

ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE CALCÁRIOS POR FUSÃO PARA ANÁLISE QUÍMICA INSTRUMENTAL UTILIZANDO ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

STUDY OF LIMESTONES SAMPLES PREPARATION BY FUSION FOR INSTRUMENTAL CHEMICAL ANALYSIS USING X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETER

Jaqueline Veloso de Oliveira

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnica Química, CSE Mercúrio

Arnaldo Alcover Neto

Supervisor

Resumo

O pré-tratamento de amostras de rocha para análise quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) geralmente envolve a preparação de pastilhas fundidas, uma vez que esse procedimento destrói a estrutura cristalina dos minerais e minimiza os efeitos de matriz, o que não ocorre quando a pastilha é preparada por prensagem da amostra. Tendo em vista que amostras de calcário contêm teores variáveis de seus principais constituintes (CaO, MgO e SiO₂), esse trabalho consistiu em selecionar uma proporção de amostra/fundente que fosse adequado para diferentes tipos de calcário. Proporções entre 1:1 e 1:10 de amostra: fundente foram testadas, utilizando diferentes fundentes disponíveis no laboratório de FRX do CETEM.

Palavras-chave: FRX, calcário, preparação de amostra por fusão.

Abstract

Pretreatment of rock samples for quantitative analysis by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) generally involves the preparation of molten pellets, since this procedure destroys the crystalline structure of the minerals and minimizes matrix effects, which does not occur when the pellet is prepared by pressing the sample. Considering that samples of limestone contain variable contents of their main constituents (CaO, MgO and SiO₂), this work consisted in selecting a sample / flux ratio that was adequate for different types of limestone. Ratios between 1: 1 and 1:10 of sample: flux were tested using different fluxes available from CETEM's XRF laboratory.

Keywords: XRF, limestone, sample preparation by melting.

1. Introdução

Calcários são rochas sedimentares com mais de 50% de minerais carbonáticos, formadas por minerais e “organismos inferiores remanescentes”, incluindo corais, que um dia viveram em ambientes marinhos férteis, rasos e quentes. Sendo uma poderosa fonte de carbonato de cálcio, os calcários tem aplicabilidade em diferentes áreas, como agricultura, mineração, metalurgia, construção civil, entre outras.

Uma das técnicas analíticas mais utilizadas na caracterização química de calcários é a espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). A FRX é uma técnica que permite análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra) e também quantitativa (quantificação dos elementos constituintes da amostra) dos mais variados materiais. Baseia-se na excitação da amostra por um feixe de raios X e a quantificação da energia emitida (fluorescência de raios X) da superfície da amostra excitada. Para obtenção de dados quantitativos há necessidade de construção de curvas de calibração, obtidas com a utilização de materiais de referência certificados e, portanto, sofrem efeito de matriz. Apesar dos espectrômetros de FRX serem capazes de analisar amostras líquidas e sólidas, sua maior aplicação está entre as amostras sólidas. As duas principais formas de preparação de amostras sólidas para análise são por prensagem e por fusão. A preparação por prensagem apresenta vantagens de pouca ou nenhuma diluição da amostra, diminuindo o limite de detecção da técnica, menor custo e tempo de preparação. A preparação de amostra por fusão é mais onerosa, morosa e requer a diluição da amostra, aumentando o limite de detecção da técnica. Na preparação por fusão as análises quantitativas são mais precisas, uma vez que as pérolas fundidas obtidas podem ser consideradas “vidros”, onde os retículos cristalinos dos minerais formadores da amostra de rochas foram destruídos e os efeitos de matriz são minimizados. Adicionalmente, nas pérolas fundidas há total homogeneidade dos elementos constituintes, eliminando problemas de granulometria de amostra, as superfícies são completamente lisas e não há risco de descolamento de partículas dentro do espectrômetro, o que pode ocorrer com as pastilhas prensadas.

Os fundentes mais comumente utilizados para preparação de amostras para FRX, e encontrados no mercado, são tetraboratos, metaboratos e misturas de meta e tetraboratos. Alguns produtos são oferecidos com pequenas porcentagens (~ 0,5%) de desmoldantes, que facilitam o descolamento da pastilha fundida dos recipientes de Au/Pt utilizados para a solidificação da mistura amostra/fundente. O Tetraborato de Lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – ponto de fusão ~ 920 °C), por apresentar um caráter ácido reage melhor com óxidos básicos, como por exemplo CaO. Já o Metaborato de Lítio, (LiBO_2 – ponto de fusão de ~ 850 °C), que apresenta um caráter básico reage mais facilmente com óxidos ácidos, como por exemplo o SiO_2 .

Boa literatura sobre FRX e preparação de amostras relacionadas *podem ser encontrada em Willis et al., 2011; Willis et al., 2014; HOLLER et al., 2009; OBENAU F et al., 2007 e Demir et al., 2014 e Morikawa, 2014.*

Atualmente no CETEM a técnica de FRX é responsável pela geração da grande maioria dos dados analíticos de elementos maiores em amostra sólidas e o estudo de diferentes formas de preparação é importante para a melhoria da qualidade dos dados gerados pelo laboratório.

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estabelecer um método de preparação de amostras de calcário por fusão para análises por espectrometria de fluorescência de raios X, estudando diferentes composições de amostra e fundentes e comprovando a eficiência da preparação com a utilização de materiais de referência certificados.

3. Materiais e Métodos

Para os testes de fusão com diferentes proporção amostra/fundente foi utilizada uma amostra de calcário dolomítico utilizada no laboratório de FRX como padrão secundário, denominada Calcário Ba. Trata-se de uma amostra caracterizada em trabalhos anteriores por diferentes técnicas analíticas e que tem suas concentrações de Na₂O (0,1%), MgO (19,6%), Al₂O₃ (2,2%), SiO₂ (7,5%), K₂O 1,3%, CaO (27,5%) e Fe₂O₃ (0,31%), bem definidas. A concentração de SiO₂ da amostra Calcário Ba pode ser considerado um teor intermediário entre aquelas que tradicionalmente são analisadas nos lab. de FRX.

Para os diferentes testes de fusão foram separadas 100 alíquotas de 1 g cada em quarteador automático. Para avaliação da qualidade dos dados obtidos por FRX utilizando pérolas fundidas na melhor proporção obtida no trabalho, foram utilizados MRCs com teores de SiO₂ entre 0,7 a 4,3% (IPT 44, IPT 122, CRM 393, SX-09-11).

Foram testados 10 tipos de fundentes, que representam os principais produtos disponíveis no mercado, e serão chamado genericamente Fundentes A, B,... J. A Tabela 1 mostra as características de composição dos fundentes utilizados.

Tabela 1. Composição dos fundentes utilizados.

Fundente	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Li ₂ B ₄ O ₇ (%)	0	66,5	66	65	50	66,67	66,25	99,5	100	100
LiBO ₂ (%)	100	33,5	34	35	50	32,83	33,25	0	0	0
LiI (%)	0	0	0	0	0	0,5	0,5	0,5	0	0

A balança analítica utilizada nas pesagens foi uma OHAUS, modelo Adventure, com sensibilidade de 0,0001 g e desvios de aproximadamente ± 0,0003 g. Os materiais foram pesados a base seca. As proporções estudadas de mistura amostra/fundente variaram entre 1:10 e 10:1, configurando 100 tipos de misturas conforme massas descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Diferentes proporções amostra/fundente para cada um dos dez fundentes utilizados.

Proporção	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7	1:8	1:9	1:10
Massa de amostra (g)	4,0	2,0	1,5	1,0	1,0	1,0	0,7	0,7	0,6	0,5
Massa de fundente (g)	4,0	4,0	4,5	4,0	5,0	6,0	4,9	5,6	5,4	5,0

A máquina de fusão utilizada foi uma Panalytical, modelo Eagon 2, com processamento automático e cadinhos e pires de liga Au/Pt na proporção de 95/5%. As condições de fusão foram previamente definidas no lab. de FRX e utilizadas para todas as fusões realizadas neste trabalho. Essa programação consiste em um aquecimento do forno até 1.100 °C numa taxa de aquecimento de aproximadamente 85 °C/min. Uma vez atingido os 1.100 °C (aproximadamente 13 minutos), a mistura amostra/fundente é introduzida no forno ficando no seu interior por aproximadamente 6 minutos, dos quais são estimados 200 s para a fusão. A mistura do fluxo ocorre por 425 s, seguida do preenchimento do pires em 20 s. O resfriamento e solidificação da amostra para obtenção da pérola é feito em dois estágios, o primeiro estágio por 80 s seguido de intervalo de 10 s e segundo por 250 s. O tempo total do processo de mistura, fusão e resfriamento para obtenção da cada pérola é de aproximadamente 16,3 min com o forno já a 1.100 °C.

O espectrômetro de fluorescência de raios X utilizado foi um com dispersão de comprimento de onda (WDS) fabricado pela Panlytical, modelo Axios Max, operado a 4 kW. A curva de calibração utilizada foi a *standerless* do equipamento, construída e fornecida pelo fabricante e produz dados semi-quantitativos (programação OMNIAN).

4. Resultados e discussão

O resultado da fusão das diferentes misturas amostra:fundente são mostrados na Figura 1. Foram obtidos resultados que vão de pérolas perfeitamente límpidas e cristalinas, como desejado para determinação por FRX, até misturas sem bons resultados de fusão, com pérolas sistematicamente trincadas ao final do resfriamento, misturas não completamente fundidas e misturas com necessidade de trabalho de refusão. Todas as pérolas confeccionadas com proporção de 1:1 a 1:4 de amostra/fundente tiveram fusão incompleta ou geraram pérolas quebradiças (Campos A e B – Figura 1). Pérolas confeccionadas com 100% de metaborato ou com fluxos de relação meta-tetraborato sem a presença de desmoldante (fundentes A, F, e G), em qualquer proporção amostra:fundente, sempre geraram pérolas quebradiças (Campo A – Figura 1). Fluxos de meta-tetraboratos com desmoldante ou fundentes predominante ou totalmente formados por tetraboratos produziram fusões incompletas em proporções de até 1:4 de amostra:fundente (Campo B). Esses mesmos fluxos com proporções acima de 1:5 de amostra:fundente geraram as melhores pérolas entre os testes efetuados (Campos C, D e E – Figura 1).

Todas as misturas utilizando fundentes com mais de 65% de tetraborato na composição e com proporção acima de 1:5 na relação amostra:fundente, geraram pastilhas adequadas para utilização em determinação química por FRX: 1) misturas feitas com fluxos de tetra-metaboratos com desmoldante geraram boas pérolas, porém com necessidade de refusão, o que não é desejável (Campo C – Figura 1); 2) misturas utilizando fundentes com 99,5 de tetraborato e 0,5% de metaborato e 100% de tetraborato de uma das marcas estudadas (fundente I), geraram pérolas cristalinas e incolores e foram consideradas as melhores fusões entre as testadas (Campo C – Figura 1) e, 3) mistura de fundente com 100% de tetraborato de uma das marcas estudadas (fundente J) gerou pérolas cristalinas, porém levemente amareladas, consideradas adequadas para determinação por FRX (Campo E – Figura 1).

Em função da avaliação da qualidade das pérolas descritas na Figura 1, aquelas obtidas nas condições de proporção amostra:fundente entre 1:5 e 1:10 utilizando os fundentes H, I e J são as que atendem aos requisitos necessários para serem utilizadas em determinações por FRX.

Relação amostra:fundente	Fundentes									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1:1	Pérolas quebradas ou trincadas (Campo A)					Fusão incompleta (Campo B)				
1:2										
1:3										
1:4										
1:5	Pérolas quebradas ou trincadas (Campo A)					Necessidade de refusão (Campo C)		Pérolas cristalinas (Campo D)		Pérolas cristalinas e amareladas (Campo E)
1:6										
1:7										
1:8										
1:9										
1:10										

Figura 1. Tipos de pérolas obtidas nas diferentes misturas estudadas.

Os resultados da quantificação dos elementos maiores por FRX na amostra Calcário Ba utilizando as pastilhas fundidas obtidas como descrito para os Campos D e E da Figura 1 são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química e desvios da amostra Calcário Ba obtida por FRX nas pérolas com proporções amostra:fundente entre 1:5 e 1:10 utilizando os fundentes H, I e J.

Calcário Ba		Na ₂ O		MgO		Al ₂ O ₃		SiO ₂		K ₂ O		CaO		Fe ₂ O ₃	
		0,1		19,6		2,2		7,5		1,3		27,5		0,31	
Fundentes	Diluições	Na ₂ O	desvio	MgO	desvio	Al ₂ O ₃	desvio	SiO ₂	desvio	K ₂ O	desvio	CaO	desvio	Fe ₂ O ₃	desvio
H	1:5	0,11	10	20,50	4,6	2,20	0,0	7,7	2,7	1,1	-15,4	25,9	-5,8	0,34	9,7
	1:6	0,11	10	20,50	4,6	2,20	0,0	7,7	2,7	1,1	-15,4	25,9	-5,8	0,34	9,7
	1:7	nd		20,60	5,1	2,20	0,0	7,7	2,7	1,1	-15,4	25,7	-6,5	0,32	3,2
	1:8	nd		20,60	5,1	2,20	0,0	7,5	0,0	1,1	-15,4	26,1	-5,1	0,33	6,5
	1:9	nd		20,60	5,1	2,20	0,0	7,5	0,0	1,1	-15,4	26,1	-5,1	0,33	6,5
	1:10	nd		20,90	6,6	2,20	0,0	7,3	-2,7	1,1	-15,4	26,1	-5,1	0,35	12,9
1:5		0,11	10	20,00	2,0	2,00	-9,1	6,9	-8,0	1,2	-7,7	27,5	0,0	0,32	3,2
I	1:6	0,13	30	20,20	3,1	2,30	4,5	7,8	4,0	1,4	7,7	27,9	1,5	0,35	12,9
	1:7	0,11	10	20,10	2,6	2,10	-4,5	7,0	-6,7	1,1	-15,4	27,3	-0,7	0,32	3,2
	1:8	0,10	0	20,10	2,6	2,10	-4,5	7,0	-6,7	1,1	-15,4	27,3	-0,7	0,31	0,0
	1:9	nd		20,10	2,6	2,10	-4,5	7,0	-6,7	1,1	-15,4	27,0	-1,8	0,31	0,0
	1:10	nd		20,10	2,6	2,10	-4,5	7,0	-6,7	1,1	-15,4	27,0	-1,8	0,31	0,0
J	1:5	0,10	0	20,10	2,6	2,01	-8,6	7,3	-2,7	0,97	-25,4	26,9	-2,2	0,32	3,2
	1:6	0,10	0	20,10	2,6	2,01	-8,6	7,3	-2,7	0,99	-23,8	26,9	-2,2	0,32	3,2
	1:7	0,10	0	20,00	2,0	2,01	-8,6	7,3	-2,7	1,0	-23,1	26,8	-2,5	0,32	3,2
	1:8	0,10	0	20,00	2,0	2,02	-8,2	7,2	-4,0	1,0	-23,1	26,8	-2,5	0,32	3,2
	1:9	nd		20,00	2,0	2,02	-8,2	7,2	-4,0	1,0	-23,1	26,8	-2,5	0,33	6,5
	1:10	nd		20,20	3,1	2,02	-8,2	7,2	-4,0	1,0	-23,1	26,8	-2,5	0,33	6,5

Considerando uma tolerância na variação dos resultados de no máximo 10% quando comparados com aqueles do padrão secundário Calcário Ba, a condição que obteve as melhores aproximações foram a mistura com proporção 1:5 de amostra:fundente, utilizando o fundente I, um tetraborato puro, produto comercial não fabricado no Brasil.

Utilizando a melhor condição de confecção de pastilha comentada acima, foram analisados por FRX 4 materiais de referência certificados e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4. De maneira geral os resultados foram satisfatórios. Considerando os desvios padrão dos valores certificados dos MRC, das 24 grandezas consideradas, somente 4 foram não satisfatórios (destacados na Tabela 4), sendo 3 deles no MRC SX 0911.

Tabela 4 . Concentrações certificada se determinadas por FRX nas condições de preparação de pérolas indicadas no trabalho.

Óxidos	Valores	Materiais de Referência Certificados			
		IPT 44	IPT 122	CRM 393	SX 0911
MgO	certificado	2,93 ± 0,08	17,5 ± 0,2	0,15 ± 0,01	10,31 ± 0,06
	FRX	3,01	17,5	0,16	10,47
Al ₂ O ₃	certificado	0,33 ± 0,02	1,24 ± 0,06	0,12 ± 0,01	0,471 ± 0,01
	FRX	0,31	1,24	0,13	0,47
SiO ₂	certificado	2,69 ± 0,04	4,3 ± 0,2	0,7 ± 0,2	2,11 ± 0,01
	FRX	2,73	4,4	0,68	2,07
K ₂ O	certificado	0,12 ± 0,2	0,43 ± 0,04	0,02 ± 0,01	0,194 ± 0,006
	FRX	0,12	0,39	0,02	0,2
CaO	certificado	50,5 ± 0,2	32,0 ± 0,5	55,4 ± 0,2	41,98 ± 0,18
	FRX	50,3	31,6	55,5	41,96
Fe ₂ O ₃	certificado	0,30 ± 0,02	0,65 ± 0,02	0,045 ± 0,005	0,426 ± 0,003
	FRX	0,3	0,7	0,05	0,47

5. Conclusão

Das 100 condições de misturas calcário e fundentes testadas para obtenção de pérolas para análises por FRX, apenas aquelas com proporções amostra:fundente igual ou superior a 1:5 e utilizando fundentes compostos exclusivamente com tetraborato produziram pérolas adequadas às análises por FRX. Entre as pastilhas produzidas com proporção igual ou superior a 1:5, a que gerou os melhores resultados de FRX na amostra de padrão secundário Calcário Ba foi aquela utilizando o tetraborato puro importado (fundente I) na proporção 1:5 de amostra:fundente.

As determinações por FRX efetuadas em MRCs com pastilhas fundidas produzidas na condição escolhida nesse trabalho gerou valores satisfatórios para 20 grandezas das 24 avaliadas.

Até obtenção de novas informações, as amostras de calcário a serem caracterizadas por FRX no laboratório de FRX do CETEM deverão utilizar a proporção 1 amostra:5 fundente, utilizando o fundente 100% tetraborato importado, se disponível.

6. Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha família, ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM pela oportunidade de trabalhar no laboratório de FRX, ao Supervisor Arnaldo Alcover Neto pelas correções no texto, a Engenheira Thais Fernandes pelo planejamento dos experimentos e atenção e dedicação ao me repassar seus conhecimentos e aos meus amigos da COAMI pelo apoio.

7. Referências Bibliográficas

- WILLIS, J. P.; PRITCHARD, G. and TURNER, K. - XRF in workplace - A guide to practical XRF spectrometry. 1st ed. South Africa, 2011.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. S. A. and CROUCH S. R. - Princípios de Análise Instrumental, 6^a ed., Porto Alegre, Bookman, 2009.
- OBENAUF, R. H. et al - Handbook of sample preparation and handling, 10th edition, United Kingdom, 2007.
- DEMIR, F.; BUDAK, G.; BAYDAS, E. and AHIN, Y. S. - Standard deviations of the error effects in preparing pellet samples for WDXRF spectroscopy, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 243, 423–428, 2006 .
- WILLIS, J. P.; FEATHER, C. and TURNER, K. - Guidelines for XRF analysis setting up programmes for WDXRF and EDXR. 1st ed. South Africa. 2014.
- MORIKAWA, A. - Sample preparation for X-ray fluorescence analysis II - Pulverizing methods of powder samples. Rigaku Journal, 30(2), 2014 .