

DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE SI E AL SOLÚVEL EM ARGILOMINERAIS POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (WDXRFS)

Marcos A. Scapin, Valdirene O. Scapin, Vera L. R. Salvador, Ivone M. Sato e Nelson B. Lima

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
05422-970, São Paulo, Brasil
e-mail: mascapin@ipen.br

RESUMO

A caracterização de uma argila requer a determinação de suas propriedades tais como, textura, composição mineralógica, identificação dos componentes não cristalinos, capacidade de troca catiônica (Na^+ , K^+ , H_3O^+ , Ca^{2+} , Mg^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} etc), sais solúveis, absorção de ânions e cátions orgânicos.

Desenvolveu-se um método para a determinação de Si e Al solúvel, em argilominerais, quando submetidos às temperaturas de 105°C, 500°C, 600°C, 700°C e 800°C, utilizando-se a técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRFS) e empregando-se o Método de Parâmetros Fundamentais. Esse método permite calcular as intensidades fluorescentes teóricas a partir das intensidades medidas dos elementos presentes na amostra, utilizando-se da sensibilidade instrumental. A fração solúvel foi obtida através do aquecimento da amostra por 3 minutos em NaOH 0,5 mol/L. Utilizou-se o Método de Filme Fino; deposição por micropipeta sobre substrato de papel; essa técnica de deposição praticamente elimina os efeitos de matriz. O método de Parâmetros Fundamentais dispensa o uso de curvas de calibração individuais, o que torna a análise mais rápida quando comparadas a outras técnicas ou métodos de análises convencionais.

O limite de determinação para esses elementos é $\leq 0,2 \mu\text{g/g}$, a exatidão e a precisão $\leq 5\%$.

I. INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para determinar a concentração dos elementos Si e Al em argilominerais solúveis em álcali, após serem submetidos às temperaturas de 105°C, 500°C, 600°C, 700°C, e 800°C.

A determinação desses elementos foi realizada empregando-se o método de Parâmetros Fundamentais, que não necessita de curvas de calibração individual para a determinação quantitativa. Este método basicamente consiste em calcular a intensidade teórica para os elementos químicos a partir de amostra de composição conhecida, (cuja composição podendo ser próxima ou não da amostra a ser analisada), submetida aos parâmetros instrumentais bem definidos como excitação do tubo de raios X e geometria óptica. Relacionando-se a intensidade fluorescente teórica calculada e a intensidade fluorescente medida para cada elemento químico, pode-se obter uma curva de sensibilidade.

O Método de Parâmetros Fundamentais da Rigaku foi apresentado em 1955 por Sherman e passou por modificações em 1966 por Shiraiwa e Fujino. Neste último algoritmo foi introduzida uma correção para a radiação fluorescente secundária, devido ao advento dos modernos computadores, que possibilitaram cálculos mais refinados. Em 1968, Criss and Birks conseguiram quantificar matematicamente a intensidade fluorescente em termos de parâmetros físicos fundamentais e parâmetros instrumentais, que são as bases para as correções do efeito da matriz. As maiores dificuldades encontradas referem-se às expressões matemáticas que constavam de integrais múltiplas, laboriosas de serem resolvidas na prática. Outra dificuldade consistia também na obtenção do espectro primário do tubo de raios X com precisão. A partir de 1977, o método começou a ser utilizado para filmes finos e atualmente é utilizado para qualquer tipo de amostra.

Para a construção da curva de sensibilidade deste trabalho, utilizaram-se amostras padrões fornecidos pela RIGAKU. As amostras metálicas encontram-se na forma de discos de 40mm de diâmetro e os compostos na forma de pastilhas prensada.

II. SENSIBILIDADE E LIMITE MÍNIMO DE DETECÇÃO TEÓRICO

O limite mínimo de detecção e a sensibilidade foram calculados por meio das Eq.(1) e Eq (2) e são apresentados na Tabela 2.

$$LMD = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{Rb}{tb}} \quad (1)$$

onde;

Rb = contagem na posição do BG
tb = tempo de contagem na posição do BG
m = (sensibilidade)

$$c * s * \alpha \quad (2)$$

onde;

c = contagens
s = tempo de contagem
 α = concentração do elemento na amostra.

A posição de BG foi calculada por meio da Eq.(3).

$$BG_{I2} = \frac{I1(2\theta_3 - 2\theta_2) + I3(2\theta_2 - 2\theta_1)}{2\theta_3 - 2\theta_1} \quad (3)$$

onde;

BG I2 = intensidade de raios X na posição de pico,
I1, I3 = intensidade de raios X de fundo, à esquerda e à direita do pico, respectivamente.
 $2\theta_2$, $2\theta_1$ e $2\theta_3$ = posição de ângulo (2θ) de Bragg, na posição de pico, à esquerda e à direita do pico respectivamente

TABELA 2 – Valores calculados para os limites mínimos de detecção

Elemento	LMD - $\mu\text{g/g}$
Si	0,1
Al	0,2

III. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Foram estudadas quatro amostras identificadas por 1061, 1062, 1063 e 1064. Essas amostras passaram por um processo de quarteamento. Para 10g de cada uma empregou-se o procedimento abaixo;

- Secagem a temperatura ambiente;
- Moagem em almofariz de ágata;
- Controle do tamanho de partícula [peneira ABNT n°200 (abertura de 0,074mm)];
- Pesagem de 500mg;
- Aquecimento a 105°C, 500°C, 600°C, 700°C e 800°C;
- Transferência para béquer de 150mL;
- Adição de 100mL de NaOH(0,5mol/L);
- Aquecimento até fervura por 3 min;
- Repouso por 24h;
- Coleta de uma alíquota de 100 μL com pipeta automática;
- Deposição sobre um disco de papel de filtro quantitativo de 25mm \varnothing , suportado sobre mylar, fixado por fita adesiva;
- Secagem a temperatura ambiente;

IV. AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA

Para a avaliação da metodologia foram utilizadas amostras certificadas Silicon Standard Solution e Aluminium Standard Solution – Merck. As Tabelas 3 e 4 apresentam os teores de Si e Al certificados e determinados, a precisão e a exatidão.

A precisão foi calculada em termos de coeficiente de variação percentual e a exatidão em função do erro relativo percentual. Podemos observar que a determinação dos elementos Si e Al por Método de Parâmetros Fundamentais apresentou uma boa precisão, os valores encontram-se entre 1 a 4%. A exatidão variou entre 1 a 3% para o Si e 1 a 5% para o Al. Os resultados demonstram a aplicabilidade da metodologia.

TABELA 3 – Resultados obtidos para Silicon Standard Solution – Merck, - Método de Parâmetros Fundamentais da Rigaku.

Si □g/g			
Valores Certificados	Valores Determinados	Precisão D.P.R. (%)	Erro Relativo (%)
100	103+3	2	3
200	202+2	1	1
500	504+1	1	1

Número de determinações: 3

TABELA 4 – Resultados obtidos para Aluminium, Standard Solution – Merck, - Método de Parâmetros Fundamentais da Rigaku.

Al □g/g			
Valores Certificados	Valores Determinados	Precisão D.P.R. (%)	Erro Relativo (%)
100	105+4	2	3
200	204+3	1	1
500	505+4	1	1

Número de determinações: 3

V. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para as amostras 1061, 1062, 1063 e 1064 são apresentados na Tabela 5. A Figura 1 mostra a variação percentual dos teores de Si e Al solúveis em função da temperatura.

TABELA 5 – Resultados obtidos para as amostras 1061, 1062, 1063 e 1064.

Temp. °C	1061 □g/g		1062 □g/g		1063 □g/g		1064 □g/g	
	Si	Al	Si	Al	Si	Al	Si	Al
105	385+1	92+2	317+2	92+2	281+2	80+4	290+1	70+3
500	763+2	291+3	504+2	206+2	678+1	256+2	696+2	268+2
600	830+2	335+2	579+2	225+2	659+2	235+2	784+2	249+2
700	1050+2	425+2	572+2	177+2	745+1	233+2	732+2	259+2
800	550+1	119+3	744+2	78+4	557+2	77+3	656+2	85+4

Número de determinações: 3

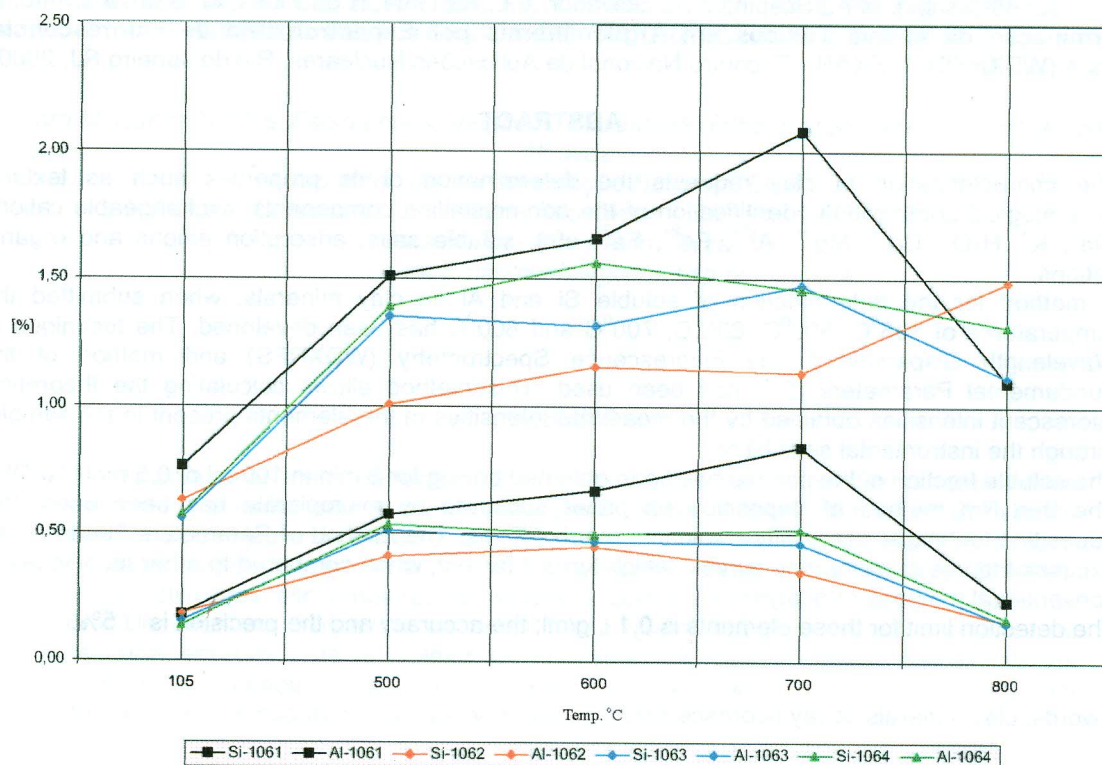


FIGURA 1 - Variação percentual da solubilidade Si e Al em função da temperatura.

Podemos observar que a amostra 1061 apresenta uma maior solubilidade de Si e Al e que ocorre na temperatura 700°C. O perfil de dissolução do Si para as outras amostras são relativamente semelhantes, porém completamente distintos para o Al. Isso nos leva a concluir que a taxa de dissolução de Si e Al em álcali é diretamente proporcional a quantidade de Si e Al reativo presente.

Essa metodologia oferece uma análise simples, rápida e reprodutiva.

REFERÊNCIAS

- [1] Kataoka, Y., **Standardless X-ray Fluorescence Spectrometry-Fundamental Parameter Method Using Sensitivity Library**, The Rigaku Journal, vol.6, 33-39, 1989.
- [2] Sherman, J., **The Theoretical Derivation of Fluorescent X-ray Intensities from Mixtures**. Spectrochim. Acta, vol. 7, 283-306, 1955.
- [3] Shiraiwa, T. and Fujino, N., **Theoretical Calculation of Fluorescent X-ray Intensities in Fluorescent X-ray Spectrochemical Analysis**, Jpn. J. Appl. Phys, vol. 5, 886-899, 1966.
- [4] Criss, J. W. and Birks, L.S., **Calculation Methods for Fluorescent X-ray Spectrometry**, Anal. Chem., vol.40, 1080-1086, 1968.
- [5] Lachance, G.R., **Defining and Deriving Theoretical Influence Coefficient Algorithm**, Adv. X-Ray Anal., vol. 31, 471-478, 1988.
- [6] Surana, M. S. and Joshi, S. N., **estimating reactivity of pozzolanic materials by a spectrophotometric method**, Advances in Cement Research, vol.3, No10, Apr., 81-83, 1990.
- [7] Santos, P. S., **Tecnologia de Argilas**, Universidade de São Paulo, vol.1, 06-10, 1975.

[8] Scapin, M.A.; Scapin, V O.; Salvador, V.L. R.; Lima, N.B.; Flues, M. S.M.; e .; Sato, I. M.. **Determinação de Metais Tóxicos em Argilominerais por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (WDXRFS)**. V ENAN - Encontro Nacional de Aplicações Nucleares. Rio de Janeiro RJ, 2000.

ABSTRACT

The characterization of clay requests the determination of its properties such as texture, mineralogical composition, identification of the non-crystalline components, exchangeable cations (Na^+ , K^+ , H_3O^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} etc), soluble salts, adsorption anions and organic cations.

A method for the determination of soluble Si and Al, in clay minerals, when submitted the temperatures of 105°C , 500°C , 600°C , 700°C and 800°C has been developed. The technique of Wavelength Dispersion X ray Fluorescence Spectrometry (WDXRFS) and method of the Fundamental Parameters (FP) has been used. This method allows calculating the theoretical fluorescent intensities obtained by the measured intensities of the elements present in the sample, through the instrumental sensibility.

The soluble fraction of the sample has been obtained boiling for 3 min in 100 ml of 0,5 mol/l NaOH. The thin film method of deposition on paper substrate by micropipette has been used; this deposition technique practically eliminates matrix effects. The method of Parameters Fundamental excuses the use of calibration curves, which turns it fastest, when compared to other techniques or conventional methods of analysis.

The detection limit for those elements is 0,1 $\mu\text{g/ml}$; the accuracy and the precision is $\pm 5\%$.

Key words: clay minerals, X-ray fluorescence