

APLICAÇÃO DA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PARA ANÁLISE ELEMENTAR DE SOLUÇÕES AQUOSAS ORIUNDAS DOS PROJETOS DO CETEM

APPLICATION OF X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY FOR THE ELEMENTAL ANALYSIS OF AQUEOUS SOLUTION FROM CETEM PROJECTS

Andrew Christian Oliveira dos Santos

Aluno de Graduação em Geologia, 11º período

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: abril de 2026 a agosto de 2026

andrew-santos@live.com

Lilian Irene Dias da Silva

Orientador, D.Sc.

lidias@cetem.gov.br

Andrey Linhares Bezerra de Oliveira

Coorientador, D.Sc.

aloliveira@cetem.gov.br

RESUMO

A determinação de concentrações elementares em soluções aquosas oriundas de processos metalúrgicos (lixiviação ácida/alcalina e fusão de minérios) constitui um desafio analítico, pois essas matrizes apresentam elevadas concentrações de analitos e alta carga de ácidos, bases ou sólidos dissolvidos. Técnicas analíticas como espectrometria de absorção atômica (FAAS), espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) exigem diluições excessivas das amostras, enfrentam elevados custos de operação (ICP OES e ICP-MS) ou são monoelementares (FAAS). A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) surge como alternativa atrativa por permitir análise multielementar, não destrutiva e com limites de detecção adequados para concentrações na faixa de mg L^{-1} , sem necessidade de preparo complexo. Neste trabalho, desenvolveu-se método de determinação elementar por FRX para quantificação de Al, Cr, Mg, Ni e Si em lixívia fosfórica e sulfúrica, utilizando papel de filtro Whatman nº 40 como suporte. Aliquotas de 100 μL de padrões foram depositadas no papel, secas e analisadas em espectrômetro de FRX por dispersão de comprimento de onda (WDXRF). Curvas de calibração foram construídas, apresentando bons coeficientes de determinação ($R^2 > 0,995$). A análise das amostras foi realizada com seis amostras reais, previamente quantificadas por FAAS. Al, Cr e Ni apresentaram as melhores concordâncias com erro relativo inferior a 30%, enquanto Si e Mg mostraram desvios mais elevados, provavelmente devido ao efeito de matriz entre as amostras e os padrões de calibração. Os resultados demonstram que a análise de líquidos por FRX em papel de filtro constitui método promissor para análise de soluções metalúrgicas concentradas de elementos de interesse estratégico, dispensando diluições excessivas.

Palavras-chave: FRX, amostras líquidas, análise elementar.

ABSTRACT

The determination of elemental concentrations in aqueous solutions generated from metallurgical processes, such as acid/alkaline leaching and ore fusion, remains an analytical challenge because these matrices typically contain high analyte concentrations and elevated levels of acids, alkalis, or dissolved solids. Conventional analytical techniques, including flame

atomic absorption spectrometry (FAAS), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), require extensive sample dilution, involve high operating costs (ICP OES and ICP-MS), or are limited to single-element analysis (FAAS). X-ray fluorescence spectrometry (XRF) represents an attractive alternative owing to its multielement capability, non-destructive nature, and suitable detection limits for analyte concentrations in the mg L^{-1} range, while requiring minimal sample preparation. In this study, an XRF-based method was developed for the determination of Al, Cr, Mg, Ni, and Si in phosphoric and sulfuric acid leachates using Whatman No. 40 filter paper as the sample support. Aliquots of 100 μL of calibration standards were deposited onto the filter paper dried and analyzed using a Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer (WDXRF). Calibration curves were established and exhibited excellent linearity ($R^2 > 0.995$). The method was evaluated using six real samples, whose elemental concentrations had been previously determined by FAAS. Al, Cr, and Ni showed the best agreement with the reference method, with relative errors below 30%, whereas Si and Mg exhibited larger deviations, most likely due to matrix effects arising from differences between the calibration standards and the sample matrices. The results demonstrate that liquid analysis by XRF using filter paper as sample support is a promising approach for the determination of strategic elements in concentrated metallurgical solutions, eliminating the need for extensive sample dilution.

Keywords: XRF, liquid samples, elemental analysis.

1. INTRODUÇÃO

A determinação da concentração elementar em amostras líquidas é um tema de grande interesse em várias áreas. A determinação de concentrações em amostras aquosas na ordem de mg L^{-1} geralmente é realizada por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Quando a concentração do analito está na ordem de $\text{sub } \mu\text{g L}^{-1}$, pode-se utilizar a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Por outro lado, a espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica popular para a determinação de elementos maiores, menores e traço em amostras sólidas. Porém, sua utilização para análise de amostras líquidas é limitada, principalmente devido ao alto limite de detecção, na ordem de mg L^{-1} , que não é satisfatório para análise de traços ou ultratraços. Por conta disso, geralmente métodos de pré-concentração dos analitos são utilizados (MARGUÍ et al., 2013).

Apesar disso, a técnica de FRX apresenta inúmeras vantagens, tais como: (i) a possibilidade de análise multielementar; (ii) varredura semiquantitativa da concentração analítica compreendendo elementos cujo número atômico está entre o sódio e o urânio e; (iii) possibilidade de análise não destrutiva (PANALYTICAL, 2010).

Vale destacar que amostras líquidas originadas de estudos metalúrgicos desenvolvidos no CETEM são geralmente resultantes de processos de lixiviação ácida, lixiviação alcalina, fusão de minérios ou concentrados minerais. Tais amostras possuem por sua vez, elevada concentração de analitos na ordem de dezenas de mg L^{-1} a g L^{-1} e uma matriz desafiadora para ser analisada por técnicas espectrométricas usuais, devido à alta concentração de ácidos, bases ou sólidos dissolvidos. Para essas amostras, a análise por FRX ofereceria simplicidade, limites de detecção e quantificação adequados, e possibilitaria a vantagem adicional de realizar a análise completa da composição elementar sem requerer diluições excessivas da amostra.

Outra vantagem é a possibilidade de análise de líquidos pelo método da gota (*droplet method*), utilizando papéis de filtro como suporte para adição de pequenos volumes de amostras líquidas, que após secos, podem ser analisados como amostras sólidas. Essa abordagem possui a grande vantagem de permitir a análise das amostras sob vácuo, não requerendo o uso de hélio (JEONG et al., 2019; UEMURA; MORIYAMA, 2020).

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é a aplicação da técnica de fluorescência de raios-X para análise de amostras líquidas originadas de estudos metalúrgicos desenvolvidos no CETEM.

3. METODOLOGIA

O desenvolvimento do método foi realizado por meio da análise em papel de filtro com o objetivo principal de reduzir grandes custos associados à análise direta de líquidos por FRX utilizando atmosfera de hélio. Papel de filtro quantitativo da marca Whatman nº 40 com diâmetro de 47 mm foi escolhido para este estudo, devido ao tamanho ideal para o porta-amostra e pelo baixo nível de contaminação dos elementos determinados. As amostras consistiam em lixívias com ácido sulfúrico e ácido fosfórico 1 mol L⁻¹ de minérios lateríticos contendo níquel, onde os elementos Al, Cr, Mg, Ni e Si já haviam sido determinados por FAAS. Portanto, os mesmos analitos foram escolhidos para determinação por FRX nesse trabalho. Os padrões para cada elemento foram preparados a partir de soluções monoelementares de 10.0000 mg L⁻¹ (SpecSol) com todos os elementos sendo diluídos com ácido nítrico 3% v/v da Merck para o preparo de padrões multielementares na faixa de 2,5 a 500 mg L⁻¹.

Os papéis foram colocados em uma estante onde foram adicionados com micropipeta 100 µL dos padrões multielementares. A estante foi colocada em um dessecador por 24 h para secagem dos papéis. Após esse tempo os papéis foram preparados para leitura em copos de análise com abertura de 27 mm e presos por 2 *inserts* plásticos para maior segurança das amostras e do equipamento. As amostras foram analisadas por um WDXFR da Panalytical modelo Axios Max, equipado com anodo de ródio operado em potência de 3,6 kW. Os demais parâmetros de análise são exibidos na Tabela 1. Após a análise das curvas de calibração, os *outliers* foram removidos e a nova faixa de cada curva é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Condições analíticas para cada elemento usadas na calibração.

Elemento	Linha	Cristal	Colimador (µm)	Detector	Voltagem (kV)	Corrente (mA)	Filtro	Tempo (s)	Concentração (ppm)
Al	KA	PE 002-C	300	Fluxo	25	144	Sem filtro	20	10 - 500
Cr	KA	LiF 200	300	Fluxo	50	72	Sem filtro	40	2,5 - 250
Mg	KA	PX1	700	Fluxo	25	144	Sem filtro	50	2,5 - 250
Ni	KA	LiF 200	300	Fluxo	60	60	Sem filtro	20	10 - 500
Si	KA	InSb 111-C	700	Fluxo	25	144	Sem filtro	30	75 - 500

Em seguida, as 6 amostras já analisadas por FAAS, denominadas de S1, S2, S3, P1, P2 e P3, foram analisadas por FRX para comparação dos resultados, sendo as amostras S em ácido sulfúrico e as amostras P em ácido fosfórico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as curvas de calibração de cada elemento com seus respectivos coeficientes de determinação. Os resultados evidenciaram que foram obtidas boas correlações lineares ($R^2 > 0,995$) para os cinco analitos estudados.

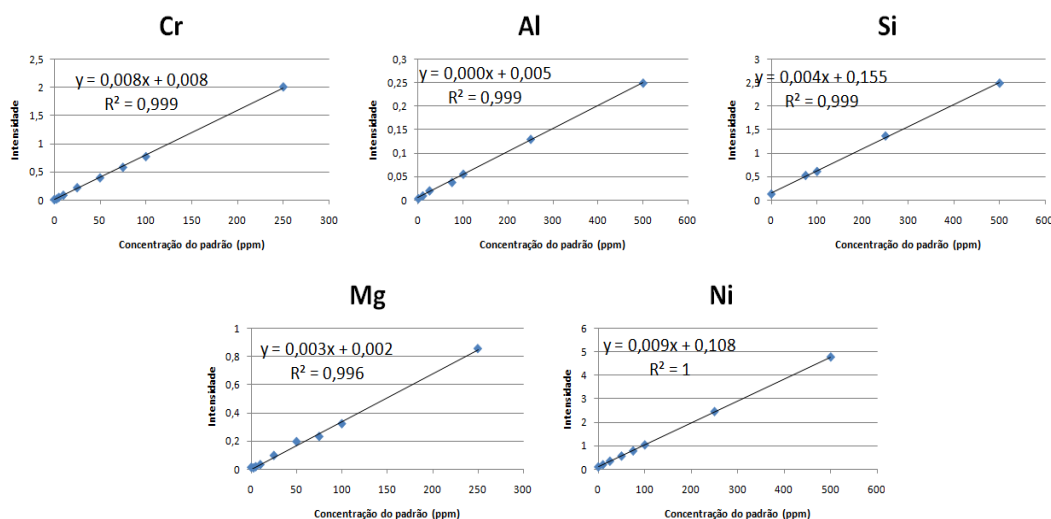


Figura 1: Curvas de calibração obtidas para Cr, Al, Si, Mg e Ni

Os resultados de comparação de ambas as técnicas são exibidos na Tabela 2. Os elementos Al, Cr e Ni, apresentaram diferença menor que 30% entre o valor medido por FAAS e o valor medido por FRX, o que equivale a 56,6% dos resultados totais. As maiores diferenças ocorreram para o Si e o Mg, no qual o silício é o elemento com altas concentrações e o magnésio está presente em baixa concentração e possui menor número atômico dentre os elementos estudados. É sabido que elementos com baixo número atômico são difíceis de determinar por FRX, o que pode justificar os resultados obtidos para magnésio. Outra justificativa para as grandes diferenças encontradas entre as técnicas é o efeito matriz, ocasionado pela diferença entre os padrões de calibração preparados em ácido nítrico 3% v/v e as amostras presentes em ácido fosfórico e sulfúrico 1 mol L⁻¹. Essa diferença de matriz provavelmente resultou em atenuação ou intensificação dos raios-X característicos emitidos pelos analitos. Uma alternativa para contornar este problema é o estudo de calibrações utilizando o canal de ródio como padrão interno, por meio da calibração usando a estratégia de canal razão. Esta metodologia será estudada na continuação desse trabalho.

Tabela2: Resultado da análise das amostras S1, S2, S3, P1, P2 e P3 e comparação com o resultado da FAAS.

Elementos	P1			P2			P3		
	FAAS	FRX	Diferença (%)	FAAS	FRX	Diferença (%)	FAAS	FRX	Diferença (%)
Al	166	199,89	20,42	203	229,03	12,82	112	255,31	127,96
Cr	55,9	60,625	8,45	50,6	58,161	14,94	48,7	57,067	17,18
Mg	32,3	16,989	47,40	27,5	12,426	-54,81	24,4	11,449	-53,08
Ni	125	104,04	-16,77	110	95,4	-13,27	93,7	86,173	-8,03
Si	201	426,49	112,18	198	416,63	110,42	185	385,52	108,39
Elementos	S1			S2			S3		
	FAAS	FRX	Diferença (%)	FAAS	FRX	Diferença (%)	FAAS	FRX	Diferença (%)
Al	208	213,75	2,76	244	200,3	-17,91	243	216,8	-10,78
Cr	46,2	54,817	18,65	52,9	72,705	37,44	51,8	63,29	22,18
Mg	21,2	17,285	-18,47	26,7	17,969	-32,70	27,5	22,576	-17,91
Ni	139	131,18	-5,63	171	156,33	-8,58	171	155,08	-9,31
Si	128	218,03	70,34	146	256,63	75,77	147	266,76	81,47

5. CONCLUSÕES

Os resultados preliminares indicaram que boas correlações lineares ($R^2 > 0,995$) foram obtidas para os cinco analitos estudados. Apesar das grandes variações observadas principalmente para magnésio e silício, a técnica de FRX demonstrou ser promissora para análise de amostras líquidas provenientes dos estudos metalúrgicos do CETEM após futuras otimizações.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura, ao CNPq pelo apoio financeiro e aos integrantes da COAMI, em especial ao Técnico Rodrigo Queiroz, Larissa Alexandre e aos orientadores, pela parceria neste estudo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

JEONG, S.; KIM, Y.-T.; YOON, H.-O. Droplet method for the determination of sodium and potassium concentrations in highly saline water samples using X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 153, p. 28-33, 2019. DOI: 10.1016/j.sab.2019.01.007.

MARGUÍ, E. et al. Analytical possibilities of different X-ray fluorescence systems for determination of trace elements in aqueous samples pre-concentrated with carbon nanotubes. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, [S.l.], v. 88, p. 192-197, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.07.004>.

UEMURA, S.; MORIYAMA, T. Water analysis by X-ray fluorescence spectrometry using UltraCarry. *Rigaku Journal*, v. 36, n. 2, p. 25-30, 2020. [Rigaku-Journal-36-2_25-30.pdf](#)

PANALYTICAL. XRF in the lab: Theory and practical aspects of X-ray fluorescence spectrometry. [S.l.]: PANalytical B.V., 2010.