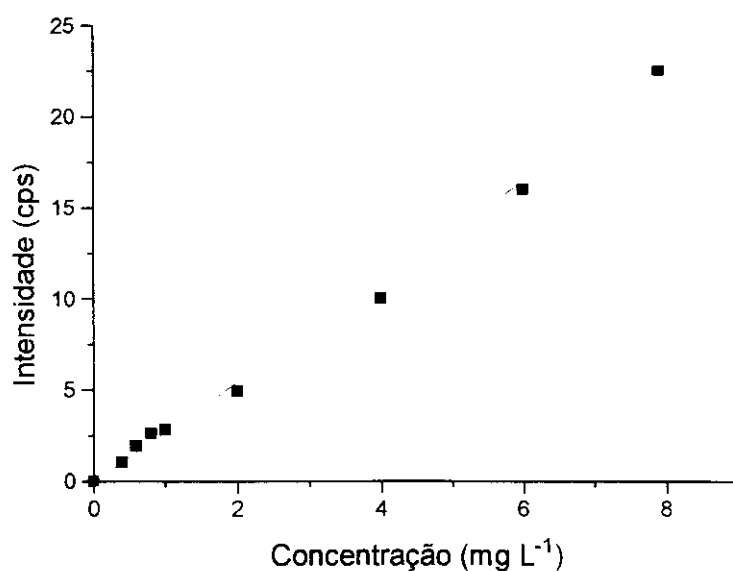


Figura 48: Curva de calibração do Fe na resina de troca catiônica (voltagem: 30kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 2,76 X - 0,08$ $r = 0,9975$.

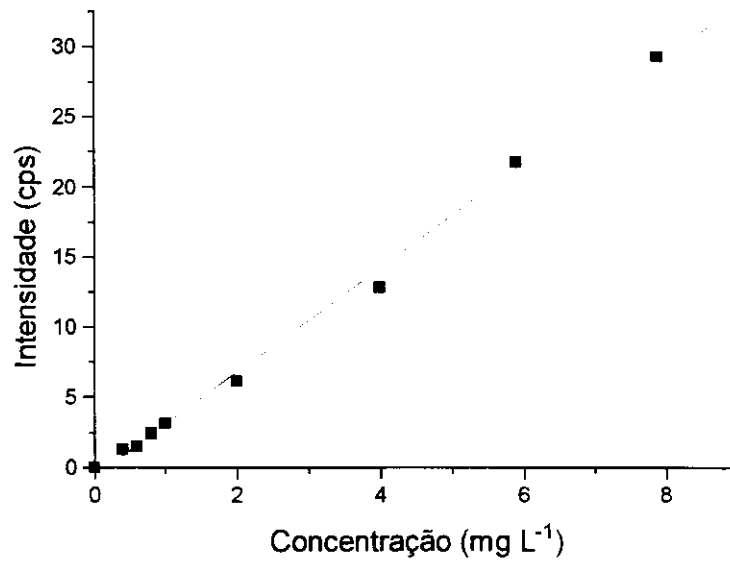


Figura 49: Curva de calibração do Co na resina de troca catiônica (voltagem: 30kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 3,73 X - 0,67$ $r = 0,9979$.

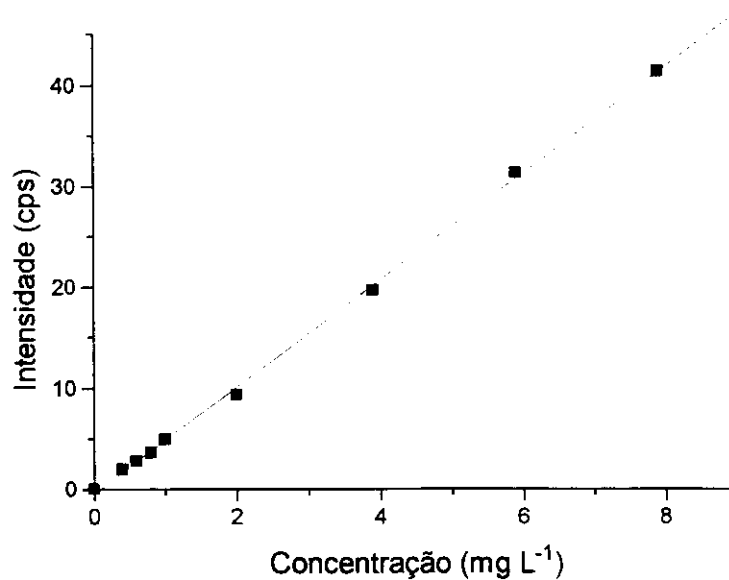


Figura 50: Curva de calibração do Ni na resina de troca catiônica (voltagem: 30kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 5,30 X - 0,48$ $r = 0,9996$.

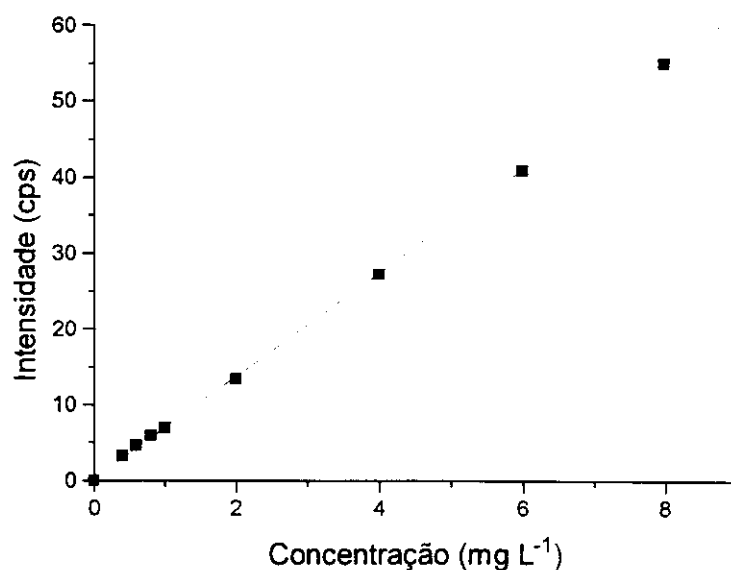


Figura 51: Curva de calibração do Cu na resina de troca catiônica (voltagem: 30kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 6,82 X + 0,18$ $r = 0,9999$.

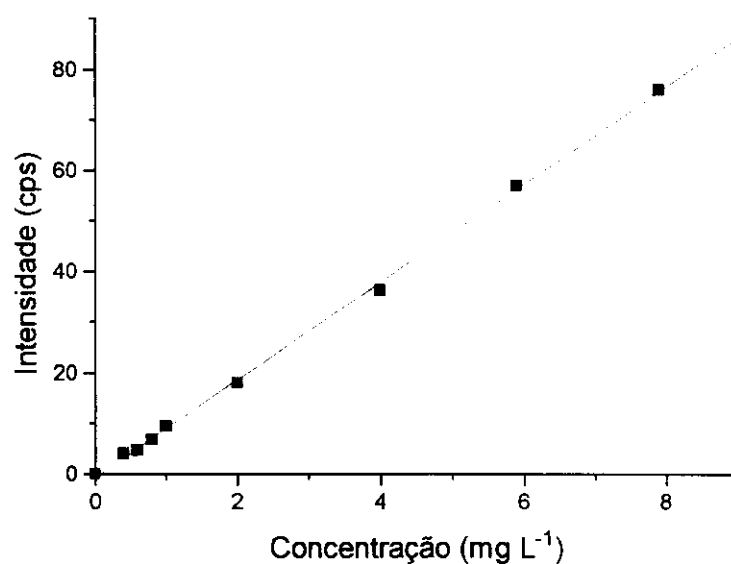


Figura 52: Curva de calibração do Zn na resina de troca catiônica (voltagem: 30kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 9,65 X - 0,70$ $r = 0,9995$.

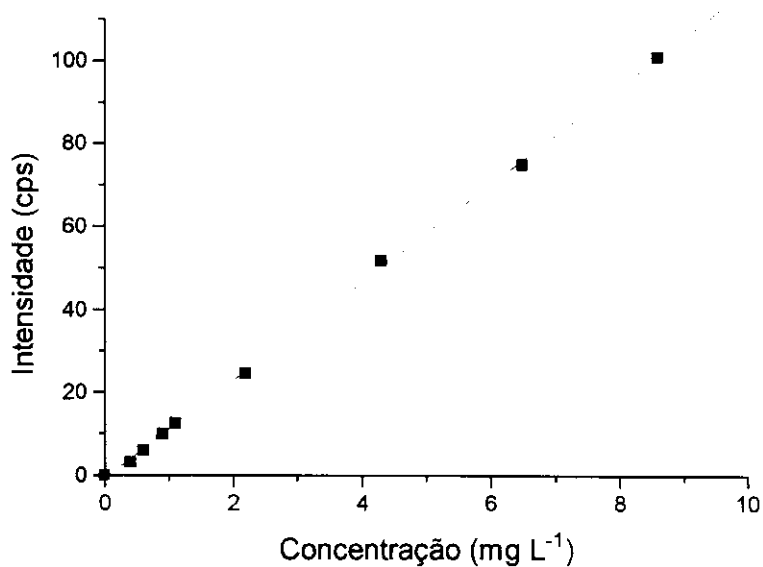


Figura 53: Curva de calibração do Hg na resina de troca aniônica (voltagem: 30kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 11,83 X - 0,77$ $r = 0,9997$.

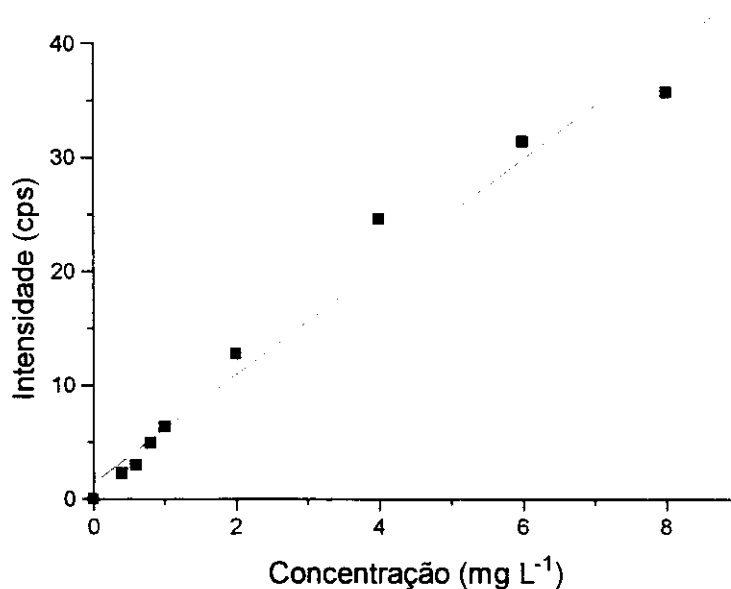


Figura 54: Curva de calibração do Pb na resina de troca catiônica (voltagem: 30kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 4,74 X + 1,42$ $r = 0,9860$.

Tabela 11: Limite de detecção (LD), desvio padrão relativo (DPR) e sensibilidade (A) pelo método IUPAC [98].

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Hg	Pb
A (cps/mg L ⁻¹)	1,67	1,73	2,76	3,73	5,30	6,82	9,65	11,83	4,74
LD (mg L ⁻¹)	0,3	0,4	0,4	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2
DPR (%)	15,58	7,52	2,17	5,11	6,58	4,40	5,44	5,53	11,95

IV.1.1.7- Amostras sintéticas preparadas com os elementos em estudo para a troca iônica.

Foram preparadas amostras sintéticas com concentrações variadas dos elementos em estudo conforme está descrito no item III.3.2.6. Foram obtidos os espectros de Fluorescência de Raios-X, subtraindo em cada um deles o espectro referente ao branco. Os espectros resultantes estão ilustrados nas figuras 55-66.

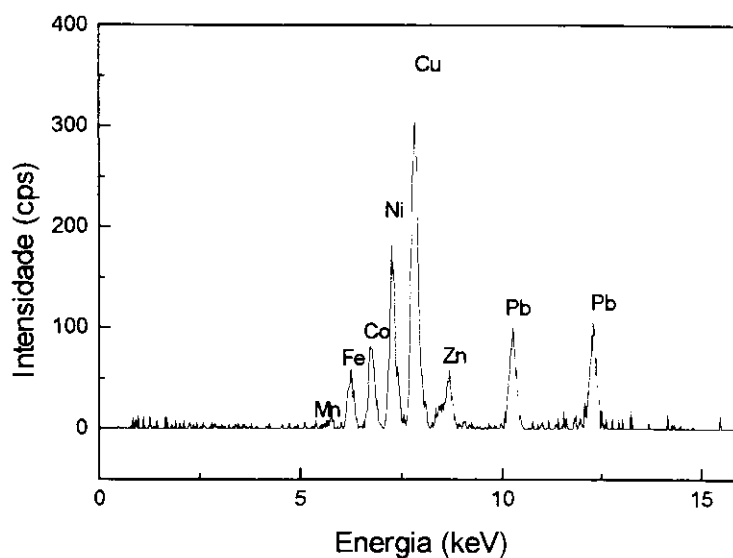


Figura 55: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 1 em resina de troca catiônica (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

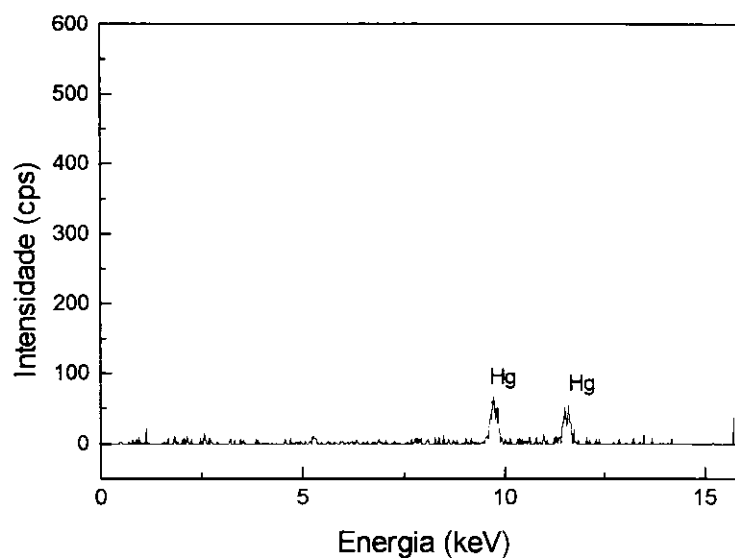


Figura 56: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 1 em resina de troca aniônica (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

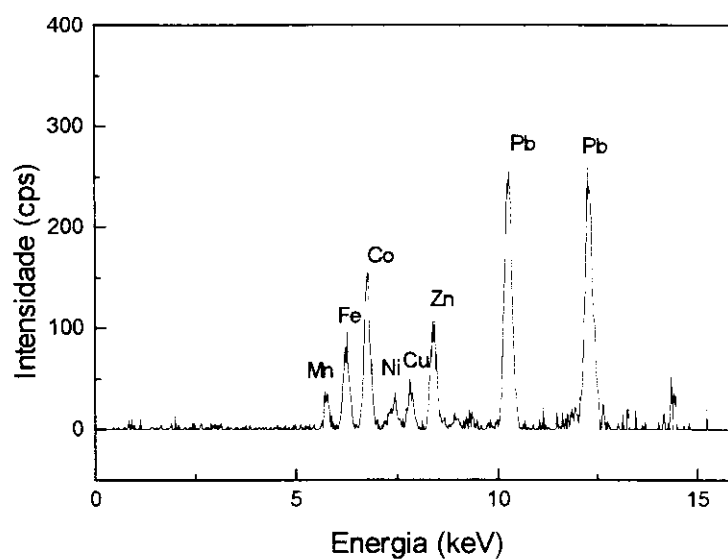


Figura 57: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 2 em resina de troca catiônica (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

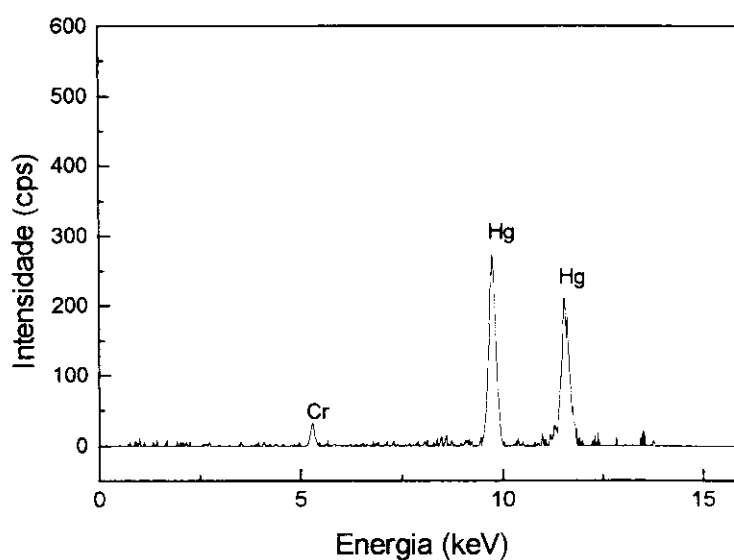


Figura 58: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 2 em resina de troca aniônica (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

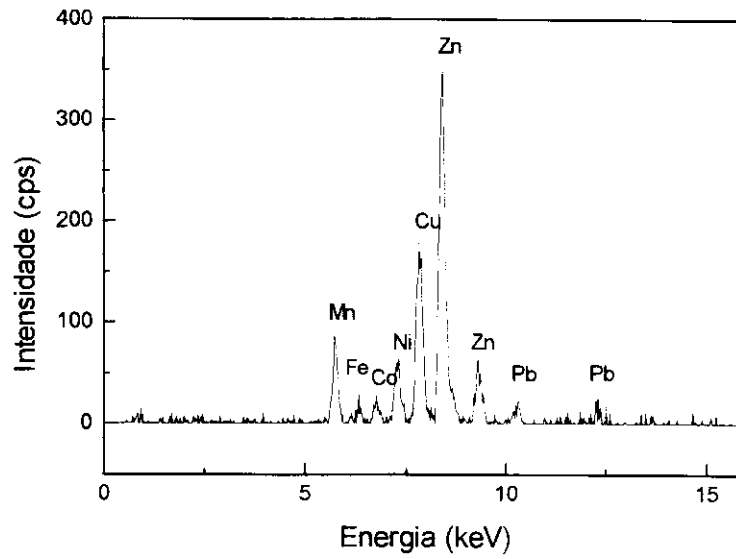


Figura 59: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 3 em resina de troca catiônica (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

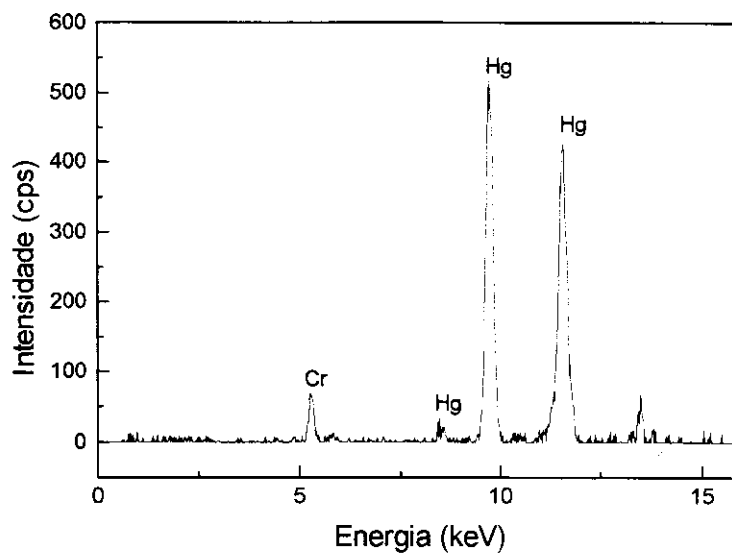


Figura 60: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 3 em resina de troca aniônica (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

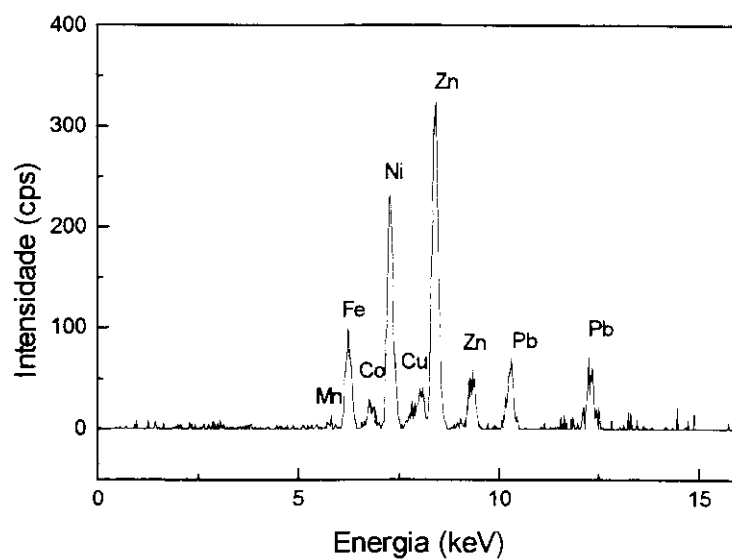


Figura 61: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 4 em resina de troca catiônica (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

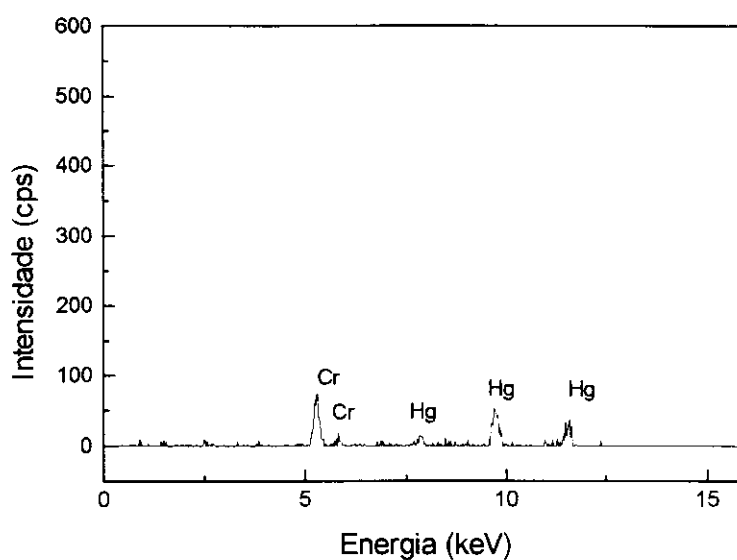


Figura 62: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 4 em resina de troca aniônica (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

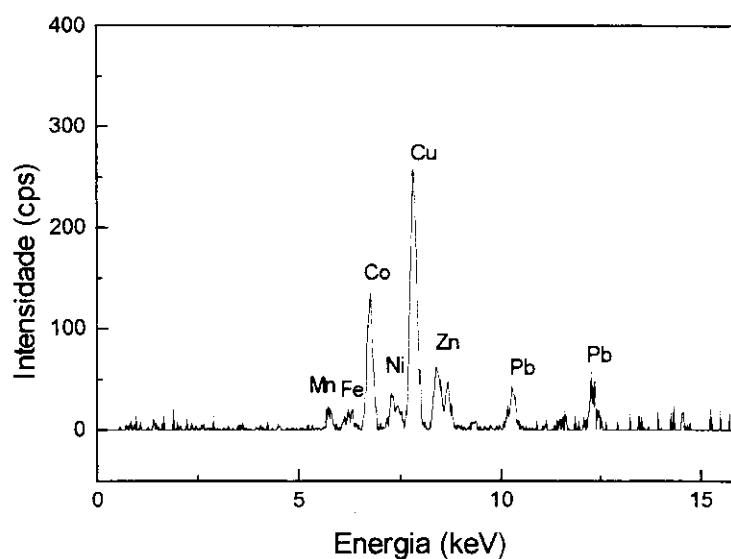


Figura 63: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 5 em resina de troca catiônica (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

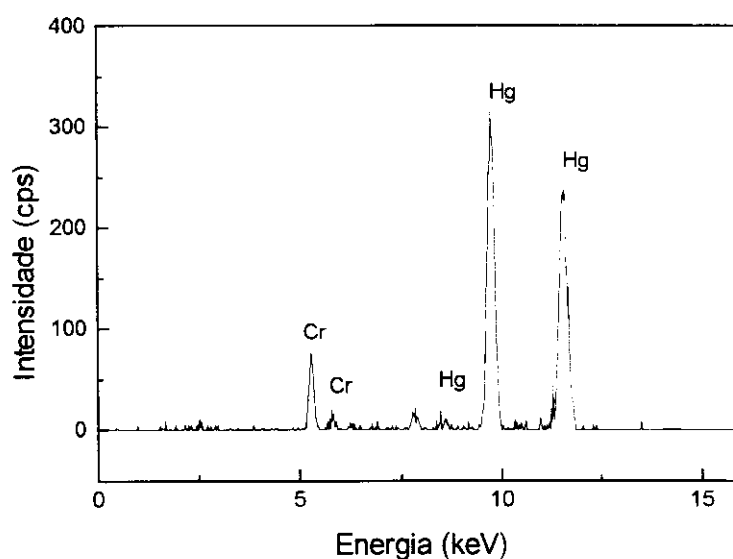


Figura 64: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 5 em resina de troca aniônica (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

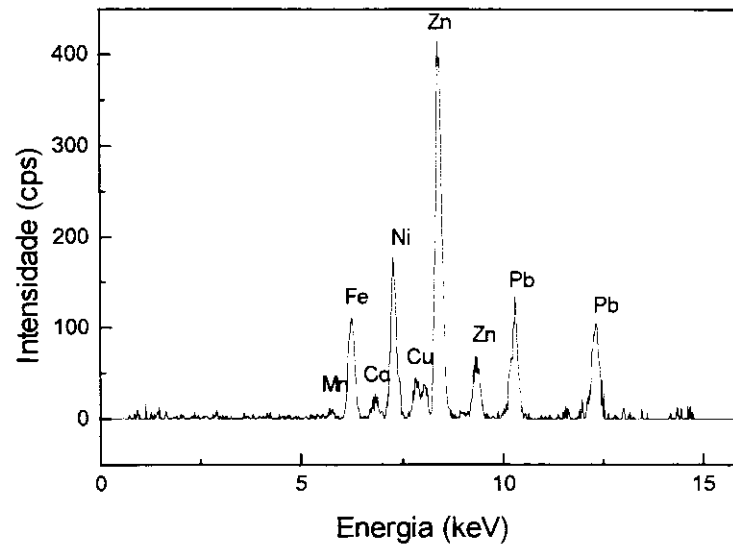


Figura 65: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 6 em resina de troca catiônica (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

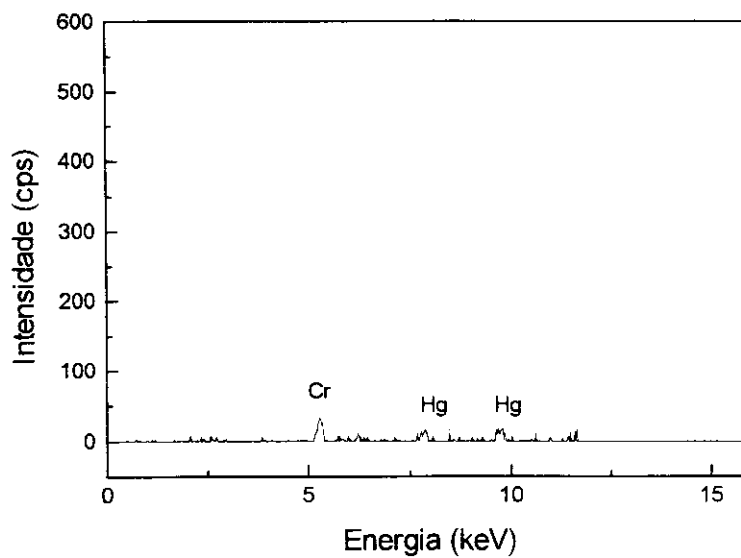


Figura 66: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 6 em resina de troca aniônica (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm de Rh).

Os resultados obtidos a partir da curva de calibração estão apresentados nas tabelas 12-17. Analisando os resultados percebe-se que geralmente amostras contendo elementos de número atômico Z acompanhado de outro elemento Z+1, em concentração muito maior, tem seus resultados com erros apreciáveis para ambos os elementos.

Tabela 12: Resultados obtidos para a amostra sintética 1 em resinas de troca iônica.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	0,4	0,86 ± 0,20	0,5
Mn	1,0	1,39 ± 0,45	1,0
Fe	4,0	9,68 ± 0,61	3,5
Co	4,0	13,00 ± 1,49	3,7
Ni	6,0	28,16 ± 0,87	5,4
Cu	8,1	54,60 ± 1,08	8,0
Zn	0,4	4,01 ± 0,23	0,5
Hg	1,1	11,12 ± 0,85	1,0
Pb	2,0	19,25 ± 1,22	3,1

Tabela 13: Resultados obtidos para a amostra sintética 2 em resinas de troca iônica.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	2,1	3,16 ± 0,58	1,9
Mn	4,1	5,74 ± 0,45	3,5
Fe	6,0	14,56 ± 1,11	5,3
Co	8,0	25,79 ± 0,91	7,1
Ni	0,4	3,15 ± 0,28	0,7
Cu	1,0	7,77 ± 0,88	1,1
Zn	2,0	17,57 ± 0,73	1,9
Hg	4,4	50,14 ± 5,97	4,3
Pb	6,0	53,17 ± 1,73	8,6

Tabela 14: Resultados obtidos para a amostra sintética 3 em resinas de troca iônica.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	6,2	10,31 ± 0,60	6,2
Mn	8,1	12,71 ± 1,02	7,5
Fe	0,4	2,76 ± 0,39	1,0
Co	1,0	3,17 ± 0,69	1,0
Ni	2,0	9,85 ± 0,73	2,0
Cu	4,0	28,59 ± 0,90	4,2
Zn	6,0	59,20 ± 3,04	6,2
Hg	8,7	102,52 ± 9,81	8,7
Pb	0,4	4,65 ± 1,13	0,8

Tabela 15: Resultados obtidos para a amostra sintética 4 em resinas de troca iônica.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	8,3	11,24 ± 0,41	6,8
Mn	0,4	1,84 ± 0,39	1,2
Fe	6,0	14,51 ± 0,77	5,3
Co	1,0	4,39 ± 0,51	1,4
Ni	8,0	37,14 ± 1,86	7,1
Cu	0,4	4,97 ± 1,23	0,7
Zn	6,0	54,70 ± 2,32	5,7
Hg	1,1	9,75 ± 1,33	0,9
Pb	8,1	21,95 ± 11,45	3,5

Tabela 16: Resultados obtidos para a amostra sintética 5 em resinas de troca iônica.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	6,2	10,70 ± 0,54	6,4
Mn	2,0	4,64 ± 0,52	2,8
Fe	1,0	3,72 ± 0,49	1,4
Co	6,0	21,07 ± 0,25	5,8
Ni	1,0	5,69 ± 0,68	1,2
Cu	6,1	43,88 ± 2,52	6,4
Zn	1,0	11,57 ± 1,03	1,3
Hg	6,5	70,23 ± 10,07	6,0
Pb	1,0	6,69 ± 2,02	1,1

Tabela 17: Resultados obtidos para a amostra sintética 6 em resinas de troca iônica.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	4,1	4,89 ± 0,24	3,0
Mn	1,0	2,16 ± 0,30	1,4
Fe	8,0	18,81 ± 1,02	6,9
Co	0,4	2,98 ± 0,33	1,0
Ni	6,0	28,82 ± 0,80	5,5
Cu	1,0	9,17 ± 1,30	1,3
Zn	8,0	73,92 ± 1,52	7,7
Hg	0,4	3,63 ± 0,68	0,4
Pb	6,0	19,81 ± 4,65	3,2

IV.1.1.8- Amostras de água de mar

As intensidades de Fluorescência de Raios-X obtidas foram somadas e calculadas a partir das curvas de calibração. A necessidade de várias porções de resina para a pré-concentração ocorre devido a presença de vários íons na água de mar, o que faz com que a troca com os metais em estudo seja mais difícil, para a resina de troca catiônica mesmo utilizando várias porções de resina os valores obtidos não foram concordantes com os valores adicionados e para a resina de troca aniônica os valores foram concordantes com os valores adicionados, sendo assim a quantificação só pode ser feita para os elementos Cr e Hg. Os resultados obtidos para cada amostra estão apresentados nas tabelas 18 a 22.

Tabela 18: Resultados obtidos para a amostra de água de mar sintética 1 em resinas de troca iônica.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	8,2	15,84 ± 0,37	9,5
Mn	7,1	6,65 ± 0,92	4,0
Fe	6,0	11,00 ± 1,50	4,0
Co	5,0	10,01 ± 1,20	2,9
Ni	4,0	16,49 ± 2,14	3,2
Cu	3,0	21,06 ± 3,85	3,1
Zn	2,0	7,60 ± 0,42	0,9
Hg	1,1	13,70 ± 0,96	1,2
Pb	1,0	5,78 ± 1,33	1,0

Tabela 19: Resultados obtidos para a amostra de água de mar sintética 2 em resinas de troca iônica.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	5,1	7,70 ± 0,20	4,6
Mn	3,0	2,04 ± 1,02	1,3
Fe	1,0	6,18 ± 3,70	2,3
Co	0,5	3,35 ± 0,35	1,1
Ni	6,0	11,27 ± 1,03	2,2
Cu	4,0	16,81 ± 2,70	2,4
Zn	8,0	41,48 ± 10,69	4,4
Hg	2,2	25,32 ± 0,03	2,2
Pb	8,0	40,32 ± 1,44	6,5

Tabela 20: Resultados obtidos para a amostra de água de mar sintética 3 em resinas de troca iônica.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	2,1	3,80 ± 0,03	2,3
Mn	1,0	0,49 ± 0,52	0,4
Fe	8,0	12,96 ± 1,78	4,7
Co	3,0	4,49 ± 0,04	1,4
Ni	7,9	13,12 ± 0,51	2,6
Cu	1,0	12,64 ± 0,52	1,8
Zn	0,8	7,77 ± 0,01	0,9
Hg	6,5	75,17 ± 6,83	6,4
Pb	2,0	13,25 ± 0,33	2,2

Tabela 21: Resultados obtidos para a amostra de água de mar natural 1 em resinas de troca iônica.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	5,1	8,37 ± 0,21	5,0
Mn	3,0	1,82 ± 0,11	1,2
Fe	1,0	5,23 ± 2,11	1,9
Co	0,5	2,72 ± 0,74	0,9
Ni	5,0	9,69 ± 0,49	1,9
Cu	4,0	16,45 ± 1,94	2,4
Zn	8,0	29,46 ± 2,23	3,1
Hg	2,2	26,86 ± 4,70	2,3
Pb	8,0	32,86 ± 8,85	5,3

Tabela 22: Resultados obtidos para a amostra de água de mar natural 2 em resinas de troca iônica.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	0,5	1,35 ± 0,16	0,8
Mn	5,1	2,09 ± 0,24	1,4
Fe	4,0	8,31 ± 2,81	3,0
Co	8,0	9,27 ± 1,32	2,7
Ni	2,0	7,99 ± 0,66	1,6
Cu	8,0	23,89 ± 4,96	3,5
Zn	5,0	18,83 ± 1,34	2,0
Hg	8,7	115,68 ± 9,11	9,8
Pb	4,0	17,12 ± 2,74	2,8

IV.1.2- Precipitação

O espectro dos metais precipitados com dietilditiocarbamato de sódio está ilustrado na figura 67.

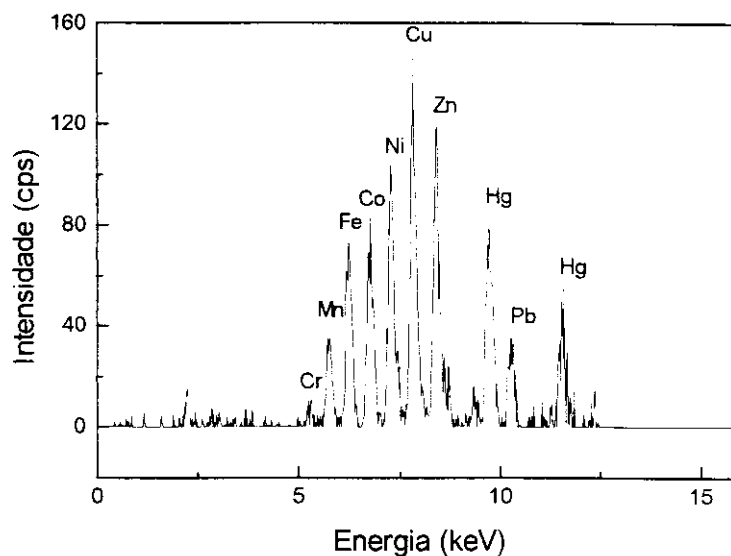


Figura 67: Espectro de Fluorescência de Raios-X de uma das amostras com os metais precipitados em NaDDC (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

IV.1.2.1- Estudo do efeito do tempo de agitação para a precipitação.

O estudo do tempo de agitação para precipitação foi feito em função da intensidade de Fluorescência de Raios-X e foi observado que o tempo de agitação não influencia na intensidade dos picos, mas sim no tipo de precipitado formado. O tempo de agitação escolhido foi baseado então no tipo de precipitado formado. Foi observado que para o dietilditiocarbamato de sódio, a partir de 15 minutos de agitação o precipitado apresentou maior facilidade para a filtração, enquanto que para o dibenzilditiocarbamato de sódio a filtração foi melhor em 20 minutos de agitação. Foi fixado um tempo de repouso para ambos foi de 20 minutos [19].

IV.1.2.2- Estudo do efeito do pH para a precipitação.

Para o estudo do efeito do pH, da mesma forma que para o estudo do tempo de agitação, foi observado que a variação de pH na faixa estudada não influencia na intensidade de Fluorescência de Raios-X dos elementos no precipitado, influencia somente no tipo de precipitado formado. Foi escolhido então, pH 8,0 para continuar os estudos com o dietilditiocarbamato de sódio e para o dibenzilditiocarbamato de sódio.

IV.1.2.3- Curvas de calibração para a precipitação.

Para a precipitação com dibenzilditiocarbamato de sódio não foi possível continuar o estudo pois as curvas de calibração não apresentaram linearidade e nem reprodutibilidade nas duplicatas. Foram feitas então as curvas de calibração e as amostras somente por precipitação com dietilditiocarbamato de sódio. As curvas de calibração foram feitas para cada elemento estudado a partir de duplicatas de cada padrão e cada duplicata foi irradiada duas vezes, conforme as figuras 68-76.

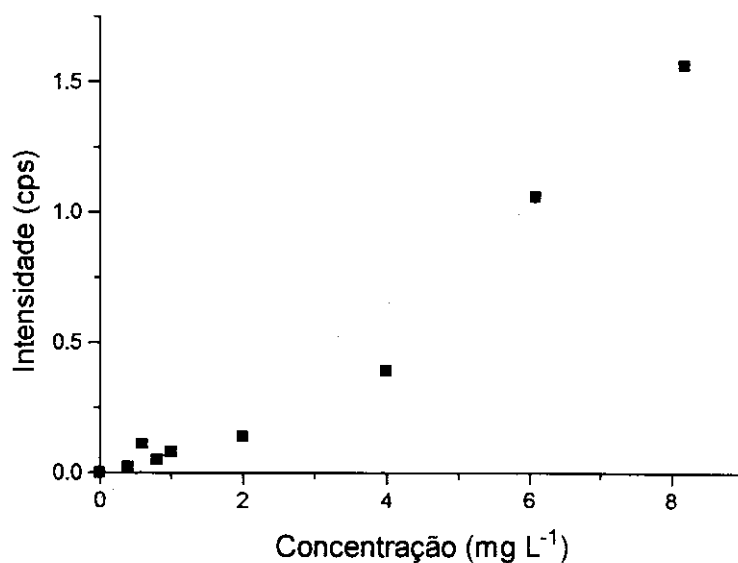


Figura 68: Curva de calibração do Cr precipitado com NaDDC (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 0,19 X - 0,10$ $r = 0,9743$

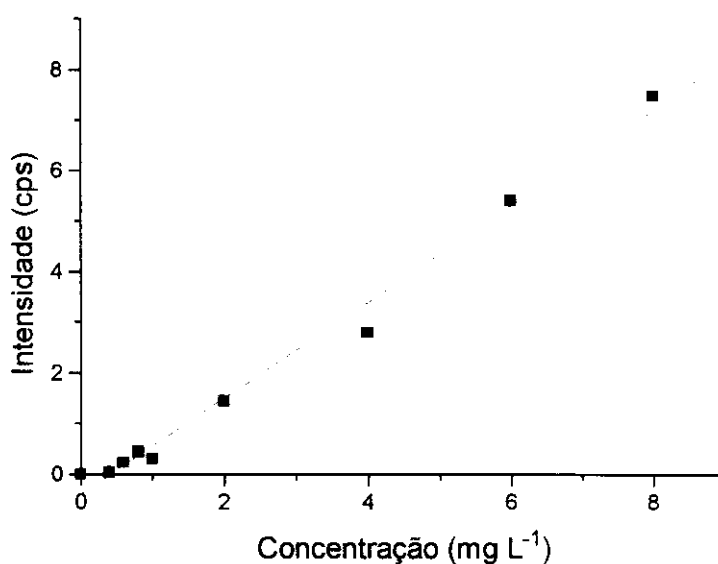


Figura 69: Curva de calibração do Mn precipitado com NaDDC (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 0,95 X - 0,40$ $r = 0,9940$

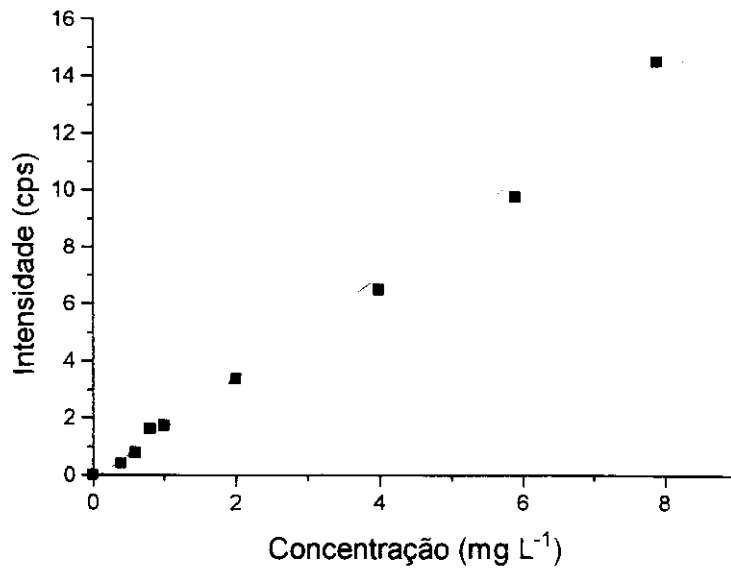


Figura 70: Curva de calibração do Fe precipitado com NaDDC (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 1,79 X - 0,19$ $r = 0,9971$

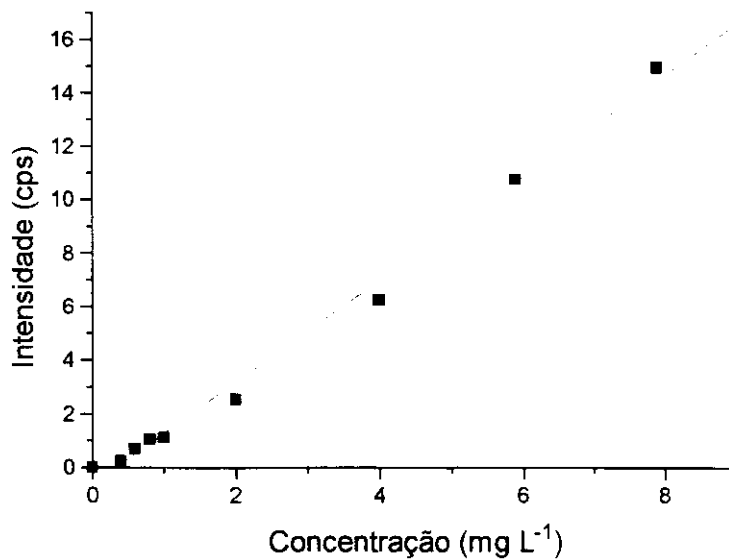


Figura 71: Curva de calibração do Co precipitado com NaDDC (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 1,91 X - 0,64$ $r = 0,9962$

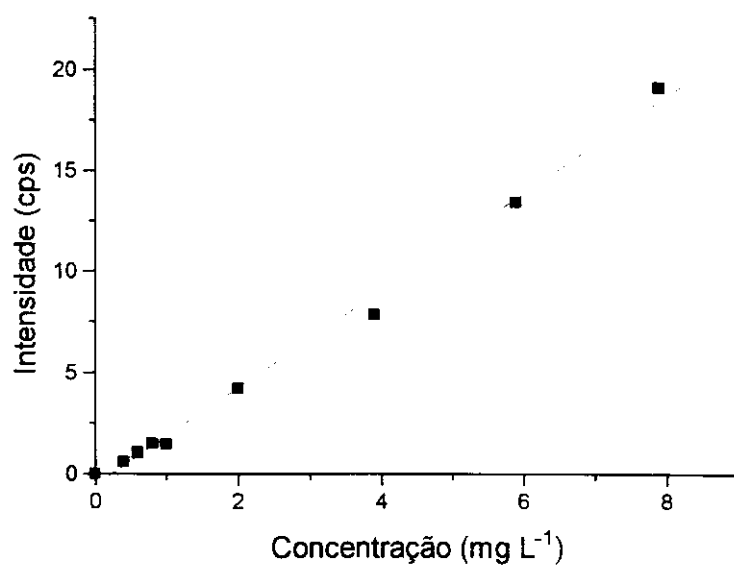


Figura 72: Curva de calibração do Ni precipitado com NaDDC (voltage: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 2,41 X - 0,56$ $r = 0,9973$

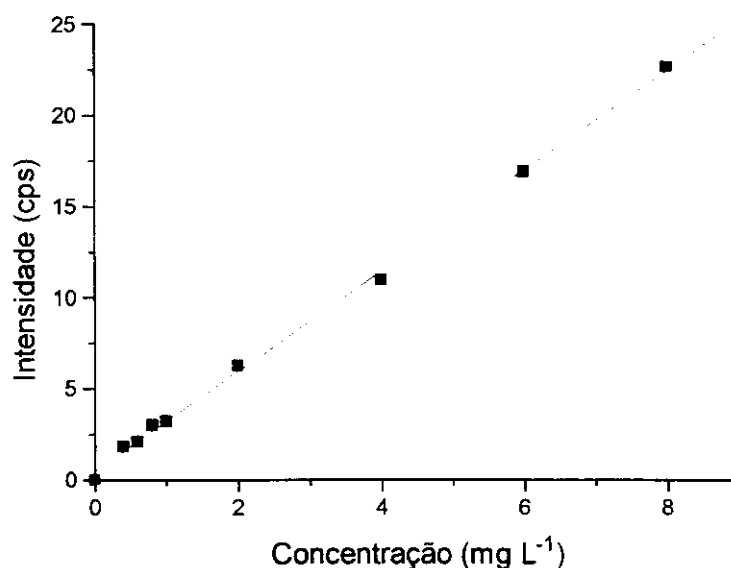


Figura 73: Curva de calibração do Cu precipitado com NaDDC (voltage: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 2,76 X + 0,45$ $r = 0,9992$

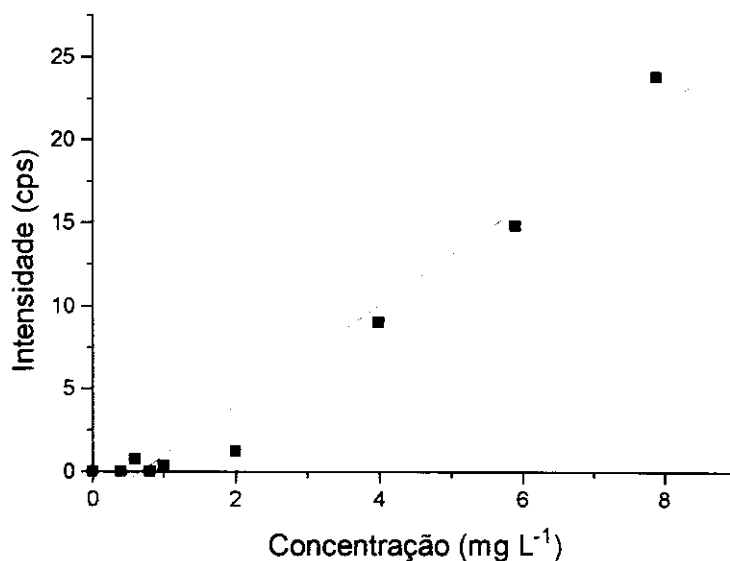


Figura 74: Curva de calibração do Zn precipitado com NaDDC (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 3,03 X - 2,06$ $r = 0,9827$

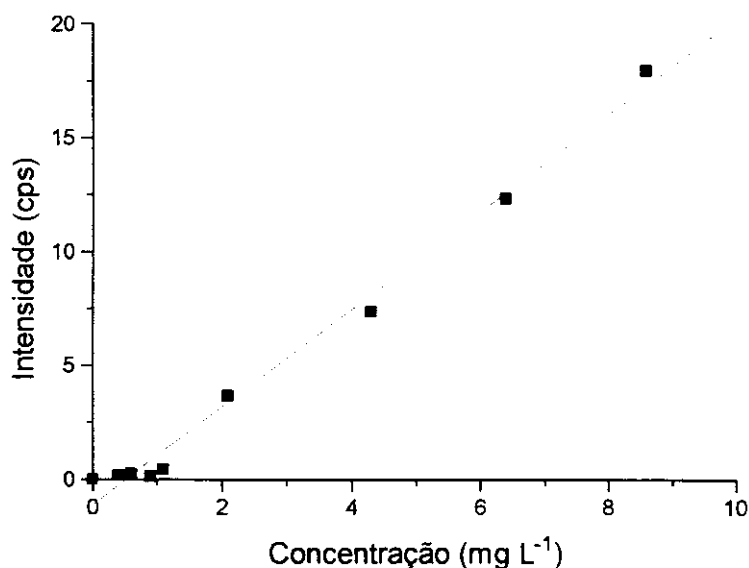


Figura 75: Curva de calibração do Hg precipitado com NaDDC (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 2,14 X - 1,11$ $r = 0,9947$

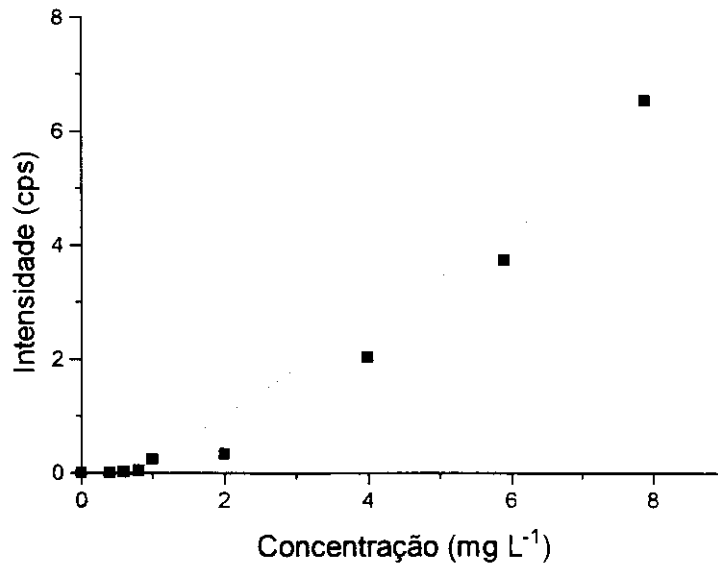


Figura 76: Curva de calibração do Pb precipitado com NaDDC (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh). Equação da reta: $Y = 0,80 X - 0,58$ $r = 0,9753$

Para cada metal foram calculados o limite de detecção (LD), desvio padrão relativo (DPR) e a sensibilidade (A) pelo método sugerido pela IUPAC [98] que estão descritos detalhadamente no Apêndice B.

Tabela 23: Limite de detecção (LD), desvio padrão relativo (DPR) e sensibilidade (A) pelo método IUPAC [98].

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Hg	Pb
A (cps/mg L ⁻¹)	0,19	0,95	1,79	1,91	2,41	2,76	3,03	2,14	0,80
LD (mg L ⁻¹)	1,0	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,7
DPR (%)	8,71	13,73	10,87	13,66	12,81	7,73	10,09	9,98	7,34

IV.1.2.4- Amostras sintéticas preparadas com os elementos em estudo para a precipitação

Foram preparadas soluções com concentrações variadas dos elementos em estudo e após a precipitação com NaDDC foram obtidos os espectros de Fluorescência de Raios-X das amostras subtraindo em cada um deles o espectro referente ao branco, conforme estão ilustrados nas figuras 77-82. Os resultados foram obtidos a partir das curvas de calibração e estão ilustrados nas tabelas 24-29. A partir destes resultados verifica-se que o cromo e o chumbo não apresentaram resultados com valores muito próximos aos valores reais devido a formação de precipitados pouco estáveis a pH 8,0 e os demais elementos apresentaram resultados bastante próximos aos valores reais.

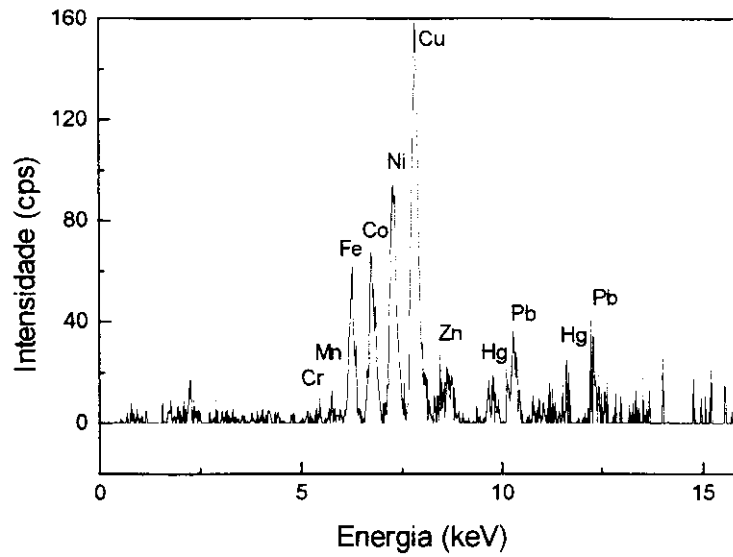


Figura 77: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 1 precipitado em NaDDC (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

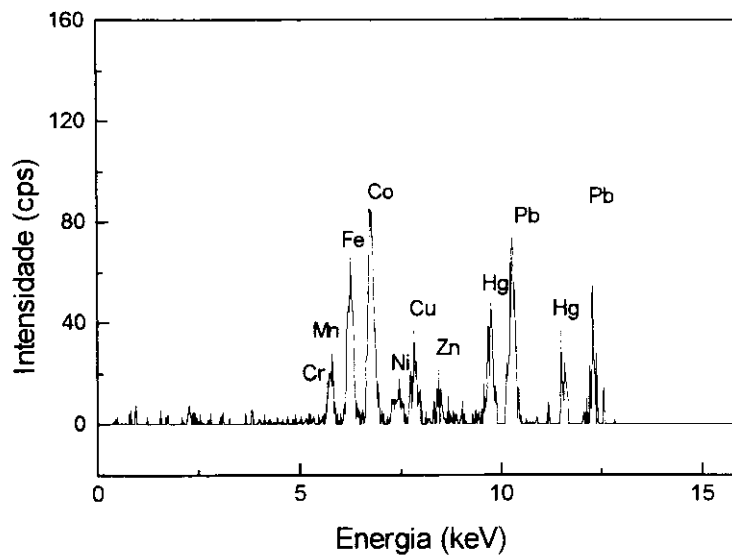


Figura 78: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 2 precipitado em NaDDC (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

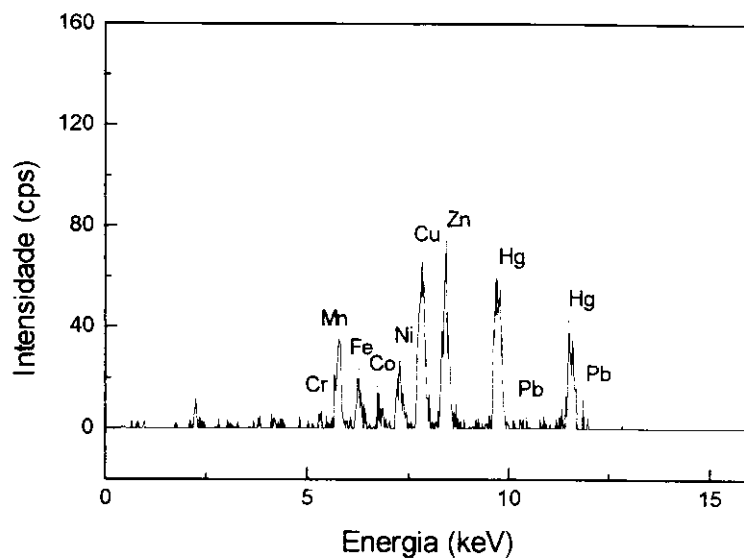


Figura 79: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 3 precipitado em NaDDC (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

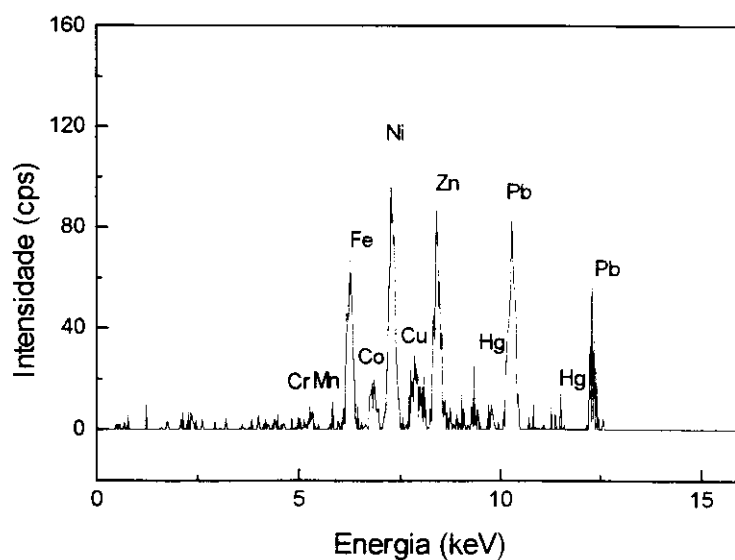


Figura 80: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 4 precipitado em NaDDC (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

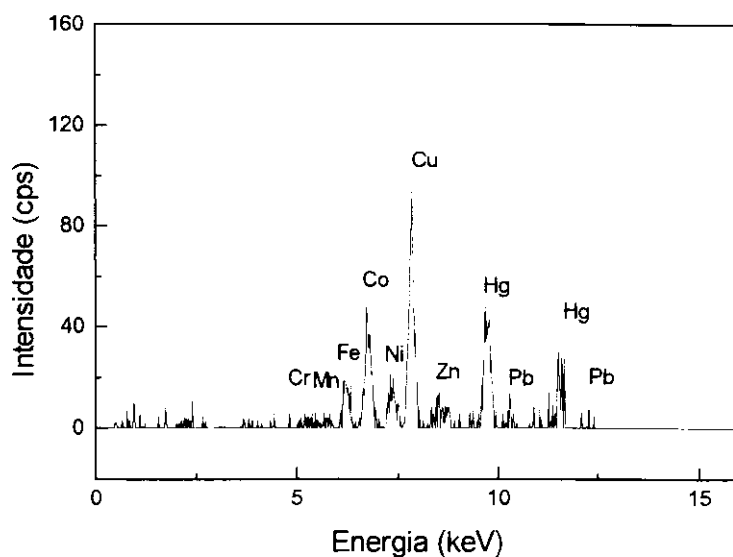


Figura 81: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 5 precipitado em NaDDC (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

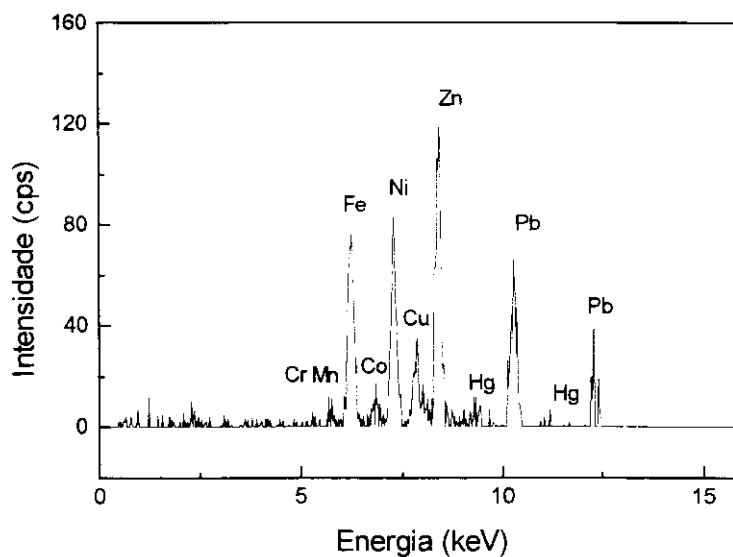


Figura 82: Espectro de Fluorescência de Raios-X da amostra sintética 6 precipitado em NaDDC (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

Tabela 24: Resultados obtidos para a amostra sintética 1 precipitada em NaDDC.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	0,4	0,04 ± 0,07	0,7
Mn	1,0	1,01 ± 0,27	1,5
Fe	4,0	7,12 ± 1,60	4,1
Co	4,0	8,20 ± 1,75	4,6
Ni	6,0	14,11 ± 2,94	6,1
Cu	8,1	22,90 ± 3,76	8,1
Zn	0,4	1,37 ± 1,34	1,1
Hg	1,1	1,80 ± 1,01	1,4
Pb	2,0	4,72 ± 1,25	6,6

Tabela 25: Resultados obtidos para a amostra sintética 2 precipitada em NaDDC.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	2,1	0,04 ± 0,06	0,7
Mn	4,1	4,85 ± 1,02	5,5
Fe	6,0	11,60 ± 1,51	6,6
Co	8,0	16,50 ± 2,44	9,0
Ni	0,4	1,53 ± 0,27	0,9
Cu	1,0	3,34 ± 0,59	1,0
Zn	2,0	4,73 ± 2,94	2,2
Hg	4,3	9,24 ± 1,73	4,8
Pb	6,0	15,98 ± 3,10	20,6

Tabela 26: Resultados obtidos para a amostra sintética 3 precipitada em NaDDC.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	6,2	0,14 ± 0,15	1,3
Mn	8,1	7,55 ± 1,74	8,4
Fe	0,4	1,39 ± 0,54	0,9
Co	1,0	1,32 ± 0,65	1,0
Ni	2,0	4,13 ± 0,68	1,9
Cu	4,0	10,35 ± 0,56	3,6
Zn	6,0	14,57 ± 3,32	5,5
Hg	8,7	16,46 ± 3,52	8,2
Pb	0,4	0,34 ± 0,31	1,2

Tabela 27: Resultados obtidos para a amostra sintética 4 precipitada em NaDDC.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	8,3	0,63 ± 0,42	3,9
Mn	0,4	0,44 ± 0,34	0,9
Fe	6,0	9,86 ± 1,11	5,6
Co	1,0	2,17 ± 0,31	1,5
Ni	8,0	17,99 ± 1,83	7,7
Cu	0,4	2,34 ± 1,38	0,7
Zn	6,0	17,23 ± 4,03	6,4
Hg	1,1	1,50 ± 1,05	1,2
Pb	8,1	17,35 ± 2,29	22,3

Tabela 28: Resultados obtidos para a amostra sintética 5 precipitada em NaDDC.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	6,2	0,12 ± 0,19	1,2
Mn	2,0	1,28 ± 0,55	1,8
Fe	1,0	1,91 ± 0,72	1,2
Co	6,0	8,90 ± 1,47	5,0
Ni	1,0	2,25 ± 0,10	1,2
Cu	6,0	13,94 ± 0,95	4,9
Zn	1,0	2,47 ± 2,60	1,5
Hg	6,5	11,28 ± 2,11	5,8
Pb	1,0	1,29 ± 0,98	2,3

Tabela 29: Resultados obtidos para a amostra sintética 6 precipitada em NaDDC.

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Intensidade média (cps)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
Cr	4,1	0,15 ± 0,23	1,3
Mn	1,0	1,18 ± 0,30	1,7
Fe	8,0	14,05 ± 1,06	8,0
Co	0,4	1,54 ± 0,42	1,1
Ni	6,0	15,01 ± 2,09	6,5
Cu	1,0	3,99 ± 0,42	1,3
Zn	8,0	26,07 ± 4,83	9,3
Hg	0,4	0,20 ± 0,34	0,6
Pb	6,0	14,81 ± 2,81	19,2

IV.2- Parâmetros Fundamentais.

Os cálculos foram feitos através do programa "Parâmetros Fundamentais" que faz parte do pacote de software Spectrace versão 3.1, onde foram utilizados apenas um padrão de cada elemento: CrO_3 , MnSO_4 , Fe_2O_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiO , CuO , ZnS , HgO e PbO . Os espectros de Fluorescência de Raios-X obtidos destes padrões estão ilustrados nas figuras 83-91. Os resultados obtidos nos cálculos por Parâmetros Fundamentais estão ilustrados nas tabelas 30-35, onde as amostras foram as mesmas utilizadas para o cálculo através da curva de calibração.

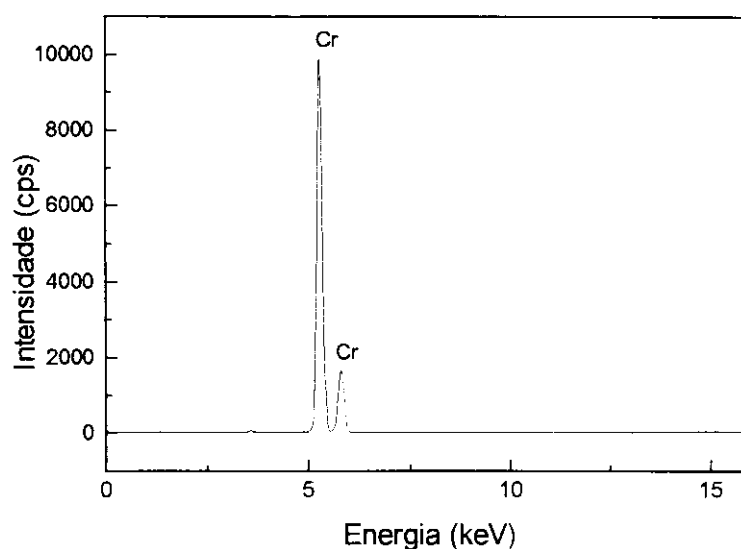


Figura 83: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Cr em CrO_3

(voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

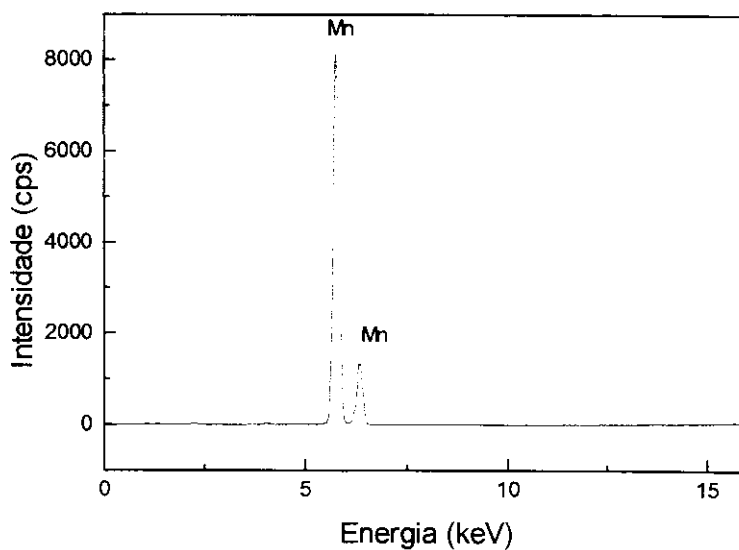


Figura 84: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Mn em MnSO_4 .
 (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos
 e filtro: fino 0,05 mm Rh).

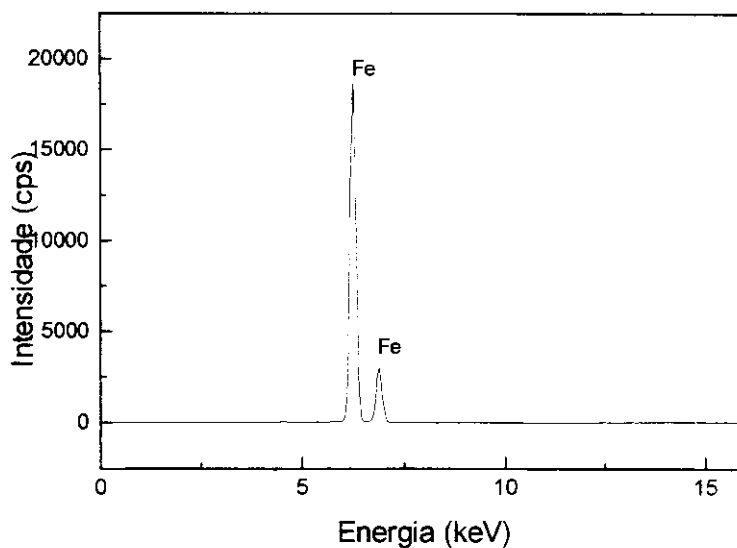


Figura 85: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Fe em Fe_2O_3 .
 (voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos
 e filtro: fino 0,05 mm Rh).

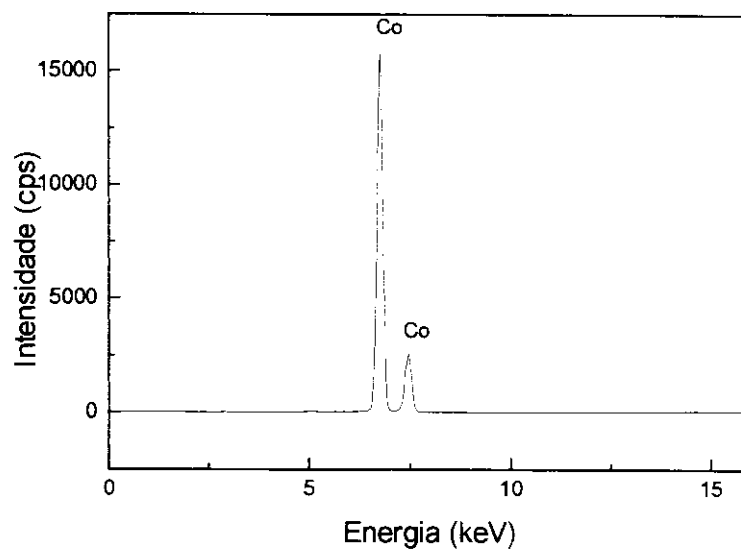


Figura 86: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Co em $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
(vtagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

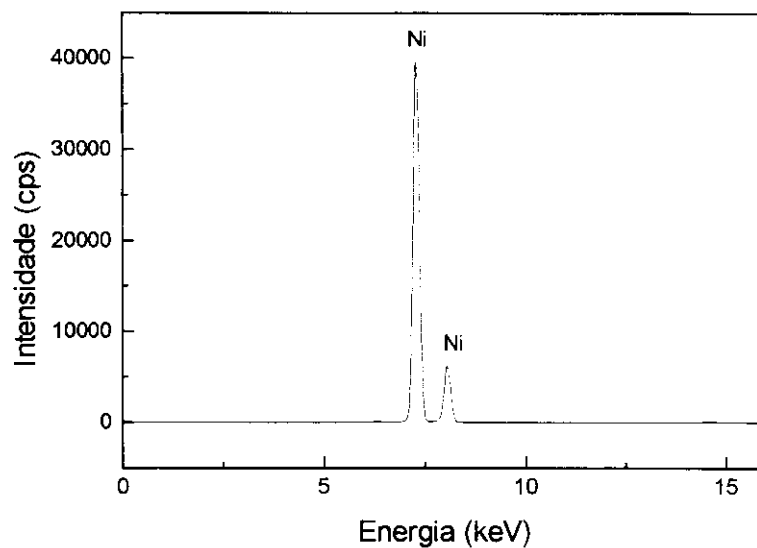


Figura 87: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Ni em NiO.
(vtagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

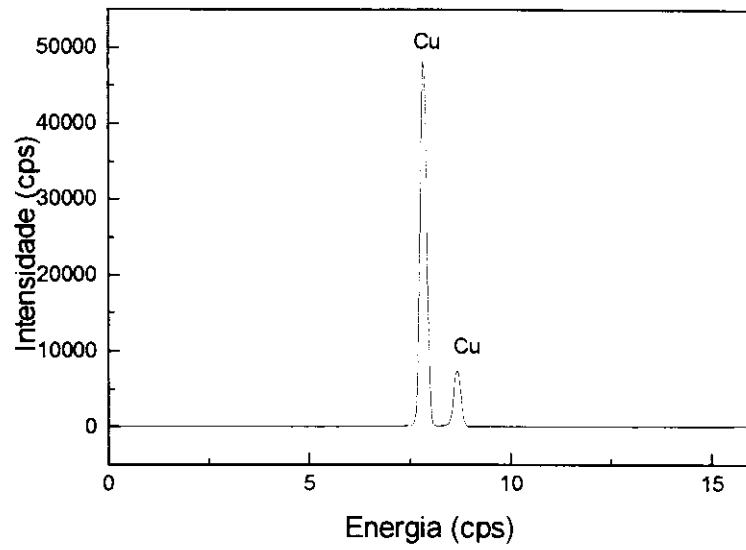


Figura 88: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Cu em CuO.

(voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

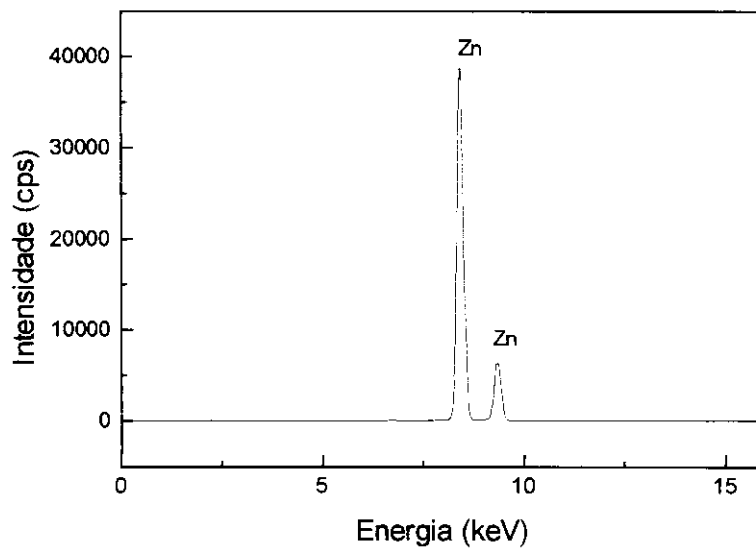


Figura 89: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Zn em ZnS.

(voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

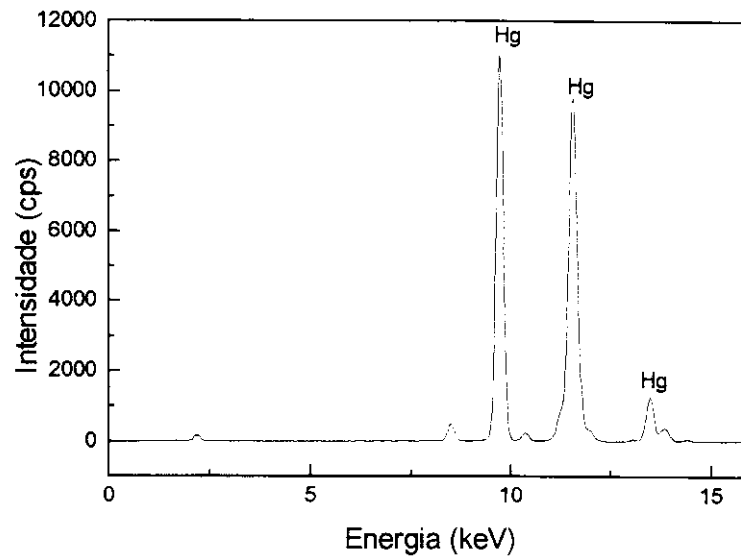


Figura 90: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Hg em HgO.
(voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

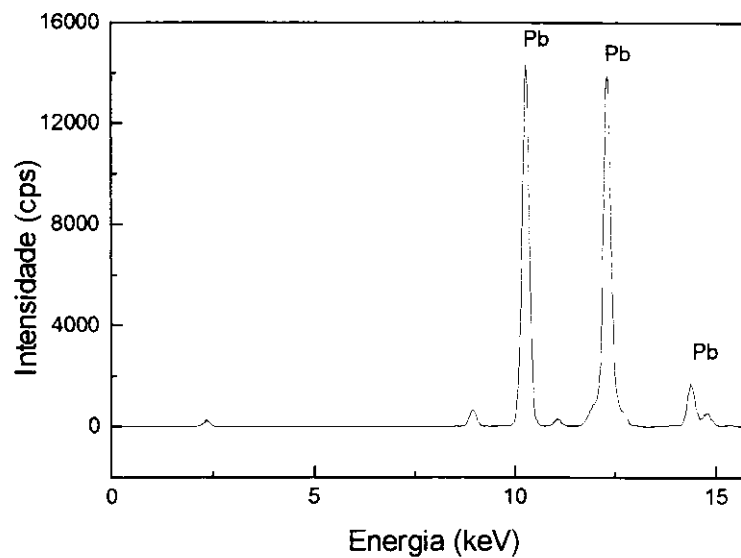


Figura 91: Espectro de Fluorescência de Raios-X do Pb em PbO.
(voltagem: 30 kV, corrente: 0,02 mA, tempo de irradiação: 50 segundos e filtro: fino 0,05 mm Rh).

IV.3- Correção de Intensidade.

Foi utilizado o método de correção de intensidade pois alguns dos elementos analisados têm níveis de energia bastante próximos. O método foi aplicado somente para o Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn no caso das resinas de troca iônica, pois o Cr e o Hg foram pré-concentrados em resina de troca aniônica e o Pb apresenta o nível de energia analisado mais distante dos outros elementos. Os valores de energia de cada elemento estão listados na tabela 07 no item III.2.

IV.3.1- Método do coeficiente alfa (α)

O cálculo do coeficiente α foi feito através do próprio programa do equipamento Fluorescência de Raios-X, que nos fornece além do valor do coeficiente alfa, o valor do coeficiente angular e linear e são aplicados na equação 06. Além deste método, foi proposto neste trabalho um novo método de correção, muito mais simples que está descrito a seguir.

IV.3.2- Método da razão entre as intensidades K_{β} e K_{α} dos elementos.

Este método também é baseado na interferência da linha K_{β} do elemento j na linha K_{α} do elemento i [56]. A partir dos dados de intensidades de Fluorescência de Raios-X obtidos das figuras 83-89 foram calculados a razão entre as linhas K_{β} e K_{α} , e a partir daí as concentrações foram calculadas e os resultados estão ilustrados conforme as tabelas 30-35.

Tabela 30: Resultados obtidos para amostra 1 nos cálculos por correção de intensidade (CI), parâmetros fundamentais (PF) e através da curva de calibração (CC).

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Concentração PF (mg L ⁻¹)	Concentração CI (mg L ⁻¹)		Concentração CC (mg L ⁻¹)
			α	K_{α} e K_{β}	
Cr	0,4	1,1	—	—	0,5
Mn	1,0	1,2	0,5	—	1,0
Fe	4,0	4,1	4,7	3,8	3,5
Co	4,0	3,2	4,4	3,7	3,7
Ni	6,0	3,5	—	5,6	5,4
Cu	8,1	4,7	9,4	8,3	8,0
Zn	0,4	0,4	0,9	—	0,5
Hg	1,1	0,6	—	—	1,0
Pb	2,0	1,1	—	—	3,1

Tabela 31: Resultados obtidos para amostra 2 nos cálculos por correção de intensidade (CI), parâmetros fundamentais (PF) e através da curva de calibração (CC).

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Concentração PF (mg L ⁻¹)	Concentração CI (mg L ⁻¹)		Concentração CC (mg L ⁻¹)
			α	K_{α} e K_{β}	
Cr	2,1	2,3	—	—	1,9
Mn	4,1	3,1	1,2	—	3,5
Fe	6,0	5,4	7,7	5,5	5,3
Co	8,0	7,0	11,0	7,3	7,1
Ni	0,4	0,5	0,3	—	0,7
Cu	1,0	0,8	1,2	1,2	1,1
Zn	2,0	1,2	2,3	2,0	1,9
Hg	4,4	2,5	—	—	4,3
Pb	6,0	2,8	—	—	8,6

Tabela 32: Resultados obtidos para amostra 3 nos cálculos por correção de intensidade (CI), parâmetros fundamentais (PF) e através da curva de calibração (CC).

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Concentração PF (mg L ⁻¹)	Concentração CI (mg L ⁻¹)		Concentração CC (mg L ⁻¹)
			α	K_{α} e K_{β}	
Cr	6,2	6,7	—	—	6,2
Mn	8,1	5,2	8,1	—	7,5
Fe	0,4	1,6	1,1	0,3	1,0
Co	1,0	1,0	1,2	1,1	1,0
Ni	2,0	1,2	0,2	2,1	2,0
Cu	4,0	2,5	4,7	4,4	4,2
Zn	6,0	3,5	10,0	6,4	6,2
Hg	8,7	4,8	—	—	8,7
Pb	0,4	0,4	—	—	1,1

Tabela 33: Resultados obtidos para amostra 4 nos cálculos por correção de intensidade (CI), parâmetros fundamentais (PF) e através da curva de calibração (CC).

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Concentração PF (mg L ⁻¹)	Concentração CI (mg L ⁻¹)		Concentração CC (mg L ⁻¹)
			α	K_{α} e K_{β}	
Cr	8,3	6,5	—	—	6,8
Mn	0,4	0,8	0,4	—	1,2
Fe	6,0	5,3	6,4	5,8	5,3
Co	1,0	1,5	1,5	0,8	1,4
Ni	8,0	4,4	5,8	7,9	7,1
Cu	0,4	0,5	0,9	—	0,7
Zn	6,0	3,4	6,8	6,3	5,7
Hg	1,1	0,6	—	—	0,9
Pb	8,1	1,8	—	—	3,5

Tabela 34: Resultados obtidos para amostra 5 nos cálculos por correção de intensidade (CI), parâmetros fundamentais (PF) e através da curva de calibração (CC).

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Concentração PF (mg L ⁻¹)	Concentração CI (mg L ⁻¹)		Concentração CC (mg L ⁻¹)
			α	K_{α} e K_{β}	
Cr	6,2	7,2	—	—	6,4
Mn	2,0	1,9	2,8	—	2,8
Fe	1,0	1,6	1,9	1,2	1,4
Co	6,0	5,5	7,6	6,4	5,8
Ni	1,0	0,8	—	0,5	1,2
Cu	6,1	3,6	7,0	7,2	6,4
Zn	1,0	0,8	2,3	0,6	1,3
Hg	6,5	3,9	—	—	6,0
Pb	1,0	0,4	—	—	1,1

Tabela 35: Resultados obtidos para amostra 6 nos cálculos por correção de intensidade (CI), parâmetros fundamentais (PF) e através da curva de calibração (CC).

Elemento	Concentração real (mg L ⁻¹)	Concentração PF (mg L ⁻¹)	Concentração CI (mg L ⁻¹)		Concentração CC (mg L ⁻¹)
			α	K_{α} e K_{β}	
Cr	4,1	3,3	—	—	3,0
Mn	1,0	1,3	0,1	—	1,4
Fe	8,0	7,1	8,2	7,5	6,9
Co	0,4	1,0	1,6	0,2	1,0
Ni	6,0	3,6	3,8	6,2	5,5
Cu	1,0	0,8	0,2	0,7	1,3
Zn	8,0	4,6	9,7	8,6	7,7
Hg	0,4	0,3	—	—	0,4
Pb	6,0	1,0	—	—	3,2

O método utilizando as curvas de calibração apresentou os resultados com maior exatidão apesar da interferência de alguns elementos em outros. Para os elementos Cr e Hg que são pré-concentrados em resinas de troca aniônica, o método utilizando as curvas de calibração é o mais adequado pois os elementos apresentam energias de emissão não muito próximas ($K_{\alpha}\text{Cr}=5,411$ e $L_{\alpha}\text{Hg}=9,987$).

O método de correção utilizando o coeficiente α é bastante útil para se corrigir uma curva de calibração que é feita pelo próprio programa do EDXRF melhorando bastante sua linearidade, para as amostras ele apresentou melhor exatidão para apenas alguns elementos.

O método de correção utilizando a razão entre K_{β} e K_{α} apresentou melhor exatidão para a maioria dos elementos e é um método bastante simples e rápido.

O método de Parâmetros Fundamentais apresentou bons resultados para alguns dos elementos. Pode ser melhor aplicado em amostras mais homogêneas, devido aos parâmetros considerados conforme mostra a equação 04. No nosso caso as amostras têm granulação que não permite uma boa homogeneidade.

V- CONCLUSÕES

Os métodos de pré-concentração utilizados são econômicos, simples e rápidos sendo a troca iônica muito mais vantajosa que a precipitação pois a sensibilidade é maior e as resinas de troca iônica podem ser recuperadas para usos posteriores. A vantagem da precipitação é que o volume necessário de amostra é muito menor que o utilizado na troca iônica.

O método onde foi utilizado um sistema de colunas não apresentou bons resultados devido aos elementos se concentrarem mais na parte superior da coluna, fazendo com que a resina fique bastante heterogênea, não havendo reprodutibilidade nos resultados.

As amostras sintéticas mostraram que o método de determinação utilizando as curvas de calibração e o método de correção utilizando a razão entre os coeficientes K_B e K_{α} , que é um método bastante simples e rápido, são os mais adequados, apresentando resultados com maior exatidão. O método de correção utilizando o coeficiente α apresentou bons resultados para apenas alguns elementos, sendo mais adequado para correção de uma curva de calibração, onde melhora-se bastante sua linearidade. O método de Parâmetros Fundamentais é um método bastante simples e rápido que pode ser melhor aplicado em amostras mais homogêneas e no nosso caso as amostras não apresentam boa homogeneidade.

Para as amostras de água de mar não foram obtidos resultados satisfatórios pois a quantidade de íons presentes interfere na troca catiônica, sendo possível apenas a quantificação de cromo e mercúrio.

Em relação a outras técnicas tradicionais de determinação elementar, comuns em química analítica, apesar de não ter sido encontrado um valor tão satisfatório para os limites de detecção, o método desenvolvido é rápido, multielementar e simultâneo.

VI- APÊNDICES

APÊNDICE A

Soluções utilizadas

1- Soluções Tampão [101]:

a-) pH 6,86 (0,025 mol L⁻¹ Na₂HPO₄ e 0,025 mol L⁻¹ KH₂PO₄)

Foram dissolvidos 0,3550 g de Na₂HPO₄ e 0,3402 g de KH₂PO₄ em água desionizada completando seu volume a 100 mL.

b-) pH 9,18 (0,01 mol L⁻¹ Na₂B₄O₇ . 10H₂O)

Foram dissolvidos 0,3814 g de Na₂B₄O₇ . 10H₂O em água desionizada completando seu volume a 100 mL.

2- Síntese de Dibenzilditiocarbamato de sódio (DBDTC) [89].

Foram dissolvidos 38,0 mL (0,1976 mol) de dibenzilamina em 50 mL de acetona em um béquer de 400 mL, resfriando com um banho de gelo abaixo de 10 °C. Foram adicionados lentamente com agitação constante, uma solução com 12 mL (0,1990 mol) de dissulfeto de carbono em 13 mL de acetona não deixando a temperatura ultrapassar 10°C.

Foram dissolvidos 4,4 g de NaOH em 20 mL de água desionizada e a solução foi resfriada abaixo de 5°C. A solução de NaOH foi adicionada lentamente à solução de acetona mantendo a temperatura abaixo de 10°C sob agitação por 15 minutos.

A água e a acetona foram evaporados no evaporador rotativo. Após a remoção de uma porção, adicionou-se 50 mL de éter etílico anidro evaporando sob vácuo até mais uma porção ser removida. Repetiu-se esta etapa por mais 3 vezes. O precipitado foi filtrado e lavado com éter etílico.

3- Água de mar sintética [88]

Foram dissolvidos em 1,0 L de água desionizada 28,3583 g de NaCl; 2,1499g de CaCl₂ . 2H₂O; 3,4707 g de MgSO₄ e 5,4792 g de MgCl₂ . 6H₂O.

APÊNDICE B

1- Sensibilidade (A)

A sensibilidade para cada elemento é definido como coeficiente angular da curva de calibração. Foi observado que a sensibilidade aumenta conforme aumenta o número atômico do elemento e que para a troca iônica o aumento é bastante significativo. A figura 92 mostra este aumento na sensibilidade para a linha K_{α} .

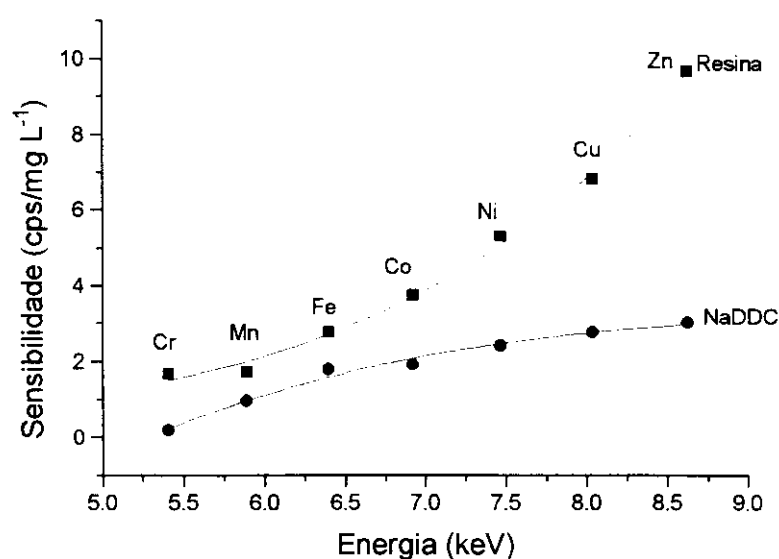


Figura 92: Aumento da sensibilidade da técnica em função do aumento da energia de emissão

2- Cálculo do limite de detecção (LD)

Para calcular o limite de detecção foram feitas 6 replicatas (branco). o cálculo foi feito pelo método recomendado pela IUPAC [93] conforme a equação 08:

Equação 06: $LD (mg L^{-1}) = k S / A$

onde: S = desvio padrão

A = coeficiente angular da curva de calibração

k = valor numérico escolhido de acordo com o nível de confiança desejado.

(O valor utilizado foi k=3 que para este valor o nível de confiança é 99.6%.)

3- Desvio Padrão Relativo (DPR).

Para calcular o Desvio Padrão Relativo foram feitas 6 replicatas das soluções a $8,0 mg L^{-1}$ de cada elemento, e foi calculado pelo método recomendado pela IUPAC [98] conforme a equação 08.

Equação 07: $DPR (\%) = (S / \bar{x}_m) 100$

onde: S=desvio padrão das 6 replicatas

\bar{x}_m =média das 6 replicatas

VII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Van Loon, J. C.; **Chemical Analysis- Selected Methods of Trace Metal Analysis: Biological and Environmental Samples**; volume 80; A Wiley Interscience Publication John Wiley & sons (1985).
- [2] Seiler, H. G.; Sigel, H. and Sigel, A.; **Handbook of Toxicity of inorganic Compounds**; Marcel Dekker, Inc. (1988).
- [3] Luoma, S. N.; **Bioavailability of trace metals to aquatic organisms**; *A Review the science of total Environment*; 28 (1983) 1-22.
- [4] Mertz, W; **Trace elements in Human and Animal Nutrition**; volume 1; Academic Press, Inc; fifth edition (1987).
- [5] Tsalev, D. L. and Zaprianov, Z. K.; **Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice**; volume 1; CRC Press, Inc (1984).
- [6] Gonzales, E. B.; Garcia, J. B.; Barrera, P. B. and Barrera, A. B.; **Separation of Cr(III) and Cr(VI) using complexation of 8-hydroxyquinoline and determination of both species in water by ETA-AAS**; *Fresenius J. Anal. Chem.*; 344 (1992) 301-305.
- [7] Prasad, A. S.; **Essential and toxic trace elements in human health and disease**; *Current Topics in Nutrition and Disease*; volume 18; Alan R. Liss, Inc New York (1986).

- [8] Klemm, W. and Bombach, G; **Trace element determination in contaminated sediments and soils by ultrasonic slurry sampling and Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry**; *Fresenius' J. Anal. Chem*; 353 (1995) 12-15.
- [9] Hsieh, T. P. and Liu, L. K.; **Alkylene bis dithiocarbamates as complexing agents for the preconcentration of trace metals in aquatic samples**; *Anal. Chim. Acta*; 282 (1993) 221-225.
- [10] Sures, B; Taraschewski, H. and Haug, C; **Determination of trace metals (Cd, Pb) in fish by electrothermal atomic absorption spectrometry after microwave digestion**; *Anal. Chim. Acta*; 311 (1995) 135-139.
- [11] Turunen, M; Peraniemi, S; Ahlgren, M. and Westerholm, H; **Determination of trace elements in heavy oil samples by graphite furnace and cold vapour atomic-absorption spectrometry after acid digestion**; *Anal. Chim. Acta*; 311 (1995) 85-91.
- [12] Li, Y; Van Loon, J. C. and Barefoot, R. R.; **Preconcentration of trace elements in potable liquids by means of a liquid membrane emulsion for flame atomic absorption determination**; *Fresenius J. Anal. Chem.* 345 (1993) 467-470.
- [13] Green, D. G.; Green, L. W; Page, J. A.; Poland, J. S. and Van Loon, G.; **The determination of copper, cadmium and lead in sea water by anodic stripping voltametry with a thin film mercury electrode**; *Can. J. Chem.*, 56 (1981) 1476-1486.

- [14] Barbeira, P. J. S.; Mazo, L. H. and Stradiotto, N. R.; **Determination of trace amounts of zinc, lead and copper in sugar cane spirits by anodic-stripping voltametry**; *Analyst*, 120 (1995) 1647-1650.
- [15] Mykytiuk, A. P.; Russel, D. S. and Sturgeon, R. E.; **Simultaneous Determination of iron, cadmium, zinc, copper, nickel, lead and uranium in seawater by stable isotope dilution Spark Source Mass Spectrometry**; *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1281-1283.
- [16] Yang, H. J.; Huang, K. S.; Jiang, S. J.; Wu, C. C. and Chou, C. H.; **Determination of trace metal ions in water samples by on line preconcentration and inductively coupled plasma mass spectrometry**; *Anal. Chim. Acta.*, 282 (1993) 437-443.
- [17] Pepelnik, R.; Prange, A. and Niedergesass, R.; **Comparative Study of Multielement Determination Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry and Neutron Activation Analysis (NAA)**; *J. Anal. At. Spectrom.*, 9 (199) 1071-1074.
- [18] Reiner, R. A. and Miyazaki, A.; **Determination of lead in seawater by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Combined with chelating Resin Preconcentration and Hydride Generation**; *J. Anal. At. Spectrom.*, 7 (1992) 1239-1242.
- [19] Ellis, A. T.; Leyden, D. E.; Wegscheider, W.; Jablonski, B. B. and Bodnar, W.; **Preconcentration methods for the Determination of Trace Elements in Water by X-Ray Fluorescence Spectrometry-**; *Anal. Chim. Acta.*, 142 (1982) 73-87.

- [20] Stoessel, R. P. and Prange, A; **Determination of trace elements in rain water by total reflection X-Ray fluorescence**; *Anal. Chem.*, 57 (1985) 2880-2885.
- [21] Lau, O. W. and Ho, S. Y.; **Simultaneous determination of traces of iron , cobalt, nickel, copper, mercury and lead in water by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration as their piperazino-1,4-bis (dithiocarbamate) complexes**; *Anal. Chim. Acta.*, 280 (1993) 269-273.
- [22] Eltayeb, M. A. H. and Van Grieken, R. E.; **Coprecipitation with aluminium hydroxide and X-ray fluorescence determination of trace metals in water**; *Anal. Chim. Acta.*, 268 (1992) 177-183.
- [23] Seregina, I. F.; Tsizin, G. I.; Shilnikov, A. M.; Formanovskii, A. A. and Zolotov, Y.A.; **Sorption X-Ray Fluorescence Determination of Metals in water**; *J. Anal. Chem.*, 48 (1993) 122-128.
- [24] Simabuco, S. M.; Nascimento Filho, V. F.; **Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia em amostras de água e efluentes industriais**; *Anais do V Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro*; (1994) 841-845.
- [25] Bumbalova, A.; Pikulikova, A.; Komova, M. and Muchova, A.; **Radionuclide X-ray fluorescence analysis of drinking water using preconcentration of trace metals on chelating cellulose exchanger Ostsorb-Oxin**; *J. Radioanal. Nucl. Chem.*; 164 (1992) 357-364.
- Ayala, R. E.; Alvarez, E. M. and Wobrauschek, P.; **Direct determination of lead in whole human blood by total reflection x-ray fluorescence spectrometry**; *Spectrochim. Acta.*; 46B (1991) 1429-1432.

- [26] Kuo, N. W.; Lan, C. R. and Alfassi, Z. B.; **In situ pre concentration of trace metals in high purity water on to a graphite tube by multiple injections followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry;** *J. Radioanal. Nucl. Chem.*; 172 (1993) 117-123.
- [27] Trojanowicz, M. and Pyrzynska, K.; **Flow injection preconcentration of Co (II) on 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulphonate modified alumina for flame atomic absorption spectrometry;** *Anal. Chim. Acta.*; 287 (1994) 247-252.
- [28] Gomez, G. C.; Torres, A. G.; Pavon, J. M. C. and Ojeda, C. B.; **Determination of cobalt in biological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration by extraction with 1,5-bis (di-2-pyridil methylene) thiocarbonhydrazine;** *Anal. Lett.*; 28 (1995) 1181-1196.
- [29] Lieser, K. H.; Flakowski, M. and Hoffmann, P.; **Determination of Trace Elements in small water samples by Total Reflection X-Ray Fluorescence (TXRF) and by Neutron Activation Analysis (NAA);** *Fresenius J. Anal. Chem.*; 350 (1994) 135-138.
- [30] Dundar, M. S. and Haswell, S. J.; **Use of a model gut system to study the effects of dietary fibre and multivitamins on the speciation of copper, zinc and iron;** *Analyst*; 120 (1995) 2085-2088.
- [31] Wilson, P.; Cooke, M.; Cawley, J.; Giles, L. and West, M.; **Comparison of the determination of copper, nickel and zinc in contaminated soils by X-ray fluorescence spectrometry and Inductively coupled plasma spectrometry;** *X-Ray Spectrom.*; 24 (1995) 103-108.

- [32] Lavi, N. and Alfassi, Z. B.; **Determination of trace amounts of copper and selenium in biological samples by chemical separation prior to neutron activation analysis**; *J. Radioanal. Nucl. Chem.*; 201 (1995) 13-23.
- [33] Greenberg, A. E.; Clesceri, L. S. and Ealon, A. D.; **Standard Methods for the examination of water and wastewater**, 18th edition; (1992).
- [34] Negrett de Bratter, V. E.; Recknagel, S. and Gawlik, D.; **Speciation of selenium, iron and zinc in human milk whey: the use of instrumental neutron-activation analysis (INAA) to corroborate element profiles measured with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)**; *Fresenius J. Anal. Chem.*; 353 (1995) 137-142.
- [35] Onojah, A.; Umar, I. M.; Funtera, I. I.; Elegba, S. B. and Dias, H. A.; **Routine determination of manganese in ores by INAA with an americium-beryllium neutron source**. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*; 201 (1995) 25-30.
- [36] Bulska, E.; Kandler, W.; Paslawski, P. and Hulanicki, A.; **Atomic absorption spectrometry determination of mercury in soil standard reference material following microwave sample pretreatment**; *Mikrochim. Acta.*; 119 (1995) 137-146.
- [37] Rudner, P. C.; Ravon, J. M. C.; Torres, A. G. and Rojas, F. S.; **On line preconcentration and determination of mercury in biological samples by flow injection vapour generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**; *Fresenius J. Anal. Chem.*; 352 (1995) 615-617.

- [38] Rubio, A. M.; Mena, M. L. and McLeod, C. W.; **Rapid determination of mercury in environmental materials using online microwave digestion and atomic fluorescence spectrometry**; *Anal. Chim. Acta.*; 308 (1995) 364-370.
- [39] Huang, S. D. and Shih, K. Y.; **Direct determination of zinc in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry**; *Spectrochim. Acta.*; 50B (1995) 837-846.
- [40] Skoog, D. A.; West, D. M. and Holler, F. J.; **Fundamentals of Analytical Chemistry**; 6th edition, Saunders College Publisher, (1992).
- [41] Leyden, D. E.; **Fundamentals of X-Ray Spectrometry as Applied to Energy Dispersive Techniques**; Tracor X-Ray Incorporated (1984).
- [42] Potts, P. J.; **A Handbook of Silicate Rock Analysis**; (1987).
- [43] **Tracor X-Ray Spectrace 5000, Operators Manual**; Tracor X-Ray, inc (1989).
- [44] Hinitz, H. J.; **Some Chemical and Electronic considerations of solid state semiconductor crystals**; *J. Chem. Ed.*; 63 (956-959).
- [45] Zolotov, Y. A. and Kuzmin, N. M.; **Preconcentration of Trace Elements**; *Wilson & Wilson's-Comprehensive Analytical Chemistry*, Volume XXV (1990).
- [46] Van Grieken, R.; **Preconcentration methods for the analysis of water by X-ray spectrometric techniques**; *Anal. Chim. Acta.*; 143 (1982) 3-34.

- [47] Basset, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H. e Mendhan, J.; **VOGEL: Análise Inorgânica Quantitativa**; 4ª edição, Editora Guanabara Dois (1978).
- [48] Santos Filha, M. M.; **Sistemas automatizados empregando resina de troca iônica para determinação dos íons Amônio, Cloreto e Sulfato em águas naturais**; Tese de Doutorado; UNICAMP (1991).
- [49] Minczewski, J.; Chwastowska, J. and Dybczynski, R.; **Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis** (1982).
- [50] Boer, D. K. G.; **Fundamental parameters for X-ray fluorescence analysis**; *Spectrochim. Acta.*; 44B (1989) 1171-1190.
- [51] Bertin, E. P.; **Principles and Practice of X-ray spectrometric analysis**; Plenum Press, New York (1970).
- [52] Omote, J.; Kohno, H. and Toda, K.; **X-Ray fluorescence analysis utilizing the fundamental parameter method for the determination of the elemental composition in plant samples**; *Anal. Chim. Acta.*; 307 (1995) 117-126.
- [53] Broll, N.; **Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Theory and Practice of the Fundamental Coefficient Method**; *X-Ray Spectrom.*; 15 (1986) 271-285
- [54] Lachance, G. R.; **The Family of Alpha Coefficients in X-Ray Fluorescence Analysis**; *X-Ray Spectrom.*; 8 (1979) 190-195.

- [55] Ellis, A. T.; Leyden, D. E.; Wegscheider, W.; Jablonski, B. B. and Bodnar, W.; **Preconcentration methods for the determination of trace elements in water by X-ray fluorescence spectrometry-Part 2 Interference Studies**; *Anal. Chim. Acta.*; 142 (1982) 89-100.
- [56] Knochel, A.; **TXRF, PIXE, SYXRF; Principles, critical comparison and applications**; *Fresenius J. Anal. Chem.*; 337 (1990) 614-621.
- [57] Klockenkamper, R.; Knoth, J.; Prange, A. and Schwenke, H.; **Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy**; *Anal. Chem.*; 64 (1992) 1115A-1123A.
- [58] Jenkins, R.; **X-Ray Fluorescence Spectrometry, Chemical Analysis**; volume 99; (1988).
- [59] Klockenkamper, R. and Von Bohlen, A.; **Total Reflection X-Ray fluorescence- An Efficient method for micro, trace and surface layer analysis-invited Lecture**; *J. Anal. At. Spectrom.*; 7 (1992) 273-279.
- [60] Strelt, C.; Wobrauschek, P. and Aiginger, H.; **A new X-ray tube for efficient excitation of low Z elements with total reflection X-ray fluorescence analysis**; *Spectrochim. Acta.*; 46B (1991)1351-1359.
- [61] Maenhaut, W.; **Recent Advances in Nuclear and Atomic Spectrometric Techniques for trace element Analysis. A new look at the position of PIXE**; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*; B49 (1990) 518-532.
- [62] Aiginger, H.; **Historical development and principles of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF)**; *Spectrochim. Acta.*; 46B (1991) 1313-1321.

- [63] Strelci, C.; Aiginger, H. and Wobrauschek, P.; **Light element analysis with a new spectrometer for total reflection X-Ray fluorescence**; *Spectrochim. Acta.*; 48B (1993) 163-170.
- [64] Muia, L. M.; Razafindramisa, F. L. and Van Grieken, R. E.; **Total Reflection X-ray fluorescence analysis using an extended focus tube for the determination of dissolved elements in rain water**; *Spectrochim. Acta.*; 46B (1991) 1421-1427.
- [65] Prange, A.; Boddeker, H. and Kramer, K.; **Determination of trace elements in river water using total reflection X-ray fluorescence**; *Spectrochim. Acta.*; 48B (1993) 207-215.
- [66] Mukhtar, S.; Haswell, S. J.; Ellis, A. T. and Hawke, D. T.; **Application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry to elemental determinations in water, soil and sewage sludges samples**; *Analyst*, 116 (1991) 333-338.
- [67] Schneider, B.; **The determination of atmospheric trace metal concentrations by collection of aerosol particles on sample holders for total reflection X-ray fluorescence**; *Spectrochim. Acta.*; 44B (1989) 519-523.
- [68] Reus, U.; **Determination of trace elements in oils and greases with total reflection X-ray fluorescence sample preparation methods**; *Spectrochim. Acta.*; 46B (1991) 1403-1411.
- [69] Gunther, K. and Von Bohlen, A.; **Multielement speciation in vegetable foodstuffs by gel permeation chromatography (GPC) and total reflection X-ray fluorescence (TXRF)**; *Spectrochim. Acta.*; 46B (1991) 1413-1419

- [70] Prange, A. and Kramer, K.; **Determination of trace element impurities in ultrapure reagents by total reflection X-ray spectrometry**; *Spectrochim. Acta.*; 46B (1991) 1385-1393.
- [71] Muia, L.; and Van Grieken, R.; **Determination of rare earth elements in geological materials by total reflection X-ray fluorescence**; *Anal. Chim. Acta.*; 251 (1991) 177-181.
- [72] Ojeda, N.; Greaves, E. D.; Alvarado, J. and Sajo-Bohus, L.; **Determination of V, Fe, Ni, and S in petroleum crude oil by total reflection X-ray fluorescence**; *Spectrochim. Acta.*; 48B (1993) 247-253.
- [73] Berneike, W.; **Basic features of total reflection X-ray fluorescence analysis on silicon wafers**; *Spectrochim. Acta.*; 48B (1993) 269-275.
- [74] Penka, V. and Hub, W.; **Application of total reflection X-ray fluorescence in semiconductor surface analysis**; *Spectrochim. Acta.*; 44B (1989) 483-490.
- [75] Klockenkamper, R.; **X-ray spectral analysis-present status and trends**; *Spectrochim. Acta.*; 42B (1987) 423-429.
- [76] Johansson, S. A. E.; **Particle Induced X-ray Emission and Complementary Nuclear Methods for Trace Elements Determination-Plenary Lecture**; *Analyst*; 117 (1992) 259-265.
- [77] Malmqvist, K. G.; **Comparison between PIXE and XRF for applications in art and archaeology**; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*; B14 (1986) 86-92.

- [78] Fazinic, S.; Jaksic, M.; Kukec, L.; Valkovic, O.; Cereda, E. and Valkovic, V.; **Light element analysis using PIXE and PIGE spectroscopy**; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*; B68 (1992) 273-276.
- [79] Aspiazu, J.; Policronides, R.; Vivero, R. and Jimenez, M.; **PIXE analysis of plants leaves of domestic use in Mexico**; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*; B101 (1994) 453-458.
- [80] Hietel, B.; Schulz, F. and Wittmaack, K.; **Short term sampling and PIXE analysis of aerosol particulates collected at two different sites in the Munich Area**; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*; B15 (1986) 608-611.
- [81] Buoso, M. C.; Fazinic, S.; Haque, A. M. I.; Moschini, G.; Volpe, A. and Caravello, G. U.; **Heavy element distribution profiles in archaeological samples of human tooth enamel and dentine using the proton-induced X-ray emission technique**; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*; B68 (1992) 269-272.
- [82] Horino, Y.; Mokuno, Y.; Tsubouchi, N.; Kinomura, A.; Chayahara and Fujii, K.; **Analysis of iron by PIXE using heavy ion microprobes**; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*; B104 (1995) 49-51.
- [83] Smith, J. V.; **Instrumental characteristics new applications in Microanalysis, Tomography, Absorption, Spectroscopy and Diffraction**; *Analyst* ; 120 (1995) 1231-1245.
- [84] Pantenburg, F. J.; Berer, T.; Henrich, F. and Mommsen, H.; **The Fundamental Parameter method applied to X-ray fluorescence analysis with synchrotron radiation**; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*; B68 (1992) 125-132.

- [85] Tuniz, C.; Jones, K. W.; Rivers, M. L.; Sutton, S. R. and Torok, S.; *Environ. Sci. Technol.*; (1994)
- [86] Harbottle, G.; Gordon, B. M. and Jones, K. W.; **Use of Synchrotron Radiation in Archaeometry**; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*; B14 (1986) 116-122.
- [87] Kwiatek, W. M.; Cichocki, T.; Galka, M. and Paliszkievicz, C.; **Microanalysis using Synchrotron radiation**; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*; B68 (1992) 122-124.
- [88] Iida, A.; **Semiconductor surface characterization by synchrotron X-ray fluorescence analysis**; *Adv. X-Ray Anal.*; 34 (1991) 23-33.
- [89] Skoog, D. A. and Leary, J. J.; **Principles of Instrumental Analysis**; 4th edition; Saunders College Publishing, Philadelphia (1992).
- [90] Van Grieken, R. and Torok, S. B.; **X-Ray Spectrometry**; *Anal. Chem.*; 66 (1994) 186R-206R.
- [91] Zuchi, O. L. A. D. e Nascimento Filho, V. F.; **Caracterização quali-quantitativa de elementos em suplementos minerais para animais pela técnica de fluorescência de raios-X**; *Anais do V Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro*; (1994) 853-857
- [92] Metz, U.; Hoffmann, P.; Weinbruch, S. and Ortner, H. M.; **A Comparison of X-ray Fluorescence Spectrometric (XRF) Techniques for the Determination of Metal Traces, Especially in Plastics**; *Mikrochim. Acta.*; 117 (1994) 95-108.
- [93] Andrade, J. C. and Collins, K. E.; **Torneiras de PTFE para uso geral em laboratório**; *Quim. Nova*; 4 (1981) 89-91.

- [94] Ogura, H. and Oguma, K.; **Determination of molybdenum and vanadium in seawater by ion-exchange preconcentration inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**; *Microchem. J.*; 49 (1994) 220-225.
- [95] Moore, R. V.; **Dibenzylammonium and Sodium Dibenzylthio-carbamates as Precipitants for Preconcentration of Trace Elements in Water for Analysis by Energy Dispersive Fluorescence**; *Anal. Chem.*; 54 (1982) 895-897.
- [96] Nriagu, J. O. and Nieboer, E.; **Chromium in the Natural and Human Environments**; volume 20; Wiley series in Advances in Environmental Science and Technology (1988).
- [97] Analytical Chemistry Division- Commission on Spectrochemical and other Optical Procedures for Analysis; **Nomenclature, Symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-II. Data interpretation**; *Spectrochim. Acta.*; 33 (1978) 241-245.
- [98] Pella, P. A.; Tao, G. Y. and Lachance, G.; **Intercomparison of Fundamental Parameter Interelement Correction Methods-Part 2**; *X-Ray Spectrom.*; 15 (1986) 251-258.
- [99] Meites, L.; **Handbook of Analytical Chemistry**; 1st edition; Mc Graw Hill Company New York (1963).