

IMPLEMENTAÇÃO DE SISTEMA QUANTITATIVO PARA MICROANÁLISE ATRAVÉS DE ESPECTROMETRIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS-X

BEATRIZ M. C. SOARES¹; ELISABETE S. SARON²; FIORELLA B. H. DANTAS³

Nº 0701010

Resumo

Este trabalho visou a implementação de um sistema para microanálise elementar quantitativa através de espectrometria de dispersão de energia de Raios-X (EDX), usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) para quantificação da composição elementar de materiais. Foram avaliados um alumínio – liga 8006 e um aço inoxidável – liga 304, em relação a sua composição superficial variando-se o *dead-time* para obtenção do espectro. O teor de ferro da liga de alumínio também foi determinado pela técnica ICP-OES para comparação. A composição superficial de um verniz epóxi-fenólico também foi avaliada, estudando-se a influência da preparação da amostra, aplicando-se três tipos de recobrimento e variando-se a alta voltagem e a distância de trabalho. Os dois valores de *dead-time* empregados na microanálise apresentaram os mesmos resultados e a comparação dos dados obtidos por ICP-OES demonstrou que o MEV/EDX pode ser utilizado para microanálise elementar. Determinou-se que no material polimérico a voltagem aplicada deve ser inferior à 5kV e a distância de trabalho que deve ser baixa. Quanto ao recobrimento, o ouro e o *spray* anti-estático se mostraram mais adequados para microanálise.

Abstract

The aim of this work was the implementation of a quantitative microanalysis system by energy-dispersive spectrometry (EDX), using a scanning electron microscope (SEM). This implementation allowed the development of a methodology to quantitative analysis for materials elementary composition. Were evaluated an aluminum – alloy 8006 and a stainless steel – alloy 304, changing *dead-time* to obtain the spectrum of the superficial composition. For comparison was determined the iron concentration in the aluminum alloy by ICP-OES. The superficial composition of an epoxy-phenolic varnish was also evaluated, studying the sample preparation influence, applying three different coating and changing the high voltage and the working distance. The two values of *dead-time* used in microanalysis showed the same results and the comparison by ICP-OES showed that SEM/EDX can be used for microanalysis. It was determined that in polymeric materials the high voltage must be less

¹ Bolsista CNPq: Graduação em Eng. de Alimentos, FEA/UNICAMP, Campinas-SP, ✉ bsoares@fea.unicamp.br

² Orientador: Pesquisador, CETEAL/ITAL, Campinas-SP

³ Colaborador: Pesquisador, CETEAL/ITAL, Campinas-SP

than 5kV and the working distance must be as less as possible. In relation to coating, gold and anti-static spray showed to be more adequate for microanalysis.

1. Introdução

A maioria das propriedades de interesse dos materiais é determinada pelas suas microestruturas. Enquanto este aspecto indica a relevância da caracterização química de um material, outro aspecto importante está relacionado à identificação localizada de fases e segregações químicas, freqüentemente associadas à interfaces ou defeitos da estrutura.

Muitas técnicas instrumentais altamente sensíveis e acuradas podem ser empregadas com sucesso na análise química de pequenas amostras, como a espectrometria de absorção atômica (EAA) e a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), porém estas são destrutivas e por vezes limitam seu uso. Técnicas analíticas que utilizam raio-X, como a fluorescência por comprimento de onda dispersivo de raio-X (WDXRF), *wavelength-dispersive electron probe microanalysis* (EPMA) e microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raio-X (MEV-EDX), são mais rápidas, não destrutivas e multi-elementar (FALCONE et al, 2006).

O EDX converte os raios-X a pulsos elétricos proporcionais a suas energias. Assim, a fração mássica de cada elemento pode ser calculada comparando a intensidade do raio-X a um padrão conhecido (com correções adequadas para os efeitos de outros elementos presentes). O EDX quantifica elementos com: a) número atômico (Z) maior que 11; b) fração mássica superior à 0,1%; c) ocupando alguns micrômetros superficiais. Elementos com $Z < 11$ podem ser analisados com uma janela adequada para elementos leves, porém a precisão do ensaio é menor (ASTM, 2003).

2. Material e Métodos

2.1. Material

Três amostras foram avaliadas, sendo elas: um aço inoxidável - liga 304, uma folha de alumínio - liga 8006 e um verniz epóxi-fenólico.

2.2. Métodos

Seguindo os procedimentos descritos nas normas ISO22309 (ISO, 2006) e E1508 (ASTM, 2003) para microanálise quantitativa por EDX, através de microscópio eletrônico de

varredura, Carl Zeiss, modelo DSM940A, acoplado a um espectrômetro de dispersão de Raios-X, Oxford, modelo Link ISIS, a preparação das amostras metálicas limitou-se a limpeza com acetona p.a. e adesão em uma mesa suporte com adesivo de carbono, não sendo necessário o recobrimento. As amostras de verniz foram aderidas a mesa com cola de prata e separadas em 3 grupos: sem recobrimento, recobrimento com *spray* anti-estático e recobrimento com camada de ouro de 10,4nm, sendo neste último utilizado um metalizador, marca *Balzers*, modelo SCD 050. A microanálise de superfície do material polimérico foi realizada a partir de adaptações das normas citadas. Os parâmetros de operação durante a microanálise quantitativa estão descritos na Tabela 1.

TABELA 1. Parâmetros operacionais do sistema MEV/EDX para quantificação dos elementos, em função do tipo de amostra.

Parâmetro	Material metálico	Verniz polimérico
Aumento (x)	200	200
Distância de trabalho (mm)	25	12 – 25
Voltagem (kV)	15	1 – 5
<i>Dead-time</i> (%)	25 ou 40%	--

Com o objetivo de verificar a eficiência do MEV/EDX através de uma técnica mais sensível, quantificou-se o teor de ferro na amostra de alumínio. A metodologia empregada na quantificação deste elemento baseou-se na pesagem de quantidade conveniente de amostra em balança analítica, seguido de digestão ácida com 5mL de ácido nítrico em sistema fechado, utilizando um forno microondas marca CEM, modelo MARS 5. Após a digestão a amostra foi diluída para um volume final conhecido com água deionizada. Este metal foi quantificado por espectrometria de emissão atômica induzida por plasma com detector óptico, em um equipamento marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 2000DV, com curvas de calibração apropriadas para as análises. Os parâmetros de operação do equipamento estão descritos na Tabela 2.

TABELA 2. Parâmetros instrumentais do ICP-OES.

Potência do plasma: 1300W	Vazão de introdução da amostra: 1,5mL/min
Altura de observação: 15mm	Fluxo de gás: 15L/min
Vista: axial	Fluxo de gás auxiliar: 0,2L/min
Nebulizador: Gen Cone	Fluxo do nebulizador: 0,80 mL/min

3. Resultados e Discussões

3.1. Avaliação dos materiais metálicos

A avaliação dos materiais metálicos foi feita com diferentes valores de *dead-time* (dt) (25% e 40%) sendo o primeiro o indicado pelas normas citadas (ISO, 2006; ASTM, 2003) e o segundo o valor máximo estabelecido pelo fabricante do equipamento. Demonstrou-se que, embora ocorram alterações na altura do pico quando se utiliza diferentes dt, essas mudanças são proporcionais e, quantitativamente, se obtém o mesmo resultado com estes dois valores de dt, no caso das amostras avaliadas. A Figura 1 exemplifica essas diferenças.

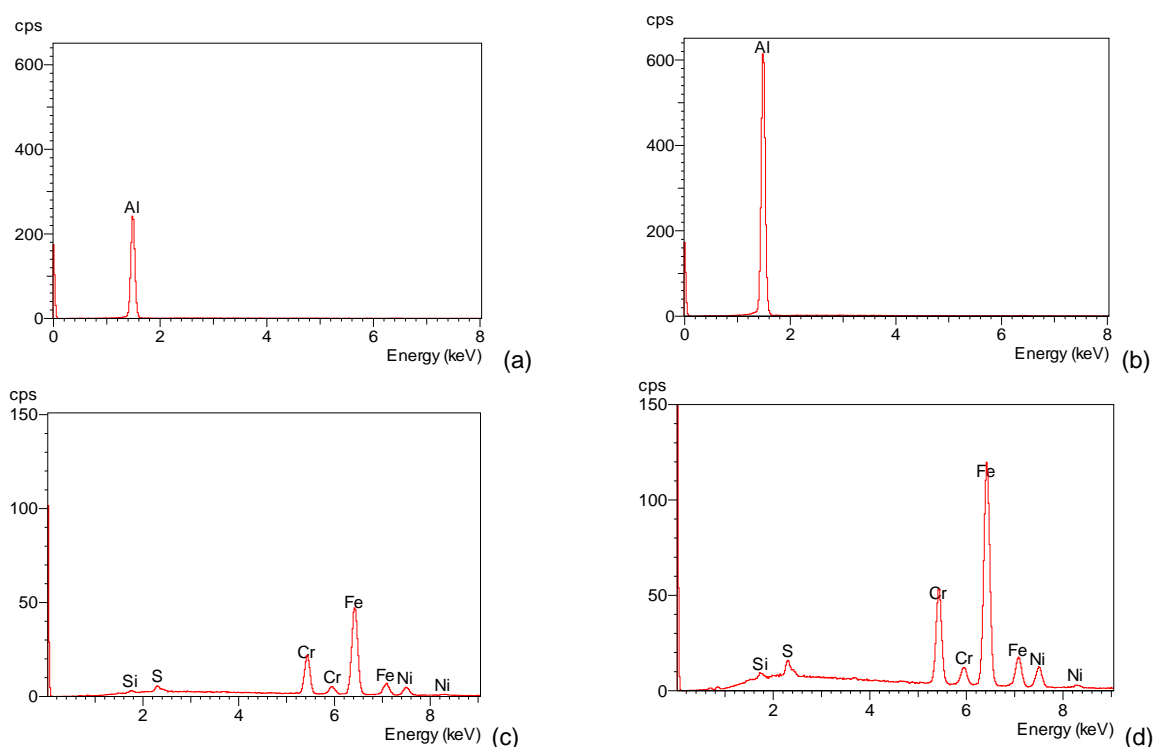


FIGURA 1. Comparação da aplicação de diferentes dt: espectros (a) e (b) correspondem à liga de alumínio e os espectros (c) e (d) correspondem ao aço inoxidável. Espectros à esquerda foram coletados com dt = 25% e à direita com dt = 40%.

Para verificar a eficiência do sistema MEV-EDX em comparação ao ICP-OES, foi utilizada uma folha de alumínio de composição conhecida e simples. Pelo sistema MEV/EDX foi possível quantificar os teores de Al, Fe e Mn (99,18%, 0,70% e 0,12%, respectivamente). Pela técnica de ICP-OES foi quantificado 0,84% de Fe na amostra, o que demonstra que a técnica MEV/EDX é capaz de quantificar valores similares aos dos componentes presentes na amostra.

3.2. Avaliação do material polimérico

Em virtude da pouca condutividade e da fragilidade desta classe de materiais frente à irradiação a que as amostras são submetidas, os materiais orgânicos devem receber um recobrimento para a obtenção de imagens com boa resolução, sendo para isso utilizado ouro (camada de 10,4nm). Foram selecionadas algumas distâncias de trabalho (WD) para efeito de comparação, sendo elas 15, 20 e 25mm. Também foram comparadas a aplicação de diferentes alta voltagens: 1, 2, 3, 4 e 5kV.

Na comparação de imagens obtidas com diferentes distâncias de trabalho, observou-se que as adquiridas com maior WD, embora em boas condições, perdiam resolução em comparação àquelas adquiridas com menor WD.

Como os materiais poliméricos são muito frágeis, utilizou-se alta voltagem de até 5kV. Em baixas voltagens foi observado baixa resolução e isso se deve, provavelmente, ao fato da energia incidente sobre a amostra não provocar adequada excitação dos elétrons e, como resultado, a radiação emitida não ser suficiente para coleta de sinais e formação de imagens de alta resolução. Imagens com boa resolução foram coletadas a partir de 3kV, sendo que em 5kV começa a aparecer sinais de carregamento.

A análise quantitativa foi conduzida no verniz, sendo separado em três grupos: sem recobrimento, recobrimento com ouro (10,4nm) e recobrimento com *spray* anti-estático. Esta seleção ocorreu porque o ideal é a avaliação do material sem recobrimento. No entanto, frente à fragilidade do mesmo, escolheram-se outros dois tipos de recobrimento. O ouro é indicado para obtenção de imagens, porém resulta em picos de *overlapping* com os picos de S e P. Como alternativa a ele, optou-se por um recobrimento com *spray* anti-estático. O resultado da microanálise quantitativa é apresentado na Tabela 3.

TABELA 3. Determinação do teor de carbono (C) e oxigênio (O) na amostra de verniz polimérico, em %, em função do recobrimento aplicado.

	Ouro		Spray anti-estático		Sem recobrimento	
	C	O	C	O	C	O
Média	74,25	25,75	74,93	25,08	69,12	30,80
Desvio Padrão	3,67	3,98	5,29	5,29	4,53	4,39
Mínimo	68,54	20,19	67,75	16,84	60,95	24,68
Máximo	79,81	31,46	83,16	32,25	75,32	39,05

Os resultados com ouro e com spray foram muito similares. Observa-se contudo uma maior concentração de carbono em relação a amostra sem recobrimento. Segundo Sawyer e Grubb (1996), a composição final dos materiais orgânicos submetidos à radiação do feixe de elétrons contém mais carbono e nitrogênio, que no material inicial, e menos oxigênio, hidrogênio e haletos. Desta forma, esperava-se que a amostra sem recobrimento apresentasse teor de oxigênio inferior ao da amostra recoberta com ouro, pois o ouro atua como uma camada de proteção do material contra a radiação.

4. Conclusões

A avaliação dos materiais metálicos no MEV/EDX demonstrou que os dois *dead-time* utilizados apresentaram resultados muito similares, indicando que o uso de qualquer um deles resulta em dados satisfatórios. A comparação da determinação de ferro na liga de alumínio pelos métodos MEV-EDX e ICP-OES apresentou resultados similares, indicando que o sistema MEV-EDX apresenta resultados confiáveis para valores próximos aos quantificados. No caso do verniz epóxi-fenólico verificou-se que o ideal é trabalhar com menores distâncias de trabalho e voltagem inferior à 5kV, porém com energia suficiente para que haja emissão de raios-X. A microanálise no material não recoberto apontou alterações dos dados obtidos, possivelmente em consequência de alterações sofridas pelo material radiado, enquanto que no recobrimento com ouro ou com *spray* anti-estático os resultados obtidos foram muito similares.

5. Referências Bibliográficas

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **E1508**: Standard Guide for Quantitative Analysis by Energy-Dispersive Spectroscopy, 1998. Revisão 2003.

FALCONE, R.; SOMMARIVA, G.; VERITÀ, M.; WDXRF, EPMA and SEM/EDX Quantitative Chemical Analyses of Small Glass Samples. **Microchim. Acta**, n. 155, p. 137-140, 2006.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. **ISO 22309**: Microbeam analysis – Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry (EDX), 2006.

SAWYER, L. C.; GRUBB, D. T. **Polymer Microscopy**. 2ª ed., Londres: Chapman & Hall, 1996. 399 p.