

# **Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X**

## **Chemical characterization of geological samples by X-Ray fluorescence**

**André Luiz Oliveira de Castro**  
Bolsista PCI, Técnico em Química

**Arnaldo Alcover Neto**  
Supervisor, Geoquímico, D.Sc.

### **Resumo**

Esse trabalho apresenta uma seleção de materiais de Referência Certificados (MRC) disponíveis para a avaliação da capacidade da técnica de fluorescência de raios X (FRX) em fornecer resultados de boa qualidade utilizando as rotinas padrão de preparação de amostras e leitura no espectrômetro atualmente utilizados no laboratório de FRX da COAMI/CETEM. Foram selecionadas amostras de vários tipos de minérios, solos e rochas, que serão preparadas por prensagem e por fusão para comparação dos resultados em relação àqueles certificados. O objetivo é dar ao bolsista PCI, técnico do laboratório de FRX, condições de avaliar com autonomia as melhores estratégias de preparação de amostras para as diferentes matrizes trabalhadas no CETEM.

**Palavras chave:** Fluorescência de raios X, preparação de amostras, minérios brasileiros.

### **Abstract**

This work presents a selection of Certified Reference Materials (MRC) available to assess the ability of the X-ray fluorescence (XRF) technique to provide good quality results using the standard sample preparation and spectrometer reading routines currently used in the XRF laboratory at COAMI/CETEM. Samples of various types of ores, soils and rocks were selected, which will be prepared by pressing and melting to compare the results against those certified. The objective is to give the PCI scholarship holder, technician of the XRF laboratory, the conditions to independently evaluate the best sample preparation strategies for the different matrices worked at CETEM.

**Key words:** X-ray fluorescence, sample preparation, Brazilian ores.

## **1. Introdução**

Nos projetos desenvolvidos pelo CETEM é cada vez maior a necessidade de caracterização química de amostras sólidas em tempo e qualidade compatíveis com a dinâmica dos testes de beneficiamento de minérios. Na grande maioria das vezes, o controle da qualidade dos produtos gerados no beneficiamento é efetuado pela determinação de teores de elementos químicos guias, sendo que a verificação e ajustes nas operações unitárias do processamento ficam dependentes desses resultados analíticos, e é sempre desejável a melhoria do seu fornecimento, tanto em qualidade quanto em tempo de resposta.

A caracterização química por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica que apresenta diversas vantagens, tais como análise multielementar, é rápida e abrange uma gama enorme de elementos. As amostras sólidas devem ser cominuídas, prensadas ou fundidas com um fundente adequado. Nesta etapa de caracterização química a escolha adequada da preparação da amostra é fundamental e tem potencial efeito sobre os resultados.

## **2. Objetivo**

Avaliar a qualidade de resultados gerados pela técnica de fluorescência de raios X nas condições de análises rotineiras do laboratório de FRX da COAMI/CETEM em diferentes amostras de Material de Referência Certificados (MRC) com matrizes de diferentes minérios, solos e rochas. Essa atividade fará parte do treinamento técnico do bolsista PCI que atua rotineiramente no laboratório de FRX do CETEM em apoio aos projetos de PD&I do Centro.

## **3. Materiais e Métodos**

Foram selecionadas várias amostras de MRC disponíveis no almoxarifado da COAMI/CETEM que representam diferentes matrizes rotineiramente analisadas no laboratório de FRX do CETEM, representando minérios, solos e rochas, para caracterização química por FRX nas condições de análises de rotina. As Tabelas de 1 a 6 descrevem os tipos e as características químicas dos MRC atualmente disponíveis para este trabalho.

Tabela 1. Materiais de Referência Certificados (MRC) com matrizes de areia (quartzosa) e argila selecionados para o projeto “Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X” e suas concentrações mássicas (%).

MRC	1413	IPT 62	DC60116	IPT 28	IPT 32	IPT 42	NIST 97b	NIST 98b	NIST 679	DC60102	DC 60104	R651
Matriz	Areia	Areia	Areia	Argila	Argila	Argila	Argila	Argila	Argila	Argila	Argila	Argila
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,90	0,11	0,84	37,60	28,50	32,20	39,24	27,03	20,81	26,27	31,32	71,70
CaO	0,74	0,00	0,08	0,09	0,17	0,05	0,03	0,11	0,23	0,13	1,80	0,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,24	0,07	0,09	0,83	3,46	1,09	1,19	1,69	12,94	10,55	0,33	1,48
K <sub>2</sub> O	3,94	0,01	0,06	0,03	0,80	0,47	0,62	3,39	2,93	0,79	1,15	0,65
MgO	0,06	0,00	0,07	0,04	0,39	0,19	0,19	0,59	1,25	0,46	0,08	0,10
Na <sub>2</sub> O	1,75	0,00	0,02	0,02	0,16	0,02	0,07	0,20	0,18	0,06	2,55	0,03
SiO <sub>3</sub>	82,77	99,62	98,51	45,10	51,80	51,90	42,42	57,07	52,12	49,98	53,67	21,74
TiO <sub>3</sub>	0,11	0,04	0,02	2,04	1,49	0,96	2,38	1,35	0,96	0,70	0,03	3,15
PPC		0,10	0,24	13,90	12,60	12,90	13,30	7,50		10,62	8,81	0,59

Tabela 2. Materiais de Referência Certificados (MRC) com matrizes de bauxita selecionados para o projeto “Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X” e suas concentrações mássicas (%).

MRC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	PPC
BXGO-1	60,70	0,63		4,60			0,00		0,04		0,46	0,02		33,30
BXPA-3	53,70	4,19		11,60			0,04		0,04		1,92	0,03	0,21	28,20
BXPA-4	57,30	4,65		6,90			0,03		0,03		1,31	0,02	0,16	29,70
SG-041	46,87	1,26			<0,01		0,07		0,06		3,82	0,11	0,04	25,15
SG-042	35,88	10,09			<0,01		0,10		0,08		5,02	0,13	0,05	18,77
NIST - 600	40,00	20,30	0,22	17,00	0,23	0,05	0,01	0,02	0,04	0,16	1,31	0,06	0,06	
NIST - 698	48,20	0,69	0,62	19,60	0,01	0,06	0,38		0,37	0,14	2,38	0,06	0,06	
DC62107	64,92	8,30	1,34	6,26	0,22	0,47		0,06		0,29	2,81			14,39

Tabela 3. Materiais de Referência Certificados (MRC) com matrizes de calcários e carbonatos selecionados para o projeto “Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X” e suas concentrações mássicas (%).

MRC	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	TiO <sub>3</sub>	SrO	SO <sub>4</sub>	PPC
IPT 35	0,24		53,8	0,14	0,1	0,70	0,012	0,004	0,008	0,013			43,0
IPT 44	0,33	2,69	50,5	0,30	0,12	2,93	0,015	0,003	0,013	0,019	0,04		42,9
KH	2,39	8,6	47,8	0,92	0,41	0,74	0,088		0,121	0,13			37,6
COQ-1	0,37	3,47	48,3	2,94	0,16	1,25	0,43	<0,1	2,6	0,15			
SX07-07	17,12	13,51	16,07	12,26	0,157	39,06		0,144	0,199	0,423		0,3775	
SX 09-07	0,846	3,91	28,67	0,836	0,346	20,06	0,046	0,045	0,067	0,065		0,105	44,08
SX 09-11	0,471	2,11	41,98	0,462	0,194	10,31	0,032	0,025	0,037	0,036		0,064	44,191
SX 35-14	0,483	2,533	51,49	0,422	0,075	2,161	0,02	0,042	0,034	0,023	0,03	0,197	42,8
DC16006	0,885	3,72	65,2	0,46	0,19	4,55	0,013	0,021	0,012			0,252	25,06
DC60124	0,39	50,5	40,39	0,1	0,14	0,95	0,096	0,052	0,052	0,022			6,93
Jdo-1	0,0174	0,216	33,96	0,022	0,0023	18,47	0,00657	0,0129	0,0343	0,00133			46,5

Tabela 4. Materiais de Referência Certificados (MRC) com matrizes de minérios fosfático e de ferro (minérios e concentrados) selecionados para o projeto “Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X” e suas concentrações mássicas (%).

MRC	Matriz	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	SrO	S
IPT 21 a	Minério de ferro	0,75	0,96	0,01	0,00	0,02	97,90	0,02	0,00	0,04	0,03			0,00
FER 1	Minério de ferro	0,52	16,95	3,29	0,02	0,30	75,86	0,22	0,03	0,03	2,39	0,06		0,26
FER 2	Minério de ferro	5,16	49,21	2,17	1,33	2,10	39,21	0,12	0,51	0,18	0,27	0,04		0,17
IPT 27	Minério de ferro	1,76	7,89	0,02		0,04	88,45	0,32		0,11	0,12			0,01
DC14006a	Minério de ferro	0,60	3,99	3,38	0,20	3,84	62,42	0,30	0,02	0,02	0,08			1,46
IPT 18 a	Minério fosfático		1,16	52,75	0,13	1,65			0,14		35,70	1,28	0,46	
DC 79002	Minério fosfático	2,58	3,61	40,71	0,28	8,19		0,02	0,06	0,14	20,86	2,05	0,16	
DC79003	Minério fosfático	4,06	38,80	19,42	2,63	7,12					6,06	0,51	0,55	

Tabela 5. Materiais de Referência Certificados (MRC) com matrizes de minérios sulfetados (minérios e concentrados) selecionados para o projeto “Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X” e suas concentrações mássicas (%).

MRC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As	CaO	Co	Cu	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S total	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
RTS-1			3,73			28,08	0,63	4,43	0,25	0,67	0,14	1,66	42,59	0,67
RTS-2			0,74			53,47	0,14	0,58	0,05	0,30	0,05	18,95	6,25	0,27
RTS-4			0,46			81,06	0,05	0,30	0,02	0,09	0,05	35,90	2,14	0,13
PTC-1a				0,30	13,51	49,46						31,80		
PTM-1a				2,05	24,96	2,12						22,40		
HV-2			3,02		0,57	1,56	2,38	0,52	0,06	2,91	0,09	0,57	65,61	0,18
KC-1a	0,19				0,63	15,58			0,01			27,50	22,27	
DC70001	1,73		9,61		1,15	55,58	0,07	3,91	0,60	0,04		0,72	9,27	0,08
TLS-1					0,08	15,03						1,81		
113b			1,15		0,30	2,97		0,74				30,03		
DC28059		0,02			16,60	37,73		5,81	0,06			23,92		
SU-1b	8,13		3,09	0,07	1,19	36,51		2,97	0,09			14,14	32,61	

Tabela 6. Materiais de Referência Certificados (MRC) com matrizes de diferentes rochas e solos selecionados para o projeto “Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X” e suas concentrações mássicas (%).

MRC	Matriz	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	TiO <sub>3</sub>	PPC	F	BaO	NiO
AGV-1	Rocha	17,01	4,98	58,99	4,51	2,89	1,49	0,09	4,33	0,48	0,01	1,08	1,34	0,04	0,11	
PCC-1	Rocha	0,85	0,53	41,87	2,84	0,01	43,56	0,12	0,05	0,01	0,01	0,02	4,88			0,31
BCR-1	Rocha	13,65	6,95	54,48	3,68	1,68	3,28	0,17	3,31	0,36	0,03	2,23	0,99	0,05	0,06	
688	Rocha	17,36	12,17	48,40	10,35	0,19	8,40	0,17	2,15	0,13		1,17		0,02		
JA-2	Rocha	15,41	6,29	56,42	2,16	1,81	7,60	0,11	3,11	0,15		0,66	1,12			
JG-2	Rocha	12,47	0,70	76,83	0,33	4,71	0,04	0,02	3,54	0,00		0,04	0,33			
SA 4	Rocha	16,50	11,50	52,64	8,97	0,25	7,50	0,18	2,46			0,20	0,33			
SA 44	Rocha	58,80	0,14	34,84	2,06	0,18		0,03		0,10		1,83				
GSP-2	Rocha	14,90	2,10	66,60	4,90	5,38	0,96		2,78	0,29		0,66				
SO-2	Solo	15,26	2,74	53,51	7,95	2,95	0,90	0,05	2,34	0,69		1,43				
SO-3	Solo	5,78	20,70	33,96	2,16	1,40	8,47	0,07	1,00	0,11		0,32				
DC 73321	Solo	12,24	1,27	74,72	2,00	3,04	0,58		2,71							
DC 73326	Solo	11,92	8,27	58,61	4,48	2,42	2,38		1,72							
1646a	Solo	4,34	0,73	85,65	2,87	1,04	0,64		1,00	0,06	0,35	0,76				
2709	Solo	14,18	2,64	63,51	5,00	2,45	2,50		1,56	0,14	0,09	0,57				

#### **4. Resultados e Discussões**

Uma vez obtidos os resultados analíticos por FRX em pelo menos dois tipos de preparação de amostra, prensagem e fusão, os mesmos serão avaliados estatisticamente em relação àqueles certificados.

#### **5. Conclusões**

Espera-se que a execução das análises por FRX dos diferentes MRC descritos nas Tabelas de 1 a 6 por diferentes estratégias de preparação de amostras, seguida da avaliação estatística dos resultados obtidos comparados àqueles certificados venha a contribuir com a formação do técnico que atua na rotina do laboratório de FRX do CETEM em apoio aos diferentes projetos de PD&I do Centro e de seus parceiros.

#### **6. Agradecimentos**

Agradeço ao CETEM/MCTI e ao CNPq pelo suporte para execução deste estudo e pela bolsa concedida.

#### **7. Referências Bibliográficas**

G. R. Lachance and F. Claisse, Quantitative X-ray Fluorescence Analysis, Wiley: New York, 402 pp. (1994).

R. Jenkins, R. W. Gould, and D. Gedcke, Quantitative X-ray Spectrometry, Dekker: New York, Chapter 4 (1981).