

# Otimização no preparo de amostras para análise em espectrofotômetro de fluorescência de raios X

Daisiana Frozi Brisola  
Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

Thaís de Lima Alves Pinheiro Fernandes  
Orientadora, Engenheira Química, D. Sc.

## Resumo

Esse trabalho tem por objetivo a otimização do preparo de amostras que serão caracterizadas, quimicamente, por espectroscopia de fluorescência de raios X. O preparo das amostras está diretamente ligado a qualidade dos resultados obtidos. Fatores como representatividade do material amostrado e características granulométricas das amostras influenciam diretamente nos resultados. Como serão utilizadas diferentes técnicas instrumentais, a etapa inicial teve como objetivo a revisão bibliográfica dos conceitos básicos de cada técnica e o treinamento para utilização destas.

## 1. Introdução

A análise por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra (Nascimento, 1999).

Neste tipo de análise, o tamanho de partícula é extremamente importante, pois a incidência do raios X deve compreender a maior área dentro da qual todas as partículas que compõem a amostra devem estar disponíveis, para que a leitura seja: clara, objetiva e compreenda todos os elementos químicos presentes na amostra em questão. Para obtenção de um bom resultado a homogeneização e cominuição são indispensáveis. Por ser uma análise comparativa, a exatidão das análises depende da qualidade dos padrões, da qualidade da calibração, qualidade da preparação de amostras e reprodutividade do ensaio.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1 Preparação de amostras:

Na preparação das amostras devemos levar em consideração uma série de fatores que influenciam a fidelidade dos resultados obtidos. A princípio as amostras podem ser sólidas ou líquidas, no equipamento disponível existem acessórios que possibilitam a leitura em amostras sólidas.

A representatividade da amostra é um dos parâmetros a ser controlado, ou seja, a amostra que será utilizada para a análise deverá conter todos os elementos presentes na amostra principal. Para isso, há a necessidade de uma boa homogeneização, cuidados na etapa de amostragem e cominuição eficiente. Para nos certificarmos da qualidade dos resultados devemos, sempre que possível, fazer duplicata.

Para materiais minerais, em função da alta quantidade de elementos que geralmente estão presentes, há certa dificuldade de amostragem, mas cuidados com quarteamento e boa homogeneização são, geralmente, suficientes para minimizar tal problema.

### 2.1.1 Quarteamento

Quarteamento é o processo de redução da amostra a pequenas porções representativas da amostra inicial. Esta operação pode ser manual ou mecânica (Figura 1).

Uma das formas de se proceder o quarteamento manual é:

- colocar a amostra em cima de um papel perfeitamente limpo, de modo que as partículas se disponham sob a forma de um cone;
- com a ajuda de uma espátula e fazendo pressão no vértice do cone, para tentar obter um cone truncado;
- dividir o cone truncado em partes iguais (geralmente 4, 8 ou outro número par);
- retirar metade das partes obtidas (uma sim, uma não), misturando-as e recomeçar o processo até se reduzir a amostra ao peso desejado.

É importante que antes de se proceder ao quarteamento as amostras devem ser convenientemente homogeneizadas (Neves, 2008).

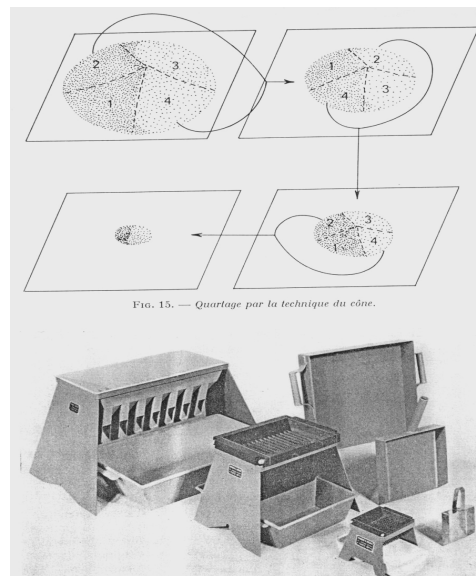


FIG. 15. — Quarteage par la technique du cône.

Figura 1. Exemplo de quarteamento e quarteadores (Retirado de Neves, 2008).

### 2.1.2 Moagem

O objetivo principal da moagem é a homogeneização e a diminuição dos tamanhos dos grãos. Existem vários tipos de moinhos, os vibratórios, de facas, de bolas, de martelos, de discos etc. Os fatores importantes que devem ser levados em conta na escolha do tipo de moinho a ser utilizado são:

- dureza do material (se o material a ser moído for muito duro precisa-se de um elemento de moagem resistente aos atritos com a amostra),

- possibilidade de contaminação (todo o processo deve ser feito com limpeza dos elementos de moagem e dos utensílios para evitar a contaminação de outras partículas que influenciem a análise)
- tempo de moagem (o tempo de moagem influencia a distribuição do tamanho de partícula, de modo geral quanto maior o tempo de moagem, menor o tamanho das partículas).

### 2.1.3 Moinho Mc Crone

O moinho utilizado neste trabalho foi um Mc Crone. Trata-se de um moinho vibratório que utiliza tarugos de ágata, WC, ZrO<sub>2</sub> ou aço inoxidável como elementos de moagem. A amostra pode ser moída a seco ou úmida. A amostra úmida é mais facilmente moída porque o uso de um líquido facilita a homogeneização e auxilia na dispersão do calor gerado no decorrer do processo.

Além do tipo de elemento de moagem utilizado é possível variar o tempo e intensidade de vibração. De modo geral, quanto maior o tempo menor deverá ser o tamanho.

### 2.1.4 Preparação de pastilhas prensadas

Uma das formas de preparo de amostra para a análise em fluorescência de raios X é a prensagem do material, Para isso podem-se utilizar prensas manuais ou hidráulicas que possibilitem a formação de uma pastilha compacta e homogênea.

Quanto menor o tamanho de partícula mais eficiente é o processo de prensagem e melhor a distribuição dos constituintes da amostra ao longo da seção da pastilha que será analisada.

Quando o material, mesmo estando na granulometria ideal, apresenta dificuldade em se manter prensado é possível utilizar auxiliares como ácido bórico, parafinas, Wax, cera entre outros que, de modo geral, diluem a amostra e por esse motivo diminuem a contagens.

### 2.1.5 Preparação de amostras fundidas

Outra forma viável de preparação de amostras para o FRX é a fusão. Nesse processo são utilizados auxiliares de fusão que não interferem nos resultados como tetraborato de lítio, metaborato de lítio ou a mistura desses boratos em diferentes proporções.

A fusão do material possibilita a eliminação de um sério problema nas análises de FRX: o efeito matriz. É importante considerar que nem todos os materiais podem ser submetidos a esse tratamento térmico sem que haja degradação, e, portanto perda das características originais de concentração do material.

## 2.2 Avaliação da distribuição do tamanho de partícula

Em função da necessidade de se controlar a distribuição do tamanho de partículas das amostras a serem analisadas, nesse trabalho será utilizada a técnica de difração LASER para realizar tal caracterização. O equipamento disponível é o Mastersizer 2000 da Malvern Instruments.

O Mastersizer 2000 é um equipamento utilizado para medir a faixa granulométrica das partículas de uma amostra através da difração de raio LASER. A medida leva em consideração o tipo de dispersante utilizado,

índice de refração do material e esfericidade das partículas. Os resultados obtidos são tratados matematicamente pelo software do equipamento com base em modelos que consideram os fatores citados para realização do cálculo. (Wagner, 2007).

### 2.3 Fluorescência de raios-X

A análise multielementar instrumental por FRX se baseia na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada.

Os raios X emitidos por tubos de raios X, excitam os elementos da amostra, que por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Quando um elemento de uma amostra é excitado, ele tende a ejetar elétrons dos níveis mais internos do átomo, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios X, com energia característica e bem definida para cada elemento. De modo resumido, a análise por FRX consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X (Nascimento, 1999).

#### 2.3.1 Cuidados na preparação das amostras para análise em espectrômetro de FRX

Na preparação das amostras para a análise de FRX deve-se levar em consideração além de todo o cuidado com a contaminação da amostra, a faixa granulométrica das partículas presentes, pois como foi explicado no item anterior a energia incide nas partículas superficialmente e por isso há a necessidade de diminuirmos o tamanho das partículas para que ao incidir o raio X, todos os elementos presentes sejam caracterizados. Se as partículas forem grandes podem existir elementos que, presente em menor quantidade, não sejam analisados.

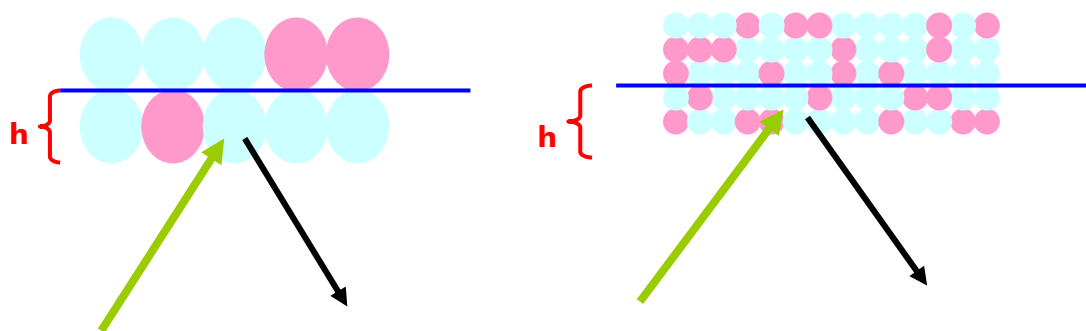


Figura 2. diferença do tamanho de partícula na preparação das pastilhas prensadas.

### 3. Resultados e Discussão

A etapa inicial da parte experimental do trabalho consiste na familiarização e aprendizado, das técnicas de preparação de amostras e caracterização que serão utilizadas no desenvolvimento do trabalho. Além de diferentes moedores, foram usadas: prensa manual, mufla, Malvern Mastersizer e o espectrômetro de FRX.

As amostras foram submetidas inicialmente ao quarteamento e subsequente moagem, com água destilada, em moinho Mc Crone.

Na moagem o objetivo foi observar a influencia do tempo na distribuição de tamanho de partícula, por isso o material foi moído por 10 e 20 minutos, todos os demais parâmetros de moagem foram mantidos constantes. Após a moagem as amostras foram secas em estufa a vácuo a 100 ° C para a evaporação da água e posterior caracterização do material.

As curvas de distribuição de tamanho de partícula, levantadas em equipamento Malvern Mastersizer foram feitas obedecendo a um protocolo que será utilizado durante todo o trabalho. O material foi disperso em água destilada por 30 minutos na própria célula do equipamento e sob rotação de 1600 rpm. Foram utilizados parâmetros de partícula esférica e índice de refração baseado em dados da literatura.

A Figura 3 mostra uma comparação dos resultados obtidos para as amostras de minério de ferro antes da moagem, moídas durante 10 e 20 minutos.

Observa-se que, como esperado, com o aumento no tempo de moagem há uma considerável diminuição do tamanho de partícula. Na Tabela 1 estão listadas as faixas de distribuição granulométrica obtidas

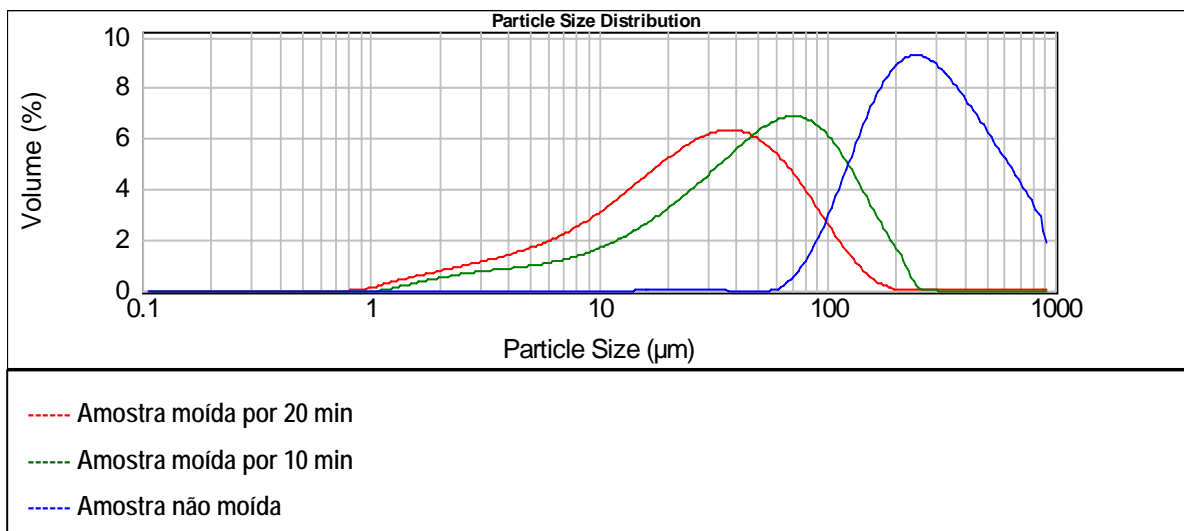


Figura 3. Gráfico de freqüência da distribuição de tamanho de partícula obtido em equipamento Malvern Mastersizer.

Tabela 1. Distribuição granulométrica obtida em equipamento de difração LASER.

Amostra	Faixa Granulométrica
Não moída	60 a 1000 µm
Moída por 10 minutos	1 a 115 µm
Moída por 20 minutos	0.8 a 110 µm

### 3.1 Resultados da espectroscopia de fluorescência

Para a análise das amostras em equipamento de FRX, 8 gramas do material foram prensados por 3 minutos a 20 toneladas, em prensa manual modelo PCA40M/20ton da Teclago, sem utilização de auxiliar de prensagem. Após a confecção da pastilha a amostra foi lida no espectrômetro de fluorescência de raios X no modo standardless, ou seja, sem curva de caracterização específica, modo este que utiliza o banco de dados do equipamento como referência.

Como se pode observar nos resultados obtidos que estão listados na Tabela 2 o aumento no tempo de moagem não influenciou de forma significativa nos resultados encontrados, para o material analisado (minério de cobre).

Tabela 2. Resultados expressos em óxidos na análise química semiquantitativa realizada em equipamento de fluorescência de raios X das amostras de minério de cobre moídas a 10 e 20 minutos em moinho Mc Crone

Amostra moída por 10 minutos			Amostra moída por 20 minutos		
Componente	Concentração		Componente	Concentração	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,23	16,43	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,63	16,432
BaO	0,1	0,11	BaO	0,086	0,090
CaO	3,957	4,27	CaO	4,19	4,405
Cl	0,032	0,03	Cl	0,032	0,034
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	0,11	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,102	0,107
CuO	0,531	0,57	CuO	0,561	0,590
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,66	14,73	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,76	14,466
K <sub>2</sub> O	3,441	3,71	K <sub>2</sub> O	3,279	3,447
MgO	8,45	9,11	MgO	8,309	8,735
MnO	0,106	0,11	MnO	0,115	0,121
Na <sub>2</sub> O	1,84	1,98	Na <sub>2</sub> O	1,99	2,092
NiO	0,059	0,06	NiO	0,0596	0,063
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,209	0,23	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,205	0,216
Rb <sub>2</sub> O	0,016	0,02	Rb <sub>2</sub> O	0,015	0,016
SiO <sub>2</sub>	43,05	46,43	SiO <sub>2</sub>	44,86	47,161
SO <sub>3</sub>	0,452	0,49	SO <sub>3</sub>	0,48	0,505
SrO	0,031	0,03	SrO	0,0316	0,033
TiO <sub>2</sub>	1,37	1,48	TiO <sub>2</sub>	1,38	1,451
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,058	0,06	ZnO	0,0108	0,011
ZnO	0,011	0,01	ZrO <sub>2</sub>	0,0105	0,011
ZrO <sub>2</sub>	0,011	0,01			
	92,72	100		95,12	100

Embora seja cedo para concluir algo sobre o efeito da preparação das amostras nos resultados de caracterização por FRX, o objetivo da etapa inicial foi alcançado, pois todos os equipamentos necessários para o desenvolvimento do trabalho foram utilizados e seus princípios estudados em revisão bibliográfica que antecedeu a parte experimental.

### 4. Agradecimentos

Ao CNPq, aos meus pais, irmã, a Thaís e aos colegas do SCT.

## 5. Referências Bibliográficas

BRANDÃO, B. B., Distribuição de tamanho de peneira para quartzo a partir de difratometria a laser, sedimentação gravitacional com absorção de raios-X, e por elutriação centrífuga. . In XIV Jornada de Iniciação Científica. Cetem. 2006.

FRIEL, J.J., X-ray and Image Analysis in Electron Microscopy. Second Edition, Princeton Gamma-Tech. 2003

NASCIMENTO FILHO, V. F., Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF). Departamento de Ciências Exatas/ESALQ, USP, SP. Julho, 1999. Disponível em < [web.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/cen-5723/EDXRF\\_TXRF.doc](http://web.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/cen-5723/EDXRF_TXRF.doc) > Acesso em 16 maio 2008 e 19 maio 2008.

NEVES, O., Pedologia e Geoquímica, Centro de Petrologia e Geoquímica (CEPGIST). Departamento de Engenharia de Minas e Georrecursos, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa. Disponível em <<https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/53832/1/P1.doc>> Acesso em 12 maio 2008 e 14 maio 2008.

SANTOS, S. P., Análise de materiais em suspensão de águas por espectrometria de fluorescência de raios X: Avaliação de método, 2003. 53 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, UNICAMP, Campinas, São Paulo (Brasil).

WAGNER, D. T., Método para análise de tamanho de partícula por espalhamento de luz para Bentonita Chocolate. In XV Jornada de Iniciação Científica. Cetem. Julho 2007.

ZAMBELLO, F. R., Análise multielementar quantitativa de solos e sedimentos por espectrometria de fluorescência de raios X, 2001. 53 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, UNICAMP, Campinas, São Paulo (Brasil).