

DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ALTERAÇÃO DE CARBONATOS ATRAVÉS DE ELEMENTOS MAIORES (Ca), MENORES (Mg) E TRAÇOS ANALISADOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Carlos Felipe Pinto Martins e Ivone Mulako Sato
Divisão de Caracterização Química – MEQ

OBJETIVO

O objetivo do trabalho é reavaliar amostras de rochas carbonáticas, que já dispõe de dados isotópicos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $\delta^{18}\text{C}$ e $\delta^{13}\text{C}$, em função dos novos dados de análises elementares de Ca, Sr, Rb, Mg, Fe e outros obtidos pela técnica de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda. Os parâmetros obtidos a partir desses dados auxiliarão na seleção das amostras para interpretações mais exatas nos estudos quimiostatigráficos e geocronológicos.

METODOLOGIA

A técnica de fluorescência de raios X consiste, basicamente, na medida das linhas de emissão fluorescentes, características dos elementos presentes numa amostra, obtidas pela irradiação de um feixe primário de raios X^[1,2].

As amostras foram preparadas por um novo método dirigido especialmente para este trabalho. Uma massa de 150mg de amostra é seca (110°C/12h); e misturada com 300mg de cola branca comum (aglutinante) dentro de um aro de PVC de 20mm de diâmetro pôr 1 mm de espessura. A mistura é homogeneizada e deixada em repouso para secagem. As pastilhas, assim preparadas, apresentam alta durabilidade e alta resistência mecânica. Ainda, a técnica apresentou uma sensibilidade e precisão comparável à de pastilha prensada de dupla camada^[3]; apesar de utilizar uma

quantidade de amostra bem menor (1/6) do que a pastilha prensada convencional.

Foram preparadas 30 amostras de calcário dos grupos de Bambuí e Corumbá; dos quais 24 foram preparadas em duplicata e 6 em triplicata.

Foram determinados os teores de Ca, Si, Fe, Al, Ti, Mn, P, Na e K nas amostras reais de calcário através de intercomparação entre as intensidades fluorescentes dessas amostras e das amostras certificadas IPT 35 e IPT 44. Esta intercomparação pode ser realizada a partir da equação (1) quando a composição elementar entre as duas amostras são similares, uma vez que o efeito predominante, o efeito de absorção matricial, pode ser desprezado^[2].

$$C_{AA} = k \cdot \frac{I_{AA} \cdot C_{AP}}{I_{AP}} \quad (1)$$

C_{AA} = Concentração do elemento A na amostra;
 I_{AA} = Intensidade fluorescente do elemento A na amostra;

C_{AP} = Concentração do elemento A na amostra-padrão;

I_{AP} = Intensidade fluorescente do elemento A na amostra-padrão;

K = Constante de proporcionalidade.

As determinações de estrôncio e magnésio foram realizadas utilizando-se curvas de calibração obtidas com padrões preparados pelo método de adição para esses dois elementos a partir das amostras IPT 35 e IPT 44.

RESULTADOS

Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X, da Rigaku Co., modelo RIX 3000, 1996. Foram utilizados um tubo de raios X de Rh (3,0kW) com 50kV e 50mA de excitação, cristais analisadores de Ge(111), PET(002), TAP(100) e LiF(200)^[4] e detectores de cintilação e proporcional com fluxo de gás.

Na Tabela 1, são relacionadas somente as análises das amostras AL-101-C, MF-7E e MF-7H. Os valores relacionados representam a média e o seu respectivo desvio padrão, determinados entre as pastilhas.

TABELA1. Análise das amostras de calcário

Amostra	AL-101-C	MF-7E	MF-7H
	X±ΔX		
Ca (%)	31,3±0,5	33,4±0,7	33,7±0,6
Si (μg/g)	32359±325	10690±210	4085±110
Mg (μg/g)	16953±276	2304±36	2570±217
Fe (μg/g)	2072±37	1363±25	381±13
Al (μg/g)	2620±67	863±14	619±28
Ti (μg/g)	171±6	90±7	78±7
Mn (μg/g)	75±5	179±2	34±3
P (μg/g)	204±0	128±6	29±5
Sr (μg/g)	603±3	1094±11	2084±56
K (μg/g)	2522±3	452±7	438±17

Para a avaliação da exatidão e precisão do método, todos os elementos foram determinados nas amostras padrões IPT 35 e IPT 44. Na Tabela 2, encontra-se relacionada a análise da amostra de referência IPT 44.

TABELA2. Avaliação da exatidão e precisão do método - amostra: IPT 44

Padrão	IPT 44 (Calcário)			
	X±ΔX	C.V.(%)	V.R.	E.R.(%)
CaO	52±1	1,84	50,5	±3,0
SiO ₂	2,7±0,2	5,61	2,69	±0,2
MgO	2,7±0,3	8,71	2,93	±0,9
Fe ₂ O ₃	0,297±0,003	1,00	0,3	±2,9
Al ₂ O ₃	0,32±0,03	8,45	0,33	±7,7
TiO ₂	0,018±0,002	10,03	0,019	±3,6
MnO	0,0145±0,0002	1,66	0,015	±5,6
P ₂ O ₅	0,012±0,002	11,68	0,013	±2,3
SrO	0,0409±0,0001	6,22	0,04	±9,4
K ₂ O	0,109±0,007	5,67	0,12	±8,8

V.R. - Valor de Referência ; E.R. - Erro Relativo Percentual;

C.V. - Coeficiente de Variação Percentual

CONCLUSÕES

A precisão da análise, avaliada em função de coeficiente de variação percentual (Tabela 2), apresentou uma variação menor que 10% para os elementos Ca, Si, Mg, Fe, Al, Mn, Sr e K. Os elementos Ti e P apresentaram uma variação maior, respectivamente de 10,03% e 11,68%.

A exatidão do método, avaliada em função de erro relativo percentual, apresentou uma boa reprodutibilidade para os elementos Ca, Si, Fe, Ti, P e Mg (±0,2 a ±3,6%). Os elementos como Al, Mn, Sr e K apresentaram uma imprecisão maior, situada entre ±9,6 a ±11,5%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Salvador, V.L.R., Curso Introdutório de Espectrometria de Fluorescência de Raios X, Associação Brasileira de Metais, São Paulo, 1996;

[2] Müller, R.O., Spectrochemical Analysis by X Ray Fluorescence, New York, Plenum Press, 1972;

[3] Jenkins, R., X Ray Fluorescence Spectrometry, Wiley Interscience, Pennsylvania, 1988;

[4] X Ray Emission and Absorption Wavelengths and Two-Theta Tables, Osaka, Rigaku Industrial Corporation, 1985.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

PADCT/CNPq

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à colaboração de: MS. Vera Lúcia R. Salvador; Wilson S. Scapin Jr. e Marcos A. Scapin.