

ESTUDO SISTEMATIZADO DA PREPARAÇÃO DE ROCHAS PARA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA UTILIZANDO ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

SYSTEMATIC STUDY OF PREPARATION OF ROCKS FOR CHEMICAL CHARACTERIZATION USING SPECTROMETER X-RAY FLUORESCENCE

Jaqueline Veloso de Oliveira

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnica Química, CSE Mercúrio

Arnaldo Alcover

Supervisor

Resumo

A análise química instrumental utilizando a espectrometria de Fluorescência de Raios X (EFRX) é uma ferramenta rápida e eficaz para a caracterização de materiais de origem mineral. Embora seja uma técnica plenamente estabelecida, o completo entendimento e a implementação de melhorias na etapa de preparação de amostra podem trazer ganhos consideráveis na exatidão dos resultados analíticos. Para calcários, que são rochas sedimentares que podem apresentar grandes flutuações de concentração dos elementos maiores, é fundamental entender a influencia dos principais parâmetros da preparação nos resultados analíticos das amostras.

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

Abstract

Instrumental chemical analysis using X-Ray Fluorescence Spectrometry (EFRX) is a fast and effective tool for mineral materials characterization. Although it is a fully established technique, the full understanding and implementation of improvements in sample preparation step can bring considerable gains in analytical results accuracy. In limestones, which are sedimentary rocks that may present large concentration variability, it is important to understand the influence of the main sample preparation parameter on analytical results.

Key words: XRF, limestone, sample preparation.

1. Introdução

Calcários são rochas sedimentares 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: agricultura, mineração, metalurgia, construção civil entre outras.

Os dois métodos mais utilizados para preparação de sólidos em análise química por EFRX são fusão e prensagem. A escolha do método mais indicado depende das características do material e da disponibilidade

instrumental para realização dessa preparação. Como a fusão demanda maior investimento financeiro e de tempo, esse trabalho foi focado na preparação de calcários por prensagem [1].

De modo geral, os passos de preparação de amostras de rochas envolvem: britagem, moagem e quarteamento. Uma vez preparada e definida a alíquota do material que será analisado as etapas subsequentes devem ser otimizadas para que o resultado analítico seja eficaz [1-2].

Para uma boa compreensão do comportamento dos materiais, foram avaliadas: a distribuição de tamanho de partícula do material e agregabilidade utilizando diferentes aglomerantes comerciais em diferentes proporções.

2. Objetivos

O objetivo desse trabalho foi avaliar a influência do tamanho de partícula e do aglomerante nos resultados de análise química semi quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X.

3. Materiais e Métodos

A primeira etapa do trabalho consistiu na preparação do fragmento de rocha recebido, o material foi britado, homogeneizado, moído e passou por processo de classificação granulométrica em peneiras. Na sequência do trabalho foi realizado o quarteamento da amostra original para realização dos experimentos envolvendo diferentes tempos de moagem: 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 210s e os experimentos utilizando diferentes aglomerantes (WAX, ácido bórico, BOREOX e CEREOX) nas proporções de 30%, 50% e 100% em massa (proporções menores não foram suficientes para conferir boas características de agregabilidade ao material).

Os experimentos envolvendo moagem foram feitos em moinho de discos Restch modelo RS 200 (700 rpm) e os testes relacionados à prensagem foram realizados em prensa Fluxana modelo VANEON utilizando molde de 32 mm (13 ton/20s). Os dois grupos de experimentos foram feitos utilizando o material original.

4. Resultados e discussão

O material original teve a granulométrica determinada por ensaio com peneiras e o resultado obtido foi que a maior parte do material (84%) possui granulometria menor que 75 μm . Esse material serviu de base para o estudo da influencia da granulometria e do aglomerante nos resultados de análise por EFRX.

4.1 Experimento de moagem

A análise química por EFRX de pastilhas prensadas depende, de forma significativa, das características granulométricas do material. Melhores resultados são obtidos em amostras com baixa dispersão granulométrica e tamanho de partícula médio inferior a 75 μm [1]. Por se tratar de uma análise superficial, amostras com dispersão alta de tamanhos de partícula podem resultar em análises com graves erros. A parte da amostra analisada é função da profundidade de penetração do feixe de raios X, se partículas maiores migram para a superfície de análise durante a preparação, pode haver uma quantificação equivocada dos elementos presentes,

pois tais partículas grandes podem impedir a análise de partículas menores e com características composicionais diferentes ^[3].

O material inicial foi moído em diferentes tempos e duas pastilhas prensadas foram preparadas para cada tempo utilizando como aglomerante ácido bórico na proporção de 30%. A distribuição granulométrica do material após os diferentes tempos de moagem foi definida por classificação granulométrica utilizando peneiras em peneirador vibratório da marca Assitec engenharia modelo PVA. Na Tabela 1 estão reportados as distribuições granulométricas por faixas após cada experimento e na Tabela 2 os resultados de concentração de elementos maiores e menores obtidos a partir da leitura das pastilhas prensadas utilizando o programa semi quantitativo OMNIAN no equipamento Axios Max.

Tabela 1. Distribuições granulométricas por tempo de moagem.

Faixa de abertura (μ)	Tempo de Moagem (s)									
	5	10	20	30	60	90	120	150	180	210
	(%)									
106 .> X >75	4,2	3,7	2,7	1,0	0,28	0,24	0,37	0,17	0,16	0,07
75 .> X >38	27,7	24,8	21,1	17,0	5,8	3,76	5,8	1,3	6,48	1,61
< 38	65,2	69,3	74,9	81,7	92,7	95,1	93,1	98,0	92,5	97,5

Tabela 2. Concentração dos elementos maiores e menores após a moagem do material em diferentes tempos obtidos a partir das leituras das pastilhas prensadas utilizando o programa semi quantitativo OMNIAN.

Óxidos (%)	Tempo de Moagem (s)									
	5	10	20	30	60	90	120	150	180	210
	(%)									
Na ₂ O	0,14	0,13	0,13	0,13	0,14	0,15	0,13	0,15	0,15	0,15
MgO	20,6	20,7	21,0	21,4	21,5	22,0	21,6	22,8	21,6	22,7
Al ₂ O ₃	3,5	3,6	3,4	3,3	3,2	3,0	3,1	2,9	3,1	2,9
SiO ₂	7,8	7,9	7,7	7,6	8,1	7,8	7,8	7,7	7,7	7,8
K ₂ O	0,79	0,82	0,82	0,85	0,92	0,93	0,92	0,91	0,91	0,92
CaO	24,8	24,4	24,6	24,4	23,8	23,7	24,1	23,1	24,1	23,1
Fe ₂ O ₃	0,22	0,20	0,20	0,22	0,22	0,22	0,21	0,22	0,22	0,23

4.2 Experimento com aglomerante

A prensagem de materiais de origem mineral muitas vezes demanda a utilização de auxiliares capazes de aumentar sua capacidade de compactação original. Esses auxiliares são conhecidos como aglomerantes e não devem interferir no resultado da análise, por essa razão os mais utilizados são materiais contendo elementos de baixa massa atômica, como: ceras, ácido bórico e celulose ⁽²⁾.

A escolha, do aglomerante compatível com a matriz do material que será analisado e a proporção ideal deste, é feita através de testes, é necessário preparar pastilhas usando diferentes aglomerantes em proporções mínimas capazes de garantir uma boa agregabilidade ⁽⁴⁾. As pastilhas preparadas devem ser lidas, repetidas vezes, no EFRX, o desvio padrão para cada aglomerante calculado, e aquele que apresentar o menor desvio deve ser o escolhido.

Na Tabela 3 são reportados os resultados encontrados nos experimentos utilizando os aglomerantes: WAX, ácido bórico, Boreox e Cereox. O calcário utilizado não se mantém compactado sem a adição de aglomerante e a quantidade mínima necessária foi de 30%.

Tabela 3. Desvio padrão das leituras de pastilhas prensadas preparadas a partir de diferentes aglomerantes em diferentes proporções para o elemento Mg

	Ácido bórico			WAX			CEREOX			BOREOX		
	30%	50%	100%	30%	50%	100%	30%	50%	100%	30%	50%	100%
DESVIO PADRÃO	0,06	0,06	0,08	0,03	0,06	0,11	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05

*As pastilhas foram lidas 12 vezes para o cálculo de desvio padrão

Observa-se que menores proporções de aglomerante fornecem menores desvios nos resultados e se compararmos os quatro aglomerantes utilizados no trabalho, aquele que apresentou maior compatibilidade por levar a menores desvios nas quantificações foi o CEREOX.

5. Conclusão

Mesmo partindo de materiais cuja distribuição granulométrica é estreita e cerca de 84% das partículas são menores que 75 µm foi observado que os valores de concentração de MgO, Na₂O e K₂O aumentam a medida que o tamanho de partícula diminui, isso pode ter ocorrido em função da maior disponibilização destes, partículas maiores podem encobrir as pequenas durante a prensagem do material, fazendo com que as quantificações sofram desvios.

Com relação ao aglomerante, observou-se que são necessárias grandes proporções (>30%) destes materiais para se conseguir boas características de agregabilidade e que a cera (CEREOX), que possui baixos teores de contaminantes e granulometria extremamente fina foi a melhor escolha.

6. Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha família, ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM pela oportunidade de trabalhar no laboratório, ao Supervisor Arnaldo Alcover, à Engenheira Thais Fernandes pela atenção e dedicação ao me repassar seus conhecimentos, à COAM pelo apoio e aos meus colegas de trabalho Caio Moura e José Junior.

7. Referências Bibliográficas

1. WILLIS, J.P.; PRITCHARD, G.; TURNER, K. **XRF** in workplace- A guide to practical XRF spectrometry. 1st ed. South Africa.2011.
2. HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH Stanley R., Princípios de Análise Instrumental, 6^a ed.,Porto Alegre, Bookman, 2009.
3. OBENAUF, R.H. et all Handbook of sample preparation and handling, 10th edition, United Kingdom, 2007.
4. DEMIR,F. ; BUDAK, G.; BAYDAS, E. ; 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
5. WILLIS, J.P.; FEATHER, C.; TURNER, K..Guidelines for XRF analysis setting up programmes for WDXRF and EDXR. 1st ed. South Africa.2014
6. MORIKAWA, A..Sample preparation for X-ray fluorecence analysis- II -Pulverizing methods of powder samples. Rigaku Journal, 30(2), 2014