

PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE ROCHAS PARA ANÁLISE QUÍMICA INSTRUMENTAL POR FRX

Hury Hellen Souza de Paula

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnica Química, Colégio Santa Maria

Thais de Lima Alves Pinheiro Fernandes

Orientadora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

A análise química instrumental utilizando a espectrometria de Fluorescência de Raios X (EFRX) é, atualmente, muito difundida em laboratórios por todo o mundo e aplicável aos mais diferentes materiais. A eficiência e acurácia dos resultados obtidos a partir dessa técnica estão diretamente ligadas à adequada preparação das amostras recebidas no laboratório. Por essa razão, são utilizados diferentes tipos de preparação que ajudam a proporcionar o resultado esperado de acordo com o tipo de material.

1. Introdução

A espectrometria por fluorescência de raios-x é uma técnica analítica quantitativa ou qualitativa, eventualmente não destrutiva, que permite a identificação dos elementos que estão presentes na amostra e suas proporções. Nessa técnica a excitação dos átomos da amostra é provocada por raios X de uma fonte com elevada energia.⁽²⁾

Quando um átomo em seu estado fundamental é irradiado por energia, ele passa ao estado excitado. A quantidade de energia absorvida pelo átomo é função de seu número atômico e por essa razão é única e pode ser utilizada em sua identificação. Quando o feixe de raios-x incide no átomo e expulsa um elétron da camada mais interna, um outro elétron de uma camada mais energética ocupa essa vacância. Essa diferença de energia é usada para caracterização.⁽¹⁾

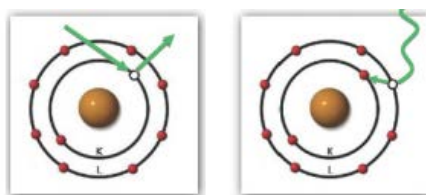


Figura 1 – Representação do Raio-X no elétron (Ricardo – PUC-Rio)⁽⁴⁾

Diversos materiais, em diferentes configurações, podem ser lidos nos espectrômetros de Fluorescência de raios X. De minerais a polímeros, as amostras podem ser lidas na forma líquida, como pó solto, sem nenhum tipo de preparação prévia (ou seja, amostra tal e qual), prensadas com e sem algum tipo de aglomerante, e fundidas. Essa grande flexibilidade e a possibilidade de análise sem consumo ou destruição da amostra torna a espectrometria de FRX uma técnica de caracterização química muito atrativa.⁽²⁾

2. Objetivos

O objetivo desse trabalho é mostrar os diferentes tipos de preparação de amostras e a importância deles nos resultados obtidos quando se utiliza como técnica de análise instrumental a espectrometria de fluorescência de raios X.

3. Materiais e Métodos

Quando há necessidade (ou em alguns casos a possibilidade) de fazer uma preparação específica do material antes da análise, as metodologias mais comumente aplicadas são: prensagem e fusão. De modo geral, esses dois tipos de preparação são considerados destrutivos.

Na prensagem, é muito comum a utilização de aglomerantes, que são materiais que auxiliam a compactação. Esses materiais não devem interferir no resultado da análise e, por essa razão, os mais utilizados são materiais contendo elementos de baixo peso atômico, como: ceras, ácido bórico e celulose⁽²⁾. A espectrometria de FRX não é muito usada na quantificação de elementos com número atômico inferior ao F, por essa razão, aglomerantes orgânicos são uma boa opção.

Na fusão são utilizados fundentes, geralmente boratos de lítio. Os fundentes baixam o ponto de fusão da amostra e atuam na melhor solubilização dos materiais durante o processo de aquecimento e homogeneização. No processo de fusão o material a ser analisado é diluído e isso pode dificultar a análise de elementos que estejam em baixa quantidade no material⁽³⁾.

Como a análise por EFRX é superficial, erros na etapa de preparação podem comprometer significativamente o resultado, é preciso estar atento à distribuição granulométrica do material e às características de homogeneidade na superfície.

O laboratório de FRX do CETEM conta com equipamentos para preparação das amostras por fusão e prensagem. Existem duas máquinas de fusão, uma delas elétrica cuja temperatura máxima de trabalho é 1200 °C e com capacidade para fusão de 2 amostras por ciclo. A segunda máquina de fusão disponível no laboratório promove a fusão por chama, pode alcançar temperaturas superiores a 1200 °C em função da injeção de oxigênio na alimentação com o GLP, a capacidade por ciclo é de 4 amostras.

Para prensagem o laboratório dispõe de 2 prensas semiautomáticas, as duas trabalham com conjuntos de moldes de diferentes tamanhos e capazes de suportar diferentes pressões. A prensa X-press (spex) tem capacidade máxima de 25 toneladas e a prensa Vaneox (Fluxana) de 40 toneladas. As duas prensas tem capacidade de programação e é possível definir rampas na subida e na descida da pressão de trabalho.

4. Resultados e discussão

4.1 Prensagem

A escolha do tipo de preparação de amostra depende muito do material que será analisado. O baixo custo e rapidez no preparo das amostras prensadas, aliados a nenhuma ou baixa diluição são pontos positivos que sempre deverão ser levados em conta.

É importante frisar que na prensagem é fundamental que o material esteja na granulometria adequada. Normalmente materiais com partículas abaixo de 75 μm são adequados para esse tipo de preparação. Além do tamanho é importante garantir uma estreita distribuição granulométrica, principalmente para minimizar a segregação de partículas e o efeito *shadow*⁽⁴⁾.

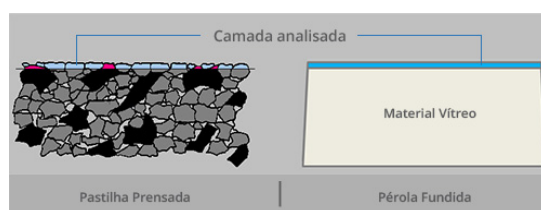


Figura 1 – Profundidade de penetração do feixe de raios X

(Fonte: <http://www.anacomci.com.br/noticias/a-solucao-para-efeitos-de-matriz/>)

Quando é necessário adicionar aglomerantes para garantir a compactação do material é importante atentar para a pureza destes e a perfeita homogeneização. Para promover essa última, pode-se utilizar gral e pistilo ou moinho.

Os parâmetros de prensagem como: pressão utilizada, tempo e rampas de pressurização e despressurização, devem ser controlados, pois também influenciam nas características da amostra final preparada. De acordo com a literatura, para preparação de pastilhas em molde de 32 mm utiliza-se 13 toneladas por 2 minutos e garante-se uma rampa bem lenta de despressurização para evitar quebra do material⁽³⁾.

Um problema associado à preparação de amostras por prensagem é o EFEITO MATRIZ. O efeito matriz também é conhecido como efeito interelementar e de rede cristalina, trata-se da interferência causada pelo fenômeno de absorção ou intensificação do sinal de emissão (raios X secundários) causado pelos outros elementos que compõem a matriz da amostra. Se um elemento é excitado e emite radiação X essa radiação só será quantificada quando chegar ao detector, se no caminho essa energia for utilizada para excitar outro elemento presente na amostra estará caracterizado um desvio de resultado ocasionado pelo efeito matriz⁽⁴⁾. A presença de redes cristalinas, não destruídas no método da prensagem, aumenta a ocorrência de distorções nas energias que serão percebidas pelos detectores.

4.2 Fusão

A preparação de amostras por fusão tem como desvantagem a diluição da amostra, prejudicando sensivelmente a análise de elementos minoritários e traços, o tempo de preparo e o alto custo de preparação também são fatores que influenciam negativamente na escolha dessa metodologia. Como ponto positivo a preparação por fusão fornece as melhores possibilidades de obtenção de dados quantitativos de qualidade e minimiza o efeito matriz.

A amostra quando submetida à fusão, dá origem a uma pérola vítrea, homogênea, com a superfície regular e muito menos susceptível ao efeito matriz pela ausência de redes cristalinas. A fusão também possibilita a preparação de padrões artificiais para a utilização na construção das curvas analíticas. A escolha do fundente ideal para cada preparação depende das características da amostra. De acordo com Dr. Fenand Claisse (grande pesquisador da fusão) a escolha deve se basear no índice de acidez dos óxidos presentes no material. Compostos mais ácidos são melhor fundidos quando se utiliza tetraborato de lítio e a medida que a basicidade vai aumentando deve-se aumentar a proporção de metaborato de lítio no fundente⁽³⁾.

Como a fusão é feita em cadinhos de platina-ouro, que são muito caros, é importante conhecer as características da amostra para evitar a degradação dos cadinhos. Também é importante controlar a temperatura de trabalho e os cuidados de limpeza ao final do processo de preparação.

5. Conclusão

Desde o início da bolsa PCI venho desenvolvendo trabalhos relacionados à preparação das amostras minerais que serão analisadas no laboratório de FRX. Sempre que o laboratório recebe amostras sem histórico, ou seja, nunca antes analisadas, diferentes preparações são testadas para se definir a mais eficiente.

A principal conclusão desse trabalho é que não existe uma preparação que possamos considerar "universal", ou seja, aplicável a qualquer tipo de material. Sempre será necessário avaliar as características da amostra para então definir a rota mais eficiente de preparação.

6. Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus, ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM pela oportunidade de trabalhar no laboratório, à minha orientadora Thais Fernandes pela atenção e dedicação ao me repassar seus conhecimentos, à COAM pelo apoio e aos meus colegas de trabalho Jaqueline Veloso e Caio Moura.

7. Referências Bibliográficas

1. ALBUQUERQUE, A. P. J. Espectrometria de Fluorescência de Raios X, Disponível em: <http://www.academia.edu/8103242/FLUORESCENCIA_DE_RAIOX_X> Acesso em: 20 abr. 2015.
2. HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH Stanley R., Princípios de Análise Instrumental, 6ª ed., Porto Alegre, Bookman, 2009.
3. OBENAUF, R.H. et all Handbook of sample preparation and handling, 10th edition, United Kingdom, 2007.

4. F. Demir , G. Budak, E. Baydas, Y. S ahin, 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