Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Monografia

Técnicas com Luz Síncrotron

Professor Eduardo Granado

USO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA POR ABSORÇÃO DE RAIOS X (XAS) PARA INVESTIGAÇÃO DE ZINCO EM PLANTAS E SOLOS

Rafael Giovanini de Lima

Mestrando CENA-USP

RA UNICAMP: 226515

Campinas

2018

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 3

2 EXAFS E XANES 4

3 ESTUDOS AMBIENTAIS 7

4 CONCLUSÃO 11

5 REFERÊNCIAS 11

1. INTRODUÇÃO

O modo como um átomo absorve ou emite a radiação pode nos dizer muito sobre ele, nesse contexto, a técnica de XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) estuda a probabilidade de absorção de raios X a energias discretas por átomos em relação ao estado físico-químico do material utilizado, principalmente através da espectroscopia por absorção de raios X duros (3,5 a 17 KeV) e por espectroscopia por absorção de raios X moles (1 a 5 KeV), estuda a camada superficial do material e tem uma vasta gama de aplicações, como o estudo de estruturas em níveis atômicos, propriedades eletromagnéticas das amostras, que costumam ser úteis desde a física aplicada, até as ciências ambientais em geral. O espectro de absorção de raios X pode ser dividido em duas partes, XANES (X-ray absorption near edge structure) e EXAFS (Extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy), enquanto XANES tem alta sensibilidade, EXAFS pode ter melhores resultados dependendo da distância, da ordenação e dos átomos vizinhos ao de interesse. Nesse trabalho nos basearemos na linha XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), em seus elementos ópticos, parâmetros e instrumentação.[1,2]

A fonte de radiação sincrotron utilizada é um dipolo magnético, antes dos espelhos e monocromadores a linha possui Z de fendas UVH, que se movimentam independentemente entrei si, são de Tântalo montadas em um bloco de Cobre, isso modula as dimensões da radiação policromática horizontal e verticalmente, esses conjuntos ficam a 8 metros da fonte. A 9,2 metros está o primeiro espelho, um espelho de Ródio cilíndrico verticalmente colimado com um ângulo de incidência de aproximadamente 3 mrad, sua função é colimar a radiação policromática verticalmente, para a radiação chegar ao monocromador paralelamente. A uma distância de 10,5 metros da fonte se encontra o monocromador de duplo cristal (DCM), feitos com cristais planos de Silício (111), a 11,6 metros tem-se novas fendas, dois conjuntos de fendas UVH feitas de Tântalo, montadas sobre um bloco de Cobre e independentes entre si, elas não possuem refrigeração e eliminas a radiação espúria. O último elemento óptico é um espelho de Ródio com variação de curvatura, que é o responsável por focalizar o feixe, que já é monocromático, na amostra, fica a 12,8 metros da amostra.[2]

A linha de luz XAFS2 trabalha com energias na faixa dos raios X duros, entre 3,5 e 17 KeV, sua resolução de energia, isso é, a variação da energia e relação a energia ($\Delta E/E$) é de $1,7 \times 10^{-4}$, levando em conta o sistema em operação com energia de 7 KeV. O feixe incide na amostra com área de $2,78 \times 10^{9}$ μm^2, quando operado com energia de 7 KeV e corrente de 100 mA. A XAFS2 tem diversas opções instrumentais, como uma variedade de detectores, fornos, além de criostatos, espectrômetro de massas e difratômetro. Há vários tipos de detectores, como por exemplo de câmara de ionização, de estado solido de Germânio com 15 elementos, de elétrons, fotomultiplicadora e espectrômetro. Os fornos são de transmissão/fluorescência modelo capilar e de transmissão modelo tubular. Tem criostatos próprios para amostras em atmosferas de gás hélio e para circuitos fechados de Hélio. Possui difratômetro de 4 ciclos e espectrômetro de massas para análise de gases.[2]

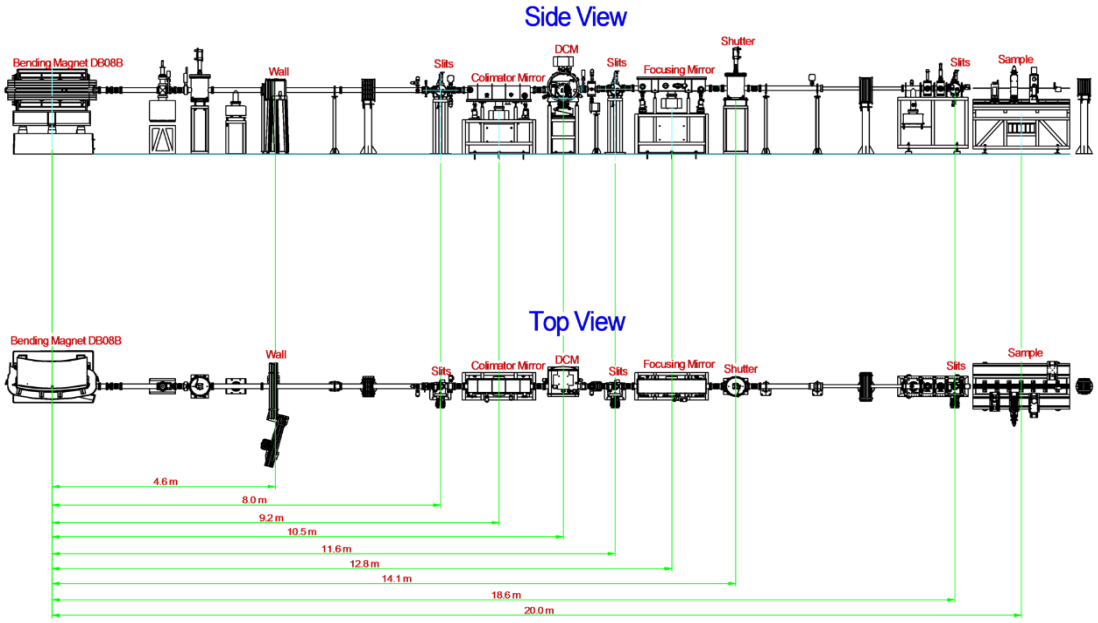

Figura 1. Layout linha de luz XAFS2, LNLS, Campinas, Brasil.[2]

Dentre as diversas montagens e técnicas possíveis na linha XAFS2 (Figura 1) destacam-se as medidas XAS (Espectroscopia de absorção de raios X) por transmissão e fluorescência, que é utilizada para estudos de geometria e estrutura eletrônica do objeto de análise. Espectroscopia de absorção de raios X in-situ permite que as amostras sejam submetidas a diferentes gases e temperaturas até 1000°C utilizando forno e amostras na forma de pastilhas. Luminescência óptica excitada por raios X onde através da luminescência ou do espectro de emissão é possível obter dados do comportamento óptico do material excitados por raios X.[3]

2. EXAFS E XANES

Quando falamos de interação dos raios X com a matéria precisamos considerar as seguintes ocorrências: a absorção do fóton de raios X pelo átomo, que ejetará um elétron, geralmente da camada mais interna (k), quando esse átomo é ejetado podem ocorrer dois sistemas para que ele fique em um estado estável novamente, ou ele emitirá fótons com energia bem definida, e diferente para cada átomo, chamada fluorescência, ou ele emitira um segundo elétron, chamado de elétron Auger (nome devido a um de sesu descobridores Pierre Victor Auger), ambos métodos são estudados por espectroscopia, as chamadas XRF (Fluorescência de raios X) e espectroscopia Auger. Outra possibilidade é a de espalhamento, quando um fóton se choca com um elétron e muda sua trajetória. O espalhamento pode ser elástico (Thomson) ou inelástico (Comptom). Na faixa de energia entre 1 e 40 KeV o espalhamento é minoria. Nesse trabalho discutirei alguns fundamentos da absorção de raios X, com alguma coisa sobre esses caminhos que o átomo tem para voltar a estabilidade.[4]

Para trabalhar com espectroscopia por absorção de raios X utiliza-se a seguinte relação:

$$I = I_0 \exp[-\mu(\omega)z],$$

sendo I a intensidade que passou pela amostra, I_0 a intensidade, ou o número de fótons por unidade de tempo que incide sobre uma seção da amostra, $\mu(\omega)$ o coeficiente de absorção linear, que depende da energia ($\hbar\omega$) dos fótons de raios X e da densidade e composição da amostra. Outra Importante relação é a seguinte: $\ln(I_0/I) = \mu(\omega)z$.[4,5]

A borda de absorção é reconhecida no espectro de XAFS como um aumento abrupto de μ, e ocorre quando a energia absorvida é suficiente para tirar um elétron das camadas internas do átomo. Quando aumentamos a energia dos raios X, o coeficiente de absorção diminui, menos quando chegamos em determinados limites de energia, em que ocorre uma elevação de μ, essas elevações ocorrem quando o átomo ganha energia suficiente para tirar um elétron da camada externa, e cada pico no gráfico de energia por coeficiente de absorção corresponde a energia suficiente para tirar um elétron de uma camada, a primeira é da camada mais profunda (k) e assim sucessivamente. O espectro de XAS é limitado a alguns eV em torno do primeiro pico e mostram algumas transições que ocorrem quando o átomo não tem energia suficiente para ejetar um elétron e ele vai para algum nível de energia desocupado (acima do nível de Fermi).[4,6]

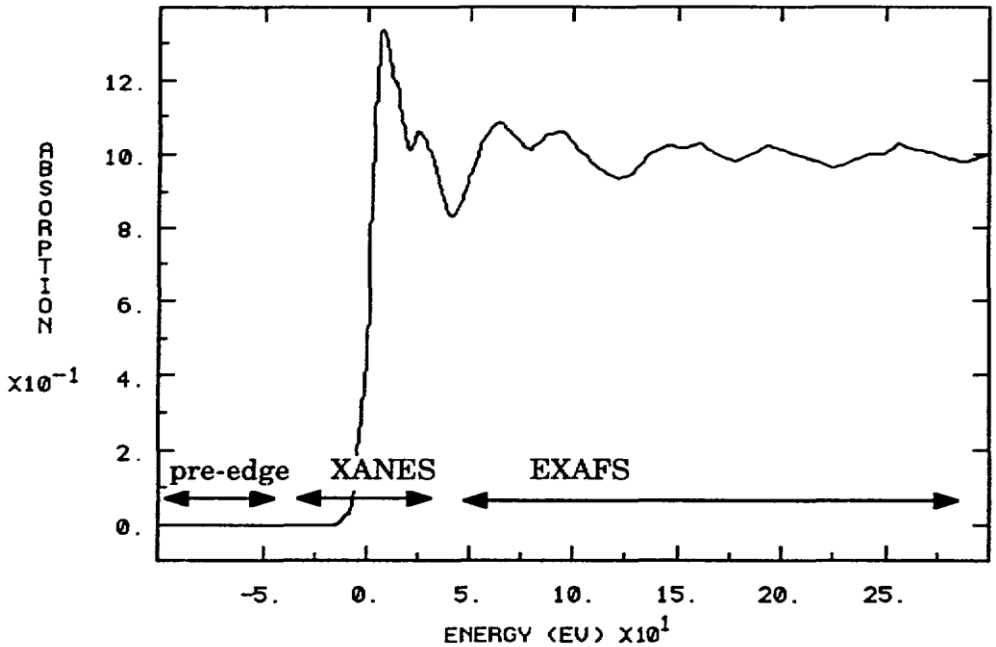

Figura 2. Exemplo de gráfico de XAFS e regiões de XANES e EXAFS.[5]

A Figura 2 mostra um esboço de um gráfico de XAS, conseguimos notar que a região de XANES ocorre em uma energia menor do que de EXAFS, e que esse primeiro pico, notado na região de XANES é a região em que um elétron em uma camada interna vai para a primeira região desocupada por elétrons do átomo. A região de XANES do espectro de XAS está localizada até 50 eV depois da borda de absorção enquanto a região EXAFS está na faixa entre 50 e 1000 eV acima da borda.[5]

A técnica de XANES nos diz muito sobre a eletrônica do material, tratando os dados obtidos conseguimos informações sobre os espaços livres em que os elétrons podem ir quando excitados, camadas de valência, largura de bandas de energia e ângulos de ligação. A EXAFS é útil quando queremos entender sobre os átomos

vizinhos ao que absorveu, pois, sua energia já é uma suficiente para ocorrer a ejeção do elétron e ele interagir com outras espécies da amostra, ela nos da informação sobre as distâncias interatômicas e dinâmicas de rede. O uso de XANES está associado a transições eletrônicas e utiliza a relação a seguir onde l i > é o estado inicial, < f I o estado final, ε é o vetor polarização do campo elétrico e r é o vetor posição do fotoelétron.[4,5]

$$\mu(\omega) \approx \mathbf{I} < f\ I\ \varepsilon.r\ l\ i > \mathbf{I}^2$$

O operador que acopla os estados finais e inicias é um operador dipolo magnético, e assim ele determina, dado um estado inicial, os estados finais possíveis. Cada elemento tem níveis de energia característicos e assim podem ser estudados. A reprodutibilidade do experimento passa em partes pelos cuidados tomados nas etapas de análise e tratamento dos dados e várias medidas são feitas, juntamente com medidas de padrões conhecidos. A posição e a largura da curva de XANES nos fornece informações sobre a ocupação eletrônica do átomo, mas além disso, a polarização da radiação sincrotron incidida nos fornece informações sobre a anisotropia eletrônica em sólidos bem orientados, como cristais por exemplo. Quando a amostra está em alta concentração o método de transmissão tem uma melhor relação sinal ruído, porém quando ela está diluída, o método de fluorescência se faz necessário e para cada amostra uma gama de parâmetros, como, faixa de energia, fluxo luminoso, seção de choque e ângulo de detecção precisam ser otimizados.[5]

Já quando falamos de EXAFS, estamos falando de elétrons que são ejetados da amostra, são espalhados pelos átomos vizinhos e são detectados, assim eles nos fornecem informações sobre os átomos vizinhos, e podemos estudar fatores de estrutura do material. A equação de EXAFS, ou a oscilação do coeficiente de absorção é dado por:

$$X(k) \approx \Sigma_i^n (N_i / kR^2)\, A_i(k)\, e^{-(2\sigma^2)(k^2)}\, sen(2kr_i + \Phi_0)$$

onde N_i é o número de átomos na i-ésima camada, r_i é a distância interatômica, A_i é a amplitude do elétron espalhado e Φ_0 é o desvio de fase causada no elétron. Mudanças de temperatura podem mudar as distâncias interatômicas, isso tem que ser levado em conta quando se trabalha com amostras coletadas em baixas temperaturas.[4,5]

Ao trabalharmos com a luz sincrotron temos a vantagem dela ser polarizada, porém quando a utilizamos acima do seu eixo horizontal, essa polarização se torna elíptica, e se a polarização for esquerda ou direita, teremos diferentes resultados, isso é mais uma questão a ser levada em conta. O uso das espectroscopias EXAFS ou XANES podem nos dar muita informação em torno da estrutura atômica e eletrônica do material de estudo, sendo ele, sólido ou líquido.[5]

3. ESTUDOS AMBIENTAIS

Para a agricultura, é necessário que o solo contenha quantidades em uma certa faixa de concentração de alguns elementos, esses elementos podem ser classificados como macro ou micronutrientes devido as quantidades necessárias para que as culturas se desenvolvam com êxito, e eles são: Nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre (macro); Boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, cobalto, níquel e zinco (micro).[7]

Foram selecionados três trabalhos para exemplificar o uso de EXAFS e XANES em caráter agronômico e ambiental. Os três têm em comum a investigação do elemento zinco, essencial para o crescimento das plantas, está envolvido em muitos processos enzimáticos. Estima-se que metade dos solos utilizados em plantações de cereais no mundo tem menos zinco do que o necessário, o que prejudica a qualidade nutricional dos grãos e sua produção em aproximadamente 20%. A deficiência de zinco é uma das mais comuns encontradas no Brasil, consequentemente se faz necessária sua adição, via solo ou via foliar. O zinco é encontrado em concentrações de mg Kg^{-1} em tecidos vegetais e geralmente é encontrado na forma de sulfato, porém o sulfato de zinco ($ZnSO_4$) tem alta taxa de absorção e isso faz com seja muito fácil a ocorrência de fitotoxicidade e assim é difícil a fertilização direta com esse composto.[7,8]

A utilização de nanopartículas para o desenvolvimento de fertilizantes em plantas é uma área relativamente nova, e suas propriedades, como alta solubilidade, maior área reativa, se comparado a partículas maiores, entre outras, são atrativos para sua utilização, porém também tem que ser considerados os possíveis impactos negativos sobre o ambiente. Muitos estudos nos últimos anos retratam positivamente o uso de nanopartículas, enquanto outros retratam de maneira negativa, em partes isso pode acontecer devido a espécie utilizada de nanomaterial, tipo de planta tratada e falta de padronização para os testes, ainda não se sabe como os nanomateriais são absorvidos pelas plantas e nem o caminho que percorrem dentro delas.

No primeiro artigo Da Cruz investiga o zinco, uma saída encontrada foi a utilização da nanopartícula de óxido de zinco (ZnO) e para isso foi necessário entender os mecanismos de absorção e transporte dessas nanopartículas, foi utilizado a planta *Phaseolus vulgaris* (feijão carioca) e o método de entrada das nanopartículas foi via raiz. Junto com a técnica de XAS foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X, para explorar e quantificar a distribuição e composição química do zinco na planta. E as técnicas utilizadas para análise possibilitam que a investigação seja feita enquanto a planta está viva, ou seja, enquanto os processos de absorção e transporte do zinco estão acontecendo.[8]

Os nanomateriais utilizados foram óxido de zinco de 20 nm, 40 nm e 60 nm na forma de pó, e também em soluções aquosas com ZnO de 40 nm, 60 nm e 300 nm. Foram usados em concentrações de 100 e 1000 mg L^{-1} em soluções com água destilada.[8]

Para as análises de XAS as plantas foram colocadas em soluções hidropônicas com as soluções supracitadas e após 48 horas foram analisadas, as analises foram feitas na linha XAFS2 do LNLS com espelho de Rh para eliminar harmônicos de maior

energia e colimar verticalmente o feixe, a energia da borda K do zinco foi selecionada com um monocromador de silício (111) de duplo cristal e um espelho de Rh focava o feixe num ponto de 500 µm na amostra. O detector utilizado foi um Canberra 15 elementos de germânio em estado sólido e a uma energia de 7 KeV fluxo de fótons detectados foi de 2, 78 x 10^9 fótons por segundo por mm^2. A parte do espectro referente a XANES foi obtida em 6 minutos, sendo medidos 3 espectros por ponto na amostra. O software utilizado foi o Athena com o pacote IFEFFIT. Foram obtidos espectros para padrões de Zn-malato, Zn-citrato, Zn-histidina, Zn-succinato, Zn-cisteína, Zn-fosfato e Zn-fitato. E também espectros para o ZnO em pó, e o sulfato de zinco ($ZnSO_4$) comercial. A análise in vivo (com a planta viva) não é um método tão difundido, mas foi utilizado para que se tivesse informações reais da planta e sem possíveis alterações dos estados químicos do zinco na planta.[8]

Foi visto que nas plantas tratadas ZnO de 40 e 60 nm o zinco encontrado na haste foi uma mistura de ZnO e Zn-malato. A figura 3 mostra os espectros obtidos. Dois métodos de entrada dos minerais na planta são conhecidos, o método simplástico e o método apoplátisco, no primeiro o mineral literalmente atravessa a membrana plasmática já o segundo acontece por difusão através dos poros da parede celular. A análise feita em caules e raízes mostrou que o zinco é encontrado preferencialmente na fora de malta e citrato, também foi encontrado histidina em alguns casos e não foi encontrado ZnO em nenhum dos dois casos, pode ser pela sua baixa concentração indetectável em medidas de XAS. O zinco não é transportado ZnO, ele é recombinado formando moléculas orgânicas dentro da planta.[8]

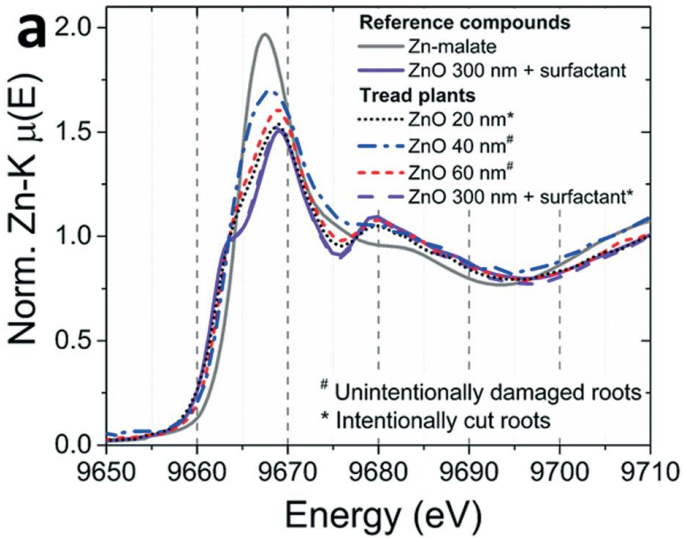

Figura 3. Espectros de XAFS para as referências e amostras.[8]

No segundo trabalho utilizado como exemplo do uso de XAS, Sarret estuda a distribuição e a especiação do zinco em *Arabdopsis halleri* e *Arabidopsis lyrata* e uma comparação sobre as duas, que são plantas consideradas hiper acumuladoras, e altamente tolerantes a zinco. Para a análise por EXAFS (realizadas na linha de luz FAME, no ESRF, European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, França) algumas amostras cresceram em solo descontaminado por 4 semanas, enquanto outras cresceram

em solo com 500 mg L^{-1} de zinco provenientes do sulfato de zinco ($ZnSO_4$), as amostras foram moídas e congeladas em nitrogênio líquido até a data da análise.[9]

Para a análise as amostras foram transferidas para um criostato de hélio e mantidas a 15 K. Foi utilizado a borda K do zinco, o espectro foi coletado utilizando o modo de fluorescência com um monocromador de silício (220) de duplo cristal e um detector Canberra de 30 elementos de germânio de estado sólido, foram feitos para cada amostra dependendo da concentração de zinco de 3 a 8 scans, com 40 minutos cada. Os padrões utilizados foram Zn-malato, Zn-citrato, Zn-fitato, fosfato de zinco, óxido de zinco, Zn-sucinato, espécies de Zn-C, Zn-O e Zn-N. Pelo método da soma dos quadrados normalizados:[9,10,11]

$$NSS = \Sigma[k^3 \chi_{exp} - k^3 v_{fit}]2 / \Sigma [k^3 \chi_{exp}]^2 100$$

Os valores entre a melhor curva de NSS e 1,05 vezes a melhor curva de NSS foram usados para calcular o desvio padrão de cada componente. Os parâmetros estruturais de primeira e segunda coordenadas do zinco foram simulados usando o programa Artemis e o espectro de EXAFS e as transformadas de Fourier foram feitos entre uma variação de k entre 3,5 e 11,5 $Å^{-1}$, funções de fase e amplitudes foram calculados utilizando o pacote FEFF6.[9,10,11]

A forma química em que o zinco se encontrava foi determinada fazendo comparações com os espectros obtidos com os padrões analisados, que foram escolhidos por serem as possíveis formas encontradas na planta. A Figura 4 mostra os espectros obtidos para as possíveis espécies de zinco. As distâncias encontradas são distâncias típicas de coordenações octaédricas e tetraédricas, que condizem com a baixa amplitude dos espectros do Zn em solução aquosa. Os espectros do zinco na parede celular e da pectina foram muito parecidos, o que faz sentido já que a pectina é um provável constituinte de ligação do zinco na parede celular. As distâncias encontradas para Zn-O indicam que ele tenha uma coordenação tetraédrica.[9]

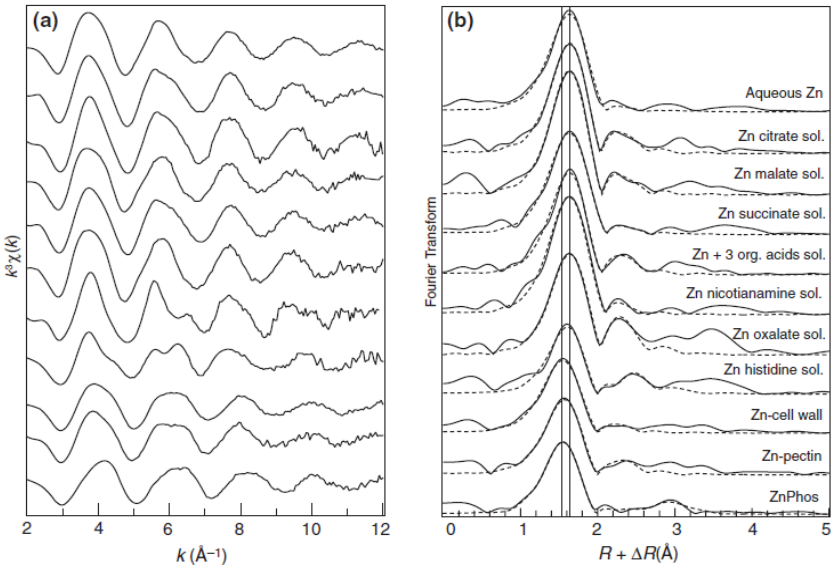

Figura 4. Espectro de EXAFS (a). Transformada de Fourier para as duas primeiras camadas (b).[9]

A figura 5 mostra os espectros de EXAFS obtidos das amostras de folhas, e foram encontrados 3 tipos de componentes, Zn-O + Zn aquoso, Zn celular + pectina e zinco em grupo fosfato.[9]

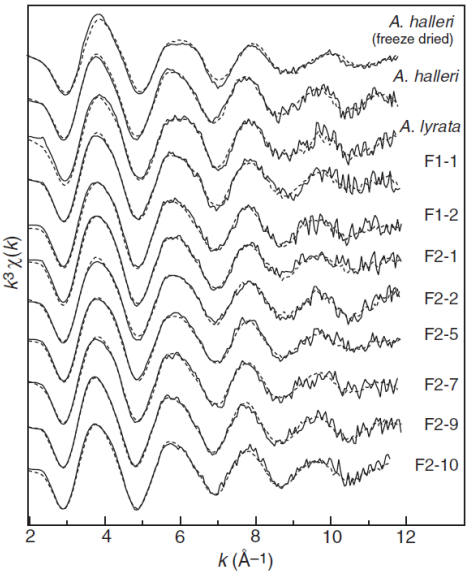

Figura 5. Espectro de EXAFS das folhas analisadas.[9]

O terceiro trabalho, diferente dos primeiros onde o foco foi a planta, o foco é o estudo do solo, um solo contaminado com metais pode ser prejudicial à saúde humana. Foi feita a determinação e a especiação do zinco em um solo próximo a um lago, que foi, por um longo tempo, coletor de lodo e contaminado por zinco. O local do estudo foi o lago Atamanskoe, localizado próximo ao rio Donets, na Rússia (48°20′42.15″N, 40°14′14.46″E) e era usado como depósito de restos de uma indústria química na década de 1960.[12]

A concentração total de zinco foi feita por fluorescência de raios X e as análises de absorção de raios X foi feita na linha de luz "Structural Materials Science" no Kurchatov Synchroton Radiation Source, que está localizado no Kurchatov Institute, National Research, em Moscou, na Rússia. Foi investigada a borda de absorção Kα do zinco, e utilizando o modo de transmissão, com um monocromador channel-cut Si(111) que possui resolução de energia (ΔE/E) aproximadamente 2 x 10^{-4}, o tamanho do feixe foi de 0,5 x 0,5 mm, o gás usado no ambiente de análise foi uma mistura de N_2 com Argônio e a energia variou entre 200 e 800 eV em torno da borda Kα do zinco. Os dados foram tratados com o software Viper e o pacote IFEFFIT 1.2.11.[12]

Os resultados mostraram que a maioria do zinco encontrado está ligado a silicatos, óxido de ferro e manganês também ajudam a fixar o zinco, e conseguiu saber a porcentagem de cada um dos principais componentes em cada amostra, foi visto que o quartzo é um mineral em abundância nesse solo devido as curvas de padrões utilizados nas análises. A utilização de padrões para moléculas conhecidas permitiu perceber a diferença entre os espectros e assim associar aos resultados obtidos com a amostra. Os picos de absorção para diferentes compostos de zinco tiveram grande diferença nos picos de absorção, o que permitiu diferencia-los.[12]

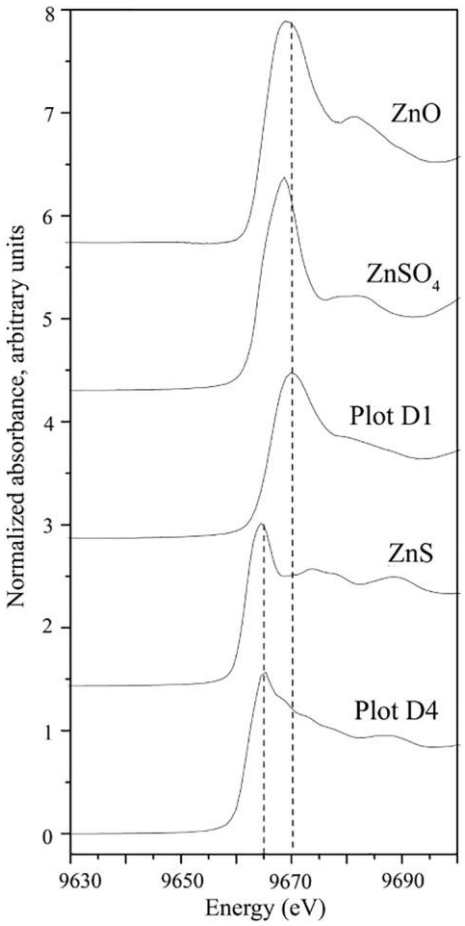

Figura 6. Região de XANES do espectro de XAS na borda Kα do zinco para duas amostras e três padrões escolhidos.[12]

Foi verificado que a mobilidade do metal é maior, quanto mais contaminado é o solo. Os óxidos formados por Mn e Zn e os silicatos são os melhores estabilizadores de mobilidade do zinco. Ao final os espectros de EXAFS mostraram que 70% do zinco está ligado a moléculas com enxofre enquanto 30% a moléculas de oxigênio, e acredita-se que a fixação do zinco em moléculas com enxofre e, oxigênio ocorra principalmente em meios alcalinos e com íons sulfato, restringindo os riscos ambientais.[12]

4. CONCLUSÃO

O uso da técnica XAS tem uma vasta e importante participação em estudos agroambientais no geral, esse trabalho apresentou uma pequena parcela de possibilidades, como nutrição de plantas e solos contaminados, o intuito desses estudos, suprido pelo uso de XAS, foram no geral saber a forma química e/ou o estado de oxidação em que o zinco se encontrava, nos primeiros casos sendo como ele entra e se distribui dentro da planta, até a forma como se encontra em cada parte da planta, estando disponível como nanopartículas de óxido de zinco ou sulfato de zinco. O último estudo mostrou a forma como o zinco, um contaminante da área estudada, era encontrado em diferentes pontos.[8,9,12]

A principal contribuição de XAS nesses estudos foi dar dados e informações que possibilitasse o entendimento sobre a forma em que o zinco é encontrado em algumas plantas e solos, e assim poder especular sobre os seus meios de absorção, transporte e armazenamento.[8,9,12]

5. REFERÊNCIAS

1. NEWVILLE, Matthew. Fundamentals of XAFS. Chicago, Il: Consortium For Advanced Radiation Sources University Of Chicago, 2004. 43 p.
2. XAFS2 VISÃO GERAL. LNLS. Disponível em: <http://www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/xafs2/overview/>. Acesso em: 04 de maio de 2018
3. XAFS2 TÉCNICAS. LNLS. Disponível em: http: <//www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/xafs2/techniques/>. Acesso em: 04 de maio de 2018.

4. MOBILIO, Settimio; BOSCHERINI, Federico; MENEGHINI, Carlo. Synchrotron Radiation. Springer-Verlag Berlin An, 2016.
5. ALP, E. E.; MINI, S. M.; RAMANATHAN, M. X-ray absorption spectroscopy: EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) and XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Argonne National Lab., IL (USA), 1990.
6. MAZALI, I. O. Exafs como técnica de caracterização estrutural de materiais: Fundamentos Teóricos e Aplicaçoes. Monografia, Laboratório de Química do Estado Sólido–Instituto de Química–UNICAMP, 1998.
7. MALAVOLTA, E. Manual de nutrição mineral de plantas. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 631 p. il.
8. **DA CRUZ, Tatiana NM et al. Shedding light on the mechanisms of absorption and transport of ZnO nanoparticles by plants via in vivo X-ray spectroscopy. Environmental Science: Nano, v. 4, n. 12, p. 2367-2376, 2017.***
9. **SARRET, Geraldine et al. Zinc distribution and speciation in Arabidopsis halleri× Arabidopsis lyrata progenies presenting various zinc accumulation capacities. New Phytologist, v. 184, n. 3, p. 581-595, 2009.***
10. SARRET, Géraldine et al. Structural determination of Zn and Pb binding sites in Penicillium chrysogenum cell walls by EXAFS spectroscopy. Environmental science & technology, v. 32, n. 11, p. 1648-1655, 1998.
11. SARRET, Géraldine et al. Forms of zinc accumulated in the hyperaccumulatorArabidopsis halleri. Plant physiology, v. 130, n. 4, p. 1815-1826, 2002.
12. **MINKINA, Tatiana et al. Determining the speciation of Zn in soils around the sediment ponds of chemical plants by XRD and XAFS spectroscopy and sequential extraction. Science of The Total Environment, v. 634, p. 1165-1173, 2018.***

*Em negrito estão os artigos que utilizaram laboratórios de luz sincrotron nos últimos 10 anos.