

MICROANÁLISE ELEMENTAR DE MATERIAIS: APLICAÇÕES DO SISTEMA MEV-EDX

*Beatriz Maria Curtio Soares
Elisabete Segantini Saron*

Durante a produção ou análise de materiais, quase sempre é necessário analisar sua microestrutura, podendo correlacioná-la com defeitos ou propriedades. Alguns fatores importantes devem ser levados em consideração na escolha do método analítico, como a quantidade e preservação da amostra, seletividade, precisão, exatidão e sensibilidade da técnica analítica empregada.

Muitas técnicas instrumentais altamente sensíveis e acuradas podem ser empregadas com sucesso na análise química elementar, como a espectrometria de absorção atômica (EAA) e a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), porém estas técnicas são destrutivas, limitando seu uso quando existem restrições em relação à quantidade de amostra disponível. Técnicas analíticas que utilizam raio-X, como a fluorescência por comprimento de onda dispersivo de raio-X (WDXRF), microsonda eletrônica (EPMA) e microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raio-X (MEV-EDX), são exemplos de técnicas instrumentais que possibilitam a realização de análise rápida, não destrutiva e multi-elementar (FALCONE et al., 2006).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é amplamente utilizado na investigação da microestrutura superficial de materiais importantes como metais, polímeros, vidros, cerâmicos, celulósicos e alimentos, se destacando quando é possível realizar análise química elementar na amostra em observação.

Na microscopia eletrônica de varredura a região analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons e como resultado da sua interação com a amostra, uma série de radiações são emitidas como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. A Figura 1 exemplifica os sinais que podem ser gerados a partir da incidência do feixe de elétrons.

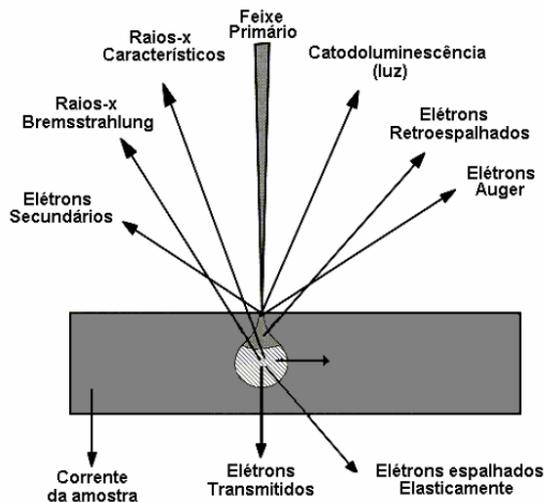


FIGURA 1. Sinais gerados a partir da interação de um feixe de elétrons com a amostra (MALISKA, s.d.).

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários (SE) e os retroespalhados (BSE). À medida que a amostra é varrida pelos elétrons primários, os sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações de superfície. Os sinais SE fornecem imagem de topografia e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os sinais BSE fornecem a imagem característica da variação da composição do material. Os sinais de raios-X característicos dos elementos que os gerou propiciam informações qualitativas e quantitativas da composição elementar da amostra analisada.

A espectrometria de energia dispersiva de raio-X (EDX) quantifica elementos com:

- número atômico (Z) maior que 11;
- fração mássica superior a 0,1%;
- ocupando alguns micrômetros superficiais. Elementos com $Z < 11$ podem ser analisados com uma janela adequada para elementos leves, porém este recurso diminui a precisão do ensaio (ASTM, 2003).

A preparação da amostra é uma característica importante da microanálise química pelo sistema MEV-EDX, quando comparado a outras técnicas, pois permite a realização de outras investigações analíticas no mesmo corpo-de-prova, uma vez que a amostra não é destruída pela incidência do feixe de elétrons sobre ela, possibilitando, assim, que seja reexaminada por microscopia ótica ou por outras técnicas analíticas (FALCONE et al., 2006; MALISKA, s.d.).

Espécimes não condutores, como polímeros, alimentos e papel, devem ser cobertos por uma fina camada de material condutor (ouro, platina, carbono ou outro metal), para que não ocorra carregamento, mesmo quando se trabalha com baixa incidência de energia (keV), condição de trabalho onde não ocorre carregamento do espécime, porém não há energia suficiente para a realização de microanálise elementar por raios-X.

Aplicações do sistema MEV-EDX

- Materiais inorgânicos

O sistema de análise MEV-EDX é uma ferramenta muito utilizada na avaliação de materiais metálicos, cerâmicos e de vidro, pela facilidade na preparação das amostras, que por vezes não necessitam de recobrimento, e pela resistência desses materiais à radiação do feixe de elétrons. Além disso, esses materiais apresentam bom contraste, o que facilita tanto a avaliação de topografia, quanto a microanálise.

Através da imagem obtida no modo SE, resultado das informações geradas pelos elétrons secundários, é feita a avaliação da topografia do material, onde as alterações da estrutura podem ser observadas. A imagem obtida no modo BSE, resultado das informações geradas pelos elétrons retroespalhados, fornece informação sobre a diferença composicional do material. O contraste no modo BSE é fortemente dependente do número atômico. Pontos com maior número atômico apresentam-se mais claros, enquanto pontos com menor número atômico apresentam-se mais escuros. As inclusões não-metálicas geralmente têm número atômico bem menor que a matriz metálica (NUSPL et al, 2004).

- Materiais orgânicos

Materiais metálicos, cerâmicos e de vidro são preparados por métodos bem conhecidos, enquanto os materiais biológicos têm sido preparados por métodos especificamente desenvolvidos para sua observação. No entanto, materiais como polímeros e celulose apresentam uma grande variação de tipos e formatos, e problemas potenciais que são similares aos materiais metálicos, cerâmicos, vidro e biológicos. Além dos problemas comuns aos demais materiais, os polímeros também são muito sensíveis ao feixe de elétrons, o que dificulta muito a sua avaliação. De maneira geral, os métodos de preparação aplicados tratam-se de uma combinação entre os métodos já conhecidos para materiais metálicos e para materiais biológicos (SAWYER e GRUBB, 1996).

Quando se trata de preparação de materiais poliméricos para microscopia eletrônica, três fatores devem ser considerados: o isolamento da superfície, o aumento do contraste e a minimização dos danos da radiação do feixe de elétrons. De forma a evitar, ou minimizar, a ocorrência destes dois últimos fatores, realiza-se o recobrimento do material a ser analisado com um material condutivo (SAWYER e GRUBB, 1996). Os polímeros possuem baixa emissão de elétrons e baixa condutividade elétrica ou térmica e são muito sensíveis à radiação (GOLDSTEIN et al., 1992).

Através de diversas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, informações detalhadas sobre a morfologia, condutividade e até mesmo os modos de fratura, podem ser obtidos em escalas nanométricas (DIKIN et al., 2006).

Idealmente, as amostras para microscopia eletrônica devem ser: não voláteis, livres de contaminantes, resistentes à irradiação do feixe de elétrons, produzirem contraste atômico e atuarem como condutoras ou serem finas o suficiente para a transmissão dos elétrons. A maioria dos polímeros não contém naturalmente essas características, o que cria obstáculos para a obtenção de melhores condições de imagem. Alguns desses obstáculos pré-existentes podem ser eliminados por processos de limpeza adequados, leve recobrimento para prevenir o carregamento e proteger a amostra de danos por radiação (SCHRAND, 2005).

Para minimizar os danos de uma superfície irradiada pode-se aumentar a espessura da camada de recobrimento ou reduzir a alta voltagem do feixe de elétrons aplicado sobre o material. Ambos os procedimentos reduzem a energia total depositada no polímero, porém também reduzem a resolução das imagens no MEV (SAWYER e GRUBB, 1996).

Em polímeros orgânicos, os quais consistem essencialmente de elementos mais leves, tais como carbono, hidrogênio e nitrogênio, a reflexão é fraca e, portanto, produzem pobre contraste. Uma baixa voltagem, em torno de 2 a 5 keV, associada a uma fina camada de recobrimento (< 10 nm), com metais tais como o ouro, geralmente representa uma condição satisfatória de ensaio.

Com a energia e a corrente que o MEV trabalha, é possível que a energia cinética de um feixe de elétrons individual possa quebrar ou rearranjar bandas químicas e ocasionar grandes danos em função da elevação de temperatura no material (GOLDSTEIN et al., 1992). A energia fornecida aos elétrons excitados permite com que eles deixem o átomo. O efeito de carregamento em materiais orgânicos é resultado de um íon positivo no estado excitado, o qual pode se dissociar em radicais livres. Se o elétron ejetado tiver energia cinética suficiente, ele irá colidir com outros elétrons da proximidade e ionizar os átomos vizinhos. A maioria das espécies reativas no volume de interação se recombina rapidamente, esses eventos de recombinação irão reformular a estrutura química local e dissipar a energia absorvida na forma de calor. Porém, algumas irão formar novas estruturas, quebrando as ligações químicas locais e formando outras. Se o material era inicialmente cristalino, ele pode se tornar amorfo (SAWYER e GRUBB, 1996).

Diversos estudos são encontrados na literatura fazendo referência à análise de polímeros e outros materiais orgânicos através da microscopia eletrônica de varredura. No entanto, são poucos os estudos que fazem referência à análise quantitativa. De modo geral, o MEV é muito aplicado para a caracterização e análise de topografia dos materiais orgânicos, porém pouca informação a respeito da realização de microanálises está disponível na literatura. O sucesso da aplicação da técnica de MEV-EDX está relacionado à experiência na análise desses materiais e no estudo e desenvolvimento de técnicas de preparação de amostras.

Análise Qualitativa

A análise qualitativa é uma etapa muito importante no procedimento de quantificação, pois sem a devida identificação dos elementos presentes na amostra a análise quantitativa pode ser comprometida.

Durante a análise qualitativa somente os picos estatisticamente significativos são considerados. A altura dos picos fornece informações importantes na identificação do elemento, devendo a razão entre a altura dos picos principais de um determinado elemento estar bem evidenciada na sua identificação, como exemplificado na Figura 2, que apresenta razão de 10:1 para os picos K_{α} e K_{β} , respectivamente, do elemento cobre (Cu). O desvio desta relação deve ser observado atentamente, pois isto pode indicar erro na identificação do elemento (MALISKA, s.d.; GOLDSTEIN et al., 1992). Ao analisar um espectro, deve-se observar a presença de todas as séries onde a energia crítica de ionização do elemento foi excedida. No caso do cobre, por exemplo, se a série K de alta energia (8,04 keV) foi observada, então a série L, de baixa energia (0,92 keV) também deve ser evidenciada no espectro (MALISKA, s.d.).

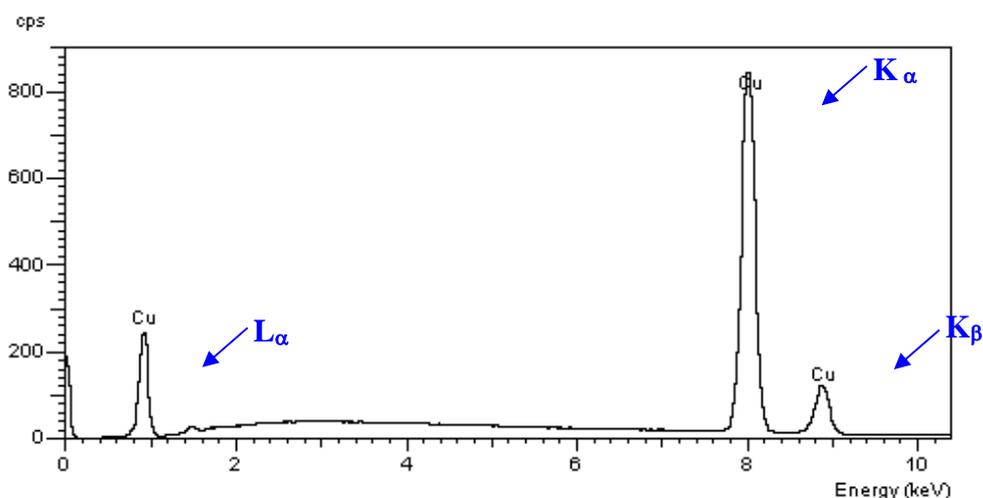


FIGURA 2. Espectro de energia dispersiva mostrando os picos de radiação K_{α} , K_{β} e L_{α} do cobre.

Na análise qualitativa considera-se que acima de 10% em fração mássica, um elemento está presente em grande quantidade, entre 1 e 10% pode ser considerado como de média quantidade e abaixo de 1% é considerado como traço (GOLDSTEIN et al., 1992).

Análise Quantitativa

Análises químicas quantitativas são requeridas pelas indústrias de alimentos e bebidas, na investigação da presença de partículas indesejadas, como fragmentos de vidro, insetos, madeira e outros, nos produtos.

O espectrômetro de energia dispersiva (EDX) converte os raios-X em pulsos elétricos proporcionais à energia destes raios-X. Assim, a fração mássica de cada elemento pode ser calculada comparando a intensidade do raio-X de cada elemento a um padrão conhecido (com correções adequadas para os efeitos de outros elementos presentes) (ASTM, 2003).

Como em toda observação, os constituintes majoritários de uma amostra podem ser freqüentemente identificados com maior grau de confiança, mas quando elementos em concentração muito baixa são considerados, podem ocorrer erros e por isso se deve atentar a problemas de interferentes do espectro e observar a multiplicidade das linhas espectrais mencionadas anteriormente para cada elemento (GOLDSTEIN et al., 1992).

A origem da emissão de raio-X característico se dá na interação inelástica dos elétrons, onde ocorrem excitação e emissão dos raios-X contínuos e ionização das camadas internas.

A maioria dos programas computacionais, que acompanham os equipamentos de microscopia eletrônica de varredura disponíveis, segue a mesma rotina para realização da análise quantitativa. Assume-se que todas as medidas realizadas nesta análise foram obtidas com resposta idêntica do espectrômetro, com mesma energia do feixe e sob a mesma dose de elétrons. Nestas condições, definidas e reprodutíveis, é obtido o espectro da amostra e do padrão.

O CETEA conta com um microscópio eletrônico de varredura marca Zeiss, modelo DSM 940A acoplado a um espectrômetro de dispersão de raios-X. O sistema de microanálise deste equipamento foi modernizado através da aquisição de *softwares* e de base computacional que permitem a realização de microanálises quantitativas elementares e o mapeamento simultâneo de até 32 elementos diferentes em uma mesma amostra analisada. Trata-se de uma ferramenta muito útil, uma vez que possibilita a investigação de diferentes materiais em pequenas quantidades, sendo amplamente utilizado nos estudos e trabalhos desenvolvidos pelo CETEA.

Referências Bibliográficas

- ASTM INTERNATIONAL. **E1508**: standard guide for quantitative analysis by energy-dispersive spectroscopy, Philadelphia, 2003.
- DIKIN, D. A.; KOHLHAAS, K. M.; DOMMETT, G. H. B.; STANKOVICH, S.; RUOFF, R. S. Scanning electron microscopy methods for analysis of polymer nanocomposites. **Microscopy and Microanalysis**, v.12, suplemento 2, p. 674 - 675, 2006.
- FALCONE, R.; SOMMARIVA, G.; VERITÀ, M. WDXRF, EPMA and SEM/EDX Quantitative Chemical Analyses of Small Glass Samples. **Microchimica Acta**, n. 155, p. 137-140, 2006.
- GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG Jr., A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists**. 2nd ed., New York: Plenum Press, 1992. 819p.
- MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Florianópolis: LCMAI Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – UFSC, [s.d.]. 97 p.
- NUSPL, M.; WEGSCHEIDER, W.; ANGELI, J.; POSCH, W.; MAYR, M. Qualitative and quantitative determination of micro-inclusions by automated SEM/EDX analysis. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, n. 379, p. 640 – 645, 2004.
- SAWYER, L. C.; GRUBB, D. T. **Polymer Microscopy**. 2^a ed., Londres: Chapman & Hall, 1996. 399 p.
- SCHRAND, A. M. Polymer sample preparation for electron microscopy. **Microscopy and Microanalysis**, v. 11, suplemento 2, p. 702-703, 2005.