

CRISTIANO DAMAZIO COELHO

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PREPARAÇÃO DE
AMOSTRAS NA ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR DE
MINERAIS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

FLORIANÓPOLIS

2001

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PREPARAÇÃO DE
AMOSTRAS NA ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR DE
MINERAIS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do
grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

CRISTIANO DAMAZIO COELHO

Florianópolis, junho de 2001.

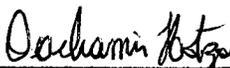
**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS NA
ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR DE MINERAIS POR FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X**

CRISTIANO DAMAZIO COELHO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, ESPECIALIDADE MATERIAIS PARTICULADOS CERÂMICOS E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS



Humberto Gracher Riella
Orientador



Dachamir Hotza

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais

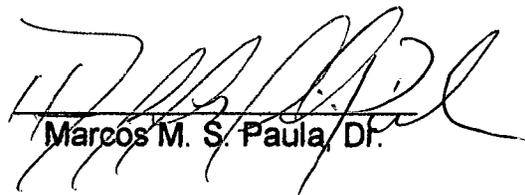
Banca examinadora:



Cristina D. G. Borba, Dr.
Presidente da banca



Adilson O. da Silva, Dr.



Marcos M. S. Paula, Dr.

“Todas as coisas do mundo são brinquedos que a natureza nos põe, tudo, em geral tudo, para nos entreter aí e não nos recordarmos de nos liberar, de jogar a última carta, porque temos que jogar a vida e tudo o que lhe cabe, que lhe diz respeito, para alcançar a liberação. Do contrário não se consegue nada.”

Joaquín Enrique Amórtegui Valbuena, em *El Águila Rebelde*

Aos pais, Pedro e Adelir
Aos irmãos Lúcio, Kefas e Amanda
À esposa Lílíane
À filha Caroline

Agradecimentos

Em primeiro momento, gostaria de deixar meus sinceros agradecimentos ao professor Humberto Riella, pelo acompanhamento técnico durante todo o período em que estive no Centro de Tecnologia em Cerâmica e, principalmente, por acreditar neste trabalho e orientá-lo.

Aos membros da Banca Examinadora, pelas sinceras críticas e sugestões, que permitiram o engrandecimento da versão final.

À direção do Centro de Tecnologia em Cerâmica, representada hoje pelo professor Antônio Pedro Novaes, pelo total apoio e infra-estrutura dedicados a realização dos experimentos.

A todo aquele que, direta ou indiretamente, positiva ou negativamente, tenha participado da construção deste trabalho, pela importância de ter-me agregado mais alguma experiência.

Resumo da Dissertação apresentada à UFSC como parte dos requisitos necessários a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS NA
ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR DE MINERAIS POR FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X**

CRISTIANO DAMAZIO COELHO

Junho de 2001.

Orientador: Professor Humberto Gracher Riella, Dr. Ing.

Área de Concentração: Materiais particulados - cerâmica

Palavras-chave: Fluorescência de raios x, análise química, preparação de amostras.

Número de páginas: 70

RESUMO: O presente estudo revela a otimização das variáveis de preparação de amostras para análise química de minerais por espectrometria de fluorescência de raios x. São definidos, por experimentações e avaliações estatísticas, os níveis ótimos de trabalho com os parâmetros principais deste processo: tamanho de partículas, pressão de compactação e percentual de adição de aglutinantes. Verifica-se também, outros problemas paralelos do assunto: oscilação de equipamentos, limites de detecção e contaminações dos materiais e acessórios. O embasamento em estudos anteriores na área, permitiu o direcionamento objetivo dos ensaios. É demonstrado por meio de gráficos, a quantificação da influência específica em cada elemento analisado, para os determinados materiais escolhidos: quartzo, feldspato potássico e calcário dolomítico.

Abstract of Dissertation presented to UFSC as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering.

**THE INFLUENCE OF THE SAMPLE PREPARATION PARAMETERS IN THE
CHEMICAL ANALYSE OF MINERALS BY X RAY FLUORESCENCE
SPECTROSCOPY**

CRISTIANO DAMAZIO COELHO

Juny 2001.

Advisor: Professor Humberto Gracher Riella, Dr. Ing.

Concentration Area: Ceramical Materials.

Keywords: x ray fluorecence, chemical analyse, sample preparation.

Number of pages: 70.

ABSTRACT: The present study reveals the improvements of the variables of sample preparation for chemical analysis of minerals by x ray fluorecence spectrometry. The great work levels of the main parameters of this process: size of particles, compactation pressure and addition of binder are defined by tests and statistical evaluations. It is also verified, other parallel problems of the subject: oscillation of equipments, detection limits and contaminations of the materials and accessories. The review in previous studies in the area allowed the objectivity of the rehearsals. It is demonstrated by graphs, the quantification of the specific influence in each analyzed element, for the certain chosen materials: quartz, potash feldspar and dolomitic calcareous.

SUMÁRIO:

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. Objetivos	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Técnicas de Análise Química	3
2.2. Análise química aplicada à indústria cerâmica	4
2.2. Fluorescência de raios x	8
2.2.1. Histórico	8
2.2.2. Definição de raios x	9
2.2.3. Produção de raios x	10
2.2.4. A Radiação Fluorescente	12
2.2.5. Equipamento de Fluorescência de raios X	15
2.3. Parâmetros da preparação de amostras para Fluorescência de raios X	19
2.3.1. Tamanho de Partículas	21
2.3.2. Aditivos Aglutinantes	27
2.3.3. Pressão de Compactação	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1. Seleção das Amostras	30
3.1.1. Calcário dolomítico	30
3.1.2. Feldspato Sódico	31
3.1.3. Quartzo	32
3.2. Aparato Instrumental	33
3.2.1. Equipamentos para preparação das amostras	33
3.2.2. Equipamento para análise química	35
3.2.3. Equipamento para a determinação do tamanho de partículas	35
3.3. Definição dos experimentos	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1. Testes de repetitividade e reprodutibilidade dos equipamentos e processos	38
4.1.1. Avaliação da repetitividade do procedimento de preparação de amostras para análises em FRX	38
4.1.2. Avaliação da reprodutibilidade do espectrômetro de FRX	40
4.2. Ensaio-foco	42
4.2.1. Avaliação dos parâmetros simultaneamente em uma amostra de calcário dolomítico	42
4.2.2. Avaliação dos parâmetros de pressão de compactação e tamanho de partículas em uma amostra de feldspato sódico	48
4.2.3. Avaliação granulométrica de uma amostra de quartzo	51
5. CONCLUSÕES	56
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

ÍNDICE DE FIGURAS:

Figura 1 – Exemplo de um espectro gerado pelo bombardeio de um alvo por elétrons acelerados por d.d.p. (tubo de W, 100kV).....	11
Figura 2 – Transições que causam radiações características.....	12
Figura 3 – Geração do raio x fluorescente.....	13
Figura 4 – Intensidades relativas dos picos α e β : $K \beta/\alpha = 1/5$ e $L \beta/\alpha = 1/2$	14
Figura 5 – Estrutura do espectrômetro.....	15
Figura 6 – Cristal monocromador.....	17
Figura 7 – Espessura crítica das amostras.....	23
Figura 8 – Efeito do tamanho de partículas e pressão de compactação.....	24
Figura 9 – Volume fluorescente de amostras com partículas grandes e pequenas.....	25
Figura 10 – Efeito de adição de aglutinantes.....	27
Figura 11 – Pressão versus intensidade para o tântalo.....	28
Figura 12 – Intensidade versus pressão.....	29
Figura 13 – Configuração do copo de moagem em ágata.....	34
Figura 14 – Esquema operacional do granulômetro a laser.....	36
Figura 15 – Organograma da metodologia experimental.....	37
Figura 16 – Influência dos fatores para o elemento cálcio.....	44
Figura 17 – Influência dos fatores para o elemento magnésio.....	44
Figura 18 – Influência dos fatores para o elemento silício.....	45
Figura 19 – Influência dos fatores para o elemento potássio.....	45
Figura 20 – Influência dos fatores para o elemento manganês.....	46
Figura 21 – Influência dos fatores para o elemento alumínio.....	46
Figura 22 – Influência dos fatores para o elemento ferro.....	46
Figura 23 – Influência dos fatores para o elemento fósforo.....	47
Figura 24 – Comportamento do elemento alumínio.....	50
Figura 25 – Comportamento do elemento silício.....	50
Figura 26 – Comportamento do elemento fósforo.....	51
Figura 27 – Variação do tamanho máximo.....	52
Figura 28 - Variação do tamanho médio.....	53
Figura 29 – Variação do SiO_2	54
Figura 30 – Variação do Al_2O_3	54
Figura 31 – Variação do Fe_2O_3 , TiO_2 e K_2O	55

ÍNDICE DE TABELAS:

Tabela 1 – Defeitos de fabricação associados à análise química.....	6
Tabela 2 – Classificação das radiações em função do comprimento de onda.....	10
Tabela 3 – Denominação dos saltos quânticos.....	12
Tabela 4 – Principais cristais comercializados.....	18
Tabela 5 – Formas e tratamentos de amostras para análises.....	20
Tabela 6 – Preparação de amostras.....	20
Tabela 7 – Estimativa da profundidade de penetração dos raios x, em μm	22
Tabela 8 – Efeito do tamanho de partículas nas intensidades fluorescentes.....	26
Tabela 9 – Teor de feldspatos adicionados em formulações de produtos cerâmicos...	32
Tabela 10 – Configuração analítica do espectrômetro.....	35
Tabela 11 – Resultados de repetitividade do processo de preparação de amostras....	39
Tabela 12 – Cálculos para os resultados de repetitividade do processo de preparação de amostras.....	40
Tabela 13 – Resultados de reprodutibilidade do espectrômetro.....	41
Tabela 14 – Cálculos para os resultados de reprodutibilidade do espectrômetro.....	41
Tabela 15 – Descrição das amostras preparadas de calcário dolomítico.....	42
Tabela 16 – Resultados gerais.....	43
Tabela 17 – Variação dos tamanhos de partículas para o calcário.....	43
Tabela 18 – Descrição das amostras preparadas de feldspato.....	49
Tabela 19 – Variação dos tamanhos de partículas para o feldspato.....	49
Tabela 20 – Resultados gerais da variação dos tamanhos de partículas.....	49
Tabela 21 – Resultados granulométricos da amostra de areia.....	52
Tabela 22 – Concentrações obtidas em diferentes tempos de moagem.....	53

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A partir do crescimento dos métodos de análise instrumental em 1950 e 1960 sempre houve uma necessidade de se buscar uma técnica com aplicabilidade geral para análise química. As técnicas disponíveis na atualidade incluem: a absorção atômica, a espectrometria de emissão de chamas, espectrometria de massa, espectrometria de fluorescência de raios X, eletroquímica e análises radioquímica e nuclear. Praticamente todas estão baseadas no estudo da emissão ou absorção da radiação de uma amostra, avanços assumidos a partir da metade do século XX, impulsionados pela 2ª Guerra Mundial. A espectrometria de fluorescência de raios X – FRX destaca-se, entre tantas, por sua flexibilidade, característica de suas possibilidades de analisar amostras sólidas, líquidas e gasosas, detectando praticamente todos os elementos da tabela periódica (do Boro ao Urânio) em tempos que duram no máximo alguns minutos.

O processo industrial cerâmico utiliza um rigoroso controle de qualidade das matérias-primas para garantir os padrões mundiais nos revestimentos. Os insumos utilizados são, em geral, minerais e argilo-minerais, caracterizados pela heterogeneidade tanto química quanto física. Assim, os ensaios químicos destes materiais foram, inevitavelmente, direcionados para a utilização da FRX, devido sobretudo, ao curto tempo de resposta, além de vantagens como precisão, reprodutividade e sensibilidade, que tornam a técnica compatível com as exigências da indústria.[1]

A técnica, resume-se basicamente na exposição de uma amostra à radiação x, que ocasiona aos átomos da mesma uma excitação e conseqüente emissão de raios x secundários (fluorescentes) com características específicas do elemento com que foram gerados.[2] Assim sendo, as análises por este método dependem fundamentalmente de padrões de referência adotados e da representatividade, repetibilidade e eliminação de interferentes do processo de preparação de amostras.[3]

O processo de preparação de amostras para FRX no caso específico de materiais cerâmicos, pode ser realizado por dois métodos distintos: fusão ou compactação. As amostras preparadas por fusão apresentam, em geral, melhores desempenhos técnicos mas são comumente descartadas pelo alto custo de operação.

Por outro lado, as amostras compactadas apresentam um baixo custo mas alguns interferentes, que quando não bem controlados e avaliados, provocam erros nos resultados da análise.

1.1. Objetivos

O presente estudo objetiva uma análise nos fatores críticos da preparação de amostras pelo método de pastilhas prensadas - o mais recomendado e usual para este tipo de análise.[3] Tal processo é relativamente complexo, iniciando em uma desagregação/trituração do material, seguido de homogeneização, quarteamento, cominuição, adição de agentes aglutinantes e, finalmente, compactação. [4]

Assim, o estudo avalia, isolados e conjuntamente, a influência que a redução do tamanho de partículas, a adição de agentes plastificantes (necessários para favorecer a compactação de materiais não-plásticos) e a pressão de compactação exercida para se obter as pastilhas, exercem sobre os óxidos constituintes destes materiais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Técnicas de Análise Química

No final da II Guerra dispunha-se de praticamente um único método de análise, a Química Clássica, envolvendo grandes manipulações para separações sucessivas, por precipitações e reprecipitações de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , oxalato de cálcio e fosfato de magnésio. Os óxidos alcalinos eram determinados pelo método de Lawrence-Smith, ainda com sucessivas precipitações. Para análises rotineiras menos precisas, a duração poderia ser de 4 dias, enquanto as de precisão demandavam de 7 a 8 dias. Só analistas competentes e organizados conseguiam fazer mais do que duas ou três análises concomitantes. Esse desempenho não atendia à crescente demanda, e os químicos concentraram-se em métodos colorimétricos mais rápidos.

Com o aparecimento do FRX e Absorção Atômica (metade do século), conseguiu-se mais agilidade, mas a necessidade de materiais de referência para a calibração dos instrumentos promoveu a continuação do uso dos métodos clássicos e colorimétricos, já que na manipulação real de massas e volumes consegue-se mais transparência do que nas 'invisíveis' análises instrumentais.

Em 1960, já se conseguia uma análise completa em 2 dias, com uma só precipitação (sílica) e dosagem dos demais elementos por colorimetria: Fe com KMnO_4 , Ti com H_2O_2 , Al com Cupferron e Ca e Mg por EDTA.

Como pode-se deduzir pelo que foi mencionado acima, a grande demanda em análises químicas, em todas as áreas, incentivou a produção de equipamentos analíticos. Embora as análises quantitativas clássicas da Química Analítica continuem indispensáveis em muitas situações, o grande volume de análises químicas gerado em laboratórios ligados à área de pesquisa e produção exigem análises instrumentais. O aperfeiçoamento das técnicas instrumentais possibilitou a dosagem de teores cada vez mais baixos e o auxílio da computação trouxe maior agilidade e acuidade aos resultados obtidos, graças a controles e correções embutidas nos "softwares" dos equipamentos. Uma vez calibrados, os equipamentos trabalham numa velocidade incomparável, única forma, aliás, de atender à grande demanda em análises.

Todas as técnicas instrumentais tentam ser auto-suficientes a todo e qualquer desafio analítico, mas sempre existe alguma limitação para algum elemento ou material, de forma que uma única técnica não é universal. Por outro lado, como as técnicas instrumentais são "evolucionárias" e não revolucionárias, nenhuma pode ser descartada pelo surgimento de outra, e sim complementada, já que a gama de problemas analíticos é muito vasta. Qual deverá ser o principal equipamento, e quais as complementações necessárias, constituem a decisão de uma empresa ou órgão de pesquisa na instalação de um laboratório.

A fluorescência de raios x teve muito sucesso entre os metalurgistas na década de 50, e começou a ser usada em outras áreas nos anos seguintes. Tubos mais potentes, janelas mais finas, melhor geometria e novos cristais contribuíram para aumentar a potencialidade da técnica. A dosagem em materiais sólidos, sem solubilizações, encantou os usuários, como aconteceu na mesma época com a Espectrografia Óptica, também técnica de emissão atômica. A velocidade na obtenção de análises multielementares, mesmo sendo os equipamentos seqüenciais, muito contribuiu para que a técnica se difundisse rapidamente.

2.2. Análise química aplicada à indústria cerâmica

A indústria cerâmica Brasileira sempre esteve muito bem posicionada entre os maiores e melhores produtores mundiais. As origens para este destaque estão relacionadas principalmente com a qualidade final dos produtos, consequência direta de um processo produtivo eficiente e de um sistema de aquisição e controle de matérias-primas com rigorosos controles.[6] Navarro et al [7] afirma que a qualidade tem um custo, mas os benefícios obtidos com ela superam amplamente este custo. Ela aumenta a produtividade, aumenta a participação no mercado e prestigia a imagem da empresa.

Em geral, conforme nos relata Navarro et al [7], as ferramentas de implementação de sistemas de qualidade presumem a introdução de controles nas diversas etapas do processo produtivo, possibilitando a delimitação de parâmetros dentro dos quais se enquadram e se previnem as características do produto final. Assim, a aquisição desses dados de controle fornece, num primeiro momento, a

possibilidade de intervenção no caso de anormalidades, ocasionando a redução de perdas e a diminuição do custo unitário de produção. A longo prazo, as informações constituirão a “memória técnica” da empresa, enriquecendo o patrimônio intelectual e representando um ponto de partida imprescindível para a criação de inovações tecnológicas.

Atualmente, as indústrias cerâmicas com sistemas de qualidade implantado e/ou com preocupação na melhoria do produto final efetuam os mais variados controles nas matérias-primas para a formulação do substrato do revestimento, nas matérias-primas da superfície esmaltada, no processo de fabricação, nos aditivos e corantes.

A caracterização química destaca-se dentre os itens citados, por ser um controle geralmente indispensável, tendo com freqüência um carácter eliminatório na aquisição geral das matérias-primas.

A análise química objetiva descrever os compostos químicos (geralmente óxidos) existentes em uma determinada amostra, quantificando suas concentrações. De posse das informações geradas por ela e baseados em conhecimentos teóricos e práticos, os técnicos fabris conseguem prever o comportamento químico e físico dos produtos submetidos às diversas etapas de produção, principalmente quando expostos ao tratamento térmico.

Nas indústrias cerâmicas de revestimentos, a determinação química é utilizada principalmente nos materiais minerais e argilo-minerais que comporão a formulação da massa da base do revestimento, além de ser também muito aproveitada para a análise dos vidros e corantes da superfície esmaltada e ainda como controle nas próprias formulações acabadas.

Em geral, os resultados expressam os valores percentuais dos óxidos de: silício, alumínio, potássio, sódio, cálcio, magnésio, manganês, fósforo, titânio, ferro, chumbo, zircônio, bário, zinco e enxofre.

As aplicações mais freqüentes da determinação química de um material na indústria cerâmica são:

- Verificação do teor de óxido de ferro;
- Avaliação do grau de fundência do material, pela presença principal dos óxidos de sódio e potássio;
- Qualificação de talcos, pelo teor de óxido de magnésio;
- Presença de contaminantes em areias, aluminas, calcários;

- Quantificação específica de algum óxido de interesse;
- Teor de material volátil pelo fechamento do somatório dos compostos (determinação da perda ao fogo);
- Relação entre os óxidos de silício e alumínio em argilas.

Em seus relatos, Albero et al [8] associa uma enorme gama de defeitos finais nos produtos com fatores referentes à composição química, que podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 – Defeitos de fabricação associados a análise química [8].

Etapa de fabricação	Descrição	Forma do defeito
Recepção da matéria-prima com impurezas ou partículas estranhas	Presença de carbonatos, piritas, ferro ou óxido de ferro, pirolusita, mica, partículas refratárias, sais solúveis	Defeitos pontuais
Composição e preparação da massa	Excessiva proporção de quartzo	Baixa resist. mecânica, curvaturas
	Composição química variável e/ou impurezas	Variações de tamanho, desquadramentos
	Excessiva proporção de carbonatos	Variações de tamanho, deficiência no acoplamento esmalte/suporte
Formulação e preparação do Esmalte	Excesso de alcalino-terrosos	Matificação, cristalização
	Formulação excessivamente fundente ou refratária	Superfícies rugosas
	Baixa proporção de elementos plásticos ou ligantes	Falta de aderência esmalte/suporte a cru

Conforme Garcia [1], na indústria cerâmica não se pode realizar um controle esporádico no processo produtivo e assim, as técnicas utilizadas devem responder a necessidade de uma supervisão constante, onde se requer uma análise rápida e confiável de amostras representativas para monitorar os diferentes processos. Ela [1] assegura, ao referenciar uma publicação da Associação Britânica de Pesquisa Cerâmica de 1973, cujo título é "A precisão da Análise da Cerâmica Industrial", que esta é uma ferramenta imprescindível para a análise de ditos materiais devido, entre outros tantos, às dificuldades de se conseguir a consistência dos resultados pelas vias clássicas.

As diferentes técnicas de análise química têm suas particularidades e aplicações definidas. Para o caso da indústria cerâmica, Garcia [1] elege a FRX e destaca as principais vantagens, descritas a seguir:

- **Grande número de elementos analisáveis:** todos da tabela periódica, desde o berílio até o urânio, observando-se as condições específicas para se obter um alto nível de precisão e exatidão, possibilitando ainda, análises qualitativas relativamente completas;
- **Curtos tempos de análises:** requer-se um tempo nunca maior do que 30 minutos para a preparação de amostras e aproximadamente 5 minutos para uma análise quantitativa (10 elementos) ou 25 para qualitativas (Be ao U);
- **Linearidade em todo o intervalo de análise:** existe uma relação linear entre a concentração do elemento a analisar e a intensidade da radiação fluorescente emitida pela amostra, o que permite a análise em concentrações entre 0 e 100%, evitando os problemas de diluição que normalmente são necessários em técnicas como Absorção Atômica e Plasma, com seus correspondentes erros;
- **Facilidade de anulação de interferências:** os inconvenientes de sobreposição de linhas analíticas pode ser resolvido facilmente pela troca de condições analíticas (cristais, ângulos, etc.) ou por correções matemáticas do *software*, o que em outras técnicas implicaria na atuação sobre a amostra (aumento de erros e tempo);
- **Sensibilidade e limites de detecção:** em geral, a sensibilidade é tão alta que se pode garantir que alguns decimais dos resultados não dependem da própria técnica e sim da precisão dos certificados dos padrões internacionais ou secundários. Por outro lado, os limites de detecção superam as necessidades dos controles de qualidades da indústria cerâmica;
- **Automatização:** os equipamentos são totalmente automatizados, permitindo que todos os parâmetros operacionais sejam alterados via *software*, permitindo inclusive sua instalação junto às linhas de produção, garantindo a ausência de erros operacionais;
- **Custo do equipamento e manutenção:** Apesar de um custo inicial relativamente elevado, a ausência de consumo de reagentes caros e as amplas possibilidades de gerar resultados tornam rápida a sua amortização.

2.2. Fluorescência de raios x

2.2.1. Histórico

Em 1895, Wilhelm Conrad Röntgen, físico alemão, descobriu uma radiação diferente do que se conhecia, durante experiências sobre a condução de eletricidade em gases, com um tubo de raios catódicos. Observando descargas elétricas em ampola de *Crookes*, num ambiente escuro, utilizando uma placa com platinocianeto de bário a 2 metros de distância, verificou uma luminescência que não era produzida pelos raios catódicos. Deduziu assim que havia descoberto uma nova fonte de energia, denominando-a simplesmente de raios x. A posterior apresentação de suas pesquisas à comunidade científica, rendeu-lhe, em 1901, o prêmio Nobel da Física[2].

Ebel, H. [25] divide a história das análises químicas com FRX em três grupos principais. O primeiro, de aproximadamente 30 anos, resulta no desenvolvimento dos princípios básicos da técnica como um método de análise quantitativa. Inicia justamente na descoberta, em 1895, e prossegue com Barkla (Nobel da Física em 1917) que descreve a interação dos raios x com a matéria (1904), sua polarização (1906), absorção (1909) e fluorescência (1911). Em 1912, Friedrich confirma a natureza dos raios x como parte do espectro de ondas eletromagnéticas (Nobel em 1914). Um tratamento diferente dado ao mesmo problema, precedeu o conceito de difração de raios x na formulação proposta da equação de Bragg (Nobel em 1915). Em 1913, Moseley correlaciona o comprimento de onda com os números atômicos. Em 1928, Glocker e Schreiber consideram que a intensidade de linhas características de um elemento dependem da sua concentração na amostra. Finalmente, duas contribuições instrumentais: Coolidge com o tubo de alto vácuo e Geiger e Müller com o contador GM.

O segundo período descrito por Ebel, H.[25], ocorre de 1930 a 1960 e deixa de ser restrito apenas a Europa. Os principais desenvolvimentos foram a troca dos tubos abertos pelos selados, da detecção por registros fotográficos ou câmaras ionizantes pelos contadores GM e de cintilação e, conseqüentemente, das medições compostas pelas medições específicas. Eventos estes auxiliados pelos desenvolvimentos deste campo na segunda guerra mundial. Os equipamentos atuais de FRX seguem

basicamente o protótipo de Friedman e Birks, desta época. Aparatos mais capazes foram surgindo a medida que a técnica foi introduzida à laboratórios industriais, onde tornou-se um sério competidor da espectrometria de emissão ótica. Conforme Jenkins, existiam cerca de 100 máquinas de FRX em 1950, e 1.000, dez anos depois. Os equipamentos começaram a ser auxiliados pelos primitivos sistemas computacionais, para ajustes e montagens de curvas de calibração, quando Gillam e Heal (1952) e Sherman (1954) descreveram aproximações teóricas da excitação dos raios x fluorescentes na dependência dos parâmetros instrumentais e elementais e da composição da amostra.

Por fim, o terceiro período de Ebel, H.[25], trouxe a eletrônica de estado sólido, detectores aprimorados, miniaturização e computadores avançados. Houve também um incremento significativo do número de equipamentos: de aproximados 1.000 em 1960 para cerca de 10.000 em 1970. As aproximações analíticas são divididas em coeficientes α ou empíricos (Lucas-Tooth; Lachance e Trail; Claisse e Quintin; Rasberry e Heinrich) e parâmetros fundamentais (Gilfrich e Birks). A aplicação de FRX para análises de elementos-traços foi possível pelo conceito de reflexão total de Yoneda e Horiuchi, e o uso de raios x linearmente polarizados foi proposto por Aiginger, Wobrauschek e Brauner. Gardner e Hawthorn introduziram em 1975, o algoritmo de Monte Carlo para a descrição teórica de geometrias (divergência) e Gurker iniciou em 1978, a microscopia por EDAX.

2.2.2. Definição de raios x

Os raios x são radiações eletromagnéticas, que devido ao seu comprimento de onda/freqüência, ocupam a região do espectro entre o ultravioleta e raios gama. Como toda radiação eletromagnética, podem ser considerados tanto como uma onda de um certo comprimento ou como um fóton de energia. [9] A Tabela 2 mostra a classificação das radiações em função do comprimento de onda.

Tabela 2 – Classificação das radiações em função do comprimento de onda (λ) [9]

Definição:	Unidade de comprimento
Raios gama	< 0,01 Å
Raios x	0,01 a 100 Å
Ultravioleta afastado	100 a 200 nm
Ultravioleta próximo	200 a 400 nm
Visível	400 a 750 nm
Infravermelho	0,75 a 1000 μ m
Micro-ondas	0,1 a 100 cm
Ondas de rádio	1 a 1000 m

A região do espectro eletromagnético que denominamos raios x apresenta as seguintes características:[2]

- não é visível;
- propaga-se em linha reta e à velocidade da luz;
- não sofre desvios por lentes ou prismas;
- é uma radiação ionizante;
- penetra na matéria;
- existe na natureza e também provém do espaço;
- pode destruir células vivas.

2.2.3. Produção de raios x

Espectros de comprimento de onda (λ) correspondentes aos raios-X, podem ser produzidos artificialmente, pelo bombardeamento de um alvo selado e sob alto vácuo (Rh, Cr, W), por um feixe de elétrons proveniente de um filamento aquecido (cátodo). A aplicação de uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo faz com que os elétrons emitidos sejam acelerados, havendo impacto com o alvo. O espectro obtido é semelhante ao mostrado na Figura 1, sendo constituído por um número discreto de

comprimentos de onda de várias intensidades (espectro característico), sobrepondo-se a uma banda contínua de radiação (espectro contínuo ou radiação branca).[10]

A interação entre elétrons-projéteis e elétrons-alvo produz o espectro contínuo, pois os elétrons que chegam têm sua velocidade diminuída por interações sucessivas. A desaceleração dessas partículas carregadas origina uma radiação de banda espectral alargada. Temos aí transformação da energia cinética dos elétrons-alvo em energia calorífica e radiação contínua.[10]

O espectro característico mostra o rearranjo eletrônico resultante da queda dos elétrons-alvo excitados ao nível fundamental. As linhas de emissão, discretas e superpostas entre si, traduzem o ponto em que a energia foi suficiente para remover completamente um dos elétrons-alvo e mostram que outro elétron ocupou seu lugar, emitindo um fóton de radiação X, com comprimento de onda correspondente aos níveis de energia envolvidos, e, portanto, característico do elemento do alvo.[10]

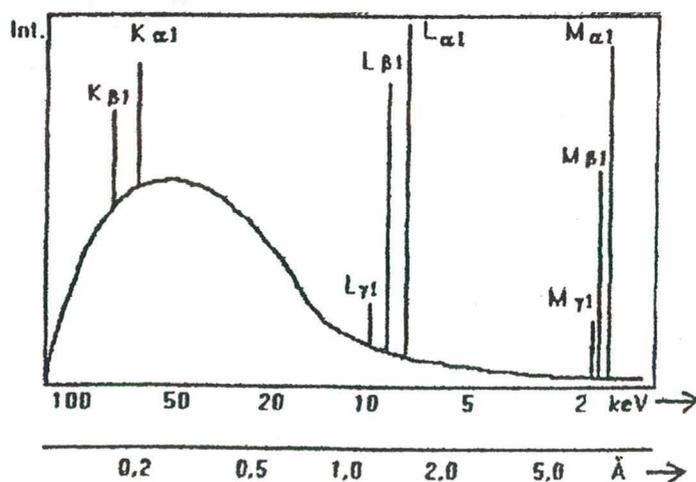


Figura 1 - Exemplo de um espectro gerado pelo bombardeio de um alvo por elétrons acelerados por ddp. (Tubo de W, 100 kV).[10]

As linhas do espectro característico, como mostrado na Figura 1, apresentam comprimentos de onda correspondentes aos níveis de energia envolvidos, e são representados por letras do alfabeto grego e números. A letra indica as camadas envolvidas, enquanto os números reportam-se às sub camadas. Uma representação esquemática é mostrada na Figura 2.[10]

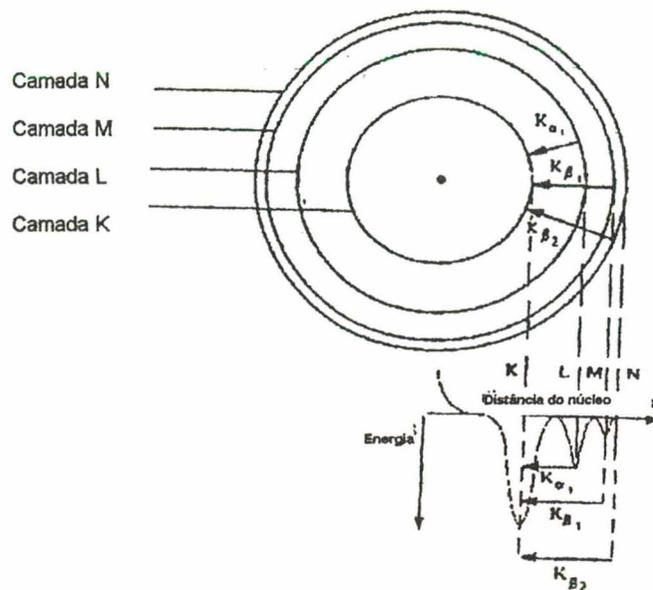


Figura 2 - Transições que causam radiação característica.[10]

A denominação de cada salto pode ser melhor entendido observando os exemplos dados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 – Denominação dos saltos quânticos.

Elétron salta da camada	Para a camada:	Denominação:
L	K	$K\alpha$
M	K	$K\beta_1$
N	K	$K\beta_2$
M	L	$L\alpha$

2.2.4. A Radiação Fluorescente

A irradiação de materiais com um feixe de Raios-X promove fenômenos complexos. Ao penetrar na amostra, ele pode permanecer na forma de fótons que se desviam de sua trajetória inicial com ou sem perda de energia. Os que o fazem com perda de energia sofrem ao mesmo tempo mudança de comprimento de onda e

originam um espalhamento incoerente denominado Efeito Compton, enquanto que os demais originam espalhamento coerente ou clássico (ou também Rayleigh). [10]

Na geração da radiação secundária (fluorescente) ocorrem os mesmos fenômenos de deslocamento de elétrons mencionados na geração de raios-X, que pode ser observado na Figura 3: se um elétron da camada K foi arrancado, o átomo torna-se instável devido à presença de um vazio em sua estrutura. O equilíbrio do átomo pode ser restabelecido por uma ou mais transições de elétrons de orbitais mais externos para a camada K, acompanhadas da emissão de radiação de X correspondente à diferença de energia entre a posição inicial e final do elétron transferido. Como cada átomo tem seu raio atômico ou raio iônico perfeitamente definido, cada posição é única, isto é, cada elétron tem um único endereço, e seus deslocamentos a outra posição (outro endereço), traduzem perfeitamente seu percurso, deixando claro também a qual elemento químico o elétron pertence. [10]

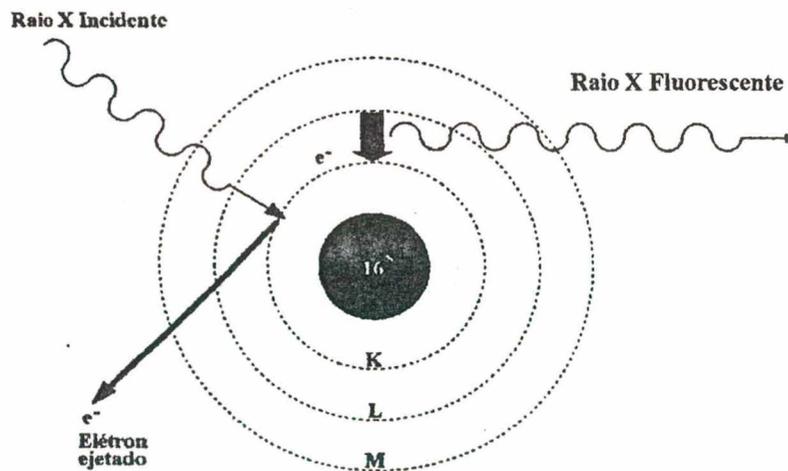


Figura 3 – Geração do raio x fluorescente [9]

Lembrando que o comprimento de onda é inversamente proporcional a energia ($E=h.c/\lambda$), pode-se perceber que λ decresce com o aumento de energia e que uma transição $K\beta$ consome mais energia e tem λ menor que uma transição $K\alpha$. Da mesma forma, transições L terão comprimentos de onda maiores, e menor energia, que as linhas K, conforme observa-se, à título de exemplificação, no espectro de dispersão de energia, representado Figura 4. [10]

Na prática, o número de linhas observadas para um dado elemento vai depender do número atômico do elemento, das condições de excitação e da faixa de λ que o equipamento trabalha. Em geral, os equipamentos comercialmente disponíveis operam na faixa de 0,3 a 20 Å, o que cobre três séries de linhas: K, L e M. Cada série é composta por um grupo de linhas, sendo a mais forte denominada α , a segunda β , seguida por γ . O número de linhas em cada série aumenta da série α para as demais. Em trabalhos analíticos rotineiros, a série K é a mais usada para a maioria dos elementos, sendo a série L e eventualmente a M escolhida para os elementos pesados. [10]

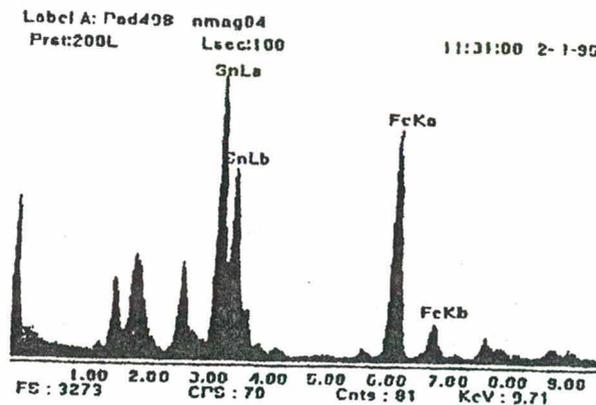


Figura 4 - Intensidades Relativas dos picos α e β : K $\beta/\alpha = 1/5$ e L $\beta/\alpha = 1/2$

A tensão a ser aplicada no tubo de Raios-X, a fim de que os elétrons incidentes tenham energia suficiente para arrancar elétrons de uma dada camada ou sub-camada é conhecida como energia crítica de excitação (ou potencial de excitação). A energia crítica de excitação aumenta com o número atômico, mas diminui com camadas mais externas, de formas que o mesmo potencial pode provocar a emissão de uma linha $K\alpha$: para um elemento leve e uma linha $L\alpha$ para um elemento mais pesado, podendo-se então usar o espectro L em substituição ao k na análise de elementos de alto número atômico, cujos potenciais de excitação se situam acima da capacidade operacional dos instrumentos.[10]

A radiação fluorescente será característica do átomo que a emitiu. Assim, sabendo-se os ângulos de reflexão e as intensidades dessa radiação é possível identificar e quantificar o elemento emissor.[7]

2.2.5. Equipamento de Fluorescência de raios X

Os espectrômetros de fluorescência de raios x por dispersão de comprimento de onda (caso do estudo) são compostos basicamente por um tubo que gera raio x, colimadores para tornar o feixe paralelo, cristais para difratar a radiação, detectores e amplificadores de sinais para captar a radiação e seletor de altura de pulso para transformar em números as radiações captadas. [10]

A Figura 5 ilustra a estrutura de um equipamento de fluorescência de raios x por dispersão de comprimento de onda.

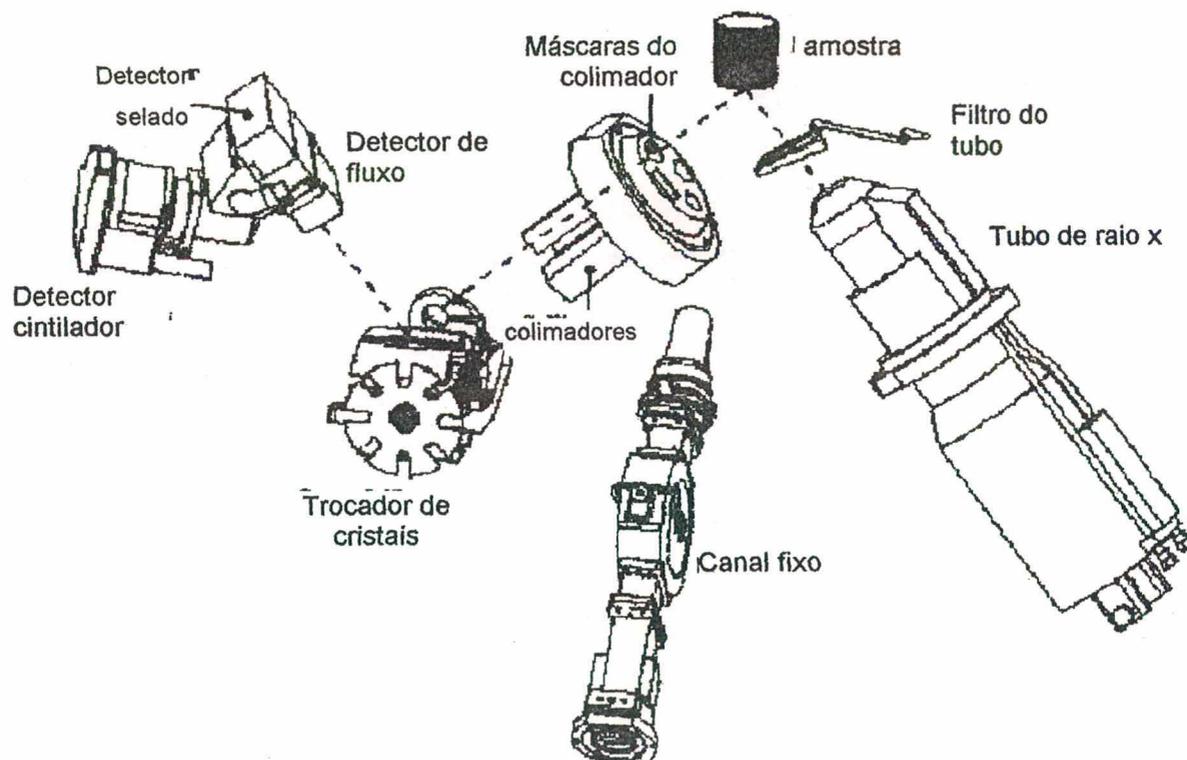


Figura 5 – Estrutura do espectrômetro. [11]

O detalhamento das partes do espectrômetro é discutido nos itens a seguir.

2.2.4.1. Tubo de raio x

O tubo de raio x é um recipiente metálico que possui internamente um ânodo (alvo metálico) podendo ser de ródio, cromo, tungstênio, cobre, ouro e molibdênio, e um cátodo, filamento metálico geralmente de tungstênio, selados sob alto vácuo. Para

a geração dos raios x é aplicada ao filamento uma corrente elétrica fazendo com que ele se aqueça e produza elétrons. Entre ele e o alvo é provocado uma diferença de potencial variável entre 10 e 60 kv, que ocasionará uma forte atração de seus elétrons em direção ao mesmo. Esta grande aceleração adquirida sofre uma brusca freada quando os elétrons se aproximam do alvo devido a efeito de repulsão, fazendo com que grande parte da energia cinética transforme-se em calor (99%) e outra em raios x (1%). Para isto, o tubo é intermitentemente refrigerado. [12]

Finalmente, a radiação deixa o tubo através de uma fina janela de berílio (3 mm de espessura), construída assim para que permita uma eficiência máxima na passagem dos raios x. [12]

2.2.4.2. Colimadores

Os colimadores são lâminas metálicas finas, dispostas paralelamente entre si. Geralmente são construídas de níquel ou molibdênio. A função específica deste aparato é corrigir as distorções radiais nas radiações fluorescentes que partem da amostra para incidir no cristal monocromador de forma alinhada. O espaçamento entre as lâminas é função da gama de elementos que se deseja analisar, sendo o mais largo para elementos mais leves (comprimento de onda maiores) para que não se perca intensidade, e vice-versa. Os equipamentos sempre trazem mais de uma opção de colimador. [10]

2.2.4.3. Cristais

Os cristais analisadores têm a função de difratar a radiação fluorescente vinda da amostra, separando os diferentes comprimentos de onda, utilizando-se da lei de Bragg, descrita na equação 1.[9]

$$2.d.\text{sen } \theta = n\lambda$$

Equação 1

Onde: n = número inteiro correspondente à ordem de difração

λ = comprimento de onda de radiação característica incidente (Å).

d = espaço entre dois planos paralelos do cristal (μ).

θ = ângulo entre o plano dos raios x incidentes e o plano do cristal.

Os cristais diferem entre si pelo espaçamento entre os planos (d) e a utilização é função do(s) elemento(s) a ser(em) analisado(s), sendo os de maiores espaçamentos apropriados aos elementos mais leves (maiores comprimentos de onda). A Figura 6 retrata um dado cristal difratando uma radiação de determinado λ , para um ângulo específico.[9][10]

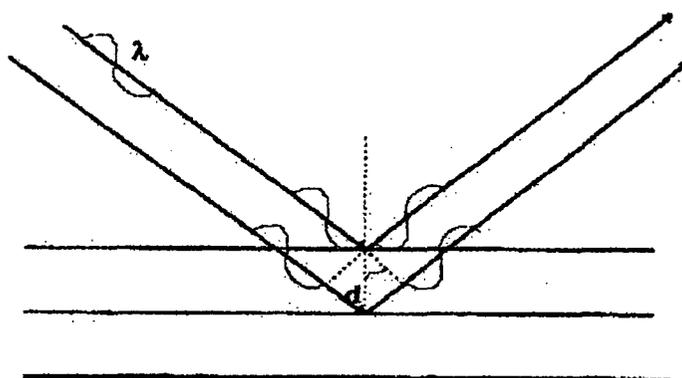


Figura 6 – Cristal monocromador [12]

Atualmente existe um grande esforço científico para a construção de cristais que permitam otimizar este fenômeno, permitindo a detecção mais eficiente de elementos mais leves, como berílio, boro e carbono. Na Tabela 4 são descritos os principais cristais comercializados na atualidade. [10]

Tabela 4 – Principais cristais comercializados.[10]

Cristal	Planos	2d (Å)	Deteção
LiF (Fluoreto de Lítio)	(220)	2,848	K > Ti (22) L > La (57)
LiF (Fluoreto de Lítio)	(200)	4,028	K > K (19) L > Cd(48)
PET (Pentaeritritol)	(002)	8,742	de Al (13) a K (19)
TLAP (Hidrogenoftalato de tálio)	(100)	25,9	de F (9) a Na (11)
Ge (Germânio)	(111)	6,532	K > P
EDDT (Etileno diamino D-tartarato)	(020)	8,808	K > Al (13) L > Br (35)
ADP (Diidrogenofosfato de amônio)	(110)	10,642	K > Mg (12) L > As (33)
PX -1		50	N, O, F, Na, Mg
PX - 3 e PX - 4		120	B e C
PX -6		200	Be a C

2.2.4.4. Detectores

Os detectores de raios x são aparatos que têm a função de converter a energia dos fótons emitidos pela amostra em pulsos elétricos, possibilitando a quantificação de suas intensidades. Os tipos mais utilizados são os de cintilação e o contador proporcional de fluxo. [9][10]

O detector cintilador é constituído de um cristal de iodeto de sódio e fósforo ativado com tálio, que é capaz de emitir luz quando incidido por radiação x. Após isso, um tubo fotomultiplicador converte a energia luminosa em pulsos eletrônicos. Este tipo possui uma elevada eficiência e rapidez, porém uma baixa resolução que associa a sua utilização para elementos com número atômico maior que 20.[9][10]

Os detectores contadores proporcionais podem ser de tipo selado ou de fluxo. Como o próprio nome sugere, o contador selado contém um volume fixo de gás, enquanto o de fluxo, por ter uma janela muito mais fina (1,2 ou 6 μm), permite que o gás escape em poucos meses. Para contornar esse problema, um fluxo constante de gás é mantido durante o funcionamento do equipamento. O gás de preenchimento dos contadores proporcionais é um gás inerte, e quando um fóton entra no detector e colide com o gás, um elétron pode ser deslocado e formar um par iônico; o número de pares gerados é proporcional a energia do fóton. Os pares eletrônicos são acelerados por uma ddp aplicada à mistura gasosa, em direção ao ânodo, ocasionando novas

colisões. Esse efeito de avalanche é denominado "gas amplification" e é moderado pela presença de um outro gás, como o metano. A colisão de elétrons com átomos causa a emissão de uma radiação ultravioleta, que é medida por uma pré-amplificadora, como nos detectores de cintilação. Este sistema apresenta menores perdas, sendo ideal para detecção de elementos mais leves. O argônio é o gás inerte mais comumente usado, na proporção 90%Ar-10%CH₄. [10]

Os pulsos elétricos gerados pelos detectores serão então amplificados, corrigidos e medidos de forma a expressarem valores de contagens por segundo, que pode ser específica para determinado elemento de interesse ou uma varredura gráfica ao longo do deslocamento angular do espectrômetro.

2.3. Parâmetros da preparação de amostras para Fluorescência de raios X

A preparação de amostras é uma etapa imprescindível e ao mesmo tempo fundamental em qualquer técnica analítica. É nela que estão as origens da grande maioria dos erros de análises.

As amostras para análise em FRX podem ser submetidas tanto na forma sólida, quanto líquida e gasosa, desde que se possua porta-amostras adequados. A quantidade exposta à radiação é muito pequena e, portanto, requer-se obrigatoriamente um eficiente sistema de amostragem para garantir a representatividade, além de uma superfície homogênea, plana e isenta de contaminações. [3]

Jenkins [14] relata que em geral, o analista deve preferir analisar a amostra diretamente, evitando assim todo tipo de contaminação dos processos de beneficiamento e preparação. Porém, na prática, existem dois problemas comuns que limitam este procedimento: a heterogeneidade e o tamanho da amostra. Os problemas de tamanho são freqüentes nos casos de metais e pedaços grandes de rochas. Quanto a heterogeneidade, além dos casos citados, os materiais em pó requerem sempre uma atenção especial. A Tabela 5 mostra as formas mais comuns e os respectivos tratamentos adequados para a análise em fluorescência de raios x.

Tabela 5 – Formas e tratamentos de amostras para análises [14]

Tipo	Forma	Tratamento
Sólidos	Homogêneo	Polir para obter uma superfície plana
	Heterogêneo	Dissolver ou reagir para ter uma solução ou uma fusão homogênea
Pós	Homogêneo	Moer e prensar na forma de pastilhas
	Heterogêneo	Moer e fundir
Líquidos	Homogêneo (concentrado)	Analisar diretamente ou diluir
	Homogêneo (diluído)	Pré-concentrar
	Heterogêneo	Filtrar para remover sólidos
Gases	Poeiras, cinzas	Aspirar por um filtro para remover os sólidos

Para a análise de materiais cerâmicos, especialmente minerais e argilo-minerías, tanto na forma de rochas ou mesmo em pó, existem dois tipos principais de preparação: pastilhas prensadas ou fundidas. O processo para obtenção de pastilhas prensadas passa por etapas de homogeneização, moagem e compactação, com ou sem adição de agentes aglutinantes. Na obtenção de pastilhas fundidas, conhecidas também como pérolas, ao invés de serem prensadas, as amostras são vitrificadas em alta temperatura (1050° C) com a adição de fundentes (geralmente tetraborato de lítio - $B_4Li_2O_7$). As vantagens e desvantagens de cada processo são mostradas na Tabela 6.[15]

Tabela 6 – Preparação de Amostras [15]

Fatores	Pastilhas	Pérolas
Estrutura mineralógica	Grande influência	Nula
Tamanho de partícula	Grande influência	Nula
Efeito matriz	Grande influência	Pouca influência
Equipamentos	Prensa	Forno de fusão
Homogeneidade	Boa	Muito boa
Tempo de preparação	15 minutos	15 minutos
Custo	Baixo	Alto
Facilidade de manejo	Muito boa	Boa
Consumo de reativos	Baixo	Moderado
Elementos voláteis	Analisáveis	Não analisáveis

A grande maioria dos fatores técnicos apontam como ideal o método de preparação por pérolas, destacando-se a eliminação de efeitos de tamanho de partículas, cristalinidade e de matriz (uma vez que a matriz passa a ser o boro e o lítio, elementos muito leves) [14]. Por outro lado, as pastilhas podem ser preferidas quando necessita-se de uma maior sensibilidade (não há diluição significativa) ou para a análise de elementos voláteis (como o enxofre). Contudo, o item custo torna-se decisivo para situações onde requer-se um extensivo número de análises com materiais rotineiros, como por exemplo, o aporte analítico ao setor industrial de revestimentos cerâmicos.

2.3.1. Tamanho de Partículas

Conforme Ratti, G. [16], a exposição de pós cerâmicos prensados ao FRX sofre a influência da granulometria do pó e da rugosidade da superfície. Como regra geral, quanto mais fina a granulometria maior é a intensidade da radiação fluorescente, pois partículas grosseiras farão com que existam "sombras" de uma partícula sobre a outra. Em amostras onde diferentes compostos estão presentes, a granulometria é importante também por questões de homogeneidade: a diferente moabilidade e densidade das espécies levam a heterogeneidades pontuais e, conseqüentemente, a erros na quantificação. Na prática, objetiva-se um tamanho de partícula constante para padrões e amostras de maneira a garantir a repetitividade das intensidades fluorescentes. O efeito da granulometria não é igual para todos os elementos. Diferentes tamanhos de partículas terão maior efeito sobre elementos mais leves.

Obenauf, R. H. et al [4], relata que é difícil dizer o quão fino deve-se pulverizar uma amostra. É conhecido por muitos anos que a tendência é que a intensidade dos raios x fluorescentes aumentem a medida que se reduz o tamanho de partículas. Isto ocorre devido a redução dos espaços vazios na superfície da amostra. Pela mesma razão, como o tamanho de partícula de um dos componentes da amostra está diminuindo, este irá ocasionar uma maior intensidade relativa ao componente de tamanho de partícula fixo. Além disso, se o tamanho de partícula de ambos os componentes está diminuindo, as suas respectivas intensidades devem diminuir ou

aumentar dependendo dos seus relativos coeficientes de absorção. Por fim, quando o tamanho de partícula é pequeno o bastante, as intensidades estabilizam.

Na exposição das amostras aos raios x há um limite de profundidade ao qual a radiação incidente pode penetrar e resultar em fluorescência pela amostra. Esta profundidade é geralmente chamada de **espessura crítica ou infinita** e pode ser estimada para alguns materiais, conforme o elemento que está gerando a radiação incidente, de acordo com a Tabela 7 [26].

Tabela 7 – Estimativa de profundidade de penetração dos raios x, em μm [26]

Matriz	Radiação Incidente		
	Mg $K\alpha$	Cr $K\alpha$	Sn $K\alpha$
	E = 1,25 keV	E = 5,41 keV	E = 25,19 keV
Chumbo	0,6	4	50
Latão	0,7	20	170
Ferro	0,9	30	260
Fe_2O_3	1,6	60	550
SiO_2	7	100	8000 (0,8 cm)
Pérolas ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	12	800	50000 (5 cm)
Água	14	900	50000 (5 cm)

A medida que o tamanho de partículas é diminuído relativamente a espessura crítica, as intensidades fluorescentes emitidas por diferentes compostos da amostra tendem a valores estáveis, conforme mostra a Figura 7.

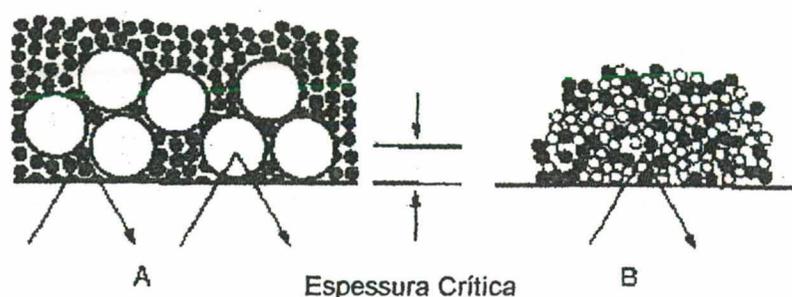


Figura 7 – Espessura crítica das amostras [4].

Na prática, o tamanho de partículas ideal é determinado empiricamente, com moagem suficiente para que se tenha a intensidade de raios x estabilizada e reproduzível.

Em Bertin E. P. [2], o efeito do tamanho de partículas em pós é análogo ao efeito da rugosidade em sólidos, ou seja, a rugosidade da superfície deve ser menor que a espessura crítica do sólido para a maior linha analítica a ser medida. Em geral, o efeito de tamanho de partícula desaparece substancialmente, até mesmo para a linha $K\alpha$ do Mg, quando em tamanhos aproximados de 400 mesh ($38\ \mu\text{m}$). Partículas grossas podem ser satisfatórias para comprimentos de ondas curtos e partículas finas são requeridas para linhas como Na $K\alpha$ e F $K\alpha$. Caso o tamanho de partículas ainda afete a intensidade de alguma(s) linha(s) analítica(s), então todas as amostras e padrões desta análise devem ter a mesma distribuição granulométrica. Em pós com tamanho de partículas não uniformes, a segregação deve ocorrer pelo tamanho. Em pós não homogêneos, a segregação deve ocorrer pela densidade.

Em geral, para uma determinada pressão de compactação, quanto menor o tamanho de partícula, maior será a intensidade da linha analítica e, para um dado tamanho de partícula, quanto maior a pressão de compactação, maior será a intensidade da linha analítica. Esta relação é mostrada na Figura 8, através da variação das intensidades da linha Zn $K\alpha$ de uma amostra em pó de zinco em diferentes tamanhos de partículas. [2]

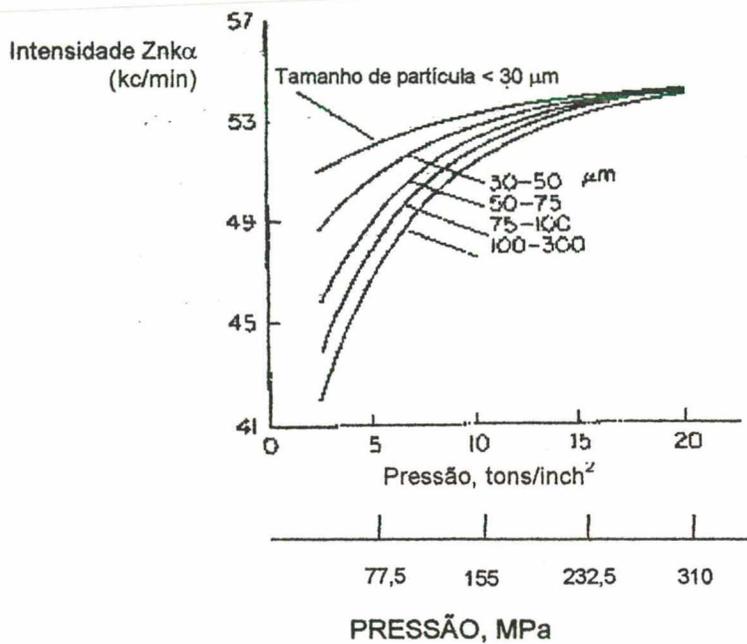


Figura 8 – Efeito do tamanho de partículas e pressão de compactação. [2]

A referência [2] exemplifica uma situação em que um pó heterogêneo tem partículas maiores ricas no elemento A e menores ricas em B. Caso a profundidade efetiva da amostra seja menor do que o tamanho médio das partículas maiores, a intensidade da linha B será anormalmente alta enquanto que a linha A será anormalmente baixa. Esta condição poderá ser minimizada pela redução do tamanho das partículas maiores ricas em A.

Whiston [17] comenta o efeito de tamanho de partículas com base na exemplificação da Figura 9, que compara a irradiação de uma amostra com partículas maiores a outra com partículas menores.

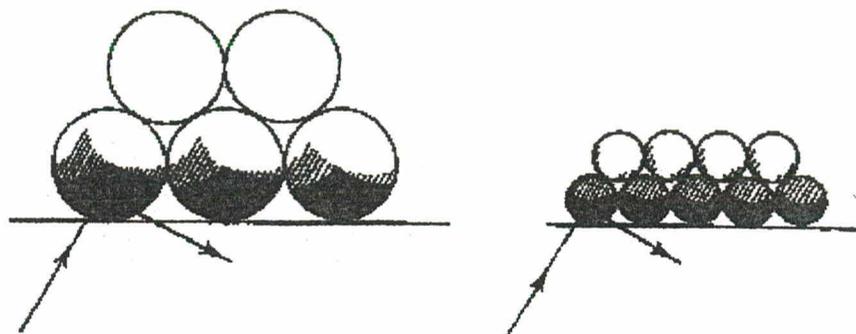


Figura 9– Volume fluorescente de amostras para partículas grandes e pequenas[17]

As regiões hachuradas representam o volume da amostra em que o feixe primário realmente penetra, muito embora apenas uma parte da emissão fluorescente desta região conseguirá emergir. As regiões escuras representam o “volume fluorescente” – a parte da amostra de onde a radiação fluorescente efetivamente emerge. Pode-se perceber que a profundidade de penetração do feixe primário é a mesma para ambos os casos, entretanto, o volume fluorescente da amostra com partículas maiores é de aproximadamente 33% enquanto que o da amostra com tamanhos menores é próximo a 70%.[17]

Whiston [17] conclui suas observações, comentando sua experiência com uma amostra em pó de óxido puro de nióbio (Nb_2O_5), mostrada na Tabela 8. Conforme ele, a intensidade analítica desta linha torna-se independente do tamanho de partículas para dimensões menores ou iguais a 0,01 mm.

Tabela 8 – Efeito do tamanho de partículas nas intensidades fluorescentes [17]

Intensidade relativa da linha Lα1 do Nb (unidades arbitrárias)	Tamanho de partículas (mm)
87,65	3,1
88,70	2,4
89,85	1,8
92,05	1,0
96,30	0,2
100,00	0,01

Masi [18] em sua dissertação, referencia-se a Bertin [2] e conclui que em pós cujo tamanho de partícula não é uniforme, poderá ocorrer segregação de tamanhos e nos pós não homogêneos poderá ocorrer a segregação por densidade. Conforme ela, os efeitos indesejáveis de tamanho de partículas podem minimizar-se da seguinte forma:

- 1) Moendo o pó até obter-se tamanhos menores que 325 mesh (45 μ m);
- 2) Utilizar um processo de moagem idêntico e repetitivo para amostras e padrões, que garanta a ambos sempre o mesmo tamanho de partículas;
- 3) Diluição seca, realizada preferencialmente com um pó cujo coeficiente de absorção de massa para radiação primária e linha do analito seja similar aos que possuem as partículas deste analito;
- 4) Compactação a elevadas pressões, geralmente superiores a 700 MPa;
- 5) Usar um tubo de raios x cujo ânodo tenha linhas espectrais de comprimento de onda curto que reduzam o componente primário do coeficiente de absorção de massa da amostra e;
- 6) Utilizando-se de correções matemáticas.

Conforme ela, os efeitos de tamanho de partícula constituem a maior dificuldade para a preparação de amostras em pó, já que a intensidade de uma linha analítica de um certo elemento não será somente proporcional a sua concentração, mas também

variável diretamente relacionado a este efeito. A intensidade é constante até um determinado tamanho e decresce, mais ou menos bruscamente, com o aumento deste. O tamanho a partir do qual a intensidade começa a decrescer varia com o comprimento de onda, e será tanto maior quanto mais curto este for. [18]

2.3.2. Aditivos Aglutinantes

Conforme Bertin [2], os aditivos aglutinantes têm as seguintes vantagens: (1) pastilhas estáveis são formadas até mesmo com pós que apresentam baixa coesão; (2) melhor homogeneidade para pós de densidade ou tamanho de partículas não uniformes, (3) são conseguidos maior densidade de compactação e superfícies mais lisas; e (4) diminuição de efeitos de absorção devido diluição. Entretanto, os aditivos têm algumas desvantagens, como por exemplo, a diminuição da sensibilidade, principalmente para elementos mais leves, tanto por diluição quanto por absorção. A Figura 10 mostra este efeito para elementos com comprimentos de onda longos, em uma amostra contendo 6,5% de MgO, 16,8% de Al₂O₃, 39,7% de SiO₂ e 29,5% de CaO. Em geral, é aconselhável adicionar uma quantidade mínima efetiva de ligante na amostra e prensar a mistura sobre um fundo de ligante puro.

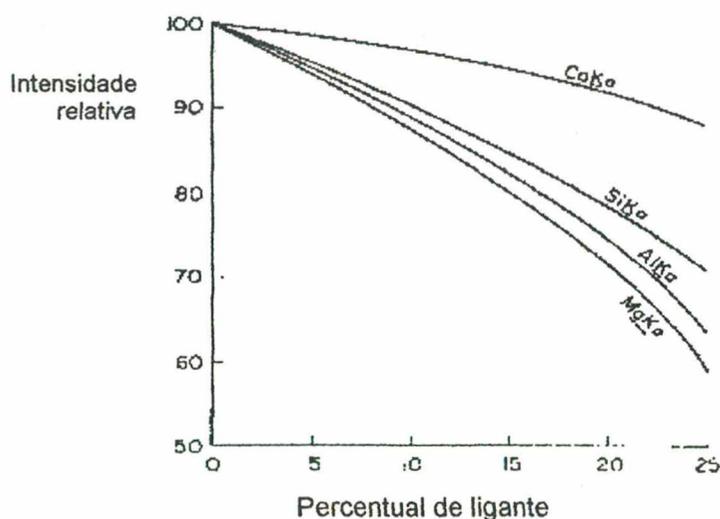


Figura 10 – Efeito da adição de aglutinantes [2]

2.3.3. Pressão de Compactação

Em recentes estudos, Perino et al [19] avaliaram as variações de pressão e granulometria para as análises de minerais pegmatíticos com pequenas quantidades de amostras (150 mg). A Figura 11 reflete os resultados para a intensidade analítica do elemento tântalo.

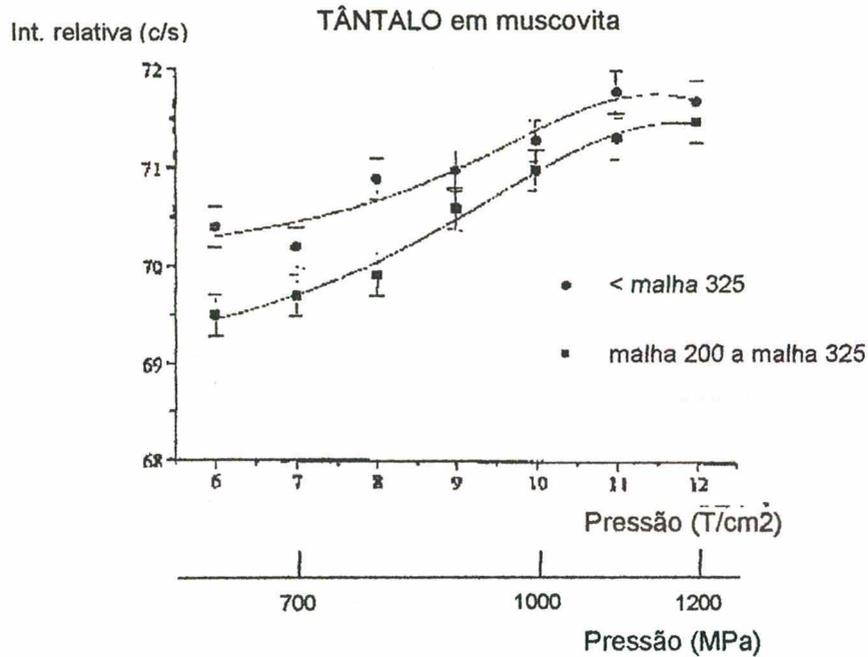


Figura 11 – Pressão versus intensidade para o tântalo. [19]

Assim concluíram que as intensidades aumentam para pressões maiores e tamanhos menores, com explicação direta em ambos os casos no aumento de densidade das amostras. Por fim, sugerem que é fundamental a preparação de pastilhas sempre com pressões maiores que 1200 MPa, podendo para esta condição adotar-se um tamanho de partícula menor do que 200 mesh (75 μm).

Conforme Bertin, E. P. [2], quanto menor o tamanho de partículas menor poderá ser a pressão de compactação para a detecção de uma determinada linha analítica. Entretanto, como pode se observado na figura 4, mesmo para tamanhos reduzidos de partículas, são necessários 310 MPa para se obter a máxima intensidade de Zn K α . Até mesmo altas pressões podem ser necessárias para comprimentos de onda pequenos, e baixas pressões podem satisfazer comprimentos de ondas curtos. Concluindo, ele comenta que já que as variações na densidade de empacotamento das

amostras influenciam na intensidade da linha analítica, pode-se monitorar as pressões com padrões internos ou ao menos trabalhar sempre com a mesma massa de amostra a ser compactada.

Em Obenauf, R. H. et al [4], algumas amostras compactam adequadamente em baixas pressões, mas ainda assim é sempre recomendável que se trabalhe com valores altos e uniformes. Como a "profundidade crítica" é muito rasa para a análise elementar em FRX, uma questão de micrometros, a compactação das amostras diminui a porosidade e aumenta, conseqüentemente, a precisão analítica.

Whiston [17] fez experiências com uma amostra em pó de zinco (Zn), conforme visto na figura 12, e observa que as mudanças na densidade da amostra influenciarão na linha analítica.

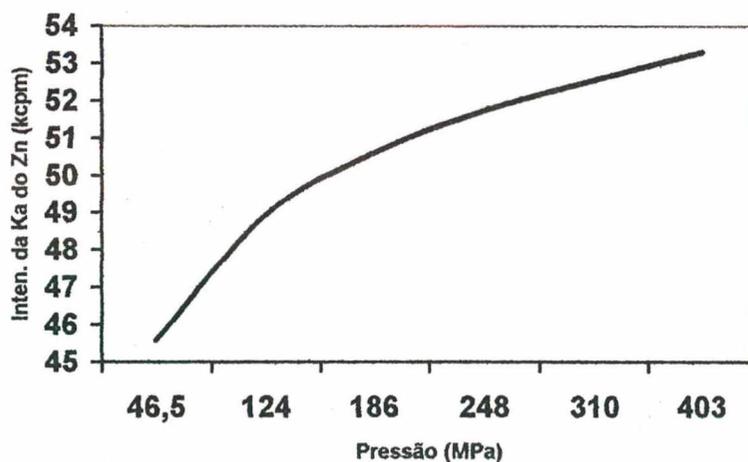


Figura 12 – Intensidade versus pressão[17]

Ele afirma que em geral, pressões próximas a 700 MPa são suficientes para garantir uma boa compactação, mas conclui que é muito importante manter os mesmos parâmetros para os padrões analíticos e as amostras desconhecidas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O capítulo em questão apresenta as amostras utilizadas nos ensaios, justificando suas escolhas e relatando suas características e utilizações. Após, são detalhados todos os equipamentos utilizados, com respectivos parâmetros de operação.

3.1. Seleção das Amostras

As amostras para a realização dos experimentos foram selecionadas de forma a preencher os seguintes requisitos:

1. Freqüência de utilização na indústria cerâmica;
2. Freqüência de solicitações de análises químicas;
3. Tamanho de partícula inicial que permitisse a verificação da eficiência de moagem (descartando-se assim a maior parte dos materiais argilosos - tamanhos inferiores a 5 μm);
4. Característica de dureza do material, que permitisse a verificação de uma eficiência progressiva de moagem e;
5. Materiais com uma gama representativa de elementos analisáveis.

Assim foram definidos três materiais para análises, sendo eles: calcário dolomítico, feldspato sódico e quartzo. As características químicas e mineralógicas, bem como suas utilidades na indústria cerâmica são comentadas a seguir.

3.1.1. Calcário dolomítico

O calcário dolomítico é uma rocha formada de uma mistura de cristais de magnesita e calcita em várias proporções, constituindo-se num carbonato duplo de cálcio e magnésio – $\text{Ca.Mg}(\text{CO}_3)_2$. [21][22].

Em geral, as dolomitas são localmente utilizadas como pedras de construção e na produção de refratários básicos. No campo da cerâmica são usados em revestimentos porosos, tanto em pisos (0-5 %) quanto em azulejos (0-15 %). [21].

A influência desses carbonatos no comportamento do corpo cerâmico é particularmente significativo durante a queima, onde ocorre a dissociação e eliminação do CO_2 que promove uma elevada e rápida porosidade, e controla decisivamente a sua retração. Na presença de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 proveniente dos materiais argiloso, os óxidos de CaO e MgO formam, a partir de 1000°C , alguns pontos eutéticos atuando como energias fundentes. Assim, para evitar uma fusão imprevista, se faz necessário que a queima do revestimento com calcários não supere os 1100°C . [21].

Por outro lado, é desaconselhável queimar este tipo de corpo abaixo de 1000°C para evitar a presença de CaO livre, que daria origem ao fenômeno de reabsorção do CO_2 (carbonatação), semelhante a uma reação inversa àquela que ocorre durante a queima. Isto seria a origem de defeitos causados por expansões por umidade em produtos já instalados: como quebras e descascamentos. Este mesmo defeito pode ser encontrado quando ocorre uma moagem grosseira nas matérias-primas calcárias [21][22].

Por fim, a presença de carbonatos fornece um incremento no coeficiente de expansão térmica do corpo cerâmico.

3.1.2. Feldspato Sódico

O feldspato é um mineral muito difuso sob a crosta terrestre, constituindo cerca de 59,7% de sua composição. Em geral, pode ser dividido em três grupos principais: albitas - $\text{Na}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_3$, ortoclases - $\text{K}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_3$ e anortitas - $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_2$, cujas propriedades são influenciadas pelos teores dos cátions presentes.[22]

O seu uso industrial baseia-se principalmente em suas características de fusibilidade, uma vez que não apresenta um ponto de fusão definido e sim um intervalo de amolecimento, sendo adicionado na formulação de revestimentos cerâmicos com o propósito de diminuir a porosidade, favorecer a aglomeração entre as partículas (densificação/gresificação) e aumentar a resistência mecânica.[22]

O teor de feldspatos adicionado na maioria das formulações dos revestimentos cerâmicos geralmente compõe-se de misturas entre sódicos e potássicos, conforme as necessidades específicas do produto, seguindo orientativamente a Tabela 9.

Tabela 9 – Teor de feldspatos adicionados em formulações de produtos cerâmicos[21]

Produto:	Teor (%):
Sanitários	20-30
Porcelana	17-37
Pavimentos (monoqueima)	20-30
Grês-porcelanato	40-48
Azulejos (monoporosos)	10-20

A utilização específica de feldspatos sódicos (albitas) é muito destacada na produção de fritas cerâmicas, onde seu uso varia em média de 20 a 40% nas formulações.

3.1.3. Quartzo

O cristal quartzo(SiO_2), cujo nome comercialmente conhecido é areia, é um material muito comum na crosta terrestre. Sua origem é magmática, quando se cristaliza com o resfriamento do magma, dando origem as rochas erutivas quartzosas. Pode também ter origem hídrica, quando provém da cristalização do gelo silíceo. O quartzo apresenta estrutura tetraédrica regular, composta por 16 átomos de silício e 32 de oxigênio. Apresenta ainda a característica de polimorfismo, onde a mesma composição química pode estar distribuída em diferentes estruturas. [21] [22]

O uso industrial é em materiais vítreos, abrasivos, refratários e mecânica de precisão. Demonstra propriedades muito importantes de piezoelectricidade, polarização rotativa e permeabilidade à radiação ultravioleta.

No campo de revestimentos cerâmicos, o quartzo é um componente fundamental no corpo, formando o esqueleto do mesmo e fornecendo uma tonalidade

branca. Durante a etapa de secagem, sua presença favorece a desgaseificação de materiais orgânicos e eliminação de água, segurando a retração do corpo. Na queima, o quartzo confere um elevado incremento de volume devido a transformação α para β a 573° C. [21]

3.2. Aparato Instrumental

Os equipamentos e acessórios necessários à realização dos experimentos, descritos a seguir, formam parte da infra-estrutura do Centro de Tecnologia em Cerâmica (CTC), situado em Criciúma-SC.

3.2.1. Equipamentos para preparação das amostras

As amostras foram adquiridas especificamente para este fim junto a uma empresa de mineração, que as forneceu na forma bruta (*in natura*). Por se tratarem de materiais rochosos (feldspato e calcário) as amostras foram britadas com a utilização de um martelo com ponta feita em metal duro, no caso uma liga de carbeto de tungstênio (WC). A partir daí, os tratamentos feitos nas amostras seguem a seqüência descrita a seguir.

1. Pré-moagem: As amostras passaram por uma moagem inicial para reduzir o tamanho grosseiro até atingirem aproximadamente 500 μm . Para tal fim, foram necessários 15 segundos em um moinho excêntrico tipo “anelar”, de marca PFAFF (Alemanha, 1995), modelo PAL-M100M, cuja rotação aplicada é de 800 rpm. Este aparato opera com um recipiente cilíndrico em carbeto de tungstênio, composto por um anel e um cilindro maciço interno de mesmo material. Apesar de uma eficiência inicial relativamente alta, seu limite de moagem também o é, significando que grandes incrementos no tempo não se traduzem em tamanhos de partículas menores. O mecanismo de cominuição deste sistema é o esmagamento/pressão dos cristais contra as paredes internas do recipiente, o que lhe torna mais aplicável para materiais rochosos.

2. Moagem: Nesta segunda etapa ocorre a moagem fina dos materiais, reduzindo-se o tamanho máximo a 25 μm . O equipamento utilizado é um moinho excêntrico GABRIELLI (Itália, 1990), modelo MILL2B, rotação nominal de 1800 rpm, cujo grande diferencial está no recipiente de ágata (rocha de SiO_2 com dureza 7 na escala mohs) desenvolvido nos próprios laboratórios do CTC. Tal recipiente caracteriza-se por ser composto por cilindros chatos de diâmetros menores (c) intercalados com um cilindro chato de diâmetro maior (d) e vedados por uma tampa (a), todos feitos também de ágata. A Figura 13 a seguir mostra esta configuração.

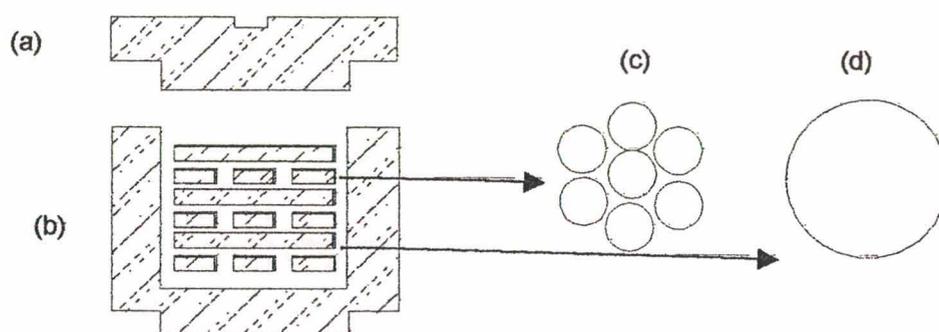


Figura 13 – Configuração do copo de moagem em ágata

A moagem é feita principalmente por princípio de atrito, onde as partículas/cristais são abrasionadas entre as camadas dos discos, além de serem fortemente comprimidas contra as paredes do copo (b). O tempo necessário para esta operação é geralmente inferior a 30 minutos.

3. Compactação: Por fim, as amostras geralmente receberam aditivos aglutinantes e foram submetidas a prensa para apresentar forma adequada a análise. O equipamento utilizado é hidráulico, de marca PFAFF (Alemanha, 1995), modelo PAL-P40M, com capacidade de 40 tonf e estampo de aço inoxidável com diâmetro de 40 mm. As amostras foram compactadas sob ácido bórico para formar uma camada de maior espessura a fim de facilitar do manuseio, permanecendo durante 60 segundos na pressão desejada.

3.2.2. Equipamento para análise química

A análise química foi realizada em um espectrômetro seqüencial de dispersão de comprimento de onda (WDS), marca PHILLIPS (Holanda, 1995), modelo PW2400. Este aparelho opera com um tubo de 3000 W e ânodo de ródio (Rh), apresentando oito cristais monocromadores, 3 detectores e 3 conjuntos de colimadores. Para a determinação de cada elemento foi selecionado a condição ótima de análise, conforme a Tabela 10.

Tabela 10 – Configuração analítica do espectrômetro

Elem.	Linha	Cristal	kV	mA	Colim.	Âng. 2 θ	Bg 1	Bg 2	Detector	LL	UL
S	K α	Ge 111	25	120	700 μ m	110,6782	1,5532		Fluxo	24	78
Ti	K α	LiF 200	40	75	300 μ m	86,1870	-1,1064		Fluxo	28	73
Si	K α	InSb 111	24	95	700 μ m	144,7842	-1,4962		Fluxo	21	78
P	K α	Ge 111	24	125	700 μ m	141,0378	-1,3664		Fluxo	23	78
Na	K α	PX 1	24	125	700 μ m	28,4608	-2,1920	2,5656	Fluxo	22	78
Mn	K α	LiF 200	60	50	300 μ m	62,9718	-0,8616		Duplo	15	74
Ca	K α	LiF 200	24	100	300 μ m	113,1498	-0,8832		Fluxo	26	75
Al	K α	PE 002	24	125	700 μ m	144,9064	-1,3494		Fluxo	18	78
Mg	K α	PX 1	24	125	700 μ m	23,5452	2,7104		Fluxo	21	78
K	K α	LiF 200	25	120	300 μ m	136,7094	-1,1752		Fluxo	24	77
Fe	K α	LiF 200	60	50	300 μ m	57,5336	-1,2038		Duplo	15	74

3.2.3. Equipamento para a determinação do tamanho de partículas

A determinação do tamanho de partículas foi realizada em um granulômetro a laser, marca CILAS, modelo 1064L, que opera em faixa nominal de 0,04 μ m até 500 μ m. Este equipamento trabalha com um feixe de radiação laser incidindo sobre as amostras diluídas em um líquido, geralmente água, em uma circulação fechada, de modo que um detector situado no anteparo diferencie o tamanho das partículas pelo

ângulo de difração da radiação incidente. O esquema operacional pode ser visto na figura 14, que mostra o ângulo de difração θ_1 para uma partícula grande e θ_2 para uma partícula pequena.

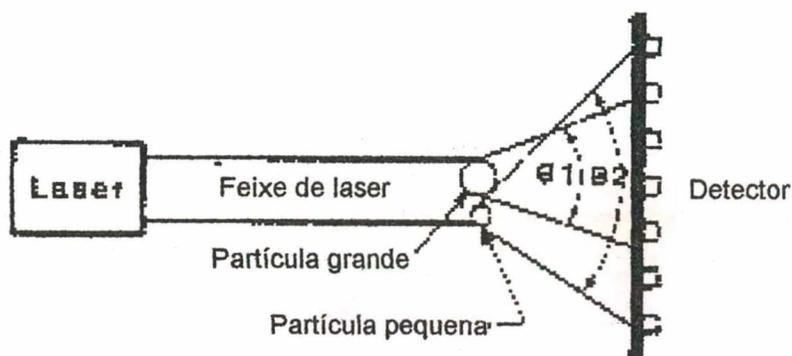


Figura 14 – Esquema operacional do granulômetro a laser.[20]

3.3. Definição dos experimentos

A parte experimental foi planejada de forma a evidenciar a contribuição específica de cada fator da preparação das amostras na análise final, conforme observado na figura 15. Para isso, foram divididos em três séries principais:

1. Variação simultânea dos três fatores em três níveis, construindo um delineamento fatorial 3^3 com uma amostra de calcário dolomítico.
2. Variação simultânea da pressão de compactação e do tamanho de partículas em três níveis, construindo um delineamento fatorial 2^3 com uma amostra de feldspato sódico.
3. Variação granulométrica em cinco níveis de uma amostra de areia, mantendo-se inalterável os parâmetros de pressão de compactação e percentual de aglutinante.

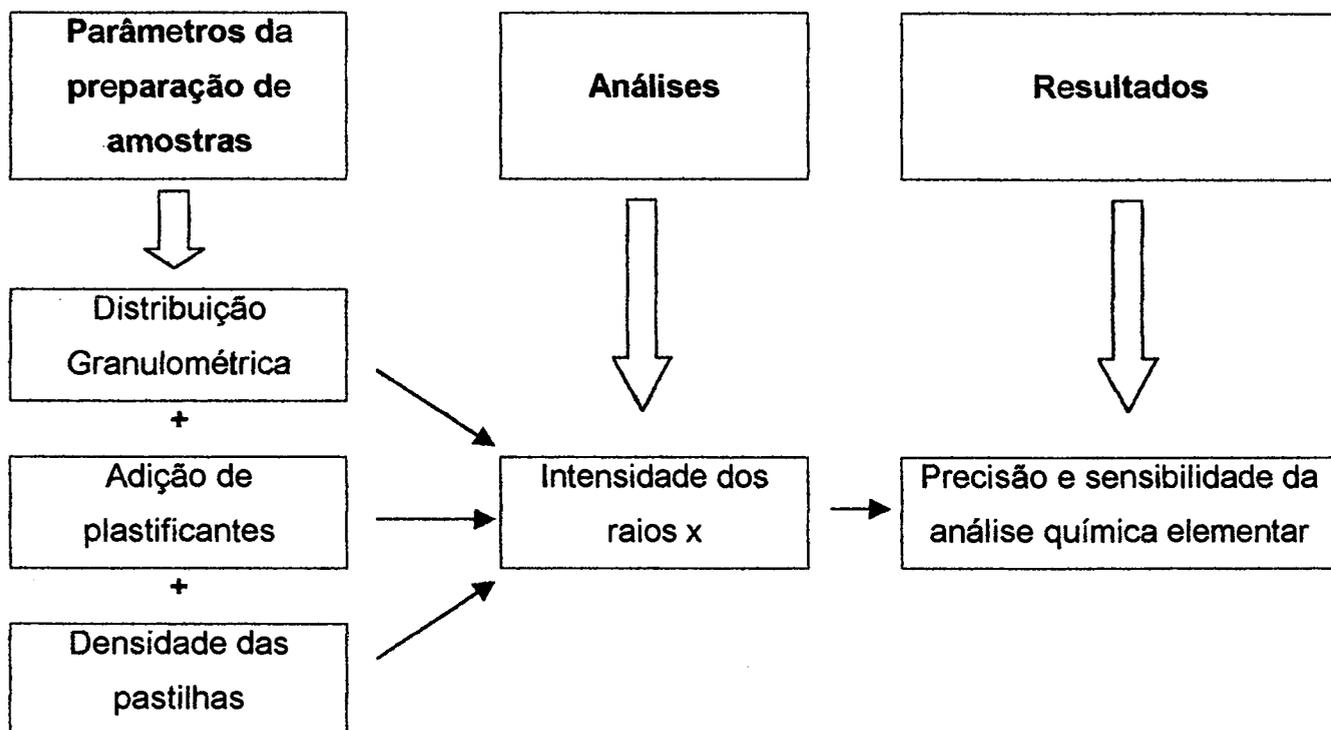


Figura 15 – Organograma da metodologia experimental

Além desses, foram criados também experimentos secundários visando garantir a reprodutividade tanto do espectrômetro, quanto da amostragem e preparação da amostra, gerando informações necessárias para cálculos de variação e desvio padrão. Assim, num primeiro teste, uma única alíquota homogênea (tamanhos inferiores a 500 μm) foi preparada 10 vezes e submetida à análise. Já num segundo ensaio, uma única pastilha já preparada, foi submetida a análise 10 vezes.

Conforme Montgomery [27], a escolha do tamanho de amostragem e da probabilidade de erro estão intimamente ligados. Assim, o autor [27] fornece embasamento teórico que relaciona a probabilidade de aceitação de resultados de um dado experimento com o número amostral, e indica em seus relatos que 10 experimentações seria o número mínimo recomendado para se obter um grau de confiança significativo. Os resultados do primeira bateria informam quanto as variações existentes na amostragem e no processo de preparação. Independente desses, os valores obtidos na segunda bateria refletem as oscilações próprias do espectrômetro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados a seguir foram divididos conforme a realização dos próprios experimentos. Numa primeira etapa, são mostrados os testes preliminares, que visam identificar e quantificar os erros associados às variações de amostragem e oscilações de equipamentos. Após, são então apresentados os ensaios-foco do trabalho, seguindo a seqüência cronológica com que foram realizados.

4.1. Testes de repetitividade e reprodutibilidade dos equipamentos e processos

4.1.1. Avaliação da repetitividade do procedimento de preparação de amostras para análises em FRX

Os experimentos possibilitarão avaliar, a partir de várias repetições da preparação de uma mesma amostra, o quanto é representativo os valores de uma análise e, determinarão por fim, um valor experimental de incerteza de medição, dando indícios do número recomendável de repetições de amostras a serem preparadas em cada teste. Por se tratar de um único material, os resultados refletirão a variação dos parâmetros de amostragem, heterogeneidade, possíveis oscilações dos equipamentos (moinho – rotação e tempo, balança – incerteza, e prensa - pressão) e demais erros aleatórios e operacionais.

Assim, uma amostra de feldspato sódico (o mesmo utilizado no item posterior 4.4) foi pré-moída (tamanhos inferiores a 400 μm) e submetida 10 vezes ao processo de preparação, seguindo rigorosamente os mesmos parâmetros de tempo de moagem (40 minutos), pressão de compactação (120 MPa) e adição de aglutinante (20%). Cabe aqui informar que, a intenção inicial de 10 amostras acabou sendo frustrada posteriormente a preparação das mesmas, por danos imprevistos em uma das pastilhas. Os resultados obtidos, são descritos na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados de repetitividade do processo de preparação de amostras

Amostras:	Detecção do elemento (kcps):									
	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Si	Ti
1	192,97	13,00	12,16	2,68	1,02	0,06	56,53	2,50	847,26	8,64
2	183,19	13,81	11,90	2,65	0,95	0,12	52,86	2,39	815,26	8,63
3	190,41	13,77	11,84	2,58	0,96	0,11	55,92	2,49	839,27	8,54
4	191,87	13,90	11,91	2,70	1,05	0,10	56,49	2,56	842,22	8,66
5	192,46	13,82	11,92	2,67	1,01	0,11	57,06	2,53	847,57	8,57
6	192,63	13,95	11,94	2,71	1,11	0,11	57,11	2,50	848,59	8,66
7	189,00	13,86	11,69	2,65	0,97	0,09	55,84	2,43	840,34	8,60
8	182,65	13,77	11,66	2,62	0,88	0,11	52,58	2,33	812,61	8,60
9	186,85	13,86	11,94	2,64	0,95	0,15	54,50	2,42	825,86	8,56

A partir dos valores obtidos sob condições de repetitividade, pode-se calcular a média e o desvio padrão. Além disso, considerando que os erros não podem ser perfeitamente conhecidos, foi calculada a incerteza de medição experimental, cujo valor significa o limite de variação que a medição de um determinado elemento pode apresentar, na sua própria unidade. Este tipo de incerteza, chamada tipo A, trata-se do método de avaliação da incerteza pela análise estatística de uma série de observações, e é dado pela equação 2. [23][24]

$$U_A = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} - 1 \quad \text{Equação 2}$$

Onde: U_A = Incerteza tipo A

σ = Desvio padrão experimental

n = Número de experimentações

Assim, a incerteza é calculada com base em vários resultados de uma medição efetuada sob as mesmas condições e pode ser exemplificada para um melhor entendimento: o valor de Al para a amostra 9 da tabela 11 pode ser considerado como

186,84 kcps \pm 1,34, ou seja, tanto 188,19 kcps como 185,50 kcps. Os valores encontrados são exibidos na Tabela 12 a seguir.

Tabela 12 – Cálculos para resultados de repetitividade do processo de preparação de amostras

Item:	Elemento (kcps):									
	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Si	Ti
Média	189,22	13,86	11,88	2,66	1,00	0,10	55,43	2,46	835,44	8,61
Desv. Pad.	4,04	0,08	0,15	0,04	0,07	0,02	1,73	0,07	13,98	0,04
D. Pad. (%)	2,13	0,56	1,26	1,50	6,91	21,80	3,11	2,94	1,68	0,49
Incerteza (kcps)	1,35	0,03	0,05	0,01	0,02	0,01	0,58	0,02	4,66	0,01

Pode-se observar que mesmo para elementos praticamente inexistentes na amostra (Mg e Mn), ou seja, com intensidades detectadas muito próximas de seus respectivos limites de detecção, e que por isso apresentam desvios padrões relativamente superior aos demais, o valor de incerteza ainda mantém-se realmente muito pequeno.

4.1.2. Avaliação da reprodutividade do espectrômetro de FRX

Estes experimentos têm por finalidade isolar as oscilações derivadas exclusivamente do equipamento de fluorescência de raios x, estando nelas incluídos os itens: variação de tensão e corrente na rede elétrica (potência do tubo), variação do nível de vácuo dentro da câmara analisadora e demais variações e erros aleatórios provenientes do conjunto analisador (detectores, cristais, geometria).

Nesta bateria, uma única amostra já preparada em pastilha (no caso a número 8 do item posterior 4.4), foi submetida 10 vezes ao espectrômetro, sendo os resultados mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados de reprodutividade do espectrômetro

Amos- tra:	Detecção do elemento (kcps):									
	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Si	Ti
1	192,52	14,00	12,04	2,74	1,07	0,11	56,55	2,54	848,31	8,61
2	192,85	13,97	12,06	2,70	1,03	0,04	57,09	2,54	846,63	8,67
3	192,37	13,74	11,97	2,72	1,06	0,09	56,61	2,54	847,15	8,59
4	192,58	14,08	11,96	2,70	1,06	0,12	56,44	2,51	845,97	8,59
5	192,90	13,91	11,94	2,75	1,06	0,12	56,75	2,57	847,25	8,60
6	192,46	13,84	12,08	2,77	1,01	0,06	56,28	2,55	846,17	8,56
7	192,67	14,04	11,96	2,77	1,07	0,11	56,72	2,56	847,33	8,66
8	192,05	13,99	12,14	2,75	1,01	0,08	56,98	2,56	846,82	8,55
9	192,07	13,94	11,90	2,67	1,07	0,13	56,73	2,51	845,73	8,56
10	192,97	14,00	12,16	2,68	1,02	0,06	56,53	2,50	847,26	8,64

A Tabela 14 a seguir mostra os resultados de cálculos obtidos para essas medições.

Tabela 14 – Cálculos para resultados de reprodutividade do espectrômetro

Item:	Elemento (kcps):									
	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Si	Ti
Média	192,54	13,95	12,02	2,72	1,05	0,09	56,67	2,54	846,86	8,60
Desv. Pad.	0,32	0,10	0,09	0,04	0,03	0,03	0,24	0,03	0,77	0,04
D. Pad. (%)	0,17	0,71	0,74	1,34	3,27	32,55	0,42	1,00	0,09	0,50
Incerteza (kcps)	0,10	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,08	< 0,01	0,24	0,01

Os resultados indicam que praticamente inexistente variação do espectrômetro, apesar dos valores obtidos para Mn e Mg, que têm sua origem relacionada às suas baixas concentrações, conforme explicado anteriormente.

Os dados apresentados tanto na tabela 12 quanto na 14 fornecem informações para avaliação dos resultados obtidos na sequência do estudo, podendo de antemão prever que um número mínimo de repetições de preparação e análise seja suficiente para gerar valores confiáveis.

4.2. Ensaio-foco

4.2.1. Avaliação dos parâmetros simultaneamente em uma amostra de calcário dolomítico

Uma amostra de calcário dolomítico foi previamente beneficiada em etapa de pré-moagem e homogeneizada de acordo com critérios técnicos, foi preparada em triplicata seguindo uma matriz fatorial 3^3 conforme a Tabela 15 a seguir.

Tabela 15 – Descrição das amostras preparadas de calcário dolomítico

Amostra	Tempo de moagem (min)	Adição de cera (%)	Pressão de compactação (MPa)
1	3	10	8
2	3	10	120
3	3	10	320
4	3	20	8
5	3	20	120
6	3	20	320
7	3	30	8
8	3	30	120
9	3	30	320
10	10	10	8
11	10	10	120
12	10	10	320
13	10	20	8
14	10	20	120
15	10	20	320
16	10	30	8
17	10	30	120
18	10	30	320
19	40	10	8
20	40	10	120
21	40	10	320
22	40	20	8
23	40	20	120
24	40	20	320
25	40	30	8
26	40	30	120
27	40	30	320

Os resultados gerais destes experimentos são vistos na Tabela 16 a seguir.

Tabela 16 – Resultados gerais

Amos- tra	Elementos (kcps)							
	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	P	Si
1	1,38	901,05	10,15	0,18	257,59	0,97	0,04	39,08
2	0,65	909,98	10,03	0,10	261,98	0,98	0,07	35,48
3	0,75	912,90	10,14	0,11	263,26	0,93	0,07	36,67
4	1,07	867,04	9,88	0,19	227,79	1,01	0,07	38,00
5	1,50	870,02	9,91	0,19	228,79	0,98	0,09	41,72
6	0,74	872,39	9,84	0,14	226,32	0,97	0,07	32,20
7	1,46	835,83	9,87	0,14	206,30	0,94	0,04	32,57
8	1,03	839,32	9,85	0,11	205,80	0,97	0,08	32,32
9	0,38	840,27	9,82	0,06	203,23	0,97	0,05	28,57
10	0,36	904,12	10,12	0,12	261,67	0,98	0,04	38,47
11	0,47	908,72	10,11	0,13	265,44	0,98	0,05	39,12
12	0,36	910,33	10,21	0,10	267,12	0,98	0,05	39,40
13	0,31	873,12	9,92	0,10	236,52	1,00	0,04	34,72
14	0,44	871,58	10,21	0,10	238,72	0,94	0,05	36,57
15	0,43	871,52	10,11	0,15	238,50	0,96	0,05	37,80
16	0,50	839,35	9,99	0,14	216,19	0,96	0,07	33,65
17	0,32	839,82	9,77	0,10	214,54	0,95	0,05	33,88
18	0,44	841,12	9,88	0,14	212,21	0,93	0,05	33,80
19	0,93	895,43	10,11	0,19	260,18	0,97	0,06	39,90
20	0,59	896,40	10,02	0,15	261,71	0,98	0,05	41,53
21	0,48	898,05	9,92	0,14	263,04	0,99	0,06	40,72
22	0,34	849,95	9,86	0,10	223,06	0,93	0,06	38,91
23	1,20	846,97	9,82	0,31	225,08	0,95	0,07	41,44
24	0,51	844,71	9,90	0,13	218,17	0,95	0,05	39,04
25	0,32	821,38	9,69	0,10	202,32	0,97	0,04	33,74
26	0,38	823,08	9,85	0,09	205,86	0,98	0,06	33,31
27	0,27	824,87	9,77	0,08	207,08	0,94	0,03	33,08

Cabe observar na Tabela 17 a seguir, que devido a características específicas de dureza e arranjo cristalino da amostra, os tempos de moagem representam reduções granulométricas acentuadas, já mesmo na pré-moagem.

Tabela 17 – Variação dos tamanhos de partículas para o calcário

Tempo de moagem (min)	Tamanho médio (μm)	Tamanho máximo (μm)
0	11,07	71,00
3	7,72	56,00
10	4,69	36,00
40	3,12	30,00

Graficamente pode-se observar a influência dos fatores para os elementos majoritários, ou constituintes da rocha, no caso Ca, Mg e Si, conforme mostrado nas Figuras 16, 17 e 18.

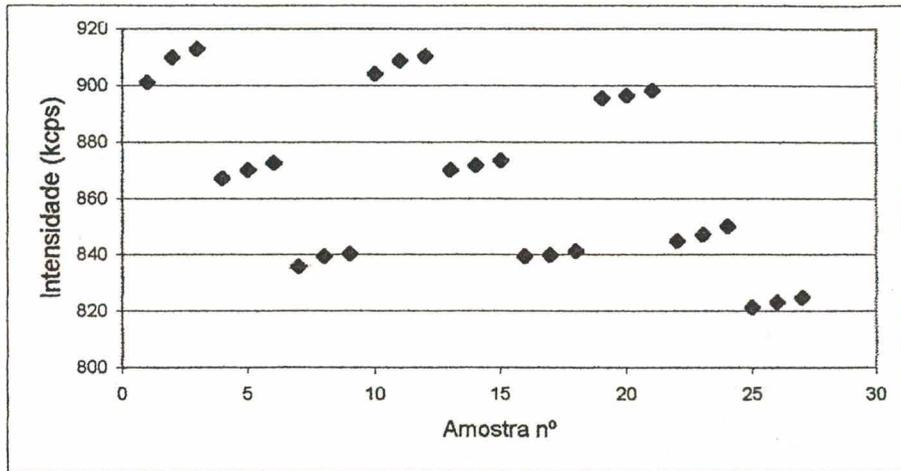


Figura 16 – Influência dos fatores para o elemento cálcio

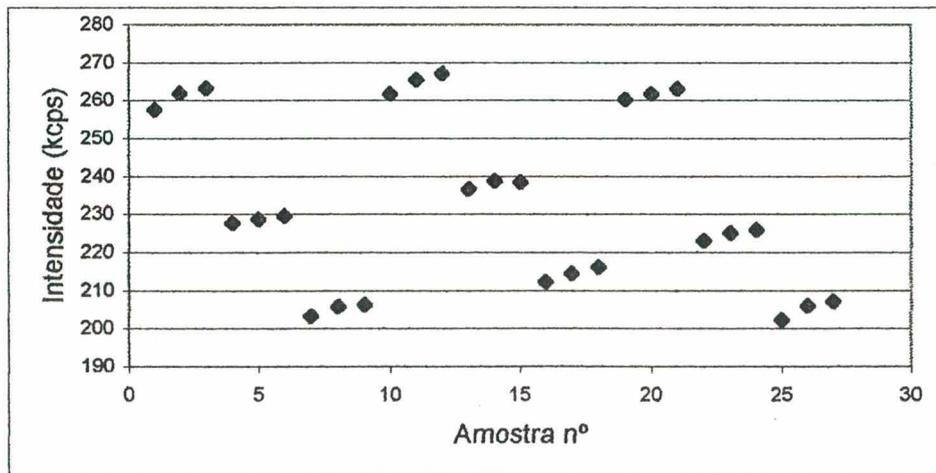


Figura 17 – Influência dos fatores para o elemento magnésio

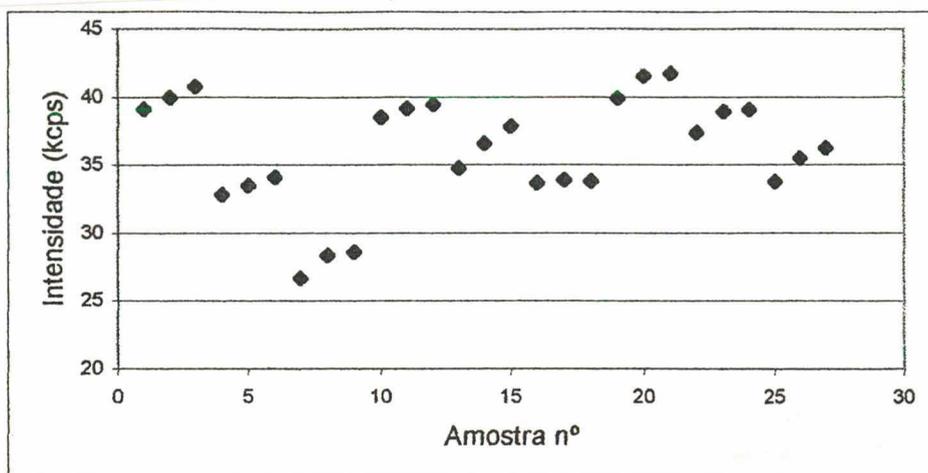


Figura 18 – Influência dos fatores para o elemento silício

Quanto aos elementos minoritários da rocha, ou também dito contaminantes, no caso potássio, manganês, alumínio, ferro e fósforo, observamos nas Figuras 19, 20, 21, 22 e 23.

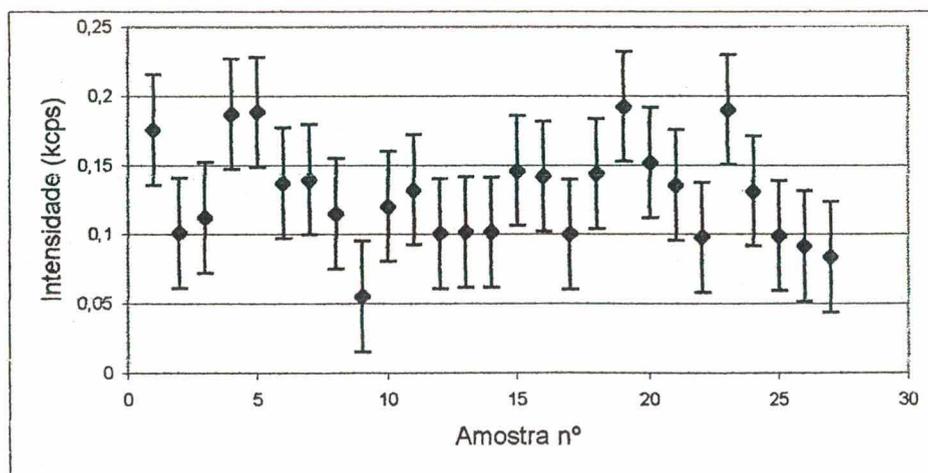


Figura 19 – Influência dos fatores para o elemento potássio

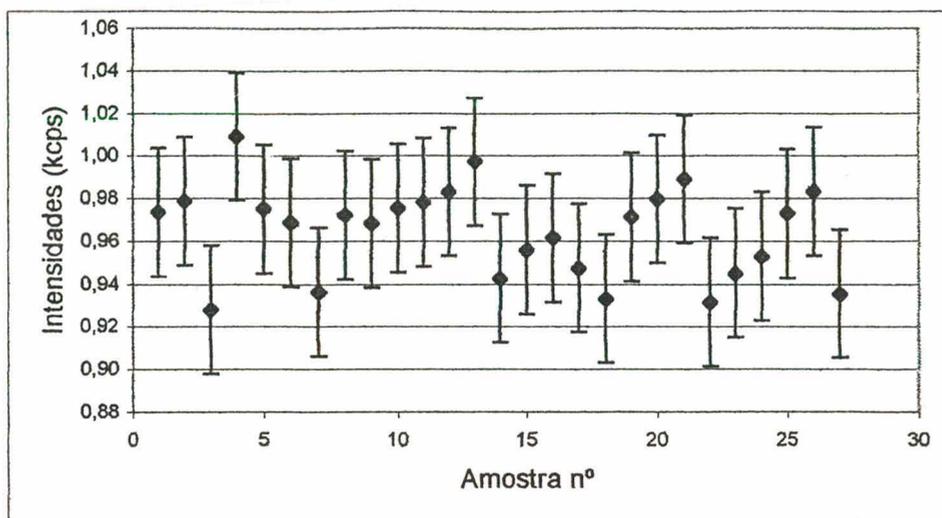


Figura 20 – Influência dos fatores para o elemento manganês

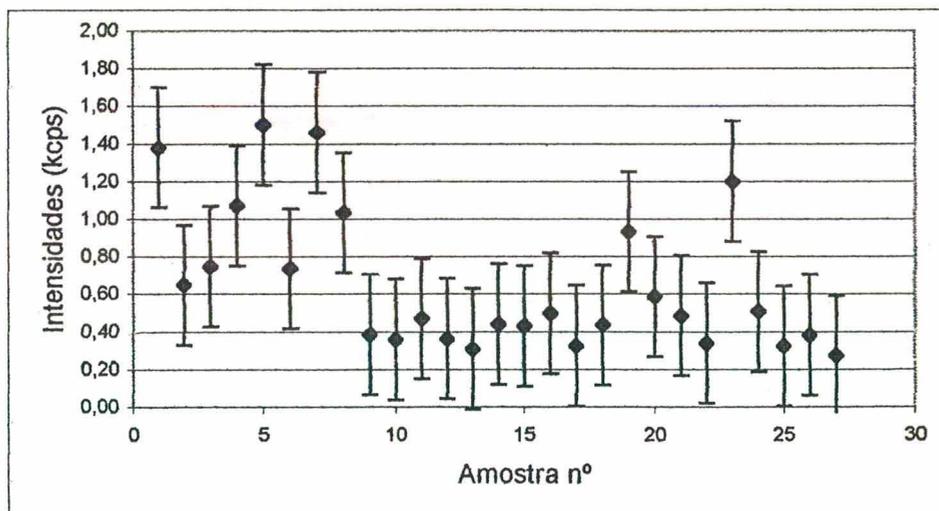


Figura 21 – Influência dos fatores para o elemento alumínio

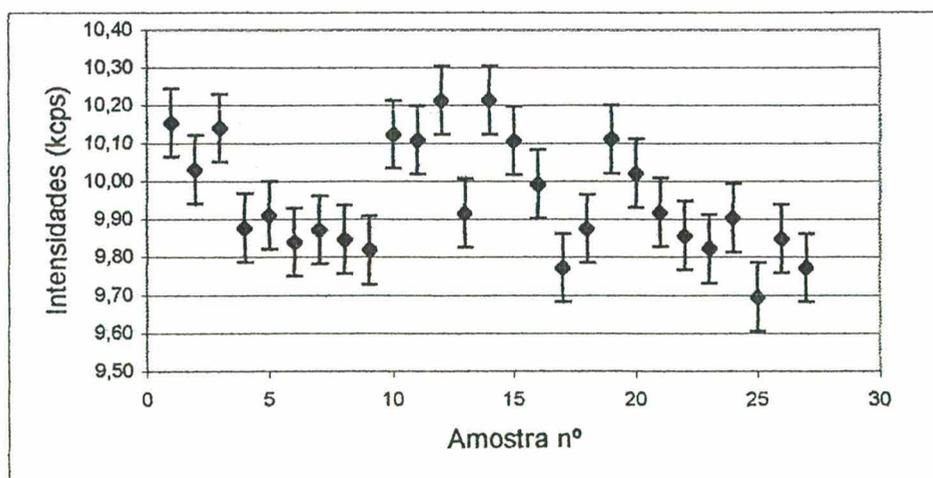


Figura 22 – Influência dos fatores para o elemento ferro

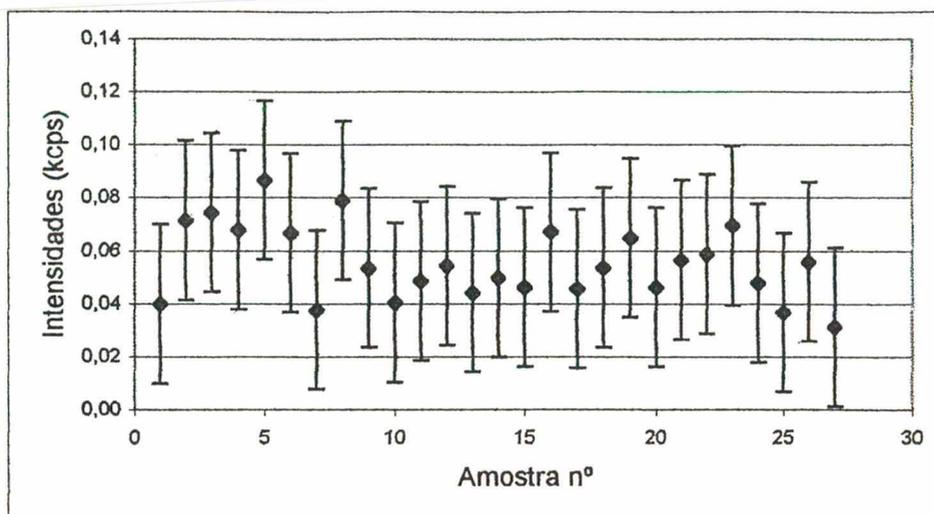


Figura 23 – Influência dos fatores para o elemento fósforo

Os gráficos das Figuras 16, 17 e 18, que exibem os valores para os elementos majoritários, revelam que o grande fator influente é o percentual de adição de cera aglutinante, devido às elevadas quedas de intensidade que se pode notar em cada grupo de três pontos, conseqüência da diluição da matriz de calcário.

As elevadas taxas de redução de intensidades ocasionadas por esta diluição mostram que, na prática, existe a necessidade de um estudo preliminar detalhado quanto a sua necessidade e quantidade. O fato de que a compactação de partículas muito finas e homogêneas é propício a geração de irregularidades na superfície a ser analisada, deve ser balanceado com a perda da sensibilidade da análise que o aditivo produz, principalmente no que diz respeito a resposta do equipamento a elementos mais leves (abaixo do magnésio) e em menores concentrações.

Após reconhecido o destaque deste efeito, pode-se assegurar a necessidade da utilização de equipamentos de pesagem com boa precisão, submetidos a calibrações e manutenções periódicas, para que se garanta a regularidade das medições.

Assim, cabe também ressaltar que a procedência e o padrão de qualidade do produto adquirido para esta finalidade, bem como o seu armazenamento e manipulação, devem assegurar a inexistência de elementos contaminantes que possam vir descaracterizar os resultados.

O fator pressão de compactação é observado nas pequenas elevações em cada ponto seqüencial, refletindo uma influência mínima (ainda que muito acima dos valores de incerteza de medição) mas não desprezível nas análises, caracterizada pelo

aumento de densificação da amostra exposta e consecutivo incremento de átomos irradiados. A explicação lógica atribui o efeito a eliminação dos espaços vazios da amostra, gerando o próprio aumento do número de átomos irradiados.

Este fator, apesar de apresentar efeitos não muito expressivos, também justifica a necessidade de se trabalhar com equipamentos sujeitos a calibrações e manutenções periódicas, capazes de operar sempre de forma constante.

Por fim, o efeito granulométrico é causador de reduções das intensidades, contrariando até então a grande maioria do embasamento teórico. A explicação para tal fenômeno baseia-se empiricamente na hipótese de que o tamanho, por já estar em dimensões mínimas e pouco influentes, onde o pequeno aumento de área superficial ocasione o aumento de adsorção do aditivo ligante.

Por outro lado, as informações obtidas no gráfico do potássio, que representa os elementos minoritários (prováveis contaminantes e não constituintes da rocha) demonstram que os efeitos são nulos ou pelo menos, inferiores às variações intrínsecas do processo.

4.2.2. Avaliação dos parâmetros de pressão de compactação e tamanho de partículas em uma amostra de feldspato sódico

As observações obtidas com os testes da amostra de calcário puderam servir de embasamento para o planejamento desta segunda etapa, sobretudo na eliminação da variável diluição, pela clara evidência de seus efeitos majoritários, observados nas Figuras 16, 17 e 18 anteriormente apresentadas.

Da mesma forma, uma rocha de feldspato sódico foi triturada, pré-moída e homogeneizada, sendo preparada conforme as variações descritas na Tabela 18.

Tabela 18 – Descrição das amostras preparadas de feldspato

Amostra	Tempo de moagem (min)	Pressão de compactação (Tf)	Adição de cera (%)
1	3	8	20
2	3	120	20
3	3	320	20
4	10	8	20
5	10	120	20
6	10	320	20
7	40	8	20
8	40	120	20
9	40	320	20

A avaliação granulométrica dos diferentes tempos de moagem é descrita na Tabela 19 a seguir, observando-se uma menor eficiência explicada pelas características mineralógicas desta amostra.

Tabela 19 – Variação dos tamanhos de partículas para o feldspato

Tempo de moagem (min)	Tamanho médio (μm)	Tamanho máximo (μm)
0	23,04	400,00
3	9,58	71,00
10	5,59	45,00
40	3,25	30,00

Os resultados gerais destes testes são vistos na Tabela 20.

Tabela 20 – Resultados gerais da variação dos tamanhos de partículas

Amostra	Elementos (kcps)									
	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Si	Ti
1	190,04	14,73	12,74	2,87	1,30	0,16	54,39	3,05	811,77	8,96
2	193,01	14,80	12,65	2,86	1,16	0,07	55,18	3,04	829,62	9,01
3	196,45	14,78	12,63	2,79	1,21	0,14	55,68	3,15	839,61	8,93
4	198,56	14,36	12,69	2,83	1,19	0,11	57,94	2,69	842,56	8,75
5	200,60	14,47	12,58	2,75	1,01	0,10	58,38	2,83	856,56	8,79
6	203,11	14,39	12,72	2,75	1,04	0,05	58,66	2,86	864,23	8,65
7	203,38	13,78	11,89	2,61	0,90	0,12	59,09	2,36	867,75	8,61
8	205,39	13,86	11,94	2,64	0,95	0,15	59,81	2,42	880,79	8,56
9	207,23	13,74	11,85	2,67	0,93	0,06	60,68	2,49	894,09	8,47

A tabela pode ser observada graficamente nas Figuras 24 e 25, que representam o comportamento dos elementos alumínio e silício (típico dos constituintes estruturais da rocha), idênticos ao do sódio, como pôde ser visto no caso dos elementos majoritários da amostra de calcário. Na Figura 26, mostra-se o comportamento dos elementos minoritários, representados pelo elemento fósforo.

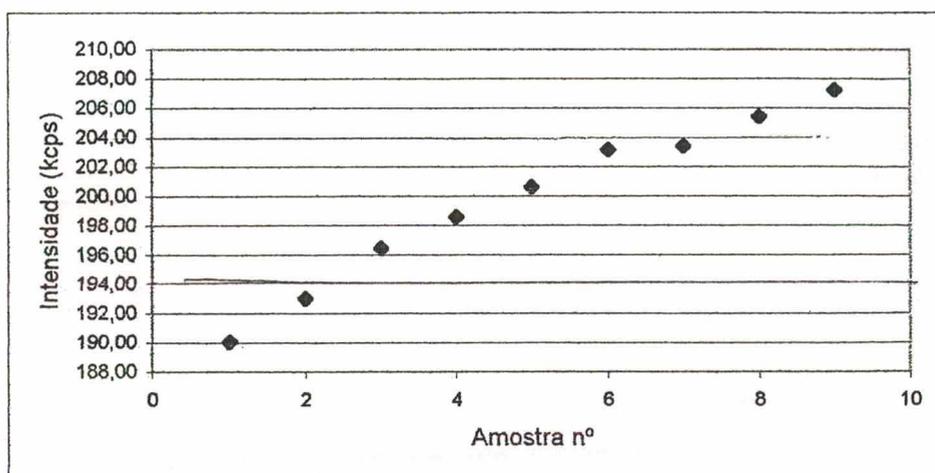


Figura 24– Comportamento do elemento alumínio

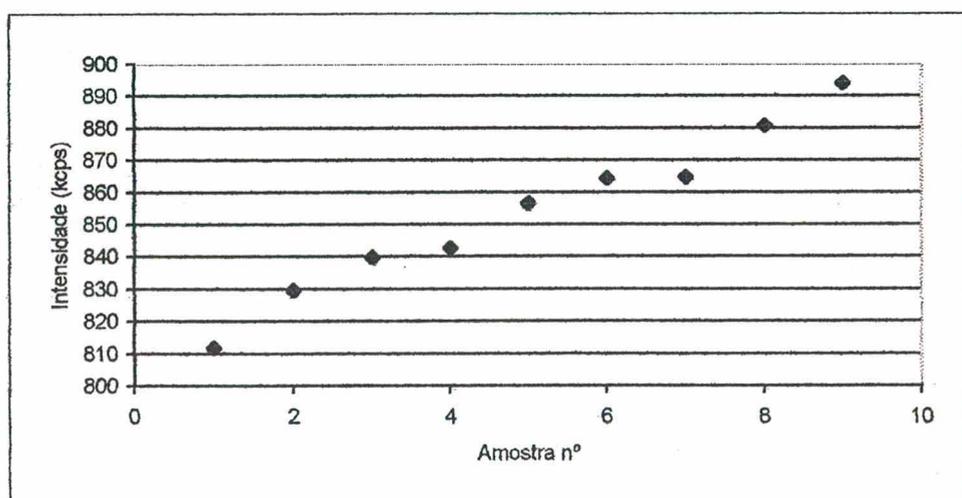


Figura 25– Comportamento do elemento silício

Os gráficos mostrados nas Figura 24 e 25 confirmam, a princípio, o efeito diretamente proporcional causado pelo aumento de densificação das amostras. Quanto a interferência granulométrica, observa-se também um efeito típico, em que ocorre o incremento de intensidades com a redução das partículas. Um detalhe interessante a

ser observado, é a proximidade entre as intensidades das amostras 3 e 4 ou 6 e 7 para os elementos majoritários, que aplicado à prática, possibilita a opção de se trabalhar com pressões maiores quando a moagem não é eficiente ou vice-versa, gerando resultados semelhantes pela sobreposição dos dois efeitos.

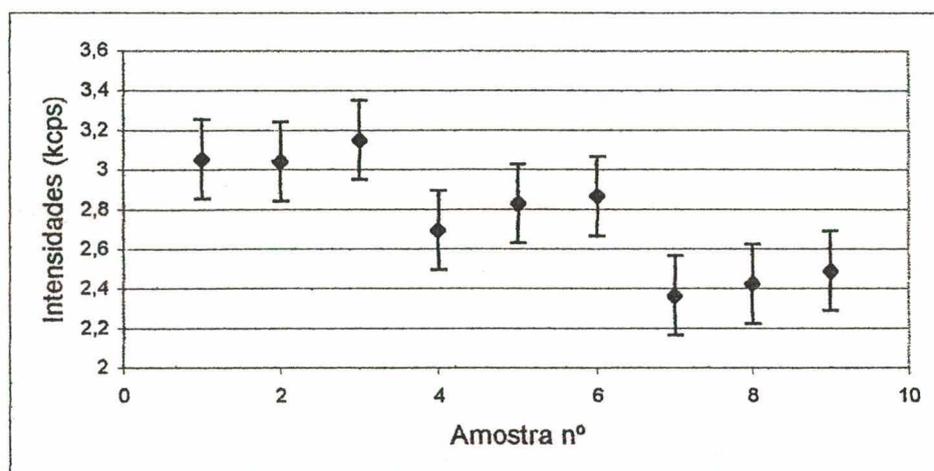


Figura 26 – Comportamento do elemento fósforo

Por fim, a observação dos efeitos causados nos elementos minoritários, representados pelo fósforo na Figura 26, possibilita uma dedução de que a redução dos cristais de feldspato causem uma diluição refletida nas intensidades. Enquanto que as oscilações de pressão, geram conseqüências mínimas, inconstantes e numericamente muito próximas dos limites de incerteza de medição.

4.2.3. Avaliação granulométrica de uma amostra de quartzo

Neste item, objetivou-se uma avaliação aplicada diretamente nos resultados finais de concentração de uma amostra, procurando-se demonstrar em unidades percentuais as possibilidades de erros associadas simplesmente a um processo não repetitivo de moagem. Assim, definiu-se uma amostra de areia pré-moída (tamanho médio de $45\mu\text{m}$) sujeitando-a a vários tempos e por fim, comparando-a com curvas analíticas de padrões preparados com parâmetros idealizados: pressão de 320 Mpa e

20% de aglutinante. A Tabela 21 mostra os valores dos tamanhos de partículas para os diversos tempos testados.

Tabela 21 – Resultados granulométricos da amostra de areia

Tempo de moagem (min)	Tamanho médio (μm)	Tamanho máximo (μm)
0	43,13	500
5	8,24	56
10	6,97	45
20	4,29	30
30	4,11	30
50	3,07	23
70	2,78	23
90	2,61	23

As Figuras 27 e 28 a seguir demonstram graficamente esta evolução.

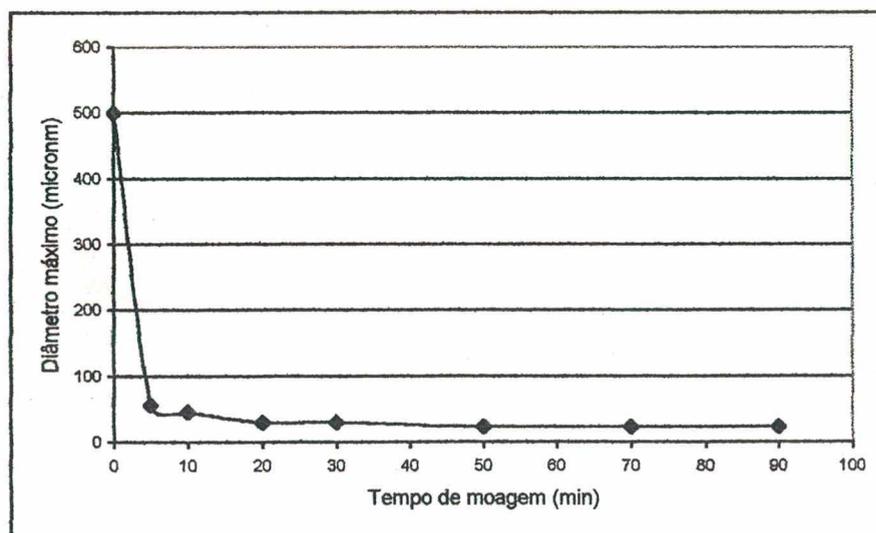


Figura 27 – Variação do tamanho máximo.

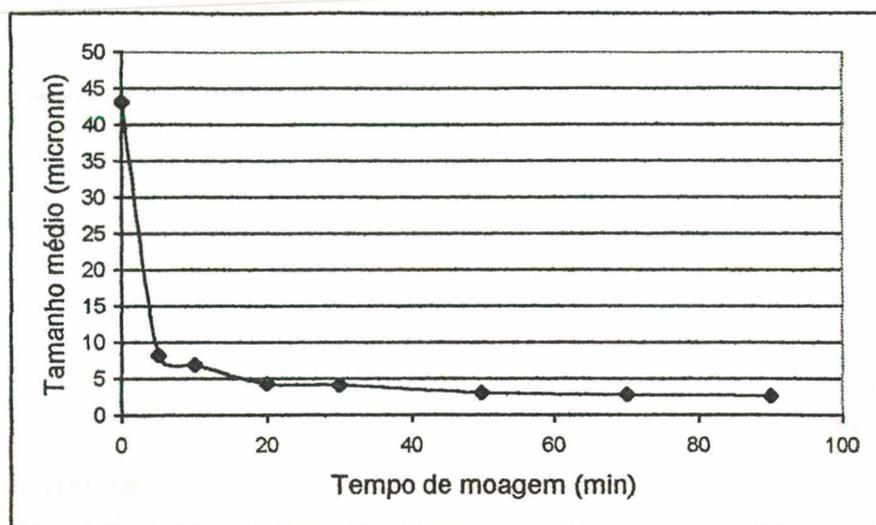


Figura 28 – Variação do tamanho médio.

Fica claramente evidenciado que já a partir de 20 minutos não há mais eficiência significativa de moagem, contudo pode-se enfatizar que os diâmetros médios continuam, mesmo que lentamente, a diminuir enquanto que o tamanho máximo de partículas estabiliza-se entre 30 e 50 minutos.

Este desempenho reflete-se diretamente nos resultados finais de uma análise, como pode-se observar na Tabela 22 a seguir.

Tabela 22 – Concentrações obtidas em diferentes tempos de moagem do quartzo.

Óxido (%)	Tempo de moagem (minutos)							
	0	5	10	20	30	50	70	90
SiO ₂	83,01	92,68	95,06	96,78	96,95	97,53	97,76	97,63
Al ₂ O ₃	1,46	0,85	0,80	0,74	0,77	0,75	0,73	0,73
Fe ₂ O ₃	0,18	0,16	0,17	0,18	0,18	0,18	0,18	0,19
TiO ₂	0,23	0,18	0,18	0,19	0,20	0,20	0,19	0,20
K ₂ O	0,13	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07

As oscilações podem ser graficamente observadas nas Figuras 29, 30 e 31 a seguir.

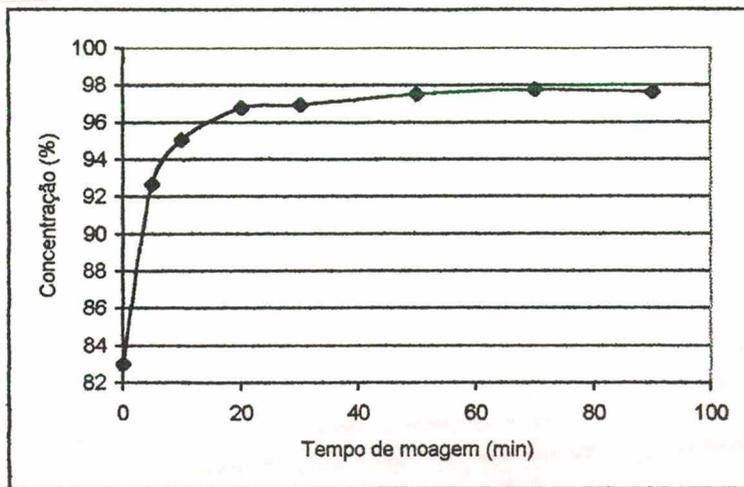


Figura 29 – Variação de SiO_2

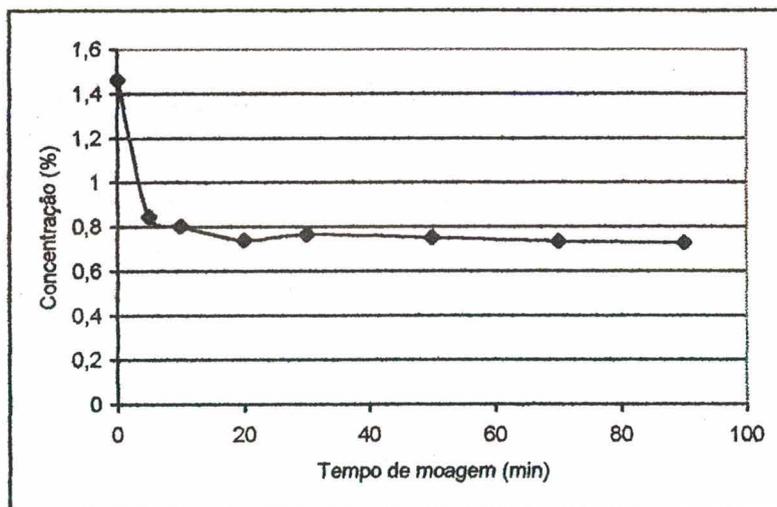


Figura 30 – Variação de Al_2O_3

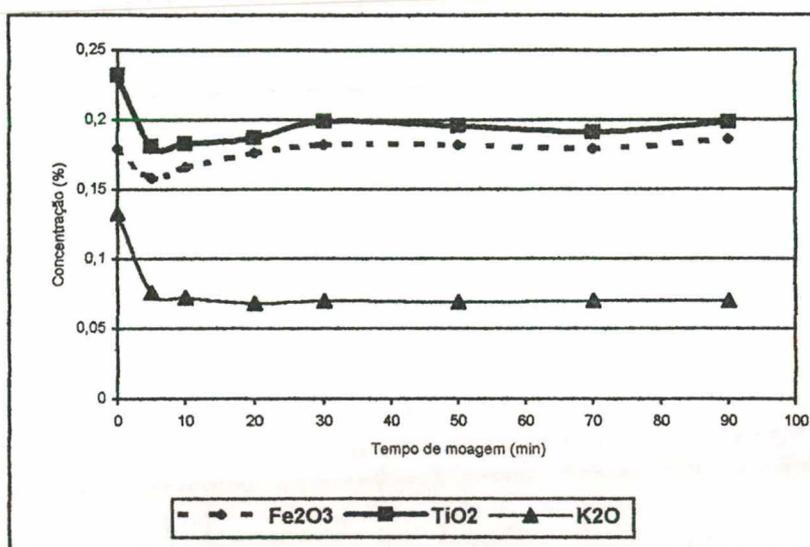


Figura 31 – Variação de Fe_2O_3 , TiO_2 e K_2O .

Os resultados das análises químicas confirmam exatamente as variações de tamanho de partículas, acompanhando a estabilização do diâmetro médio. Assim, observa-se que as concentrações dos elementos, que em outras palavras é a própria medição de suas intensidades, tendem a ficar constantes já a partir de 20 minutos.

Nota-se que somente o composto SiO_2 aumenta sua concentração enquanto todos os demais comportam-se ao contrário, o que provavelmente pode ser explicado como um efeito de solubilização dos elementos minoritários pelo aumento da área superficial da matriz de quartzo.

Conforme visto na tabela 22 ressalta-se a importância de um processo constante de preparação de amostras (no caso específico, moagem), uma vez que os valores variam, em maior ou menor grau, conforme o tamanho de partículas. Na prática, uma mesma amostra poderia apresentar um resultado correspondente a 5 minutos e outro a 10, o que seria inaceitável quando se deseja obter um resultado confiável.

5. CONCLUSÕES

As séries de experimentações realizadas puderam fornecer informações que, somadas ao embasamento teórico, resultam em algumas conclusões sobre o assunto, sintetizadas nos itens a seguir:

1. O tamanho de partículas deve ser sempre o menor possível para que as intensidades apresentem-se constantes. O estudo bem detalhado do caso da amostra do quartzo, apontou que com tamanhos abaixo de 30 μm isto já acontece.
2. Para o controle da influência do percentual de cera, recomenda-se quando possível, não utilizá-la. Porém, sabido da dificuldade da compactação destes tipos de materiais, deve-se testá-los objetivando adicionar de 5 % à, no máximo, 20% em massa.
3. Para fins de redução da interferência do efeito da pressão de compactação, o estudo também recomenda um nível mínimo, preferencialmente sempre superior a 120 MPa.
4. Independente do valor utilizado sugere-se fundamentalmente a garantia da invariabilidade dos parâmetros.

Finalizando o estudo, cabe aqui ressaltar que os resultados finais e interpretações obtidas referem-se tão somente às amostras submetidas aos ensaios, podendo parcial ou totalmente serem aplicadas a outros tipos de materiais, porém resguardando-se de efeitos específicos de suas particularidades.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GARCIA, N. B. A. – **La Espectrometria de Fluorescencia de RX: Una respuesta analítica para la industria cerámica.** Apostila Técnica: Philips Rayos X Analíticos. 1995.
- [2] BERTIN E. P. – **Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis,** Plenum Press, New York, 1970.
- [3] PHILIPS ANALYTICAL - **X-ray spectrometry course. – Sources of errors in XRF.** Apostila técnica. Holanda, 1996.
- [4] OBENAUF, R. H., BOSTWICK, R., McCANN, M., McCORMACK, J. D., MERRIMAN, R., SELEM, D. – **SPEX Handbook of Sample Preparation and Handling.** 4ª Edição. 1994.
- [5] ANFACER – Associação Nacional de Fabricantes de Revestimentos Cerâmicos. **Boletim Informativo 2000.** São Paulo, SP.
- [6] FABRE, José Ademar. - **Complexo de Revestimentos Cerâmicos do sul de Santa Catarina: Análise sob o enfoque do conceito de cluster ou distrito industrial.** Dissertação de Mestrado em Geografia - UFSC. Florianópolis, 1999.
- [7] NAVARRO, J. E. E., MENDALL, F. N., FUENTES, A. B., PORCAR, V. B. – **Controles de Fabricacion de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos.** Instituto de Tecnología Cerámica - AICE.
- [8] ALBERO, J. A., PORCAR, V. B., FUENTES, A. B., NAVARRO, J. E. E., BENLLOCH, A. E., MENDALL, F. N. **Defectos de Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos.** Instituto de Tecnología Cerámica – AICE.

[9] TORRES, D.M. - **Apostila do curso "Espectrometria por Fluorescência de raios-x"**. Anacon Científica. 1998.

[10] RATTI, G. - **Apostila do curso "Técnicas Analíticas Modernas – Fluorescência de raios X"**. Instituto de Química, Escola Politécnica da USP, 1996.

[11] PHILIPS ANALYTICAL – **Manual do software SuperQ® versão 2.2d - 2000**. Parte integrante do espectrômetro PW2400® de propriedade do Centro de Tecnologia em Cerâmica.

[12] PAZ, L. M. – **Apostila do curso "Conceitos Gerais de XRF: WDX, EDX e Multidispersiva"**. Anacon Científica. 1995.

[13] GARCIA, N. B. A. – **Selección y optimización de los parámetros instrumentales**. Apostila Técnica: Philips Rayos X Analíticos. 1996.

[14] JENKINS, R. – **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. Wiley-Interscience Publication, 1988.

[15] CARDO, E. O., PRADO, T. G., GAZULLA, M. F. – **Análisis de arenas por fluorescencia de rayos-x ¿Perlas o pastillas?** *Tecnica Ceramica* nº 177, p. 529 – 536.

[16] RATTI, G. – **Análises Químicas na Engenharia Mineral**. Tese de doutorado, Escola Politécnica da USP, 1994.

[17] WHISTON, C. – **X Ray Methods**. Analytical Chemistry by Open Learning. Ed. John Wiley & Sons. 1987.

[18] MASI, A. N. – **Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X – Preparación y presentación de las muestras**. Dissertação de mestrado. Depto. de Química Analítica. Universidade Nacional de San Luis. Argentina. 1996.

[19] PERINO, E., MARTINEZ, L. D., GASQUEZ, J. A., D'ANGELO, J., MARCHEVSKY, E. – **Control e influencia dei tamaño de partícula y presiones de compactacion en preparaciones de pequeñas cantidades de muestras en polvo pelletizadas, en analisis por FRX.** Avances en Análises por Técnicas de Rayos X. Volume 10. Faculdade de Matemática, Astronomia e Física – Universidade Nacional de Córdoba. Argentina. 2000.

[20] - REED, James S. **Principles of Ceramics Processing.** Second Edition. Editora John Wiley & Sons, Inc. 1995.

[21] – RAVAGLIOLI, A., FIORI, C., FABBRI, B. – **Materie prime ceramiche – Argille, materiali non argillosi e sottoprodotti industriali.** Ed. Faenza. Faenza – Itália. 1989.

[22] – CRUZ, R. D. – **Caracterização de matérias-primas cerâmicas.** Apostila técnica. Centro de Tecnologia em Cerâmica. 1996.

[23] – SCHOELER, N. e FIDÉLIS, G. C. – **Incerteza de Medição.** Apostila técnica. Fundação CERTI - UFSC. 1998.

[24] CHUI, Q. S. H. et al. – **Estatística Básica Aplicada à Análise Química.** Apostila técnica. Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT. São Paulo. 1996.

[25] EBEL, H. – **X Ray Fluorescence Analysis in Europe.** Advances in x ray analysis. Volume 30. 1987.

[26] PHILIPS ANALYTICAL - **X-ray spectrometry course. – Sample Preparation.** Apostila técnica. Holanda, 1996.

[27] MONTGOMERY, D. C. – **Design and Analysis of Experiments.** Second Edition. Editora John Wiley & Sons, Inc. 1984.