



VI Jornada
PCI

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

Study of Limestones Samples Preparation by Fusion for Instrumental Chemical Analysis Using X-RAY Fluorescence Spectrometer

Jaqueline Veloso de Oliveira e Arnaldo Alcover Neto
COAMI - CETEM



Abstract O pré-tratamento de amostras de rocha para análise quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) geralmente envolve a preparação de pastilhas fundidas, uma vez que esse procedimento destrói a estrutura cristalina dos minerais e minimiza os efeitos de matriz, o que não ocorre quando a pastilha é preparada por prensagem da amostra. Tendo em vista que amostras de calcário contém teores variáveis de seus principais constituintes (CaO, MgO e SiO₂), esse trabalho consistiu em selecionar uma proporção de amostra:fundente que fosse adequado para diferentes tipos de calcário. Proporções entre 1:1 e 1:10 de amostra:fundente foram testadas, utilizando diferentes fundentes disponíveis no laboratório de FRX do CETEM.

Introdução

Calcários são rochas sedimentares com mais de 50% de minerais carbonáticos, e uma importante fonte de carbonato de Ca para aplicação na agricultura, mineração, metalurgia e construção civil.

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é uma das técnicas analíticas mais utilizadas na caracterização química de calcários e 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 principal forma de preparação de amostra para caracterização de calcários por FRX é a fusão da amostra para obtenção de pérolas. Os principais fundentes utilizados para confecção de pérolas são tetraboratos e metaboratos, e suas misturas. Nas pérolas fundidas há total homogeneidade dos elementos constituintes da amostra, eliminação dos problemas com granulometria, as superfícies disponíveis aos raios X são lisas e não há risco de descolamento de partículas dentro do espectrômetro. A confecção de uma boa pérola é o principal ponto de partida para a geração de um dado confiável de FRX

Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estabelecer um método de preparação de amostras de calcário por fusão para análises por espectrometria de fluorescência de raios X, estudando diferentes composições de amostra e fundentes e comprovando a eficiência da preparação com a utilização de materiais de referência certificados (MRC).

Metodologia

Para os testes de fusão com diferentes proporção amostra/fundente foi utilizada uma amostra de calcário dolomítico utilizada no laboratório de FRX como padrão secundário, denominada Calcário Ba. Trata-se de uma amostra caracterizada em trabalhos anteriores por diferentes técnicas analíticas e que tem suas concentrações de Na₂O (0,1%), MgO (19,6%), Al₂O₃ (2,2%), SiO₂ (7,5%), K₂O 1,3%), CaO (27,5%) e Fe₂O₃ (0,31%), bem definidas.

Para os diferentes testes de fusão foram testados 100 proporções de mistura amostra:fundente. Foram testados 10 tipos de fundentes comercialmente disponíveis no mercado. Para avaliação da qualidade dos dados obtidos por FRX utilizando pérolas fundidas na melhor proporção obtida no trabalho, foram utilizados MRCs com teores de SiO₂ entre 0,7 a 4,3% (IPT 44, IPT 122, CRM 393, SX-09-11).

Resultados e Discussão

Relação amostra:fundente	Fundentes									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1:1	Fusão incompleta (Campo B)									
1:2										
1:3										
1:4										
1:5	Pérolas quebradas ou trincadas (Campo A)					Necessidade de refusão (Campo C)				
1:6										
1:7										
1:8										
1:9	Pérolas cristalinas e amareladas (Campo E)									
1:10										

Figura 1 – Tipos de pérolas obtidas nas diferentes misturas estudadas

Tabela 1 – Composição química e desvios da amostra Calcário Ba obtidas por FRX nas pérolas com proporções amostra:fundente entre 1:5 e 1:10 utilizando os fundentes H, I e J.

Fundentes	Na ₂ O		MgO		Al ₂ O ₃		SiO ₂		K ₂ O		CaO		Fe ₂ O ₃		
	0,1	19,6	2,2	7,5	1,3	27,5	0,31	desvio	desvio	desvio	desvio	desvio	desvio		
H	15	0,11	10	20,50	4,6	2,20	0,0	7,7	2,7	1,1	-15,4	25,9	-5,8	0,34	9,7
	16	0,11	10	20,50	4,6	2,20	0,0	7,7	2,7	1,1	-15,4	25,9	-5,8	0,34	9,7
	17	nd		20,60	5,1	2,20	0,0	7,7	2,7	1,1	-15,4	26,1	-5,1	0,33	9,2
	18	nd		20,60	5,1	2,20	0,0	7,5	0,0	1,1	-15,4	26,1	-5,1	0,33	6,5
	19	nd		20,60	5,1	2,20	0,0	7,5	0,0	1,1	-15,4	26,1	-5,1	0,33	6,5
	1:10	nd		20,90	6,6	2,20	0,0	7,3	-2,7	1,1	-15,4	26,1	-5,1	0,35	12,9
I	15	0,11	10	20,90	2,8	2,80	6,1	6,9	6,8	1,2	-17	27,5	0,8	0,32	3,2
	16	0,13	20	20,20	3,1	2,20	4,5	7,8	4,0	1,4	-17	27,9	1,5	0,35	12,9
	17	0,11	10	20,10	2,6	2,10	-4,5	7,0	-6,7	1,1	-15,4	27,3	-0,7	0,31	9,2
	18	0,10	0	20,10	2,6	2,10	-4,5	7,0	-6,7	1,1	-15,4	27,3	-0,7	0,31	0,0
	19	nd		20,10	2,6	2,10	-4,5	7,0	-6,7	1,1	-15,4	27,3	-1,8	0,31	0,0
	1:10	nd		20,10	2,6	2,10	-4,5	7,0	-6,7	1,1	-15,4	27,3	-1,8	0,31	0,0
J	15	0,10	0	20,10	2,6	2,01	6,6	7,3	-2,7	0,99	-23,8	26,9	-2,2	0,32	3,2
	16	0,10	0	20,10	2,6	2,01	6,6	7,3	-2,7	0,99	-23,8	26,9	-2,2	0,32	3,2
	17	0,10	0	20,00	2,0	2,01	6,6	7,3	-2,7	1,0	-23,1	26,8	-2,5	0,32	3,2
	18	0,10	0	20,00	2,0	2,02	6,2	7,2	-4,0	1,0	-23,1	26,8	-2,5	0,32	3,2
	19	nd		20,00	2,0	2,02	6,2	7,2	-4,0	1,0	-23,1	26,8	-2,5	0,33	6,5
	1:10	nd		20,20	3,1	2,02	6,2	7,2	-4,0	1,0	-23,1	26,8	-2,5	0,33	6,5

Conclusão

Das 100 misturas testadas para obtenção de pérolas para análises por FRX, apenas aquelas com proporções amostra:fundente igual ou superior a 1:5 e utilizando fundentes compostos exclusivamente com tetraborato produziram pérolas adequadas às análises por FRX.

Entre as pastilhas produzidas com proporção igual ou superior a 1:5, a que gerou os melhores resultados de FRX na amostra de padrão secundário Calcário Ba foi aquela utilizando o tetraborato puro importado (fundente I) na proporção 1:5 de amostra:fundente.

As determinações por FRX efetuadas em MRCs com pastilhas fundidas produzidas na condição escolhida nesse trabalho gerou valores satisfatórios para 20 grandezas das 24 avaliadas.

Referências

- 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. WILLIS, J.P.; PRITCHARD, G. and TURNER, K. - XRF in workplace - A guide to practical XRF spectrometry. 1st ed. South Africa, 2011.
- OBENAU, R.H. et al - Handbook of sample preparation and handling, 10th edition, United Kingdom, 2007.
- WILLIS, J.P.; FEATHER, C. and TURNER, K. - Guidelines for XRF analysis setting up programmes for WDXRF and EDXR. 1st ed. South Africa, 2014.