

# INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS NA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE CALCÁRIOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.

**LUIZ GILBERTO DE LUCAS TOZZI**

Aluno de Graduação da Instituição Federal de Educação,  
Ciência e Tecnologia. 4º período, IFRJ  
Período PIBIC/CETEM: julho de 2012 a julho de 2013,  
[luizgtozzi@gmail.com](mailto:luizgtozzi@gmail.com)

**THAIS DE LIMA ALVES PINHEIRO FERNANDES**

Orientadora, Eng. Química, D.Sc.  
[tfernandes@cetem.gov.br](mailto:tfernandes@cetem.gov.br)

## 1. INTRODUÇÃO

Com a crescente busca por técnicas analíticas eficazes, a fluorescência de raios X se mostra uma ótima escolha na caracterização química de diferentes materiais em função de sua relativa rapidez e flexibilidade. A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) utiliza um feixe de raios X para excitar a amostra em análise e a energia emitida a partir da excitação é qualificada e quantificada (SKOOG *et al* 2000). De modo geral, a etapa de preparação de amostra é uma importante fonte de erros analíticos, justificando assim a busca por aperfeiçoamento dos métodos tradicionalmente utilizados (RATTI, 2006).

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da preparação de amostras de calcário nos resultados analíticos obtidos por FRX.

## 3. METODOLOGIA

A amostra utilizada no trabalho foi um calcário, proveniente da Bahia, com aproximadamente 3 Kg. Por se tratar de uma amostra bruta, foi necessário submeter o material às etapas tradicionais de preparação, que de acordo com a literatura (NEUMANN *et al* 2000) são: britagem, moagem (em duas etapas), homogeneização e quarteamento. Dentre as etapas de preparação a moagem secundária foi escolhida como o foco deste trabalho, com o objetivo de verificar o efeito do tempo de moagem no tamanho das partículas de calcário e posteriormente a influência dessa granulometria na análise química do material por FRX. Outras etapas também avaliadas dizem respeito à prensagem e fusão do material, foram avaliados dois diferentes aglomerantes (WAX e ácido bórico) e um auxiliar de fusão (tetraborato de lítio) em três diferentes diluições.

A moagem secundária do calcário foi conduzida em moinho Pulverisette 6 com panela de carbetto de tungstênio e quantidade constante de 20 esferas de 10 mm. Os tempos testados variaram entre 1 e 10 minutos. A eficiência do processo foi acompanhada através das curvas de distribuição granulométrica obtidas em equipamento Mastersizer 2000 da Malvern Instruments. As amostras foram dispersas em uma mistura de água e dispersante (Hexametáfosfato de Sódio), agitadas a 1600 rpm e submetidas a ultrassom, já que testes preliminares mostraram uma alta tendência a aglomeração das partículas.

A prensagem é uma forma de preparação de amostras bastante utilizada por sua rapidez e baixo custo. Nessa preparação o tamanho das partículas influencia a análise por FRX de forma significativa (CRISS,1976). A compactação do material pode ser feita com ou sem auxílio de aglomerantes, dependendo de suas características de agregabilidade. O calcário não possui boas características de compactação e por isso a preparação do material foi feita utilizando dois diferentes aglomerantes, WAX (cera pura e micropulverizada) e ácido bórico PA na proporção de 0,5:2 (g de aglomerante: g de calcário). No trabalho foi utilizada prensa hidráulica automática modelo Vaneox da Fluxana e as condições utilizadas foram: 25 toneladas de pressão e 30 s.

A fusão é um método de preparação muito difundido que utiliza auxiliares de fusão (boratos de lítio ou sódio na maioria das vezes) para confecção de pérolas homogêneas contendo o material que será analisado (WILLIS, 2010). As amostras de calcário foram preparadas utilizando tetraborato de lítio, nas diluições 1:4, 1:6 e 1:8 (g de amostra: g de fundente). Para realização do processo foi utilizada máquina de fusão automática modelo Eagon 2 da Panalytical em temperatura de trabalho de 1050 °C .

Tanto as amostras fundidas quanto as prensadas foram analisadas em espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, com tubo de Rh, modelo Axios<sup>max</sup> da Panalytical A análise por FRX foi feita utilizando o programa semiquantitativo Omnian.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra de calcário utilizada foi caracterizada por FRX. Os resultados médios encontrados para os principais elementos químicos estão relacionados na Tabela 1. Em função da grande variação de composição de materiais genericamente classificados como calcários os resultados encontrados e discutidos neste trabalho não podem ser indiscriminadamente generalizados.

Como o objetivo principal foi observar a influência da preparação da amostra na resposta do equipamento, os gráficos e tabelas apresentados expõem valores de contagem (KCps) e não concentração (exceto a Tabela 1) e as discussões serão baseadas, principalmente, nos elementos Ca e Mg.

Tabela 1. Concentração média dos principais elementos.

Concentração média dos principais elementos			
MgO	1,6 %	CaO	53,5 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04 %
SiO <sub>2</sub>	0,51 %	SrO	0,01 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02 %	PPC	44,2 %

Obs.: Médias calculadas a partir dos valores encontrados tanto em amostras prensadas quanto fundidas  
PPC = Perda por calcinação

##### 4.1. Avaliação da eficiência da moagem

Os gráficos de distribuição granulométrica obtidos mostram uma diminuição gradativa do tamanho das partículas à medida que o tempo de moagem foi aumentado. A amostra de partida possuía granulometria de aproximadamente 800 µm. Com 1 minuto de moagem o resultado mostra que 90% das partículas tem diâmetro médio inferior a 107 µm e com o aumento do tempo foi alcançado d(0,9) de 57 µm (6 minutos de moagem). A partir desse tempo houve uma maior dificuldade no processamento do

material em função da adesão dele nas paredes do recipiente e de sua alta agregabilidade.

O tempo de moagem mais eficiente foi 5 minutos, pois a granulometria obtida atende aos padrões internacionalmente praticados para preparação de amostras para análise em FRX, sem aumento na dificuldade de manipulação do material no moinho.

#### 4.2. Avaliação da influência da moagem na análise química por FRX

De modo geral a granulometria do material tem maior influência nos resultados de análise química por FRX quando as amostras são preparadas por prensagem. Os testes feitos envolvem tanto amostras fundidas quanto prensadas. Para amostras prensadas foi utilizado o WAX como aglomerante e para amostras fundidas o tetraborato de lítio na diluição de 1:6.

Não foram observadas variações significativas de contagem em função da granulometria do material, porém a intensidade de contagens das pastilhas prensadas foi maior que as amostras fundidas, resultado já esperado, visto que as amostras fundidas são comparativamente mais diluídas.

A Figura 1 mostra os resultados obtidos para dois elementos importantes em amostras de calcário: Ca e Mg.

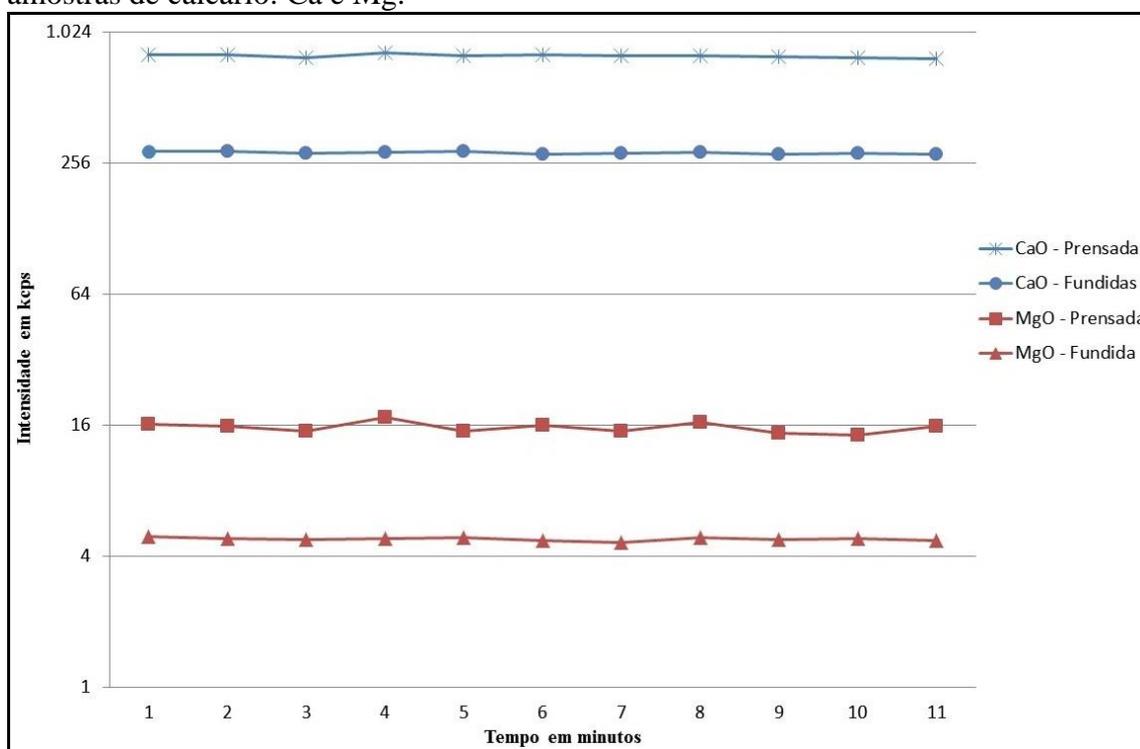


Figura 1. Comparação dos valores de intensidade (KCps) em FRX dos elementos Ca e Mg em amostras de calcário submetidas a diferentes tempos de moagem e preparação por prensagem e fusão

#### 4.3. Avaliação da influência de aglomerantes e fundentes na análise química por FRX

A partir dos resultados observados na avaliação da influência da moagem na análise química por FRX, foi definido um tempo de moagem padrão para a avaliação da influência dos aglomerantes e fundentes: 5 minutos.

##### 4.3.1. Avaliação da influência de aglomerantes na análise química por FRX.

A prensagem do calcário, após a adição de aglomerantes, se mostrou relativamente mais difícil, principalmente com o WAX, pois o material passou a apresentar maior aderência ao pistão e paredes da prensa. Tanto o WAX quanto o ácido bórico são

aglomerantes comuns na preparação de amostras para FRX porque não interferem na leitura dos elementos de interesse, a principal diferença física entre eles é a granulometria extremamente fina do WAX que facilita a homogeneização.

Foram feitas três pastilhas prensadas e cada uma delas analisada três vezes no espectrômetro de FRX. A influência dos aglomerantes foi avaliada a partir da análise das médias obtidas após a quantificação.

Não foram observadas variações de contagem significativas para o elemento Ca quando utilizados diferentes aglomerantes, no entanto para o Mg houve uma diminuição da contagem em amostras preparadas com WAX em relação ao ácido bórico.

Em função da maior estabilidade de resultados observada nas amostras preparadas utilizando-se ácido bórico, ele é o aglomerante indicado para preparação de calcários por prensagem.

#### **4.3.2. Avaliação da influência da diluição (fusão) na análise química por FRX.**

Durante a fusão das amostras as dificuldades encontradas aumentaram conforme a diluição diminuiu. Na diluição 1:4 (menor diluição utilizada) as amostras apresentaram rachaduras e bolhas e por essa razão foi necessário repetir o processo de fusão até a obtenção de uma pérola estável e homogênea.

As pérolas foram feitas em duplicata e posteriormente cada uma foi analisada três vezes em FRX. As observações foram baseadas nos valores médios dos resultados obtidos.

De forma genérica, a medida que a diluição aumentou as contagens diminuíram porém é importante frisar que essa diminuição foi mais intensa do 1:4 para 1:6, desse valor para o seguinte (1:8) a variação não foi tão significativa. Os valores de concentração obtidos nas três diluições apresentaram desvio calculado de 0,008 e em função das características de preparação e resultados obtidos a formulação mais indicada é diluição 1:6.

### **5. AGRADECIMENTOS**

Ao CNPq pela bolsa, ao Cetem, a minha irmã Marta e a minha orientadora Thais.

### **6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

CRISS, J.W. Particle Size and Composition Effects in X-ray Fluorescence Analysis of Pollution Samples **Analytical Chemistry**, vol. 48, n. 1, 1976

NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C.L.; ALCOVER-NETO, A. Caracterização Tecnológica de Minérios. In: LUZ, A.B. et al. (Eds). **Tratamento de Minérios**. p.53-109 3 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2002.

RATTI, G., Apostila LCT-USP, **Fluorescência de raios X**, 2006

SKOOG, D.A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, 836p

WILLIS, J.P., XRF **Sample preparation**: Glass beads by borate fusion 1 ed Almelo, Netherland, 2010, 59p