

3

Métodos analíticos para determinação do teor de ferro

3.1.

Química analítica e análise química.

A Química Analítica compreende um conjunto de técnicas e métodos que visam caracterizar a natureza e determinar a composição de amostras de diferentes origens, em termos de elementos, espécies ou moléculas, e é útil em todos os campos da ciência, indústria, medicina, engenharia, agricultura etc. (SKOOG, 2008).

A pesquisa e desenvolvimento em química analítica moderna busca o desenvolvimento de instrumentos mais precisos, mais pontarais e robustos, e de métodos ambientalmente mais amigáveis, ou seja, métodos que demandam por menor consumo de reagentes, de produção de rejeitos tóxicos e por menor demanda de energia/tempo.

A análise química consiste na aplicação de um processo ou série de processos de forma a se extrair informações químicas ou físicas, sobre uma amostra ou sobre algum componente de uma amostra. A análise química quantitativa pode ser classificada segundo a maneira de executar a análise, ou seja, por métodos tradicionais denominados métodos clássicos ou por técnicas modernas chamadas de métodos instrumentais (SKOOG, 2008). Dentre as características os métodos clássicos (gravimetria e volumetria) se destacam a medição de um parâmetro (massa ou volume) que se relaciona diretamente com a quantidade de matéria, a aplicação mais voltada para a análise de componentes maiores e menores (muito embora a análise traço seja possível em algum nível) e a pouca automatização. Entretanto, hoje em dia os tituladores automáticos usados em volumetria tenham um grau de automação importante e possam utilizar medições de variação de propriedade, até o alcance do ponto final por meio de sensores eletrônicos. Já os métodos instrumentais se baseiam no uso de instrumentos que medem uma propriedade do analito na amostra, gerando um sinal analítico que será processado e comparado em um modelo de calibração, de

modo a se chegar ao valor de quantidade de matéria. Esses métodos têm como característica, com algumas exceções, a determinação de quantidades traço de analitos, a aplicação de um método analítico é uma dentre as diferentes etapas que compõem a marcha geral de uma análise química quantitativa (SKOOG, 2008). Estas etapas são mostradas na Figura 4, sendo que ao analisar uma amostra não se pode perder a noção desse conjunto. Alguns pontos importantes podem ser destacados, tais como: (i) todas as etapas são igualmente importantes e repercutem no resultado final; (ii) O uso de equipamentos sofisticados para detectar o sinal analítico não é garantia de um resultado exato e (iii) Nem sempre o tempo total da análise pode ser abreviado ao optar por um método analítico rápido, pois outras etapas como o preparo da amostra, podem ser bastante lentas.

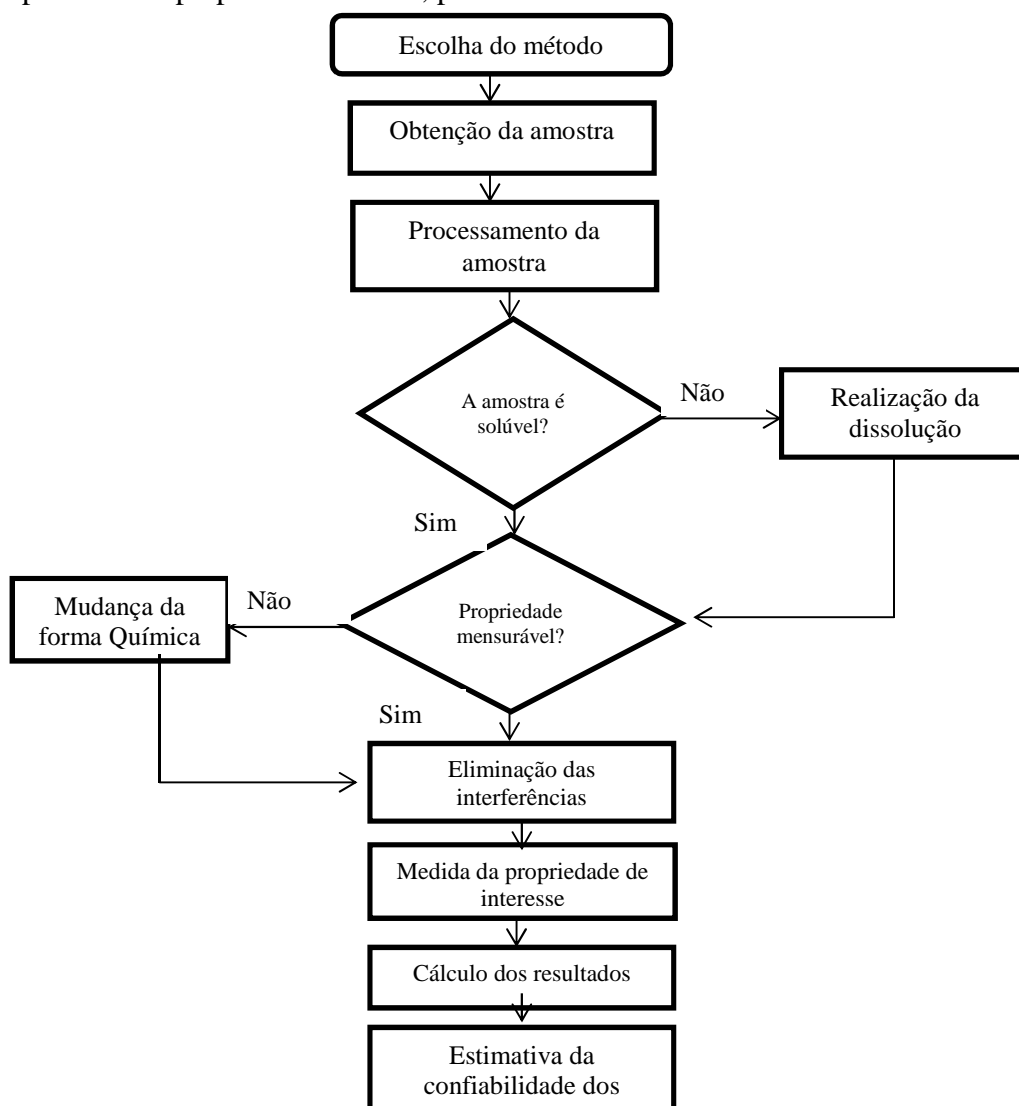


Figura 4: Etapas de uma análise quantitativa. Fonte: (SKOOG, 2008)

A escolha do método é a primeira etapa, essencial para a realização de uma análise quantitativa. Geralmente, o método selecionado deve estar adequado com o nível de sensibilidade requerido e fornecer a exatidão requerida. O tempo e recursos disponíveis para a análise devem também ser considerados, pois ISO repercute no custo e no número de amostras que podem ser analisadas. (SKOOG, 2008). Algumas considerações importantes para escolha do método são: (i) Necessidade de determinação mono ou multielementar; (ii) Quantidade de amostra disponível; (iii) Exatidão e precisão requeridas; (iii) Recursos laboratoriais disponíveis; (iv) Tempo necessário para completar a análise; (vi) Número de amostras a serem analisadas; (vii) Necessidade ou não de se preservar a integridade da amostra; (viii) Custo de análise ; (ix) Impactos ambientais.

Os fatores destacados como o tempo e o custo serão abordados de forma breve neste capítulo, sendo tratados com mais detalhe no Capítulo 6, no contexto dos métodos estudados nesta dissertação (volumetria, Espectrofotometria de absorção molecular e espectrometria de fluorescência de raios-X) para a determinação quantitativa do teor de ferro em minério de ferro.

A palavra tempo do latim tempus, é uma grandeza física que permite medir a duração ou separação das coisas sujeitas a alterações (ou seja, o período decorrido entre o estado e o momento em que esse dito estado registra uma variação perceptível para o observador) (CONCEITO.DE, 2013). O tempo total de uma análise química engloba todas as etapas do processo sendo este diminuído, quando as etapas de preparação das amostras são minimizadas e automatizadas, e quando a frequência analítica das medições é elevada por efeito de automação. A avaliação automática dos dados, que são produzidos por meio de softwares no próprio instrumento, também causa impacto na questão do tempo de análise. O avanço da tecnologia traz vários desses benefícios em relação ao tempo de análise, em métodos baseados no uso de várias técnicas analíticas inclusive na volumetria.

O custo é uma medida monetária de sacrifício financeiro. O custo de uma análise depende de muitos fatores ligados à natureza do processo analítico. A análise envolve trabalho humano, uso de instrumentos, de insumos químicos, e energia que podem ser expressos em termos financeiros. Alguns dos custos são diretamente relacionados ao equipamento ou a metodologia de uma determinação (custos diretos). Os custos diretos são custos fixos e variáveis, onde os custos fixos envolvem o custo do equipamento, o contrato de serviço de manutenção e

padrões de calibração. Os custos variáveis estão em função do número de determinações efetuadas no período de tempo considerado. Trata-se, essencialmente, dos custos de trabalho e custo das matérias consumidas (por exemplo, reagentes e frascos descartáveis) (MASSART ET AL, 1988)

O conceito de química verde, também conhecida como química limpa surgiu em 1992 sendo definido segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) como: a invenção, desenvolvimento e aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas (substâncias nocivas de algum modo à saúde ou ao meio ambiente). A USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) e a ACS (*American Chemical Society*) propuseram 12 princípios, para nortear a pesquisa em química verde que busca a redução da produção de rejeitos, do uso de materiais e energia, do risco e da periculosidade, e do custo de processos (USP, 2012).

Os 12 princípios da Química Verde são: (i) Prevenção: Evitar ao máximo a formação de subprodutos nocivos; (ii) Eficiência: Transformar a maior parte de reagentes em produto final; (iii) Síntese segura: Estudar sínteses que não formem subprodutos nocivos e que toda sua condução seja segura; (iv) Produtos seguros: O produto final também não deve ser nocivo ao meio ambiente; (v) Solventes seguros: Preferir solventes cujo descarte possa ser feito sem impacto ambiental; (vi) Integração de Energia: utilizar a energia do processo dentro do próprio processo para reduzir o gasto de energia da indústria; (vii) Fontes renováveis: a matéria deve ser proveniente de fontes renováveis; (viii) Derivados: Evitar formação derivados sintéticos; (ix) Catalise: Dar preferência o uso de catalizadores para acelerar a reação invés de gastar mais material; (x) Biodegradável: O produto que pode ser reciclado pela própria natureza; (xi) Análise da poluição: os efluentes saídos da indústria bem como o material que circula dentro da indústria devem ser continuamente analisados para detectar prontamente qualquer tipo de contaminação; (xii) Química segura contra acidentes: Desses princípios, o mais importante é o primeiro, sendo que, o quinto e o décimo primeiro podem ser diretamente relacionados com a química analítica (NI ZHANG ET AL, 2009).

Muitos métodos analíticos convencionais falham em seguir os preceitos da química verde, produzindo resíduos nocivos durante e após os processos de

análise. A partir do ponto de vista da química verde surge o conceito da química analítica verde, que segundo Anastas e Wagner (ANASTAS & WARNER, 1998), é uma tendência de importância crescente em química analítica que estimula o desenho, desenvolvimento e a implementação de métodos de química analítica que visam reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nociva à saúde humana e ao meio ambiente (YIHUA HE ET AL, 2007). Em 2001, Namiesnik, baseado nos 12 princípios da química verde e em quatro prioridades (a eliminação do consumo de reagentes, a redução na emissão de vapores e gases, a eliminação do uso de reagentes de alta toxicidade e a redução do consumo de energia) definiu sete princípios da química analítica verde (YIHUA HE ET AL, 2007) que são: (i) Técnicas analíticas / processos de produção não poluentes; (ii) Tempo, trabalho e eficiência energética; (iii) Nenhuma ou simples preparação amostra; (iv) Pouca ou nenhuma destruição da amostra; (v) Baixo ou sem qualquer custo de reagentes e liberação de resíduos, e eliminação de reagentes altamente tóxicos de procedimentos analíticos; (vi) Monitoramento em tempo real do processo de análise; (vii) Instrumentação portátil, mantendo alta seletividade e sensibilidade.

Estes sete aspectos devem ser vistos como um todo e não individualmente, quando se trata de química analítica verde. O conceito é simples e ideal e não seria justo e possível fazer todas as metodologias analíticas satisfazerem os sete princípios em questão, mas é benéfico para toda a sociedade que se tenha procedimentos analíticos que sigam, quanto possível, esses preceitos da química analítica verde (NI ZHANG ET AL, 2009).

3.1.1. Classificação dos métodos analíticos

Como foi mencionada, a classificação dos métodos analíticos pode ser feita em função do que é efetivamente medido. i) massa ou o volume de uma amostra que esta sendo analisada e ii) medida de alguma grandeza que é proporcional à quantidade do analito presente na amostra como intensidade de luz ou carga elétrica. No método volumétrico, mede-se o volume da solução contendo reagente em quantidade suficiente para reagir com todo o analito presente em uma amostra. Nos métodos instrumentais espectroscópicos, mede-se a intensidade do fenômeno ótico decorrente da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria

(SKOOG, 2008). Na Tabela 2, são mostradas algumas características das técnicas analíticas, uma clássica (volumétrica) e duas instrumentais espectrométricas usadas no presente trabalho.

Tabela 2: Comparação de diferentes métodos analíticos.

Características	Métodos analíticos		
	Volumetria	Espectrofotometria de absorção Molecular	Espectrometria de Fluorescência de raios-X
Possibilidade para determinação simultânea/sequencial rápida de analitos.	Não	Não	Sim
Tempo análise	minutos	minutos - horas	Segundos - minutos
Velocidade	***	****	*****
Custo relativo	*	***	*****
Exatidão	****	***	****
Característica destrutiva da amostra	Sim	Sim	Não
Química verde	Não	Não	Sim
Nível de Quantificação	%	mg/Kg	mg/Kg e %
Diversidade de analitos	Reduzido	Espécies absorventes e não absorventes	Be a U (75 a 80)

* Representa a característica tanto a velocidade, custo e exatidão, quanto maior o número, maior a característica.

3.2. Volumetria

Os métodos volumétricos incluem um amplo grupo de procedimentos quantitativos baseados na medida da quantidade de um reagente de concentração conhecida chamado de solução padrão¹ que é consumido pela reação com o analito na amostra. A titulação volumétrica é um método de análise quantitativa cuja exatidão está relacionada com a eficiência de se detectar o ponto final da titulação e de se eliminar interferências (SKOOG, 2008). A etapa crítica da titulação² é a parte final, em que um sinal deve indicar que a capacidade de reação do analito na amostra se esgotou, ou seja, que se alcançou o ponto final da titulação. Esse ponto deve refletir o melhor possível, o ponto de equivalência³ que corresponde à adição do reagente titulante em quantidade exatamente equivalente

¹ Solução padrão compreende um reagente de concentração exatamente conhecida utilizada na análise de titulação. (SKOOG, 2008)

² Titulação é um processo no qual o reagente padrão é adicionado à solução de um analito até que a reação entre os dois seja julgada completa (SKOOG, 2008)

³ Ponto de equivalência é um ponto na titulação quando a quantidade de reagente padrão adicionada é exatamente equivalente à quantidade do analito. (SKOOG, 2008)

⁴ Indicador é o reagente adicionado à solução do analito para produzir uma alteração física visível. (SKOOG, 2008)

à quantidade do constituinte originariamente presente. Um meio usado para isto consiste em adicionar ao sistema um reagente auxiliar ou indicador⁴, capaz de produzir uma mudança de coloração, muito perto do ponto em que se completa a capacidade de reação do constituinte. (OHLWEILER & OTTO, 1981).

Um dos tipos de volumetria é a titulação de oxidação-redução, que fazem uso de agentes oxidantes e redutores para provocar uma reação completa de um analito que reage completamente formando uma espécie oxidada ou reduzida. A titulação do ferro se baseia nesse princípio (LUCIANO DO A., 1995).

3.3. Espectrofotometria de absorção molecular

A Espectrofotometria de absorção molecular na região espectral do UV-vis é uma das técnicas espectroscópicas mais utilizadas em química analítica, e faz parte da classe dos métodos analíticos que se baseiam na interação da matéria com a energia radiante. A região ultravioleta próximo do espectro é geralmente considerada de 200 a 400 nm, e a região do visível de 400 a 800 nm. A técnica se baseia na medição indireta da luz absorvida por espécies químicas moleculares com grupos cromóforos relevantes, em geral em solução. A absorção ocorre em moléculas que apresentam elétrons, que podem ser promovidos a níveis de energia mais elevados mediante a absorção de energia de tal forma que a molécula passe de um estado de menos energia (em geral o estado fundamental) para um estado eletrônico excitada. No processo da transição eletrônica, a distribuição da população de moléculas em diferentes níveis vibracionais e rotacionais provoca o aparecimento de uma banda de absorção no espectro, que representa a transmitância da luz na amostra em função da energia (ou alguma grandeza relacionada com a energia) da radiação luminosa incidente (LUCIANO DO A., 1995)

Nas substâncias orgânicas são possíveis quatro tipos de transições eletrônicas, classificadas pelos tipos de orbitais envolvidos:

- Transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$: Ocorrem nos hidrocarbonetos que possuem apenas σ e elétrons ligantes.

- Transições $n \rightarrow \sigma^*$: Ocorrem em compostos saturados contendo átomos com elétrons não ligantes.
- Transições $n \rightarrow \pi^*$: são observadas em compostos contendo orbitais π e heteroátomo com elétrons não-ligantes;
- Transições $\pi \rightarrow \pi^*$: Compostos contendo grupo funcional insaturado.

As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ são as mais importantes nas determinações espectrofotométricas dos compostos orgânicos, pois provocam bandas de absorção mais intensas e ocorrem em região espectroscópica favorável (acima de 190 nm) para medição sem necessidades instrumentais especiais como banco óptico mantido sob vácuo. As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ apresentam absorvidades molares muito maiores em relação às transições $n \rightarrow \pi^*$.

Os compostos contendo elementos do grupo de transição apresentam bandas de absorção na região do visível originadas das transições $n \rightarrow \pi^*$. A capacidade de absorção de muitos complexos de metais de transição se deve a um processo de transferência de carga, no qual um dos componentes deve atuar como doador de elétron e o outro como receptor. A absorção relaciona-se com a transição de um elétron doador para um orbital de maior energia do receptor. Assim, o estado excitado é produto de uma espécie de oxirredução interna como é o caso do íon complexo formado entre o ferro (II) e o ligante 1-10-fenantrolina (ortofenantrolina), o $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$. (NASCIMENTO S. ET AL, 2010)

Ao contrário dos complexos de ferro do tipo $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{-3}$, onde a absorção se relaciona com a transição de um elétron do íon tiocianato (doador) a um orbital do íon Fe (III) que é o receptor, no complexo de ferro (II) com ortofenantrolina, o ligante é o receptor e íon metálico o doador. (NASCIMENTO S. ET AL, 2010)

Os métodos espectrofotométricos são baseados na medição direta da transmitância ou indireta da absorvância de uma radiação monocromática, que atravessa uma solução contendo uma espécie absorvente, e a relação entre a transmitância ou absorvância e a concentração da espécie absorvente, são conhecidas como a Lei de Lambert-Beer ou simplesmente Lei de Beer, como indicado na Equação 1 (EDVAN C., 2008).

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log(T) = abC \quad (1)$$

Onde a é a absorptividade da espécie absorvente (quando a concentração C é expressa em g L^{-1}) e b é o caminho ótico que a luz percorre na amostra em cm . Quando a concentração é expressa em mol/L , a absorptividade é denominada absorptividade molar ϵ , e a lei de Beer é escrita como indicado na Equação 2

$$A = \epsilon bC \quad (2)$$

A absorptividade molar (expressa em $\text{L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) é um parâmetro característico de uma espécie absorvente em certo meio cujo valor depende do comprimento de onda λ .

Quando um feixe de radiação monocromática atravessa uma solução que contém uma espécie absorvente uma parte da energia radiante é absorvida enquanto a outra é transmitida. A razão da potencia radiante do feixe transmitido, P , pela potencia radiante do feixe incidente, P_0 , é conhecida como transmitância, T (Equação 3), a qual pode ser também expressa em forma porcentual. A absorvância (A) é o logaritmo decimal do inverso da transmitância (Equação 4) (EDVAN C., 2008).

$$T = \frac{P}{P_0} \text{ ou } T\% = \frac{P_0}{P} \quad (3)$$

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{P_0}{P} \quad (4)$$

As condições que devem ser respeitadas, para que a Lei de Beer funcione, são: que a luz incidente tenda à monocromaticidade, e que o meio seja homogêneo, ou seja, índice de refração constante, ausência de reações que alterem as propriedades da espécie absorvente no meio em que se encontra. Se o gráfico que relaciona a absorvância com a concentração da espécie absorvente não é uma reta tem-se um desvio na Lei de Beer. Como as medidas de absorvância em sistemas químicos reais, não conduzem a uma completa linearidade sobre todas as faixas de concentração. Uma das ações mais comuns em ajustar a resposta linear de um sistema absorvente, é diluí-lo de forma a diminuir a interação

intermolecular entre as espécies absorventes e manter o índice de refração próximo ao do solvente do sistema. (F. CIENFUEGOS, 2000)

As medições de absorvância são feitas em instrumentos denominados espectrofotômetros de absorção molecular. Tais instrumentos possuem uma configuração básica composta de uma fonte de luz contínua (uma fonte de deutério para a região do ultravioleta e uma fonte incandescente para a região do visível) que incide num monocromador de modo a se selecionar uma faixa estreita dessa fonte para interagir com a solução da amostra. O monocromador é um banco óptico formado por fendas, espelhos, lentes e um dispositivo de dispersão de luz, que em geral é uma rede de difração. A qualidade do monocromador varia de instrumentos menos sofisticados, para os mais sofisticados que cobrem faixas abaixo de 190 nm ou acima de 800 nm e dispersam a luz em comprimentos de onda com mais eficiência. No compartimento de amostra, em geral ajustado para receber uma cubeta onde se coloca a amostra em solução, na configuração padrão, após o monocromador. Outras abordagens, como a refletância total para sólidos ou celas para gases também são possíveis, requerendo compartimentos de amostras específicos. No detector, os fótons são convertidos em corrente elétrica, que por sua vez, é medida e convertida em sinais digitais, para ser processado no computador que controla quase todos os processos, inclusive o processamento dos dados quantitativos.

Na configuração de duplo feixe, a luz provinda da fonte do espectrofotômetro é dividida (por um componente denominado obturador eletromecânico), de modo a permitir que o feixe passe na cubeta contendo a solução da amostra e na cubeta contendo a solução do branco, que funciona como referência da medição. Os sinais elétricos gerados são subtraídos pelo sistema de processamento, de modo a se eliminar a influência do solvente e o efeito de pequenas variações instrumentais nas medições (MARKOS, 2006). Um esquema desta montagem de duplo feixe pode ser visualizado na Figura 5.

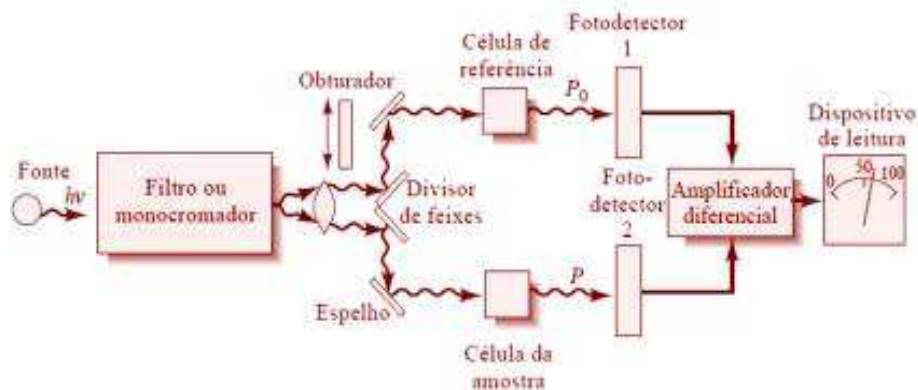


Figura 5: Espectrofotômetro de duplo-feixe Fonte: (EBAH.COM.BR, 2012)

3.4. Espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF)

A espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) é uma técnica analítica usada para determinar a composição química elementar de amostras que podem estar na forma de sólidos ou de líquidos. A técnica permite uma análise não destrutiva e rápida com resultados precisos e cuja exatidão depende de correções de interferências. A técnica geralmente requer um mínimo de preparação de amostra e suas aplicações são muito amplas e compreende controle de qualidade, avaliação ambiental avaliação geológica entre outras. (PETER B., 2010)

O sistema espectrométrico pode ser dividido em duas formas: os sistemas por dispersão de energia (EDXRF) e os sistemas por dispersão de comprimento de onda (WDXRF). A diferença se baseia na forma de seleção de comprimentos de onda de excitação e de detecção da radiação emitida, o que implica em diferenças na configuração, tamanho e complexidade do instrumento. Essas mudanças também refletem na sensibilidade do sinal analítico e no número de elementos que podem ser medidos (PETER B., 2010). A EDXRF é capaz de detectar os elementos na faixa de sódio a urânio enquanto o WDXRF possui uma faixa maior, variando do berílio a urânio. As concentrações medidas dependem do elemento, sendo mais sensíveis para elementos mais pesados, podendo variar do mg.Kg^{-1} (traço) a quantidades percentuais (componentes maiores) (RICHARD M.ET AL, 2004).

3.4.1. Breve descrição dos espectros fundamentais da fluorescência dos raios-X

Os raios-X são radiações eletromagnéticas produzidas devido à desaceleração de elétrons de alta energia e/ou elétrons de transição nos orbitais mais internos dos átomos (PETER B., 2010).

Considerando o modelo clássico de um átomo com núcleo, a ejeção de um elétron de um nível eletrônico mais interno, devido à absorção de energia proveniente de um fóton de raios-X (raios-X primário provenientes da fonte do instrumento) gera um íon de alta energia com vacância em um orbital mais interno, que deve ser prontamente preenchida pela transição de um elétron proveniente de um orbital de energia mais externo, a energia liberada nesse processo pelo átomo é uma radiação secundária conhecida como fluorescência de raios-X, que tem a capacidade de penetração na amostra, quando este incide com ângulo acima do ângulo crítico de reflexão total (ângulação usada em EDRFX e em WDRFX) (PETER B., 2010).

Os raios-X para alcançar os átomos contidos na amostra, têm que passar através das camadas superiores da amostra, já nestas camadas os átomos irão absorver uma parte da radiação incidente. Parte da radiação característica produzida pelo átomo excitado nas camadas internas da amostra também interagirão com a matéria no seu caminho para alcançar o detector como mostrado na Figura 6.

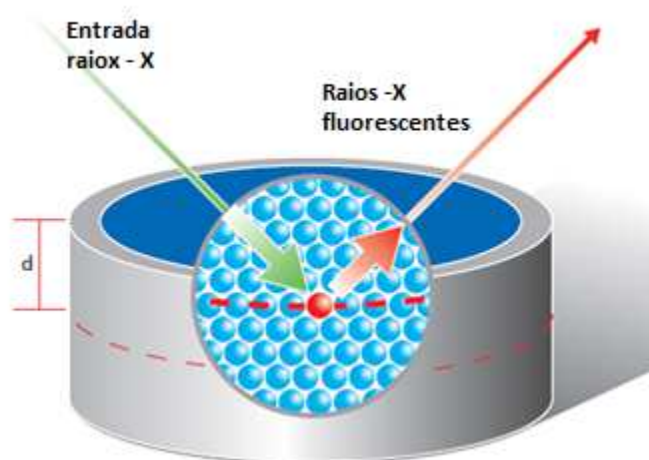


Figura 6: O caminho da radiação incidente e da fluorescência de raios-X numa amostra. Fonte: (PETER B., 2010)

Os fótons de raios-X secundários podem provocar a excitação de outros átomos no seu percurso na amostra em direção ao detector. Em muitos casos, essa fluorescência emitida por outros átomos da amostra, que fluorescem, excita os átomos do analito provocando um reforço da radiação detectada, sendo um fenômeno conhecido como interferência espectral que pode provocar erros sistemáticos nas quantificações por XRF. O conhecimento prévio da composição média da matriz ajuda a selecionar parâmetros de correção de interferência e facilita a previsão de interferências para sua correção por métodos matemáticos apropriados, quando requeridos, por exemplo, com uso de parâmetros fundamentais.

Quando os raios-X incidem na amostra, uma fração é dispersa por espalhamento elástico (Rayleigh) e não elástico (Compton) não sendo absorvida pelos átomos do analito para gerar a fluorescência característica o que contribui para a diminuição da fluorescência medida de um elemento químico.

O espalhamento Compton acontece quando um fóton atinge diretamente um elétron numa órbita superior, e é redirecionado para fora do átomo, devido a esta colisão é provocado uma troca sutil de energia fazendo com que o fóton espalhado tenha energia levemente inferior ou superior à que ele tinha antes da colisão.

O espalhamento Rayleigh é observado quando os fótons colidem com elétrons fortemente ligados ao átomo e a energia adquirida é elasticamente liberada em todas as direções devido à oscilação do elétron, a radiação espalhada nesse processo tem a mesma frequência do fóton incidente.

3.4.2. O espectrometro XRF

A configuração básica de todos os espectrômetros de XRF consiste em: uma fonte de radiação (em geral um tubo de raios-X), um compartimento de amostra e um detector (sistema de detecção). A fonte irradia a amostra e um detector mede a radiação proveniente da amostra. O espectro de XRF mostra a intensidade resultante dos raios-X, secundário, emitidos pelos átomos do analito (geralmente em contagens por segundo) em função da energia (geralmente em keV). Um dos tipos principais de abordagem para a XRF é a de dispersão de energia (EDXRF)

(PETER B., 2010), o desenho básico de um espectrômetro de EDXRF é mostrado na Figura 7.

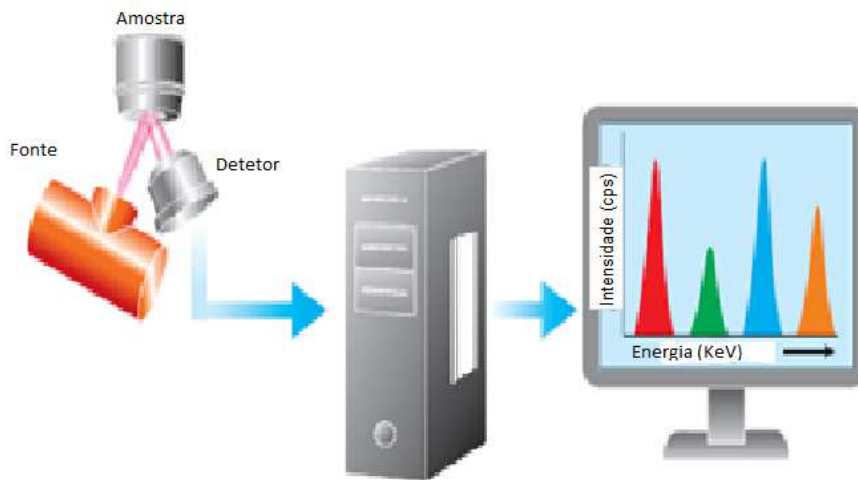


Figura 7: Esquema básico da EDXRF. Fonte: (PETER B., 2010).

Um sistema de detecção com energia dispersiva mede diretamente e simultaneamente, as diferentes energias dos raios-X emitidos da amostra, cujos raios-X são discriminados no próprio detector, os quais são identificados devido a sua energia característica de radiação (NASCIMENTO ET AL, 2001). Tradicionalmente na EDXRF, a amostra é espessa geralmente e o ângulo de incidência está na ordem de 45° , e neste caso, o feixe incidente é refratado, ocorrendo então os espalhamentos Rayleigh e Compton na amostra (Figura 8), estes espalhamentos também podem interagir com o detector ocasionando outro efeito Compton e, portanto contribuindo para o aumento da região do *continuum* sob picos (NASCIMENTO, 1999).

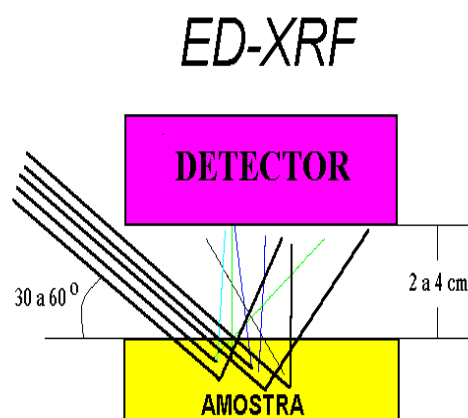


Figura 8: Geometria de excitação/detecção da EDXRF Fonte: (NASCIMENTO, 1999)

As medidas em hélio ou em ambientes de vácuo são possíveis, permitindo a análise de elementos leves, cujas emissões de raios-X são fortemente absorvidas pelo ar (F. CIENFUEGOS, 2000).

3.4.3. Preparação de amostras para XRF

A preparação de amostra em XRF é um fator crítico, pois se trata de uma técnica que sonda* a superfície da amostra, e não é exagerado dizer que os erros quantitativos são atribuídos principalmente à etapa de preparação das amostras.

A representatividade das amostras é um fator muito importante, e a amostra tem que ser homogênea e densa o suficiente para satisfazer as exigências de análise. As amostras de material geológico são normalmente as mais difíceis e podem precisar passar por uma briquetagem, moagem, ou secagem de modo a se atingir homogeneidade. Outro fator importante é a granulometria, sendo que a amostra não deve apresentar irregularidades na superfície de forma a não causar interferência física que privilegie a sondagem* de elementos que estão caracteristicamente mais presentes em grãos maiores e atrapalhar a sondagem de elementos que são mais característicos em grãos menores e que, por serem menores, ficam na sombra dos grãos maiores. A heterogeneidade dos grãos aumenta também o espalhamento de radiação contribuindo com o ruído. (DAISIANA F. & THAIS DE L., 2000)

A reprodutibilidade das amostras sólidas depende diretamente do tamanho das partículas e da densidade da amostra preparada. Portanto, é essencial que para análise quantitativa, o grau de homogeneização seja adequado e a distribuição de tamanho seja constante, pois quanto menor o tamanho de partícula mais eficiente é o processo de prensagem e melhor a distribuição dos constituintes da amostra ao longo da seção da pastilha que será analisada. Quando o material, mesmo estando na granulometria ideal, apresenta dificuldade em se manter prensado é possível utilizar substâncias auxiliares como ácido bórico, parafinas, cera entre outros que, de modo geral, diluem a amostra e por esse motivo diminuem o sinal medido.

* Sonda e sondagem não podem ser substituídas por varre e varredura

Em XRF, a densidade de luz que é espalhada após incidir sobre a amostra é um indicador da quantidade do elemento presente nela. Se a amostra for muito densa, os raios-X são fortemente espalhados pelas partículas, o que como consequência leva a um aumento da intensidade, independentemente da quantidade real do elemento (SALVADOR, 2005). Uma das formas de preparo de amostra em XRF é a prensagem do material, usando-se prensas manuais ou hidráulicas que possibilitem a formação de uma pastilha compacta e homogênea. Considera-se que a preparação da amostra por fusão oferece melhores resultados de homogeneização minimizando os efeitos da matriz. No entanto, quando a preparação do pó prensado é bem realizada, podem-se obter bons resultados de repetibilidade (ZAPATA ET AL, 2000).