

Capítulo 8

Microanálise em baixo vácuo por dispersão em energia de raios X característicos

Marcos A.Z. Vasconcellos^{1*}, Ruth Hinrichs^{1,2**}

¹ Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS

² Instituto de Geociências, UFRGS

*marcos@if.ufrgs.br, **ruth.hinrichs@ufrgs.br

Resumo

A determinação da composição química com resolução lateral de alguns micrômetros é de extrema utilidade para a identificação de gemas. Com o MEV em baixo vácuo pode-se fazer análise química qualitativa sem a necessidade de metalização. A gema ou o mineral são simplesmente montados no porta-amostras com auxílio de fita adesiva. O espectrômetro por dispersão em energia (EDS, do inglês *energy dispersive spectrometer*) permite detectar elementos presentes com teores de aproximadamente 1% ou mais.

Palavras chave: Espectrometria de raios X característicos, análise qualitativa em baixo vácuo

1 | Introdução à técnica

O objetivo da microanálise é utilizar um dos efeitos do impacto do feixe de elétrons com a amostra para calcular as concentrações dos elementos maiores e menores presentes em um volume micrométrico da amostra (diferentemente da definição usual em Geoquímica, na microanálise elementos maiores são aqueles com teor acima de 10 peso%, elementos menores aqueles entre 1 e 10 peso% e elementos-traço os com teor abaixo 1 peso% [1]). O efeito utilizado para a microanálise no MEV é a emissão de raios X característicos.

A emissão de raios X característicos é decorrente do fato que elétrons primários com energias da ordem de milhares de eV, como utilizados no MEV, são suficientes para provocar uma ionização interna nos átomos da amostra. Neste fenômeno é arrancado um elétron de um orbital interno da eletrosfera de um átomo. A eletrosfera com uma lacuna em um orbital interno é instável (estado excitado) e rapidamente decai para o estado fundamental, com energia mais baixa. A desexcitação se dá pelo preenchimento da lacuna por elétrons de orbitais mais externos. Neste processo é emitido um fóton, cuja energia corresponde à diferença entre o nível inicial e final. Esta energia é característica do elemento e o valor se encontra na região denominada de raios X no espectro de radiação eletromagnética. O que se detecta no espectro de raios X é a existência de “linhas” com energias características, que permitem identificar o elemento [1-3]. Esta é a análise “qualitativa”, cujo objetivo é determinar a presença ou não do elemento. Para a análise “quantitativa” é utilizada a intensidade das linhas, que está relacionada com a concentração deste elemento, porém de forma complexa, e será abordada na seção 3.3 deste capítulo.

A existência de uma correlação entre a energia dos raios X característicos e o número atômico (Z) foi descoberta por Peter Moseley (físico inglês, 1887-1915). A energia dos raios X é maior para elementos mais pesados, obedecendo a uma relação linear entre Z e a raiz quadrada da energia, como pode ser visto na figura 1.

Os raios X são agrupados em “família de linhas K” ($K\alpha$ e $K\beta$), “família de linhas L” ($L\alpha$, $L\beta_1$, $L\beta_2$, etc. que ocorrem em elementos de número atômico maior) e “família da linhas M” (grupo complexo de linhas,

porém $M\alpha$ é em geral a única mensurável com um espectrômetro EDS). Esta nomenclatura de Siegbahn é baseada no nome do nível eletrônico que foi ionizado (K, L ou M) e da proveniência do elétron que supriu a lacuna (α , β , β_1 , β_2 , ζ , etc.). Na figura 1 estão indicadas as linhas das famílias K (α , β) e L (α , β_1 , β_2) dos elementos de número atômico desde 13 até 79. Para facilitar a visualização, o eixo x está em unidades de “raiz quadrada de energia”, evidenciando a relação linear com o número atômico neste gráfico (lei de Moseley).

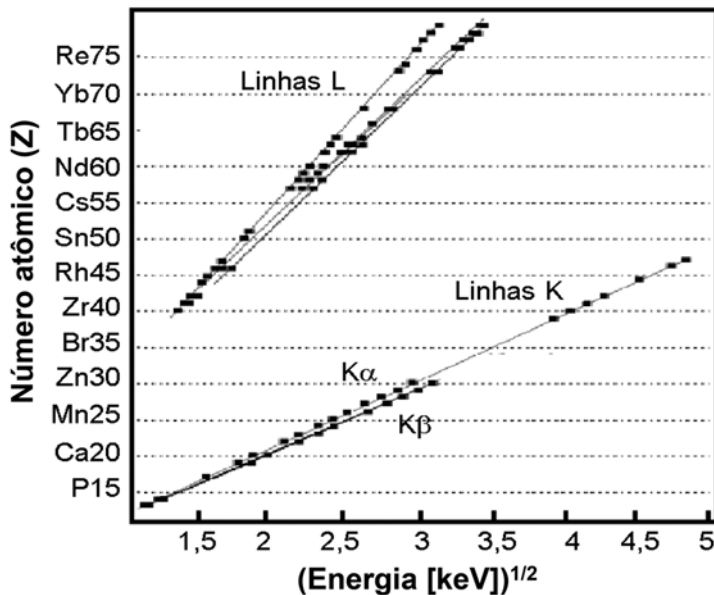


Figura 1

Relação da energia dos raios X característicos com o número atômico (lei de Moseley). Adaptado de [1].

Para que uma linha seja excitada de forma eficiente, é necessário que o feixe de elétrons tenha uma “sobrevoltagem”, isto é, que os elétrons tenham uma energia cerca de duas vezes maior que a energia mínima necessária para remover o elétron do nível a ser ionizado. Para analisar os elementos maiores de minerais formadores de rochas (óxidos de Si, Al, Fe, Na, Mg, K, Ca, Ti, Mn, P), é suficiente excitar a amostra com elétrons de 15 keV e considerar o espectro de raios X até 10 keV.

O volume micrométrico de onde são emitidos os raios X é denominado de “pera de ionização”, cujo tamanho, e, portanto, a resolução espacial, depende da composição da amostra e da energia do feixe. Na figura 2a estão mostrados os volumes ionizados por um feixe de elétrons de 15 keV em carbono (Z=6), ferro (Z=26), prata (Z=47), e urânio (Z=92), simulados com um *software* gratuito denominado CASINO [4]. Na figura 2b estão os volumes de ionização simulados com o mesmo *software* em quartzo (SiO₂), quando excitados com elétrons de diferentes energias (5, 10, 15 e 20 keV).

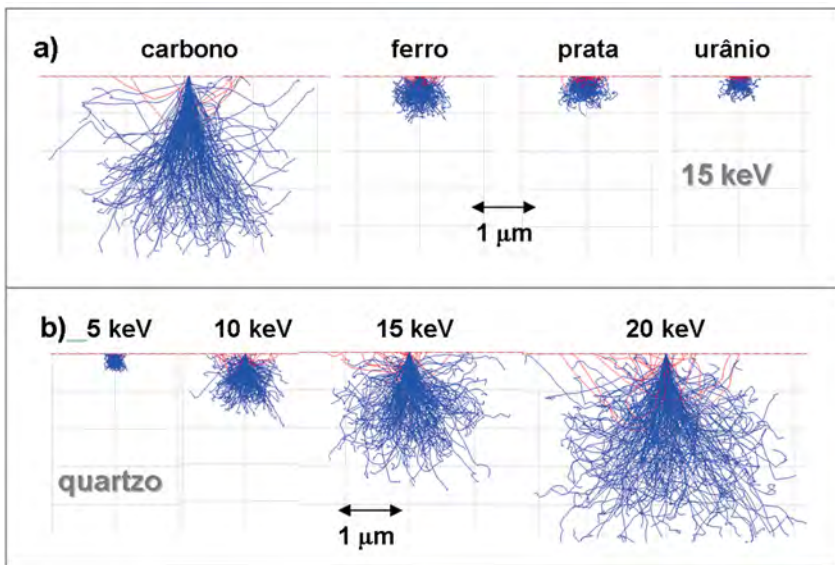


Figura 2

Simulação com o software CASINO do alcance de elétrons: a) trajetórias de elétrons com 15 keV em diferentes materiais (C, Fe, Ag, U); b) trajetórias de elétrons com diferentes energias (5, 10, 15 e 20 keV) em amostra de quartzo.

A profundidade alcançada pela pera de ionização (x) em micrômetros, conforme Potts [5], pode ser estimada pela equação 1:

$$x(\mu m) = (0,1 E_0^{3/2}) / \rho \quad (1)$$

onde E_0 é a energia do feixe e ρ a densidade da amostra.

Mesmo com os diâmetros de feixe comumente utilizados no MEV (3-100 nm), as dimensões da pera de ionização podem atingir diâmetros de vários micrômetros. As simulações mostram que o volume de ionização é tanto menor quanto maior o número atômico da amostra. Para uma amostra com o mesmo número atômico, o volume de ionização aumenta com o aumento da energia do feixe de elétrons. Na microanálise é preciso considerar que toda a pera de ionização vai contribuir para o espectro. Então é necessário escolher para a análise uma região homogênea com dimensão lateral suficientemente grande, para que a pera não alcance grãos vizinhos, que venham a contribuir para o espectro EDS.

Nos MEVs de baixo vácuo o tamanho da pera de ionização pode ser aumentado pelo efeito *skirt* (ver capítulo 7). Este efeito é ilustrado na figura 3, mostrando que os elétrons espalhados pelo gás formam um cone emborcado com diâmetro muito maior que o diâmetro do feixe focalizado. Não só a pera de ionização contribui com raios X (sujeitos ao efeito matriz), como também os elétrons do efeito *skirt* geram raios X fora do ponto de focalização do feixe. Apenas contribuem para o espectro aqueles raios X provenientes da área dos *skirt* limitada pelo ângulo sólido do colimador na frente do detector (linhas vermelhas tracejadas na figura 3).

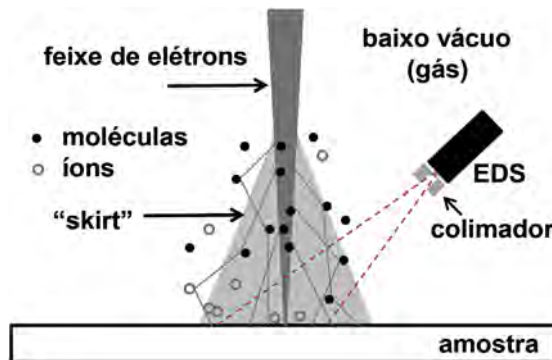


Figura 3

Diagrama do espalhamento dos elétrons do feixe (cinza escuro) pelas moléculas do gás, formando um cone invertido (*skirt*, cinza claro). A posição do detector EDS e o ângulo sólido de aquisição do espectro estão indicados. Adaptado de [6].

O efeito *skirt* foi estudado por Danilatos [7] que propôs calcular o raio desta região pela equação 2:

$$r = \frac{364Z}{E_0} \left(\frac{p}{T} \right)^{1/2} L^{3/2} \quad (2)$$

onde r é o raio desta região na superfície da amostra (μm), Z é o número atômico do gás residual na câmara do MEV, E_0 é a energia do feixe (eV), p é a pressão (Pa), T é a temperatura (K) e L é a distância percorrida pelo feixe no gás (m). É conveniente estimar previamente o diâmetro do efeito *skirt*, para poder avaliar o quanto ele contribui para o espectro adquirido. Por exemplo, neste capítulo foram utilizadas pressões ao redor de 10 Pa, energia do feixe entre 15 e 25 keV e distância percorrida pelo feixe de 18 mm. Conforme a equação 2, o raio do *skirt* para 15 keV é de 75 micrômetros e o percentual de elétrons no feixe focalizado é de 70%. Com 25 keV, o raio reduz para 45 micrômetros e 90% dos elétrons permanecem no feixe focalizado [8].

Os efeitos da pera de ionização e do *skirt* serão discutidos nos exemplos de microanálise efetuados em gemas utilizando um MEV em baixo vácuo. As seções que se seguem apresentam as características do equipamento, exemplos de microanálise qualitativa e quantitativa em pontos específicos das amostras e de perfis e mapas composicionais. Procedimentos e discussão de resultados são apresentados juntamente com os exemplos. As conclusões são apresentadas ao final.

2 | Instrumentação necessária

Os raios X gerados no volume de ionização podem ser detectados em espectrômetros do tipo EDS (do inglês *energy dispersive spectrometer*) ou do tipo WDS (do inglês *wavelength dispersive spectrometer*). Tendo em vista que os espectrômetros WDS são em geral acoplados a microssondas eletrônicas, dedicadas à análise quantitativa com rigorosos protocolos de preparação de amostras, trataremos neste texto apenas dos espectrômetros EDS. Para a aplicação em gemas, as análises EDS podem ser realizadas em baixo vácuo, sem a metalização das amostras.

Os espectrômetros EDS consistem de um detector semiconductor mantido em baixa temperatura e acoplado a um contador multicanal. Em geral o semiconductor é de silício dopado com lítio (Si(Li)) e precisa ser operado em temperatura de nitrogênio líquido. Nos últimos anos tem aumentado o número de detectores que podem funcionar “a seco” sobre refrigeradores do tipo Peltier, a poucas dezenas de graus Celsius negativos. São os detectores denominados de SDD (do inglês *silicon drift detector*) que podem trabalhar com taxas de contagem muito mais altas que os de Si(Li). Na figura 4 estão mostrados detectores dos dois tipos, ambos fornecidos por muitos fabricantes. Na figura 4a está mostrado o detector de Si(Li) (seta vermelha) montado na ponta de uma haste de cobre, cujo extremo oposto está mergulhado em nitrogênio líquido contido no reservatório à esquerda. Na figura 4b um detector do tipo SDD (seta vermelha) está conectado por uma haste de cobre à pastilha de refrigeração Peltier.

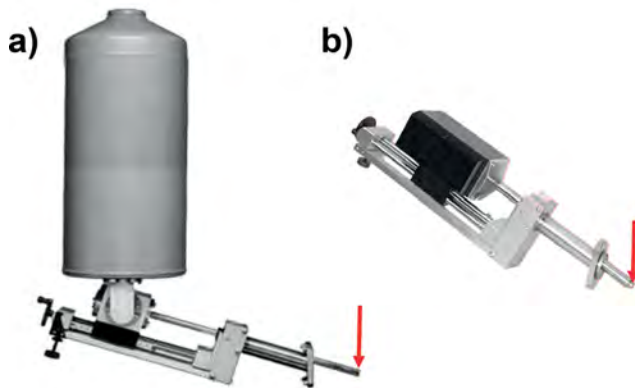


Figura 4
a) Espectrômetro EDS do tipo Si(Li); b) espectrômetro EDS do tipo SDD. As setas vermelhas indicam a posição em que se encontram os detectores.

Quando um fóton de raios X alcança o detector (do tipo Si(Li) ou do tipo SDD), ele excita portadores de carga no semiconductor (elétrons e lacunas) em número proporcional à energia do fóton. Desta forma é gerado um pulso elétrico proporcional à energia dos raios X. A eletrônica analisa este pulso e, se ele tiver o formato correto correspondente à chegada de um único fóton de raios X, o classifica conforme sua energia e incrementa a

contagem no canal correspondente em um contador multicanal (MCA, do inglês *multichannel analyser*). Se o pulso não tiver a forma correta (indicando a chegada de dois fótons consecutivos com sobreposição temporal), a eletrônica considera a contagem “não válida” e declara o período de leitura como “tempo morto” (*dead time*). Em detectores de Si(Li) muitas vezes é necessário reduzir a corrente de feixe (*spot size*) para manter o tempo de sobreposição de pulsos dentro de uma faixa aceitável. Utilizando um *dead time* em torno de 30%, obtém-se uma contagem de pulsos no detector suficiente para garantir a relevância estatística dos picos em um tempo de aquisição razoável, mas se evita o excesso de chegadas de fótons com sobreposição cronológica de pulsos de contagem. Com correntes muito altas ocorre um fenômeno adicional – fótons de raios X chegam simultaneamente ao detector, gerando um pulso bem conformado. Nestes casos a eletrônica não consegue declarar “*dead time*” e aparece um pico com a soma da energia dos dois fótons. Este pico é chamado de “pico de soma” e só ocorre para elementos maiores e com altas taxas de contagem em detectores de Si(Li). Outro artefato possível é o “pico de escape”, onde, por causa da fuga de um fóton de Si-K α gerado no detector, o sinal do elemento apresenta uma redução de energia de 1,74 keV e acaba sendo contado em um canal de energia abaixo da energia nominal.

Em geral o MCA tem 1024 canais e a cada um deles é atribuído uma largura de 10 eV em energia, de modo que o espectro abrange uma faixa de energia de 0-10 keV. A largura de canal pode ser alterada por *software* para alcançar um espectro de 0-20 keV. Acima desta energia o detector de Si(Li) rapidamente perde eficiência, de modo que não é produtivo tentar analisar raios X com energia maior que esta.

Na figura 5 está uma faixa expandida de um espectro, revelando que os picos são formados por um histograma do número de fótons armazenados em cada canal do MCA.

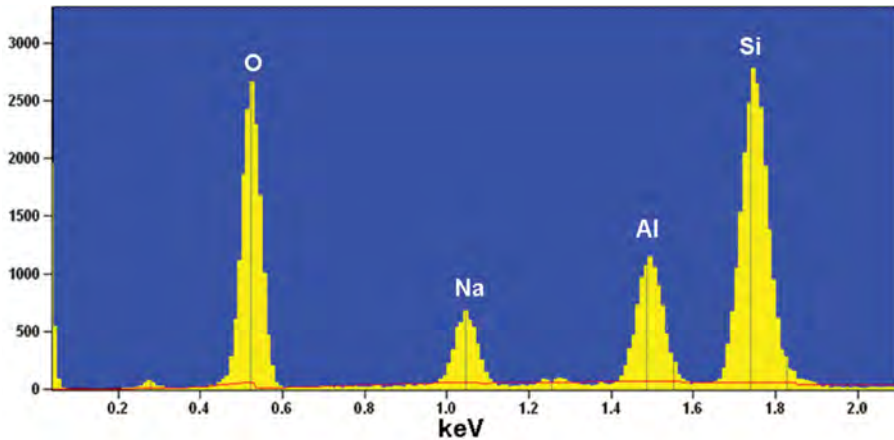


Figura 5

Região de 0 a 2 keV do espectro de raios X característicos de um mineral, registrado em um contador multicanal (MCA). A radiação de *background* está indicada com uma linha vermelha.

3 | Microanálise de pontos

3.1 | Microanálise qualitativa

É enganosamente simples obter um espectro EDS - e frequentemente o usuário desavisado pode produzir resultados que não são compatíveis com a sua amostra. Mesmo para a análise qualitativa é necessário ter alguns cuidados. Por exemplo, o local de análise deve apresentar aspecto homogêneo na micrografia BEI, deve ser plano e ter dimensão lateral suficiente, para conter a pera de ionização e o *skirt* nas condições utilizadas e no tipo de amostra que está sendo analisada (estimativas dessas dimensões podem ser obtidas utilizando as equações 1 e 2). O resultado do processo de contagem e classificação dos fótons provenientes da amostra, quando submetida por algumas dezenas de segundos ao feixe focalizado de elétrons, é um espectro. Na abscissa o gráfico mostra a energia dos fótons e na ordenada a intensidade de contagem, como está mostrado na figura 6.

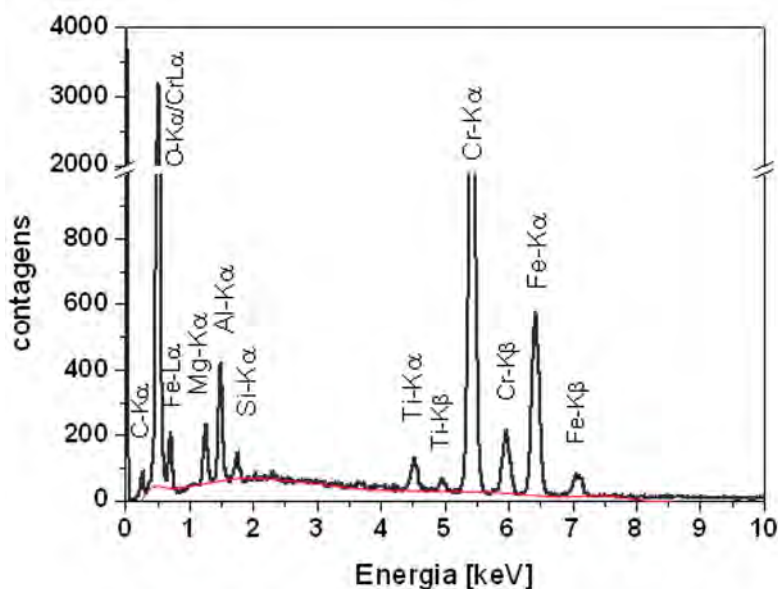


Figura 6

Espectro EDS com picos de raios X característicos e *background* (linha vermelha).

A análise qualitativa do espectro consiste em identificar os elementos presentes na amostra pela posição dos picos. Em geral os picos são facilmente atribuídos aos elementos, mas em amostras complexas, que contenham elementos leves, intermediários e pesados a atribuição pode ser dificultada pela sobreposição de linhas (interferência espectral). As linhas “L” de elementos intermediários ou as linhas “M” de elementos pesados podem sobrepor-se com linhas “K” de elementos leves. Na figura 6, por exemplo, na região de baixa energia existe uma sobreposição das linhas “L” do cromo e do titânio com a linha “K” do oxigênio (ver tabela 1). Esta sobreposição ocorre devido à proximidade das linhas e à baixa resolução espectral do EDS. A resolução de um detector de Si(Li) é função da energia e situa-se entre 80 eV (região de baixa energia) até 130 eV (em Mn-K α) [3]. Dependendo dos elementos presentes, a sobreposição pode ser parcial ou total. No primeiro caso, técnicas de ajuste numérico podem auxiliar na identificação das linhas, mas no segundo caso, a microanálise pode exigir o uso de detectores com melhor resolução como o WDS.

A análise qualitativa é necessariamente o primeiro passo da microanálise, tendo em vista que antes de tentar uma análise quantitativa com

fechamento percentual é imprescindível que se tenha identificado corretamente os elementos constituintes. Apesar das facilidades do *software* de controle, com rotinas de identificação automática, alguns cuidados devem ser tomados nesta etapa aparentemente simples. É útil ter à mão uma tabela com energias dos raios X característicos (tabela 1 para elementos com $5 \leq Z \leq 30$).

Tabela 1. Energias dos raios X característicos dos elementos com $5 \leq Z \leq 30$ [8]

Z	Element	K α	K β	L α_1
5	B	0.1833		
6	C	0.2770		
7	N	0.3924		
8	O	0.5249		
9	F	0.6768		
10	Ne	0.8486		
11	Na	1.0410	1.0711	
12	Mg	1.2536	1.3022	
13	Al	1.4867	1.5575	
14	Si	1.7400	1.8359	
15	P	2.0137	2.1391	
16	S	2.3078	2.4640	
17	Cl	2.6224	2.8156	
18	Ar	2.9577	3.1905	
19	K	3.3138	3.5896	
20	Ca	3.6917	4.0127	0.3413
21	Sc	4.0906	4.4605	0.3954
22	Ti	4.5108	4.9318	0.4522
23	V	4.9522	5.4272	0.5113
24	Cr	5.4147	5.9467	0.5728
25	Mn	5.8988	6.4905	0.6374
26	Fe	6.4038	7.0580	0.7050
27	Co	6.9303	7.6494	0.7762
28	Ni	7.4782	8.2647	0.8515
29	Cu	8.0478	8.9053	0.9297
30	Zn	8.6389	9.5720	1.0117

O procedimento para a identificação dos picos e sua atribuição a determinado elemento está descrito abaixo [1]:

- Iniciar a identificação dos picos pelo lado de alta energia do espectro;
- Identificar picos maiores. Se ocorrer $K\alpha$, procurar por $K\beta$. Lembrar que a razão de intensidade $K\alpha/K\beta$ é de aproximadamente 10/1;
- Se $K\alpha$ e $K\beta$ não se ajustam, procurar L ($L\alpha(1)$, $L\beta_1(0.7)$, $L\beta_2(0.2)$); ou M ($M\alpha(1)$, $M\beta_1(0.6)$), onde os número entre parênteses são as intensidades relativas das linhas;
- Identificar os picos de soma e escape. A magnitude do pico de soma depende da taxa de contagens. A magnitude do pico de escape é uma fração constante do pico do elemento detectado e vai de 1% em P- $K\alpha$ até 0,01% Zn- $K\alpha$;
- Identificar as linhas de baixa intensidade. Eventualmente só as linhas K- α , L- α ou M- α estão visíveis em quantidades menores. São necessários altos tempos de contagem!
- Identificar os picos de baixa energia: para $E < 3$ keV - linhas L de um dado elemento são acompanhadas por suas linhas K na parte de alta energia do espectro, da mesma forma que linhas M de elementos nesta região são acompanhadas por suas linhas L na parte de alta energia.
- Identificar os elementos com energia abaixo de 1 keV - identificação difícil. No caso de amostras contendo elementos com número atômico entre 22 (titânio) e 79 (ouro), linhas L, M e N estão presentes nessa região. Podem ser necessários a deconvolução dos picos ou medidas com espectrômetro WDS.

Como regra geral deve-se considerar apenas os picos estatisticamente significativos, ou seja, aqueles cuja intensidade é maior do que três vezes a raiz quadrada da intensidade do *background*, conforme a equação 3:

$$I_P - I_{BG} \geq 3(I_{BG})^{1/2} \quad (3)$$

onde I_P é a intensidade do pico, I_{BG} é a intensidade do *background*.

No detector do tipo Si(Li) a taxa de contagens deve ser menor que 3000 contagens/s, para evitar *dead time* muito alto. A calibração em energia deve estar correta em 10 eV (convém verificar que o pico Fe-K α está entre 6,40 e 6,41 keV).

3.2 | Exemplos de microanálise qualitativa

A figura 7 repete uma micrografia BEI do meteorito Putinga, mostrada no capítulo 7 (figura 5) e apresenta os espectros de raios X característicos obtidos nos pontos indicados na figura 8 (a-f).

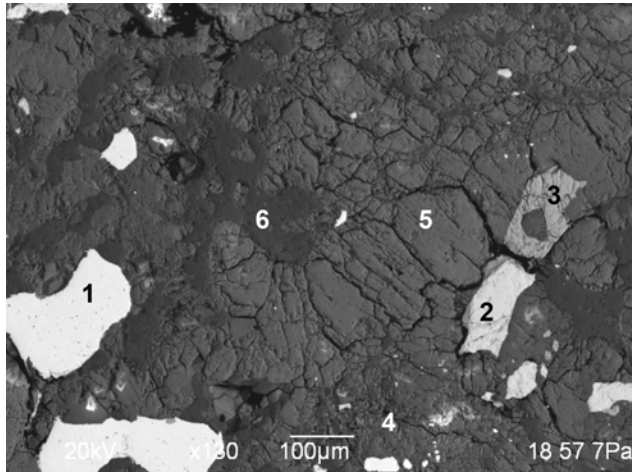


Figura 7

Micrografia BEI obtida em baixo vácuo sem metalização da superfície de um fragmento do meteorito Putinga. Os espectros de raios X característicos dos pontos indicados estão na figura 8.

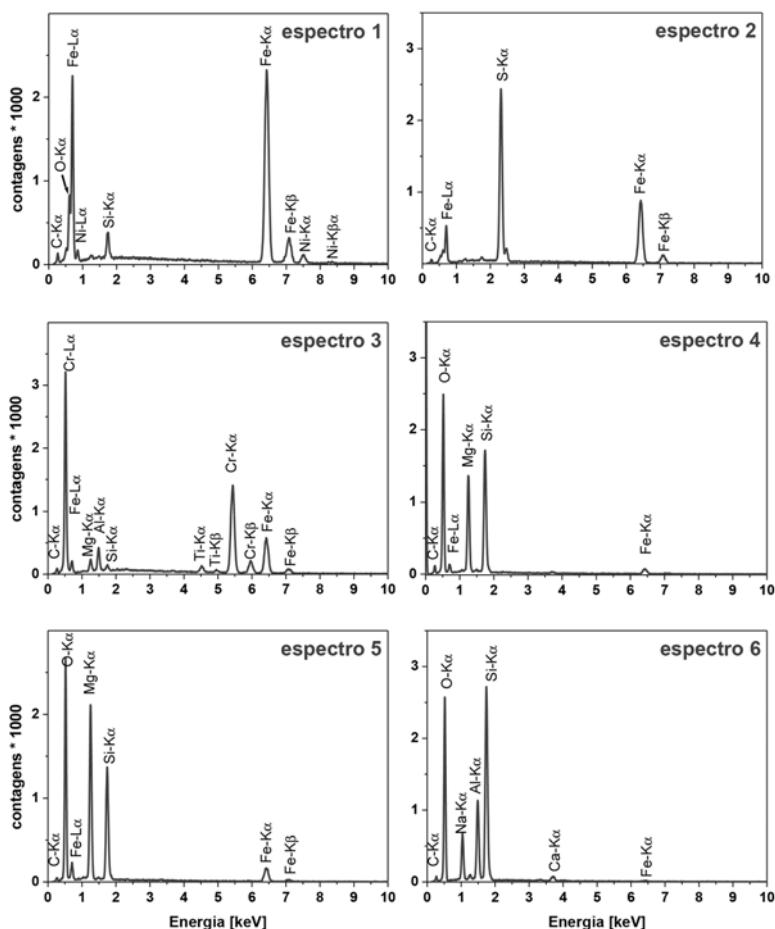


Figura 8

Espectros de raios X característicos obtidos em baixo vácuo, com feixe de 20 keV nos pontos indicados na figura 7.

As análises da figura 8 mostram que os espectros qualitativamente são compatíveis com os minerais kamacita (1: FeNi), troilita (2: FeS), cromita (3: FeCr_2O_4), piroxênio (4: $(\text{Fe,Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$), olivina (5: $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$) e maskelynita (6: composição de oligoclásio com ~90% de albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), porém mostram a contaminação com elementos de grãos vizinhos. Isto não se explica somente pelo tamanho da pera de ionização, que poderia alcançar grãos vizinhos (lateralmente ou em profundidade) ou abranger microinclusões não perceptíveis nesta magnificação. Assim, por

exemplo, no espectro 1 da figura 7, o grão de ferro-níquel mostra traços de silício. Em baixo vácuo é o efeito *skirt* que causa o espalhamento do feixe primário [6] e que provoca o aparecimento de linhas no espectro provenientes de regiões fora do grão analisado.

Outros exemplos de análise qualitativa estão nas figuras 9 e 10. A micrografia e os espectros foram obtidos em uma lâmina delgada sem metalização. A região observada pertence ao mesmo côndrulo raiado do meteorito Putinga que está apresentado na análise petrográfica (capítulo 5, figura 4c) com o intercrescimento de dois piroxênios (augita e enstatita) e de lamelas de olivina, intercaladas com segmentos descontínuos de maskelynita.

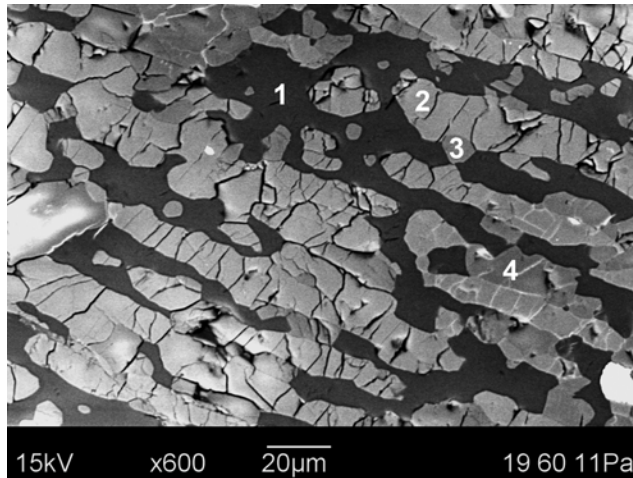


Figura 9

Micrografia BEI obtida com pressão de 11 Pa e energia de feixe de 15 keV da lâmina delgada do meteorito Putinga na região de um côndrulo raiado. Os números indicam 1 – maskelynita, 2 – olivina, 3 – piroxênio rico em cálcio (augita), 4 – piroxênio sem cálcio (enstatita). Observar inclusões de piroxênios na região da maskelynita.

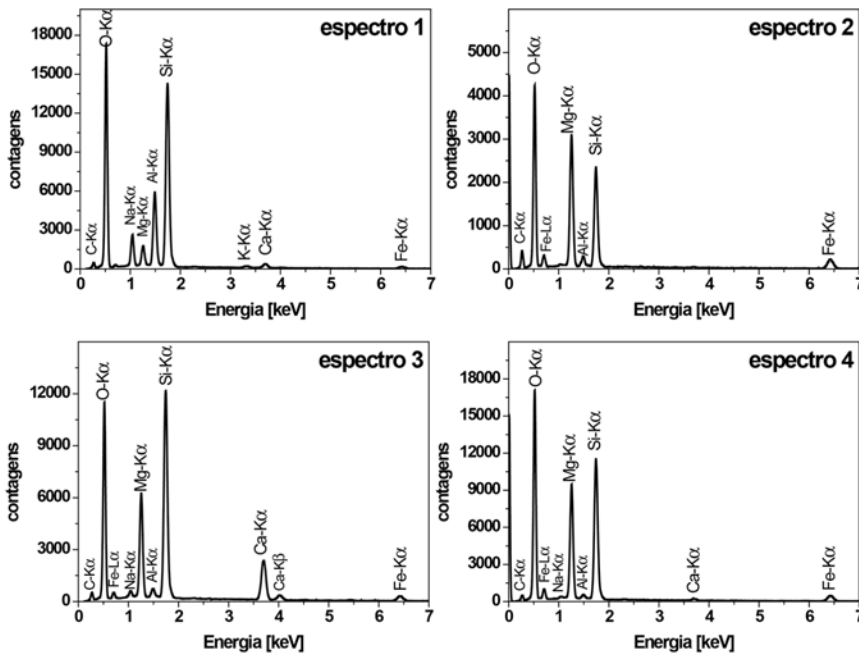


Figura 10

Espectros EDS obtidos com feixe de 15 keV em baixo vácuo. Os espectros foram adquiridos nos locais indicados na figura 9.

O espectro 1 da figura 10, obtido numa região de maskelynita homogênea na BEL, mostra traços de magnésio, um elemento que não é esperado nesta composição de um oligoclásio amorfizado por choque. Nas condições de pressão, voltagem e distância de trabalho utilizadas para a obtenção destes espectros, o efeito *skirt* alcança 75 μm de raio, excitando o magnésio dos grãos de piroxênio ao lado. Ou também, como existem inclusões de piroxênio na maskelynita, a pêra de ionização pode ter alcançado algum grão subsuperficial.

Todos os espectros das figuras 8 e 10 mostram sinais de carbono, apesar de as amostras não terem sido metalizadas com este elemento. A presença de carbono é decorrente do embutimento do fragmento com resina epóxi em vácuo (figuras 7 e 8) ou na confecção da lâmina delgada (figuras 9 e 10), que foi colada com resina sobre uma lâmina de vidro. Como o meteorito é do tipo L6 e apresenta muita fissuração em seus minerais constituintes, a resina penetrou nas microfissuras e é detectada em toda a superfície da amostra. Outra fonte pode ser a contaminação de carbono devida

à polimerização pelo feixe de elétrons dos hidrocarbonetos (óleo de bomba de vácuo, resíduos de preparação) presentes na superfície da amostra [10].

3.3 | Microanálise quantitativa

O espectro contém duas contribuições principais: i) as linhas relativas aos raios X característicos e ii) o ruído de fundo (ou *background*) originário da frenagem dos elétrons do feixe pelos núcleos dos átomos da amostra. A concentração dos elementos é obtida pelo processamento do espectro de modo a descontar o *background* e obter a intensidade da linha, que pode ser transformada para valores de concentração utilizando duas abordagens:

- a comparação com padrões: a concentração do elemento i na amostra ($C_i^{amostra}$) é obtida da equação 4:

$$C_i^{amostra} = \left(\frac{C_i^{padrão}}{I_i^{padrão}} \right) I_i^{amostra} [matriz] \quad (4)$$

onde $C_i^{padrão}$ é a concentração e $I_i^{padrão}$ a intensidade da linha em um padrão certificado, $I_i^{amostra}$ é a intensidade da linha medida na amostra. O termo *[matriz]* é a “correção de matriz”, que leva em consideração os efeitos de perda de energia dos elétrons na matéria, o efeito de absorção da radiação em seu caminho de saída até chegar ao detector e o efeito de fluorescência secundária dos raios X gerados, que eventualmente podem produzir ionização em outros elementos;

- o cálculo *standardless*. O método mais comum encontrado em MEVs equipados com detectores do tipo EDS prevê a intensidade da linha utilizando i) a seção de choque de ionização e a eficiência de emissão fluorescente; ii) a perda de energia dos elétrons primários na amostra; iii) o fator de retro-espalhamento; iv) uma correção de absorção e v) a eficiência do espectrômetro. A partir da intensidade calculada, obtém-se a concentração pela equação 4.

Um tratamento detalhado da teoria pode ser encontrado em textos clássicos de microanálise [1-3].

Em algumas condições específicas é possível tentar a quantificação da análise de silicatos com EDS em baixo vácuo. Quando a área analisada é suficientemente grande para ser homogênea tanto no volume da pera de ionização como na área abrangida pelo *skirt*, podem ser obtidos resultados quantitativos. Para este fim é necessário desmembrar o espectro em picos característicos e radiação contínua (*background*) e corrigir os fenômenos devidos à matriz.

Os softwares de EDS em geral oferecem 4 ferramentas para esta quantificação: dois métodos para remoção do *background* (filtragem do contínuo (*top hat filter*) e linearização do *background* na região do pico gaussiano) e dois métodos para correção do efeito matriz (ZAF e $\Phi(\rho z)$, “Phi de ro Z”, às vezes denominado “Proza”). A quantificação pode ser feita utilizando padrões (preparados rigorosamente como a amostra) ou sem padrões (*standardless*). O primeiro método é mais trabalhoso, porém permite obter resultados mais exatos.

3.4 | Exemplos de microanálise quantitativa

Um conjunto de 4 fragmentos de opala embutidos e polidos (sem metalização) foi analisado com EDS em baixo vácuo, com tempo de aquisição de 600 segundos de tempo efetivo (descontando o *dead time*). Estas amostras são homogêneas e majoritariamente silicáticas, de modo que o espectro é completamente dominado pelos picos de oxigênio e silício. Dentro dos limites de detecção do EDS, é possível discriminar um único contaminante adicional, que é o alumínio. Este elemento está presente em diferentes teores, como pode ser visto nos espectros da figura 11.

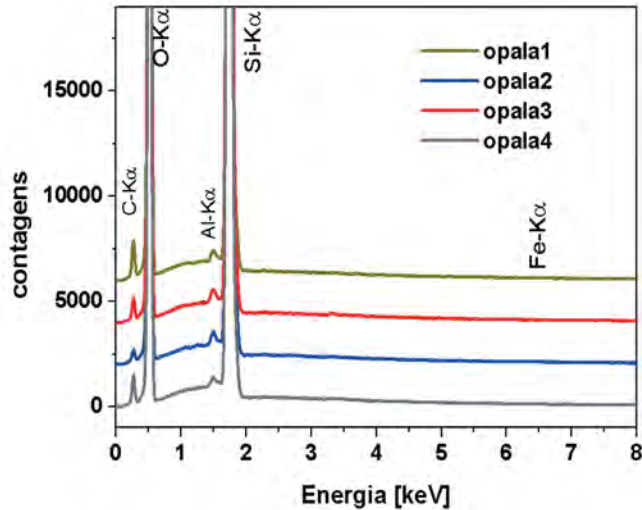


Figura 11

Espectros de raios X característicos de quatro amostras de opala, em que se distingue o pico de alumínio (Al-Kα). Os espectros foram deslocados na vertical para melhor visualização.

A quantificação dos espectros utilizando o *software* de quantificação (*Thermo Fischer scientific* NSS2.3) *standardless* com ajuste de picos gaussiano e com correção de matriz PROZA está mostrada na tabela 2. Os resultados obtidos são consistentes com teores publicados na literatura [11].

Tabela 2. Análise quantitativa de amostras de opala polidas. Quantificação *standardless* com ajuste gaussiano dos picos e correção PROZA

	Opala 1		Opala 2		Opala 3		Opala 4	
	%p/p	erro	%p/p	erro	%p/p	erro	%p/p	erro
SiO ₂	99,43	0,36	99,28	0,36	99,28	0,39	99,45	0,39
Al ₂ O ₃	0,66	0,02	0,87	0,02	0,74	0,02	0,62	0,02
Total	100,09		100,15		100,02		100,07	

4 | Perfis e mapas

A utilização das informações obtidas com os espectros dos raios X característicos foi grandemente ampliada pelo aumento de capacidade computacional associada ao MEV. Atualmente é possível adquirir milhares de espectros e manipulá-los com programas específicos, associando imagens com perfis elementares ou com mapas de distribuição dos elementos. Em MEVs com detector de Si(Li) o tempo de aquisição para milhares de espectros é relativamente alto, de modo que o planejamento de análise precisa ser cuidadoso. Escolhem-se antes da aquisição quais os elementos que serão mapeados ou a posição exata em que será obtido o perfil de composição. Neste processo é necessário definir a região do espectro que será atribuída ao elemento: a chamada região de interesse (ROI do inglês *region of interest*).

É necessário proceder com cautela no processo de seleção das ROI, porque neste procedimento se perde a informação espectral completa e o *software* passa a armazenar apenas o número de raios X que pertencem ao intervalo de canais definido pela ROI - sem discriminar se uma determinada contagem é, por exemplo, do Cr-L α ou do O-K α , do Fe-L α ou do F-K α (figura 12). Deste modo é extremamente importante adquirir também alguns espectros completos de áreas relevantes. A visualização do espectro completo esclarece através da presença do pico K α (por exemplo, Cr-K α), que o pico L α equivalente também deverá estar presente no espectro, removendo a ambiguidade com O-K α . Pelo menos fica evidente que O-K α e Cr-L α podem estar presentes na mesma ROI e ser mapeados simultaneamente. Os elementos passíveis de confusão são, por exemplo, titânio, vanádio e cromo com oxigênio (mapeando a presença de oxigênio em cromo metálico, constata-se que o mapa de oxigênio apresenta uma cobertura completa da superfície - de fato o *software* contou Cr-L α na ROI de O-K α), ou, por exemplo, manganês e ferro com flúor. Outras interferências nas ROI podem ser constatadas na tabela 1, pelo exame das semelhanças dos valores de energia de linhas L de elementos com número atômico intermediário com as energias de linhas K dos elementos leves. Diferenças menores que 0,13 keV implicam interferência espectral.

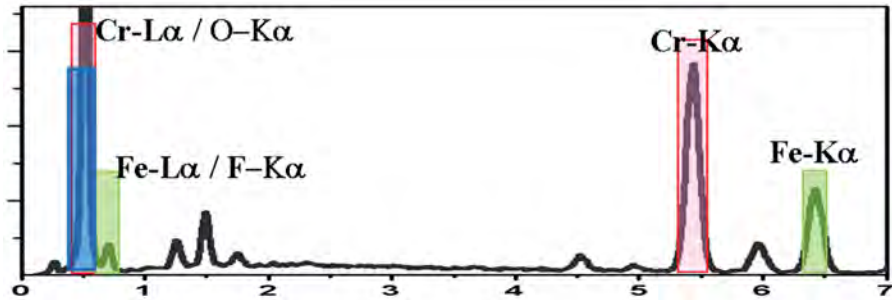


Figura 12

Conjuntos de canais (ROI - *regions of interest*) que servirão para mapear a presença de cromo (em rosa) e que mostram como a ROI de O-K α (em azul) é afetada pela linha Cr-L α . As ROI de ferro estão indicadas em verde e constata-se que a presença de ferro implica contagens na ROI de flúor.

Também nos detectores do tipo SDD é necessário ter cuidado na interpretação de mapas e no estabelecimento das ROI. A maior vantagem dos SDD é a alta taxa de aquisição de dados, que reduz muito o tempo de aquisição de um espectro. É possível adquirir e armazenar um espectro EDS completo para cada píxel da imagem, permitindo a construção de um “hipercubo”. Este conceito está mostrado na figura 13, em que a amostra está dividida em píxeis e no hipercubo se tem arquivado o espectro completo para cada píxel. O arquivo de dados do hipercubo é relativamente grande e o formato do arquivo em geral é proprietário, de modo que é necessário ter acesso ao *software* do equipamento para manipular os dados. Mas a grande vantagem é que a escolha de elementos, das ROI, da localização de um ponto analítico ou de um perfil pode ser feita após a aquisição dos dados.

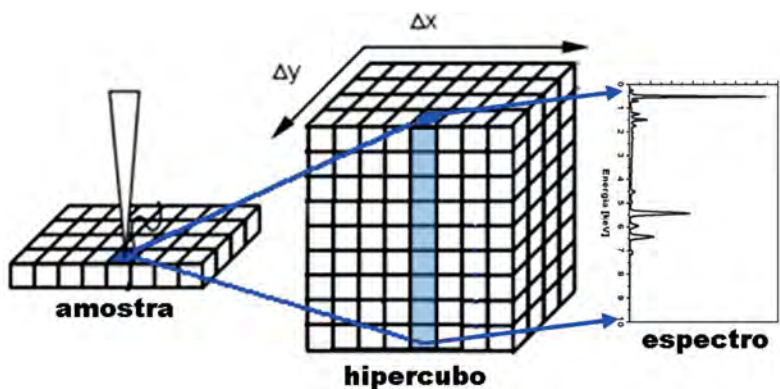


Figura 13

Esquema da aquisição completa de dados no hipercubo: a cada píxel da amostra corresponde uma coluna, que contém os 1024 canais do espectro EDS completo.

4.1 | Exemplos de perfis

O perfil mostrado na figura 14 foi adquirido com detector EDS do tipo Si(Li), em que as ROI foram especificadas manualmente, em torno das linhas Ni-K α e Fe-K α , para visualizar a variação de teor desses dois elementos dentro de um grão metálico do meteorito Putinga.

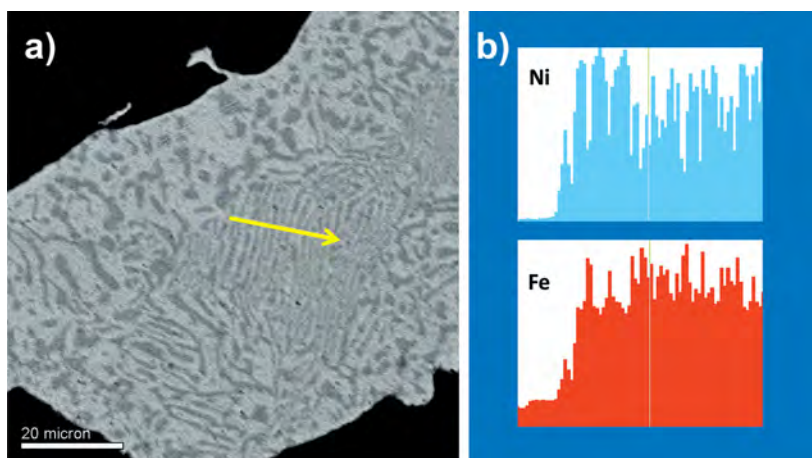


Figura 14

a) Micrografia BEI de um grão metálico do meteorito Putinga, (seta amarela indica a posição da obtenção do perfil; b) perfil composicional de níquel (azul) e ferro (vermelho).

A figura 14a mostra a micrografia BEI do grão metálico e a região do perfil, que está indicada com uma seta amarela. Em 100 pontos sobre esta seta de 20 micrômetros foram obtidas as contagens dos raios X característicos de níquel (azul) e de ferro (vermelho), que estão mostradas na figura 14b. Constata-se que os valores altos de ferro correspondem a valores baixos de níquel na mesma posição.

Na figura 15 está mostrado o perfil sobre uma amostra de opala natural (figura 3d do capítulo 9, proveniente de Salto do Jacuí), da qual foi adquirido um hipercubo de espectros de raios X, utilizando um detector do tipo SDD. Os dados foram extraídos posteriormente e a seta de 3,5 mm posicionada de tal forma, a se sobrepor a um defeito de superfície (rico em carbono). Como o teor de silício da opala é muito maior que de qualquer outro elemento, ele foi suprimido do perfil, para permitir a visualização dos elementos de teor mais baixo.

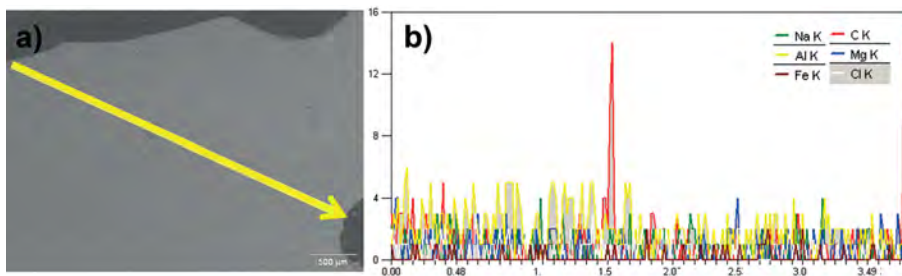


Figura 15

a) Micrografia BEI de uma opala; a seta amarela indica a direção da aquisição do perfil;
b) intensidade dos raios X característicos de sódio (verde), alumínio (amarelo), ferro (marrom), carbono (vermelho), magnésio (azul) e cloro (branco) ao longo da seta amarela.

4.2 | Exemplos de mapas

Na figura 16 está mostrada uma região do meteorito Putinga em que os diferentes mapas compostos por elementos selecionados permitem identificar três côndrulos distintos, que estão pouco discerníveis na micrografia BEI (figura 16a). O mapa na figura 16b, composto pelos elementos silício (ciano) e magnésio (magenta), evidencia apenas o côndrulo maior à direita, enquanto que a composição dos mapas elementares de cálcio

(verde) e alumínio (vermelho) na figura 16c mostram a estrutura de dois côndrulos adicionais à esquerda, além de delimitar os contornos do côndrulo maior à direita.

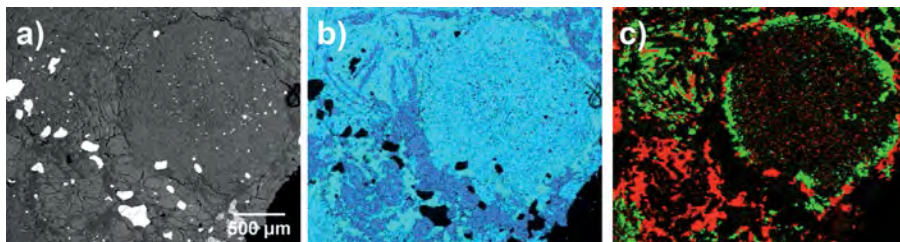


Figura 16

a) Micrografia BEI de uma região do meteorito Putinga; b) mapa composto pela distribuição elemental de Si (ciano) e Mg (magenta); c) mapa composto pela distribuição elemental de Ca (verde) e Al (vermelho).

5 | Conclusões

A microanálise em baixo vácuo permite trazer uma quantidade enorme de informações sobre minerais e gemas, que não podem ser modificados pelo processo de metalização para análise do MEV. Os principais procedimentos e cuidados no uso desta técnica foram enfatizados nos exemplos apresentados, que mostraram apenas uma fração das possibilidades que a comunidade de gemas e joias do Rio Grande do Sul pode explorar.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da FAPERGS, CAPES, FINEP, CNPq e da Fundação Alexander von Humboldt pelo apoio na aquisição dos equipamentos e no financiamento de pesquisa. Agradecem ainda a cessão de amostras de opala da Profa. Tania M.M de Brum Labogem/UFRGS e a leitura cuidadosa de Grazielle Rogowski de Araújo.

Referências bibliográficas

- [1] GOLDSTEIN, J.I., NEWBURY, D.E., JOY, D., LYMAN, Ch., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L., MICHAEL, J.; Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis; Springer, New York, 2007.
- [2] GARRATT-REED A.J., BELL D.C.; Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope. Taylor & Francis e-Library, 2005.
- [3] REED S.J.B.; Electron Microprobe Analysis, 2nd edition; Cambridge University Press, 1993.
- [4] DROUIN, D., COUTURE, A. R., JOLY, D., TASTET, X., AIMEZ, V., GAUVIN, R.; CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users; Scanning 29: 92–101, 2007.
- [5] POTTS, P.J.; A Handbook of Silicate Rock Analysis. Springer, 1987.
- [6] NEWBURY, D.E.; X-Ray Microanalysis in the Variable Pressure (Environmental) Scanning Electron Microscope; J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 107: 567–603, 2002.
- [7] DANILATOS, G.D.; Foundations of Environmental Scanning Electron Microscopy; Adv. Electron. Electr. Phys. 71: 109–249, 1988.
- [8] STOKES, D.J.; Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM); John Wiley, West Sussex, 2008.
- [9] BEARDEN, J. A.; X-Ray Wavelengths; Rev. Mod. Phys. 39: 78-124, 1967.
- [10] EGERTON, R.F., LI, P., MALAC, M.; Radiation damage in the TEM and SEM; MICRON 35: 399–409, 2004.
- [11] BARTOLI, F., BITTENCOURT ROSA, D., DOIRISSE, M., MEYER, R., PHILIPPY, R., SAMAMA, J.C.; Role of aluminum in the structure of Brazilian opals; Eur. J. Mineral. 2: 611-619, 1990.