



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
FACULDADE DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**REBECA SOARES CASTANHO**

**QUALIDADE ANALÍTICA EDXRF E WDXRF PARA MATERIAIS  
ALUMINOSSILICATADOS SOB AVALIAÇÃO DA PREPARAÇÃO E  
MENOR QUANTIDADE DA AMOSTRA**

Belém  
2017

REBECA SOARES CASTANHO

**QUALIDADE ANALÍTICA EDXRF E WDXRF PARA MATERIAIS  
ALUMINOSSILICATADOS SOB AVALIAÇÃO DA PREPARAÇÃO E  
MENOR QUANTIDADE DA AMOSTRA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Federal do Pará como requisito parcial  
para a obtenção do título de bacharel em Química  
Industrial.

Orientadora: Profa. Dra. Simone Patrícia  
Aranha da Paz

Belém  
2017

REBECA SOARES CASTANHO

**QUALIDADE ANALÍTICA EDXRF E WDXRF PARA MATERIAIS  
ALUMINOSSILICATADOS SOB AVALIAÇÃO DA PREPARAÇÃO E  
MENOR QUANTIDADE DA AMOSTRA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Federal do Pará como requisito  
parcial para a obtenção do título de bacharel em  
Química Industrial.

Orientadora: Profa. Dra. Simone Patrícia Aranha  
da Paz

Data da apresentação: **27 de abril de 2017**

Conceito: \_\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA:**

---

**Profa. Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz**  
**Faculdade de Engenharia de Materiais/UFPA – Orientadora**

---

**Profa. Dra. Marta Helena Tavares Pinheiro**  
**Faculdade de Química/UFPA – Membro**

---

**Profa. Dra. Kellen Heloizy Garcia Freitas**  
**Faculdade de Engenharia de Materiais/UFPA – Membro**

Belém  
2017

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Paulo e Heliete, por sempre se esforçarem ao máximo para me fornecer condições de evoluir pessoal e intelectualmente, além de serem meus portos seguros fundamentais.

À Profa. Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz, orientadora deste estudo, por manter a paciência e a dedicação, que são verdadeiras inspirações, mesmo em momentos adversos.

Ao Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica por acatar meu pedido de orientação e me conduzir à Profa. Dra. Simone.

Aos colegas do Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) da UFPA, especialmente a Pedro Torres e a Marcos Eduardo Cordeiro pela imensa ajuda no desenvolvimento das atividades, e à Bruna Gomes pela obtenção dos dados no WDXRF.

Ao Dr. Joner Oliveira Alves, do Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Minerais, por aceitar a parceria com o LCM/UFPA para o desenvolvimento deste trabalho, criando um vínculo entre essa instituição e a universidade.

Ao Msc. Andre Luiz do Carmo, do Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Minerais, pela obtenção dos dados no EDXRF e por oferecer sempre disponibilidade.

Por fim, a todos os amigos que, internos ou externos à UFPA, morando perto ou longe sempre se dispuseram a me acolher da forma que pudessem a qualquer momento, tornando-se minha segunda família. Seria difícil nomear todos, portanto se contempla a quem assim já chamei.

## RESUMO

Métodos de preparação de amostras sistemáticos e otimizados garantem a qualidade analítica das medidas, assim como servem de parâmetro de comparação para os instrumentos empregados. Esse estudo de caso visou estabelecer a melhor condição de preparação e a menor quantidade de amostra em método de pó prensado para a técnica instrumental de espectrometria de fluorescência de raios X usando materiais aluminossilicatados de referência: dois caulins e um basalto. Para isso, buscou-se definir a melhor pressão durante a prensagem, a melhor proporção de aglomerante, testar desmoldantes líquido (óleo) e sólido (filme plástico) e verificar a vantagem de se confeccionar a pastilha sob vácuo. Também se confrontou o método de pó prensado com o de disco fundido e comparou-se os dois equipamentos de medição: os espectrômetros de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*, WDXRF) e por dispersão de energia (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*, EDXRF). A partir de um planejamento experimental fatorial  $3^3 \times 2 = 54$  ensaios, apenas 22 pastilhas de pó prensado de caulim estiveram aptas à análise, as quais apresentaram valores analíticos precisos para:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{TiO}_2$ , e também com base nas características físicas da amostra (firmeza e espessura) as melhores condições foram: 3 g de amostra, 30% de cera, 25 ton de pressão sob vácuo e uso de óleo como desmoldante. Essas condições foram satisfatoriamente reproduzidas em triplicatas para os caulins e basalto. Os resultados revelaram que a quantidade mínima de amostra para garantir qualidade analítica nesse estudo de caso foi de 0,5 g. Em relação a comparação de melhor modo da amostra, se disco fundido ou pó prensado, não houve diferenças significativas nos resultados, assim como, também não houve com relação a comparação realizada entre os resultados obtidos por equipamentos EDXRF e WDXRF. Com isso, pode-se dizer que condições analíticas mais econômicas tais como amostra na forma de pó prensado e espectrômetro de bancada EDXRF podem fornecer respostas químicas semiquantitativas de boa qualidade.

**PALAVRAS-CHAVE:** Análise química. Técnicas analíticas. Fluorescência de raios X. Métodos de preparação de amostra. Materiais aluminossilicatados.

## ABSTRACT

Systematic and optimized sample preparation methods guarantee the analytical quality of the measurements, as well as serve as a reference parameter for the instruments used. This case study aimed to establish the best preparation condition and the smallest amount of sample in pressed powder method for instrumental X-ray fluorescence spectrometry technique using reference aluminosilicate materials: two kaolins and one basalt. In order to do this, the aim was to define the best pressure during pressing, the best proportion of binder, to test liquid (oil) and solid (plastic film) release agents and to check the advantage of pressed powders under vacuum. The pressed powder method was also compared with the fused glass bead method, as well as the two following measurement equipments: Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence (WDXRF) and Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF). From the factorial experimental design  $3^3 \times 2 = 54$  trials, only 22 kaolin pressed powder pellets were equated for analysis, with fairly accurate values for:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{TiO}_2$  as well as based on physical characteristics of the sample (firmness and thickness) the best condition were: 3g of sample, 30% of wax, 25 ton of pressure under vacuum to use oil as a release agent. These conditions were satisfactorily reproduced in triplicates for the kaolins and the basalt. The results revealed that the smallest amount that guarantees an analytical quality in this case study was 0.5 g. With respect to the comparison about the best sample preparation method, if fused glass bead or pressed powder, there were no significant differences in the results as well as there were no significant differences between the results obtained by EDXRF and WDXRF equipments. Thus, it can be concluded that the more economical analytical conditions such as sample in the form of pressed powder and benchtop spectrometer EDXRF can provide good quality semiquantitative chemical responses.

**KEYWORDS:** Chemical analysis. Analytical techniques. X-ray fluorescence. Methods of sample preparation. Aluminum silicate materials.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rendimento de fluorescência de três camadas em função do número atômico.....	16
Figura 2 – Esquema de funcionamento da técnica WDXRF.....	17
Figura 3 – Espectrômetro Sequencial modelo Axios Minerals da PANalytical (LCM/IG/UFPA).....	19
Figura 4 – Espectrômetro Simultâneo modelo Axios FAST da PANalytical .....	20
Figura 5 – Esquema de funcionamento da técnica EDXRF .....	26
Figura 6 – Espectrômetro EDXRF modelo Epsilon 1 da PANalytical.....	27
Figura 7 – Equipamentos usados: (a) Prensa automática XPress 3635, (b) Máquina de fusão Vulcan 2MA - Cimrex VAA 4, (c) Espectrômetro WDXRF modelo Axios Minerals da PANalytical, (d) Espectrômetro EDXRF modelo Epsilon 3XLE da PANalytical.....	43
Figura 8 – Porta-amostra para preparação de pastilhas prensadas (LCM/IG/UFPA) .....	46
Figura 9 – Fluxograma com o resumo da sequência de execução do trabalho .....	47
Figura 10 – A amostra de melhor condição CB19: (a) Vista da superfície, (b) Vista da espessura.....	51
Figura 11 – Relação diferença (% m/m) x massa da amostra (g).....	54
Figura 12 – Amostra de 0,50 g de BRP-1: (a) Vista da superfície, (b) Vista da espessura.....	54
Figura 13 – Amostra de 1 g de BRP-1: (a) Vista da superfície, (b) Vista da espessura.....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Planejamento experimental.....	44
Tabela 2 – Composição química (% massa) da amostra CB no modo de pó prensado.....	48
Tabela 3 – Diferença entre os valores esperado e medido para os 22 ensaios realizados para a amostra CB .....	49
Tabela 4 – Reprodutibilidade das medidas de pó prensado em WDXRF e EDXRF .....	52
Tabela 5 – Diferença entre os valores de cada elemento para menor quantidade .....	53
Tabela 6 – Medidas de disco fundido em WDXRF e EDXRF.....	56

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	13
2.1 GERAL.....	13
2.2 ESPECÍFICOS .....	13
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	14
3.1 OS RAIOS X E O ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO .....	14
<b>3.1.1 Histórico</b> .....	14
<b>3.1.2 Fundamentos da Técnica de Fluorescência de Raios X</b> .....	15
3.2 OS ESPECTRÔMETROS DE RAIOS X.....	16
<b>3.2.1 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda</b> .....	17
3.2.1.1 Tipos de WDXRF.....	18
3.2.1.2 Componentes em um WDXRF.....	20
3.2.1.3 Vantagens e desvantagens do WDXRF.....	25
<b>3.2.2 Fluorescência de Raios X por Dispersão Energia</b> .....	25
3.2.2.1 Otimização do Espectro Incidente.....	27
3.2.2.2 Tubos para Sistemas EDXRF .....	29
3.2.2.3 Detectores Semicondutores .....	30
3.2.2.4 Vantagens e Desvantagens do EDXRF .....	31
3.3 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	31
<b>3.3.1 Pó Prensado</b> .....	32
<b>3.3.2 Disco Fundido</b> .....	33
<b>3.3.3 Outros Métodos</b> .....	35
3.4 ANÁLISES EM FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X .....	36
<b>3.4.1 Calibração</b> .....	37
<b>3.4.2 Precisão e Exatidão</b> .....	38
<b>3.4.3 Análises Qualitativa e Quantitativa</b> .....	38
3.4.3.1 Efeitos de Matriz .....	39
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	41
4.1 MATERIAIS .....	41
4.2 EQUIPAMENTOS .....	42
4.3 MÉTODOS.....	44
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	48

5.1 ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE PREPARO DO PÓ PRENSADO.....	48
5.2 TESTE DE REPRODUTIBILIDADE WDXRF <i>VERSUS</i> EDXRF.....	51
5.3 MENOR QUANTIDADE DE AMOSTRA .....	53
5.4 MODO DE PREPARAÇÃO: PÓ PRENSADO <i>VERSUS</i> DISCO FUNDIDO.....	55
5.5 DESEMPENHOS E CUSTO BENEFÍCIO DOS ESPECTRÔMETROS .....	57
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>59</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Técnicas instrumentais de análise química como a espectrometria de absorção atômica (*Atomic Absorption Spectroscopy*, AAS), a espectrometria de emissão óptica (*Optical Emission Spectroscopy*, OES) e a espectrometria de fluorescência de raios X (*X Ray Fluorescence Spectroscopy*, XRF) surgiram na década de 1950 e, nos anos 70, surgiu a espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*, ICP-AES). Desde então, essas técnicas passaram a competir fortemente com a clássica análise química via úmida e, inevitavelmente, o modo clássico de se fazer análise química foi sendo substituído pelo uso de máquinas.

Análises químicas via técnicas instrumentais têm sido amplamente utilizadas no controle de qualidade e de processos industriais graças a sua rapidez, grande número de inspeções e, a depender dos mecanismos que as compõem, todo o processo analítico pode ser feito de modo automatizado. Por conta da dinâmica exigida pelo mercado, é compreensível a preterição dos métodos clássicos, os quais requerem maiores quantidades de amostras, dispendem muito tempo e geralmente são bastante restritos (MENDHAM et al, 2011).

A XRF tem ganhado bastante atenção e preferência porque é a única, dentre aquelas técnicas listadas anteriormente, com exceção da OES, a permitir análise da amostra no estado sólido, dispensando assim a trabalhosa e insalubre abertura da amostra por dissolução ácida ou alcalina. Trata-se de uma técnica instrumental multielementar baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos componentes da amostra, quando esses são devidamente excitados por radiação  $\geq$  raios X advinda de um tubo catódico, uma fonte radioativa ou luz síncrotron.

O sistema de medida pode se dar de duas maneiras, de acordo com a configuração do equipamento: (1) espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*, WDXRF) e (2) espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*, EDXRF).

Essa espectroscopia apresenta significativas vantagens frente a outras técnicas analíticas porque torna possível, com uma preparação de amostra simples, rápida e não destrutível, determinações químicas acuradas e precisas. Por isso, a XRF vem se consolidando em várias áreas de aplicação, a saber na:

- Pesquisa geológica: classificação de rochas e prospecção de bens minerais;
- Mínero-metalurgia: frente de lavra, classificação do minério quanto ao seu teor (*grade*), *blends* de minérios, controle de qualidade dos produtos, dos rejeitos sólidos no beneficiamento do minério e durante a extração metalúrgica, assim como dos insumos nos processos desta extração vide calcário, coque e sucata;
- Cimenteiras: controle de qualidade do calcário, de aditivos, de farinhas, do clínquer, dos cimentos e dos rejeitos;
- Indústria Cerâmica: matérias primas e insumos, controle de qualidade dos produtos (refratários, abrasivos e isolantes) assim como dos rejeitos.

Na XRF, amostras tal qual grandes ou pequenas, pós impregnados em substratos ou prensados podem ser analisados igualmente. Existe ainda a possibilidade de seu emprego em condições extremas como a determinação da composição elementar de ligas durante o processo de fusão.

A maior dificuldade imposta pela XRF diz respeito aos “efeitos de matriz”, os quais podem prejudicar consideravelmente a análise quantitativa, caso não haja uma boa correção matemática (HIGSON, 2009; HOLLER, 2009). Por ser uma análise que considera o volume de espécime, existe naturalmente uma quantidade mínima para garantir a qualidade do resultado, o que também depende do tipo de matriz.

Nesse contexto, o presente trabalho objetivou avaliar o melhor modo de preparação de amostras de materiais aluminossilicatados (caulins e basalto) para análises em dois tipos de espectrômetros, WDXRF e EDXRF, a fim de minimizar possíveis erros sistemáticos e interferências, além de determinar qual a instrumentação mais vantajosa para esse estudo de caso.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Propor uma metodologia otimizada para a preparação de amostras de materiais aluminossilicatados (caulins e basalto) no modo de pó prensado para análise por fluorescência de raios X com definido limite mínimo de quantidade de amostra.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Determinar a melhor pressão exercida durante a prensagem;
- Verificar a melhor proporção de aglomerante;
- Testar desmoldantes líquido (óleo) e sólido (plástico);
- Verificar o benefício de realizar o processo de prensagem sob vácuo;
- Determinar os limites mínimo e máximo de quantidade de amostra usando dois materiais de referência certificados;
- Comparar a qualidade dos resultados obtidos pelo modo de preparo por pó prensado e disco fundido usando dois materiais de referência certificados;
- Comparar a qualidade dos resultados obtidos por WDXRF e EDXRF usando dois materiais de referência certificados.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este estudo se baseou principalmente em três livros-texto para o seu desenvolvimento (CIENFUEGOS, 2000; VAN GRIEKEN, 2002; WILLIS, 2011), que apresentam a técnica de modo consolidado.

#### 3.1 OS RAIOS X E O ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO

Denominam-se raios X as radiações eletromagnéticas invisíveis de comprimento de onda entre aproximadamente 0,005 e 10 nm que se propagam em linha reta à velocidade da luz ( $3 \times 10^8$  m/s). Além disso, podem ser absorvidos ou transmitidos conforme a composição, a densidade ou a espessura do meio em questão; apresentam comportamento ondulatório (refração, difração, reflexão e polarização); afetam propriedades elétricas de líquidos e sólidos; ionizam gases e provocam reações biológicas como mutações genéticas.

##### 3.1.1 Histórico

A radiação X foi descoberta por Wilhelm Conrad Röntgen em 1895, na Bavária. Röntgen, ao trabalhar com um tubo de Crookes envolto por um filme preto, observou alguns cristais de platinocianeto de bário a brilhar enquanto uma descarga elétrica passava pelo sistema. Ele verificou que o fenômeno não fora provocado pelos raios catódicos, seu objeto de estudo até então, mas por outro tipo de radiação, a qual nomeou de raio X, uma vez que “X” representa algo desconhecido em linguagem matemática. Por seus trabalhos com raios X, Wilhelm fora laureado com o Prêmio Nobel em física no ano de 1901.

Em 1911, C. G. Barkla comprovou que radiações características de um elemento, ou raios X secundários, são emitidas quando este é estimulado por radiação de maior energia que aquela que liga os elétrons nos átomos desse elemento. Dois anos depois, H. G. J. Moseley principiou ensaios envolvendo comprimento de onda e número atômico, em que notou uma relação inversamente proporcional entre essas grandezas, isto é, quanto maior o número atômico maior é a energia que liga o elétron à camada. A lei de Moseley, a qual estabelece uma relação entre a frequência das linhas características e o número atômico, deu início ao fundamento daquela que mais tarde viria a ser a técnica de espectrometria de raios X. Em 1929, Schreiber usou o termo fluorescência de raios X para o fenômeno físico e, junto com

Glocker, iniciou o emprego desta técnica em análises químicas. No entanto, somente na década de 40, o primeiro aparelho comercial tornou-se disponível e este foi derivado do goniômetro de um instrumento de difração (CIENFUEGOS, 2000; HOLLER, 2009).

### 3.1.2 Fundamentos da Técnica de Fluorescência de Raios X

As análises baseadas no fenômeno da fluorescência de raios X consistem na excitação e expulsão de elétrons dos átomos do material sob análise, devido à energia fornecida ser maior que a de ligação deles ao átomo, o que provoca uma vacância no mesmo. Esta espécie de "lacuna" no orbital caracteriza o estado do átomo como excitado e, quando este retorna ao seu estado fundamental, a mesma é preenchida por elétrons dos níveis mais externos, os quais possuem maior energia.

Como consequência da transição eletrônica, pode ocorrer a liberação de um fóton devido à diferença de energia entre as camadas externa e interna. Quando este fóton está na faixa de energia dos raios X, designa-se como raio X característico, pois ele se relaciona a cada elemento químico em função do seu número atômico.

Existem diferentes tipos de radiações características, dados a cada átomo e, por consequência, às diferentes transições eletrônicas entre as camadas K, L e M. Assim, quando um elétron da camada L preenche um orbital da camada K, há a formação de raios X característicos  $K_{\alpha}$ ; a partir da transição da camada M para K, formam-se linhas de emissão  $K_{\beta 1}$  e, das transições de M para N, podem se formar  $L_{\alpha}$  e  $L_{\beta}$ .

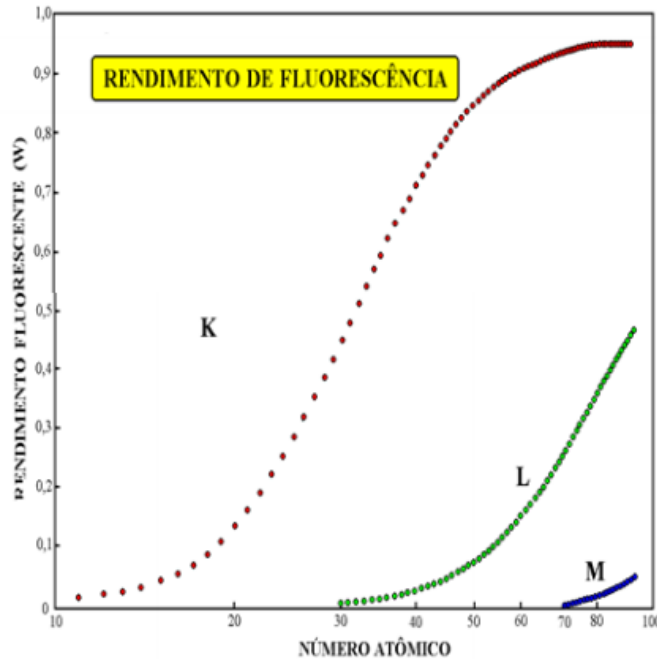
As letras do alfabeto grego  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  indicam a probabilidade de ocorrência e a energia de cada radiação oriunda de uma camada estimulada pelo feixe primário. Assim, raios  $\beta$  são menos prováveis de serem formados e mais energéticos que os raios  $\alpha$ ; por sua vez, ocorre o mesmo com as radiações  $\gamma$  em relação às  $\beta$ . Os números que seguem estes índices correspondem às transições entre as subcamadas.

Entende-se por rendimento da fluorescência a quantidade de fótons de energia na região dos raios X emitidos em relação ao número de vacâncias desenvolvidas durante o efeito fotoelétrico (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A figura 1 ilustra a relação entre o rendimento de fluorescência de três camadas – K, L e M – e o número atômico. Nota-se que a camada K apresenta uma gama maior de rendimento para elementos a partir do número atômico 20, abaixo disto os rendimentos são os menores. Para a camada L, este fator mostra-se notável somente para elementos de número

atômico maior que 60 e, para a camada M, há um baixo rendimento para boa parte dos elementos, como mostra sua pequena curva. Portanto, observa-se que este fator depende do número atômico do elemento e da transição avaliada.

Figura 1 – Rendimento de fluorescência de três camadas em função do número atômico



Fonte: NASCIMENTO FILHO, 1999

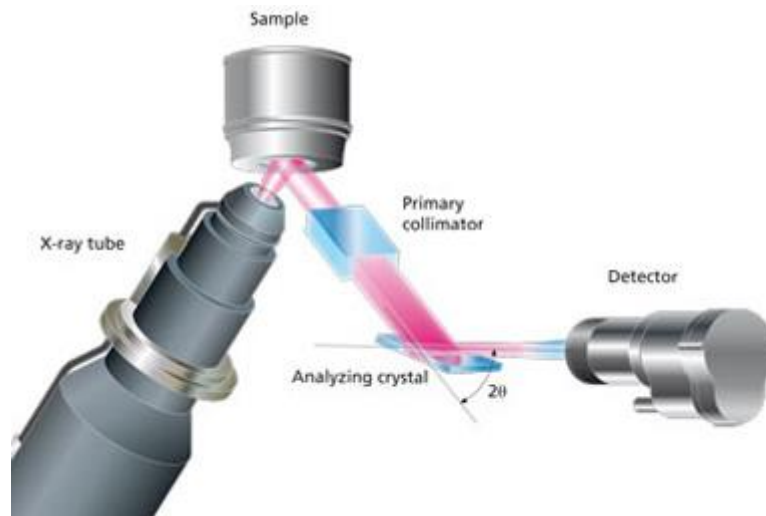
### 3.2 OS ESPECTRÔMETROS DE RAIOS X

Os espectrômetros de raios X têm por finalidade analisar as amostras através de um fenômeno físico, o qual é a fluorescência de seus componentes, através da detecção e posterior classificação desta energia resultante. Os pulsos gerados são então convertidos em um espectro, do qual podem ser retiradas informações importantes, tais quais: presença ou ausência de elementos, concentração de espécies químicas, análise localizada, entre outras. Este processo é a base de funcionamento dos espectrômetros, os quais podem ser de duas formas: fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*, WDXRF) ou por energia dispersiva (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*, EDXRF), cada modelo visando um fim, um aprimoramento de certos tipos de medidas e a redução de erros. Ambos os equipamentos foram objetos deste estudo.

### 3.2.1 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda

A técnica WDXRF foi a primeira a ser desenvolvida e amplamente utilizada. Esta se fundamenta na Lei de Bragg e descreve a dispersão dos raios X em uma rede cristalina, portanto, sua parte mais importante é o cristal monocromador. Um esquema da técnica é ilustrado a seguir pela Figura (2):

Figura 2 – Esquema de funcionamento da técnica WDXRF



Fonte: site da PANalytical

O cristal monocromador ou cristal analisador possui planos internos paralelos em relação a sua superfície e são separados entre si por uma dada distância  $d$ . Uma vez que o comprimento de onda da radiação X é pequeno, esta rede cristalina possui a escala adequada para efetuar a difração destas ondas.

Para que ocorra a difração da onda eletromagnética neste cristal, a Lei de Bragg deverá ser satisfeita. Este fenômeno pode ser descrito a seguir pela equação (1):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (1)$$

Em que  $n$  é um número inteiro chamado ordem de difração (1,2,3...);  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X difratados (nm);  $d$  é a distância entre os planos do cristal

(nm) e  $\theta$  é o ângulo de incidência, ou seja, o ângulo entre a direção do feixe incidente e o plano cristalino.

Assim, quando a radiação incide no cristal em um determinado ângulo  $\theta$ , a difração somente ocorrerá quando a distância descrita entre os planos cristalinos diferir por um número inteiro de comprimentos de onda  $n$ .

No equipamento, o cristal analisador é rotacionado em um ângulo  $\theta$  e o detector, situado no “braço” do goniômetro, gira em um ângulo de  $2\theta$  em relação à fonte fixa. Ao ocorrer o fenômeno, o detector reconhece o pico e o espectro característico se revela no microprocessador. Diferentes cristais e, por consequência, diferentes conjuntos de planos podem ser selecionados, de modo que a distância entre estes,  $d$ , é uma constante (CIENFUEGOS, 2000).

#### 3.2.1.1 Tipos de WDXRF

Os WDXRF podem ser de dois tipos: monocanal (ou sequencial) e multicanal (ou simultâneo). Ambos analisam materiais de diferentes formas como sólidos (pulverizados ou não), líquidos (puros ou soluções) e filmes. Em alguns casos utiliza-se uma célula com janela de Mylar ou de celofane (HOLLER, 2009).

- **Monocanais ou Sequenciais**

Os monocanais dispõem de duas fontes de raios X, cada uma com alvos diferentes, de acordo com os comprimentos de onda, que podem ser grandes (alvo de Cr) ou pequenos (alvo de W); para  $\lambda$  acima de  $2\text{Å}$ , faz-se um sistema de vácuo entre a fonte e o detector. Estes instrumentos podem ser manuais, eficientes para a determinação quantitativa de poucos elementos, ou automáticos, apropriados para a obtenção de espectros inteiros. A Figura 3 abaixo ilustra um modelo deste tipo de WDXRF disponível no Laboratório de Caracterização Mineral do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

Figura 3 – Espectrômetro Sequencial modelo Axios Minerals da PANalytical (LCM/IG/UFPA)



Fonte: da própria autora

- **Multicanais ou Simultâneos**

Por outro lado, os sistemas multicanais (Figura 4) contam com a fixação dos cristais analisadores para todos os canais, ou sua maioria, da melhor maneira possível de acordo com cada linha do analito em questão. Alguns permitem a movimentação de um ou mais cristais para a realização de uma varredura espectral. Isto faz com que estes detectem até 24 elementos ao mesmo tempo, o que lhe permite ser chamado de simultâneo e justifica sem amplo uso em indústrias como as de minério, cimento e derivados do petróleo.

Figura 4 – Espectrômetro Simultâneo modelo Axios FAST da PANalytical



Fonte: site da PANalytical

### 3.2.1.2 Componentes em um WDXRF

De forma geral, os principais componentes de um espectrômetro do tipo WDXRF são: filtros, tubo de raios X, detectores, cristais, goniômetro, colimadores e sistema de vácuo. Além desses, que serão melhor descritos a seguir, há também o regulador de temperatura e pressão, gerador de voltagem, eletrônica de medição e o controlador lógico (CIENFUEGOS, 2000).

- **Filtros**

Os filtros são dispositivos utilizados nos equipamentos WDXRF com base em uma propriedade da matéria capaz de mudar o espectro dos raios X: a atenuação, a qual pode ser por espalhamento e por absorção.

A atenuação por espalhamento consiste na captura dos fótons debandados em diferentes direções, o que envolve também aqueles que são retroespalhados. Por outro lado, a atenuação por absorção ocorre quando os fótons incidentes são capturados por átomos vizinhos dentro da amostra, o que provoca a remoção de elétrons de camadas mais internas na maioria das vezes e, assim que os elétrons de maior energia ocupam esta vacância, ocorre a fluorescência destes átomos adjacentes.

Esta propriedade depende da espessura e da densidade da matéria, assim como do comprimento de onda do feixe em questão. De posse destas informações, pode-se igualmente

selecionar um filtro segundo estas variáveis, a depender do objetivo da análise – seja ela a de aumentar ou diminuir a intensidade dos raios X incidentes. A não-linearidade dos materiais também permite que comprimentos de onda sejam filtrados por suas frequências, o que corresponde à separação de ondas de diferentes elementos químicos.

Os filtros podem ser simples ou balanceados. Os filtros simples suavizam as linhas da matriz, isto é, são empregados quando a linha do elemento a ser distinguido possui energia menor que a do interferente. Os filtros balanceados são um conjunto de filtros primários (instalados entre o tubo e a amostra) e secundários (entre a amostra e o detector) que permitem a passagem de uma faixa de radiação. Suas espessuras são projetadas a fim de que suas absorções e transmissões sejam quase iguais nas laterais da banda passante.

A escolha do filtro considera principalmente o seu material, pois este deve possuir uma descontinuidade de absorção entre os picos  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  do anodo, uma vez que o espectro do tubo possui todos os comprimentos de onda e picos do elemento que forma este eletrodo.

- **Tubo**

Os tubos de raios X são a fonte desta radiação no instrumento dispersivo de comprimento de onda. Sua origem remonta ao tubo de catodo quente de Coolidge, apresentado em 1913. Este consistia em um tubo de vidro fechado, em cujo catodo se situava um filamento de tungstênio. Além disto, havia um anodo resfriado e uma janela de berílio.

No catodo deste dispositivo, há um filamento em que uma corrente atravessa e o faz produzir elétrons por emissão termoelétrica. Estes elétrons são acelerados em direção ao anodo, a partir da alta voltagem positiva entre os dois eletrodos, de modo que o encontro entre estas partículas e o anodo provoca a emissão dos raios X, que saem do sistema através de uma janela. Este feixe contém todos os comprimentos de onda e picos do elemento do anodo.

A partir do tubo de Coolidge, diversas adaptações foram feitas e atualmente há dois tipos mais adequados de tubos: os de janela frontal e os de janela lateral, sendo que o primeiro é o mais empregado (VAN GRIEKEN, 2002).

Os sistemas de janela frontal são caracterizados por possuírem um catodo circular e um circuito de arrefecimento no anodo, o qual se serve de água deionizada a fim de minimizar a condutividade e garantir a segurança durante sua operação. No entanto, uma fonte externa de resfriamento se faz necessária, pois a radiação oriunda do anodo aquece a janela do tubo. Como não há um ponto de voltagem, neste caso a água não precisa ser previamente tratada.

A maior desvantagem dos tubos janela frontal consiste no desvio da geometria real em relação à formal, observado a partir da mudança da energia de dispersão de Compton. Isto implica em interferências na reprodutibilidade dos resultados de uma análise, porque pontos específicos da amostra podem receber o feixe incidente de diferentes maneiras.

Os tubos janela lateral apresentam um anodo ligado à terra e, por isso, necessitam de apenas um sistema de arrefecimento de água normal, além de seu arranjo possibilitar que o catodo tenha potenciais maiores que em relação ao outro eletrodo. Soma-se a isso o fato de o potencial do anodo destes tubos poder ser regulado, o que permite o uso de anodos duplos. Contudo, seu grande trunfo está no fato de que este sistema proporciona uma saída de fótons que podem facilmente se tornar uniformes.

- **Detectores**

São dispositivos capazes de transformar a energia dos fótons recebidos em pulsos elétricos contados em um período de tempo, o que indica a intensidade do feixe. A taxa de contagem de pulsos nos detectores é dada em contagens por segundo. Desse modo, os detectores lidam com a característica de partícula dos raios X.

A distribuição dos pulsos para cada canal ou elemento é mostrada pelo computador do equipamento. Quando os raios X incidem no detector com grande intensidade, os pulsos têm suas amplitudes reduzidas, uma vez que há acumulação de íons positivos em torno do anodo. Para contornar esta situação, pode-se mudar a alta tensão do detector ou o ganho do amplificador.

Há três tipos principais de detectores disponíveis: de gás, cintilação e de sólidos semicondutores (CIENFUEGOS, 2000).

Nos detectores de gás, os fótons a serem reconhecidos entram pela janela do dispositivo, sendo acelerados em direção ao anodo, um fio central polarizado com alta tensão positiva, e se chocam com os átomos do gás presente no sistema, que pode ser Ne, Ar, Xe ou Kr. A colisão entre estes elétrons e as partículas do gás libera mais elétrons em um fenômeno chamado amplificação gasosa, que depende do campo eletrostático no detector e da densidade do gás. Mantendo-se constantes estas duas variáveis, a amplitude dos pulsos também permanecerá igual.

O número total de pares de íons primários produzidos quando um fóton de energia entra no detector é dado pela equação (2):

$$N = G \cdot n = G \cdot (E_x/e \cdot V_i) \quad (2)$$

Em que  $N$  é o número total de pares de íons primários;  $G$  é a amplificação gasosa;  $n$  é o número de íons primários;  $E_x$  é a energia do fóton incidente;  $e$  é a carga do elétron e  $V_i$  é o potencial efetivo de ionização.

Os detectores de cintilação são empregados para elementos pesados, os quais possuem radiação de alta energia. Os fótons geram emissão de luz quando se chocam ao cristal cintilador, estimulando o fototubo e os diversos elétrons liberados geram os pulsos a serem analisados.

Nos detectores sólidos de semicondutores há um cristal de Si ou Ge dopado por Li que transforma os fótons em carga elétrica. Isto acontece porque a dopagem permite a criação de uma carga elétrica livre no cristal, quando o elemento está no núcleo da estrutura deste.

A resolução dos detectores leva em conta que o feixe de raios X é um fenômeno estatístico, cuja distribuição se aproxima à curva de Gauss. Atualmente, estes cálculos de resolução são feitos pelo próprio processador.

- **Cristais**

O papel dos cristais analisadores consiste em separar, por comprimento de onda, o feixe fluorescente e assim fornecer meios para analisá-lo. Esta separação por comprimentos de onda é feita através do fenômeno da difração em um sistema cristalino descrita pela Lei de Bragg, anteriormente demonstrada pela equação (1).

Na fluorescência de raios X, o comprimento de onda  $\lambda$  da amostra é a variável desconhecida, enquanto o  $d$  – ou espaçamento interplanar do cristal – é previamente conhecida e escolhida, a depender do caso. Por exemplo, para um determinado  $\lambda$  mais baixo e para que o valor de  $2\theta$  seja maior que  $10^\circ$ , o  $d$  do cristal deve ser consideravelmente pequeno. Em compensação, para comprimentos mais altos, usam-se cristais com  $d$  maiores.

Há dois tipos de cristais, os planos e os côncavos, que focalizam a radiação no detector, mas ambos possuem a mesma finalidade. Eles são de alta pureza e os que o diferencia, em prática, são os modos com que são lapidados, pois isto pode ser feito em diversos planos de acordo com a orientação destes, identificada através dos índices de Miller. Um cristal muito empregado é o de LiF, que pode ser encontrado em duas versões, de diferentes tipos de lapidação: LiF200 e LiF220 (CIENFUEGOS, 2000).

Várias exigências são feitas para que um cristal seja usado neste tipo de análise, dentre elas: uma superfície refletora bem acabada; uma distância entre os planos da rede cristalina

coerente com a ordem de grandeza dos comprimentos de onda inspecionados e uma composição química que não permita a intervenção da fluorescência do próprio nas medidas, isto pode se dar por radiações K do elemento do cristal que sejam de baixa energia, assim as mesmas são absorvidas pelo ar antes de chegarem ao detector.

Os cristais mais aplicados na fluorescência de raios X são os de: fluoreto de lítio (LiF), tartarato de etilenodiamina, hidrogênio monofosfato de amônio, quartzo, topázio e outros como Ge (III) e Grafite (002).

- **Goniômetro**

O goniômetro atua como um conjunto de peças com alta precisão em aspectos importantes para a obtenção dos dados. Pode ser dividido em dois tipos de conjuntos: no primeiro há uma espécie de coroa que contém o cristal analisador no seu eixo, mantido em um apoio, e também, com o auxílio de um braço, o detector. Esta primeira engrenagem é responsável por girar o cristal, mantendo a relação  $\theta/2\theta$  para os raios incidentes e refletidos neste, e aplicar as velocidades de varredura, previamente fixas. A segunda parte encarrega-se de relacionar a posição angular do cristal com as radiações apanhadas pelo detector.

- **Colimadores**

São placas metálicas que objetivam direcionar, da melhor maneira possível, o feixe de raios X, de modo que estes estejam adequadamente paralelos ao chegarem ao cristal analisador ou ao detector. Geralmente há duas placas: o colimador-fonte, de posição fixa e situado entre a amostra e o cristal, e o colimador-detector, móvel e localizado entre o cristal e o detector.

A depender da finalidade dos mesmos, os colimadores variam com o estágio de paralelismo que se quer obter e isto depende tanto do comprimento das lâminas quanto da separação entre elas. Para colimações elevadas, usam-se lâminas com menor separação e/ou com comprimento maior, porém, enquanto a resolução melhora, a intensidade piora. Portanto, deve haver um contrabalanço entre estas propriedades. Outro aspecto relevante destas lâminas é a sua espessura, pois as finas são usadas para colimar radiações de elementos leves e as grossas para elementos pesados.

- **Sistema de Vácuo**

Os sistemas de vácuo dos espectrômetros são usados para evitar a influência do ar atmosférico, não apenas nas análises, mas também no próprio sistema, uma vez que este é composto por  $N_2$ ,  $O_2$ , umidade, micropartículas de pó, dentre outros possíveis elementos interferentes. Portanto, evitar vazamentos, quedas e erros de medidas é tão importante quanto os exames das amostras, pois isto conserva o dispositivo como um todo.

Duas classes de medidores de vácuo são encontradas e empregadas de acordo com as faixas de pressão trabalhadas: medidores absolutos e indiretos. A primeira classe corresponde aos de manômetros como os de mercúrio ou de outros líquidos, ou seja, fundamentados em parâmetros geométricos ou físicos. Enquanto isto, os manômetros indiretos são dependentes da pressão e mesuram alguma propriedade dos gases.

### 3.2.1.3 Vantagens e desvantagens do WDXRF

A principal vantagem associada aos espectrômetros dispersivos de onda está na sua alta resolução, o que significa poucas sobreposições espectrais e baixas intensidades de fundo. Ou seja, sua sensibilidade e seus limites de detecção são mais acurados, permitindo, assim, que amostras de grande complexidade possam ser caracterizadas com maior precisão. Portanto, correções para estas sobreposições são dispensáveis para a maioria das análises, pois as intensidades brutas para cada elemento são obtidas de uma só vez.

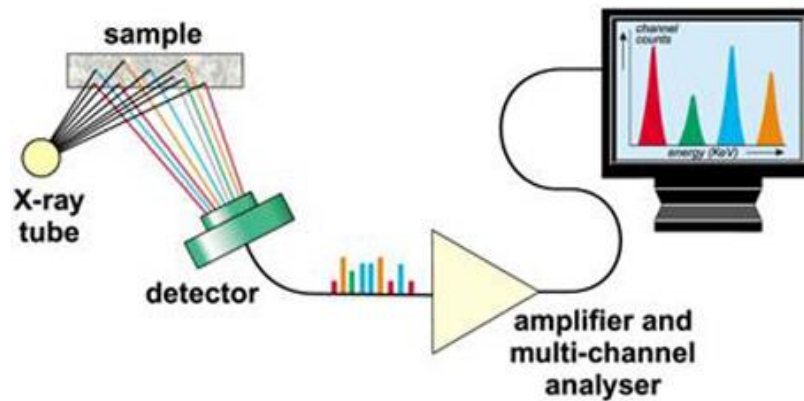
Por outro lado, a aquisição destes espectros pelo WDXRF é feita pela contagem de ponto por ponto, um método que consome bastante tempo. Além disto, o uso do cristal analisador apenas como superfície difratora implica em perdas na intensidade da radiação incidente, o que reduz a eficiência do equipamento como um todo. Esta deficiência pode ser contornada pela substituição por fontes de maior potência, como síncrotron, uma alternativa onerosa. De modo geral, os espectrômetros dispersivos de onda, por serem robustos, são equipamentos de alto valor comercial.

### 3.2.2 Fluorescência de Raios X por Dispersão Energia

A técnica de EDXRF capta diretamente as radiações características da amostra através de um detector semicondutor e as transforma em pulsos eletrônicos cujas amplitudes são

proporcionais às energias emitidas pelos átomos da mesma, como pode ser visto a seguir pela Figura 5.

Figura 5 – Esquema de funcionamento da técnica EDXRF



Fonte: site da PANalytical

Esse sistema teve uma enorme progressão no início dos anos 1970 por conta do desenvolvimento de detectores semicondutores de diodo em estado semissólido e seus circuitos de processamento de pulsos associados no final da década anterior. Além de melhorar a qualidade dos sistemas dispersivos de energia – os quais antes usavam contadores proporcionais de gás e detectores de cintilação como medidores – em várias aplicações, esta inovação flexibilizou a geometria do equipamento, algo pouco praticável com os sistemas WDXRF.

Equipamentos de bancada possuem um trocador de amostra com várias posições e um mecanismo associado que rotacional cada amostra durante a análise. Isto reduz os erros inerentes a sua heterogeneidade. Um modelo de equipamento EDXRF pode ser observado na Figura 6 a seguir.

Figura 6 – Espectrômetro EDXRF modelo Epsilon 1 da PANalytical



Fonte: site da PANalytical

No entanto, a principal característica negativa desta técnica consiste na sua limitada contagem total, que se deve ao fato de que o detector não separa os feixes secundários emitidos pela amostra. Assim, torna-se necessário otimizar o feixe incidente, o que pode ser feito através do estabelecimento de uma seletividade no sistema de excitação para melhorar a relação pico/fundo.

Esta otimização pode ser alcançada através de geometrias alternativas como o EDXRF com polarização e o uso da Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TRXRF, do inglês *Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy*) ou por meios simples e comuns como a seleção do material do anodo do tubo, variação da voltagem do mesmo, uso de filtros de feixes primários e alvos secundários (VAN GRIEKEN, 2002).

### 3.2.2.1 Otimização do Espectro Incidente

A seleção do material do anodo do tubo de raios X é uma resolução feita geralmente de modo único, uma vez que, durante a compra do equipamento, deve-se levar em conta a sua aplicação. O custo de um tubo sozinho é elevado, o que dificulta eventuais trocas, e outros tipos de tubos como os de anodo duplo ou múltiplo de baixa potência não são comercialmente disponíveis.

Uma voltagem adequada à aplicação significa implementar uma tensão excedente que garanta a excitação das linhas a serem analisadas. Portanto, a intensidade dos raios X deve ser

maior que a da borda de absorção de interesse, ou seja, a voltagem do tubo deve ser de 1,5 a 2 vezes maior. A voltagem imposta ao tubo regula a sensibilidade da detecção e quanto maior ela for, acompanhada do aumento do número de elementos, torna-se necessário o uso de um filtro de feixes primários que discrimine o espectro em regiões de energia.

Por sua vez, o filtro, situado entre o tubo de raios X e a amostra, reduz a estimulação dos picos de baixa intensidade e regula o fundo disperso na região de interesse. Estes efeitos são resultados a partir da atuação do filtro como um absorvedor da radiação que sai diretamente do tubo, retirando algumas linhas desnecessárias desse espectro primário que influenciam na reduzida contagem do equipamento. A escolha do filtro depende de seu material componente e de sua espessura, ambos associados à sua linha de absorção de raios X. Geralmente eles são folhas finas de metais puros cuja espessura varia entre 10 – 500  $\mu\text{m}$ .

A combinação entre o filtro e a voltagem garante uma região de energia em que a relação pico/fundo é considerada ótima: nas regiões de alta energia, o feixe excitado proveniente do tubo é ajustado para que sua intensidade seja integrada e maior que a das linhas de absorção dos elementos de interesse; enquanto isto, nas regiões de baixa energia, o espectro é contido, o que economiza a contagem e a reserva para a análise em si.

A emissão de radiações características do alvo e algumas outras de *bremsstrahlung* – feixe de fótons perdidos pelos elétrons – é proporcionada a partir a incidência do feixe primário sobre o mesmo. As radiações emitidas são pseudomonocromáticas e o grau de monocromaticidade é otimizado com a ajuda do filtro.

Um alto grau de monocromaticidade alcançado com este tipo de associação proporciona elevadas razões de pico/fundo para elementos com bandas de absorção imediatamente abaixo às das linhas características do alvo. Um conjunto de combinações de alvos secundários com filtros fornece bandas de excitação estreitas e discretas.

O uso de alvo secundário de excitação combinado com um filtro entre o mesmo e a amostra oferece uma grande vantagem em análises em que as linhas do alvo precisam estar imediatamente abaixo da borda de absorção de um elemento principal e acima das de elementos traços. No entanto, apesar da grande vantagem que oferece sob estas condições, os analistas preferem empregar o espectrômetro por dispersão de comprimento de onda para metais industriais (VAN GRIEKEN, 2002).

### 3.2.2.2 Tubos para Sistemas EDXRF

Por possuir um arranjo de dispositivos simples e não-móveis, os instrumentos de excitação e detecção dos espectrômetros dispersivos de energia, tubo de raios X e detectores semicondutores respectivamente, constituem as partes fundamentais destes equipamentos.

Os tubos de raios X para sistemas EDXRF, por conta da própria simplicidade do equipamento, devem ser compactos e seguros para operação, com ajustes de alta voltagem e corrente de feixes em pequenos níveis. Seu espectro de saída deve ser bem definido e sua produção, estável por longos períodos de tempo, uma vez que a fonte estará bastante próxima à amostra.

Há três tipos de geometrias de tubos aplicadas a estes espectrômetros: janela lateral, janela frontal e transmissão ao alvo. Dos três, os dois primeiros são também empregados nos sistemas WDXRF e os de janela lateral são mais antigos e comuns.

Os tubos de janela lateral possuem uma folha de berílio como janela de entrada de espessura entre 50 – 250  $\mu\text{m}$ . Estas fontes possuem limitação quanto à disposição do anodo do tubo em relação à amostra por conta da área para a alocação do tubo e a distância entre o anodo e a janela de saída. Assim, torna-se importante não ultrapassar, durante a operação, os limites de temperatura indicados pelo fabricante e, para tubos de alta potência, é necessário um sistema líquido de arrefecimento (VAN GRIEKEN, 2002).

Os materiais geralmente preferidos para o anodo são de elementos cujas linhas K e L características produzam alta sensibilidade com o mínimo de interferência espectral, exemplos são W, Ag e Rh, mas sua escolha depende do uso. O feixe que sai do tubo de janela lateral depende do material da janela de saída e do anodo, do ângulo deste, da voltagem aplicada ao sistema e da espessura da janela.

Para tubos de janela frontal os princípios de operação e dos feixes são os mesmos que os aplicados aos de janela lateral. Suas diferenças físicas consistem no ângulo de partida ser normal à superfície do anodo, fato que influencia diretamente na radiação do tubo e minimiza a auto absorção pelo material do alvo, e no acoplamento estreito do anodo em relação à amostra, garantindo o uso de uma alta voltagem no alvo.

Deste modo, ocorre uma redução do aquecimento na janela de saída, causado pela repulsão de elétrons, e isto permite o emprego de folhas mais finas de berílio neste compartimento. Os tubos de janela frontal são indicados para excitações de baixa energia.

Por fim, os tubos de transmissão ao alvo possuem uma geometria muito semelhante à de janela frontal, porém a diferença consiste na folha de metal – ou alvo – situada dentro e paralela à janela de berílio.

Este alvo filtra, de modo intenso, o feixe incidente e permite a redução de radiações *bremsstrahlung*, as quais se relacionam com o espalhamento de fundo do espectro e então há uma melhoria nos limites de detecção do equipamento. Apesar disso, este tipo de geometria é aplicado apenas a situações bastante específicas, pois há consideráveis perdas durante a filtragem nas folhas, o que reduz a sensibilidade do sistema, principalmente em se tratando da detecção de elementos leves. Neste caso, as outras geometrias de tubos são indicadas.

### 3.2.2.3 Detectores Semicondutores

Por conta da própria geometria do espectrômetro, os detectores de sistemas EDXRF são mais próximos à amostra. Como não há uma relação de dependência com a difração dos raios nem com a focalização dos mesmos para a análise, a interpretação dos dados do espectro torna-se mais simples, graças ao menor caminho percorrido pelo feixe em direção ao alvo e, conseqüentemente, menor a probabilidade de influências externas. Além disso, não há restrições quanto a regiões de energia durante a medição, o que garante a detecção simultânea de diferentes raios característicos.

Quanto ao modo de operação destes detectores, os mesmos, após serem atingidos por cada fóton incidente, convertem a ionização total recebida em um sinal de tensão proporcional à energia acolhida. Este sinal é amplificado, processado e mantido de forma linear em relação ao impulso de carga original enquanto um espectro de energia dos eventos sequenciais acumula-se em uma memória de histograma através de um analisador multicanal.

O material semicondutor utilizado nos detectores influencia diretamente nas características dos mesmos. Assim, detectores semicondutores de Si(Li) são os mais empregados nas análises por dispersão de energia, uma vez que possuem resolução satisfatória.

Os de germânio de alta pureza (do inglês *high-purity germanium*, HPGe), apesar de apresentar uma resolução um pouco melhor que os semicondutores de Si(Li), são pouco aceitos para este tipo de instrumentação por conta de suas elevadas intensidades de picos de escape, as quais podem interferir fortemente na análise de traços (VAN GRIEKEN, 2002).

#### 3.2.2.4 Vantagens e Desvantagens do EDXRF

A principal e imediata vantagem associada aos sistemas dispersivos de energia consiste na sua geometria fixa e modesta, o que intensifica a energia que atinge o detector em 100 vezes ou mais.

Com isto, é possível o emprego de fontes mais fracas, vide materiais radioativos e tubos de raios X de baixa potência – fontes menos onerosas e menos permissivas à amostra. Além do mais, um espectro inteiro pode ser adquirido simultaneamente, de modo que muitos dos elementos da tabela periódica possam ser detectados em poucos segundos.

Paralelamente, como supracitado, os equipamentos EDXRF dispõem de uma contagem total limitada devido à ausência de filtração de feixes secundários. Soma-se também o fato de que estes sistemas oferecem baixa resolução em comprimentos de onda mais longos que  $1 \text{ \AA}$ , uma vez que não possuem um cristal difrator em sua geometria.

### 3.3 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Esta etapa consiste em um passo crítico durante o processo de análise por XRF, pois a mesma se refletirá diretamente nos resultados obtidos, de modo positivo ou negativo. Uma preparação adequada, de acordo com o material de estudo, minimiza erros e valoriza a precisão da técnica, assim como pode repercutir efeitos contrários quando feita inapropriadamente.

Uma amostra consiste na representação em menor escala do material a ser examinado e, para que isto ocorra, deve-se desenvolver um método sistemático, reproduzível – a fim de não alterar sua composição, o que inclui possíveis contaminações – rápido, economicamente viável e que evite perdas.

Em se tratando de análises por fluorescência, a amostra pode estar em vários modos: pó prensado, disco fundido, metais, líquidos, partículas atmosféricas e até mesmo em materiais biológicos. No entanto, existem alguns critérios em comum, tais quais: superfície plana e homogênea, distribuição uniforme do tamanho das partículas entre as amostras e porosidade.

A literatura, nesse momento, constitui uma importante aliada, especialmente para materiais irregulares, os quais requerem um pré-tratamento. Uma revisão bibliográfica prévia auxiliará na definição do melhor método, além de fornecer possíveis explicações para causas de erros e incompatibilidades.

Como há diferentes tipos de materiais, em diferentes matrizes, de modo que cada qual se comporta à sua maneira e muitas outras variáveis estão diretamente envolvidas no processo, esta etapa de preparação de amostras viabiliza um campo pouco explorado pelas pesquisas científicas, que é o dos estudos de caso para as mesmas. Este tipo de investigação deve ser estimulado a fim de fornecer um suporte mais embasado à literatura.

### **3.3.1 Pó Prensado**

As pastilhas de pó prensado são feitas de um modo que sejam firmes, manipuláveis, homogêneas e espelhadas. Tais requisitos se fazem importantes especialmente para radiações de grandes comprimentos de onda, as quais possuem uma profundidade analítica bastante ínfima, de apenas poucos microns. Além disto, amostras bem acabadas evitam desprendimento de pós, o que contamina o equipamento e o leva a uma manutenção onerosa.

De modo geral, as amostras sólidas empregadas neste tipo de preparação costumam a ser pré-tratadas por uma pulverização com o auxílio de um gral e um pistilo. Esta primeira etapa influenciará diretamente na intensidade dos efeitos mineralógicos e de tamanho de partícula sobre a análise, uma vez que o material do almofariz vinculado ao tempo de moagem determinam a granulometria da espécie.

Os efeitos de tamanho de partícula e mineralógicos induzem a erros analíticos graves, distorcendo as medidas das amostras. Entende-se por efeito do tamanho da partícula uma medição superior ao valor real de uma proporção da fração mais fina da amostra, ou seja, quando a moagem não é uniforme e a profundidade analítica é menor que aproximadamente cinco vezes o tamanho da maior partícula. Portanto, quanto mais fino o pó resultante, menor a interferência deste efeito.

Paralelamente, o efeito mineralógico surge quando um elemento maior se apresenta na matriz como dois ou mais minerais de diferentes composições e, conseqüentemente, possui distintas formas de absorver o feixe analítico. A fim de contornar esta situação, o material é fundindo para quebrar suas estruturas cristalinas e torná-lo homogêneo.

Após a fase de determinação do tamanho da partícula, o qual também depende da natureza mineralógica da amostra, deve-se garantir que a pastilha será consistente e, em alguns casos, um aglomerante precisará ser adicionado.

Este componente possui o papel de unir de modo uniforme as partículas e evitar rachaduras na peça a ser confeccionada. O mesmo deve se entremear facilmente na amostra e a sua proporção em relação a esta deve ser a menor possível, um critério estabelecido

experimentalmente, além de não apresentar possíveis contaminantes que interfiram nas medidas. Alguns exemplos de aglomerantes são: celulose, propilenoglicol, parafina, entre outros.

Outros dois parâmetros a serem observados durante a confecção destas pastilhas são a pressão e o tempo de prensagem. Ambos se correlacionam no que tange à melhor condição de juntar a massa de análise em um único objeto firme e homogêneo. As duas variáveis são determinadas empiricamente, de acordo com a composição do material e a observação da reprodutibilidade do método.

Por fim, para se obter uma pastilha de superfície plana, espelhada e homogênea, deve-se implementar um conjunto de moldes adequado. Estes garantem um acabamento final à pastilha, de modo a deixá-la estável para futuras manipulações. Geralmente feitos de aço, estes conjuntos consistem em um pistão, discos e suportes de superfícies polidas, cujos diâmetros variam entre 10 e 50 mm. Alguns grupos são acompanhados de um anel de extrusão, que auxilia na retirada da pastilha dos moldes. Algumas amostras geológicas, principalmente em se tratando de pequenas quantidades, são preparadas com um suporte de ácido bórico ou cera, de modo a garantir uma robustez extra.

### **3.3.2 Disco Fundido**

Este tipo de preparação possui inúmeras vantagens em relação à anterior, principalmente quanto ao abrandamento dos efeitos mineralógicos e de tamanho de partícula graças ao intenso aquecimento da amostra. Além disto, padrões sintéticos de calibração podem ser criados a partir da mistura de óxidos puros a concentrações que satisfazem a média analítica.

Contudo, discos fundidos requerem um método muito mais custoso, tanto em termos de exposição ao perigo durante o processo quanto de materiais a serem utilizados, como fornos de elevadas temperaturas, emprego de gases e cadinhos de platina de superfície devidamente polida.

Assim como para a preparação de pastilhas de pó prensado, a amostra deve pulverizada ao máximo, a fim de que sua dissolução seja eficiente e não cause uma futura quebra durante a confecção do disco. Além disto, deve-se medir sua perda ao fogo, se contém altos níveis de voláteis, ou ganho ao fogo, quando rica em óxidos de Fe e Mn.

Se o material contiver qualquer substância reduzida, o mesmo deve passar por uma etapa de pré-oxidação, a qual pode consistir no aquecimento do mesmo, quando em recipiente

adequado, entre 700°C e 950°C em uma mufla ou na adição de um agente oxidante selecionado durante o processo, à temperatura apropriada. Esta etapa ocorre a fim de prevenir a degradação do cadinho, reter o enxofre presente e melhorar a dissolução da amostra. Alguns agentes oxidantes empregados são:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  e  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ .

O principal componente da solução a ser formada consiste no fundente, cuja seleção depende da natureza do material, que pode ser ácida – rica em óxidos de Si, Al, Fe e S – ou básica, contendo altos teores de óxidos de Ca, Mg, K e Na. O fundente adequado é definido de acordo com a sua capacidade de reagir com tais óxidos, assim, o melhor fundente para materiais “básicos” é o tetraborato de lítio e, para “ácidos”, metaborato de lítio.

Muitos laboratórios demandam fundentes “universais”, que possam ser usados com ambos os tipos de materiais. Algumas propostas consistem em misturas de LiT:LiM a diferentes proporções, os quais podem não servir para casos específicos, no entanto, a melhor maneira de determinar tais misturas é experimentalmente.

Uma grande vantagem desta mistura consiste num relativo ponto de fusão baixo, que permite uma melhor fluidização, homogeneização, evita perda de elementos voláteis e possui um fator de custo-benefício, pois permite a redução do consumo de eletricidade e gás pelo equipamento.

São considerados fundentes adequados aqueles cujos grãos não absorvam muita umidade, não grudam em superfícies, são fáceis de misturar com a amostra e os outros componentes da mistura, além de não espumarem e derramarem durante a fusão.

Alguns aditivos podem ser empregados para melhorar o desempenho do processo, como LiF, que melhora a transferência do líquido fundido para o molde e auxilia a dissolução da sílica; por outro lado  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  abaixa o ponto de fusão da reação e é um bom fluidizador. Vale ressaltar que certos aspectos devem ser analisados previamente para o uso destes aditivos, uma vez que, durante o uso de LiF, nota-se que o F é um elemento volátil e a perda de F ou  $\text{SiF}_4$  podem configurar fonte de erros.

Por conta da preparação longa, complicada e com muitas variáveis que vão desde a escolha do fundente adequado à agitação do cadinho, uma boa reprodutibilidade do método de discos fundidos é algo difícil de ocorrer. Logo, é comum que uma série de problemas derivados disto surjam, tais quais: cristalização, quebras, bolhas, curvatura e disco fixado no molde.

Um regime inadequado de resfriamento, incluindo outros fatores como má dissolução, pode causar tanto a cristalização do material quanto fraturas na amostra; o surgimento de

bolhas pode estar associado à umidade do fundente assim como à decomposição de compostos voláteis e agitação inapropriada; a curvatura na superfície geralmente provém de uma falta de polidez na superfície do cadinho e a fixação do material no fundo deste normalmente provém de minérios de sulfeto de cobre. Portanto, cada componente pode influir de diversos modos no resultado final da amostra, o que requer um maior trabalho de otimização deste processo.

Há quatro tipos principais de equipamentos disponíveis para a confecção de discos fundidos: os alimentados por gases, as muflas de fusão, os fornos elétricos e os de indução de aquecimento. O que mais se destaca dentre estes é o primeiro tipo, que consiste no emprego de um queimador de gás, o qual utiliza GPL ou gás propano com ou sem oxigênio.

Os aparelhos alimentados por gases são do tipo semiautomáticos, ou seja, o cadinho, previamente carregado, deve ser inserido manualmente nos mesmos. A sucessão de procedimentos é feita automaticamente a partir de uma programação preliminar do equipamento. Por usar gases altamente inflamáveis e tóxicos, além de atuar em altíssimas temperaturas, este sistema requer bastante atenção por parte do operador.

### **3.3.3 Outros Métodos**

Uma das características mais relevantes da técnica de XRF consiste na ampla gama de tipos de amostras que podem ser analisadas pelo mesmo e, portanto, cada qual exige um método apropriado de preparação. Dependendo da disponibilidade do material, vide peças artísticas, o exame é feito diretamente, sem grandes esforços em manipulações prévias.

Metais e ligas metálicas são cortados e muitas vezes apenas polidos preliminarmente para adquirirem uma superfície, a qual deve ser limpa após o processo, adequada à análise. A fim de garantir uma maior confiabilidade no processo, os padrões de comparação são polidos do mesmo jeito que as amostras, isto implica que métodos de preparação automáticos se sobrepõem aos manuais, pois asseguram uma melhor reprodutibilidade.

Para metais pesados, o tamanho do grão do papel abrasivo influi diretamente nos resultados de suas análises, uma vez que, a depender da aspereza deste, a superfície apresentará sulcos e estrias. Estas irregularidades afetam as medidas através de grandes comprimentos de onda do feixe analítico e a profundidade das absorções. Para peças grandes, o método mais adequado consiste no corte das mesmas e uma posterior montagem dos fragmentos em uma camada de ácido bórico.

Por outro lado, amostras líquidas podem ser preparadas basicamente através de métodos como o da precipitação e o da absorção do filtro.

No método da precipitação, o elemento de interesse é precipitado da solução através da adição de um precipitante, seguida de filtração e posterior análise do papel filtrante, de acordo com a espécie a ser determinada e o elemento do formato da precipitação.

Para o terceiro método, ocorre a absorção do líquido de estudo em um filtro de papel ou em um papel de resina de troca iônica, os quais são pré-tratados com um anel de cera, a fim de evitar o espalhamento da amostra. Após a secagem dos mesmos, estes são analisados sob vácuo.

Algumas desvantagens de análise amostras no estado líquido consistem na formação de bolhas, precipitação de alguns elementos por conta da radiação e problemas de espessura infinita por conta dos baixos coeficientes médios de atenuação de massa; no entanto, algumas vantagens advêm principalmente pelo fato de que seu estado físico favorece a correção de efeitos de matriz, além da facilidade de preparação de padrões sintéticos de calibração.

Em se tratando de partículas atmosféricas, a preparação é bem simples e quase sem manipulações extraordinárias. O ar é aspirado em um suporte adequado e com grade que contém uma bomba para extrair o material através de um filtro ou um filme de policarbonato. O material filtrante segue para análise em atmosfera de hélio.

Amostras biológicas e de plantas têm sido bastante requeridas para análise de elementos maiores, menores e traços. No entanto, devem ser preparadas com bastante cuidado, uma vez que tendem a absorver bastante umidade por conta de sua natureza.

A preparação basicamente consiste na secagem das mesmas, corte em liquidificador doméstico de lâmina de titânio ou aço, seguida de pulverização e confecção de pastilha prensada com o auxílio de um copo de alumínio como suporte. Estas pastilhas geralmente são armazenadas em fornos secadores ou dessecadores até serem medidas.

### 3.4 ANÁLISES EM FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

As análises neste tipo de técnica são processos de confronto entre as contagens de amostras-padrão e as curvas analíticas. Estas amostras geralmente consistem em vários padrões nas faixas de concentração conhecidas dos elementos a serem examinados.

Assim, as intensidades dos materiais de referência são medidas e, em seguida, calculam-se coeficientes que vinculam as concentrações padrões com pulsos/segundo para,

deste modo, comparar com as curvas de calibração. É necessário ressaltar que a preparação das amostras, a classe de materiais e a precisão pretendida são fatores importantes nesta etapa.

### 3.4.1 Calibração

O ato de calibrar o espectrômetro consiste no estabelecimento de uma relação entre uma amostra padrão e as medidas feitas pelo equipamento, a fim de que este possa assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos.

O modo mais simples de calibração consiste em uma linha reta, a qual, para análise quantitativa, requer pelo menos dois padrões para ser determinada. Para a construção de curvas, utilizam-se ao menos seis. Estas curvas de calibração relacionam os pulsos de cada elemento com as concentrações de cada padrão.

A relação linear é estabelecida pela inclinação, ou coeficiente angular, e um coeficiente independente que determina a posição da reta, cuja equação é mostrada a seguir:

$$C(\%) = A_0 + A_1 \cdot N \quad (3)$$

Em que  $C$  representa a concentração;  $A_0$  é o *background* equivalente, ou seja, a concentração equivalente a zero de contagem;  $A_1$  é o coeficiente angular, dado em número de pulsos por segundo por unidade de concentração e  $N$  é o pulso por segundo.

O *background* equivalente ou  $A_0$  geralmente é um dado negativo, mas que pode ser positivo também. Por outro lado, o termo  $A_1$  é sempre positivo, uma vez que não há relação de proporcionalidade entre a intensidade e a concentração. No momento de ausência de contagem, a concentração será igual a  $A_1 \cdot (I_0)$  no gráfico.

Apesar de as calibrações serem usadas por extensos períodos, inevitáveis mudanças físicas nas condições do equipamento ocorrerão e, para isto, deve-se recalibrar o instrumento assim que necessário. A fim de evitar uma nova medida de todos os padrões para reajustar as retas de calibração, isto pode ser feito pelo método de SUS (*Set-Up Standart*) ou amostras monitoras.

As SUS são amostras estáveis, normalmente pérolas, que contém vários elementos combinados em altas e baixas concentrações. Somente seus pulsos são de interesse para a recalibração, uma vez que estes se supõem constantes, pois as variações de contagens devem ser oriundas principalmente do equipamento. Assim, os pulsos dos elementos são divididos pelo valor da amostra de referência ou monitora (CIENFUEGOS, 2000).

### 3.4.2 Precisão e Exatidão

Estes dois conceitos são fundamentais em se tratando de metrologia, pois se referem às características do processo de obtenção das medidas.

A precisão se refere à dispersão dos valores de uma série de mensurações, ou seja, está associada à reprodutibilidade dos mesmos pelo equipamento estudado, ainda que não sejam os corretos. A partir da sua observação, pode-se notar a qualidade do instrumento e as incertezas aleatórias de suas medições.

Matematicamente, a precisão vincula-se ao conceito de desvio padrão amostral ( $\sigma$ ), o qual pode ser escrito da seguinte forma:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

Portanto,  $\sigma$  define-se pela a raiz quadrada da variância amostral que, por sua vez, é obtida através da soma dos quadrados da diferença entre cada valor e a média aritmética, dividida pela quantidade de elementos observados menos um. Deste modo, quanto maior o desvio padrão, menor a precisão.

Paralelamente, a exatidão se relaciona à capacidade do instrumento de fornecer um valor médio próximo ao valor verdadeiro da medida, independente de sua precisão. Em vista disto, esta característica associa-se à calibração do equipamento e à incerteza sistemática da medição.

O aprimoramento dos resultados pode ser feito através da garantia do conjunto de padrões a serem analisados com um erro ou desvio padrão definido. Estas referências devem ter sido medidas em um equipamento semelhante ou com técnica comparativa.

### 3.4.3 Análises Qualitativa e Quantitativa

Por análise qualitativa em fluorescência de raios X entende-se a distinção de cada linha espectral devida aos elementos que a originou, através da coleta, pesquisa seguida de identificação dos picos. Geralmente, após esta etapa, é feita a quantificação das intensidades, um processo que requer maior diligência.

Cada intensidade das radiações é quantitativamente confrontada com a das amostras de referência, de igual composição química, assim, os picos e as intensidades de fundo são contados a fim de se computar as alturas dos picos (KLEIN, 2012).

A medida destas alturas gera a análise semiquantitativa, a qual combina as análises quanti e qualitativa. Neste tipo de exame, se obtém uma estimativa da concentração através da fórmula (5) abaixo:

$$P_x = P_s \cdot W_x \quad (5)$$

Em que  $P_x$  é a intensidade relativa da linha medida em relação ao número de contagens para um período fixo;  $P_s$  é a intensidade relativa da linha que poderia ser observada em condições de contagem idênticas e se  $W_x$ , a fração em peso do elemento em questão, for unitária.

No entanto, esta equação só seria válida se não ocorressem interferências de outros elementos na amostra, assim, a concentração pode ser erroneamente estipulada. Para contornar esta situação, utilizam-se métodos de correções quantitativas. Ressalta-se que a incerteza das medições semiquantitativas em fluorescência são menores que as realizadas na análise por emissão óptica, em que há erros de ordens de grandeza (HOLLER, 2009).

#### 3.4.3.1 Efeitos de Matriz

Entende-se por matriz o meio físico-químico no qual o analito encontra-se disperso. Os efeitos desta matriz consistem em respostas divergentes para uma mesma quantidade de amostra mensurada.

Em se tratando do fenômeno de fluorescência, os raios X secundários produzidos não advêm somente dos átomos da superfície da amostra, mas também dos átomos abaixo desta superfície. Portanto, uma parte tanto da radiação incidente quanto da secundária atravessa uma dada extensão da amostra, gerando efeitos de absorção e espalhamento.

- **Efeitos de Absorção, Espalhamento e Intensificação**

Os componentes da amostra possuem um coeficiente de absorção que, juntos, definem o coeficiente de absorção em massa do meio. Este fator determina o quanto cada raio se atenua durante o processo, o que interfere diretamente nos resultados obtidos pelo detector.

Assim, os resultados obtidos podem ser maiores ou menores que o previsto. Embora a concentração do analito seja pertinente, o coeficiente de absorção também deve ser considerado.

Enquanto isto, há um outro efeito de matriz chamado efeito de intensificação, o qual ocorre quando a fluorescência de um elemento ocasiona a produção de radiação secundária de outros componentes. Isto resulta no aumento dos valores obtidos em relação aos previstos.

- **Correções**

As correções dos efeitos de matriz podem ser feitas em relação ao fundo (*background*), à sobreposição (*overlap*), à fluorescência e absorção.

Os efeitos de fundo ocorrem por conta da relação inversamente proporcional entre o coeficiente de absorção de massa médio e retroespalhamento da intensidade, o qual pode ser de dois tipos: o de Rayleigh, com o mesmo comprimento de onda, ou de Compton, com energias inferiores à do feixe do tubo. Este segundo é bastante usado para este tipo de correção, mantendo-se o vínculo entre a penetração da linha analítica e a linha de Compton.

Para efeitos de *overlap*, no qual não há uma separação suficiente dos picos do espectro, emprega-se uma amostra SUS com o elemento químico puro a fim de se computar a quantidade de pulsos originados por unidade de concentração no canal a ser regularizado.

Por fim, os efeitos de absorção, número atômico e fluorescência são ajustados através de métodos matemáticos e estes aperfeiçoamentos são agrupados em um mesmo número sem significado físico direto, mas que corrigem as retas e minimizam o erro para este grupo específico de referências.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Os materiais de referência empregados nesse trabalho foram: dois caulins e um basalto.

O caulim beneficiado, aqui denominado CB, proveniente da região do Capim, Estado do Pará, foi doado pela empresa Imerys Rio Capim Caulim, que comercializa esse bem mineral para a cobertura de papel. Devido ser bem homogêneo ( $D_{90} < 10\mu\text{m}$ ), monomineralico (97,9% de pureza) e sua composição química média ser reprodutível em três diferentes laboratórios, esse material apresenta condições física e química para uso como material de referência.

O caulim material de referência certificado China Clay AN41 foi preparado pela empresa CERAM, localizada no Reino Unido, e foi emitido pelo *Bureau of Analyzed Samples Ltd* sob os cuidados de um comitê consultivo honorário e de um corpo de analistas colaboradores, representando laboratórios independentes, fabricantes e usuários do material em questão.

O material de referência certificado BRP-1 consiste em um basalto proveniente da Província Magmática do Paraná cuja amostragem foi feita a partir de uma pedreira. Sua caracterização se deu por um grupo de vinte e cinco laboratórios que demonstraram desempenhos aceitáveis no teste de proficiência GeoPT™ da IAG (*International Association of Geoanalysts*). Os valores de referência e as incertezas foram calculados de acordo com as recomendações da norma ISO 35 e o protocolo IAG.

A cera Hoechst Wax C Micropowder, de composição  $\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_2$ , da Merck foi o aglomerante empregado, de modo que a mesma é a mais recomendada e usada para este fim.

O óleo lubrificante Singer foi usado durante a etapa de desmolde, sendo que o mesmo apresenta diversos tipos de hidrocarbonetos em sua composição (parafínicos, naftênicos, aromáticos e poliaromáticos), alguns metais pesados e enxofre, encontrado em uma proporção máxima de 1% p/p.

O substrato usado no preparo da pastilha com pequena quantidade de amostra  $\leq 1\text{ g}$ , foi o ácido bórico PA, de composição  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , da Vetec. O tetraborato de lítio PA,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , da mesma marca foi empregado como fundente para o preparo do disco fundido.

## 4.2 EQUIPAMENTOS

Os materiais foram secos em uma estufa Quimis modelo Q317M de 220V e todas as pesagens foram feitas em uma balança analítica Denver modelo APX-200 com precisão de quatro casas.

Para obtenção de pastilhas de pó prensado, usou-se uma prensa automática XPress 3635, que permite a adaptação de uma bomba de vácuo (Figura 7a). Os discos fundidos foram preparados em uma máquina de fusão Vulcan 2MA - Cimrex VAA 4 (Figura 7b). Esses equipamentos estão disponíveis no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da UFPA.

Para estudo de comparação sob o resultado químico esperado foi testado dois tipos de espectrômetros de fluorescência de raios X:

- (1) Espectrômetro WDXRF sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e nível de potência máxima 2,4 KW, disponível no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da UFPA (Figura 7c);
- (2) Espectrômetro EDXRF modelo de bancada Epsilon 3<sup>XLE</sup>, com tubo de raios X cerâmico de ródio (Rh) e nível de potência máxima de 15 W, da marca PANalytical, localizado no Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Minerais (Figura 7d).

Os dados foram obtidos através do software SuperQ Manager para o equipamento WDXRF e, para o EDXRF, através do software Epsilon 3, cuja análise foi realizada com a aplicação semiquantitativa Omnian. Todos esses programas são da PANalytical.

Figura 7 – Equipamentos usados: (a) Prensa automática XPress 3635, (b) Máquina de fusão Vulcan 2MA - Cimrex VAA 4, (c) Espectrômetro WDXRF modelo Axios Minerals da PANalytical, (d) Espectrômetro EDXRF modelo Epsilon 3XLE da PANalytical



(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: da própria autora

### 4.3 MÉTODOS

A primeira parte deste estudo consistiu na investigação das melhores condições de preparo para o método do pó prensado usando o material CB. As variações de quantidade de amostra (3, 5 e 9 g), quantidade de cera (15, 20 e 30% da massa de amostra) e pressão (15, 20 e 25 ton) seguiu um planejamento experimental fatorial  $3^3 \times 2 = 54$  ensaios executados aleatoriamente, 27 sob vácuo e 27 sob presença de ar à pressão atmosférica. As amostras foram codificadas-enumeradas de acordo com a ordem de ensaio (Tabela 1).

Tabela 1 – Planejamento experimental

(continua)										
Amostra	Massa (g)	Cera (%)	Pressão (ton)	Vácuo	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P.F.
CB*	..	..	..	..	45,72	38,80	0,59	0,26	0,43	14,20
CB01 <sup>(13)</sup>	3	20	20	Não	...	...	...	...	...	...
CB02 <sup>(28)</sup>	3	15	15	Sim	...	...	...	...	...	...
CB03 <sup>(14)</sup>	5	20	20	Não	...	...	...	...	...	...
CB04 <sup>(54)</sup>	9	30	25	Sim	...	...	...	...	...	...
CB05 <sup>(44)</sup>	5	30	20	Sim	...	...	...	...	...	...
CB06 <sup>(03)</sup>	9	15	15	Não	...	...	...	...	...	...
CB07 <sup>(05)</sup>	5	20	15	Não	...	...	...	...	...	...
CB08 <sup>(32)</sup>	5	20	15	Sim	...	...	...	...	...	...
CB09 <sup>(49)</sup>	3	20	25	Sim	...	...	...	...	...	...
CB10 <sup>(33)</sup>	9	20	15	Sim	...	...	...	...	...	...
CB11 <sup>(43)</sup>	3	30	20	Sim	...	...	...	...	...	...
CB12 <sup>(22)</sup>	3	20	25	Não	...	...	...	...	...	...
CB13 <sup>(07)</sup>	3	30	15	Não	...	...	...	...	...	...
CB14 <sup>(50)</sup>	5	20	25	Sim	...	...	...	...	...	...
CB15 <sup>(11)</sup>	5	15	20	Não	...	...	...	...	...	...
CB16 <sup>(16)</sup>	3	30	20	Não	...	...	...	...	...	...
CB17 <sup>(47)</sup>	5	15	25	Sim	...	...	...	...	...	...
CB18 <sup>(20)</sup>	5	15	25	Não	...	...	...	...	...	...
CB19 <sup>(52)</sup>	3	30	25	Sim	...	...	...	...	...	...
CB20 <sup>(48)</sup>	9	15	25	Sim	...	...	...	...	...	...
CB21 <sup>(37)</sup>	3	15	20	Sim	...	...	...	...	...	...
CB22 <sup>(25)</sup>	3	30	25	Não	...	...	...	...	...	...
CB23 <sup>(34)</sup>	3	30	15	Sim	...	...	...	...	...	...
CB24 <sup>(19)</sup>	3	15	25	Não	...	...	...	...	...	...
CB25 <sup>(02)</sup>	5	15	15	Não	...	...	...	...	...	...
CB26 <sup>(12)</sup>	9	15	20	Não	...	...	...	...	...	...
CB27 <sup>(23)</sup>	5	20	25	Não	...	...	...	...	...	...
CB28 <sup>(15)</sup>	9	20	20	Não	...	...	...	...	...	...
CB29 <sup>(06)</sup>	9	20	15	Não	...	...	...	...	...	...

Tabela 1 – Planejamento experimental

Amostra	Massa (g)	Cera (%)	Pressão (ton)	Vácuo	(conclusão)					
					SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P.F.
CB30 <sup>(41)</sup>	5	20	20	Sim	...	...	...	...	...	...
CB31 <sup>(31)</sup>	3	20	15	Sim	...	...	...	...	...	...
CB32 <sup>(35)</sup>	5	30	15	Sim	...	...	...	...	...	...
CB33 <sup>(46)</sup>	3	15	25	Sim	...	...	...	...	...	...
CB34 <sup>(18)</sup>	9	30	20	Não	...	...	...	...	...	...
CB35 <sup>(51)</sup>	9	20	25	Sim	...	...	...	...	...	...
CB36 <sup>(38)</sup>	5	15	20	Sim	...	...	...	...	...	...
CB37 <sup>(45)</sup>	9	30	20	Sim	...	...	...	...	...	...
CB38 <sup>(53)</sup>	5	30	25	Sim	...	...	...	...	...	...
CB39 <sup>(42)</sup>	9	20	20	Sim	...	...	...	...	...	...
CB40 <sup>(01)</sup>	3	15	15	Não	...	...	...	...	...	...
CB41 <sup>(30)</sup>	9	15	15	Sim	...	...	...	...	...	...
CB42 <sup>(10)</sup>	3	15	20	Não	...	...	...	...	...	...
CB43 <sup>(08)</sup>	5	30	15	Não	...	...	...	...	...	...
CB44 <sup>(39)</sup>	9	15	20	Sim	...	...	...	...	...	...
CB45 <sup>(17)</sup>	5	30	20	Não	...	...	...	...	...	...
CB46 <sup>(26)</sup>	5	30	25	Não	...	...	...	...	...	...
CB47 <sup>(09)</sup>	3	30	15	Não	...	...	...	...	...	...
CB48 <sup>(29)</sup>	5	15	15	Sim	...	...	...	...	...	...
CB49 <sup>(40)</sup>	3	20	20	Sim	...	...	...	...	...	...
CB50 <sup>(27)</sup>	9	30	25	Não	...	...	...	...	...	...
CB51 <sup>(36)</sup>	9	30	15	Sim	...	...	...	...	...	...
CB52 <sup>(21)</sup>	9	15	25	Não	...	...	...	...	...	...
CB53 <sup>(24)</sup>	9	20	25	Não	...	...	...	...	...	...
CB54 <sup>(04)</sup>	3	20	15	Não	...	...	...	...	...	...

Fonte: Elaborada pela autora.

Notas: \* Valor médio esperado

Os sobrescritos informam a ordem padrão do planejamento

... Dados desconhecidos

O material CB foi manualmente desaglomerado com o auxílio de um almofariz e um pistilo e, em seguida, disposto em cadinhos de porcelana (capacidade de 10 g cada) previamente lavados e limpos com álcool etílico para serem encaminhados a uma estufa em condições de 105°C por 24h.

As pesagens da amostra e do aglomerante foram cuidadosamente feitas juntas em pequenos copos plásticos descartáveis e a mistura homogeneizada em um pequeno saco plástico transparente e resistente, também descartável.

Limpou-se o porta-amostra da prensa automática com álcool etílico (Figura 8) e os dois moldes deste sistema foram encobertos com finas camadas de óleo Singer. Após a

montagem do conjunto e a inserção da amostra, programou-se a prensa conforme a pressão requerida por cada ensaio.

Finalizado o tempo de operação do equipamento e o desmolde cuidadoso da pastilha, verificou-se o estado da mesma e anotou-se as devidas observações. Por fim, cada amostra obtida foi devidamente identificada, acondicionada em pequenas embalagens plásticas seladas e dispostas em um dessecador.

Após a avaliação da melhor preparação nessa primeira etapa, acrescentou-se uma nova condição a ser avaliada: o uso de óleo ou de filme plástico como desmoldante.

Figura 8 – Porta-amostra para preparação de pastilhas prensadas (LCM/IG/UFPA)



Fonte: da própria autora.

A partir da determinação das melhores condições de preparo do pó prensado, buscou-se avaliar o limite mínimo de quantidade de amostra mantendo a mesma qualidade no resultado analítico, o que se chamou de segunda parte.

Na segunda parte, o material BRP-1 foi preparado com massas de 0,1 a 1 g com variação de 0,1 g por preparação, a totalizar dez amostras, sobre substrato de 3 g de ácido bórico, garantindo uma espessura de ~2 mm. Esse estudo foi realizado em duplicatas, de modo que a ordem de realização dos ensaios foi aleatória.

A preferência pelo basalto para esse estudo deveu-se a sua coloração escura que permitiu uma fácil distinção do material em relação ao seu substrato de ácido bórico (branco).

O método de preparação foi similar ao da primeira parte, uma vez que este também segue o modo de pó prensado. No entanto, inicia-se inserindo os 3 g de ácido bórico e, em seguida, coloca-se a amostra de modo que a mesma fique o mais centralizado possível.

Na terceira parte, a melhor condição de pó prensado foi comparada com a preparação de disco fundido, a qual se sucedeu da seguinte maneira: 6 g do fundente previamente seco

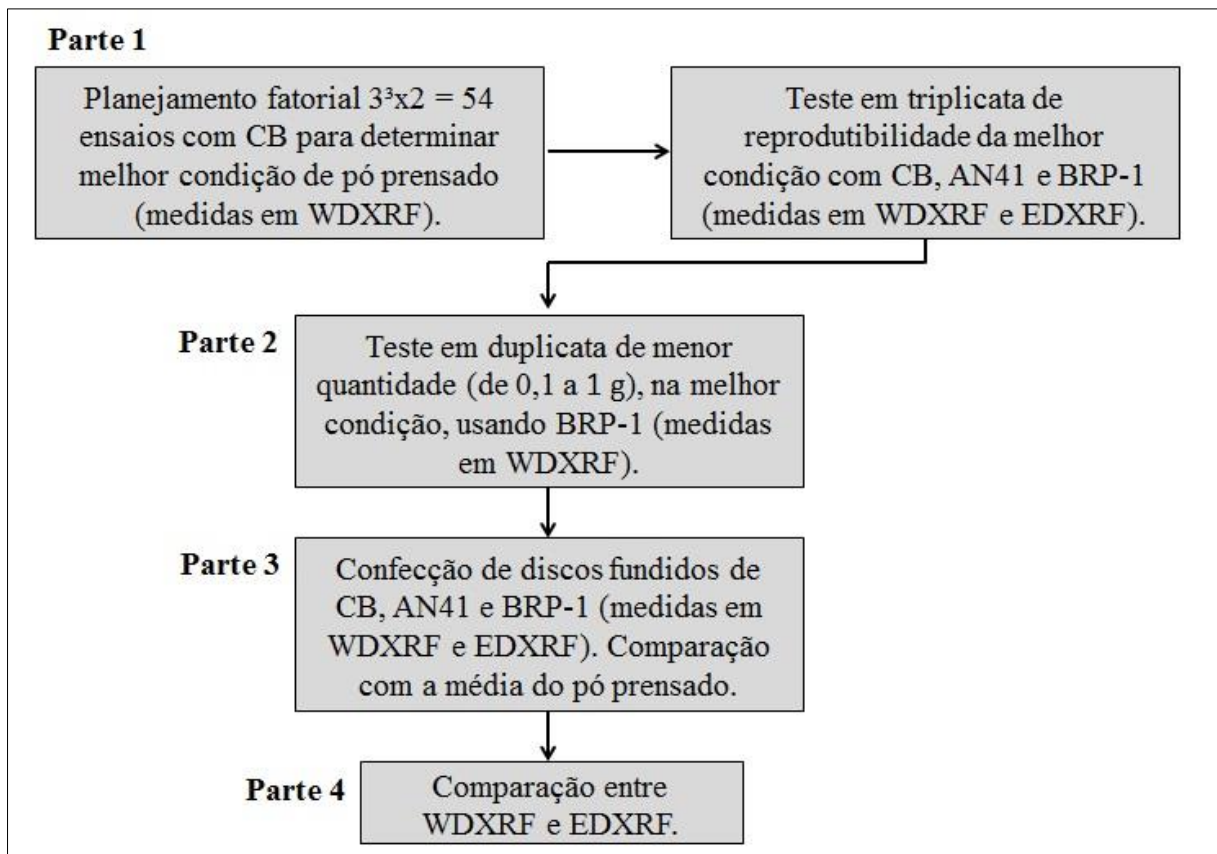
em estufa a 105°C por 24h foi misturado a 1 g de amostra diretamente em cadinho de platina. A mistura foi homogeneizada cuidadosamente, a fim de não haver perdas do material, com o auxílio de um bastão de vidro higienizado e acrescentou-se três gotas de uma solução desmoldante de LiBr (25% m/v). O cadinho foi levado à máquina de fusão previamente programada e, após os ajustes finais, o processo se iniciou automaticamente.

O procedimento consistiu no aquecimento do cadinho a 1100°C, medido no próprio visor do equipamento, à chama direta e homogeneização por agito. Após isso, a mistura foi vertida nos moldes pré-aquecidos a fim de não haver um choque térmico. O aparelho liberou ar para o molde com a mistura fundida de modo a resfriá-la lentamente.

Com o devido resfriamento e a formação do disco vítreo, esse foi recolhido do molde, identificado com uma etiqueta contendo o nome da amostra, armazenado em um pequeno saco plástico fechado e levado a um dessecador.

A quarta e última parte do presente estudo foi comparar a qualidade dos resultados analíticos advindos dos dois tipos de espectrômetros (1) WDXRF sequencial e (2) EDXRF, ambos anteriormente especificados (ver seção 4.2).

Figura 9 – Fluxograma com o resumo da sequência de execução do trabalho



Fonte: Elaborado pela autora.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE PREPARO DO PÓ PRENSADO

A partir dos resultados do planejamento experimental fatorial, Tabela 2, observou-se um erro sistemático na determinação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com valores superestimados de  $\sim 0,73\%$ . Dos 54 ensaios planejados, apenas 22 amostras se apresentaram adequadas para medição, isto é: das 32 pastilhas inadequadas, 17 ficaram quebradiças e 15 corresponderam à massa de 9 g, cuja espessura ficou acima do encaixe do suporte para o diâmetro do molde disponível.

Tabela 2 – Composição química (% m/m) da amostra CB no modo de pó prensado

Amostra	Massa (g)	Cera (%)	Pressão (ton)	Vácuo	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P.F.
CB*	..	..	..	..	45,72	38,80	0,59	0,26	0,43	14,20
CB01 <sup>(13)</sup>	3	20	20	Não	45,64	38,57	0,79	0,19	0,61	14,20
CB03 <sup>(14)</sup>	5	20	20	Não	45,48	38,77	0,77	0,18	0,60	14,20
CB05 <sup>(44)</sup>	5	30	20	Sim	45,35	38,88	0,74	0,22	0,61	14,20
CB09 <sup>(49)</sup>	3	20	25	Sim	45,38	38,92	0,73	0,18	0,58	14,20
CB11 <sup>(43)</sup>	3	30	20	Sim	45,38	38,89	0,75	0,19	0,59	14,20
CB12 <sup>(22)</sup>	3	20	25	Não	45,39	38,87	0,72	0,22	0,61	14,20
CB13 <sup>(07)</sup>	3	30	15	Não	45,38	38,83	0,78	0,23	0,58	14,20
CB14 <sup>(50)</sup>	5	20	25	Sim	45,38	38,91	0,74	0,18	0,58	14,20
CB15 <sup>(11)</sup>	5	15	20	Não	45,35	38,98	0,70	0,22	0,55	14,20
CB17 <sup>(47)</sup>	5	15	25	Sim	45,51	38,81	0,71	0,20	0,57	14,20
CB18 <sup>(20)</sup>	5	15	25	Não	45,34	38,99	0,69	0,20	0,57	14,20
CB19 <sup>(52)</sup>	3	30	25	Sim	45,48	38,74	0,77	0,20	0,61	14,20
CB22 <sup>(25)</sup>	3	30	25	Não	45,52	38,71	0,77	0,20	0,59	14,20
CB24 <sup>(19)</sup>	3	15	25	Não	45,43	38,88	0,70	0,21	0,58	14,20
CB30 <sup>(41)</sup>	5	20	20	Sim	45,26	39,01	0,76	0,20	0,57	14,20
CB33 <sup>(46)</sup>	3	15	25	Sim	45,43	38,88	0,71	0,20	0,57	14,20
CB36 <sup>(38)</sup>	5	15	20	Sim	45,40	38,90	0,71	0,20	0,59	14,20
CB40 <sup>(01)</sup>	3	15	15	Não	45,22	39,13	0,70	0,19	0,55	14,20
CB42 <sup>(10)</sup>	3	15	20	Não	45,35	38,97	0,70	0,19	0,59	14,20
CB47 <sup>(09)</sup>	3	30	15	Não	45,30	38,93	0,75	0,21	0,60	14,20
CB49 <sup>(40)</sup>	3	20	20	Sim	45,37	38,87	0,75	0,22	0,60	14,20
CB54 <sup>(04)</sup>	3	20	15	Não	45,31	38,97	0,72	0,20	0,59	14,20

Fonte: Elaborada pela autora.

Notas: \* Valor médio esperado para a amostra

Os sobrescritos informam a ordem padrão do planejamento

.. Não se aplicam dados numéricos

Dados numéricos arredondados

O teste de significância estatística para os métodos avaliados de pó prensado foi realizado com base nos valores medidos e os valores esperados para o material de referência

CB, com relação aos componentes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{TiO}_2$  (Tabela 2). Como não foi possível completar todas as medidas planejadas, o estudo dos efeitos principais e interações entre as variáveis pelo método Yates ficou comprometido, então a investigação foi realizada pela diferença entre o valor esperado e o valor medido para cada combinação das variáveis: massa, cera, pressão, sob ou não vácuo (Tabela 3).

Tabela 3 – Diferença entre os valores esperado e medido para os 22 ensaios realizados para a amostra CB

Amostra	Diferença “Valor esperado - Valor medido” (% m/m)				
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$
CB01 <sup>(13)</sup>	0,08	0,23	-0,20	0,07	-0,18
CB03 <sup>(14)</sup>	0,24	0,03	-0,18	0,08	-0,17
CB05 <sup>(44)</sup>	0,37	-0,08	-0,15	0,04	-0,18
CB09 <sup>(49)</sup>	0,34	-0,12	-0,14	0,08	-0,15
CB11 <sup>(43)</sup>	0,34	-0,09	-0,16	0,07	-0,16
CB12 <sup>(22)</sup>	0,33	-0,07	-0,13	0,04	-0,18
CB13 <sup>(07)</sup>	0,34	-0,03	-0,19	0,03	-0,15
CB14 <sup>(50)</sup>	0,34	-0,11	-0,15	0,08	-0,15
CB15 <sup>(11)</sup>	0,37	-0,18	-0,11	0,04	-0,12
CB17 <sup>(47)</sup>	0,21	-0,01	-0,12	0,06	-0,14
CB18 <sup>(20)</sup>	0,38	-0,19	-0,10	0,06	-0,14
CB19 <sup>(52)</sup>	0,24	0,06	-0,18	0,06	-0,18
CB22 <sup>(25)</sup>	0,20	0,09	-0,18	0,06	-0,16
CB24 <sup>(19)</sup>	0,29	-0,08	-0,11	0,05	-0,15
CB30 <sup>(41)</sup>	0,46	-0,21	-0,17	0,06	-0,14
CB33 <sup>(46)</sup>	0,29	-0,08	-0,12	0,06	-0,14
CB36 <sup>(38)</sup>	0,32	-0,10	-0,12	0,06	-0,16
CB40 <sup>(01)</sup>	0,50	-0,33	-0,11	0,07	-0,12
CB42 <sup>(10)</sup>	0,37	-0,17	-0,11	0,07	-0,16
CB47 <sup>(09)</sup>	0,42	-0,13	-0,16	0,05	-0,17
CB49 <sup>(40)</sup>	0,35	-0,07	-0,16	0,04	-0,17
CB54 <sup>(04)</sup>	0,41	-0,17	-0,13	0,06	-0,16

Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: Os sobrescritos informam a ordem padrão do planejamento.

De modo geral, as medidas obtidas tiveram um desempenho considerável para um método de obtenção semiquantitativo como o empregado. Os valores foram bastante precisos, contudo os teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , principais componentes da amostra, apresentaram maior exatidão em relação aos outros componentes.

Os valores % m/m para esses constituintes majoritários apresentam quatro algarismos significativos com variância a partir do terceiro algarismo significativo, indicando uma boa reprodutibilidade do valor esperado. As pequenas diferenças denotam a proximidade com o valor médio de referência.

Os valores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  apresentam dois algarismos significativos, sendo que a variação nos valores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  ocorre logo no primeiro algarismo. Esse comportamento gerou uma maior variância com relação aos valores esperados, ao contrário do que ocorreu com  $\text{Na}_2\text{O}$ , cuja variação se deu no segundo algarismo significativo. Porém, as magnitudes das variações não comprometem as estimativas realizadas pelos métodos empregados na preparação da amostra e na medição WDXRF.

As diferenças na Tabela 3 para  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  apresentam uma tendência de valores positivos, enquanto que para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  esta tendência segue para valores negativos. Isso indica que, para os primeiros, o desvio foi para estimativas com valores menores ao esperado e, para os últimos, maiores. Apenas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou desvio aleatório, o qual remete ao erro puro esperado em um procedimento analítico.

Todas as preparações ensaiadas resultaram em medidas adequadas, porém a amostra CB17 foi a que apresentou os melhores valores. Sua diferença para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi a menor das listadas, de modo que as outras diferenças estão abaixo da média. A amostra CB22 foi a segunda melhor em termos de desempenho quantitativo, com um comportamento similar ao da CB17. Ambas têm em comum o uso de 25 ton durante a prensagem.

No entanto, para além dos valores, considerou-se também a qualidade física da amostra. A pastilha CB19 (3 g de amostra, 30% de cera, 25 ton de pressão e sob vácuo) apresentou um comportamento parecido com o da CB22, que somente diferiu daquela na prensagem que foi sob não vácuo.

Assim, a preparação CB19 foi estabelecida como a melhor condição de preparo de pó prensado. Suas condições resultaram em uma pastilha firme, de pouca rugosidade, espessura (0,2 cm) e diâmetro (3,5 cm) convenientes e sem fissuras provocadoras de liberação de pó, o que diminui sobremaneira a contaminação do ambiente interno dos equipamentos analíticos (Figura 10). Contudo, é válido ressaltar que a pastilha sob não vácuo é igualmente adequada para medição na técnica de XRF.

Feito isso, testou-se duas novas pastilhas nas condições de CB19 para averiguar o melhor desmoldante: uma com óleo e outra com filme plástico. A manipulação da amostra em que se usou o filme plástico dispendeu muito tempo e a pastilha não foi devidamente produzida, uma vez que foi necessário maior esforço (mais força) para o encaixe do molde. Por outro lado, quando se empregou o óleo, a confecção da pastilha ocorreu sem complicações, assim esse foi definido como o melhor desmoldante. Essas replicatas foram usadas para o teste de reprodutibilidade.

Figura 10 – A amostra de melhor condição CB19: (a) Vista da superfície, (b) Vista da espessura



Fonte: da própria autora.

## 5.2 TESTE DE REPRODUTIBILIDADE WDXRF *VERSUS* EDXRF

Uma vez estabelecidas as melhores condições de preparação da amostra no modo de pó prensado (seção 5.1), um teste de reprodutibilidade comparando um equipamento WDXRF e um EDXRF foi realizado para os três materiais de referência aluminossilicatados: CB, AN41 e BRP-1. Na Tabela 4 encontra-se os valores esperados dos materiais para cada componente analisado, as médias das triplicatas para cada equipamento, os respectivos desvios padrões e diferenças.

Para a amostra CB, o EDXRF reproduziu as mesmas tendências nos sinais das diferenças exibidas pelo WDXRF. Os valores para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  foram obtidos com maior exatidão com EDXRF, o que reforça a teoria que esse tipo de espectrômetro satisfaz muito bem a análise de elementos pesados (VAN GRIEKEN, 2002; WILLIS, 2011).

As medidas de AN41 pelo EDXRF foram bastante similares às feitas pelo WDXRF. No entanto, houve uma redução considerável do desvio para  $\text{SiO}_2$ , cujo valor foi mais próximo à referência.

Para as medidas de BRP-1 notou-se a influência do efeito de matriz nos resultados das duas técnicas. Isso pode ser observado na superestimação dos valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a consequente subestimação de  $\text{SiO}_2$ , pois o Al possui uma energia  $K\alpha$  (~1,49 keV) inferior à  $K\alpha$  do Si (~1,74 keV), o que faz com que o Al absorva fótons de fluorescência primária produzida pelo Si e emita fótons de fluorescência secundária. Assim, a contagem do Al é realçada e a contagem do Si atenuada (WILLIS, 2011).

As medições pelo EDXRF para esse basalto foram também próximas às de WDXRF, tal qual para os outros dois materiais. Todos os componentes tiveram as mesmas tendências em relação aos sinais de diferença. Houve uma subestimação do valor médio de SiO<sub>2</sub> e superestimação do valor médio de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, provocadas pelo efeito de matriz tal como discutido anteriormente. As medidas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e especialmente de TiO<sub>2</sub> foram reduzidas e mais próximas às esperadas; as de MnO e K<sub>2</sub>O foram similares às obtidas pelo WDXRF.

Tabela 4 – Reprodutibilidade das medidas de pó prensado em WDXRF e EDXRF

Amostra	Medida	% massa/massa								
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
CB	(1) Esperada	45,72	38,80	0,59	0,43	..	..	..	..	0,26
	(2) WDXRF	45,32	38,93	0,73	0,62	..	..	..	..	0,21
	(3) EDXRF	±0,51	±0,21	±0,17	±0,23	..	..	..	..	±0,07
	Diferença (1) – (2)	45,30	39,28	0,61	0,49	..	..	..	..	0,11
	Diferença (1) – (3)	±0,51	±0,59	±0,03	±0,07	..	..	..	..	±0,18
	Diferença (1) – (2)	0,40	-0,13	-0,14	-0,19	..	..	..	..	0,05
	Diferença (1) – (3)	0,42	-0,48	-0,02	-0,06	..	..	..	..	0,15
AN41*	(1) Esperada	54,80	41,50	0,71	0,05	..	0,41	0,16	1,81	<0,05
	(2) WDXRF	55,23	41,34	0,82	0,04	..	0,41	0,13	1,92	0,11
	(3) EDXRF	±0,53	±0,19	±0,13	±0,01	..	±0,01	±0,04	±0,14	±0,07
	Diferença (1) – (2)	54,99	41,65	0,79	0,05	..	0,42	0,12	1,94	0,03
	Diferença (1) – (3)	±0,24	±0,19	±0,10	±0,00	..	±0,03	±0,05	±0,16	±0,03
	Diferença (1) – (2)	-0,43	0,16	-0,11	0,01	..	0,00	0,03	-0,11	-0,06
	Diferença (1) – (3)	-0,19	-0,15	-0,08	0,00	..	-0,01	0,04	-0,13	0,02
BRP-1*	(1) Esperada	50,39	12,40	15,59	3,81	0,21	3,94	7,95	1,52	2,71
	(2) WDXRF	48,96	13,54	17,13	4,03	0,24	2,39	8,03	1,77	3,18
	(3) EDXRF	±1,75	±1,40	±1,89	±0,27	±0,04	±1,90	±0,10	±0,31	±0,57
	Diferença (1) – (2)	48,94	13,69	17,07	3,90	0,22	2,24	8,10	1,75	2,84
	Diferença (1) – (3)	±1,77	±1,58	±1,82	±0,11	±0,01	±2,09	±0,19	±0,28	±0,16
	Diferença (1) – (2)	1,43	-1,14	-1,54	-0,22	-0,03	1,55	-0,08	-0,25	-0,47
	Diferença (1) – (3)	1,45	-1,29	-1,48	-0,09	-0,01	1,70	-0,15	-0,23	-0,13

Fonte: Elaborada pela autora.

Notas: Ensaios em triplicata

Dados numéricos arredondados

.. Não se aplicam dados numéricos

Média ± desvio padrão

\* Valores certificados: AN41 (CERAM, 2010) e BRP-1(COTTA, 2008)

O cálculo de AN41 não inclui PF

### 5.3 MENOR QUANTIDADE DE AMOSTRA

Com a melhor condição estabelecida para o método do pó prensado (seção 5.1), foi realizado o ensaio para valores menores de massa, testando uma faixa de 0,10 a 1 g (duplicatas). Os resultados das diferenças entre o valor esperado e o valor médio medido encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Diferença entre os valores de cada componente para menor quantidade

Amostra	Massa (g)	Diferença “Valor esperado* - Valor médio” (% m/m)								
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
BRP-1	0,10	7,17	-13,52	2,18	0,35	0,02	1,81	0,84	-0,08	0,27
	0,20	7,52	-13,47	1,60	0,40	0,00	1,81	0,94	-0,03	0,26
	0,30	7,78	-13,29	1,19	0,34	0,00	1,88	1,00	-0,01	0,26
	0,40	2,28	-0,67	-2,63	-0,45	-0,04	1,69	-0,32	-0,30	-0,30
	0,50	1,97	-0,75	-2,50	-0,39	-0,03	1,68	-0,23	-0,28	-0,25
	0,60	2,12	-0,73	-2,64	-0,44	-0,04	1,69	-0,33	-0,30	-0,19
	0,70	2,04	-0,77	-2,56	-0,38	-0,05	1,62	-0,16	-0,27	-0,24
	0,80	1,99	-0,77	-2,54	-0,32	-0,04	1,65	-0,20	-0,28	-0,25
	0,90	2,30	-0,63	-2,88	-0,38	-0,06	1,65	-0,36	-0,26	-0,27
	1,00	1,88	-0,81	-2,42	-0,33	-0,04	1,69	-0,17	-0,28	-0,27
	<b>3,00</b>	<b>1,43</b>	<b>-1,14</b>	<b>-1,54</b>	<b>-0,22</b>	<b>-0,03</b>	<b>1,55</b>	<b>-0,08</b>	<b>-0,25</b>	<b>-0,47</b>

Fonte: Elaborada pela autora.

Notas: Ensaio em duplicata

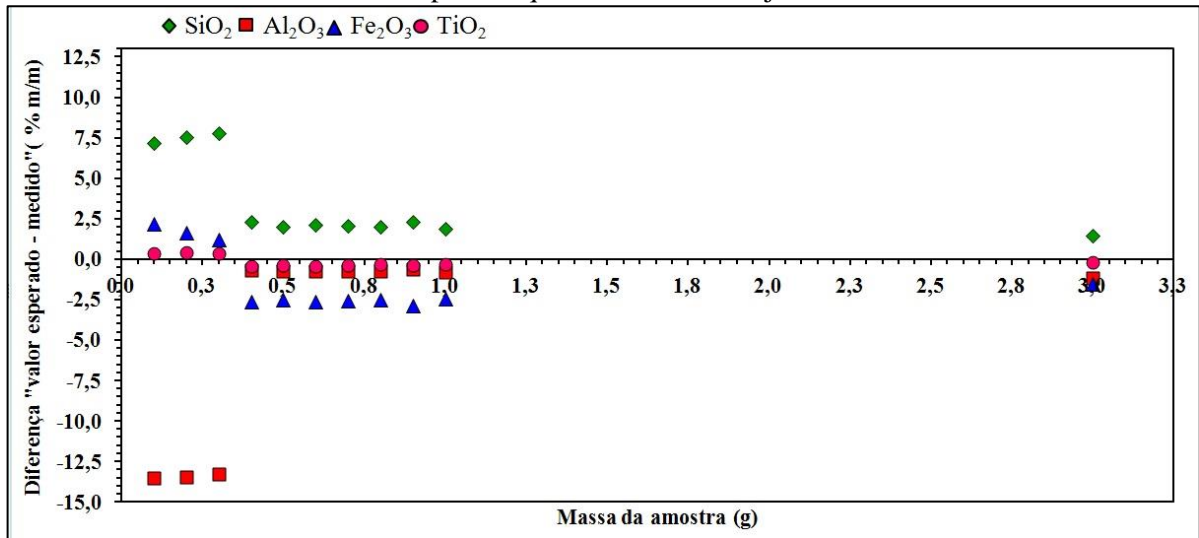
Dados numéricos arredondados

\* Valor certificado de BRP-1 (COTTA, 2008)

Observa-se que para quantidades muito pequenas de amostra (intervalo de 0,10 a 0,30 g) as diferenças das medidas em relação aos valores de referência foram as maiores, principalmente para os componentes SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

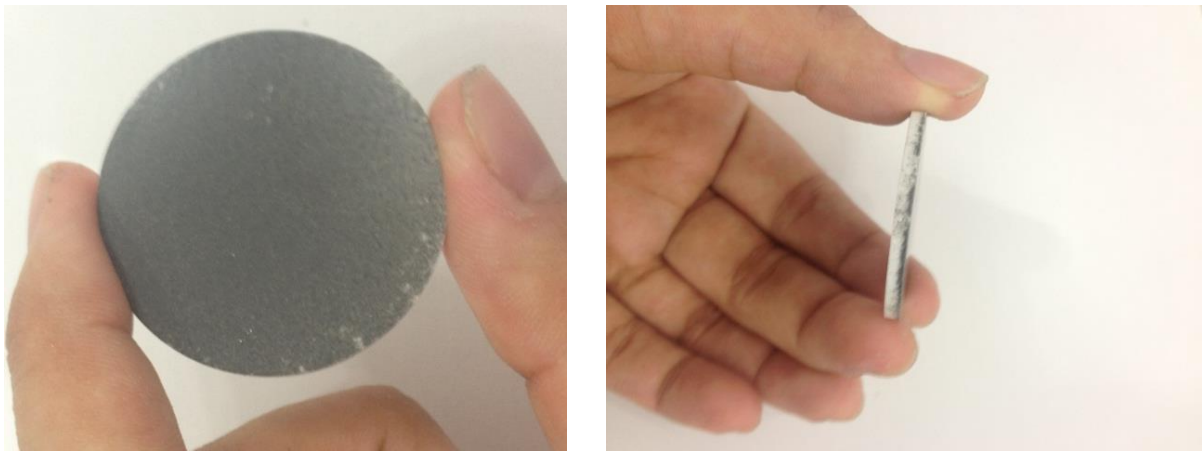
Essa diferença começa a ser reduzida para as pastilhas a partir de 0,40 g de amostra e atinge-se a menor diferença para a amostra com 3 g (quantidade máxima estabelecida na seção 5.1) como mostrado na Figura 11. Dessa maneira, estabeleceu-se como a quantidade mínima de amostra 0,50 g, pois observou-se precisão de  $\pm 3,0$  na diferença entre os valores esperado e medido. Ressalta-se que a partir de 0,50 g teve-se massa suficiente para preencher o diâmetro do substrato de ácido bórico (3,5 cm) (Figura 12a), o que garante maior estatística de contagem. Ainda que existam flutuações nas medidas para as quantidades  $\geq 0,50$  g, o resultado é mais preciso sob menos incertezas para uma análise semiquantitativa em WDXRF.

Figura 11 – Relação diferença (% m/m) x massa da amostra (g) para os quatro elementos majoritários



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 12 – Amostra de 0,50 g de BRP-1: (a) Vista da superfície, (b) Vista da espessura



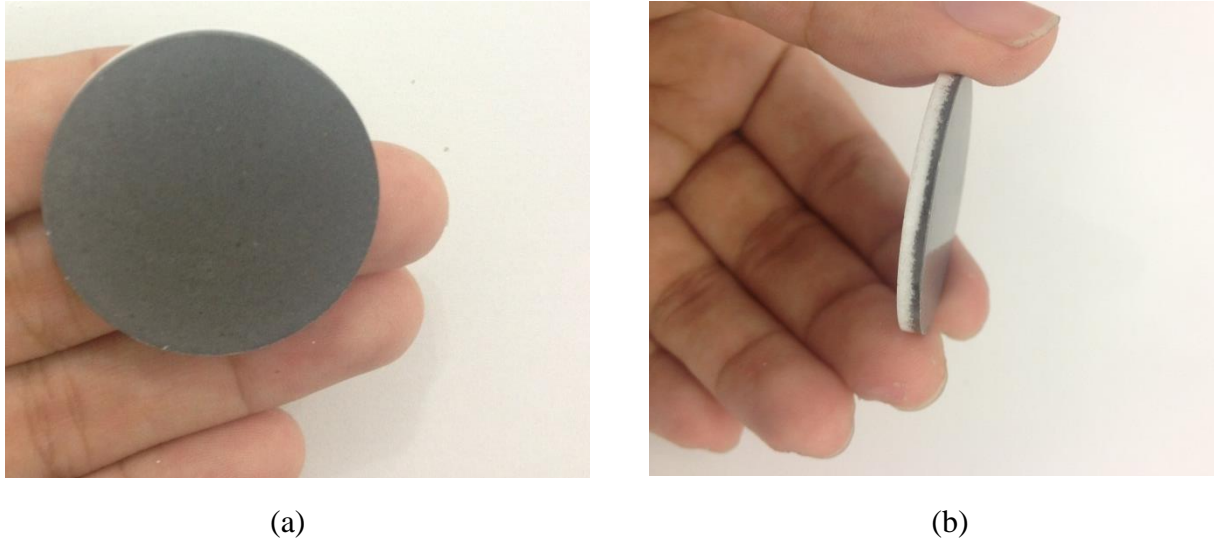
(a)

(b)

Fonte: da própria autora.

Vale destacar que os resultados para 1 g foram bem próximos aqueles obtidos com 3 g e a espessura total da amostra foi de 0,3 cm. Isso se deve principalmente por conta da massa de 1 g garantir uma espessura que satisfaz um volume analítico efetivo (0,1 cm), o qual garante uma boa estatística de contagem dos fótons de raios X (Figura 13b), além de preencher completamente o diâmetro do substrato (Figura 13a). Assim, a estatística de contagem é aprimorada com o aumento da quantidade de massa.

Figura 13 – Amostra de 1 g de BRP-1: (a) Vista da superfície, (b) Vista da espessura



Fonte: da própria autora.

#### 5.4 MODO DE PREPARAÇÃO: PÓ PRENSADO *VERSUS* DISCO FUNDIDO

Discos fundidos de cada material foram confeccionados com o intuito de comparar suas medidas com aquelas obtidas nas melhores condições de pó prensado, nos mesmos espectrômetros (Tabela 4). A Tabela 6 apresenta os valores esperados dos materiais para cada componente analisado, os valores medidos, seus respectivos desvios padrões e diferenças.

Comparando-se com os resultados da seção 5.2, nota-se que o desempenho dos discos fundidos foi bastante similar ao das pastilhas de pó prensado para cada material correspondente em ambos os espectrômetros. Esse desempenho é bastante relevante levando-se em conta a obtenção semiquantitativa dos dados.

Destacam-se os valores de BRP-1 coletados no WDXRF para o método em questão, no qual se notou a redução do efeito de matriz através dos valores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sem a relação de atenuação do Si e o consequente realce do Al. Todavia, o efeito continuou sendo aparente para essa mesma amostra no aparelho EDXRF.

Tal comportamento observado pode ser explicado pelo fato de o EDXRF possuir uma contagem total mais limitada que o WDXRF, somando-se a isso a diluição característica

do próprio modo de preparação de disco fundido: 1 g de amostra para 6 g de fundente (WILLIS, 2011).

Tabela 6 – Medidas de disco fundido em WDXRF e EDXRF

Amostra	Medida	% massa/massa								
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
CB	(1) Esperada	45,72	38,80	0,59	0,43	..	..	..	..	0,26
	(2)	45,18	39,08	0,73	0,62	..	..	..	..	0,20
	WDXRF	±0,54	±0,28	±0,14	±0,19	..	..	..	..	±0,06
	(3)	44,53	40,18	0,47	0,43	..	..	..	..	0,18
	EDXRF	±1,19	±1,38	±0,12	±0,00	..	..	..	..	±0,08
	Diferença (1) – (2)	0,54	-0,28	-0,14	-0,19	..	..	..	..	0,06
	Diferença (1) – (3)	1,19	-1,38	0,12	0,00	..	..	..	..	0,08
AN41*	(1) Esperada	54,80	41,50	0,71	0,05	..	0,41	0,16	1,81	<0,05
	(2)	55,49	41,23	0,69	0,04	..	0,33	0,11	1,79	0,17
	WDXRF	±0,69	±0,27	±0,02	±0,01	..	±0,08	±0,05	±0,02	±0,12
	(3)	53,74	43,24	0,64	0,04	..	0,39	0,12	1,76	0,07
	EDXRF	±1,06	±1,74	±0,07	±0,01	..	±0,08	±0,05	±0,02	±0,12
	Diferença (1) – (2)	-0,69	0,27	0,02	0,01	..	0,08	0,05	0,02	-0,12
	Diferença (1) – (3)	1,06	-1,74	0,07	0,01	..	0,02	0,04	0,05	-0,02
BRP-1*	(1) Esperada	50,39	12,40	15,59	3,81	0,21	3,94	7,95	1,52	2,71
	(2)	50,66	12,60	16,02	3,87	0,23	3,94	7,77	1,51	2,84
	WDXRF	±0,27	±0,20	±0,43	±0,06	±0,02	±0,00	±0,18	±0,01	±0,13
	(3)	49,74	14,83	15,24	3,68	0,20	3,78	7,40	1,45	2,68
	EDXRF	±0,65	±2,43	±0,35	±0,13	±0,01	±0,16	±0,55	±0,07	±0,03
	Diferença (1) – (2)	-0,27	-0,20	-0,43	-0,06	-0,02	0,00	0,18	0,01	-0,13
	Diferença (1) – (3)	0,65	-2,43	0,35	0,13	0,01	0,16	0,55	0,07	0,03

Fonte: Elaborada pela autora.

Notas: Dados numéricos arredondados

.. Não se aplicam dados numéricos

Média ± desvio padrão

\* Valores certificados: AN41 (CERAM, 2010) e BRP-1(COTTA, 2008)

O cálculo de AN41 não inclui PF

Portanto, pode-se dizer que o método de pó prensado se mostra mais vantajoso para esse tipo de material, pois se trata de uma preparação mais simples e mais econômica, que requer aditivos menos onerosos, menores tempos de preparo e operacionalidade do equipamento (prensa automática), assim como a fornece uma seguridade de ambiente melhor e maior para o operador.

## 5.5 DESEMPENHOS E CUSTO-BENEFÍCIO DOS ESPECTRÔMETROS

As medidas coletadas do equipamento EDXRF, de modo geral, apresentaram valores similares aos do WDXRF. Comparando com os casos de erro sistemático do WDXRF ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ ), esse espectrômetro contornou esses equívocos e forneceu dados mais precisos, além de corroborar a identificação do erro.

Os dispositivos do tipo EDXRF são simples, baratos e trabalham à baixa potência. O espectrômetro também apresenta poucos suportes para medidas no seu carrossel interno que um instrumento WDXRF. Portanto, sua utilização se faz indicada para análises breves em laboratórios de caracterizações superficiais.

O WDXRF, apesar de sua geometria característica e do erro sistemático em questão, desempenhou um comportamento muito próximo ao do EDXRF, o qual é muito mais simples.

Por ser mais robusto, esse espectrômetro costuma a ser oneroso e seus reparos são igualmente exigentes. Porém, um grande número de amostras pode ser analisado dentro de poucos minutos, com um sistema automático de manipulação das mesmas para o suporte de análise. Seu emprego é ideal principalmente para indústrias, que requerem análises precisas, em grandes escalas e com dispêndio mínimo de tempo, ou para pesquisas que necessitam de dados apurados.

Para as condições deste estudo, o melhor custo-benefício notado foi desempenhado pelo EDXRF, por ser um equipamento de menor custo e de medições muito similares a de um WDXRF. A depender dos objetivos do local onde as análises serão feitas, cada espectrômetro oferece suas respectivas vantagens e desvantagens, mas, dentro do escopo da fluorescência, ambos são capazes de oferecer resultados analíticos de modo rápido e eficaz.

## 6 CONCLUSÕES

Com base em um planejamento experimental fatorial  $3^3 \times 2 = 54$  ensaios executados, concluiu-se que as melhores condições para preparo de amostra no modo de pó prensado foram: 3 g de amostra (limite máximo), 30% de cera sobre a massa da amostra, pressão de 25 ton e prensagem sob vácuo. Nessas condições, a pastilha foi bem compactada, sem liberação de pó e pouco rugosa. O uso de filme plástico para o desmolde mostrou-se ineficaz e trabalhoso, dando preferência ao emprego de óleo.

Tanto as medidas em WDXRF quanto as em EDXRF revelaram uma boa reprodutibilidade. No entanto, detectou-se a ação do efeito de matriz de atenuação e intensificação para BRP-1 no modo de pó prensado.

O limite mínimo de quantidade de amostra para um resultado analítico confiável no modo de pó prensado foi de 0,50 g, o que condiz a uma boa estatística de contagem.

Os resultados para a preparação de disco fundido foram bastante aproximados dos obtidos por pó prensado. Assim conclui-se que a preparação de pó prensado atinge uma resposta igualmente satisfatória. O que passa a ter uma grande importância na avaliação de custo-benefício analítico, uma vez que é mais econômico.

A qualidade dos resultados obtidos pelo espectrômetro EDXRF foi muito similar à dos obtidos pelo WDXRF, apesar das discutíveis limitações dos equipamentos EDXRF.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14724: Informação e documentação - Trabalhos acadêmicos - Apresentação. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.
- CERAM Research. *Outside-Source Reference Material*, catalogue no. 786, p. 25. Bureau of Analysed Samples Ltd, UK: 2010
- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. *Análise Instrumental*. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606 p.
- COTTA, A. J. B.; ENZWEILER, J. *Certificate of Analysis of the Reference Material BRP-1 (Basalt Ribeirão Preto)*. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 32, n. 2, p. 231-235, 2008.
- HIGSON, S. P. J. *Química Analítica*. 1. ed. São Paulo: McGraw Hill, 2009. 448 p.
- HOLLER, F.J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.
- KLEIN, C.; DUTROW, B. *Manual de Ciência dos Minerais*. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 706 p.
- MENDHAM, J. et al. *Vogel: Análise Química Quantitativa*. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2011. 488 p.
- NASCIMENTO FILHO, V. F. *Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) e por Reflexão Total (TXRF)*. Piracicaba: CENA/USP. Disponível em: <<http://web.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/cen-5723/>>. Acesso em: 23 dez 2016.
- VAN GRIEKEN, R.E.; MARKOWICZ, A.A. *Handbook of X-Ray Spectrometry*. 2. ed. New York: CRC Press, 2002. 1016 p.
- WILLIS, J.; TURNER, K.; PRITCHARD, G. *XRF in the Workplace: A Guide to Practical XRF Spectrometry*. 1. ed. Australia: PANalytical, 2011. 142 p.