4
Geração de amostra objeto de uma análise química e seu processo de preparação

Uma análise química é realizada em apenas uma fração do material cuja composição seja de interesse. A composição dessa fração precisa refletir o melhor possível a composição do material. O processo pelo qual uma fração representativa (incremento) de um material é coletada é denominado amostragem.

A amostragem tende a ser a etapa mais difícil de todo o processo, sendo a etapa que limita a exatidão do procedimento.

Garantir uma amostragem correta de forma que esta represente a composição de todo o lote é fundamental para representatividade estatística de um material foco de uma determinada análise química. Qualquer desvio durante a etapa de amostragem pode significar um erro de exatidão ou de precisão da análise. (ASTM E877, 2008)

Conhecer quanto da amostra deve ser coletado e como subdividi-la, posteriormente, para se obter a amostra de laboratório, são vitais no processo.

Após a correta amostragem do material foco da análise química, deve-se garantir que a amostra seja processada tão logo quanto possível. Não sendo possível o processamento imediato a amostra deve ser armazenada em recipiente impermeável e hermeticamente fechado, com menor espaço de ar livre possível. (ASTM E877, 2008)

4.1.
Estabelecendo um método de amostragem

O princípio básico para um sistema de amostragem é garantir que todas as partes de uma amostra (de um determinado lote) de fato participem da fração da amostra objeto da análise. Qualquer desvio neste processo pode representar uma perda considerável na precisão e qualidade da informação resultante da análise química pretendida. Um método de amostragem incorreto não garante o

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0813396/CA

fornecimento de amostras representativas na avaliação da qualidade de um dado material. (ASTM E877, 2008)

A primeira avaliação a ser feita durante a amostragem de um material é a dimensão da amostra e seus constituintes.

4.1.1. Constituintes de uma amostra

Os constituintes determinados em um procedimento analítico podem abranger uma enorme faixa de concentração, conforme indicado no esquema da figura 6. Constituintes majoritários são aqueles que estão presentes na faixa de peso relativo entre 1% e 100%. As espécies de interesse na faixa de 0,01% a 1% são geralmente denominadas constituintes minoritários, enquanto aquelas presentes em quantidades entre 100 $\mu g g^{-1}$ (0,01%) e 1 $n g g^{-1}$ são denominadas "constituintes traço". Já os componentes em quantidades inferiores a 1 $n g g^{-1}$ são considerados "constituintes ultratraço" (Skoog, 2006).

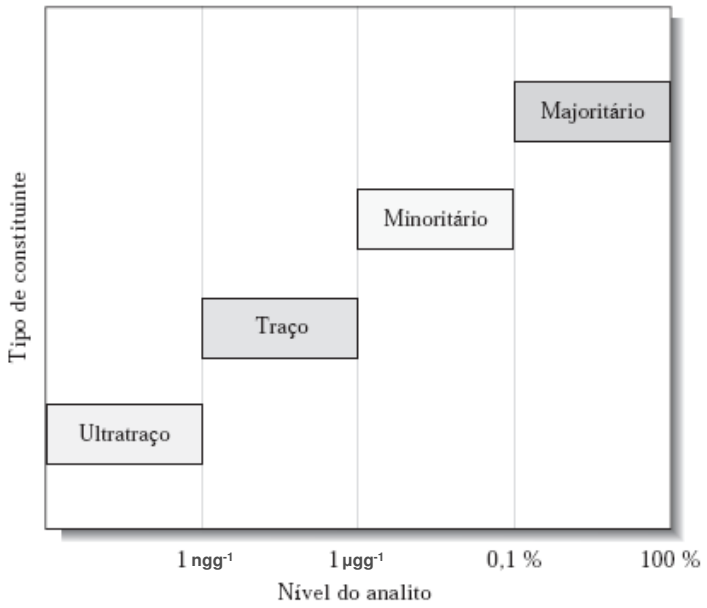

Figura 5. Tipos de constituintes vs. concentração do analito
(Fonte: De Skoog, West, Holler and Crouch, "Fundamentos da Química Analítica", 2006, 8ª Ed., p. 165.)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0813396/CA

4.1.2.
Classificação de um método pela dimensão da amostra

Uma forma de se classificar um método através da dimensão da amostra é mostrada graficamente na figura 7. O termo macroanálise é empregado para as amostras com massa maior que 0,1 g. Uma semimicroanálise é realizada em uma amostra na faixa de 0,01 a 0,1 g, enquanto as amostras para uma microanálise estão na faixa entre 10^{-4} e 10^{-2} g. Para amostras cuja massa é menor que 10^{-4} g, o termo ultramicroanálise pode ser empregado (Skoog, 2006).

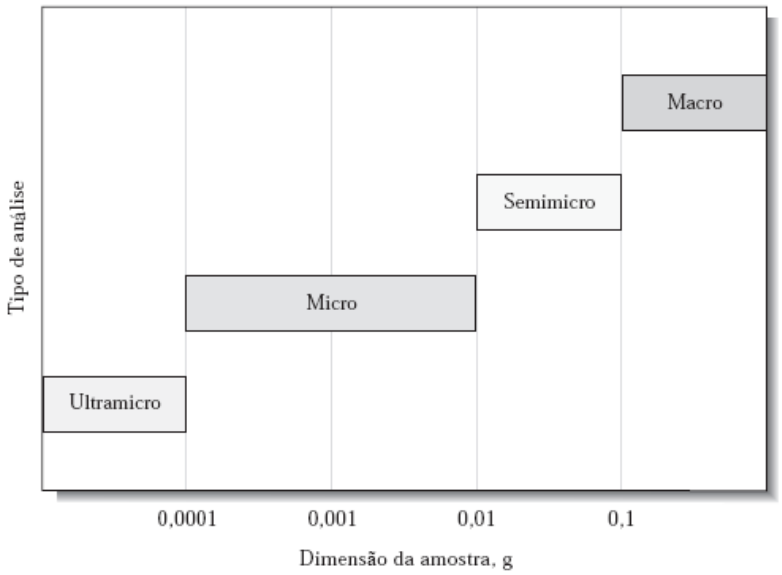

Figura 6. Classificação dos analitos vs. dimensão da amostra.
(Fonte: De Skoog, West, Holler and Crouch, *"Fundamentos da Química Analítica"*, 2006, 8ª Ed., p. 164.)

Com base nestas denominações, e considerando os materiais siderúrgicos que são o foco deste trabalho, as análises realizadas se classificam entre as faixas micro e macroanálises em constituintes com faixa de concentração entre níveis traço e majoritário.

Desta forma e em conformidade à norma ISO 3082:2009, a amostragem em correias transportadoras é a forma mais precisa de se obter uma amostra representativa. Neste local, uma seção transversal completa do fluxo do material pode ser interceptada em intervalos regulares, permitindo a obtenção de amostras representativas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0813396/CA

4.1.3.
Etapas de um método de amostragem (ISO 3082:2009)

Procedimento para o estabelecimento de um esquema de amostragem:

a) Identificar o lote a ser amostrado e as características de qualidade objetos da análise química;
b) Determinar o tamanho nominal do lote;
c) Determinar o local da amostragem e a forma de obtenção dos incrementos;
d) Determinar a massa de incremento considerando o tamanho do lote, o equipamento de manipulação da amostra e o dispositivo para a retirada de incrementos;
e) Especificar a precisão requerida;
f) Determinar o número mínimo de incrementos primários a serem retirados do lote para uma amostragem aleatória sistemática ou estratificada;
g) Determinar o intervalo de amostragem, em toneladas, para uma amostragem com base massa ou em minutos para uma amostragem de base tempo;
h) Tomar incrementos de massa uniformes para amostragem com base massa ou com uma massa proporcional à vazão do fluxo de amostra para amostragem com base tempo;
i) Determinar se a amostra será dividida ou de uso múltiplo;
j) Estabelecer o método de combinação de incrementos para uma amostra bruta ou uma amostra parcial;
k) Triturar a amostra, se necessário;
l) Secar a amostra, se necessário;
m) Dividir a amostra de acordo com a massa mínima, empregando massa constante ou divisão proporcional para amostragem base massa, ou divisão proporcional para amostragem base tempo;
n) Preparar a amostra de teste.

No modelo de trabalho utilizado no Laboratório Químico da Aciaria, a etapa de amostragem não é contemplada, uma vez que é responsabilidade do cliente fornecer a amostra. Assim, será considerado o método utilizado pelo cliente como

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0813396/CA

satisfatório, pois está baseado em normas internacionais para geração de amostras representativas.

Desta forma todas as amostras utilizadas no desenvolvimento deste estudo foram geradas pelos clientes internos do laboratório. Foram respeitados todos os procedimentos com relação à local e pontos de coletas dos incrementos, dimensões das amostras necessárias para garantia da representatividade do material. Procedeu-se, ainda, a correta identificação das amostras garantindo sua total rastreabilidade.

4.2. Princípios de preparação de uma amostra para análise por fluorescência de raios-X

O objetivo de uma análise química quantitativa é obter dados precisos quanto à composição de um material específico, e este objetivo não pode ser alcançado se a amostra não estiver adequadamente preparada. (ASTM E877, 2008)

A análise por fluorescência de raios-X é normalmente um procedimento simples, no qual o tempo para se realizar uma análise é baixo. Ainda assim, a preparação de certos materiais pode ser uma tarefa difícil pela complexidade em tornar a amostra adequada para análise. Mas o que é uma amostra adequada? É a amostra que contém uma distribuição homogênea de todos os elementos na superfície a ser analisada, e está em boas condições analíticas, com uma superfície lisa, antes de ser exposta à radiação de excitação primária dos raios-X. (Manual ARL9900, 2007)

A fonte da maioria dos erros durante uma análise de raios-X é a preparação imprópria da amostra. Não existem programas de software para evitar ou corrigir erros de preparação. O analista deve saber como preparar uma amostra ou aprender a fazê-la. (Manual ARL9900, 2007)

O processo de preparação de uma amostra envolve várias operações. Inicia-se pela homogeneização da amostra, passando pela retirada de alíquotas e posterior preparação do material de forma a torná-lo adequado para análise de raios-X. Ou seja, permitir a obtenção de dados precisos sobre a composição do material originário da amostra. A amostra é definida como o objeto que é colocado no suporte do espectrômetro de raios-X e, posteriormente, utilizado para

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0813396/CA

produzir os dados da análise. O resultado final desejado para uma preparação de amostras é fazer com que o volume relativamente pequeno da amostra analisada pelo feixe de raios-X (a camada superior da amostra a partir da qual a radiação secundária do analito escapa da amostra e é contada pelo sistema de detecção) seja representativo do material.

Na maioria das análises o erro de contagem (detecção do analito) é muito pequeno comparado ao causado pela amostragem inadequada (amostra não representativa do material) ou preparação de amostras. A amostragem e a preparação da amostra geram mais erros que qualquer outro erro durante uma análise química. (Beckhoff, 2006)

O objetivo deste capítulo é destacar os principais critérios de qualidade para preparação de amostras metálicas e amostras na forma de pó.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0813396/CA

4.3. Método de preparação de amostras

Como a espectrometria de raios-X é essencialmente um método comparativo de análise, é fundamental que todas as amostras sejam analisadas de forma reprodutível e idêntica. Assim, a qualidade da preparação de amostras em análise por fluorescência de raios-X é tão importante quanto à qualidade das medições.

O método de preparação deve garantir que as amostras apresentem propriedades físicas semelhantes, incluindo a absorção em massa, densidade e coeficiente de tamanho de grão, para um intervalo de calibração determinado. (Beckhoff, 2006)

A preparação da amostra não deve introduzir erros sistemáticos significativos na análise, como por exemplo, a introdução de elementos traço contaminantes de um diluente ou material aglomerante. (Beckhoff, 2006)

Para análises quantitativas, as amostras devem ser preparadas da mesma maneira como as amostras padrão utilizadas na curva de calibração do equipamento.

Uma amostra corretamente preparada deve ser representativa do material, deve ser homogênea, quando possível, ter uma espessura grossa o suficiente para satisfazer as exigências do processo analítico.

A tabela abaixo mostra alguns métodos típicos de preparação de amostra.

Tabela 2. Métodos típicos de preparação de amostras

FORMA	AMOSTRA	MÉTODO	PREPARAÇÃO	OBJETIVO
SÓLIDO	FERRO FUNDIDO	DESBASTE	LIXAMENTO	POLIMENTO DA SUPERFÍCIE
	AÇO			
	NÍQUEL			
	FERRO-LIGA			
	Cu	DESBASTE	FRESAGEM	
	Al			
	Pb			
	Zn			
PÓ	METÁLICO	MOAGEM	BRIQUETAGEM	IGUALAR A DENSIDADE E PLANICIDADE DA AMOSTRA
	QUÍMICO			
	POLÍMERO			
	PLANTAS			
	CERÂMICA	MOAGEM	FUSÃO	ELIMINAR AS DIFERENÇAS MINEROLÓGICAS E GRANULOMÉTRICAS
	MINÉRIO			
	SOLO			
	SEDIMENTO			
	ÓXIDOS			

4.3.1. Preparação de amostras sólidas

O objetivo da preparação de amostras sólidas é alisar a superfície visando eliminar qualquer rebarba na amostra. Para a análise de elementos leves, até mesmo um polimento extra para deixar a superfície espelhada é muitas vezes necessário. Neste processo é necessário um método de preparação simples, rápido e reprodutível.

Para atender este objetivo dois métodos de polimento são aplicados:

- Lixamento e fresagem de amostra: para metais macios;
- Pulverização da amostra: para as ligas duras e materiais quebradiços, como cerâmicas.

A dificuldade com o acabamento da superfície é o polimento de estrias. Ela dá origem ao chamado efeito de blindagem, que resulta na diminuição da intensidade de fluorescência. Como esperado, a diminuição da intensidade é mais sentida para elementos leves quando a radiação primária é perpendicular às estrias

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0813396/CA

e as radiações mais fracas são paralelas a elas. Por essa razão, espectrômetros modernos estão equipados com porta-amostras giratórios eliminando a influência da orientação da amostra, resultando em intensidades reprodutíveis tanto em amostras quanto padrões. (Manual ARL9900, 2007)

No entanto, o efeito de blindagem pode estar ainda presente e a rotação da amostra irá compensá-lo apenas se a magnitude do efeito for o mesmo para os padrões e amostras da produção, o que exige que as estrias tenham o mesmo tamanho e que a composição da amostra seja semelhante (mesmo comprimento de onda efetivo).

Observações gerais sobre a preparação de metais duros e moles:

Metais moles (por exemplo: Ligas de Al, Cu, Mg, Zn ou Sn)

Neste caso, estrias mais profundas que alguns microns podem comprometer significativamente a precisão das análises. Além disso, há o risco de manchar os componentes mais leves: as intensidades dos elementos leves aumentam enquanto há um decréscimo na intensidade dos elementos mais pesados.

Para obter o acabamento desejado, devem ser tomadas algumas precauções especiais para evitar a formação das estrias mesmo durante a fresagem e, especialmente, na etapa de polimento final.

Metais duros (e.g.: ligas de Fe, Ni, Co)

A profundidade das estrias de até 100 μm é aceitável para os elementos com linhas características de comprimentos de onda curtas.

Para obter o acabamento desejado, lixas finas de Al_2O_3, SiC, B_4C (80-180 grãos) devem ser utilizadas. No entanto, o polimento pode ser fonte de contaminação, uma vez que os abrasivos usados atualmente, SiC e Al2O3, contêm dois elementos que muitas vezes são determinados em ligas comerciais. Neste caso, pode ser necessário limpar a superfície da amostra para remover os contaminantes, as manchas de graxa e resíduos de manuseio.

Ocasionalmente, a superfície de diversos metais é afetada pela corrosão, que progride com o tempo. Portanto, os melhores resultados são obtidos quando se analisa uma amostra logo após a preparação da superfície.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0813396/CA

4.3.2.
Preparação de amostras em pó

A análise de amostras na forma de pó é invariavelmente mais complexa que uma amostra metálica. Além de interferências interelementares e heterogeneidade em macro escala, os efeitos de tamanho de partículas e efeitos mineralógicos são também importantes. Embora a falta de homogeneidade e tamanho da partícula poderem comumente ser minimizadas através de moagem inferior a 50 microns e de pelotização em alta pressão, muitas vezes, estes efeitos não podem ser completamente removidos. A dificuldade deve-se à presença de compostos mais duros em uma matriz específica, dificultando a moagem. Na análise de alguns tipos específicos de materiais, por exemplo, compostos de escórias siliciosas, sinter e certos minerais estes efeitos são mais sensíveis. (Manual ARL9900, 2007)

Descrevem-se, a seguir, dois métodos de preparação de amostra na forma de pó.

4.3.2.1.
Método de Briquetagem

É o método mais simples e rápido de preparação, com base no qual a amostra é diretamente prensada na forma de briquetes (ou *pellets*) de densidade constante. Este método pode ser aplicado em pós que não são afetados por limitações de tamanho de grãos. Se a propriedade de auto-colagem do pó (capacidade do material de se manter aglomerado) for boa e capaz de proporcionar um tamanho de grão inferior a cerca de 50 microns de diâmetro então a amostra deve ser prensada com um força entre 10-30 toneladas. (Manual ARL9900, 2007)

Quando as propriedades de auto-colagem do pó forem fracas, deve-se empregar uma pressão maior ou utilizar um agente aglomerante antes da prensagem.

O agente aglomerante deve ser escolhido com cuidado e deve ter as seguintes propriedades:

- Boa propriedade de auto-colagem;
- Ter baixa absorção;
- Ser estável sob condições de vácuo e irradiação;

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0813396/CA

- Estar livre de contaminantes;

Dos agentes aglomerantes que têm sido empregados com sucesso, os mais úteis são as ceras e metilcelulose (Manual ARL 9900, 2007).

4.3.2.2. Método de Fusão

A técnica de fusão com base no método do Dr. F. Claisse mostrou-se a mais eficaz para remover completamente os efeitos de tamanho de grão e mineralógicos. Essencialmente, o procedimento consiste em aquecer uma mistura de amostra e material fundente em alta temperatura (1000 ° - 1200 °C). Desta forma o fundente se dissolve na amostra formando uma amostra sólida e homogênea. A composição e condições de refrigeração deve ser tal que o produto final após o resfriamento é um vidro de uma única fase (Manual ARL 9900, 2007).

Outras vantagens são:

- Possibilidade de diluição ou concentração da amostra com a finalidade de diminuir os efeitos de matriz;
- Possibilidade de adição de compostos, tais como absorventes fortes ou padrões internos para diminuir ou compensar efeitos de matriz;
- Possibilidade de elaboração de amostras padrões internos (MRI's) com composição desejada.

A fusão da mistura fundente e amostra geralmente são feitas em cadinhos de platina, mas cadinhos de grafite também podem ser utilizados.

O fundente mais utilizado é o borato, conhecido como tetraborato de lítio ou metaborato de lítio ou tetraborato de sódio. O tetraborato de lítio é amplamente utilizado, pois ele pode atender à maioria dos casos.

4.4. Equipamentos utilizados na preparação de amostras

A utilização de equipamentos para preparação de amostras em pó é necessária quando a amostra é muito heterogênea para analise direta, muito frágil para formar um disco da própria amostra ou quando não é possível obter uma superfície completamente plana e polida. Em uma análise de raios-X é necessário

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0813396/CA

que o tamanho das partículas da amostra seja uniforme, e que o tamanho de grão seja suficientemente pequeno para evitar problemas de efeitos do tamanho de partículas.

O objetivo é sempre produzir amostras de espessura uniforme e homogêneas. O primeiro desafio é remover uma porção de massa que seja representativa do material. Esta é uma tarefa que requer muito cuidado quando há um grande volume de material para ser amostrado. Após a amostragem deve-se ter o cuidado de manter a representatividade do material durante as reduções de massa visando a pulverização de modo a produzir partículas finas de tamanho uniforme e sem contaminar a amostra ou segregá-la. A amostra também deve ter uma distribuição homogênea de todos os elementos ao longo de toda a amostra.

Existe uma grande dependência entre a intensidade da linha analítica elementar e a densidade da amostra, que foi identificada através da variação do tamanho de partículas e interações de forças na superfície da amostra. A Britagem, a Moagem (ou pulverização) e a Pelotização são procedimentos utilizados para garantir este objetivo. (Manual ARL9900, 2007)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0813396/CA

4.4.1. Moagem

Um dos principais objetivos durante a preparação de uma amostra é a redução do pó com um tamanho de partícula uniforme. Para uma rotina de análise de raios-X um tamanho de partícula menor que 60 μm é comumente aceita. A redução do tamanho da partícula é realizada geralmente por trituração. Vários métodos para moer amostras estão disponíveis. Para o trabalho de rotina, utiliza-se um moinho, chamado moinho de panela, que faz um excelente trabalho de produção de partículas de tamanho uniforme. A utilização deste tipo de moinho depende da existência de uma quantidade de massa de material razoável. Em caso de quantidades de amostras pequenas, a moagem manual é a melhor opção, embora seja tediosa e demorada, exigindo cuidados para produzir partículas com uma distribuição de tamanho uniforme.

Materiais mais difíceis de tratar, como pedras e minérios, apresentam uma eficiência de moagem melhor após a introdução de algum aditivo, como o estearato de sódio. Verifica-se que na moagem manual, por exemplo, os alumino-silicatos inorgânicos são reduzidos a um tamanho de partícula de cerca de 40 μm

usando um almofariz e um pilão, que é aceitável, mesmo para os métodos de difração de raios-X (XRD). Entretanto, como mencionado acima, a distribuição de tamanho de partícula deve ser controlada, ou então pode ocorrer absorção preferencial da radiação secundária em partículas de tamanhos diferentes.

Em algumas análises, é importante usar uma moagem uniforme para todas as amostras para assegurar resultados reprodutíveis. Para os materiais que podem ser danificados ou sofrer alteração durante a redução de tamanho, é geralmente realizada a moagem em álcool etílico ou isopropílico utilizando um pilão.

Moagem de amostras que contêm uma mistura de partículas com diferentes propriedades físicas (tais como fases diferentes) pode levar a diferenças significativas de moagem das diferentes fases.

As ferramentas de moagem são fontes potenciais de contaminação. Portanto, a composição dos moinhos deve ser selecionada com cuidado para evitar a existência de materiais que contêm elementos de interesse na análise. Ágata, por exemplo, apresenta traços de SiO_2, Mg e Ca . Isso pode ser de menor importância para os materiais geológicos, mas para os materiais biológicos esses valores representam uma importante fonte de erros. (Manual ARL9900, 2007)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0813396/CA

4.4.2. Pelotização

Pelotização de uma amostra em pó reduz os efeitos de superfície e melhora a precisão obtida pela análise de pó solto. Em geral, desde que as partículas de pó tenham uma distribuição de tamanho uniforme, e são menores que 50 μm de diâmetro (300 mesh), a amostra deve ser prensada em um disco (pelotizada), a 600-800 MPa (6-8 toneladas por cm^2). Se a propriedade de auto-ligação do pó for boa, baixas pressões 100-400 MPa (1-4 toneladas por cm^2) podem ser empregadas.

Alta pressão de pelotização em um molde, ou diretamente em um copo de amostra, muitas vezes resulta em uma fratura do sedimento após a remoção da pressão do molde. A liberação de pressão deverá ser lenta e sempre no mesmo ritmo, a fim de produzir dados reprodutíveis.

Às vezes é necessário adicionar um aglomerante antes da pelotização de forma a gerar uma pastilha estável, e evitar endurecimento da amostra sobre a superfície do molde. Aglomerantes são normalmente compostos por elementos

com números atômicos baixos ou materiais orgânicos. Como mencionado, estes tipos de materiais podem produzir raios-X espalhados e, assim, aumentar o background. Este efeito pode ser importante na determinação de elementos-traço na região de baixos números atômicos. Portanto, a escolha do aglomerante deve ser feita com cuidados especiais.

- O aglomerante deve ser livre de contaminação
- Deve ter um baixo coeficiente de absorção para as linhas do analito

Os aglomerantes mais úteis são o amido, celulose, polivinil, uréia, ácido bórico, grafite etc. Líquidos como o álcool etílico ou éter etílico podem ser misturados com a amostra manualmente, enquanto agentes aglutinantes em pó devem ser misturados mecanicamente para formar uma mistura homogênea. O procedimento recomendado é a adição de 2-10% em peso de aglutinante na amostra.

O tamanho das partículas do pó a ser compactado pode influenciar na intensidade de emissão dos elementos, portanto, a amostra deve ser moída com um tamanho de partícula especificado e ter uma distribuição de tamanho uniforme. A intensidade da emissão aumenta com o aumento da pressão de compactação. (Manual ARL9900, 2007)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0813396/CA