

ANAIS do 24º Congresso Brasileiro de Espeleologia

Ouro Preto MG, 11-13 de julho de 1997 - ISSN 2178-2113 (online)



O artigo a seguir é parte integrando dos Anais do 24º Congresso Brasileiro de Espeleologia disponível gratuitamente em www.cavernas.org.br/24cbeanais.asp

Sugerimos a seguinte citação para este artigo:

CHINAGLIA, C.R.; MACHADO, R.; RODRIGUES-DA-SILVA, C.. Análise quantitativa de fases presentes na microestrutura de amostras de calcário. In: RASTEIRO, M.A.; PEREIRA-FILHO, M. (orgs.) CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPELEOLOGIA, 24, 1997. Ouro Preto. *Anais...* Campinas: SBE, 2017. p.71-75. Disponível em: <http://www.cavernas.org.br/anais24cbe/24cbe_071-075.pdf>. Acesso em: *data do acesso*.

Consulte outras obras disponíveis em www.cavernas.org.br

ANALISE QUANTITATIVA DE FASES PRESENTES NA MICROESTRUTURA DE AMOSTRAS DE CALCÁRIO

Cleber Ricardo CHINAGLIA – cleverpower@ufscar.br.

Rogério MACHADO.

Claudineia RODRIGUES DA SILVA.

Centro de caracterização e Desenvolvimento de Materiais - UFSCar/UNESP

Resumo

Foi desenvolvido no presente trabalho a metodologia para a análise quantitativa de fases presentes numa rocha de matriz calcária. O método proposto, além de não ser destrutivo, fornece resultados de análise química elementar em tempos e custos reduzidos além de dados para uma identificação de fases como a que pode ser feita pela técnica de difração de raios-x. Foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada a microanálise por espectroscopia de dispersão de energia de raios-x (EDS) e análise de imagens. Os resultados obtidos foram comparados com análise quantitativa de fases feita em um equipamento de Difração de raios-x e análises químicas realizadas por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES) e também por espectroscopia de dispersão de comprimento de onda de raios-x (WDS) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Palavras-Chave: caracterização; microscopia eletrônica; calcário.

Abstract

QUALITATIVE ANALYSIS OF MICROSTRUCTURAL PHASES OF LIMESTONE

It had been developed in the present work a methodology for a limestone quantitative analysis of phases. It was possible to identify and quantify phases in the matrix of a limestone and compare the results with those obtained using an x-ray diffractometer, a wave length dispersive x-ray spectrometer (WDS) and an atomic emission spectroscopy (ICP-AES). The time and cost of analyses are relatively low, and it is a non-destructive method. It had been used a Scanning Electron Microscope (SEM), an Energy Dispersive Spectrometer (EDS) and an Image Analyser.

Keywords: characterization; electron microscopy; limestone.

INTRODUÇÃO

Os estudos geológicos no Brasil têm apresentado, no decorrer das últimas décadas, uma demanda cada vez maior por análises químicas de rochas, minérios, solos e outros materiais. Tais análises são fundamentais para tanto para a interpretação da gênese das rochas e dos depósitos minerais, como para a caracterização dos produtos da indústria de mineração e outros.

De acordo com FIGUEIREDO *et alli* (1985) ainda são vários os fatores que inibem o aumento da demanda por tais análises. Uma grande quantidade de estudos científicos publicados ainda é baseada em dados analíticos obtidos em laboratórios estrangeiros. Os geólogos continuam a recorrer com pouca frequência aos métodos de análise química de rochas devidos aos seus preços elevados. Outras vezes contentam-se em analisar parcialmente os materiais restringindo-se a conhecer as

concentrações de 3 a 5 elementos quando precisariam ter acesso a uma maior quantidade de dados, lançando mão, não raramente, de determinações ou dados sujeitos a grandes erros analíticos como uma maneira de economizar tempo e recursos financeiros. Tendo-se os resultados de análise química é comum a tarefa de, a partir deles, obter-se a percentagem das fases presentes na matriz analisada, o que não é necessariamente tarefa fácil. Extensos trabalhos de cálculos envolvendo a estequiometria das fases são requeridas, além de resultados auxiliares de outras técnicas, como por exemplo a difração de raios-x.

Nesse contexto o presente trabalho vem propor um método de análise rápido e confiável para a caracterização de uma rocha calcária ou material multifásico qualquer, de baixo custo e com relativa precisão. O método utiliza-se das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada a microanálise (espectroscopia por

dispersão de energia de raios-x - EDS) e análise de imagens (AI), constituindo uma análise do tipo não destrutiva.

A microscopia eletrônica de varredura é a base para a análise. Em tal técnica, um feixe de elétrons de alta energia, obtida a partir de um filamento de tungstênio sob um potencial de 30kV e 3 A de corrente, atinge a superfície da amostra a ser analisada. Nesse processo são gerados todos os sinais utilizados, tanto para a geração da imagem, quanto para a microanálise.

No caso do presente trabalho, a imagem da superfície é gerada a partir de elétrons do feixe eletrônico que após interagirem com os elementos da superfície da amostra, daí emergem em direção a um detector, são os chamados elétrons retroespalhados (BSE - back scattered electrons). Tais elétrons trazem consigo informações da própria composição química superficial que quando captadas e interpretadas pelo sistema fornecem imagens com contraste de peso atômico.

Os sinais utilizados na análise química por EDS são também gerados a partir da interação dos elétrons incidentes com os elementos da superfície da amostra. Nesse caso, de tal interação são produzidos raios-x cujo comprimento de onda é característico para cada elemento com o qual houve a interação. Esses sinais são captados por detectores específicos, sendo enviados a um software que os gerencia (GOLDSTEIN *et alli*, 1994). A forma de saída desses sinais pode ser tanto um gráfico de picos de intensidade como um mapa da distribuição de cada elemento na superfície da amostra (até um total de sete elementos por imagem). Nesse mapeamento, cada ponto da superfície da amostra recebe uma cor diferente de acordo com o elemento aí presente. A imagem colorida gerada pode ser posteriormente processada de modo que cada cor seja separada da imagem original, obtendo-se, dessa forma, uma imagem monocromática (apenas uma cor sob fundo negro) que corresponde ao posicionamento somente do elemento escolhido.

A técnica de análise de imagens é então aplicada aos mapeamentos de raios-x de modo que área com a cor presente na imagem monocromática seja contada e comparada com a área total da imagem, obtendo-se assim, a fração do elemento, e conseqüentemente da respectiva fase que o contém, na região em questão. Essa técnica também se aplica a imagens em preto e branco (tons de cinza) e não somente monocromáticas. Nesse caso o analisador de imagens marca a tonalidade de cinza do item a ser medido como por exemplo, poros, fases e

inclusões, com uma determinada cor, gerando assim uma imagem monocromática que após certos tratamentos já pode ser quantificada.

Conhecendo-se as três técnicas envolvidas, uma questão deve ser salientada: se a imagem gerada a partir dos elétrons retroespalhados (tons de cinza) fornece contraste de peso atômico, por que não utilizá-la diretamente no analisador de imagens para a quantificação das fases aí presentes? O problema é que quando as fases consideradas possuem elementos químicos com pesos atômicos muito próximos o contraste entre tais fases é muito pequeno ou inexistente, impossibilitando o trabalho de quantificação via análise de imagens. Deve-se nesse caso utilizar o mapeamento de raios-x que possui sensibilidade suficiente para distinção de tais elementos. Portanto, para a determinação da porcentagem de fases em materiais que contenham elementos com peso atômico próximo, a seguinte sequência deve ser observada: a) obtenção de imagem cinza a partir de elétrons retroespalhados, para efeito de documentação da região a ser analisada; b) mapeamento de raios-x da superfície e c) processamento da imagem e quantificação das fases presentes pelo analisador de imagens. Dessa maneira estabelece-se uma metodologia para a caracterização quantitativa da microestrutura de uma rocha calcária ou de qualquer material multifásico.

METODOLOGIA

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento da metodologia proposta foram os seguintes:

1. Método proposto;
2. Microscópio eletrônico de varredura, marca Leica/Cambridge modelo Stereoscan 440;
3. Microanálise EDS, marca Link/Oxford modelo exLII;
4. Analisador de imagens, marca Leica, modelo Quantimet 600;
5. Resultados obtidos para comparação;
6. Equipamento de difração de raios-x, marca SIEMENS, modelo Kristtaloflex D-5000;
7. Espectrometro de emissão atômica com plasma induzido, marca Thermo Jarrel -ASH, modelo ATOM Scan 25;
8. Espectrometro de dispersão de comprimento de onda de raios-x, marca Microspec.

As principais etapas envolvidas no desenvolvimento da metodologia, desde a preparação das amostras até a obtenção final dos resultados estão apresentadas na Figura 1.

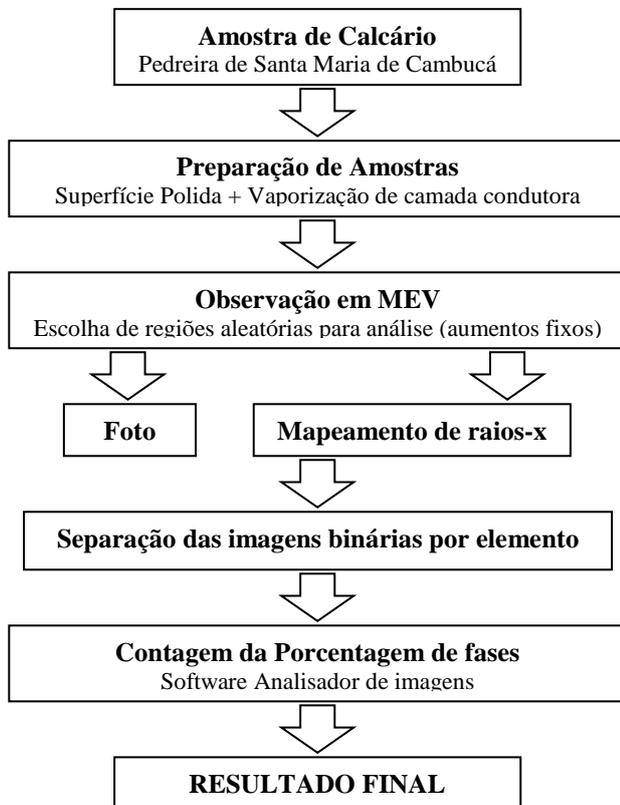


Figura 1 – Etapas envolvidas no desenvolvimento da metodologia.

A amostra de calcário utilizada foi proveniente de uma pedreira em Santa Maria do Cambucá, Pernambuco. A sua preparação seguiu os procedimentos usuais para a observação em microscópio ótico, acrescentando-se-lhe somente, uma camada ultra-fina (aproximadamente 10-6 cm) de ouro, pois a superfície a ser analisada via MEV precisa ser condutora elétrica.

Experiências anteriores nos Laboratórios do CCDM para esse tipo de determinação, mostram que os resultados de porcentagem de fase para análises em mais de 7 campos, para aumentos em torno de 65x, tenderam a se estabilizar, ou seja, a média obtida a partir de 7 campos estava muito próxima daquela obtida para um número maior, por exemplo, 12 campos. Assim sendo serão considerados para análise 7 campos.

Foram mapeados na superfície os sete elementos químicos apresentados a seguir: cálcio, carbono, magnésio, silício, alumínio, sódio e potássio.

O interesse, no entanto, está na quantificação de fases e não de elementos, dessa forma a separação da imagem original do mapeamento é feita de acordo com os elementos presentes em cada fase. Por exemplo: a fase matriz (carbonato de cálcio) deverá ser quantificada a partir da soma das imagens binárias de carbono e cálcio. No caso da existência de outras fases contendo cálcio e/ou carbono, para o cálculo da fase calcita deverá ser considerada somente a região em que coexistirem os elementos cálcio e carbono, o que é facilmente obtido a partir de operações do tipo soma/subtração de imagens no AI.

Após o mapeamento, cada imagem, correspondente à localização da respectiva fase na superfície, foi transferida para o analisador de imagens que lhe determinou a fração de área ocupada. A mesma análise foi repetida para cada uma das fases presentes. O erro associado a tal determinação depende principalmente da quantidade da fase na matriz, da rugosidade da superfície e do tempo de mapeamento (número de pontos coletados).

A confirmação das principais fases presentes na amostra e a sua concentração foi estabelecida através de análise via Difração de Raio-x. Os resultados quantitativos obtidos por essa técnica e pelas análises químicas por ICP-AES e por WDS foram utilizados também como padrão de comparação para os obtidos pelo método proposto.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A utilização da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura detectou na matriz de calcita a presença de 4 fases distintas, como apresentado na Figura 2. No entanto, esses resultados associados ao mapeamento dessa região por EDS, Figura 3, e à análise feita por difração de raios-x revelaram a presença de 5 fases principais: pirita (Fe/S), sílica (Si/O), grafite (C), dolomita (Mg/Ca/ClO) e feldspato (Na/K/S i/Al).

Figura 2 - Micrografias da superfície de duas das regiões analisadas. Em (a) nota-se a predominância de fases contendo somente carbono e em (b) a imagem da região na qual foram feitos os mapeamentos de raios-x apresentados nesse trabalho.

Nessa análise, a técnica de difração de raios-x identificou apenas duas fases, no caso, calcita e sílica. Isso se deve ao fato de que enquanto a técnica de difração de raios-x considera a amostra como um

todo, a microscopia eletrônica de varredura analisa áreas do material bastante reduzidas. Por exemplo, 1 % em peso de uma determinada fase na amostra de calcário, pode não gerar sinal suficiente para a sua detecção pelo aparelho de difração de raios-x. Mas quando se analisa uma pequena região que contém a fase minoritária, como é o caso da técnica de microscopia eletrônica de varredura, essa fase, apesar de continuar representando 1% em relação a toda a amostra, deverá representar um valor muito maior em relação à região observada, como as fases contendo carbono, apresentadas na Figura 2(a). Daí a capacidade dessa técnica em identificar uma quantidade maior de fases.

Apresenta-se na Figura 3 os mapeamentos de raios-x, de três elementos, presentes na superfície mostrada na Figura 2(b).

Figura 03 - Mapeamentos de raios-x de três elementos presentes na superfície observada na Figura 2(b). (a) mapeamento de Alumínio presente na fase feldspato; (b) mapeamento de Carbono presente nas fases grafite, calcita e dolomita e (c) mapeamento de Silício presente essencialmente nas fases sílica e feldspato.

Utilizando-se o software de análise de imagens esses mapeamentos são então processados de modo que as regiões com maiores densidades de pontos sejam convertidas em áreas densas. A partir desses dados obtém-se a fração dessa área na imagem, o que corresponde à fração da fase em questão.

A quantificação do feldspato foi feita utilizando-se o mapeamento do alumínio, Figura 3(a), pois tal elemento somente está presente nessa fase, o que não é verdade para o elemento silício, e portanto delimita a área ocupada pela fase. O mapeamento da fase sílica foi feita simplesmente subtraindo-se toda área contendo silício da área correspondente ao feldspato, já que somente essas duas fases contêm quantidades significativas de silício. As fases dolomita e pirita foram quantificadas a partir dos mapeamentos dos elementos magnésio e ferro, respectivamente. A quantificação da fase rica em carbono foi feita através da área resultante da subtração de toda área contendo carbono menos área de coexistência entre carbono e cálcio (calcita), resultando apenas a região contendo carbono.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidas para a porcentagem de cada fase encontrada pelo método proposto e por mais dois métodos distintos à título de comparação e validamento do método.

Tabela 1 - Resultados obtidos pelo método proposto em comparação aos obtidos por Difração de Raios-x e análise química por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES) e por Espectroscopia de Dispersão de Comprimento de onda de Raios-x (WDS)

Fases	Método proposto*	WDS *	ICP-AES*	Difração de raios-x*
Calcita (C,Ca,O)	79,8	--	77,3	70
Sílica (Si,O)	9,47	7,06	2,14	15
Feldspato (Na,K,Al,Si)	5,4	6,47	0,64	--
Dolomita (Mg,Ca,C,O)	2,0	0,38	0,71	--
Pirita (Fe,S)	0,6	0,98	0,18	--
Grafite (C)	0,5	--	0,05	--

* Porcentagem em peso

Os resultados obtidos pelo método proposto, assim como pela técnica de Difração de raio-x, são diretos, não necessitando considerações adicionais. No entanto, as técnicas de ICP-AES e WDS se utilizaram de uma série de suposições, partindo da análise química elementar, para obter-se os valores das porcentagens de fase presentes na amostra analisada. Tais considerações estão apresentadas a seguir.

1. Calcita - para o cálculo da porcentagem dessa fase considerou-se que todo cálcio medido pelas duas técnicas encontrava-se somente na fase calcita, desconsiderando-se, por exemplo a existência da anortita (feldspato de fórmula química $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$);
2. Feldspato - considerou-se somente a presença da fase ortoclásio (tipo de feldspato de fórmula química $(\text{Na,K})[\text{Si}_3\text{AlO}_8]$). Nesse caso conhecendo-se o teor dos elementos potássio e/ou sódio determina-se a fração de feldspato;
3. Sílica - considerando-se a existência de silício na forma de sílica pura e também no feldspato, por exclusão, a partir do teor de sílica no feldspato, obtém-se a fração de sílica;
4. Pirita e dolomita - considerando-se que seus elementos constituintes principais, enxofre e magnésio, somente se encontram nessas fases, a sua determinação se deu através de cálculo estequiométrico direto;
5. Carbono elementar - considerou-se que todo o carbono se encontrava nas fases calcita e de carbono puro, portanto por cálculo

estequiométrico simples obtém-se o valor da fração dessa fase.

Com relação a padrões de calibração todas as técnicas utilizadas, com exceção da técnica utilizada no método proposto, fazem uso deles, e em geral, um padrão para cada elemento analisado. Por esse motivo pequenas diferenças entre os resultados obtidos pelas diversas técnicas sempre haverão.

Outra fonte de erro, no caso das técnicas de análise química elementar (WDS e ICP-AES) são as considerações à respeito da localização de cada fase na matriz. Como tais considerações foram as mesmas para esses dois métodos de análise, se houve erro associado, este é o mesmo para ambas.

Os resultados do método proposto estão bastante próximos daqueles obtidos pela técnica de WDS, o que sugere que os valores das porcentagens das fases presentes na amostra analisada podem estar próximos aos valores obtidos por essas duas técnicas.

CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados pôde-se obter 3 conclusões principais:

1. O método proposto se mostrou eficiente, rápido e conseqüentemente mais barato que métodos de análise química elementar, uma vez que elimina a necessidade de suposições e/ou informações adicionais a respeito da amostra em questão.
2. O método proposto, por se utilizar de imagens para a realização das medidas possui um resultado a mais que no caso de dúvidas pode ser consultado. Por exemplo, é muito fácil constatar em uma imagem a diferença entre 1 e 10% de uma determinada fase, o que não é necessariamente verdade para os outros métodos.
3. Já que se pode trabalhar com regiões bastante pequenas, a resolução dessa técnica é relativamente superior às demais utilizadas, vide por exemplo os resultados obtidos pela técnica de difração de raios-x.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nelson Guedes de Alcântara, Diretor Executivo do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais UFSCar/UNESP, que permitiu a utilização dos equipamentos do Centro para a realização desse trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- GOLDSTEIN, J.I.; NEWBURRY, D.E. *et al.*: "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists and Geologists." **Plenum Press**, New York. Second Edition. p.395-415. 1992.
- BERNARDINO, Figueiredo R.: "**Análise química de rochas por ICP-AES: eliminação automática de interferências.**" Editora da UNICAMP, Campinas, SP. p.15-22. 1985.