

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

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

Jaqueline Veloso de Oliveira

Bolsista PCI, Técnica em Química

Arnaldo Alcover Neto

Supervisor, Geoquímico, D. Sc.

Resumo

Na primeira parte desse trabalho, apresentada em setembro de 2017, a temperatura de fusão (1050°C) e a razão (5:1) da mistura de fundente (tetraborato de lítio) : amostra foram selecionadas para a preparação de amostras de calcário para a caracterização química quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Nessa fase do trabalho, ora apresentado, o estudo consistiu em testar três curvas analíticas, uma (curva A) com características genéricas, fornecida pelo fabricante do espectrômetro de FRX e duas especificamente construídas para a análise de calcários (curvas B e C). A curva analítica B foi construída utilizando 24 materiais de referência certificados (MRCs) enquanto que a curva analítica C foi construída utilizando 31 MRCs. A avaliação dos métodos foi realizada através das análises dos seguintes MRCs: SH 10/3 (fluxing limestone), IPT 35 (calcário calcítico), IPT 44 (calcário), IPT 48 e IPT 122 (calcários dolomíticos). A curva C, construída com o maior número de MRCs gerou os melhores resultados.

Palavras chave: FRX, carbonatos, calcários, MRC, caracterização química.

Abstract

In the first part of this paper, presented in September 2017, the melting temperature (1050°C) and the ratio (5:1) of the melting (lithium tetraborate): sample mixture were selected for the preparation of limestone samples for the characterization quantitative chemistry by X-ray fluorescence spectrometry (FRX). In this phase of the work presented here, the study consisted in testing three analytical curves, one (curve A) with generic characteristics, provided by the FRX spectrometer manufacturer and two specifically constructed for the analysis of limestones (curves B and C). The analytical curve B was constructed using 24 certified reference materials (CRMs) while the analytical curve C was constructed using 31 MRCs. The evaluation of the methods was carried out through analyzes of the following CRMs: SH 10/3 (fluxing limestone), IPT 35 (calcitic limestone), IPT 44 (limestone), IPT 48 and IPT 122 (dolomitic limestones). The curve C, constructed with the highest number of CRMs, generated the best results.

Key words: FRX, carbonates, limestones, CRM, chemical characterization.

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 são aplicados 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. A obtenção de dados quantitativos requer a construção de curvas de calibração, obtidas com a utilização de materiais de referência certificados e, portanto, é uma técnica que sofre efeitos de matriz. Apesar dos espectrômetros de FRX serem utilizados para a análise de amostras líquidas e sólidas, sua maior aplicação é a análise de amostras sólidas. A principal forma de preparação de amostras sólidas para a análise quantitativa é por fusão. Na preparação por fusão, as análises são mais precisas, uma vez que as pérolas fundidas obtidas podem ser consideradas “vidros”, onde os retículos cristalinos dos minerais formadores da amostra de rocha 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, estratificação de fases, as superfícies são completamente lisas e não há risco de descolamento de partículas dentro do espectrômetro.

Os fundentes mais comumente utilizados para a preparação de amostras para análise por 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) apresenta um caráter ácido e, portanto, 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 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; Obenauf *et al* 2007, Demir *et al*, 2014 e Morikawa, 2014.

A espectrometria de FRX é uma técnica analítica comparativa, e por essa razão há a necessidade de construção de uma curva analítica. Materiais de referência certificados (MRC) com características semelhantes às amostras de interesse são utilizados para a construção dessa curva. O número de MRCs necessários para a construção de uma curva analítica depende da faixa das concentrações dos analitos presentes na amostra. A utilização de 15 MRCs geralmente é adequada, porém quanto maior esse número, maior a confiabilidade da curva. É

fundamental que as composições dos MRCs utilizados para a construção da curva analítica sejam semelhantes às daquelas das amostras analisadas.

Atualmente no CETEM, a técnica de FRX é responsável pela geração da grande maioria dos dados analíticos de elementos maiores em amostra sólidas. Tendo em vista a grande variedade de tipos de amostras analisadas, os dados gerados são predominantemente semiquantitativos, obtidos através de uma curva analítica genérica fornecida pelo fabricante do equipamento. Essa curva foi construída tentando abranger o maior espectro possível de composições químicas de amostras naturais.

O objetivo deste trabalho é a comparação dos resultados obtidos para a caracterização química de elementos maiores em amostras de calcário utilizando a atual curva genérica utilizada na rotina do laboratório de FRX com aqueles obtidos com curvas analíticas construídas com materiais de referência certificados de matrizes carbonáticas.

2. Material e Métodos

Uma balança analítica OHAUS, modelo Adventure, com sensibilidade de 0,0001 g e desvios de aproximadamente $\pm 0,0003$ g e uma máquina de fusão Panalytical, modelo Eagon 2, equipada com cadinhos e pires de liga Au/Pt (95/5%), operada com taxa de aquecimento de 85 °C/min. até 1.100°C (aproximadamente 13 minutos) foram utilizadas para a preparação das amostras. Na máquina de fusão, a mistura amostra/fundente foi introduzida no forno, e permaneceu no seu interior por aproximadamente 6 min, dos quais foram estimados 200 s para a fusão. A mistura do fluxo ocorreu por 425 s, seguida do preenchimento do pires em 20 s. O resfriamento e solidificação da amostra para a obtenção da pérola foi realizado em dois estágios; o primeiro estágio por 80 s seguido de um intervalo de 10 s e o segundo por 250 s. O tempo total do processo de mistura, fusão e resfriamento para obtenção da cada pérola foi de aproximadamente 16 min com o forno já a 1.100°C.

Um espectrômetro de fluorescência de raios X da PanAnalytical, modelo Axios Max com dispersão de comprimento de onda (WDS) foi operado a 4 kW. A curva analítica genérica (*standerless*) denominada OMNIAN foi construída e fornecida pelo fabricante do equipamento. As condições de operação do espectrômetro de FRX para a construção das curvas analíticas são apresentadas na Tabela 1. Os MRCs utilizados na construção das curvas analíticas B e C e na verificação da qualidade dos métodos são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 1. Condições de operação do espectrômetro de FRX

Elemento	Linha	Cristal	Colimador	Detetor	KV	mA	Ângulo
Al	K α	PE 002-C	300 μ m	Fluxo	25	160	144,85
Ca	K α	LIF 200	300 μ m	Fluxo	30	133	113,11
Fe	K α	LIF 200	300 μ m	Duplex	60	66	57,49
K	K α	LIF 200	300 μ m	Fluxo	25	160	136,68
Mg	K α	PX1	700 μ m	Fluxo	25	160	23,14
Mn	K α	LIF 200	300 μ m	Duplex	60	66	62,96
Si	K α	InSb 111	700 μ m	Fluxo	25	160	144,51
S	K α	Ge 111	300 μ m	Fluxo	25	160	110,56

Tabela 2 – Características da composição dos MRC's carbonáticos utilizados para a construção das curvas analíticas B e C e para a avaliação dos métodos

CÓDIGO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	PPC	Utilização
SX07-07	16,07	17,12	12,26	0,157	39,06	0,144	13,51		B, C
SX 09-07	28,67	0,846	0,836	0,346	20,06	0,045	3,91	44,08	B, C
NIST 88b	29,95	0,336	0,277	0,103	21,03	0,029	1,13	46,37	B, C
DC 28207	30,33	0,27	0,44		20,88		1,26	46,11	B, C
CRM 782-1	30,34	0,104	0,45	0,026	21,29		0,266		B, C
CRM 512	30,61	0,055	0,03		21,59		0,379	46,8	B, C
IPT 48	31,00	0,17	0,17	0,026	21,2	0,013	0,45	46,9	B, C, avaliação
IPT 122	32,00	1,24	0,65	0,43	17,5	0,019	4,3	43,3	B, C, avaliação
DC 14019a	32,11	0,017	0,224	0,0011	20,37	0,023	0,021	46,89	B, C
DC 14021a	35,02	0,024	0,495	0,001	17,88	0,013	0,049	46,32	B, C
SX 09-11	41,98	0,471	0,462	0,194	10,31	0,025	2,11	44,191	B, C
KH	47,8	2,39	0,92	0,41	0,74		8,6	37,6	B, C
COQ-1	48,3	0,37	2,94	0,16	1,25	<0,1	3,47		B, C
SX 35-15	48,91	0,787	1,293	0,187	0,379	0,032	8,75		B, C
IPT 44	50,5	0,33	0,30	0,12	2,93	0,003	2,69	42,9	B, C, avaliação
SX 35-14	51,49	0,483	0,422	0,075	2,161	0,042	2,533	42,8	B, C
IPT 35	53,8	0,24	0,14	0,1	0,70	0,004		43,0	B, C, avaliação
DC 60107a	54,03	0,24	0,11	0,084	0,81	0,017	1,09	43,12	B, C
DC 15003	54,31	0,21	0,31		0,68		0,34	43,48	B, C
DC 14014a	55,34	0,093	0,085	0,019	0,29	0,007	0,22	43,61	B, C
CRM 393	55,4	0,12	0,045	0,02	0,15		0,7	43,4	B, C
CRM 513	55,59	0,108	0,0275	0,015	0,182		0,228	43,61	B, C
SH10/3	55,8	0,012			0,32		0,05		B, C, avaliação
DC16006	65,2	0,885	0,46	0,19	4,55	0,021	3,72	25,06	B, C
JLs-1	55,09	0,0207	0,0178	0,00297	0,606	0,00194	0,12	43,58	C
RCO 813-89II	29,48	0,43	0,47	0,35	20,75	0,07	2,69	45,6	C
Jdo-1	33,96	0,0174	0,022	0,0023	18,47	0,0129	0,216	46,5	C
DC60124	40,39	0,39	0,1	0,14	0,95	0,052	50,5	6,93	C
CCH-1	52,12	0,3	0,17	0,082	2,91	0,048	0,97	43,4	C
701-1	52,7	0,54	1,04		0,597		1,99	42,4	C
NIST 1d	52,85	0,526	0,3191	0,1358	0,301	0,0109	4,08		C

3. Resultados e Discussão

A Tabela 3 apresenta os resultados de recuperação obtidos nas análises dos MRCs SH 10/3 e IPTs 35, 42, 45 e 122 utilizando diferentes curvas analíticas, quais sejam: A, B e C. Em termos gerais, a curva A gerou 22 inconformidades, sendo 10 recuperações fora da faixa estipulada como satisfatória (80 a 120%) e 12 elementos não detectados, enquanto que as curvas B e C geraram 8 e 4 recuperações insatisfatórias, respectivamente, e com 1 elementos não detectado cada.

Tabela 3 – Recuperações obtidas para os MRC SH 10/3 e IPTs 35, 44, 45 e 122 utilizando as curvas analíticas A (genérica), B e C (inconformidades destacadas em negrito)

Analito	Recuperação (%)				
	Curva A (22 inconformidades – 12 elementos não determinados)				
	SH 10/3	IPT 35	IPT 44	IPT 48	IPT 122
Al ₂ O ₃	746,67	104,00	109,00	108,82	106,00
CaO	98,45	101,00	102,00	96,97	97,00
Fe ₂ O ₃		100,00	87,00	103,14	103,00
K ₂ O		90,00	75,00	nd	93,00
MgO	106,89	43,00	58,00	103,88	105,00
MnO		nd	167,00	nd	100,00
Na ₂ O		nd	nd	nd	nd
P ₂ O ₅	96,67	nd	77,00	122,73	104,00
SrO			nd		56,00
SiO ₂	415,33		100,00	129,56	105,00
TiO ₂		nd	nd	nd	117,00
Curva B (9 inconformidades – 1 elemento não determinado)					
Al ₂ O ₃	300,00	99,58	97,00	88,00	96,00
CaO	100,00	99,79	98,00	100,00	97,00
Fe ₂ O ₃	-	99,29	87,00	112,00	98,00
K ₂ O	-	107,00	92,00	67,00	93,00
MgO	100,00	97,86	96,00	100,00	97,00
MnO	-	116,67	107,00	136,00	100,00
Na ₂ O	-	nd	1667,00	77,00	300,00
P ₂ O ₅	100,00	112,50	77,00	95,00	83,00
SrO	-	-	100,00	-	111,00
SiO ₂	220,00		98,00	98,00	100,00
TiO ₂	-	107,69	105,00	183,00	100,00
Curva C (5 inconformidades – 1 elemento não determinado)					
Al ₂ O ₃	252,18	104,58	109,00	88,84	110,00
CaO	98,66	99,73	100,00	98,28	100,00
Fe ₂ O ₃		112,14	103,00	93,30	100,00
K ₂ O		106,00	108,00	86,02	114,00
MgO	99,76	97,43	99,00	96,54	99,00
MnO		91,67	113,00	92,50	100,00
Na ₂ O		nd	133,00	366,70	100,00
P ₂ O ₅	110,82	112,50	115,00	107,79	100,00
SrO			100,00		111,00
SiO ₂	185,74		101,00	102,84	107,00
TiO ₂		107,69	100,00	nd	117,00

A utilização da curva A resultou em boas recuperações de CaO e Fe₂O₃ para todos os MRCs. Entretanto, muitas recuperações insatisfatórias foram obtidas: Al₂O₃ (SH 10/3); K₂O (IPT44); MgO (IPT 35 e IPT 44); MnO, (IPT 35 e IPT 44), MnO (IPT 44 e IPT 48), SrO (IPT 122) e SiO₂ (SH 10/3 e IPT 48). Os elementos Mn, Na, P e Ti (IPT 35), Na e Ti (IPT 44) e K, Mn, Na e Ti (IPT 48) não foram detectados.

A utilização da curva B diminuiu o número de recuperações insatisfatórias em comparação com aquelas obtidas com a curva A. As recuperações insatisfatórias foram obtidas para Al₂O₃ e SiO₂ (SH 10/3); K₂O, MnO e TiO₂ (IPT 48); Na₂O (IPT 44, IPT 48 e 122). Adicionalmente, o Na não foi detectado no MRC IPT 35.

A utilização da curva C resultou no aumento de recuperações satisfatórias quando comparados com o desempenho das curvas A e B. Entretanto, algumas recuperações insatisfatórias ainda foram obtidas: Al₂O₃ e SiO₂ (SH 10/3) e Na₂O (IPT 44 e IPT 48). O Na não foi detectado no MRC IPT 35.

Independentemente da curva utilizada nas determinações, a maior parte das inconformidades observadas, ou por baixa recuperação ou por não detecção do elemento, referem-se a elementos com valores certificados em concentrações abaixo de 0,05%, próximas ao limite de detecção da técnica de FRX. A melhoria dessas medidas pode ser alcançada com a introdução de novos MRCs com valores certificados em baixas concentrações para os elementos minoritários em calcários, diferentes de CaO, MgO e SiO₂.

4. Conclusão

A preparação otimizada de amostras de calcário para a análise por FRX envolveu a utilização de pérolas fundidas obtidas por fusão com tetraborato de lítio a 1050°C, razão amostra/fundente igual a 1:5.

Os resultados indicaram que o aumento do número de MRCs empregados na construção da curva analítica é diretamente proporcional ao aumento do número de resultados satisfatórios. Apesar disso, a determinação de Na₂O ainda requer melhorias na construção da curva analítica com a introdução de outros MRCs que contemplem maiores faixas de concentrações de Na.

Vários resultados com inconformidade referem-se a elementos com valores certificados em faixas de concentração próximas ao limite de detecção da técnica de FRX.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão da bolsa e ao CETEM pelo apoio institucional.

6. Referências Bibliográficas

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 ;

HOLLER, F. J.; SKOOG, D.S.A. and CROUCH S.R. - Princípios de Análise Instrumental, 6ª ed.,Porto Alegre, Bookman, 2009.

Morikawa, A. - Sample preparation for X-ray fluorescence analysis II - Pulverizing methods of powder samples. Rigaku Journal, 30(2), 2014 .

OBENAUF, R.H. et al - Handbook of sample preparation and handling, 10th edition, United Kingdom, 2007.

Willis, J.P.; Pritchard, G. and Turner, K. - XRF in workplace - A guide to practical XRF spectrometry. 1st ed. South Africa, 2011.

Willis, J.P.; Feather, C. and Turner, K. - Guidelines for XRF analysis setting up programmes for WDXRF and EDXR. 1st ed. South Africa.2014.