

Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X

Chemical characterization of geological samples by X-ray fluorescence

Gabriel Delier Santos da Silva
Bolsista PCI, Técnico em química.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D.Sc.

Resumo

O titânio é um metal que possui muitas aplicações, e a caracterização de seus minerais é essencial. A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica adequada para essa caracterização. Esse estudo focou em encontrar o melhor método de preparo de amostras de minério de titânio, comparando prensagem e fusão. Foram utilizados dois materiais de referência certificados (MRCs), CGL 129 e NIST 670. Para o CGL 129, foram testados dois aglomerantes e dois fundentes, enquanto para o NIST 670, apenas fusão com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ numa maior proporção mássica, já que este MRC já foi prensado e fundido com a mistura de fundente $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$ no trabalho anterior. As análises por FRX mostraram que as fusões com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$ tiveram recuperações satisfatórias, 103% e 102%, respectivamente, enquanto as amostras prensadas com WAX e H_3BO_3 tiveram recuperações mais baixas (89% e 84%, respectivamente). Para o NIST 670 foi obtida recuperação satisfatória (101%). Todos os desvios padrão relativos (RSD) foram satisfatórios (< 5%).

Palavras-chave: titânio, fluorescência de raios-X, prensagem, fusão.

Abstract

Titanium is a metal that has many applications, and the characterization of its minerals is essential. X-ray fluorescence spectrometry (XRF) is a suitable technique for this characterization. This study focused on finding the best method for preparing titanium ore samples, comparing pressing powder and melting procedures. Two certified reference materials (CRMs) were used, CGL 129 and NIST 670. For CGL 129, two binders and two fluxes were tested, while for NIST 670, only fusion with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in a higher mass proportion, as this MRC was already pressed and fused with mixture $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$ in the previous work. XRF analyzes showed that the fusions with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$ had satisfactory recoveries, 103% and 102%, respectively, while the samples pressed with WAX and H_3BO_3 had lower recoveries (89% and 84%, respectively). For NIST 670, satisfactory recovery was achieved (101%). All relative standard deviations (RSD) were satisfactory (< 5%).

Keywords: titanium, X-ray fluorescence, pressing powder, fusion.

1. Introdução

“Minerais estratégicos” são aqueles com crescente importância e impacto tecnológico e econômico. Nesta classificação destaca-se o titânio, com aplicações amplas nos mais diversos segmentos industriais, tornando a caracterização de seus minerais portadores fundamental para potencializar o aproveitamento dos recursos. A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica extremamente poderosa e versátil, multi-elementar, permitindo análises qualitativas e quantitativas de amostras líquidas e sólidas sem a necessidade de digestões por via úmida (BROWER, 2003). Dependendo do tipo de amostra, será necessário que a amostra seja preparada adequadamente, por prensagem ou fusão.

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo estudar as melhores condições de preparação de amostras de minério de titânio por procedimentos de prensagem e fusão a partir da avaliação dos resultados obtidos com materiais de referência certificados (MRCs).

3. Material e Métodos

Nesta etapa do projeto, foram utilizados dois MRCs, CGL 129 – Titanium ore “TiH” e NIST 670 – Rutile Ore, utilizado no trabalho anterior (SILVA e NETO, 2023). O MRC CGL 129 foi prensado com ácido bórico P.A., (H_3BO_3) da Scharlau, e cera em micro pó, Hoechst wax C micropowder ($C_{38}H_{76}NO_2$) da Merck, na proporção de 2,0 g: 0,6 g (amostra / aglomerante) utilizando uma prensa Vaneox, modelo FluXana. Para a fusão, foi utilizada uma máquina de fusão FORJ (Malvern Panalytical), e os fundentes, tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$) e a mistura de $Li_2B_4O_7$ com metaborato de lítio ($LiBO_2$), 66,7%: 32,8% em massa, respectivamente, com 0,5% de iodeto de lítio (LiI) como desmoldante da Malvern Panalytical, na proporção mássica de 1:10 (amostra / fundente). O MRC NIST 670 foi fundido com $Li_2B_4O_7$ na proporção mássica de 1:15 amostra:fundente para obter uma fusão completa, o que não foi possível no trabalho anterior (SILVA e NETO, 2023). Cada pastilha foi preparada em triplicata e analisada também em triplicata em um espectrômetro de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), modelo Axios Max da Malvern Panalytical. Recuperações foram consideradas satisfatórias entre 90 e 110% e desvios padrão relativos (RSD) menores que 5%.

4. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para os MRCs estudados. Para o MRC CGL 129, a mistura $Li_2B_4O_7:LiBO_2$ e o $Li_2B_4O_7$ se mostraram os melhores métodos de preparo para este material, já que apresentaram recuperações de 102% e 103%, respectivamente. Para prensagem, recuperações abaixo do considerado satisfatório foram obtidas, 89% e 84%, para o aglomerante $C_{38}H_{76}N_2O_2$ e H_3BO_3 , respectivamente. As recuperações insatisfatórias são causadas pelo tamanho das partículas e pela mineralogia da amostra, que podem levar a uma distribuição não homogênea e influenciar a fluorescência dos elementos. Essas influências podem ser minimizadas reduzindo a granulometria da amostra ou preparando as amostras por fusão, o que destrói a estrutura cristalina e melhora a homogeneização (BODIBA, 2016). No trabalho anterior

não foi possível a fusão do MRC NIST 670 com a proporção mássica amostra/fundente 1:10 com Li₂B₄O₇ (SILVA e NETO, 2023). O aumento da diluição da amostra para 1:15, com o mesmo fundente, proporcionou a fusão completa do material, obtendo-se recuperação e RSD satisfatórios, 101% e 0,19, respectivamente. Todos os métodos de preparo apresentaram RSD satisfatórios.

Tabela 1: Teores médios obtidos de TiO₂, RSD, recuperações médias e teor certificado do MRC CGL 129.

Amostra	Fundente/Aglomerante	TiO ₂ (%)	RSD (%)	Certificado (%)	Recuperação (%)
CGL 129	Li ₂ B ₄ O ₇	15,31	1,51		103
	Li ₂ B ₄ O ₇ :LiBO ₂	15,25	0,17	14,88	102
	H ₃ BO ₃	12,43	1,26		84
	Cera WAX	13,25	0,80		89
NIST 670	Li ₂ B ₄ O ₇	96,89	0,19		101
	Li ₂ B ₄ O ₇ :LiBO ₂ *	96,78	0,15	96,16	101
	H ₃ BO ₃ *	96,26	0,14		100
	Cera WAX*	96,75	0,10		101

*Resultados apresentados no trabalho anterior (SILVA e NETO, 2023)

5. Conclusão

Para o MRC CGL 129, a fusão apresentou melhores resultados, com recuperações de 102% e 103%, para os dois fundentes estudados. A prensagem não se mostrou uma metodologia adequada, com recuperações de 89% e 84%, consideradas insatisfatórias, devido ao tamanho de partícula e mineralogia da amostra. O aumento da diluição (1:15) para o MRC NIST 670 resultou em uma fusão completa e homogênea, com boa recuperação de 101%. Para todas determinações foram obtidos RSD satisfatórios menores que 5%.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM pela infraestrutura para realização do trabalho, ao supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto, ao Andrey Linhares e Lilian Irene pelas considerações e meus colegas da COAMI.

7. Referências Bibliográficas

BODIBA, A. L. **X ray spectroscopic method development for quantitative analysis of manganese ore in the Kalahari Basin**. 2016. Dissertação (Mestrado) – Department of Chemistry of Faculty of Applied and Computer Sciences, Vaal University of Technology, South Africa.

BROUWER, P. **Theory of XRF: Getting acquainted with the principles**. PaNalytical, 2003.

SILVA, G. D. S, NETO, A. A. **Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X**. CETEM, 2023. Disponível em: < <https://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2796?mode=full> > Acesso em: 31/10/2024.