

Validação de metodologias em química analítica de amostras minerais

Validation of methodologies in analytical chemistry of mineral samples

Viviane Maia Teixeira
Bolsista PCI, Químico, D.Sc.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

Os minerais estratégicos são recursos essenciais para o desenvolvimento econômico e tecnológico de um país. No Brasil, a diversidade mineral é vasta, e o país é um grande produtor de vários desses minerais, que desempenham um papel crucial em setores industriais vitais. O país depende de importações para suprir algumas demandas de minerais estratégicos, como terras raras e tântalo. Algumas técnicas analíticas como ICP-MS e LA-ICP-MS são ferramentas poderosas na análise de elementos, contribuindo significativamente para áreas como mineração, ciências ambientais, saúde e arqueologia. A combinação de suas capacidades analíticas com a necessidade crescente de precisão e rapidez nas análises industriais e científicas as torna indispensáveis na pesquisa e na indústria moderna. Nesse trabalho, será apresentado alguns dados teóricos da literatura referenciando as técnicas descritas com o objetivo de validar dados analíticos a partir de amostras minerais.

Palavras-chave: RESOLUTION; Ablação a Laser; ICP-MS; Material de Referência Certificado; Minerais.

Abstract

Strategic minerals are essential resources a country's economic and technological development. In Brazil, the mineral diversity is vast, and the country is a major producer of several of these minerals, which play a crucial role in vital industrial sectors. The country relies on imports to meet some demands for strategic minerals, such as rare earths and tantalum. Some analytical techniques such as ICP-MS and LA-ICP-MS are powerful tools for determining a plethora of elements, contributing significantly to areas such as mining, environmental sciences, health and archaeology. The combination of its analytical capabilities with the growing need for precision, accuracy and speed, both in academia and in today's modern industry. In this work, some data found in the literature will be presented in order to demonstrate the analytical potential applied to mineral samples.

Key words: RESOLUTION; Laser Ablation; ICP-MS; Certificate Reference Material; Minerals.

1. Introdução

O desenvolvimento de uma nação e o bem-estar de sua população não se tornam exequíveis sem o uso intensivo e ao mesmo tempo, racional, dos bens minerais. O Brasil possui ampla diversidade de minerais, graças a suas dimensões continentais e diversificada geologia, além de ser grande produtor de insumos básicos para a indústria, provenientes da mineração.

Conforme consta no PNM-2030 (BRASIL, 2010), um mineral estratégico, é aquele que se associa a três condições referenciais, são elas: (i) bem mineral do qual o Brasil depende de importação em alto percentual para o suprimento de setores vitais de sua economia; (ii) minerais que deverão crescer em importância nas próximas décadas por sua aplicação em produtos de alta tecnologia; (iii) determinados recursos minerais em que o País apresenta vantagens comparativas essenciais para sua economia pela geração de divisas. Dentre alguns materiais estratégicos, podemos citar minérios portadores de molibdênio, elementos do grupo da platina, tântalo, tungstênio, lítio, cobalto e elementos terras raras (SILVA *et al.*, 2023; GOUVEIA, R. M. 2023)).

Para a caracterização química desses minerais, são necessárias técnicas analíticas exatas e precisas. A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) permite análises rápidas e multielementares, com baixos limites de detecção usando um pequeno volume de amostra. A introdução de mais um quadrupolo no espectrômetro de massa, também conhecido como triplo quadrupolo (ICP-MS/MS), permite um maior controle dos íons que acessam a célula de colisão/reação (CRC) e eliminação da maioria dos interferentes (BALCAEN *et al.*, 2015). Por outro lado, a utilização de uma câmara de ablação a laser (LA) permite trabalhar diretamente com amostras sólidas, com pouco ou nenhum preparo. A interação da amostra com o laser gera um aerossol que é transportado para o ICP-MS por uma corrente gasosa. É uma técnica de rotina muito utilizada em diversos tipos de amostras, como: amostras biológicas, produtos metálicos como aço ou ligas, amostras geológicas e arqueológicas. A técnica de LA-ICP-MS apresenta vantagens bem relevantes como análise direta de amostras sólidas, ou se possuir superfície irregular, sua preparação é relativamente fácil; pode ser aplicada para todos os tipos de amostras; conferindo rapidez, baixos limites de detecção (ppm a ppb) e é visualmente não destrutiva. Outra vantagem é que é uma análise “seca”, sem água proveniente da digestão, minimizando a formação de poliatômicos na introdução da amostra no quadrupolo. Porém, apresenta também desvantagens significativas incluindo efeitos de fracionamento; dificuldade de encontrar padrões de calibração com composições semelhantes às amostras; variação nos resultados analíticos, que dependem do tipo de material, do grau de heterogeneidade, da sua superfície e a quantidade de material removido que pode variar entre os rasters (CARVALHO, 2001).

2. Objetivos

Avaliar e validar a qualidade de dados analíticos gerados por ICP-MS/MS e LA-ICP-MS/MS em amostras minerais.

2.1 Objetivos Específicos

- Desenvolvimento de métodos analíticos para análise de elementos de interesse por ICP-MS/MS, utilizando materiais certificados de referência (MRC) de matrizes diversas.
- Desenvolvimento de métodos analíticos para análise de elementos de interesse por LA-ICP-MS/MS, utilizando materiais certificados de referência (MRC) de matrizes diversas.
- Avaliação e validação dos dados gerados pelos métodos analíticos desenvolvidos;
- Validação e comparação dos métodos analíticos desenvolvidos.

3. Material e Métodos

Para a realização do objetivo do projeto, será utilizado o Laser modelo RESOLUTION-SE da Applied Spectra acoplado a um ICP-MS/MS modelo 8900 da Agilent (LA-ICP-MS/MS), Figuras 1, 2 e 3.



Figura 1: RESOLUTION Applied Spectra

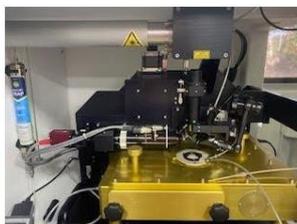


Figura 2: Câmara de Ablação

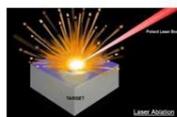


Figura 3: Laser Ablation

4. Resultados e Discussão

Neste relatório não serão apresentados resultados e conclusões do projeto em si. Durante este período inicial de vigência da bolsa, foi realizada uma ambientação no laboratório, acompanhamento e instalação do equipamento de ablação, alguns treinamentos de equipe operante do equipamento, testes experimentais com padrões e familiarização com a técnica, além da revisão bibliográfica. Será apresentado uma breve teoria sobre a técnica analítica em questão, sua relevância na pesquisa e resultados providos pela literatura.

LA-ICP-MS é uma poderosa tecnologia analítica que permite que análises elementares e isotópicas altamente sensíveis sejam realizadas diretamente em amostras sólidas. Começa com um feixe de laser focado na superfície da amostra sólida conduzindo a ablação e vaporização. As partículas ablacionadas (na forma de aerossol) são então transportadas por um gás carreador, He e/ou Ar, para a fonte de excitação secundária do instrumento ICP-MS para dissociação e ionização da massa amostrada. Os íons excitados pelo plasma são subsequentemente focalizados e separados por um filtro de massas (quadrupolo) e introduzidos em um detector de espectrômetro de massa para análise elementar e isotópica.

A Applied Spectra lançou uma apresentação-comunicação pessoal (Hencher, 2001) usando Resolution-SE com laser de nanosegundos e comprimento de onda de 193 nm acoplado ao ICP-MS/MS 8900 triplo quadrupolo da marca Agilent para fazer análises experimentais com o mineral apatita. Apatita é um mineral do

grupo dos fosfatos e apresenta teores significativos de flúor, cloro e hidróxido. Esse experimento foi feito em uma única montagem dividida em cinco partes, codificadas pela Applied Spectra. A Figura 4 mostra o resultado de uma dessas análises. Cada parte foi ablacionada com 120 disparos, usando 20 Hz de frequência de repetição e um tamanho de spot “furo” de 100 micrômetros. Como resultado, sinais característicos de alguns elementos foram identificados, como: ^{238}U , ^{206}Pb , ^{88}Sr , ^{44}Ca , ^{35}Cl , ^{12}C . Para essa análise, cristais individuais de apatita de Durango foram utilizados como um padrão de calibração.

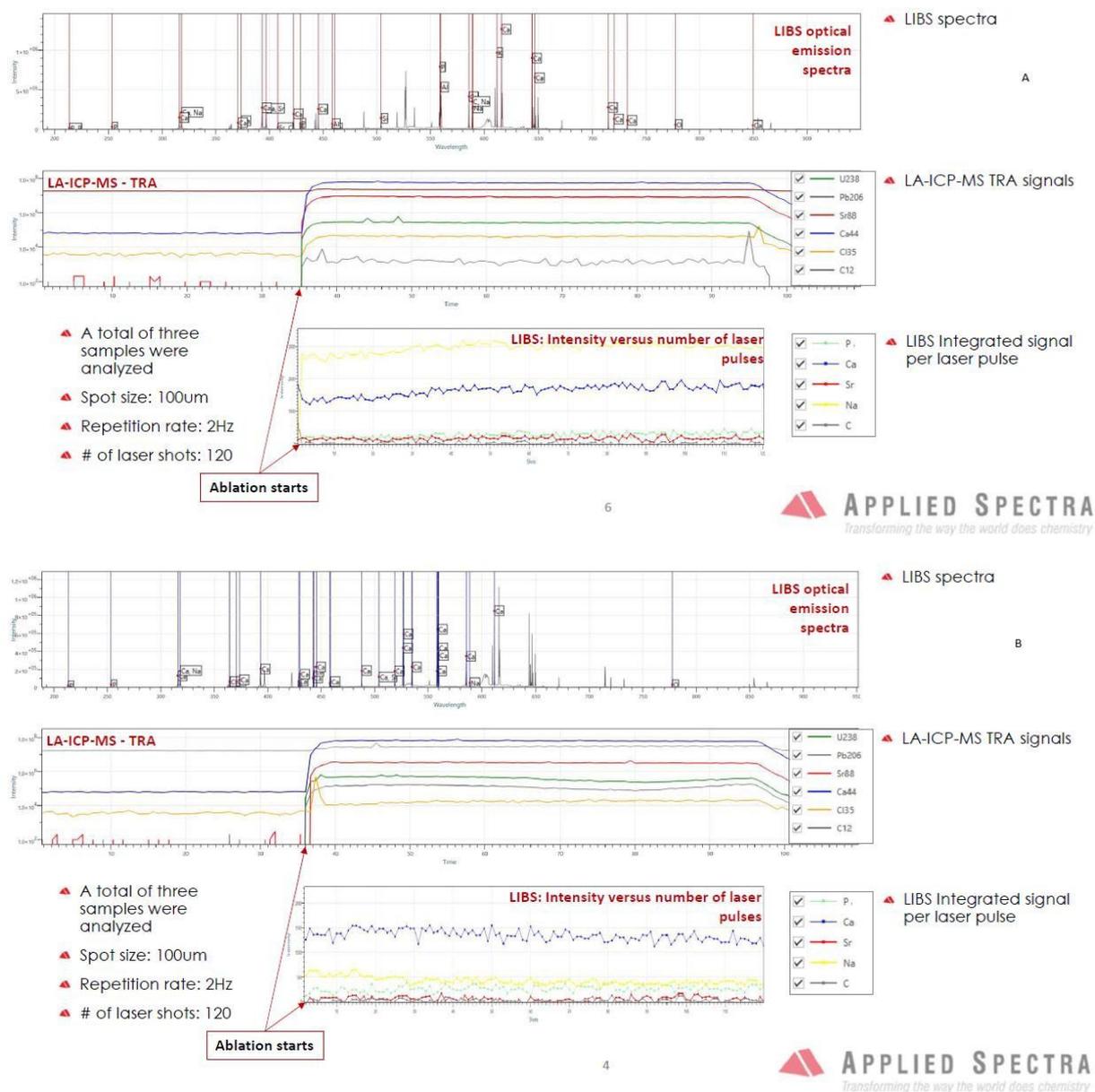


Figura 4: Resultados testes-experimentais obtidos a partir do LA-ICP-MS usando o mineral apatita, fornecidos pela Applied Spectra (Hencher, 2001). A primeira imagem (A) se refere ao padrão utilizado (Durango) e a segunda imagem (B) se refere à amostra da apatita.

Arevalo, *et al* em 2012, pesquisaram sobre avanços em ablação a laser e ICP-MS de 2008 a 2009 enfatizando melhorias de sensibilidade, mitigação de efeitos de fracionamento e exploração de novas aplicações. Em particular, as técnicas LA-ICP-MS permitem aquisição rápida, reproduzível (alta precisão) e robusta a partir de ampla faixa de análise bem como: medições multielementares, escala micrométrica; baixos limites de detecção; produção limitada de hidreto/óxido e efeitos de matriz espectral (isobárica); e, a capacidade de pré-ablação do substrato da amostra evitando contaminação da superfície. Além disso, os métodos de ablação a laser usam quantidades menores de amostra (μm) do que as análises de solução tradicionais (mg), permitem a implementação de padronização interna e/ou técnicas de calibração externa e não necessitam do manuseio de ácidos purificados perigosos (e caros).

Segundo Limbeck e seus colaboradores, em 2015, utilizaram LA-ICP-MS para analisar quantitativamente elementos traço em amostras ambientais, biológicas e biomédicas. Os problemas fundamentais do LA-ICP-MS, como comportamento de ablação dependente de amostra e fracionamento elementar, podem ser ainda mais pronunciados em aplicações ambientais e de ciências biológicas como resultado da grande variedade de tipos e condições de amostra. Alta sensibilidade combinada com excelente resolução espacial é a principal razão para usar o LA-ICP-MS. Conceitos aprimorados para preparação de amostras, bem como para aplicação de padrões correspondentes à matriz, aumentarão ainda mais o potencial do LA-ICP-MS para a análise de amostras ambientais, biológicas e biomédicas. Outra vantagem desse sistema LA-ICP-MS como uma alternativa aos procedimentos tradicionais é a disponibilidade de materiais de referência apropriados.

Teodoro (2018), desenvolveu em sua dissertação de mestrado análises *in situ* por ablação a laser acoplado ao ICP-MS para óxidos de ferro e estudos mineralógicos, petrográficos e geoquímicos em itabiritos e veios do depósito Serra do Sapó, MG. O equipamento utilizado nesse trabalho apresentou um sistema de ablação a laser New Wave, modelo UP-213 A/F com super célula e espectrômetro ICP-MS quadrupolo, ELAN 6100 DRC, Perkin Elmer/SciexTM. As condições analíticas do trabalho incluíram: laser com frequência de 10 e 20 Hz e energia para ablação variando de 20 a 30 J/cm². O gás He (1,1 l/min) foi empregado como gás de arraste. Durante a análise de LA-ICP-MS ocorreu a ablação da amostra com até 10 μm de profundidade. As análises foram realizadas nos minerais kenomagnetita, martita e variedades de hematita tabular e especularita. Para este processamento, foi utilizado o software GLITTER e para tratamento dos dados o software ioGAS. Análises por LA-ICP-MS indicaram que os principais elementos traço identificados em conteúdo são Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn e Zn.

O trabalho publicado por Andrews, H. B. *et al.* (2024) emprega duas técnicas analíticas baseadas em laser (espectroscopia de emissão óptica induzida por laser (LIBS) e ablação a laser (LA) para determinar a composição elementar e isotópica de minerais contendo urânio. LIBS e LA foram realizados em um Elemental Scientific Lasers image GEOLIBS. Sistema comercial equipado com um Laser Excimer de 193 nm que é focado através de uma abertura de feixe XYR (fornecendo pontos de ablação quadrados) em uma câmara de ablação purgada com hélio. Todas as medições LIBS e LA-ICP-MS foram processadas pelo software Lolite 4.8. O LIBS monitorou efetivamente os elementos em massa (por exemplo, Ca, Mg) e detectou espécies de nível

inferior (por exemplo, V, Sr) que eram indicativas de inclusões de interesse. Os resultados fornecidos pelas análises de LA-ICP-MS foram capazes de extrair informações importantes dos minerais de urânio, incluindo discernir sua forma química (por exemplo, finchita de carnotita, vanadatos de uranila contendo Sr e K, respectivamente), bem como sua composição isotópica de $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Uma pesquisa bibliométrica utilizando o VOSviewer, que é uma ferramenta para construção, visualização e análise de dados de redes bibliométricas usando dados do Web of Science, utilizando as palavras chave: Laser ablation, Resolution, 193 nm e LA-ICP-MS. Foram encontrados 43 artigos na literatura e a Figura 5 mostra a conexão entre essas palavras. Foi possível ver que além das palavras selecionadas, outras também são importantes nessa conexão. Além disso, é notório na Figura 5, que a palavra Resolution não apareceu na varredura do mapa, o que nos leva a entender sobre o ineditismo desse equipamento na literatura.

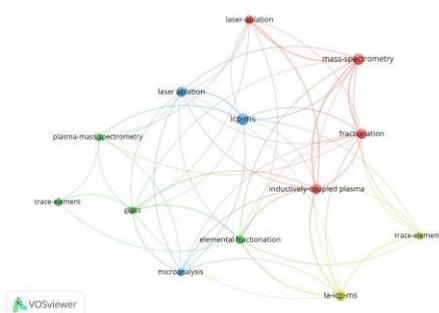


Figura 5: Mapa Bibliométrico obtido a partir do software VOSviewer usando como base do referencial teórico Web of Science.

5. Conclusão

Os resultados obtidos da literatura se mostraram satisfatórios com o esperado na determinação de elementos de interesse e indicaram que a técnica LA-ICP-MS tem vantagens bem relevantes como rapidez analítica, reprodutibilidade nas medidas, robustez, baixos limites de detecção e determinação multielementar. Nesse relatório não foi apresentado resultados provenientes do projeto em menção, visto que houve uma ambientação no laboratório, instalação do equipamento e treinamento de equipe operante do Laser 193nm e do software GeoStar para tratamento de dados.

6. Agradecimentos

Ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto, e ao Dr. Manuel Castro Carneiro, por suas contribuições e ajuda na elaboração do trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

ANDREWS, H.B.; JR, D. Q.; BRADLEY, V. C.; SPANO, T. L.; PETRUS, J. A.; PAUL, B.; ZIRAKPARVAR, N. A.; DUNLAP, D. R.; HEXEL, C. R.; MANARD, T. **Advancing Elemental and Isotopic Analysis of Uranium Mineral Inclusions: Rapid Screening via Laser –Induced Breakdown Spectroscopy and High-Resolution Laser Ablation-ICP-MS Mapping**. *Microchemical Journal*, v. 196, p. 109605, 2024.

AREVALO, R. Jr; BELLUCCI, E.; McDONOUGH, W.F. **GGR Biennial Review: Advances in Laser Ablation and Solution ICP-MS from 2008 to 2009 with Particular Emphasis on Sensitivity Enhancements, Mitigation of Fractionation Effects and Exploration of New Applications.** Geostandards and Geoanalytical Research, v. 34, n. 4, p.327 – 341, 2012.

Brasil. Ministério de Minas e Energia (MME). (2010). **Plano Nacional de Mineração 2030:** geologia, mineração e transformação mineral. Brasília, DF: Ministério de Minas e Energia-MME. 178 p. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia--mineracao-e-transformacao-mineral/plano-nacional-de-mineracao-2030-1>>. Acesso em: 08 out 2024.

BALCAEN, L.; BOLEA-FERNANDEZ, E.; RESANO, M.; VANHAECKE, F. Inductively coupled plasma e Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference- free determination of (ultra)trace elements - A tutorial review. **Analytica Chimica Acta**, v. 894, p. 7-19, 2015.

CARVALHO, M. **Using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to source archaeological lithic remains from the upper palaeolithic open-air sites of the Côa Valley.** 2001. 52p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Ciências Arqueológicas, Universidade de Bradford, Bradford, Portugal.

HENSCHER, L. X. University of Minnesota, Minneapolis, MN. Personal communication. **The ASC Style Guide**, v. 315-136, 2001.

LIMBECK, A.; GALLER, P.; BONTA, M.; BAUER, G.; MISCHKAUER, W.; VANHAECKE, F. **Recent advances in quantitative LA-ICP-MS analysis: challenges and solutions in the life sciences and environmental chemistry.** Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 407, p. 6593–6617, 2015.

SILVA, L. I. D.; DOARES, L. G.M; L.; PEREIRA, M. M. MS. C.; NETO, A. A.; FRAGA, I. G.; CARNEIRO, M. C. O. uso da ablação a laser combinada com Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (LA_ICP_MS) para a quantificação de elementos terras-raras em amostras geológicas: um Tutorial Básico. **RVQ – Revista Virtual de Química**, v. 16, p. 271-281, 2024

GOUVEIA, R. M. **A caracterização química e mineralógica de Terras-raras e minerais associados no CDTN.** Disponível em: <https://antigo.cdtm.br/ultimas-noticias/121/newsletter/360-caracterizacao-quimica-e-mineralogica-de-terras-raras-e-minerais-associados>. Acesso em: 15 out 2024.

TEODORO, M. **Análises in situ por ablação a laser ICP-MS em óxidos de ferro e estudos mineralógicos, petrográficos e geoquímicos em itabiritos e veios do depósito Serra do Sapo, MG.** 2018. 128p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (Brasil).

Seção de Materiais Didáticos do IGc-USP. Disponível em: <<https://didatico.igc.usp.br/minerais/fosfatos/apatita/#:~:text=As%20apatitas%20s%C3%A3o%20alguns%20dos, substitui%C3%A7%C3%B5es%20complexas%20na%20sua%20estrutura>>. Acesso: 14 out 2024.