



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE CORREÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ
POR COEFICIENTES DE INFLUÊNCIA EMPÍRICOS EM WDXRF PARA
ANALISAR TERRAS RARAS EM REJEITO DA CASSITERITA

CEEL DANIEL DA SILVA

MANAUS

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CEEL DANIEL DA SILVA

AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE CORREÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ
POR COEFICIENTES DE INFLUÊNCIA EMPÍRICOS EM WDXRF PARA
ANALISAR TERRAS RARAS EM REJEITO DA CASSITERITA

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Amazonas como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana - UFAM

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Simone Patrícia Aranha da Paz - UFPA

MANAUS

2018

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S586a Silva, Ceel Daniel da Silva
Avaliação do método de correção do efeito de matriz por coeficientes de influência empíricos em WDXRF para analisar terras raras em rejeito da cassiterita / Ceel Daniel da Silva Silva. 2018
47 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Genilson Pereira Santana
Coorientadora: Simone Patrícia Aranha da Paz
Dissertação (Mestrado em Química - Analítica) - Universidade Federal do Amazonas.

1. wdxrf. 2. terras raras. 3. efeito de matriz. 4. cassiterita. I. Santana, Genilson Pereira II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

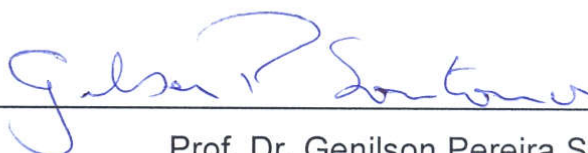
“AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE CORREÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ POR COEFICIENTES DE INFLUÊNCIA EMPÍRICOS EM WDXRF PARA ANALISAR TERRAS RARAS EM REJEITO DA CASSITERITA”

Ceel Daniel da Silva

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

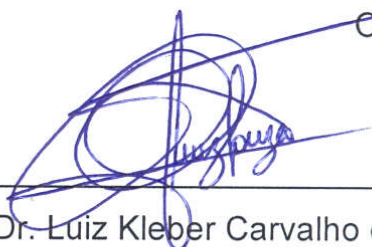
Aprovado, em 30 de agosto de 2018.

COMISSÃO EXAMINADORA

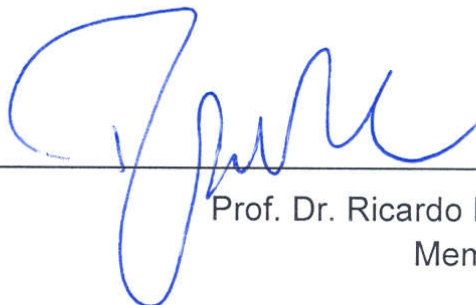


Prof. Dr. Genilson Pereira Santana
Universidade Federal do Amazonas

Orientador



Prof. Dr. Luiz Kleber Carvalho de Souza
Membro Ufam



Prof. Dr. Ricardo Lima Serudo
Membro Externo

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e família, pelo total apoio e incentivo, mesmo agora distantes sempre estiveram presentes nessa caminhada.

Ao professor e orientador Dr. Genilson Santana pela disponibilidade e oportunidade de aprimoramento científico.

À coorientadora Dra. Simone Paz pelos conhecimentos passados.

Aos colegas do LAMIN, em especial ao Antônio Paulo pela ajuda na coleta, ao Ageu pela ajuda na fase da preparação de amostra e ao Bruno Calvo pelas análises de DRX.

À Mineração Taboca e seus colaboradores, em especial ao Denilson Coutinho, Marco Veisac e Leandro Moura pela receptividade, disponibilidade e cooperação.

À CPRM pela a oportunidade da qualificação profissional e suporte dado para realização desse trabalho em todas as etapas.

A todos os professores do PPGQ da UFAM que contribuíram pela subida de mais um degrau acadêmico.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram de forma direta para o crescimento profissional e pessoal.

“Se fui capaz de ver mais longe, é porque me apoiei em ombros de gigantes.”

(Isaac Newton)

RESUMO

O uso de terras raras como matéria-prima para indústria cresceu aceleradamente, com grande aplicabilidade tecnológica, sobretudo nas áreas da química, eletrônica, metalúrgica, de materiais entre outras. Por se tratar de uma indústria de tecnologia, as exigências na confiabilidade e a rapidez das análises químicas aumentaram consideravelmente. Dentre as técnicas analíticas capazes de analisar a concentração de terras raras, a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) oferece resultados quali-quantitativos de forma rápida, precisa e de elevada exatidão. Contudo, a confiabilidade dessa técnica depende da correção de alguns fatores, como efeito de matriz. Este trabalho propõe uma metodologia de análises químicas dos elementos terras raras La, Ce, Nd, Gd e Sm por WDXRF em rejeito do beneficiamento da cassiterita proveniente da mina do Pitinga (AM, Brasil). Cerca de 10 kg da amostra foram coletados do rejeito logo após o processo de beneficiamento da cassiterita na planta industrial da mina. A quantificação foi baseada na utilização do método matemático de correção do efeito de matriz por coeficientes de influência empíricos. Adicionalmente, foram realizadas análises das fases mineralógicas da amostra por difração de raios X e de caracterização química dos elementos maiores do rejeito. A avaliação da qualidade da metodologia proposta revelou elevada conformidade com os valores esperados dos materiais referência utilizados. Finalmente, a existência de quantidades relevantes de terras raras presentes no rejeito da cassiterita foram identificadas neste trabalho.

Palavras-chave: WDXRF; terras raras; efeito de matriz

ABSTRACT

The use of rare earth as raw material for industry has grown rapidly, with great technological applicability, especially in the areas of chemistry, electronics, metallurgy, materials and others. Due to the fact that technology industry, the demands on reliability and speed of chemical analysis have increased considerably. Among analytical techniques capable of analyzing rare earth concentration, wavelength dispersion X-ray fluorescence (WDXRF) provides qualitative and quantitative results quickly with high accuracy. However, the reliability of this technique depends on the correction of some factors, such as matrix effect. This work proposes a methodology for the chemical analysis of the rare earths elements La, Ce, Nd, Gd and Sm by WDXRF in the tailing of the cassiterite from the Pitinga mine (AM, Brazil). About 10 kg of the mining tailing sample was collected shortly after the ore processing in the mine's industrial plant. The quantification was based on the use of the mathematical method of matrix effect correction by empirical coefficients of influence. In addition, analyzes of the mineralogical phases of the sample were carried out by X-ray diffraction and chemical characterization of the major elements from tailings. The evaluation of the quality of the proposed methodology revealed high compliance with the expected values of the reference materials used. Finally, the existence of relevant quantities of rare earth present in the cassiterite tailings were identified in this work.

Keywords: WDXRF; rare earth; matrix effect

ABREVIACOES

CIE – Coeficiente de Influência Emprico

CRM – Material de Referência Certificado (Certified Reference Material)

CV – Coeficiente de Variao ou Desvio Padrão Relativo

DRX – Difro de Raios X

DTP – Distribuo de tamanho de partículas

ETR – Elementos Terras Raras

LLD – Limite de Deteco (Lower Limit of Detection)

LoC – Fator de correo da sobreposio de linhas (Line overlap correction factor)

PF – Parâmetros Fundamentais

PHD – Distribuo de altura de pulso (Pulse Height Distribution)

RMS – Raiz do Erro Médio Quadrático (Root Mean Square)

WDXRF – Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence)

XRF – Fluorescência de Raios X

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1: Reservas e produção mineral de estanho contido associado à cassiterita.....	4
---	---

CAPÍTULO II

Tabela 1 – Número de citações por palavras-chave pesquisadas	9
Tabela 2 – Artigos relacionados às análises de elementos traços em diversas matrizes geológicas	15

CAPÍTULO III

Tabela 1 – Condições operacionais do equipamento WDXRF para os elementos em estudo	25
Tabela 2 – Materiais de referência certificados.....	25
Tabela 3 – Concentrações dos elementos maiores em Rejeito da Cassiterita	27
Tabela 4 – LLD, RMS, R ² , Range de trabalho e sensibilidade das curvas de calibração	30
Tabela 5 – Precisão e exatidão da técnica WDXRF obtidas com material certificado (SY-4)	32
Tabela 6 – Concentrações dos elementos La, Ce, Nd, Sm e Gd em Rejeito da Cassiterita	33

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO III

Figura 1: Mapa de localização da mina do Pitinga - Presidente Figueiredo (AM)	23
Figura 2: Difratoograma do Rejeito	28
Figura 3: Concentração do CRM versus Taxa de contagem com correção (+) e sem correção (o) de interferências espectrais e efeito de matriz.....	31

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO I - A CASSITERITA E SUA MINERAÇÃO	
1. Cassiterita.....	3
2. Referências	5
CAPÍTULO II - EFEITO MATRIZ E OUTRAS INTERFERÊNCIAS FREQUENTES EM ANÁLISES QUANTITATIVAS GEOLÓGICAS DE ELEMENTOS TRAÇOS POR WDXRF.....	7
1. Introdução.....	7
2. Metodologia	8
3. Efeitos mineralógicos e de tamanho das partículas.....	9
4. Interferência espectral	10
5. Efeito de matriz	11
5.1. Métodos de correção do efeito de matriz	12
5.1.1. Coeficientes de Influência Empíricos (CIE).....	12
5.1.2. Parâmetros fundamentais (PF).....	13
6. Aplicações da técnica de WDXRF em amostras geológicas.....	14
7. Conclusão	16
8. Referências	16
CAPÍTULO III - ANÁLISE DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM MATRIZ SILICOSA POR WDXRF: REJEITO DA MINERAÇÃO DE CASSITERITA	
1. Introdução.....	20
2. Experimental	23
2.1. Amostragem e preparação da amostra representativa	23
2.2. Análises	24
2.2.1. Difração de raios X (DRX).....	24
2.2.2. Distribuição de tamanho de partículas (DTP).....	24
2.2.3. Espectrometria de fluorescência de raios X (WDXRF).....	24
2.2.3.1. Instrumentação e preparação de amostra	24
2.2.3.2. Desenvolvimento do método analítico	25
3. Resultados e Discussão	27
3.1. Caracterização química, física e mineralógica da amostra	27
3.2. Curva de calibração para análise química dos elementos La, Ce, Nd, Sm e Gd.....	28
3.3. Precisão e exatidão	32
3.4. Determinação do teor dos ETR	32
4. Conclusão	33
5. Referências	33
CONSIDERAÇÕES FINAIS	37

INTRODUÇÃO GERAL

A cassiterita (SnO_2) é a fonte de matéria-prima mais importante para produção de estanho metálico. Devido a sua capacidade em formar ligas metálicas, ser resistente à corrosão e a sua não toxicidade, o estanho é aplicado industrialmente na produção de diversos tipos de ligas, nos revestimentos metálicos, em soldas e embalagens. Além de servir como aditivo químico em tintas, plásticos, fungicidas e inseticidas. O Brasil é quarto maior produtor mundial de estanho contido associado à cassiterita, onde praticamente toda a produção nacional se concentra nos estados do Amazonas e de Rondônia (DNPM, 2016; USGS, 2017).

No caso específico da Mina do Pitinga (AM) além de ser responsável por cerca da metade da produção nacional de estanho, sua jazida, considerada de classe mundial, apresenta como minerais acessórios o zircão, columbita, tantalita e xenotímio. Esse último é associado a presença de elementos terras raras (ETR). No entanto, esses ETR não estão sendo explorados pela mina, e acabam se tornando parte do rejeito do processo de beneficiamento da cassiterita (MINUZZI et al., 2008; TABOCA, 2017).

Os ETR são considerados matéria-prima estratégica devido a sua grande aplicabilidade em diversos setores tecnológicos da indústria, eles compreendem um seleto grupo formado por quinze elementos químicos pertencentes à série dos lantanídeos que são quimicamente e fisicamente semelhantes ao ítrio e ao escândio, esses dois últimos são frequentemente classificados dessa forma devido às suas propriedades e a sua ocorrência concomitante nos depósitos naturais de ETR (RIESGO GARCÍA et al., 2017; UNCTAD, 2014).

Tendo em vista o elevado grau de importância tecnológica dos ETR, o estabelecimento de metodologias confiáveis para determinações quantitativas, seja para pesquisa de lavra ou mesmo em rotinas operacionais de laboratórios industriais, acaba sendo impreterível. Sob este aspecto, a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), devido a sua rapidez de preparo analítico, aliada a sua excelente acurácia, desempenharia papel importante na identificação e quantificação desses elementos (BROUWER, 2010; JANSSENS, 2014; WU et al., 2010). Contudo, os resultados analíticos provenientes da técnica WDXRF podem ser, em alguns casos, fortemente influenciados pelo efeito de matriz (ROUSSEAU, 2006; SITKO; ZAWISZ, 2012). Outros problemas relacionados a essa técnica podem contribuir com o erro analítico, são eles: a interferência espectral, a mineralogia e o tamanho das partículas (JANSSENS, 2004; MARKOWICZ, 2008; NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001). No tocante aos problemas

relacionados ao efeito de matriz, uma forma importante de restringi-los é aplicar métodos matemáticos de correção do efeito de matriz, dentre os quais está o método de correção por coeficientes de influência empíricos (CIE) (ROUSSEAU, 2006).

Com intuito de contribuir para o desenvolvimento da técnica de WDXRF foi realizado neste trabalho um estudo para determinação quantitativa de ETR, mais especificamente dos elementos: La, Ce, Nd, Sm e Gd, em rejeitos de cassiterita, com a aplicação do método matemático de correção do efeito de matriz por CIE.

Para melhor entendimento do trabalho optou-se pela divisão em três capítulos, o Capítulo I apresenta um referencial teórico sobre o aspecto geral da mineração da cassiterita. No Capítulo II consta a segunda parte do referencial teórico, escrita sob a forma de um artigo de revisão, em que foi apresentado o emprego da técnica de WDXRF em análises quantitativas geológicas de elementos traços, assinalando suas qualidades, principais dificuldades analíticas enfrentadas e soluções metodológicas correspondentes.

O Capítulo III apresenta um segundo artigo sobre a avaliação do método de correção do efeito de matriz por CIE em WDXRF, tendo como objetivo principal a determinação das concentrações dos elementos: La, Ce, Nd, Sm e Gd, em rejeito proveniente do beneficiamento da mineração da cassiterita. Como resultados foram realizadas as seguintes etapas: uma avaliação da configuração ótima do aparelho, sobretudo na escolha das linhas espectrais; uma verificação e correção de interferências espectrais; uma determinação das figuras de mérito da metodologia proposta; uma caracterização química do rejeito em relação aos elementos de maior concentração; e um estudo das fases mineralógicas da amostra em estudo por difração de raios X, visando à averiguação da possibilidade ocorrência de efeitos mineralógicos na análise da WDXRF.

CAPÍTULO I

A CASSITERITA E SUA MINERAÇÃO

1. Cassiterita

A cassiterita, palavra de origem grega *kassiteros*, que significa “ilhas de estanho”, é a principal fonte mineral do estanho, sua fórmula química é o dióxido de estanho, SnO_2 (HARRISON, 1998). A gênese geológica da cassiterita é atribuída principalmente aos depósitos hidrotérmicos (solução aquosa que escapa de uma massa de magma durante os últimos estágios de cristalização) e aos *placers* (concentrações de origem mecânica por correntes ou córregos) (LUTGENS; TARBUCK, 2012). Existe uma clara associação da cassiterita com rochas ígneas ou magmáticas (rochas formadas pela cristalização do magma fundido) de composição granítica, e depósitos de cassiterita primários que ocorrem como disseminações, ou em veias e fissuras em ou em torno de granitos. Os depósitos secundários constituem a maior parte das reservas mundiais de estanho, além disso, esses depósitos possuem elevado teor e de fácil recuperação do metal contido (LEA, 2002; LUTGENS; TARBUCK, 2012).

Os depósitos minerais de cassiterita em diversas partes do mundo também são comumente associados a outros minerais principalmente quartzo, columbita, tantalita, ilmenita, zircão, monazita e xenotímio (JIANG; YU; LU, 2004; LEROUGE et al., 2017; MINUZZI et al., 2008; PLIMER; LU; KLEEMAN, 1991). Sendo, mais especificamente, a monazita e o xenotímio, minerais relacionados à presença dos elementos terras raras (ETR) nesses depósitos cassiteríticos, além de serem principais fontes viáveis de exploração comercial de ETR, quando associados à cassiterita (CHEHREH et al., 2015).

Segundo o USGS (2018) as reservas mundiais de estanho associado à cassiterita em 2017, foram estimadas em 4,8 milhões de toneladas (Tabela 1). A Ásia é o continente que detém as maiores reservas do mundo com cerca de 50% do total. A América do sul vem em segundo lugar com 25%. A Austrália (Oceania) vem em seguida com 10%, a Rússia (Europa) 7% e os demais países com 4% restantes. A China possui as maiores reservas de estanho, sendo também a maior produtora mineral, em 2017 ela foi responsável por mais de um terço da produção mundial. A Indonésia vem em seguida com cerca de 20% da produção (USGS, 2018).

Tabela 1: Reservas e produção mineral de estanho contido associado à cassiterita

Países	Reservas (t)	Produção Mineral (t)	
		2016	2017
China	1.100.000	92.000	100.000
Indonésia	800.000	52.000	50.000
Brasil	700.000	25.000	25.500
Bolívia	400.000	17.000	18.000
Austrália	490.000	6.640	7.000
Rússia	350.000	1100	1000
Malásia	250.000	4.000	4.000
Outros países	180.000	242	200
Tailândia	170.000	100	70
Myanmar	113.000	54.000	50.000
Congo	150.000	5.500	5.800
Peru	105.000	18.800	18.000
Vietnã	11.000	5.500	5.400
Laos	ND	1.300	1.000
Nigéria	ND	2.290	2.400
Ruanda	ND	2.200	1.800
Mundo	4.800.000	288.000	290.000

Fonte: USGS (2018)

Nota-se que o Brasil é um o maior detentor de reservas e produtor mineral de estanho do continente americano, além de ocupar a terceira colocação mundial em reservas e a quarta colocação em produção mundial. O Brasil detém o posto de terceira maior reserva de estanho associado à cassiterita, com aproximadamente 15% das reservas mundiais com uma produção de mineral em torno de 9% do total mundial produzido (USGS, 2018).

Deve ser mencionado que as principais reservas brasileiras de cassiterita estão localizadas na região norte: província mineral do Mapuera-Pitinga (mina do Pitinga, localizada no município de Presidente Figueiredo) no estado do Amazonas e na província estanífera no estado de Rondônia (minas de Bom Futuro, no município de Ariquemes). A Região Norte foi responsável em 2015, pela comercialização de 98% da produção de estanho brasileira (DNPM, 2016; MIRANDA, 2005; PONTES, 2014). Sendo o estado do Amazonas responsável por mais da metade da comercialização do estanho produzido (52,8% em 2015) no Brasil (DNPM, 2016). Praticamente, toda produção do Amazonas é atribuída à Mina do Pitinga, considerada uma jazida de classe mundial que além do estanho, suas reservas dispõem dos elementos nióbio, tântalo, zircônio e de ETR em nível traço (MINUZZI et al., 2008).

Devido a essas características mineralógicas, e ao esgotamento da cassiterita aluvionar que inicialmente fora explorada, a mina tem trabalhado com a rocha sã, nesse caso o teor de cassiterita é bem menor. Em compensação, são explorados como subprodutos os minérios de nióbio e tântalo, tendo como projeto futuro iniciar a exploração dos ETR, que atualmente estão saindo do processo como rejeito do beneficiamento da mina. O concentrado *in natura* da cassiterita é produzido a partir da rocha sã com teor de aproximadamente 0,2% e sai do processo de beneficiamento com uma concentração de cerca de 50%. O concentrado é então enviado e processado no estado de São Paulo, onde é fundido para obtenção do estanho refinado, *high grade*, 99,9% de pureza (TABOCA, 2017). Cerca de 10% da produção brasileira desse estanho refinado é absorvida pelas indústrias do Polo Industrial de Manaus (PIM) sob a forma de solda e revestimentos (MIRANDA, 2005; PONTES, 2014).

2. Referências

- CHEHREH, C. S. et al. International Journal of Mining Science and Technology A review of rare earth minerals flotation : Monazite and xenotime. **MINING SCIENCE AND TECHNOLOGY (CHINA)**, 2015.
- DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro: Principais substâncias metálicas**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2016.
- HARRISON, P. . **Chemistry of Tin**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1998.
- JIANG, S.; YU, J.; LU, J. Trace and rare-earth element geochemistry in tourmaline and cassiterite from the Yunlong tin deposit , Yunnan , China : implication for migmatitic – hydrothermal fluid evolution and ore genesis. v. 209, p. 193–213, 2004.
- LEA, D. **Agricultural and Mineral Commodities Year Book**. 1. ed. London: Europa Publications, 2002.
- LEROUGE, C. et al. Distribution of In and other rare metals in cassiterite and associated minerals in Sn ± W ore deposits of the western Variscan Belt. **European Journal of Mineralogy**, v. 29, n. 4, p. 739–753, 29 set. 2017.
- LUTGENS, F. K.; TARBUCK, E. J. **Essentials of geology**. Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall, 2012.
- MINUZZI, O. R. R. et al. Rare earth element and yttrium geochemistry applied to the genetic study of cryolite ore at the Pitinga Mine (Amazon, Brazil). **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 80, n. 4, p. 719–733, dez. 2008.
- MIRANDA, J. B. **Amazônia**. Porto Alegre: AGE, 2005.
- PLIMER, I. R.; LU, J.; KLEEMAN, J. D. Trace and rare earth elements in cassiterite ? sources of components for the tin deposits of the Mole Granite, Australia. **Mineralium Deposita**, v. 26, n. 4, p. 267–274, out. 1991.

PONTES, E. **Estanho.** Disponível em:

<https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=9567

>. Acesso em: 3 mar. 2017.

TABOCA. **Mineração Taboca.** Disponível em: <<http://www.mtaboca.com.br/port/aempresa.html>>.

Acesso em: 1 mar. 2017.

USGS. **Mineral Commodity Summaries.** Virginia: U.S. Geological Survey, 2018.

CAPÍTULO II

EFEITO MATRIZ E OUTRAS INTERFERÊNCIAS FREQUENTES EM ANÁLISES QUANTITATIVAS GEOLÓGICAS DE ELEMENTOS TRAÇOS POR WDXRF

SILVA, C. D¹, SANTANA, G. P², PAZ, S. P. A³

¹ Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química

² Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química

³ Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências

E-mail: ceeldaniel@gmail.com

Resumo

A fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) é uma excelente opção, frente a outras técnicas analíticas, na determinação da composição química de materiais geológicos. Contudo, as análises de elementos traços por WDXRF apresentam diversos problemas ocasionados pela mineralogia, tamanho das partículas, interferência espectral e efeito de matriz. O objetivo desse artigo é apresentar as principais dificuldades e soluções metodológicas encontradas no uso da técnica de WDXRF para análises quantitativas de amostras geológicas. As referências usadas neste trabalho foram buscadas na base de dados do *Google Scholar*, *Web of Science* e *Scopus*, totalizando 45 referências, além de livros especializados na área. Neste trabalho é constatado que a preparação das amostras é pré-requisito essencial para reduzir ou mesmo eliminar os problemas causados pelo tamanho das partículas e mineralogia. O uso de recursos computacionais é intrinsecamente importante para corrigir os efeitos da interferência espectral e o efeito de matriz, este último, seus efeitos negativos podem ser reduzidos com a aplicação de métodos matemáticos e/ou estatísticos, como métodos de coeficiente de influência empíricos (CIE) e parâmetros fundamentais (PF). Por fim, ao superar todos os problemas apresentados os resultados das determinações por WDXRF são confiáveis e suas curvas de calibração podem ser usadas por longos períodos.

Palavras chaves: WDXF, efeito de matriz, interferência espectral, correção do efeito de matriz.

1. Introdução

A espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica de análise instrumental multielementar, baseada na medida das intensidades dos raios X emitidos por elementos químicos presentes em uma amostra, quando irradiada por um feixe energético de

raios X primários provenientes de uma fonte de excitação (JANSSENS, 2004; JENKINS et al., 1999). Mais especificamente, o fenômeno de fluorescência de raios X ocorre quando as vacâncias das camadas mais internas, cujo átomo sofrera inicialmente com a ejeção de elétrons promovida pelos raios X primários incidentes, são preenchidas por elétrons das camadas mais externas, ocorrendo liberação de fótons característicos do elemento (KLEIN; DUTROW, 2012).

A WDXRF começou a ser disponível comercialmente em meados da década de 1940, modernamente essa técnica é capaz de detectar e quantificar quase a totalidade dos elementos da tabela periódica, comumente a partir do flúor ao urânio. Além disso, a técnica possui uma grande capacidade de precisão e acurácia analítica, cuja medida quantitativa da faixa de concentração começa na ordem de poucas dezenas de ppm e vai até os 100% (HELSEN; KUCZUMOW, 2002; JENKINS et al., 1999).

A WDXRF é uma técnica rápida, que permite análises químicas da amostra sob a forma sólida, sem a necessidade das laboriosas etapas de abertura (solubilidade da amostra em meio líquido), embora também se possa fazer a análise sob a forma líquida nessa técnica. Por isso tem sido amplamente empregada, seja na pesquisa acadêmica ou industrial, destaque para as áreas de controle da qualidade, geologia, ciências dos materiais e ambientais (ARAI, 2006; BROUWER, 2010).

A despeito das características e qualidades da técnica de WDXRF, existem nela algumas desvantagens frente a outras técnicas analíticas convencionais. Isso devido ao fato de que em suas análises quantitativas, a intensidade da linha espectral característica de um elemento presente na amostra é relacionada com a sua concentração. Não obstante, nem sempre essa relação é linear, pois existem características físicas, químicas e mineralógicas da amostra que podem causar esses desvios. Podem-se elencar como os principais fatores que contribuem para sua não linearidade: a mineralogia e tamanho das partículas, a interferência espectral e o efeito de matriz (JENKINS et al., 1999; MARKOWICZ, 2008).

2. Metodologia

A metodologia empregada para este artigo foi baseada na pesquisa de palavras-chave nos principais sistemas de buscas acadêmicos, *Web of Science*, *Scopus* e *Google Scholar*. Contudo, o sistema de buscas escolhido para avaliar a quantidade de obras acadêmicas relativas ao assunto em questão foi o *Google Scholar*, pois seu mecanismo de busca oferece um refinamento de busca mais aprimorado e uma cobertura mais ampla, embora o *Web of Science* e *Scopus* forneçam resultados semelhantes (HARZING; ALAKANGAS, 2016).

As palavras-chave utilizadas neste estudo baseiam-se na problemática relativa à técnica de WDXRF em análises de amostras geológicas. Nesse caso, o refinamento da pesquisa foi levado em consideração a eliminação de outras palavras-chave (*EDXRF, EDS, energy dispersive, LIBS, stainless, cell, portable, alloys, polymer, bio, biological, human, liquid e oil*) que poderiam influenciar nos resultados da pesquisa. Resultados esses que estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Número de citações por palavras-chave pesquisadas

Palavras-chave	Número de Citações	
	Total	2014-2018
<i>"matrix effect"</i>	97	34
<i>"spectral interference"</i>	28	13
<i>"size effect"</i>	13	1
<i>"mineralogical effect"</i>	6	1

Observa-se que diante do exposto pela Tabela 1 o número de citações que abordam cada um dos assuntos são relativamente escassos no meio acadêmico. Por isso a importância de se realizar um apanhado bibliográfico sobre as dificuldades bem como as resoluções disponíveis para a técnica analítica de WDXRF.

3. Efeitos mineralógicos e de tamanho das partículas

Os problemas de interferência relacionados aos efeitos da homogeneidade sobre a granulometria das partículas, bem como, da mineralogia são fatores que podem influenciar significativamente os resultados das análises quantitativas em materiais geológicos (JANSSENS, 2004; MARKOWICZ, 2008; NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001).

Uma amostra sendo homogênea significa que ao ser incidida por raios X primários, emitirá raios X secundários (radiação fluorescente), cujas intensidades de linha espectral representam todos os elementos presentes de forma homogeneamente distribuída em suas devidas proporções de concentração (BERTIN, 1975).

A intensidade dos raios X característicos emitidos de uma amostra também é afetada por sua granulometria, ou seja, quanto menores forem as partículas presentes em uma amostra, melhor será a distribuição da radiação incidente e maior será a intensidade dos raios X de fluorescência emitidas. Por exemplo, caso duas amostras tenham suas partículas quimicamente idênticas, porém forem diferentes em sua granulometria, então as intensidades

fluorescentes emitidas podem diferir completamente (MÜLLER, 1972). A diferença na granulometria presente em uma amostra também poderá promover um efeito de sombreamento das partículas maiores sobre as partículas menores, fazendo com que aconteça uma má distribuição dos raios X incidentes (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001).

Quanto aos efeitos mineralógicos, basicamente ocorrem quando o analito de interesse está presente em duas ou mais fases mineralógicas numa amostra, devido a esse fato o analito possui diferentes coeficientes de absorção para sua linha espectral (BERTIN, 1975).

Os efeitos granulométricos sobre as amostras acima descritos podem ser contornados através de processos de trituração, peneiramento e posterior homogeneização (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001). Já no caso dos efeitos mineralógicos, após essa mesma sequência de tratamentos poder-se-á utilizar um processo de fusão para eliminar tais efeitos (MÜLLER, 1972).

Quanto às técnicas de preparação de amostra, a bibliografia recomenda que, para a análise dos elementos maiores (concentrações superiores a 1%) utiliza-se o método preparação em pastilhas fundidas. No caso de análises para os elementos traço, utiliza-se a preparação em pó prensado (JAGOUTZ; PALME, 1978; KLEIN; DUTROW, 2012; SKOOG et al., 2005).

O efeito de diluição promovido pelo fundente acarreta na eliminação dos problemas relativos (ou pelo menos os tornam negligenciáveis) em relação aos efeitos mineralógicos, entretanto, esse procedimento acaba prejudicando os limites de detecção devido aos efeitos do aumento da radiação de fundo (background) decorrente dos efeitos de espalhamento. Além disso, o método de preparação em pastilhas fundidas poderá acarretar em perdas dos elementos com tendência à volatilização. No caso em que o interesse for à análise de traços, a preparação em pó prensado é recomendada, devido ao efeito da intensidade do background ser em menor grau, a sensibilidade analítica é mais elevada. Vale mencionar que a técnica de preparação em pó prensado é mais barata e rápida (contudo, geralmente utiliza-se mais quantidade de amostra) que a preparação por pastilha fundida (JANSSENS, 2004; KLEIN; DUTROW, 2012; SCHMELING; RENÉ E. VAN GRIEKEN, 2002; SCHRAMM; DZIERZAWA, 2006).

4. Interferência espectral

A interferência espectral ou sobreposição de linha espectral (*line overlaps*) ocorre quando linhas espectrais de dois (ou mais) elementos presentes na amostra estão tão próximas

uma da outra que não conseguem ser resolvidas pelo detector do espectrômetro (MARKOWICZ, 2008; POTTS, 1992).

O problema de interferência espectral na técnica de WDXRF pode ser solucionado, sempre que possível, pela escolha de outra linha espectral do analito de interesse (obviamente essa linha alternativa deve ser livre de interferentes e com sensibilidade suficiente para construção de uma curva analítica para esse elemento). Outra forma bastante usual para a correção da interferência espectral é a utilização de pacotes computacionais que levam em conta, em seu algoritmo de calibração, as intensidades medidas do elemento interferente em relação às intensidades medidas do analito de interesse (ASTM, 1999; PANALYTICAL, 2010).

Uma simplificação do cálculo da concentração corrigida da interferência espectral é mostrada na equação 1, que trata da análise de regressão das concentrações do analito. Essa interferência espectral é corrigida quando levado em conta que são conhecidas (uma vez que são utilizados materiais de referência) as concentrações do analito e de seu elemento interferente (ASTM, 1999).

$$C_i = a_0 + a_1 I_i + a_2 I_j \quad (1)$$

C_i = concentração do analito; a_0 , a_1 , a_2 = constantes; I_i = intensidade líquida medida do analito; I_j intensidade líquida medida do interferente.

Uma vez determinadas as constantes a_0 , a_1 , a_2 pela regressão linear múltipla (MLR) a equação 1 poderá ser rearranjada sob a forma:

$$C_i = a_0 + a_1 [I_i + (a_2/a_1)I_j] \quad (2)$$

O termo a_2/a_1 da equação 2 é chamado de fator de correção da sobreposição de linhas (*line overlap correction factor*). Por fim, com os valores das constantes obtidas inicialmente pela MLR e os valores medidos das intensidades das linhas características da amostra é possível obter a concentração do analito corrigida do efeito da interferência espectral.

5. Efeito de matriz

Em alguns casos, a excitação fluorescente de um elemento não resulta apenas da absorção da radiação primária proveniente do tubo de raios X, mas também da radiação fluorescente originária de outros elementos presentes na amostra (MÜLLER, 1972).

Quando um feixe de raios X se propaga através de uma amostra, sua intensidade poderá ser modificada por efeitos causados pelos elementos presentes em sua matriz, coexistentes com a geração de raios X característicos, são eles: a absorção secundária

(*absorption*) e o efeito de realce (*enhancement*) devido à emissão secundária (ARAI, 2006). Dessa forma os efeitos de realce e atenuação tendem a afetar a leitura das intensidades dos elementos afetados, no caso do realce a intensidade medida pelo detector será aumentada e o inverso acontece com efeito de atenuação onde a intensidade medida será reduzida (ROUSSEAU, 2006).

O efeito de matriz pode ser mitigado ou mesmo eliminado, através de métodos matemáticos e ou estatísticos. De acordo com a literatura os principais métodos utilizados são: os de coeficiente de influência empíricos, parâmetros fundamentais e os métodos quimiométricos de calibração multivariada (LU et al., 2010; MARTI, 1962; ROUSSEAU, 2006). Nesse presente artigo serão explanados os métodos de coeficiente de influência empíricos e parâmetros fundamentais, métodos esses disponíveis em pacotes computacionais do equipamento de WDXRF.

5.1. Métodos de correção do efeito de matriz

5.1.1. Coeficientes de Influência Empíricos (CIE)

É um método de correção do efeito de matriz baseado nas relações empíricas entre as taxas de contagem dos fótons de raios X emitidos com as concentrações de amostras padrão (JANSSENS, 2014).

Os coeficientes de influência empíricos (coeficientes alfa) são obtidos experimentalmente por regressão linear múltipla (MLR), utilizando-se materiais de referência cujos elementos a serem medidos são conhecidos e devem cobrir a faixa de concentração de interesse da análise (ASTM, 2007; WANG; ZHAO; KOWALSKI, 1990).

Rousseau (2006) recomenda que seja empregado o algoritmo (equação 3) proposto por Lachance e Trail (1966), uma vez que os outros algoritmos existentes apresentam algum tipo de restrição ou são pouco precisos. Esse algoritmo pode ser baseado em termos de concentrações ou em termos de intensidades de seus elementos. As equações geradas pelos algoritmos descritos abaixo, podem ser simultaneamente resolvidas através de pacotes computacionais.

$$C_i = C_{oi} + m_i I_i \left(1 + \sum_j^n \alpha_{ij} C_j \right) \quad (3)$$

Caso se tenha realizado a correção de background do analito de interesse a equação 4 tornar-se:

$$C_i = m_i I_i \left(1 + \sum_j^n \alpha_{ij} C_j \right) \quad (4)$$

Analogamente, em termos das intensidades o algoritmo obtém-se:

$$C_i = m_i I_i \left(1 + \sum_j^n \alpha_{ij} I_j \right) \quad (5)$$

i = subscrito do analito; j = subscrito que representa outros elementos pertencentes à matriz; n = subscrito que representa o número total de elementos de interesse pertencente à matriz; C_i = concentração do analito; C_{oi} = concentração equivalente de background do analito; C_j = concentração de um elemento j da matriz; I_i = intensidade líquida de pico do analito i ; I_j = intensidade líquida de pico do analito j ; n = número de elementos; m_i = coeficiente angular de calibração do analito i ; α_{ij} = coeficiente alfa (coeficiente de influência) de j em i num modelo de concentração ou intensidade.

As suposições básicas para esse modelo são de que a amostra é homogênea, com espessura infinita (não há transmitância dos raios X incidentes, pois os mesmos são completamente absorvidos), de superfície plana e que os raios X incidentes podem ser descritos por um único comprimento de onda médio (CRISS; BIRKS, 1968).

Desde que não se tenham modificações na preparação de amostra, faixa de concentração de analitos e condições instrumentais, os coeficientes empíricos e a calibração por eles determinadas só precisam ser calculados uma única vez. Embora seja necessário o uso de amostras monitoras para a correção da curva de calibração (*drift correction*) uma vez que o próprio tubo e o detector do equipamento de XRF se degradam ao longo do tempo (BROUWER, 2010; ROUSSEAU, 2004).

Uma desvantagem desse método é a necessidade de uma quantidade razoavelmente alta de padrões de referência. Sendo recomendada nesse caso, a utilização de no mínimo 2 ($N + 1$) padrões referência, onde N é o número de elementos a serem determinados ou idealmente três ou mais padrões para cada grau de liberdade utilizado (JENKINS et al., 1999; PANALYTICAL, 2010; ROUSSEAU, 2006).

5.1.2. Parâmetros fundamentais (PF)

É um método de correção do efeito de matriz baseado no cálculo das intensidades teóricas dos elementos presentes da amostra. Diferentemente do método dos coeficientes de influência empíricos, que considera o espectro incidente possa ser descrito por um único comprimento de onda médio, o método dos parâmetros fundamentais emprega toda a distribuição espectral primária (policromática). Nesse caso, o efeito de absorção da matriz e

de fluorescência secundária (enriquecimento) entra para o cálculo da composição de cada analito por meio de cálculos iterativos complexos que são realizados por pacotes computacionais. A expressão da equação 6 é uma equação simplificada dessa relação que fora inicialmente desenvolvida por Sherman (1955), pois ela leva em conta as considerações de que a amostra seja homogênea, com espessura infinita, que sua superfície seja plana e especialmente de que o feixe primário incidente seja monocromático (BERTIN, 1975; CRISS; BIRKS, 1968; LEYDEN; GILFRICH, 1988; PANALYTICAL, 2010).

$$I_i = I_0 \omega_i g_L \frac{r_i - 1}{r_i} \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{C_i \mu_i(\lambda_{pri}) \csc \phi}{\mu_M(\lambda_{pri}) \csc \phi + \mu_M(\lambda_L) \csc \psi} \quad (6)$$

Os parâmetros dessa expressão matemática são definidos como: i = subscrito do analito; I_i = Intensidade da linha espectral do analito; I_0 = Intensidade do feixe primário com comprimento de onda efetivo λ_{pri} ; λ_{pri} = Comprimento de onda efetivo do raio X primário; λ_i = Comprimento de onda da linha espectral do analito; ω_i = Rendimento fluorescente do analito; g_L = constante proporcional dependente do aparelho; r_i = razão de borda de absorção (edge) do analito; C_i = Concentração do analito; $d\Omega$ = Valor fracionário dos raios X fluorescentes que são direcionados ao detector; $\mu_M(\lambda_{pri})$ = Coeficiente de absorção de massa da matriz para λ_{pri} ; $\mu_M(\lambda_L)$ = Coeficiente de absorção de massa da matriz para a linha de analito λ_L ; ϕ = Ângulo de incidência do feixe de raios X primário; ψ = Ângulo de saída do feixe fluorescente.

Por fim, há de se considerar que tanto os parâmetros fundamentais quanto os métodos dos coeficientes de influência empíricos, devem ser baseados nas intensidades líquidas da linha espectral do analito, ou seja, em intensidades já corrigidas de interferências espectrais e do efeito da radiação de fundo ou background (BECKHOFF et al., 2006; ROUSSEAU, 2013).

6. Aplicações da técnica de WDXRF em amostras geológicas

As amostras geológicas, que compreendem as rochas, solos e sedimentos, são comumente classificadas quanto a sua concentração, em elementos maiores cuja concentração varia em óxidos de 1 a 100%, em menores de 0,1 a 1% e elementos traços de 1 a 1000 ppm. Como mencionado anteriormente, a XRF é capaz de analisar esses níveis de concentrações alta eficiência. Contudo, existe uma série de procedimentos que devem ser realizados e que dependem do objetivo analítico inicialmente proposto.

A utilização da técnica de WDXRF leva em conta o tipo de matriz geológica, os elementos de interesse, e seus interferentes, a serem analisados (maiores, traços, leves, pesados, voláteis e etc.), a preparação de amostras, as configurações do equipamento em relação à sensibilidade

ótima de cada elemento (tensão, corrente, cristal difrator, detector, filtros e etc.) e a avaliação do uso das técnicas de correção do efeito matriz.

No tocante aos métodos de correção do efeito matriz na WDXRF, mencionados neste trabalho, existe a literatura menciona uma ressalva importante em relação a sua utilização em análises de elementos traços. É que se faz necessária uma determinação completa de todos os elementos maiores presentes na amostra de interesse, mesmo que não sejam objetos do estudo proposto. A explicação está no fato de que os softwares de análise de WDXRF utilizam algoritmos de análises preditivos. A premissa dos algoritmos é trabalhar com a soma dos elementos maiores para obter a concentração ideal de 100% dos elementos presentes na amostra. Além disso, no caso de análises em pastilhas fundidas a perda ao fogo também deve ser levada em consideração. Caso seja utilizada uma matriz similar na construção da curva de calibração, conhecida como calibração empírica, a determinação de todos os elementos presentes na amostra pode ser prescindível (PANALYTICAL, 2010; ROUSSEAU; WILLIS; DUNCAN, 1996; ROUSSEAU, 2006; SMOLIŃSKI; STEMPIN; HOWANIEC, 2016).

Por fim, na Tabela 2 são citadas algumas literaturas mostrando o emprego de métodos de correção do efeito matriz dos coeficientes influência empíricos (CIE), parâmetros fundamentais (PF), bem como a não utilização da correção com a aplicação da calibração empírica (CE) na técnica de WDXRF para elementos traços em matrizes de origem mineral. Nota-se que esses métodos podem ser aplicados em diferentes matrizes minerais e elementos com diferentes concentrações. Além disso, a maior parte dos trabalhos consultados utiliza a preparação em pastilhas prensadas para análise de elementos traços, com algumas exceções (por exemplo, ter pouca amostra disponível).

Tabela 2 – Artigos relacionados às análises de elementos traços em diversas matrizes geológicas

Matriz	Analito	Método		Referência
		Preparação	Correção	
Rochas Carbonatadas	U, S, V, Cu, Zn, Sr, Mo e Ce	Prensada	CE	(SARBAJNA, 2013)
komatiito	Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb e Th	Prensada	CE	(VISWANATHAN; RAO; MAHABALESWAR, 2013)
Silicatos	Y	Prensada	CE	(GÁSQUEZ et al., 1997)
Rochas Diversas	Cs, Ba, La, Ce, Nd e Ta	Prensada	CIE	(SUVOROVA; KHUDONOGOVA; REVENKO, 2017)
Silicatos	Ba, Cr, Cu, Hf, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Ta, Th, U, Y, Zn e Zr	Fundida	CIE	(KRISHNA; KHANNA; MOHAN, 2016)
Sedimento	Ba, Co, Cr, Ga, Hf, Pb, Rb, S, Sr, Th, V, Y, Yb, Zn e Zr	Prensada	CIE	(YONGQIANG; XIUHONG, 2014)

Solos e Sedimentos	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Mo, Nb, Ni e Pb	Prensada	CIE	(ZAMBELLO; ENZWEILER, 2002)
Minério de Ferro	V	Prensada	PF	(LANKOSZ et al., 1986)
Rochas Diversas	Rb, Sr, Ba	Fundida	PF	(BORKHODOEV, 2002)
Rocha Vulcânica	V, Sc, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pb, Th e U	Prensada	PF	(TURHAN et al., 2017)
Sedimento	S, Zn e Pb	Prensada	PF	(GARCÍA; MUÑOZ-VERA, 2015)
Silicatos	Sc, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd e Pb	Fundida	PF	(MORI; MASHIMA, 2005)

7. Conclusão

Este trabalho mostrou que os problemas relacionados à técnica de WDXRF devem ser levados em consideração no desenvolvimento de metodologias quantitativas, especialmente para determinação da concentração de elementos traços. Dentre as variáveis estão os efeitos negativos causados pela granulometria e efeitos mineralógicos da amostra. Nesse caso, a etapa de preparação das amostras é crucial para reduzir ou mesmo eliminar esses problemas. Em relação à interferência espectral, que é um problema que pode ser originado devido à falta de capacidade de resolução espectral do equipamento, é recomendada a utilização de uma linha espectral alternativa quando possível, ou em último caso, a correção da interferência espectral deverá ser realizada por meio de recursos computacionais.

Os recursos computacionais também são utilizados para solução dos problemas relacionados aos efeitos de matriz e estes podem ser reduzidos com a aplicação de métodos matemáticos e/ou estatísticos, mais especificamente: os métodos de coeficiente de influência empíricos (CIE) e parâmetros fundamentais (PF). Por fim, apesar de ser árdua a tarefa da calibração do equipamento de WDXRF, os resultados das determinações das concentrações dos elementos são confiáveis e as curvas de calibração obtidas podem ser usadas por longos períodos.

8. Referências

- ARAI, T. Introduction. In: BECKHOFF, B. et al. (Eds.). . **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. 1. ed. Berlin: Springer, 2006. p. 1–26.
- ASTM. **Standard Practice for Correction of Spectral Line Overlap in Wavelength Dispersive X-Ray Spectrometry (E 1622 – 94)**, 1999.
- ASTM. **Standard Guide for Correction of Interelement Effects in X-Ray Spectrometric Analysis**. **ASTM International**, p. 12, 2007.
- BECKHOFF, B. et al. **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. 1. ed. Berlin: Springer, 2006.

- BERTIN, E. P. **Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis**. 2. ed. Boston, MA: Springer US, 1975.
- BORKHODOEV, V. Y. Accuracy of the fundamental parameter method for x-ray fluorescence analysis of rocks. **X-Ray Spectrometry**, v. 31, n. 3, p. 209–218, 2002.
- BROUWER, P. **Theory of XRF**. 3. ed. Almelo: PANalytical B.V., 2010.
- CRISS, J. W.; BIRKS, L. S. Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 7, p. 1080–1086, 1968.
- GARCÍA, G.; MUÑOZ-VERA, A. Characterization and evolution of the sediments of a Mediterranean coastal lagoon located next to a former mining area. **Marine Pollution Bulletin**, v. 100, n. 1, p. 249–263, 2015.
- GÁSQUEZ, J. A. et al. Correction of Line Interference in X-Ray Fluorescence Trace Analysis. Application to Yttrium Determination in Silicate Rocks. **X-Ray Spectrometry**, v. 26, n. 5, p. 272–274, 1997.
- HARZING, A. W.; ALAKANGAS, S. Google Scholar, Scopus and the Web of Science: a longitudinal and cross-disciplinary comparison. **Scientometrics**, v. 106, n. 2, p. 787–804, 2016.
- HELSEN, J. A.; KUCZUMOW, A. Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence. In: GRIEKEN, R. E. VAN; MARKOWICZ, A. A. (Eds.). . **Handbook of X-ray Spectrometry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2002, p. 110–212.
- JAGOUTZ, E.; PALME, C. Determination of trace elements on small geological samples fused in lithium tetraborate with x-ray fluorescence spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 50, n. 11, p. 1555–1558, set. 1978.
- JANSSENS, K. Chapter 4 X-ray based methods of analysis. In: JANSSENS, K.; RENÉ E. VAN GRIEKEN (Eds.). . **Comprehensive Analytical Chemistry**. 42. ed. Amsterdam: Elsevier, 2004, p. 129–226.
- JANSSENS, K. X-ray Fluorescence Analysis. In: GAUGLITZ, G.; MOORE, D. S. (Eds.). . **Handbook of Spectroscopy**. 2. ed. Weinheim: Wiley, 2014, p. 451–506.
- JENKINS, R. et al. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. 2. ed. New York: Wiley, 1999, v. 152
- KLEIN, C.; DUTROW, B. **Química dos Cristais de Silicatos Formadores de Rochas**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- KRISHNA, A. K.; KHANNA, T. C.; MOHAN, K. R. Rapid quantitative determination of major and trace elements in silicate rocks and soils employing fused glass discs using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 122, p. 165–171, 2016.
- LANKOSZ, M. et al. Correction of interelement effects in x-ray fluorescence analysis of iron ore. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part**, v. 37, n. 12, p. 1205–1207, 1986.

- LEYDEN, D. E.; GILFRICH, N. L. Development and comparison of fundamental parameters software for X-ray spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 7, n. 9, p. 321–327, out. 1988.
- LU, A. et al. [Determination of Cr, Cu, Zn, Pb and As in soil by field portable X-ray fluorescence spectrometry]. **Guang pu xue yu guang pu fen xi = Guang pu**, v. 30, n. 10, p. 2848–2852, 2010.
- MARKOWICZ, A. A. Quantification and Correction Procedures. In: POTTS, P. J.; WEST, M. (Eds.). **. Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Capabilities for In Situ Analysis**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008. p. 13–36.
- MARTI, W. On the determination of the inter-element effect in the X-ray fluorescence analysis of steels. **Spectrochimica Acta**, v. 18, n. 12, p. 1499–1504, dez. 1962.
- MORI, Y.; MASHIMA, H. X-ray fluorescence analysis of major and trace elements in silicate rocks using 1 : 5 dilution glass beads. **Bull. Kitakyushu Mus. Nat. Hist. Hum. Hist., Ser. A**, v. 3, p. 1–12, 2005.
- MÜLLER, R. O. **Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence**. Boston, MA: Springer US, 1972.
- NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-x. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 531–539, ago. 2001.
- PANALYTICAL. **Software SuperQ v.5**. Almelo: PANalytical, 2010.
- POTTS, P. J. **A Handbook of Silicate Rock Analysis**. [s.l.: s.n.]. v. 53
- ROUSSEAU, R. How to Apply the Fundamental Parameters Method to the Quantitative X-ray Fluorescence Analysis of Geological Materials. **Journal of Geosciences and Geomatics**, v. 1, n. 1, p. 1–7, 2013.
- ROUSSEAU, R. ; WILLIS, J. ; DUNCAN, A. . Practical XRF calibration procedures for major and trace elements. **X-ray Spectrometry**, v. 25, n. 4, p. 179–189, 1996.
- ROUSSEAU, R. M. Some considerations on how to solve the Sherman equation in practice. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 59, n. 9, p. 1491–1502, 2004.
- ROUSSEAU, R. M. Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis-A tutorial. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 7, p. 759–777, 2006.
- SARBAJNA, C. Determination of U, S, V, Cu, Zn, Sr, Mo, and Ce in Carbonate Rocks by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (vol 34, pg 31, 2013). **Atomic Spectroscopy**, v. 34, n. 2, p. 71, 2013.
- SCHMELING, M.; RENÉ E. VAN GRIEKEN. Sample Preparation for X-ray Fluorescence. In: MARKOWICZ, A. A.; GRIEKEN, R. E. VAN (Eds.). **. Handbook of X-ray Spectrometry**. 2. ed. New York: [s.n.]. p. 942–989.

- SCHRAMM, R.; DZIERZAWA, H. Sample Preparation for X-ray Fluorescence Analysis. In: BECKHOFF, B. et al. (Eds.). . **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. 1. ed. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2006. p. 890–898.
- SHERMAN, J. The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. **Spectrochimica Acta**, v. 7, n. x, p. 283–306, 1955.
- SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- SMOLIŃSKI, A.; STEMPIN, M.; HOWANIEC, N. Determination of rare earth elements in combustion ashes from selected Polish coal mines by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 116, p. 63–74, 2016.
- SUVOROVA, D.; KHUDONOGOVA, E.; REVENKO, A. X-ray fluorescence determination of Cs, Ba, La, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition. **X-Ray Spectrometry**, v. 46, n. 3, p. 200–208, maio 2017.
- TURHAN, S. et al. A SURVEY ON ELEMENTAL DISTRIBUTIONS OF. v. 26, n. 3, p. 2087–2092, 2017.
- VISWANATHAN, S.; RAO, K.; MAHABALESWAR, B. Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination of Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb, and Th in komatiites. **Journal of the Geological Society of India**, v. 82, n. 6, p. 621–627, 2013.
- WANG, Y.; ZHAO, X.; KOWALSKI, B. R. X-ray fluorescence calibration with partial least-squares. **Applied Spectroscopy**, v. 44, n. 6, p. 998–1002, 1990.
- YONGQIANG, W.; XIUHONG, P. Multi-element Determination in Stream Sediment by X-ray Fluorescence Spectrometry. v. 88, p. 1300–1301, 2014.
- ZAMBELLO, F.; ENZWEILER, J. Multi-element analysis of soils and sediments by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Soils and Sediments**, v. 2, n. 1, p. 29–36, 2002.

CAPÍTULO III

ANÁLISE DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM MATRIZ SILICOSA POR WDXRF: REJEITO DA MINERAÇÃO DE CASSITERITA

SILVA, C.D¹, SANTANA, G.P², PAZ, S. P.A³

¹ Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química

² Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química

³ Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica,
Laboratório de Caracterização Mineral, Instituto de Geociências

E-mail: ceeldaniel@gmail.com

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estabelecer quais seriam os melhores parâmetros para correção do efeito de matriz na análise química de um material geológico silicoso rico em elementos metálicos de elevado interesse econômico, tais como: La, Ce, Nd, Sm e Gd (elementos terras raras - ETR), utilizando o método por coeficientes de influência empíricos (CIE) aplicado a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF). Esse material do que se fala é, ainda hoje, considerado um rejeito mineral derivado do beneficiamento de cassiterita para obtenção do estanho, a partir de um minério muito especial do qual atualmente também já se extrai nióbio e tântalo. Nesse trabalho, foi possível desenvolver uma metodologia confiável para análise de ETR, nesse contexto de matriz, utilizando a técnica de WDXRF, a qual pode ser muito útil em rotinas industriais de controle químico em matrizes sólidas frente às usuais técnicas que só são possíveis em meio fluido, necessitando assim da etapa de dissolução ácida.

Palavras-chave: WDXRF, terras raras, efeito de matriz, coeficientes de influência empíricos.

1. Introdução

A cassiterita (SnO_2) é o principal mineral-minério de estanho, e como em qualquer outra atividade de beneficiamento mineral, esse processo vem acompanhado da geração de rejeitos. No caso específico do minério de estanho cassiterítico proveniente da mina do Pitinga (AM, Brasil), esse também é rico em elementos da série dos lantanídeos da tabela periódica, bem como o ítrio (MINUZZI et al., 2008). Esses elementos mencionados juntamente com o escândio são conhecidos como elementos terras raras (ETR). Todavia,

esses ETR ainda não estão sendo aproveitados, embora estejam sendo concentrados nos rejeitos do beneficiamento. Rejeitos esses com grandes chances de serem minas de ETR amanhã, tal como um exemplo recente que aconteceu com as pilhas de rejeitos do beneficiamento do nióbio em Araxá (VAN GOSEN et al., 2017).

Tendo em vista o elevado grau de importância tecnológica e estratégico de ETR, devido a sua grande aplicabilidade em diversos setores da indústria, como os da eletrônica, química e metalurgia (RIESGO GARCÍA et al., 2017; UNCTAD, 2014), faz-se necessário o estudo mais aprofundado da viabilidade econômica do rejeito da mina em questão, onde são levados em consideração os teores de cada elemento. Além disso, há uma necessidade do desenvolvimento de metodologias para quantificar tais elementos em rotinas industriais que sejam mais práticas e rápidas possíveis, com ainda qualidade analítica. Nesse aspecto, a técnica de WDXRF desempenha papel importante na identificação e quantificação de ETR nos mais variados tipos de matrizes (FERNANDA et al., 2016; KRISHNA; KHANNA; MOHAN, 2016; MORI; MASHIMA, 2005; SITKO; ZAWISZA; CZAJA, 2005; SMOLIŃSKI; STEMPIN; HOWANIEC, 2016; SUVOROVA; KHUDONOGOVA; REVENKO, 2017). E muito embora não se tenha muitos trabalhos publicados a respeito da quantificação de ETR por WDXRF, essa técnica possui um grande potencial nesse ramo tecnológico (WU et al., 2010). A base para essa afirmação se deve a quase sempre a uma ótima precisão e acurácia por meio dessa técnica em analisar a maioria dos elementos da tabela periódica (do Flúor ao Urânio) no intervalo de ppm até%, a depender do sistema e configuração do equipamento. Outras características importantes da WDXRF são a praticidade na preparação de amostra e sua rapidez em relação a outras técnicas, como AAS, ICP-OES, ICP-MS. Todavia, existem alguns fatores intrínsecos limitantes que podem afetar a qualidade ou mesmo inviabilizar o uso da WDXRF, especialmente para elementos em concentrações na ordem de ppm. Entre esses fatores, destacam-se: efeito de matriz, interferência espectral, efeitos mineralógicos e tamanho das partículas (BECKHOFF et al., 2006; BROUWER, 2010; HELSEN; KUCZUMOW, 2002; JANSSENS, 2004; JENKINS et al., 1999).

Em termos de análises por WDXRF, o efeito de matriz é causado por fenômenos secundários de emissão e absorção, promovendo realce e atenuação na contagem fótons, a depender da matriz. Isso faz com que a intensidade medida da linha espectral característica do elemento de interesse não seja linearmente relacionada com a sua concentração, devido a um desvio positivo ou negativo em sua resposta ideal, ocasionando erro analítico sistemático (LEYDEN; GILFRICH, 1988; ROUSSEAU, 2006; SITKO; ZAWISZ, 2012). Para solucionar

o problema do efeito de matriz a literatura recomenda utilizar modelos matemáticos de correção, principalmente os métodos de CIE e dos parâmetros fundamentais (PF) (CRISS; BIRKS, 1968; LU et al., 2010; ROUSSEAU, 2006). Outras considerações importantes que não podem ser esquecidas são: 1) a intensidade medida do analito deve ser líquida do background e 2) a inferência espectral (*line overlap*) deve ser corrigida seja previamente por escolha de uma nova linha espectral livre de interferentes ou pelos cálculos de regressão que visa determinar o fator de correção da sobreposição de linhas (ASTM, 1999; PANALYTICAL, 2010; ROUSSEAU, 2004).

A escolha do modelo matemático de correção do efeito matriz é baseada pela análise criteriosa entre suas qualidades e limitações correspondentes. A principal limitação de ambos os métodos citados a pouco, CIE e PF, é a necessidade do conhecimento da concentração de todos os componentes presentes na matriz (pelo menos os elementos maiores), ainda que nem todos sejam objetos de estudo (PANALYTICAL, 2010). O PF tem a vantagem da utilização de poucos padrões na construção da curva calibração, bem como a possibilidade de extrapolação na faixa de trabalho calibração. A limitação do PF é que o algoritmo faz uma estimativa da composição global da amostra seja normalizando aos 100%, isso tende a aumentar o erro analítico. Devido a esse fato, em geral, o PF possui uma menor acurácia frente ao CIE (AFONIN et al., 1992; DE BOER et al., 1993; MARKOWICZ, 2008; ROUSSEAU, 2013, 2004). No tocante ao CIE, ele demanda uma quantidade relativamente alta de padrões, ou materiais de referência certificados (CRM), para construção da curva calibração, bastante superior ao método dos PF, tipicamente, o número de CRM utilizados obedece a seguinte equação $2(n+1)$, em que n é números de graus de liberdade utilizados. Para melhores resultados analíticos, o CIE requer que os CRM utilizados na calibração tenham de preferência composições similares da amostra a ser analisada e que seja determinada a composição dos elementos presentes que possam promover o efeito de matriz (CRISS; BIRKS, 1968; MARKOWICZ, 2008; PANALYTICAL, 2010; ROUSSEAU, 2006; SITKO; ZAWISZ, 2012).

Nesse contexto, objetivou-se desenvolver uma metodologia via WDXRF para determinar o teor dos seguintes elementos terras raras: La, Ce, Nd, Sm e Gd, em amostra de rejeito do beneficiamento de cassiterita, tendo em vista o grau de dificuldade analítica, que vai desde a preparação de amostra até a construção da curva de calibração.

2. Experimental

2.1. Amostragem e preparação da amostra representativa

As amostras de rejeito de mineração da etapa de concentração da cassiterita foram coletadas em uma mina localizada a 320 km de Manaus no município de Presidente Figueiredo (AM), coordenadas $0^{\circ}47'30.9''\text{S}$ $60^{\circ}08'12.7''\text{W}$.

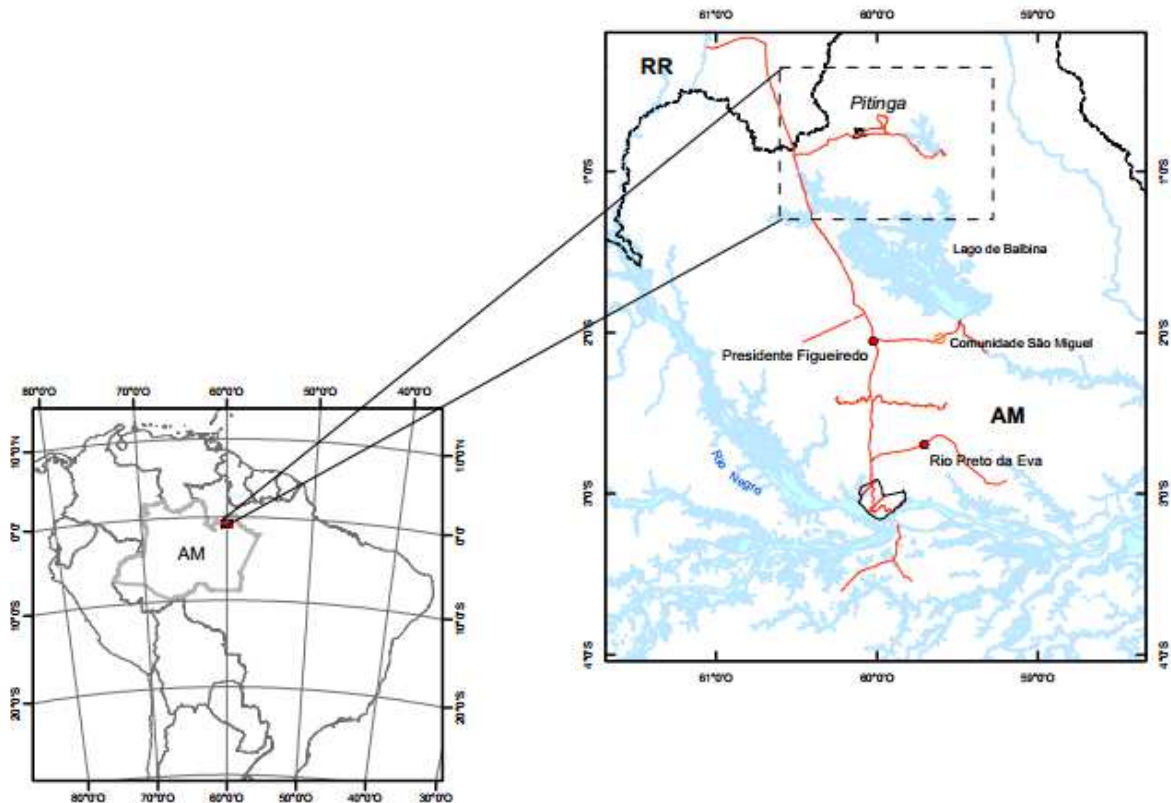


Figura 1: Mapa de localização da mina do Pitinga - Presidente Figueiredo (AM)

As amostras foram retiradas imediatamente após o processo de concentração da cassiterita, cinco alíquotas (em tempos espaçados a cada duas horas) de aproximadamente 2 kg do material ainda em forma de polpa. As alíquotas foram secas a temperatura de 105°C por convecção forçada por 12 h. Cada alíquota seca de 2 kg foi quarteada em quarteador tipo Jones de oito canais (Modelo SL-900 da Solab), até cerca de 1 kg. As cinco alíquotas foram reunidas por processo de blendagem e homogeneização, obtendo-se 5 kg de uma amostra composta. Uma nova alíquota de 1 kg foi obtida por um novo processo quarteamento dos 5 kg anteriores. O 1 kg separado foi triturado em um moinho com panela de carbeto de tungstênio (HERZOG, modelo HSM 100 A), peneirado em malha $<74\ \mu\text{m}$ e separado por quarteamento manual em 10 frascos com cerca de 100 g cada. Sendo selecionado um frasco dessa amostra representativa, para a realização das análises deste estudo.

2.2. Análises

2.2.1. Difração de raios X (DRX)

A identificação da mineralogia das amostras <74 µm foi realizada em um difratômetro de raios X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cobre ($K\alpha_1$ 1,5406 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2,2 kW, 60 kv. O detector utilizado é do tipo RTMS (Real Time Multiple Scanning), Pixcel/1D. A aquisição de dados será feita com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore versão 3.0d, também da PANalytical. A identificação dos minerais foi feita por comparação do difratograma obtido com padrões (fichas) do banco de dados do ICDD-PDF (International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File).

2.2.2. Distribuição de tamanho de partículas (DTP)

Para verificação do grau de homogeneidade da distribuição do tamanho de partículas da etapa do processo de trituração e peneiramento das amostras foi realizada análises granulométricas com o auxílio de um granulômetro por difração a laser Mastersizer 2000, da Malvern.

2.2.3. Espectrometria de fluorescência de raios X (WDXRF)

A avaliação do método de correção do efeito de matriz por CIE em WDXRF dos elementos La, Ce, Nd, Sm e Gd, foi dividido em três etapas: i) otimização das condições operacionais do equipamento de WDXRF para cada elemento analisado; ii) calibração do equipamento e a verificação dos elementos interferentes e promovedores do efeito matriz para cada elemento analisado, visando sempre um menor erro quadrático médio (RMS) e um coeficiente de determinação (R^2) mais próximo de 1; e iii) determinação dos elementos estudados em questão pela metodologia desenvolvida e comparação dos resultados pelo método de referência.

2.2.3.1. Instrumentação e preparação de amostra

O espectrômetro utilizado para esse estudo foi um WDXRF sequencial modelo PW2450 Axios mAX da PANalytical equipado com tubo de raios X com anodo de ródio com potência máxima de 3.0 kW. O software utilizado para operação do equipamento é SuperQ 5.0L também da PANalytical.

O estudo foi realizado usando pastilhas prensadas preparadas na proporção 4:1, sendo $8,0000 \pm 0,0002$ g de amostra de granulometria $< 74 \mu\text{m}$ para $2,000 \pm 0,0002$ g de aglomerante (cera), homogeneizadas manualmente em um tubo plástico transparente fechado. Em seguida a mistura foi colocada em uma prensa hidráulica (FLUXANA modelo ELEKTRONIK M4), sendo aplicada pressão de 20 toneladas.

2.2.3.2. Desenvolvimento do método analítico

As condições operacionais do equipamento para cada elemento de interesse são mostradas conforme mostra a Tabela 1. O tempo de análise para cada elemento foi fixado em 50s sendo as medições 30s para linha espectral e 20s para os backgrounds (Bg1 e Bg2). Após esse passo foram selecionados os níveis inferiores (LL) e superiores (UL) da distribuição de altura de pulso (Pulse Height Distribution – PHD) dos fótons medidos pelos detectores selecionados.

Tabela 1 – Condições operacionais do equipamento WDXRF para os elementos em estudo

Element	Line	X-tal	Collimator	Detector	V (kV)	I (mA)	Peak	Bg1	Bg2	PHD	
							($^{\circ}2\theta$)	($^{\circ}2\theta$)	($^{\circ}2\theta$)	LL	UL
La	LA	PX10	300 μm	Duplex ^a	60	50	82,9308	0,879	-0,641	11	70
Ce	LA	PX10	300 μm	Duplex ^a	60	50	79,1572	-0,9696	0,7942	11	61
Nd	LB1	PX10	300 μm	Duplex ^a	60	50	65,1298	-0,4772	0,4886	28	69
Sm	LA	PX10	300 μm	Scintillation	60	50	66,4808	0,6432	-0,7178	20	76
Gd	LA	LiF 220	300 μm	Scintillation.	60	50	91,9536	-1,366	0,9448	20	74

^aDuplex = flow detector + sealed detector.

No caso do Nd, foi escolhida outra linha espectral (LB1) em detrimento da linha espectral LA (Tabela 1). Devido a uma alta interferência da linha espectral (LB1) do elemento Ce em relação ao Nd. Essa interferência faz que sua sensibilidade do método (inclinação da curva) seja bastante reduzida, sendo necessária sua substituição.

A calibração do equipamento WDXRF, para esses elementos, foi realizada as leituras das pastilhas prensadas confeccionadas por CRM provenientes de diversas partes do mundo (Tabela 2).

Tabela 2 – Materiais de referência certificados

CRM	Descrição – Origem
BCR-2	Basalt - USGS, United States Geological Survey, USA

BHVO-2	Basalt - USGS, United States Geological Survey, USA
BRP-1	Basalto Riberão Preto - IGE Unicamp, Instituto de Geociências, BRA
DNC-1	Dolerite - USGS, United States Geological Survey, USA
GRE-02	Carbonatite - Geostats Pty Lta, AU
GRE-03	Carbonatite - Geostats Pty Lta, AU
GRE-05	Silica sericite - Geostats Pty Lta, AU
GSD	Artificial glass reference standard - USGS, United States Geological Survey, USA
GSE	Artificial glass reference standard - USGS, United States Geological Survey, USA
GSP-2	Granodiorite - USGS, United States Geological Survey, USA
NIM-L	Lujavrite - SARM, South African Reference Materials, ZA
OU-1	Bardon volcanic tuff - IAGEO, International Association of Geoanalysts, UK
OU-2	Belford dolerite - IAGEO, International Association of Geoanalysts, UK
OU-5	Leaton dolerite - IAGEO, International Association of Geoanalysts, UK
OU-6	Penrhyn Slate - IAGEO, International Association of Geoanalysts, UK
OU-8	Calcareous sandstone - IAGEO, International Association of Geoanalysts, UK
OU-9	Separation Lake pegmatite - IAGEO, International Association of Geoanalysts, UK
SY-3	Syenite Rock - CCRMP, Canadian Certified Reference Materials Project, CA
SY-4	Diorite Gneiss - CCRMP, Canadian Certified Reference Materials Project, CA

O fator de correção da interferência espectral (LoC) foi determinado por regressão linear múltipla (MLR) em rotinas computacionais do software SUPERQ 5L. A Equação 1 foi expressa com a forma geral de cálculo baseados nas concentrações dos interferentes:

$$LoC_i = \sum_j^n LoC_j * C_j \quad 1$$

i = subscrito do analito; j = subscrito que representa outros elementos pertencentes à matriz; n = subscrito que representa o número total de elementos de interesse pertencente à matriz; C_j = concentração de um elemento j da matriz.

Após a determinação dos fatores de correção da interferência espectral, iniciou-se a correção do efeito de matriz sobre os elementos em estudo. Que além de serem avaliados os efeitos de matriz entre os elementos estudados, foi necessária a avaliação da influência dos elementos acima de 0,1% (expressos aqui na forma de óxidos): SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, Na₂O, K₂O, Fe₂O₃, CaO, MgO e TiO₂, cujas concentrações da composição no rejeito foram determinadas quantitativamente, em triplicata, por WDXRF em pastilha fundida na proporção de 0,5000 ± 0,0002 g de amostra <74 µm por 7,500 ± 0,0002 g de fundente tetraborato de lítio (Li₂B₄O₇).

A correção do efeito de matriz foi realizada com o auxílio do software de operação do equipamento (SuperQ 5.0L), sendo aplicados os métodos de correção por CIE proposto por Lachance e Trail:

$$C_i = m_i I_i \left(1 + \sum_j^n \alpha_{ij} C_j \right) \quad 2$$

C_i = concentração do analito; C_j = concentração de um elemento j da matriz; I_i = intensidade líquida de pico do analito i ; m_i = coeficiente angular de calibração do analito i ; α_{ij} = coeficiente alfa (coeficiente de influência) de j em i num modelo de concentração ou intensidade.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização química, física e mineralógica da amostra

As análises das fases mineralógicas da amostra de rejeito pulverizada a $< 74 \mu\text{m}$ realizadas por DRX, conforme difratograma mostrado na Figura 2, indicam que a composição mineralógica contém predominantemente quartzo (SiO_2), zircão (ZrSiO_4), plagioclásio [albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)] e feldspato alcalino [microclínio (KAlSi_3O_8)]. Além de menores frações de muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), anfibólio [riebeckita ($\text{Na}_2(\text{Fe},\text{Mg})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)] e hematita (Fe_2O_3). O que corroboram as concentrações dos elementos maiores, em óxidos, presentes na amostra do rejeito (Tabela 3).

Tabela 3 – Concentrações dos elementos maiores em Rejeito da Cassiterita

Rejeito			ITAK-704 ^a			
Óxidos (%)	Concentração (%)	s (%)	Valor Certificado (%)	Concentração (%)	s (%)	Recuperação (%)
SiO_2	49,47	0,12	64,250	63,71	0,37	99,2%
ZrO_2	16,8	0,09	8,220	8,14	0,18	99,0%
Al_2O_3	7,75	0,02	8,790	8,74	0,01	99,5%
Fe_2O_3	5,91	0,01	6,750	6,77	0,05	100,3%
Na_2O	4,26	0,01	3,070	3,07	0,02	99,3%
K_2O	1,97	0,01	2,822	2,73	0,02	96,7%
CaO	0,463	0,004	0,450	0,43	0,01	95,0%
P_2O_5	0,248	0,004	0,098	0,095	0,003	97,0%
MnO	0,221	0,001	0,130	0,123	0,006	94,4%
TiO_2	0,099	0,001	0,114	0,130	0,002	113,7%
MgO	0,061	0,006	-	0,07	0,01	-

^a ITAK-704: Tin ore Tailing – CRM, s: desvio padrão amostral

A hipótese de que possíveis efeitos mineralógicos ocorram nos elementos ETR estudados poderia ser descartada, uma vez que não foi possível detectar as fases para esses elementos.

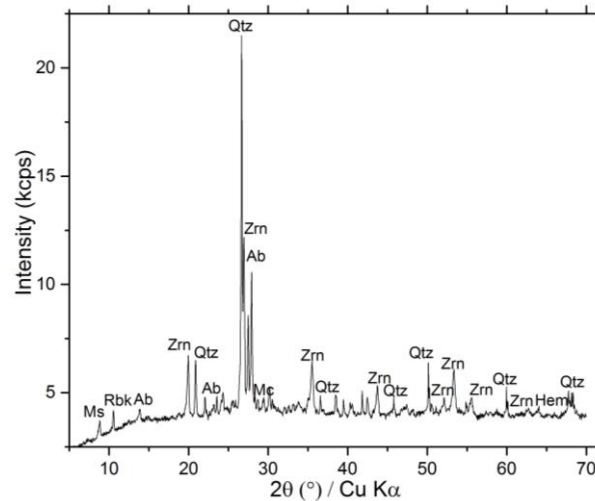


Figura 2: Difratograma do Rejeito

Qtz: quartzo, Zrn: zircão, Ab: albita, Ms: muscovita, Rbk: rieckbita, Mc: microclínio, Hem: hematita

Há de se destacar também que medições da DTP por granulometria a laser mostram que o processo de pulverização e peneirado em malha <74 μm foi bastante eficiente. Onde mais de 98,5% das partículas possuem uma granulometria inferior a 74 μm o que é recomendado para realização de análises em WDXRF (KANE et al., 2007). O que rejeitaria também a hipótese da ocorrência dos resultados insatisfatórios em virtude da má distribuição dos tamanhos de partículas, uma vez que o nível de eficiência do processo de trituração da amostra nesse trabalho foi superior aos obtidos no desenvolvimento de CRM proveniente de ensaios internacionais (THOMPSON; POTTS; WEBB, 1996).

3.2. Curva de calibração para análise química dos elementos La, Ce, Nd, Sm e Gd

Durante a calibração os primeiros resultados obtidos são relativos aos cálculos dos fatores de correção da interferência espectral (LoC) e dos CIE (α_{ij}), visando sempre o menor RMS e um R^2 mais próximo de 1, conforme preconizado no procedimento experimental. Nesse sentido, após os testes, somente o Gd foi necessário realizar o cálculo do fator LoC do Nd sobre o analito Gd, cujo resultado foi de 0,02217. Em seguida foram testados possíveis elementos que provavelmente promoveriam os efeitos de matriz sobre La, Ce, Nd, Sm e Gd. Nesses testes, apenas três elementos (SiO_2 , Na_2O e Fe_2O_3) apresentaram efeito de matriz

sobre os analitos de maneira relevante. Sendo os α_{ij} medidos em relação ao SiO_2 : 1.3295, -0.9356, 0.1784 e 0.3168 respectivamente para La, Ce, Nd e Sm. O α_{ij} de 0,1952 em relação Fe_2O_3 para o La. E o α_{ij} de -1,1101 em relação ao Na_2O para o Nd. Apenas o Gd não foi necessário à correção do efeito matriz.

Poucos são os trabalhos na literatura que detalham especificamente os valores dos coeficientes alfa (α_{ij}), menos ainda em se tratando de ETR, apenas indicam que esse método fora utilizado para a correção do efeito de matriz em análises quantitativas de amostras geológicas diversas (KRISHNA; KHANNA; MOHAN, 2016; SUVOROVA; KHUDONOGOVA; REVENKO, 2017; YONGQIANG; XIUHONG, 2014; ZAMBELLO, 2001). Contudo, mais especificamente, um desses trabalhos indicam que realmente existe a influência do Si sob os elementos La, Ce e Nd e do Fe sob o La (SUVOROVA; KHUDONOGOVA; REVENKO, 2017). Outro trabalho indica que o Gd é um elemento relativamente livre do efeito de matriz e da interferência espectral, exceto quando a matriz contém relevante concentração de Nd, nesse caso, a linha espectral do LB2 do Nd interfere na linha LA1 do Gd (DIXIT; DESHPANDE, 1986).

Com os cálculos dos LoC e α_{ij} dos elementos La, Ce, Nd, Sm e Gd, a parte estatística do software SuperQ 5.0L fornece diretamente algumas informações importantes como o RMS, LLD e os gráficos da calibração.

Os resultados do erro médio quadrático (RMS – Root Mean Square), determinados conforme a Equação 3, encontram-se na Tabela 3.

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum(C^* - C)^2}{n - p}} \quad 3$$

C*: concentração padrão ou conhecida. C: concentração medida. n: número de pontos da curva. p: número de coeficientes calculados pela regressão (GAZULLA et al., 2010; PANALYTICAL, 2010). No caso dos valores dos limites de detecção da técnica de XRF, são usualmente estimados pela Equação 4:

$$\text{LLD} = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{T_b}} \quad 4$$

Onde, LLD (*lower limit of detection*) é a menor intensidade líquida medida do pico de um analito, em uma amostra que pode ser detectada com nível de confiança de 95%. m: é o coeficiente angular da curva de calibração ou a sensibilidade de calibração. I_b intensidade do background e T_b tempo de contagem do background (KADACHI; AL-ESHAikh, 2012). A

Tabela 4 mostra os valores dos LLD médios, uma vez que são determinados individualmente para cada ponto da curva de calibração.

Tabela 4 – LLD, RMS, R², Range de trabalho e sensibilidade das curvas de calibração

Elemento	Faixa de Trabalho (ppm)	RMS (ppm)	S (cps/ppm)	R ²	LLD (ppm)
La	4 – 250	4	3,7	0,9987	7,71 ± 0,58
Ce	14 – 550	11	2,6	0,9978	3,71 ± 1,61
Nd	5,2 – 760	4,1	2,1	0,9999	9,73 ± 0,45
Sm	4 – 120	1,7	13	0,9991	2,00 ± 0,07
Gd	2 – 260	1,5	3,7	0,9999	4,4 ± 0,49

S: sensibilidade

A Figura 3 apresenta as concentrações padrão dos elementos nos CRM utilizados na curva versus taxa de contagem líquida com correção (+) e sem correção (o) de interferências espectrais e/ou efeito de matriz. A Figura 3(a) representa a calibração do elemento La, ele apresenta boa linearidade em sua curva não corrigida do efeito de matriz, com R² muito próximo de um (0,9983), porém, nesse caso, optou-se por utilizar a correção do efeito de matriz uma vez que a existe uma ligeira melhora em seu R² e um bom aumento de sua sensibilidade (aumento do coeficiente angular). Para o Nd e o Sm, eles apresentam, graficamente, taxas de contagens corrigidas e não corrigidas muito próximas, indicando, aparentemente, uma baixa ocorrência do efeito de matriz, embora seus dados sobre RMS sejam ligeiramente menores para a taxas de contagens corrigidas. Contudo, em se tratando de análises de traços, por menor que seja correção, a influência do efeito de matriz poderá ser sim significativa. O Sm ainda se destaca por possuir a maior sensibilidade dentre as curvas analíticas conforme mostra a Tabela 4.

A Figura 3(b) mostra que o elemento Ce sofre uma forte influência do efeito de matriz quando não utilizados o método de correção por CIE, além disso de acordo com a Tabela 4 o quando o efeito é corrigido, seu gráfico ainda apresenta o maior RMS e o menor R² entre os elementos estudados, o que demonstra que mesmo com a correção do efeito matriz, tal efeito ainda não pode ser completamente eliminado. No tocante ao Gd, durante a fase de calibração não foi necessário a correção do efeito de matriz, contudo, foi o único elemento em que foi aplicada a correção espectral por meio fator de correção da interferência espectral, que por

sem essa interferência mostrou-se bastante severa quando não aplicada tal correção conforme mostra a Figura 3(e).

No geral, os dados das curvas de calibração (Tabela 4) apresentaram bons R^2 (valores bastante próximos de 1 com baixos RMS) o que proporciona resultados de boa qualidade analítica.

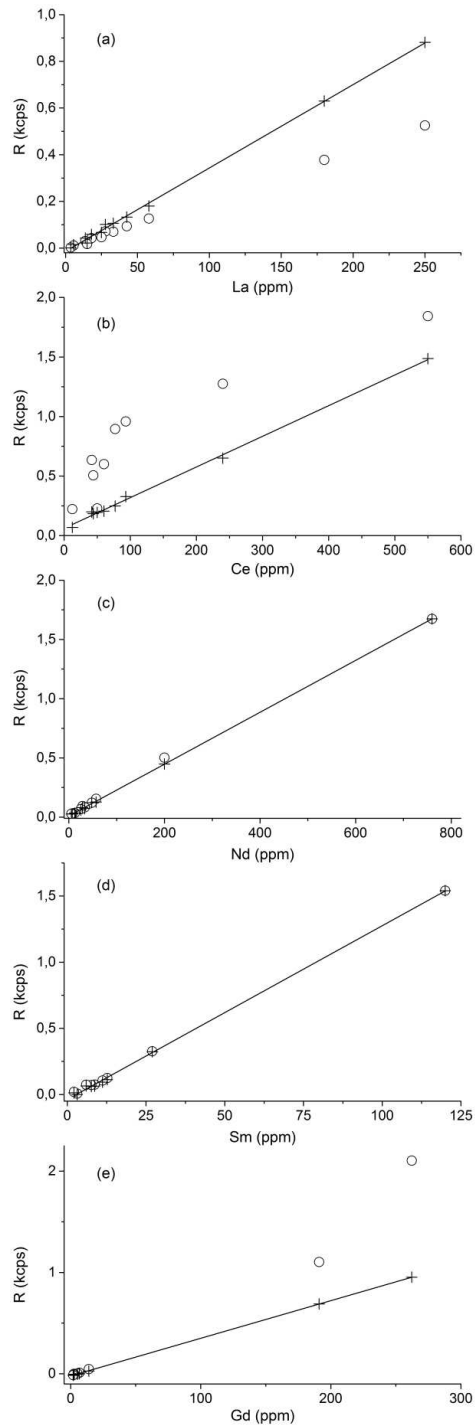


Figura 3: Concentração do CRM versus Taxa de contagem com correção (+) e sem correção (o) de interferências espectrais e efeito de matriz.

3.3. Precisão e exatidão

Os testes de precisão e exatidão (Tabela 5) foram realizados a fim de se verificar a qualidade analítica da metodologia em função dos resultados obtidos referentes à leitura de um CRM (SY-4) cuja composição apresenta todos os elementos objetos de estudo (La, Ce, Nd, Sm e Gd).

Tabela 5 – Precisão e exatidão da técnica WDXRF obtidas com material certificado (SY-4)

Elemento	Valor Certificado (ppm)	WDXRF			
		Valor Medido (ppm)	s (ppm)	CV (%)	Recuperação (%)
La	58	59,85	2,27	3,80	103,18
Ce	122	141,21	1,67	1,18	115,75
Nd	57	65,29	1,86	2,85	114,54
Sm	12,7	13,71	0,08	0,59	107,96
Gd	14	15,07	2,42	16,04	107,63

s: desvio padrão amostral; CV: coeficiente de variação (ou desvio padrão relativo)

De acordo com os dados da Tabela 5 a precisão mostrou-se bastante satisfatória, onde quatro dos cinco elementos analisados apresentaram coeficientes de variação inferiores a 5%. Destacando o Sm que embora tenha a menor concentração do grupo apresentou o menor coeficiente de variação, diferentemente do Gd que apresentou um CV relativamente alto indicando uma variação significativa entre resultados de suas medidas nesse nível de concentração. A exatidão, determinada em termos de recuperação analítica, é caracterizada por ter em média inferior aos 110% o que indica uma boa recuperação no conjunto, sendo o Ce e Nd estão na faixa dos 115% de recuperação.

3.4. Determinação do teor dos ETR

Tendo em vista todas essas observações e a qualidade analítica da metodologia avaliada nesse trabalho, a Tabela 6 mostra os resultados das concentrações dos elementos La, Ce, Nd, Sm e Gd em rejeito da cassiterita cujos resultados estão na faixa de operação em suas respectivas curvas analíticas.

Tabela 6 – Concentrações dos elementos La, Ce, Nd, Sm e Gd em Rejeito da Cassiterita

Rejeito	Concentração (ppm)	s (ppm)	CV (%)	Abundância (ppm) ^a
La	79,23	2,66	3,40	30
Ce	208,77	2,47	1,20	64
Nd	237,49	5,12	2,20	26
Sm	45,28	0,4	0,90	4,5
Gd	95,16	2,63	2,80	3,8

^a Abundância relativa na crosta terrestre (ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016)

Esses resultados indicam a ocorrência de concentrações anômalas positivas desses elementos no rejeito quando comparadas com sua abundância relativa na crosta terrestre.

4. Conclusão

Esse artigo demonstrou como o CIE foi aplicado a técnica de WDXRF visando à construção de curvas de calibração para análises quantitativas de elementos traços de terras raras (La, Ce, Nd, Sm e Gd) em uma complexa amostra em termos de fases minerais de composição química não habitualmente encontrada na crosta terrestre. Podendo-se concluir que a obtenção, em todas as curvas de calibração construídas, com R² próximos de 1 e baixos RMS, demonstra a qualidade do ajuste linear obtido pelos modelos matemáticos propostos para determinação quantitativa dos elementos estudados.

A respeito do grau de ação do efeito de matriz experimentados pelos elementos estudados, verificou-se graficamente que o Cério o elemento que mais sofre com o efeito de matriz do grupo, seguido pelo La. Em contrapartida, o Neodímio, Samário e o Gadolínio apresentam ser pouco afetados por esse efeito. Já o Gadolínio apesar de não ser necessário utilizar o CIE, foi um elemento que demonstrou ser severamente afetado pela interferência espectral, nesse caso, devido a elevada interferência espectral do Neodímio.

No tocante a qualidade dos resultados analíticos expressos em termos de precisão e exatidão validados com análises em material de referência certificado mostrou-se, no geral, bastante satisfatórios. A amostra de rejeito da cassiterita analisada apresenta quantidades anômalas positivas de ETR, o que supõe uma aplicação tecnológica e comercial futura desse material.

5. Referências

AFONIN, V. P. et al. X-ray fluorescence analysis of rocks by the fundamental parameter method. **X-Ray Spectrometry**, v. 21, n. 2, p. 69–75, mar. 1992.

- ASTM. **Standard Practice for Correction of Spectral Line Overlap in Wavelength Dispersive X-Ray Spectrometry (E 1622 – 94)**, 1999.
- BECKHOFF, B. et al. **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. 1. ed. Berlin: Springer, 2006.
- BROUWER, P. **Theory of XRF**. 3. ed. Almelo: PANalytical B.V., 2010.
- CRISS, J. W.; BIRKS, L. S. Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 7, p. 1080–1086, 1968.
- DE BOER, D. K. G. et al. How accurate is the fundamental parameter approach? XRF analysis of bulk and multilayer samples. **X-Ray Spectrometry**, v. 22, n. 1, p. 33–38, jan. 1993.
- DIXIT, R. M.; DESHPANDE, S. S. X-ray fluorescence determination of Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy and Y in high purity europium oxide. n. February, p. 11, 1986.
- FERNANDA, M. et al. Determination of minor and trace elements in. 2016.
- GAZULLA, M. F. et al. Methodology for the determination of minor and trace elements in petroleum cokes by wavelength-dispersive X-ray fluorescence (WD-XRF). **X-Ray Spectrometry**, v. 39, n. 5, p. 321–327, 2010.
- HELSEN, J. A.; KUCZUMOW, A. Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence. In: GRIEKEN, R. E. VAN; MARKOWICZ, A. A. (Eds.). . **Handbook of X-ray Spectrometry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2002. p. 110–212.
- JANSSENS, K. Chapter 4 X-ray based methods of analysis. In: JANSSENS, K.; RENÉ E. VAN GRIEKEN (Eds.). . **Comprehensive Analytical Chemistry**. 42. ed. Amsterdam: Elsevier, 2004. p. 129–226.
- JENKINS, R. et al. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. 2. ed. New York: Wiley, 1999. v. 152
- KADACHI, A. N.; AL-ESHAikh, M. A. Limits of detection in XRF spectroscopy. **X-Ray Spectrometry**, v. 41, n. 5, p. 350–354, 2012.
- KANE, J. S. et al. International Association of Geoanalysts' Protocol for the Certification of Geological and Environmental Reference Materials: A Supplement. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 31, n. 3, p. 285–288, set. 2007.
- KRISHNA, A. K.; KHANNA, T. C.; MOHAN, K. R. Rapid quantitative determination of major and trace elements in silicate rocks and soils employing fused glass discs using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 122, p. 165–171, 2016.
- LEYDEN, D. E.; GILFRICH, N. L. Development and comparison of fundamental parameters software for X-ray spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 7, n. 9, p. 321–327, out. 1988.
- LU, A. et al. [Determination of Cr, Cu, Zn, Pb and As in soil by field portable X-ray fluorescence spectrometry]. **Guang pu xue yu guang pu fen xi = Guang pu**, v. 30, n. 10, p. 2848–2852,

2010.

- MARKOWICZ, A. A. Quantification and Correction Procedures. In: POTTS, P. J.; WEST, M. (Eds.). **Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Capabilities for In Situ Analysis**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008. p. 13–36.
- MINUZZI, O. R. R. et al. Rare earth element and yttrium geochemistry applied to the genetic study of cryolite ore at the Pitinga Mine (Amazon, Brazil). **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 80, n. 4, p. 719–733, dez. 2008.
- MORI, Y.; MASHIMA, H. X-ray fluorescence analysis of major and trace elements in silicate rocks using 1 : 5 dilution glass beads. **Bull. Kitakyushu Mus. Nat. Hist. Hum. Hist., Ser. A**, v. 3, p. 1–12, 2005.
- PANALYTICAL. **Software SuperQ v.5**. Almelo: PANalytical, 2010.
- RIESGO GARCÍA, M. V. et al. Rare earth elements mining investment: It is not all about China. **Resources Policy**, v. 53, n. January, p. 66–76, 2017.
- ROUSSEAU, R. How to Apply the Fundamental Parameters Method to the Quantitative X-ray Fluorescence Analysis of Geological Materials. **Journal of Geosciences and Geomatics**, v. 1, n. 1, p. 1–7, 2013.
- ROUSSEAU, R. M. Some considerations on how to solve the Sherman equation in practice. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 59, n. 9, p. 1491–1502, 2004.
- ROUSSEAU, R. M. Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis-A tutorial. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 7, p. 759–777, 2006.
- SITKO, R.; ZAWISZ, B. Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry. **X-Ray Spectroscopy**, n. February 2012, p. 137–162, 1 fev. 2012.
- SITKO, R.; ZAWISZA, B.; CZAJA, M. Fundamental parameters method for determination of rare earth elements in apatites by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 20, n. 8, p. 741, 2005.
- SMOLIŃSKI, A.; STEMPIN, M.; HOWANIEC, N. Determination of rare earth elements in combustion ashes from selected Polish coal mines by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 116, p. 63–74, 2016.
- SUVOROVA, D.; KHUDONOGOVA, E.; REVENKO, A. X-ray fluorescence determination of Cs, Ba, La, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition. **X-Ray Spectrometry**, v. 46, n. 3, p. 200–208, maio 2017.
- THOMPSON, M.; POTTS, P. J.; WEBB, P. C. GeoPT1. INTERNATIONAL PROFICIENCY TEST FOR ANALYTICAL GEOCHEMISTRY LABORATORIES - REPORT ON ROUND 1 (JULY 1996). **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 20, n. 2, p. 295–325, out. 1996.
- UNCTAD. **Commodities at a glance: special issue on rare earths**. New York and Geneva: United Nations Conference on Trade and Development (UNCTAD), 2014.
- VAN GOSEN, B. S. et al. **Rare-earth elements** (K. J. Schulz et al., Eds.) **Professional Paper**. Reston,

VA: [s.n.]. Disponível em: <<http://pubs.er.usgs.gov/publication/pp1802O>>.

WU, W. et al. Applications of X-ray fluorescence analysis of rare earths in China. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. SUPPL. 1, p. 30–36, 2010.

YONGQIANG, W.; XIUHONG, P. Multi-element Determination in Stream Sediment by X-ray Fluorescence Spectrometry. v. 88, p. 1300–1301, 2014.

ZAMBELLO, F. R. Análise Multielementar Quantitativa De Solos E Sedimentos Por Espectrometria De Fluorescência De Raios X. p. 53, 2001.

ZHANG, J.; ZHAO, B.; SCHREINER, B. **Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements**. Cham: Springer International Publishing, 2016.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia analítica desenvolvida nesse trabalho permite de maneira adequada determinar por WDXRF as concentrações dos ETR (La, Ce, Nd, Gd e Sm) em amostra de rejeito do beneficiamento da cassiterita, coletada da mina do Pitinga. Essa metodologia é essencialmente baseada na aplicação do método matemático de correção do efeito de matriz por coeficientes de influência empíricos (CIE), exceto para o caso do elemento Gd do qual a avaliou-se não ser necessária sua utilização.

A qualidade dessa metodologia é expressa por uma elevada conformidade derivada da relação entre os obtidos pelo método e os valores esperados dos materiais de referência utilizados. Sendo observada desde a fase de construção das curvas de calibração (RMS com valores baixos) até a fase testes da precisão e exatidão analítica. O que é fundamental para obtenção desses resultados analíticos, sobretudo, por essa amostra ser proveniente complexa matriz mineralógica, conforme resultados obtidos por DRX.

Uma observação importante é a necessidade de se identificar e solucionar os problemas advindos, do tamanho das partículas, da mineralogia e de interferência espectral, uma vez que o CEI não consegue corrigi-los. Como foi o caso da interferência espectral do Nd (troca de linha espectral) e Gd (cálculo do LoC). Sobre este aspecto, e buscando compreender essas ocorrências presentes na técnica além das medidas tomadas visando corrigi-las, uma parte deste trabalho também apresenta, sob a forma de um artigo de revisão, o emprego da técnica de WDXRF em análises quantitativas geológicas de elementos traços. O que de certa forma também contribui para o desenvolvimento da técnica, tomado como base, o fato da escassa quantidade de artigos publicados a respeito da quantificação de elementos traços em WDXR, especialmente para análises de ETR.

Por fim, os resultados quantitativos obtidos para os ETR analisados nesse estudo, demonstram que o atual rejeito proveniente do beneficiamento da cassiterita poderá no futuro ser matéria prima para produção em larga escala desses estratégicos elementos.