

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

ANÁLISE MODAL DE MATERIAIS COMPÓSITOS

FELIPE GRAZZIOTIN PANDOLFO

Caxias do Sul, 2006

FELIPE GRAZZIOTIN PANDOLFO

ANÁLISE MODAL DE MATERIAIS COMPÓSITOS

**Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de
Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Mestre em Materiais**

Orientador: Cláudio A. Perottoni

Caxias do Sul, 2006

FELIPE GRAZZIOTIN PANDOLFO

ANÁLISE MODAL DE MATERIAIS COMPÓSITOS

**Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de
Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Mestre em Materiais**

Orientador: Cláudio A. Perottoni

DISSERTAÇÃO APROVADA EM _____

Dr. Cláudio A. Perottoni

Dr. Marcos Vasconcellos

Dra. Valquíria Villas-Boas

Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira

Dr. Israel Baumvol

AGRADECIMENTOS

Dedico meus sinceros agradecimentos

Aos meus amigos, começando por meus colegas de trabalho, sem exceção, pela seriedade em momentos em que suas opiniões e atitudes me valeram mais do que eles imaginam neste período: Astor Muller, Cecília Stedile, Clarinda Paim, Eduardo Borba, Irani Pitol e Osni Lemos.

Em especial, àqueles que me auxiliaram diretamente com suas idéias e críticas à respeito deste trabalho, e também àqueles cuja companhia, tolerância e amizade foram de suma importância, de modo que sem eles este trabalho não seria possível: Albertina Artmann, Alexandre Casaril, Eduardo Rovaris, Emiliano Chemello, José André Scherer e Norton Wille.

Àqueles que me inspiraram e me incentivaram a seguir pelo caminho da pesquisa, do conhecimento e da tecnologia: Giuliana Ratti, Fausto Rizzo, Marcos Soares, Marcos Vasconcellos, Suzana Herculano Houzel, além de muitos professores, muitos colegas de trabalho, muitos amigos...

Aos amigos que fiz junto às valiosas (quem precisa sabe) prestadoras de assistência técnica, com quem muito aprendi: Fausto, Reinaldo e Wolfgang (Analytical Service), William e Cristiano (Fugiwara Enterprises).

Aos diversos e generosos anônimos internautas que sanaram muitas dúvidas e também me inspiraram diversas vezes.

Aos meus pais e ao meu irmão, que são os melhores do mundo, por tudo. Literalmente.

À Vera Lúcia Carneiro Fucks, pelo seu exemplo de ética, humanidade, compaixão e sensatez, dentre outras qualidades que aqui não caberiam.

Ao meu super-ultra-hiper-paciente orientador, Cláudio Perottoni, que me deu suporte (ou "suportou"...) por tanto tempo, pela sua generosidade e amizade.

Infelizmente - e Graças a Deus! - não é possível citar todas as pessoas que me ajudaram em apenas uma página. No decorrer dos próximos tempos, espero que Deus me permita demonstrar meu agradecimento àqueles que aqui não constam.

À todos vocês, **Muito Obrigado !**

ÍNDICE

Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Análise Modal	5
2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura	6
2.2 - Espectrometria de Fluorescência de Raios X.....	10
2.3 - Método de Parâmetros Fundamentais	13
2.3.1 - Fluorescência Primária	14
2.3.2 - Fluorescência Secundária	16
2.4 - Coeficientes Empíricos	18
2.5 - Preparação de Amostras	20
2.6 - Análise Modal por Balanço de Massa.....	21
2.7 - Análise Modal por Análise de Imagens	23
2.8 - Análise Modal Ponto-a-Ponto	29
2.9 - Redes Neurais.....	30
2.10 - Definição do Método Abordado.....	34
Capítulo 3 - Metodologia	38
3.1 - Preparação de Amostras	38
3.2 - Aquisição de Espectros	40
3.3 - Simulação de Aquisição.....	41
3.4 - Interpretação de Espectros	44
3.5 - Treinamento da Rede Neural	45
3.6 - Interpretação de Espectros da Amostra.....	50
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	51
4.1 - Amostra #1 - Compósito Cerâmico.....	51
4.2 - Amostra #2 - Compósito Cerâmico.....	53
4.3 - Amostra #3 - Compósito Metálico.....	55
Capítulo 5 - Conclusões	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Fórmula aproximada dos minerais da amostra de calcáreo.....	25
Tabela 2.2 - Composição modal de uma amostra de calcáreo.....	27
Tabela 3.1 - Simulação de análise sobre 35 imagens de cada material	44
Tabela 3.2 - Exemplos de valores atribuídos às fases	49
Tabela 4.1 - Percentual em área por análise ponto-a-ponto	53
Tabela 4.2 - Percentual em área por análise de imagem	53
Tabela 4.3 - Comparação entre <i>SAMI</i> e <i>Sherlock</i>	56
Tabela 4.4 - Comparação entre <i>Sherlock</i> e Análise de Imagens	58
Tabela 4.5 - Desvios entre <i>Sherlock</i> e mapeamento EDS	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Principais Elementos de um Microscópio Eletrônico de Varredura ...	7
Figura 2.2 - Representação das possíveis transições eletrônicas	10
Figura 2.3 - Exemplo de geometria de equipamentos EDS.....	11
Figura 2.4 - Exemplos de geometrias de equipamentos WDS	12
Figura 2.5 - Trajetória de fóton produzindo radiação primária	14
Figura 2.6 - Trajetória de fóton produzindo radiação secundária.....	16
Figura 2.7 - Imagem de elétrons retroespalhados com diferentes contrastes	24
Figura 2.8 - Imagem de elétrons retroespalhados de amostra de calcáreo	25
Figura 2.9 - Mapa salientando olivina forsterítica e dolomita.....	26
Figura 2.10 - Histograma do mapa de magnésio	26
Figura 2.11 - Imagem binária indicando forsterita e clinohumita	27
Figura 2.12 - Imagem binária indicando clinohumita	27
Figura 2.13 - Imagem resultante de diversas binarizações.....	28
Figura 2.14 - Volume de interação do feixe de elétrons.....	29
Figura 2.15 - Exemplo de Rede Neural	31
Figura 2.16 - Diagrama esquemático de um neurônio artificial	31
Figura 2.17 - Exemplos de ajustes de equações a conjuntos de dados.....	35
Figura 3.1 - Fluxograma da metodologia de análise ponto-a-ponto.....	38
Figura 3.2 - Representação de uma amostra com superfície irregular	39
Figura 3.3 - Exemplos de coordenadas de aquisição aleatória e matricial	41
Figura 3.4 - Espectro típico de EDS	42
Figura 3.5 - Simulação de um compósito de 5 fases	43
Figura 3.6 - Ilustração dos desvios obtidos com aquisição matricial	45
Figura 3.7 - Ilustração da amostragem de picos	48
Figura 3.8 - Associação de espectros com o programa <i>Sherlock</i>	49
Figura 3.9 - Interface de treinamento do programa <i>Sherlock</i>	50
Figura 4.1 - Imagens da amostra #1 ($Al_2O_3-ZrO_2$).....	54
Figura 4.2 - Espectro EDS ilustrando contribuição de diversas fases	55
Figura 4.3 - Imagens de elétrons retroespalhados da amostra #3	57
Figura 4.4 - Evolução da exatidão do método ponto-a-ponto	60

ABSTRACT

A modal analysis procedure for composites is presented in this work. Procedures employed to aim this objective can be divided into three groups: mass-balance, image analysis and point-counting.

The mass-balance methods are based on the determination of the chemical composition of the sample and on the prior knowledge of the composition of each phase, so to determine the phase concentration by solving a matrix of linear equations. Unfortunately, sometimes it is not possible, specially when two or more phases presents similar compositions. Image analysis is done using different contrast settings to dicriminate phases and to estimate its volume fraction, based on the area filled by each one. The method may lead to wrong results due to overlapping grey levels. One may employ x-ray fluorescence maps to avoid such errors, although the technique is often very slow.

The procedure proposed in this work uses the point-counting method with an automated phase identification, using x-ray spectral data, by means of a formerly trained neural network. The phase quantities are estimated from the identification frequency of each phase in several points of the sample. The precision of the analysis can be controlled by the number of acquisition points. Almost all procedure has been automated. Data analysis is performed by a software ("Sherlock") developed for this purpose.

To evaluate the proposed procedure, ceramic composite samples and a metal composite sample were analysed. These analyses supported the precision evaluation and some limitations of the technique, which may be compared to X-ray element mapping.

Further, the proposed procedure can deal with other sources of phase data, making it easy to include organic phase identification into the modal analysis of composite material.

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um procedimento para a análise modal de compósitos. Uma revisão da literatura a este respeito revela que os procedimentos usualmente empregados para este fim baseiam-se em métodos por balanço de massa, análise de imagem ou por análise ponto-a-ponto.

Os métodos de análise modal por balanço de massa se baseiam na determinação da composição química da amostra e no conhecimento prévio da composição de cada fase para, então, proceder à determinação da concentração das fases resolvendo um sistema de equações lineares. Isto, no entanto, nem sempre é possível, especialmente quando as composições químicas de mais de uma fase são semelhantes. Os métodos por análise de imagem utilizam de diferentes contrastes para diferenciar as fases de uma amostra e, a partir da área ocupada por cada uma delas, estimar sua fração em volume. Estes métodos estão sujeitos a interpretações incorretas dos tons de cinza das imagens obtidas, o que pode ser contornado utilizando-se imagens resultantes do mapeamento de elementos por fluorescência de raios X, ao custo de um maior tempo de aquisição.

O método proposto neste trabalho faz uso da técnica de contagem de pontos com a identificação automática das fases, a partir de seus espectros de fluorescência de raios X, por meio de uma rede neural previamente treinada. A quantidade de cada fase é estimada a partir da frequência com a qual ela é identificada em diferentes pontos da amostra. A precisão da

análise pode ser controlada de acordo com o número de pontos analisados. O procedimento de análise ponto-a-ponto foi quase inteiramente automatizado. A análise dos dados é realizada por um programa ("Sherlock") desenvolvido para esta finalidade.

Para avaliação do procedimento proposto, foram analisadas amostras de compósitos cerâmicos e um compósito metálico. A partir destas análises foi possível avaliar a precisão e algumas das limitações do método, que se mostrou comparável à técnica de mapeamento de elementos por fluorescência de raios X.

O método proposto apresenta ainda a versatilidade da inclusão de outras fontes de informações acerca das fases que compõem a amostra, tais como micro-Raman e micro-FTIR, facilitando assim a sua expansão para a inclusão de fases orgânicas na análise modal de materiais compósitos.

Capítulo 1

Introdução

A quantificação das fases de um material compósito é de suma importância em pesquisa mineral e na indústria de materiais. Para executar esta tarefa, usualmente faz-se uso de microscopia e técnicas de análise química multielementar, como a fluorescência de raios X. Assim, o microscópio eletrônico de varredura (MEV) associado a um detector de fluorescência de raios X torna-se uma ferramenta importante e freqüentemente utilizada para este fim.

Os métodos de análise modal podem ser agrupados em três categorias, em função da natureza dos dados com os quais se deseja trabalhar. Métodos que quantificam áreas em imagens de seções da amostra, onde diferentes tons representam diferentes fases, são denominados **métodos por análise de imagens**, e utilizam *softwares* capazes de determinar a quantidade de *pixels* que cada cor ocupa em uma imagem. Diversas fontes de dados podem gerar imagens, desde que associadas a um sistema de varredura e a um sistema de reconstrução de imagens. Os métodos baseados na composição química de todo o volume de uma amostra ("bulk") e posterior determinação da quantidade necessária de cada fase para dar origem a esta composição são chamados **métodos por balanço de massa**, e tornam necessário o conhecimento prévio das fases envolvidas e suas composições. A técnica por balanço de massa apresenta a vantagem de determinar a composição química do volume da amostra ao invés de uma seção, como nas técnicas por imagem. Uma terceira

técnica, **análise ponto-a-ponto**, consiste em se analisar pequenas regiões da amostra, sendo cada região de tamanho inferior ao tamanho de grão das fases, de modo que o resultado da análise de cada região possa corresponder, em sua maioria, às fases independentes. Analisando-se de forma adequada uma grande quantidade de pontos, a quantidade de cada fase na amostra é proporcional ao número de vezes em que ela foi identificada.

Os métodos por análise de imagens freqüentemente apresentam reduzida exatidão e/ou demandam excessivo tempo de aquisição de dados e tratamento de imagens. Uma fonte de dados mais precisa e comumente utilizada é o mapeamento por EDS (*Energy-Dispersive Spectrometry*), que é muito preciso, mas demanda excessivo tempo de aquisição, especialmente quando se trata de áreas relativamente grandes na amostra, além de exigir pós-tratamento com *softwares* que combinem as diversas imagens obtidas com o objetivo de se separar as diferentes fases do material.

Métodos por balanço de massa são eficientes quando se trata de materiais cuja composição química apresente elementos químicos exclusivos para cada fase. No entanto, são comuns os compósitos em que um mesmo elemento químico se encontra em fases diferentes, tornando a análise modal por balanço de massa um problema de difícil solução.

Em ambos os métodos mencionados, é comum que se faça um pré-processamento da amostra ou a aquisição e pós-processamento de dados, que demandam tempo e são, portanto, insatisfatórios para as atuais necessidades na indústria e na pesquisa.

O método para a análise modal de compósitos aqui estudado faz uso de uma interface de aquisição automática de espectros de fluorescência de raios X, para determinar o percentual de cada fase presente no material em uma análise ponto-a-ponto. A quantidade de espectros depende da precisão desejada - Glagolev (1934), sendo sua interpretação virtualmente impossível de ser executada sem a ajuda de técnicas de identificação automática.

Diversos métodos de identificação de espectros têm sido propostos - Bowman *et al* (1997); Deacon & Gallagher (2001); Rosen *et al* (2004), e entre eles destacam-se os métodos que fazem uso de técnicas de inteligência artificial, em especial as redes neurais artificiais (RNA), devido a sua versatilidade e rapidez. Uma vez treinada, uma rede neural se comporta como uma equação de muitas variáveis, relacionando os dados de entrada a um dos possíveis resultados (dados de saída). Fazendo uso de redes neurais, o curto tempo necessário para a identificação de milhares de espectros torna a técnica de análise ponto-a-ponto uma ferramenta relativamente prática para a análise modal de compósitos.

Assim, este trabalho descreve um procedimento de quantificação de fases baseado no método de aquisição de espectros de muitas regiões, referido aqui como "Análise Ponto-a-Ponto", para o qual foi desenvolvido um software ("Sherlock") que faz uso de redes neurais artificiais para a identificação de espectros.

Este procedimento foi aplicado em amostras de compósitos cerâmicos, constituídos de alumina-zircônia e alumina-fluorita-zincita. O procedimento também foi aplicado em uma mistura de pós metálicos (chumbo, estanho, zinco e alumínio), amostra também submetida à análise por imagem, como comparativo.

No capítulo 2 desta dissertação serão discutidas as técnicas de análise modal por balanço de massa, por análise de imagem e por análise ponto-a-ponto, além de uma breve descrição da técnica de análise química por espectrometria de fluorescência de raios X, comumente empregada na análise de compósitos. Também será descrita a técnica de redes neurais, enfatizando tópicos relacionados à rede neural aqui implementada e, por fim, um resumo comparativo entre as técnicas de análise modal aqui consideradas.

No capítulo 3 será descrita a metodologia escolhida, tendo início na preparação da amostra e aquisição de dados, e terminando com a implementação da rede neural. Nesse

capítulo também será descrita a uma simulação Monte Carlo realizada com o propósito de verificar a viabilidade da técnica, antes de sua implementação.

Os resultados obtidos e o comparativo com a técnica de análise de imagem serão discutidos no capítulo 4. Finalmente, no capítulo 5 serão apresentadas as conclusões deste trabalho e algumas perspectivas de continuidade do mesmo.

Capítulo 2

Análise Modal

No âmbito deste trabalho, análise modal refere-se à quantificação das fases de um compósito. Compósitos são materiais multifásicos, ou seja, materiais cujos constituintes são fisicamente ou quimicamente diferentes e estão separados por uma interface distinta. Podem ser naturais (madeira, ossos) ou sintéticos (concreto, fibra de vidro) e, em função da sua diversidade, encontram grande aplicação como materiais de engenharia - Callister (1999). As propriedades físicas dos materiais compósitos são dependentes da sua composição e, portanto, a análise modal assume um papel de grande importância na caracterização destes materiais.

A literatura apresenta um grande número de estudos realizados com o objetivo de quantificar fases em compósitos, especialmente nas áreas de metalurgia, vidros e geologia - Wright (1995); Taylor (1996); Paktunc (1998); Rosen (2004); Stephen (2004). Outros exemplos incluem a análise de rochas lunares e meteoritos - Bowman (1997). Os métodos mais comuns de análise modal podem ser agrupados em três categorias: balanço de massa, análise de imagem e contagem ponto-a-ponto. Os fundamentos de cada uma destas abordagens serão brevemente descritos a seguir. Antes disso, no entanto, serão descritos sucintamente os fundamentos da técnica de microscopia eletrônica de varredura e de espectrometria de fluorescência de raios X, uma vez que a primeira é empregada em duas das abordagens e a última é empregada nas três abordagens de análise modal aqui descritas.

2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico permite observar a superfície de materiais orgânicos e inorgânicos em escalas micrométricas e sub-micrométricas. Um feixe de elétrons finamente focado irradia um volume muito pequeno da amostra, a partir da superfície, podendo ser deslocado para rastrear toda a área de interesse ou pode ser estático para se obter análise de uma região específica. A interação do feixe de elétrons com a amostra produz sinais de diversas naturezas, que podem ser utilizados para examinar muitas características da amostra. Estes sinais incluem elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos e outros fótons de diversas energias. Os sinais de maior interesse são os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados, pois suas variações resultam principalmente de diferenças de topografia e número atômico dos elementos presentes na amostra. No entanto, a análise dos raios X característicos permite a identificação e quantificação de elementos com resolução de alguns μm , em condições normais de operação - Goldstein (2003).

Os principais componentes de um MEV (vide figura 2.1) são o sistema de lentes eletromagnéticas, a fonte do feixe de elétrons ("*electron gun*"), detectores e um sistema eletrônico que, entre outras tarefas, é responsável pela associação da posição do feixe que rastreia a amostra com a posição dos *pixels* de uma imagem, bem como pela atribuição de tons de cinza proporcionais à intensidade medida pelos detectores, tornando possível a criação de uma imagem à semelhança da amostra rastreada.

Elétrons são acelerados, numa faixa entre 0,1 e 30 kV, produzindo um feixe muito largo para gerar uma imagem de boa resolução. Então, são utilizadas lentes que focam o feixe a um diâmetro de aproximadamente 10 nm, mantendo uma corrente suficiente para gerar uma boa imagem. Um sistema eletromagnético ("lentes de varredura") é utilizado para mover o feixe sobre a amostra. Simultaneamente, o mesmo sistema que controla o

rastreamento do feixe controla também o rastreamento em um tubo de raios catódicos ("CRT"). Quanto maior a magnificação, uma região menor precisa ser rastreada, e as lentes de rastreamento são excitadas com menor intensidade para produzir uma menor deflexão do feixe. O contraste da imagem é obtido quando o sinal de um detector varia entre os pontos rastreados, de modo que diversos detectores podem ser utilizados para gerar uma imagem.

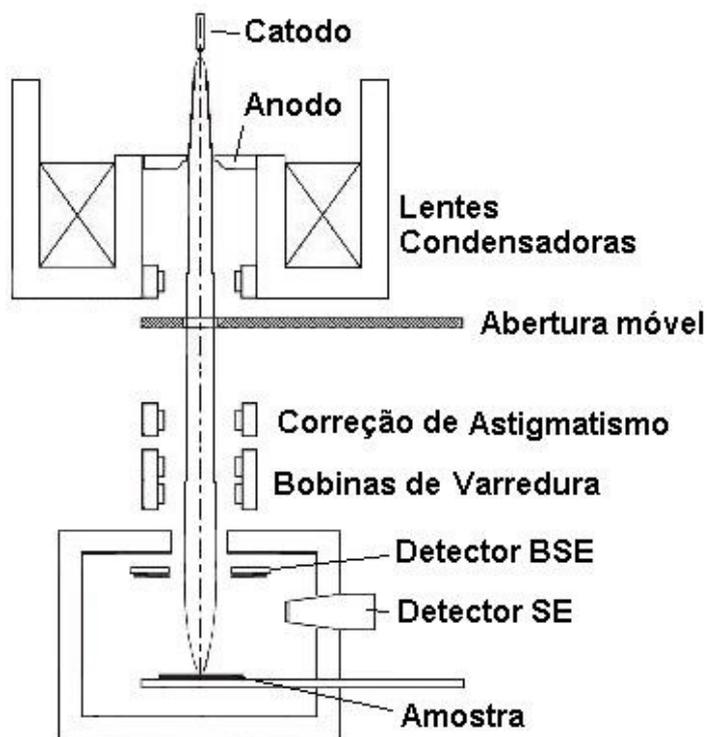


Fig. 2.1 Principais elementos de um Microscópio Eletrônico de Varredura

O controle do feixe é imprescindível para a produção de imagens de alta resolução. Quanto menor a região de foco do feixe, maior é a resolução, no entanto, a corrente do feixe também diminui, e a imagem pode ser prejudicada devido a perda de profundidade de penetração do feixe. O diâmetro da região irradiada também pode ser alterado em função do ângulo de convergência do feixe, quanto menor o ângulo de convergência, maior é a profundidade de foco, o que se traduz em detalhamento amplo de toda região observada. A profundidade de penetração do feixe também é um fator importante a ser considerado, visto

que quanto maior a profundidade de penetração, menos informações são obtidas da superfície da amostra, devido à sobreposição dos sinais da superfície e do restante do volume excitado. A profundidade de penetração varia em função da natureza do material observado e da aceleração do feixe, de modo que os detalhes superficiais são melhorados utilizando-se acelerações menores, ao custo de perda de resolução da imagem.

As lentes magnéticas produzem imagens com aberrações que não podem ser canceladas pela combinação de lentes, como no microscópio ótico. Os elétrons que percorrem trajetórias distantes do eixo principal são defletidos com maior intensidade pelas lentes, com foco em uma posição diferente daqueles que sofrem menor deflexão. Este efeito é denominado "aberração esférica" e pode ser consideravelmente reduzido utilizando-se aberturas pequenas na saída do feixe. No entanto, aberturas pequenas introduzem outra aberração, a "difração da abertura". Devido à natureza de onda dos elétrons, aberturas pequenas dão origem a um padrão de difração circular ao invés de um ponto, ocasionando perda de resolução. Da mesma forma que a aberração esférica, outra aberração cromática também origina focos em diferentes posições, devido às diferenças entre as energias dos elétrons que compõem o feixe. Este tipo de aberração é mais perceptível quando se trabalha com feixes abaixo de 10 kV, sendo 10 vezes maior em 3 kV do que em 30 kV. Estas 3 aberrações podem ser calculadas e parcialmente evitadas, mas dificilmente corrigidas.

No entanto, existe um quarto tipo de aberração que atualmente pode ser corrigido. Ele é causado por assimetria das lentes, aberturas sujas e imperfeições de construção, resultando em lentes que não são perfeitamente cilíndricas e produzindo imagens com dois diferentes focos perpendiculares. Esta aberração - "astigmatismo" - pode ser corrigida aplicando-se um campo magnético fraco sobre os eixos do campo, para tornar as lentes simétricas ao feixe.

Neste trabalho, o sinal de interesse é o de raios X, que fornece informações acerca da composição química elementar da amostra. Assim, o feixe tem que apresentar energia suficiente para se obter emissões de raios X característicos dos átomos da amostra.

Os elétrons do feixe interagem de modo elástico com a amostra, propagando-se em novas trajetórias através de várias camadas de átomos antes de perder toda sua energia. Interações inelásticas também ocorrem, e podem dar origem aos raios X. A combinação dos efeitos elásticos e inelásticos dá origem a um volume de interação com dimensões na faixa de micrômetros, mesmo com um feixe de diâmetro na faixa dos nanômetros. Quanto maior a energia do feixe, maior é o volume de interação, reduzindo consideravelmente a resolução obtida.

Em um microscópio eletrônico de varredura, elétrons do feixe podem provocar a criação de vacâncias nas camadas eletrônicas mais internas dos átomos que compõem a amostra. Elétrons de camadas superiores irão eventualmente preencher estas vacâncias, emitindo um fóton cuja energia é característica do elemento químico em questão, permitindo assim a análise química elementar da amostra.

Elétrons retroespalhados (BSE, do inglês *Backscattered Electrons*) são os elétrons do feixe que atravessaram a superfície da amostra e sofreram espalhamento elástico fazendo-os retornar à superfície da amostra. A seção de choque de elétrons retroespalhados é uma função do número atômico do alvo, de modo que a intensidade de um ponto em uma imagem de BSE dá informação sobre a composição química do mesmo.

Elétrons secundários são elétrons das camadas mais externas dos átomos, de energia de ligação mais fraca, que acumularam energia cinética suficiente para que fossem ejetados do átomo e postos em movimento, devido ao espalhamento inelástico do feixe incidente. Consideram-se elétrons secundários aqueles cuja energia está abaixo de 50eV. Os elétrons que contribuem significativamente na produção de imagens no MEV apresentam uma

distribuição de energia com pico na faixa entre 2 e 5 eV, sendo que 90% dos elétrons está na faixa entre 0 e 10 eV - Goldstein (2003).

2.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Quando um átomo é excitado, comumente por uma fonte de raios X ou um feixe de elétrons, um elétron pode ser ejetado de uma das camadas eletrônicas mais internas, originando uma vacância. Esta vacância torna o átomo instável e um elétron de uma camada mais externa acaba por ocupá-la. A energia perdida pelo elétron neste processo é emitida na forma de raios X e corresponde à diferença entre as energias do elétron no início e no final do processo. Na figura 2.1 é apresentada uma representação esquemática das possíveis transições entre os níveis de energia e suas denominações. Os níveis de energia dos elétrons de um átomo assumem apenas um certo número de valores bem definidos, tornando possível determinar a identidade do átomo que deu origem aos fótons de raios X.

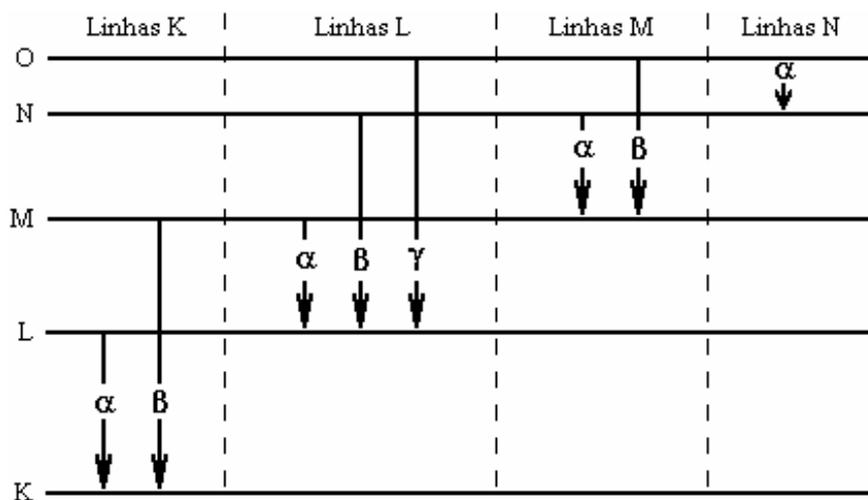


Fig. 2.2 Representação esquemática das possíveis transições eletrônicas e suas denominações (Adaptado de Nagata, 2001)

A intensidade da radiação emitida é proporcional à concentração da espécie emitente, permitindo sua quantificação - Grieken (2001). A técnica não permite determinar a espécie química em que o elemento se encontra, por lidar apenas com elétrons das

camadas mais internas dos átomos. Transições eletrônicas em elementos leves, no entanto, são ligeiramente influenciadas pela vizinhança química do átomo.

Em função da maneira pela qual os espectrômetros distinguem entre os fótons emitidos pelos diversos elementos da uma amostra, as técnicas de análise podem ser classificadas como EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) ou WDS (*Wavelength Dispersive Spectrometry*).

Em espectrômetros WDS (figura 2.2), a radiação policromática do tubo de raios X incide na amostra e ejeta elétrons de seus átomos, resultando na emissão de fluorescência de raios X que é dispersada por cristais apropriados, de acordo com a lei de Bragg,

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (2.1)$$

onde n é a ordem da reflexão, representada por um número natural diferente de zero, λ é o comprimento de onda da radiação emitida pela amostra, d é o espaçamento interplanar do cristal analisador e 2θ é o ângulo de difração.

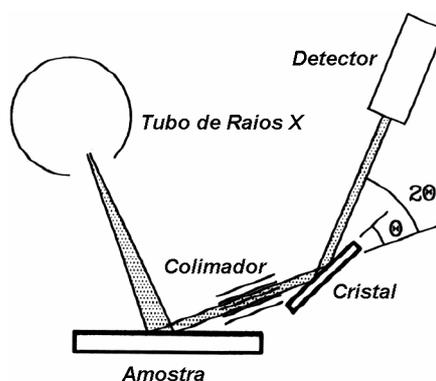


Fig. 2.3 Exemplo de geometria de um equipamento WDS, onde θ é o ângulo entre o feixe colimado de fluorescência de raios X da amostra e o plano do cristal analisador e 2θ é o ângulo de difração (Adaptado de Lachance & Claisse, 1994)

Em um espectrômetro EDS (vide figura 2.3), a radiação proveniente da amostra incide diretamente em um detector de estado sólido que tem a propriedade de discriminar fótons em termos de suas energias - Lachance & Claisse (1994).

A fonte de excitação usualmente consiste de um tubo de raios X, no qual a radiação é produzida pela frenagem de elétrons em um alvo específico (efeito conhecido por "Bremstrahlung") - Grieken (2001). No microscópio eletrônico de varredura (MEV), a fluorescência é excitada diretamente pelo feixe de elétrons do microscópio.

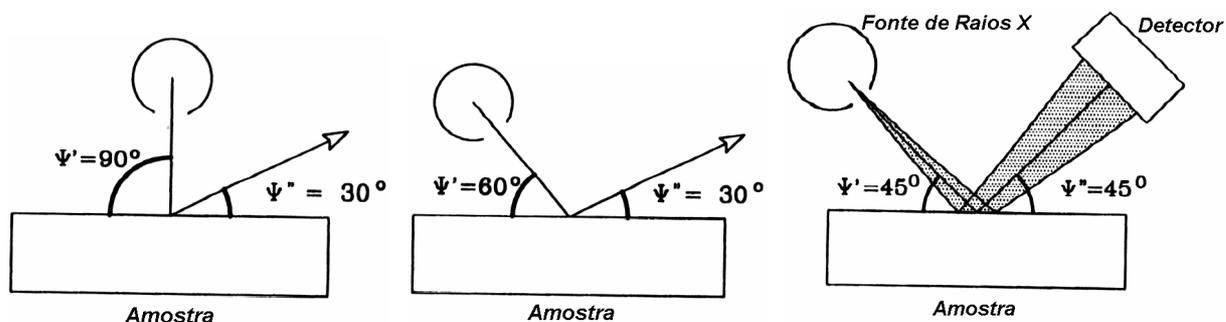


Fig. 2.4 Exemplos de geometrias de equipamentos EDS, onde ψ' é o ângulo de incidência do feixe de raios X de excitação em relação à superfície da amostra e ψ'' é o ângulo de detecção (Adaptado de Lachance & Claisse, 1994)

Diversas interferências podem causar desvios na quantificação, e devem ser corrigidas matematicamente ou evitadas, através de uma preparação de amostras adequada e de uma calibração adequada do equipamento. As interferências decorrentes da presença de diversos elementos interagindo entre si na amostra são chamadas de *efeitos de absorção* e *efeitos de intensificação* de fluorescência, ou simplesmente *efeitos de matriz*. Os efeitos de absorção são causados pela absorção dos raios X que irradiam a amostra e pela absorção dos raios X fluorescentes através da amostra, enquanto os efeitos de intensificação são observados quando um elemento pode ser excitado pelos raios X fluorescentes de outros elementos coexistentes na amostra. A intensidade de fluorescência total é a soma da fluorescência dos átomos excitados pelos raios X que irradiam a amostra e a fluorescência dos átomos excitados pelos raios X provenientes de átomos vizinhos - Shiraiwa (1966). Devido a efeitos de absorção e intensificação, as intensidades dos raios X fluorescentes raramente são diretamente proporcionais à concentração dos elementos dos quais elas

provêm. Assim é necessário desenvolver métodos para a correção dos efeitos de matriz, que podem ser agrupados em métodos de parâmetros fundamentais e de coeficientes empíricos. No que segue, será considerado o caso da excitação da fluorescência de raios X da amostra por meio de um tubo de raios X.

2.3 Método de Parâmetros Fundamentais

Diversos modelos matemáticos têm sido propostos na busca de uma relação quantitativa entre a intensidade dos picos de fluorescência e a concentração dos elementos presentes na amostra, para que a alta precisão inerente à medida da intensidade experimental possa conduzir a um resultado composicional também de alta precisão - Lachance & Claisse (1994). Os primeiros métodos matemáticos utilizados foram derivados da equação de Sherman - Sherman (1955), que fornece a base teórica de todos os métodos de correção de efeitos de matriz.

O Método dos Parâmetros Fundamentais (FP - do inglês *Fundamental Parameters*) - Criss & Birks (1968), dispensa a necessidade de padrões. No entanto, as incertezas presentes nos coeficientes de atenuação em massa e nos rendimentos de fluorescência reduzem a confiabilidade do método.

A análise da fluorescência primária por Parâmetros Fundamentais é feita considerando o processo de interação entre a radiação incidente e os elementos da amostra, calculando-se a probabilidade do elemento ser excitado pela radiação incidente e a probabilidade da fluorescência resultante ser absorvida pela amostra, a partir da composição da amostra e das características da fonte de excitação.

2.3.1 Fluorescência Primária

Seja $I_0(\lambda_0)$ a intensidade de um feixe paralelo de radiação monocromática de comprimento de onda λ_0 incidindo sobre a superfície de uma amostra, tal como representado na figura 2.4. A radiação é gradualmente absorvida pela amostra e sua intensidade a uma profundidade t , $I_t(\lambda_0)$, é dada pela lei de Beer-Lambert:

$$I_t(\lambda_0) = I_0(\lambda_0) \exp[-\mu_s(\lambda_0) \rho_s t (\csc \psi')] \quad (2.2)$$

onde $\mu_s(\lambda_0)$ é o coeficiente de atenuação em massa para fótons de comprimento de onda λ_0 , que depende da composição da amostra, ρ_s é a densidade da amostra, ψ' é o ângulo de incidência e t é a profundidade em que a radiação incidente promove a fluorescência da amostra.

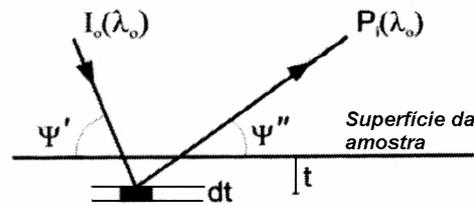


Fig. 2.5 Trajetória de um fóton de radiação X penetrando na amostra em um ângulo ψ' , excitando uma região interna $(t+dt)$, produzindo a radiação primária $P(\lambda_0)$ que deixa a amostra em um ângulo ψ'' (Adaptado de Grieken, 2001)

O coeficiente de atenuação em massa $\mu_s(\lambda_0)$ é calculado somando-se os coeficientes de atenuação em massa de cada elemento j presente na amostra, cada um multiplicado pela sua fração em massa W_j ,

$$\mu_s(\lambda_0) = \sum_{j=1}^n [\mu_j(\lambda_0) W_j] \quad (2.3)$$

onde n é a quantidade de elementos presentes na amostra.

Considere a excitação de um elétron da camada K. Apenas uma fração dos fótons absorvidos remove elétrons desta camada. A fração do feixe incidente absorvida pelo analito i na camada entre t e $(t+dt)$ é dada por

$$W_i \mu_i(\lambda_0) \rho_s \cos \sec \psi' dt \quad (2.4)$$

Apenas uma fração de fótons absorvidos removem elétrons da camada K . Esta fração é dada por $(r_{iK}-1)/r_{iK}$, onde r_{iK} é a razão de salto de absorção da camada K para o elemento i . A fração de vacâncias na camada K que acabam gerando emissões de raios X é dada pelo rendimento de fluorescência ω_{iK} , e a fração de fótons $K\alpha$ na radiação total emitida é dada pela probabilidade de transição $f_{iK\alpha}$. Estes três fatores podem ser combinados em um fator denominado $Q_i(\lambda_0, \lambda_i)$,

$$Q_i(\lambda_0, \lambda_i) = \omega_i \frac{r_{iK} - 1}{r_{iK}} f_{iK\alpha} \quad (2.5)$$

Os fótons gerados são emitidos em todas as direções, e somente uma fração é emitida na direção do detector. Considerando-se Ω o ângulo sólido do sistema de detecção, a fração detectada é dada por $\Omega/4\pi$, em radianos. O ângulo Ω deve ser pequeno o suficiente para que o feixe que sai da amostra em um ângulo ψ'' seja considerado paralelo. A fração de fótons que deixam a amostra em um ângulo ψ'' é

$$\exp[-\mu_s(\lambda_i) \rho_s t \cos \sec \psi''] \quad (2.6)$$

A intensidade do pico $K\alpha$ no espectro de fluorescência do elemento i , quando excitado por um feixe incidente de comprimento de onda λ_0 , é denominada $P_i(\lambda_0)$, e é dada por

$$P_i(\lambda_0) = I_0(\lambda_0) \exp[-\mu_s(\lambda_0) \rho_s t \cos \sec \psi'] \\ \times \mu_i(\lambda_0) W_i Q_i(\lambda_0, \lambda_i) \rho_s \cos \sec \psi' dt \frac{\Omega}{4\pi} \exp[-\mu_s(\lambda_i) \rho_s t \cos \sec \psi''] \quad (2.7)$$

que pode ser reduzida a

$$P_i(\lambda_0) = I_0(\lambda_0) \mu_i(\lambda_0) W_i Q_i(\lambda_0, \lambda_i) (\cos \sec \psi') \frac{\Omega}{4\pi} \\ \times \exp[-(\mu_s(\lambda_0) \cos \sec \psi' + \mu_s(\lambda_i) \cos \sec \psi'') \rho_s t] \rho_s dt \quad (2.8)$$

Integrando sobre toda a amostra, a partir da superfície,

$$P_i(\lambda_0) = I_0(\lambda_0) \mu_i(\lambda_0) W_i Q_i(\lambda_0, \lambda_i) (\cos \sec \psi') \frac{\Omega}{4\pi} \times \int_0^{\infty} \exp[-(\mu_s(\lambda_0) \cos \sec \psi' + \mu_s(\lambda_i) \cos \sec \psi'')] \rho_s t] \rho_s dt \quad (2.9)$$

resulta a seguinte expressão para a fluorescência primária:

$$P_i(\lambda_0) = \frac{I_0(\lambda_0) \mu_i(\lambda_0) W_i (\cos \sec \psi') Q_i(\lambda_0, \lambda_i) (\Omega / 4\pi)}{\mu_s(\lambda_0) \cos \sec \psi' + \mu_s(\lambda_i) \cos \sec \psi''} \quad (2.10)$$

Esta expressão é aplicável quando se trata de um pico $K\alpha$. Para outros picos de fluorescência são necessárias algumas alterações - Grieken (2001).

2.3.2 Fluorescência Secundária

Os fótons característicos de um elemento podem excitar átomos de outro elemento, gerando fótons característicos deste último elemento. Estes fótons adicionais não foram considerados na expressão de fluorescência primária descrita anteriormente. Na figura 2.5, consideram-se duas camadas, uma contendo o elemento intensificador e outra contendo o elemento cuja radiação é intensificada. Uma vez gerada a fluorescência primária, ela será absorvida através da amostra até atingir o elemento intensificador, na segunda camada. A radiação excitante agora é a fluorescência primária proveniente do elemento intensificador, com um seu coeficiente de absorção de massa característico.

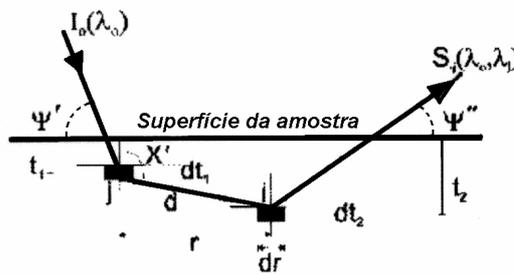


Fig. 2.6 Trajetória de um fóton de radiação X penetrando na amostra em um ângulo Ψ' , excitando uma região interna (t_1+dt_1) , produzindo a radiação primária $P(\lambda_0)$, que por sua vez excita outra região (t_2+dt_2) , finalmente produzindo a radiação secundária $S(\lambda_0, \lambda_1)$, que deixa a amostra a um ângulo Ψ'' (Adaptado de Grieken, 2001)

A maior dificuldade do modelo é a descrição de sua geometria, no que diz respeito à distância entre as duas camadas e à trajetória do fóton primário. A segunda camada não está necessariamente em uma profundidade maior do que a primeira como na figura 2.5, e as trajetórias não estão necessariamente no mesmo plano. Após as modificações necessárias e posterior integração, a expressão para a intensidade da fluorescência secundária é

$$S_{ij}(\lambda_0, \lambda_j) = \frac{I_0(\lambda_0)(\cos \sec \psi') \mu_j(\lambda_0) W_j Q_j(\lambda_0, \lambda_j) \mu_i(\lambda_j) W_i Q_i(\lambda_j, \lambda_i) (\Omega / 4\pi)}{2(\mu_s(\lambda_0) \cos \sec \psi' + \mu_s(\lambda_i) \cos \sec \psi'')} \quad (2.11)$$

$$\times \left(\frac{\sin \psi'}{\mu_s(\lambda_0)} \ln \left[1 + \frac{\mu_s(\lambda_0)}{\mu_s(\lambda_j) \sin \psi'} \right] + \frac{\sin \psi''}{\mu_s(\lambda_j)} \ln \left[1 + \frac{\mu_s(\lambda_j)}{\mu_s(\lambda_j) \sin \psi''} \right] \right)$$

onde $S_{ij}(\lambda_0, \lambda_j)$ é a intensidade da fluorescência secundária do elemento i excitado pela radiação característica de comprimento de onda λ_j , que por sua vez foi excitada pela radiação primária de comprimento de onda λ_0 .

Os fótons $K\beta$ também possuem energia suficiente para excitar fótons característicos de átomos das redondezas, de modo que todas as contribuições individuais devem ser somadas para calcular a intensificação total de um elemento pela radiação de outro. Para que um átomo seja capaz de fazer um outro átomo emitir fluorescência secundária, a energia fóton de fluorescência primária deve ser maior do que o limiar de excitação do elemento intensificado.

A intensidade característica total é dada pela soma da fluorescência primária e secundária:

$$I_i(\lambda_0) = P_i(\lambda_0) + \sum_j S_{ij}(\lambda_0, \lambda_j) \quad (2.12)$$

A fluorescência terciária contribui geralmente com menos de 3% da fluorescência total, sendo usualmente ignorada - Grieken (2001).

Considerando-se um feixe incidente policromático, a equação anterior precisa ser adaptada. Comprimentos de onda maiores do que aquele do limiar de excitação do elemento de interesse não podem excitar radiação fluorescente e devem ser desconsiderados. Substituindo-se $I_0(\lambda_0)$ por uma função que represente o espectro da fonte de excitação, $J(\lambda)$, tem-se

$$I_i = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{edge,i}} I_i(J(\lambda))d\lambda = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{edge,i}} \left[P_i(\lambda) + \sum_j S_{ij}(\lambda, \lambda_j) \right] d\lambda \quad (2.13)$$

De forma geral, os comprimentos de onda mais próximos das bordas de absorção são os que mais contribuem para a excitação de um elemento.

2.4 Coeficientes Empíricos

Devido à dificuldade em se determinar com precisão diversas constantes utilizadas no método por Parâmetros Fundamentais, métodos empíricos e semi-empíricos foram desenvolvidos, onde os valores dos coeficientes de correção de matriz são determinados através da análise de materiais de referência - Lachance & Claisse (1994), onde parâmetros como a distribuição espectral do feixe incidente, a geometria do equipamento e os coeficientes de atenuação em massa não são utilizados e não precisam ser conhecidos.

Assim, os métodos por coeficientes empíricos são baseados estritamente em dados experimentais, e parâmetros fundamentais e instrumentais não são utilizados nos cálculos das concentrações.

Diversos modelos foram propostos na tentativa de melhorar a precisão da análise por fluorescência de raios X, conforme exemplificado a seguir,

1. Modelo Criss & Birks:

$$C_i = R_i [C_i r_{ii} + C_j r_{ij} + C_k r_{ik} + \dots] \quad (2.14)$$

2. Modelo Lachance-Trail:

$$C_i = R_i [1 + r_{ik} C_j + r_{ik} C_k + \dots] \quad (2.15)$$

3. Modelo Rasberry-Heinrich:

$$C_i = R_i \left[1 + \sum_j r_{ij} C_j + \sum_k \left(\frac{r_{ik}}{1 + C_i} \right) C_k \right] \quad (2.16)$$

4. Modelo Lucas-Tooth & Price:

$$C_i = r_0 + I_i [r_i + r_{ii} I_i + r_{ij} I_j + r_{ik} I_k + \dots] \quad (2.17)$$

5. Modelo Lucas-Tooth & Pyne:

$$C_i = r_0 + C_{i,aparente} [r_i + r_{ij} C_{i,aparente} + r_{ij} C_{j,aparente} + \dots] \quad (2.18)$$

6. Modelo JIS - Japanese Industrial Standard:

$$C_i = (a + bI_i + cI_i^2) \left[1 + \sum_j r_{ij} C_j \right] \quad (2.19)$$

onde C_i indica a concentração do elemento i ; r_{ij} e r_{ik} são coeficientes empíricos; R_i indica a intensidade do pico de fluorescência do elemento i em relação àquela do elemento puro e a , b e c são constantes - Lachance & Claisse (1994).

Apesar da evolução dos métodos de correções de efeitos de matriz, todos pressupõem que as amostras apresentem composições homogêneas e são, portanto, de difícil aplicação em amostras onde a homogeneidade é difícil de ser atingida. De uma forma geral, os efeitos de matriz podem ser bastante reduzidos mediante uma conveniente preparação da amostra. Assim, uma correta preparação de amostras torna-se de essencial importância para a análise por fluorescência de raios X, e será descrita a seguir.

2.5 Preparação de Amostras

A preparação de amostras deve garantir a produção de um espécime que apresente uma distribuição estreita de tamanhos de grãos e também homogeneidade da composição através de seu volume. Em amostras sólidas, esta condição pode ser atingida através de etapas intercaladas de cominuição e quarteamento da amostra, à qual pode-se adicionar um agente aglomerante de baixa absorção e não detectável pelo equipamento, como ácido bórico, amido, ácido acetil-salicílico ou ceras especiais, permitindo a confecção de uma pastilha prensada (PPP, do inglês "*pressed powder pellet*"). No entanto, elementos como flúor, sódio, alumínio e silício estão sujeitos ao efeito mineralógico: como os raios X são atenuados pela amostra, existe uma profundidade crítica de penetração além da qual não é possível detectar raios X fluorescentes. Esta profundidade depende da energia do fóton de raio X e da composição da amostra. Como o efeito mineralógico é inversamente proporcional à profundidade crítica, em pastilhas prensadas os elementos mais leves emitem fluorescência significativamente reduzida. Uma alternativa é a diluição de uma pequena quantidade de amostra em um fundente, usualmente tetraborato ou metaborato de lítio, para posterior fusão, dando origem a uma pastilha vítrea (FGD, do inglês "*fused glass disc*") que apresenta maior profundidade crítica de penetração e conseqüentemente menor efeito mineralógico - Mori (1999). A fusão da amostra é conduzida em cadinho de platina, por apresentar boa inércia química inclusive em altas temperaturas, exceto quando se trata de amostras não completamente oxidadas, como sulfetos e metais, e quando a amostra contém grafite, que não é fusível na temperatura usual de trabalho, formando uma mancha flutuante na massa fundida ("*black spot*"). Métodos de fusão mais recentes incluem a adição de agentes oxidantes associada a uma etapa de fusão em temperatura relativamente baixa, permitindo que amostras metálicas e sulfetos sejam oxidados antes da platina atingir sua temperatura de reação. A oxidação das amostras durante o processo de fusão pode

causar perda ou ganho de massa, que devem ser corrigidos após a análise do material. Em função da intensidade reduzida devido à diluição da amostra e das limitações impostas pelo uso de cadinhos de platina, muitos analistas preferem trabalhar com pastilhas prensadas e contornar o problema do efeito mineralógico através de curvas de calibração que cubram faixas estreitas de concentração, de modo que o efeito mineralógico nas amostras seja semelhante e possa ser estimado.

2.6 Análise Modal por Balanço de Massa

A análise modal por balanço de massa é aplicada em geologia (quantificação de minerais em rochas), na indústria de cimento e em qualquer outra atividade que envolva a necessidade de quantificação de fases inorgânicas em materiais multifásicos, desde que seja possível obter a análise química do material bruto e de suas fases de forma precisa - Rosen (1995).

Neste método, o percentual de cada fase é determinado através de uma regressão linear múltipla tendo como dados de entrada a composição química do composto e a composição química de cada um de seus constituintes - Paktunc (2004).

As composições químicas são geralmente obtidas através de análise por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), uma vez que esta técnica permite quantificar praticamente qualquer elemento químico a partir do boro (B, $Z=5$) de forma rápida e precisa, além da possibilidade de ser acoplada a um microscópio de varredura eletrônica, permitindo análises de regiões extremamente pequenas. Assim, a composição química do volume da amostra é determinada em um equipamento cujo feixe de excitação é um feixe de raios X enquanto a composição química das fases é obtida pela excitação por um feixe de elétrons, no MEV.

Usando uma rocha como exemplo de aplicação do método, a concentração de um óxido j em uma rocha C_R^j pode ser expressa pela seguinte equação de balanço de massa:

$$C_R^j = \sum_{i=1}^n C_i^j X_i \quad (2.20)$$

onde C_i^j é a concentração do óxido j no mineral i , n é a quantidade total de minerais, X_i é a fração em massa do mineral i e, naturalmente,

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1 \quad (2.21)$$

As equações de balanço de massa podem ser escritas na forma de uma matriz,

$$\begin{pmatrix} C_1^1 & C_2^1 & \dots & C_n^1 \\ C_1^2 & C_2^2 & \vdots & C_n^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_1^m & C_2^m & \dots & C_n^m \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_R^1 \\ C_R^2 \\ \vdots \\ C_R^m \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

e são resolvidas para X_n variáveis por meio de técnicas convencionais de álgebra linear - Riley (1998).

Em aplicações geológicas, a quantidade de óxidos ou elementos rotineiramente analisados para a composição total de rochas é freqüentemente maior que a quantidade de minerais predominantemente presentes. Nos casos em que a quantidade de elementos é igual à quantidade de minerais, existe uma única solução. Caso a quantidade de elementos seja maior que a quantidade de minerais, existe mais de uma solução.

A experiência demonstra que a análise modal por balanço de massa apresenta algumas limitações da técnica quando aplicada a alguns tipos de compósitos. A regressão linear mostrou-se muito sensível a pequenas imprecisões das análises químicas, levando a resultados bastante divergentes. Esta dificuldade é agravada quando o compósito apresenta fases de difícil quantificação, como inorgânicos voláteis que podem ser perdidos durante a preparação da amostra, carbonatos e compostos de enxofre, por exemplo. Ainda que fossem

alcançadas condições ótimas para a determinação da composição química das fases, o método apresenta uma séria limitação, uma vez que não é possível quantificar separadamente duas fases que apresentem os mesmos elementos químicos e sejam diferenciadas exclusivamente pela concentração de seus constituintes. Nestes casos, o cálculo da regressão tende a apresentar um valor errôneo para as fase. Os constituintes da amostra devem apresentar elementos suficientemente independentes para evitar dificuldades numéricas - Paktunc (1997).

2.7 Análise Modal via Análise de Imagem

Neste método a quantificação das fases presentes no compósito é feita através da determinação da área ocupada por cada fase em imagens de seções polidas do material, com auxílio de um programa de análise de imagens.

As imagens geralmente são obtidas por microscopia eletrônica de varredura, em diversas magnificações e contrastes, e as fases distintas são identificadas por diferentes tons de cinza. A relação entre as fases e os tons de cinza na imagem depende do detector utilizado. A quantidade de imagens necessárias para atingir uma determinada precisão na análise modal depende da distribuição de tamanho de grão, da homogeneidade das fases e da diversidade da natureza química das fases - Leszek (1999).

O programa de análise de imagens quantifica a área ocupada por cada tom de cinza. A razão entre a área ocupada por cada fase e a área total das imagens obtidas é proporcional ao percentual de cada fase presente no compósito. O sucesso desta técnica depende, portanto, da possibilidade de se obter um bom contraste entre as fases presentes no compósito. Isto, no entanto, nem sempre é possível, como demonstrado na figura 2.6, que exhibe diferentes imagens obtidas por elétrons retroespalhados de um material com mais de 15 fases. O ajuste de contraste e brilho da imagem mais a esquerda permite a identificação

de apenas 3 ou 4 fases. A imagem central evidencia a presença de outras fases que, na imagem anterior, ficavam indistintas na região negra. Já a imagem da direita, mais clara e contrastada dentre as três, evidencia que tons de cinza aparentemente indicadores de uma mesma fase são, na verdade, representantes de fases distintas; entretanto, na imagem da direita as fases indicadas por tons mais próximos ao branco começam a se tornar indistinguíveis entre si. Assim, surge a necessidade de se trabalhar com diversos ajustes de contraste e brilho, para tornar a técnica abrangente a todas as fases deste material.

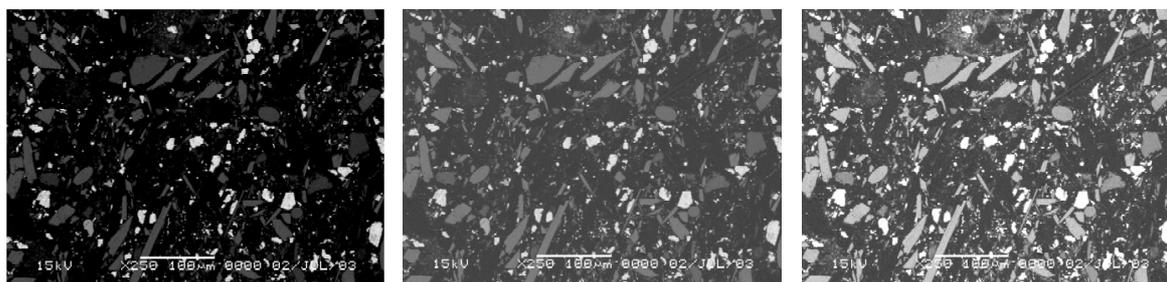


Fig. 2.7 *Imagens de microscopia eletrônica de varredura de um compósito contendo mais de 15 fases, com diferentes ajustes de contraste e brilho. Imagem de elétrons retroespalhados, magnificação de 250X, feixe de 15 kV.*

Uma alternativa para a distinção das diversas fases presentes em um material compósito é trabalhar com mapas de elementos, por EDS. Um mapa de elemento é uma imagem em tons de cinza que indica a intensidade de apenas um elemento químico, na qual as regiões mais claras indicam maior concentração. Utilizando-se programas adequados, é possível sobrepor diversos mapas de elementos e efetuar operações lógicas com cada ponto sobreposto. Os mapas também podem passar por binarizações para identificar diferentes fases em uma imagem, com a desvantagem de aumentar a quantidade de informação a ser manipulada. Apesar de existirem programas específicos para esta tarefa, é necessário informar ao programa quais são as fases de interesse para que o mesmo possa definir as operações lógicas a serem utilizadas nas operações com os mapas, para cada fase.

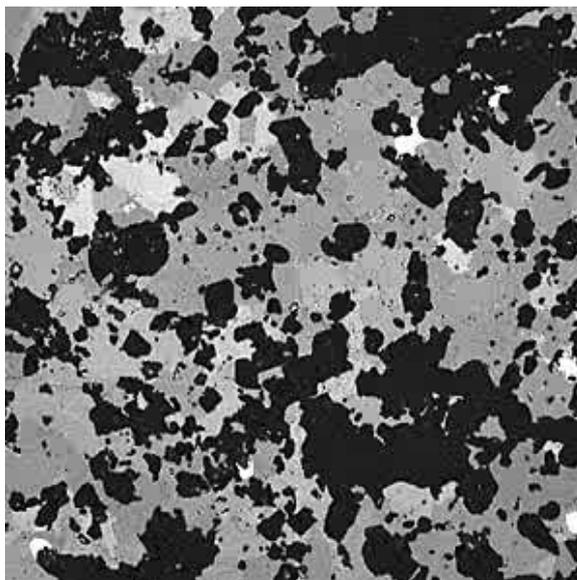


Fig. 2.8: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um calcáreo, por elétrons retroespalhados - 1 mm² (Rice & Shaffer, 2005)

O exemplo a seguir ilustra uma análise modal por análise de imagem de uma amostra de calcáreo contendo 7 fases - Rice & Shaffer (2005). Na imagem obtida por elétrons retroespalhados (figura 2.7), as áreas de tonalidades cinza e branco contêm pirita, óxidos de ferro e titânio (ilmenita), espinélio e calcita, e a área mais escura contém dolomita, olivina forsterítica e olivina alterada (clinohumita). As fórmulas aproximadas destes minerais são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Fórmulas aproximadas dos minerais da amostra de calcáreo

Mineral	Fórmula aproximada
Pirita	FeS ₂
Ilmenita	FeTiO ₃
Espinélio	MgAl ₂ O ₄
Calcita	CaCO ₃
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂
Forsterita	(Mg,Fe,Ti) ₂ SiO ₄
Clinohumita	Mg ₉ (SiO ₄) ₄ (F,OH) ₂

Obtendo-se um mapa de magnésio (figura 2.8), ficam evidenciadas as regiões onde se encontram a olivina forsterítica (Fo) e a dolomita (Do). No entanto, ainda não se

distingue a olivina alterada - clinohumita (Chu). Para que estas fases sejam mapeadas, é necessário separá-las das outras e depois obter um mapa de titânio. A separação pode ser feita a partir de um histograma dos tons de cinza da imagem. Na figura 2.9, um histograma demonstrando como separar a forsterita e a clinohumita das outras fases é apresentado. O mesmo histograma pode ser utilizado para separar o espinélio e a dolomita. A imagem resultante é uma imagem binária (figura 2.10), onde os *pixels* brancos marcam a presença de forsterita e clinohumita, e os *pixels* negros marcam a ausência de ambos.

O mesmo procedimento é executado sobre um mapa de titânio, resultando em outra imagem binária. A sobreposição das duas imagens permite separar a olivina da clinohumita, resultando uma terceira imagem (figura 2.11), onde os pixels brancos marcam a presença de clinohumita, e os pixels negros marcam sua ausência. A operação lógica realizada pelo *software*, para cada pixel é: $[Chu + Fo] \wedge [\text{baixo titânio}] = Chu$

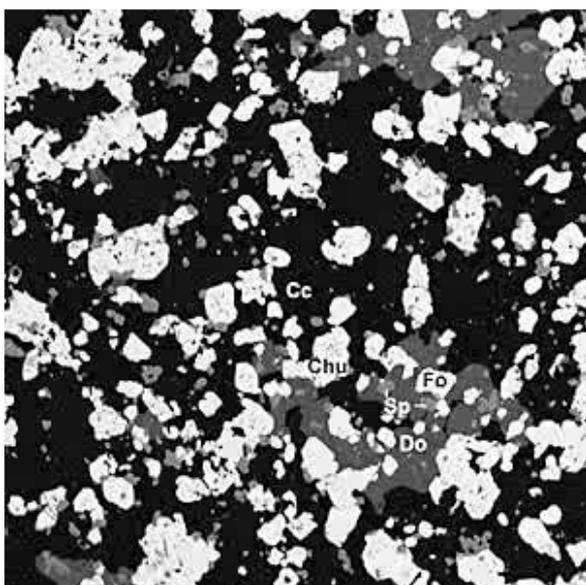


Fig. 2.9: Mapa de magnésio salientando a olivina forsterítica e a dolomita. - 1 mm² (Rice & Shaffer, 2005)

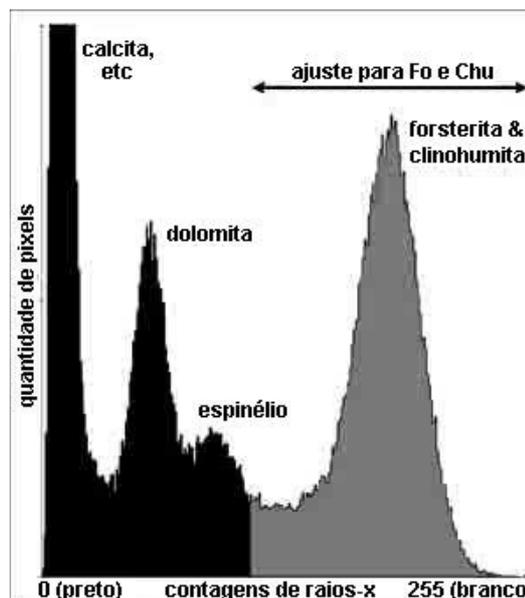


Fig. 2.10: Histograma dos tons de cinza da do mapa de magnésio (Rice & Shaffer, 2005)

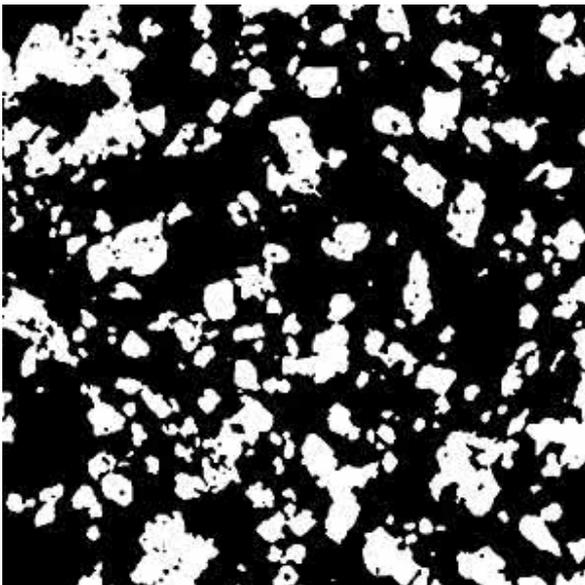


Fig. 2.11: Imagem binária indicando a presença de forsterita e clinohumita, em branco - 1 mm^2 (Rice & Shaffer, 2005)

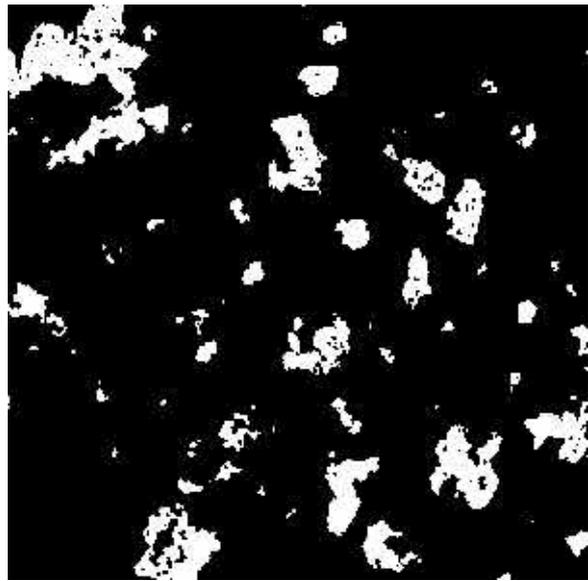


Fig. 2.12: Imagem binária indicando a presença de clinohumita - 1 mm^2 (Rice & Shaffer, 2005)

Após o processamento de todos os elementos e todos os histogramas, e a geração de muitas imagens binárias, resultantes de diversas relações lógicas, é possível mapear a imagem com cores, em função das fases identificadas, conforme ilustrado na figura 2.12. A determinação da área ocupada por cada fase é apresentada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Composição modal de uma amostra de calcáreo obtida através da quantificação de sucessivas binarizações por histogramas (Rice & Shaffer, 2005)

Fase	% em área
calcita	54,5
dolomita	8,4
olivina	18,3
clinohumita	11,4
espinélio	4,1
pirita	0,4
apatita	0,1

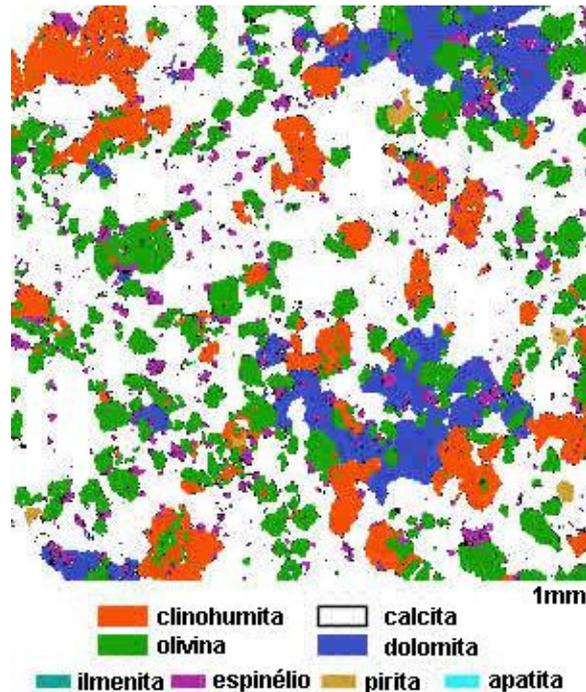


Fig. 2.13: Imagem final, resultante da sobreposição de diversas imagens binarizadas, onde é possível visualizar todas as fases identificadas - 1 mm² (Rice & Shaffer, 2005)

Assim, a técnica torna-se uma ferramenta poderosa capaz de distinguir fases que apresentam o mesmo tom de cinza em contrastes convencionais. A principal desvantagem da técnica é o excessivo tempo de aquisição e tratamento dos mapas de elementos, especialmente quando uma área relativamente grande da amostra precisa ser analisada para que a análise seja representativa. Essa dificuldade se agrava em materiais em que a magnificação necessária para visualizar as fases impede a aquisição de imagens que apresentem uma distribuição representativa de seus componentes, obrigando o analista a adquirir mapas de elementos em diversas magnificações.

Outra desvantagem da técnica reside no fato de que a análise é restrita a seções da amostra, cuja composição pode diferir da composição "bulk", especialmente em se tratando de compósitos de partículas anisométricas. Esta dificuldade pode ser contornada, ao menos em parte, analisando diferentes seções de uma mesma amostra ou mediante cominuição da amostra e preparação de uma pastilha.

2.8 Análise Modal via Análise Ponto-a-Ponto

Neste método a análise modal é feita a partir da identificação da fase e da contagem de uma quantidade significativa de grãos do compósito - Glagolev (1934). Para a identificação das fases serão utilizados espectros de fluorescência de raios X obtidos por MEV-EDS.

A obtenção de espectros por MEV-EDS permite a análise de regiões extremamente pequenas da amostra, a aquisição automática de espectros e o controle de parâmetros como tempo de aquisição dos espectros e quantidade de coordenadas analisadas. A região amostrada por MEV-EDS é cerca de 10 - 100 vezes maior (figura 2.13) que a área irradiada pelo feixe de elétrons ($\sim 100\text{nm}^2$) - Goldstein (2003). Ainda assim, os espectros adquiridos representam, em sua maioria, uma única fase, o que facilita sua interpretação.

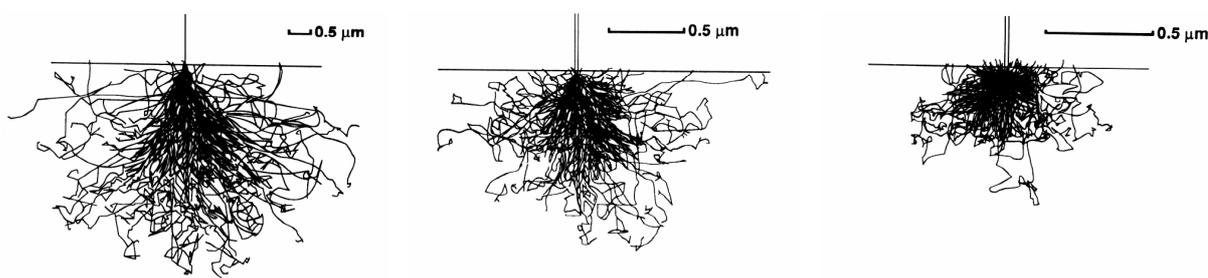


Figura 2.14 Simulação de Monte Carlo ilustrando o volume de interação entre um feixe de elétrons de 20 keV e carbono (a), ferro (b) e urânio (c) (Adaptado de Goldstein, 2003)

A quantidade de espectros a serem obtidos depende da homogeneidade das fases no compósito, de suas concentrações e da precisão desejada na análise modal. De fato, por se tratar de um problema descrito por uma distribuição multinomial, a variância na fração volumétrica da fase i , na análise ponto-a-ponto, é dada por

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{p_i(100 - p_i)}{n}} \quad (2.23)$$

onde p_i é a fração volumétrica da fase i e n indica a quantidade de coordenadas avaliadas - Plas (1965).

Este resultado é válido quando não existir qualquer correlação entre as medições individuais e será verificado no capítulo 3, por meio de simulações Monte Carlo.

O método de análise ponto-a-ponto pressupõe a existência de uma rotina computacional para a identificação automática dos espectros de fluorescência de raios X. A análise dos espectros pode ser feita por uma rede neural (RN) previamente treinada. A RN é uma técnica em expansão na área de inteligência artificial, que imita o processo de aprendizagem humano. Neste método a RN é um algoritmo que associa padrões de resposta do detector EDS a cada uma das fases presentes no compósito. Para executar essa tarefa, a RN precisa passar por um processo de aprendizagem ou treinamento - Haykin (2001).

A principal vantagem da RN sobre outros métodos de análise de espectros é a velocidade do processo, fator crítico quando existe a necessidade de analisar um número muito grande de espectros. Além disso, a inclusão de novas fases pode ser feita a qualquer momento e não implica em aumento significativo do tempo de processamento - Deacon (2001). Dada a sua relevância para este trabalho, a seguir serão descritos os fundamentos da técnica de Redes Neurais.

2.9 Redes Neurais

As redes neurais são conjuntos de equações multinomiais interdependentes. Os neurônios que compõem esta rede são denominados neurônios artificiais e são distribuídos em camadas seqüenciais, de modo que a primeira camada fornece dados para a camada seguinte e assim por diante, até a camada de saída. A primeira camada recebe o nome de camada de entrada, e a última camada recebe o nome de camada de saída. Caso existam camadas intermediárias, estas são denominadas camadas ocultas. A figura 2.14 está

ilustrada uma rede neural de 5 neurônios, dispostos em 3 camadas, onde $W_{i,j}$ indica a significância da conexão entre dois neurônios.

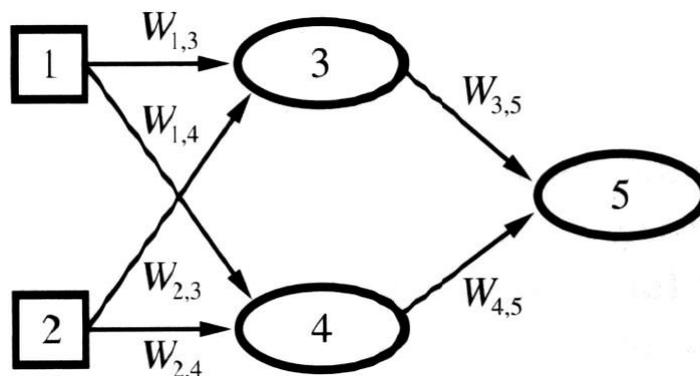


Fig. 2.15: Rede Neural com uma camada de entrada, composta pelos neurônios 1 e 2, uma camada oculta (composta pelos neurônios 3 e 4) e uma camada de saída, que contém apenas o neurônio de número 5. As setas indicam o sentido da alimentação do próximo neurônio através de uma conexão de peso sináptico $W_{i,j}$. (Adaptado de Russell, 2003)

Cada neurônio é alimentado com dados dos neurônios da camada anterior, de modo a ser possível atribuir diferentes significâncias para cada relação entre pares de neurônios transmissores-receptores. A transferência de informações entre os neurônios é chamada de sinapse, e a significância é denominada peso sináptico. O sinal enviado a cada neurônio é calculado a partir de uma *função de ativação* não-linear. A função de ativação comumente utilizada é uma função sigmoideal, que é aplicada sobre a soma dos pesos sinápticos recebidos pelo neurônio. Um esquema do neurônio artificial é apresentado na figura 2.15.

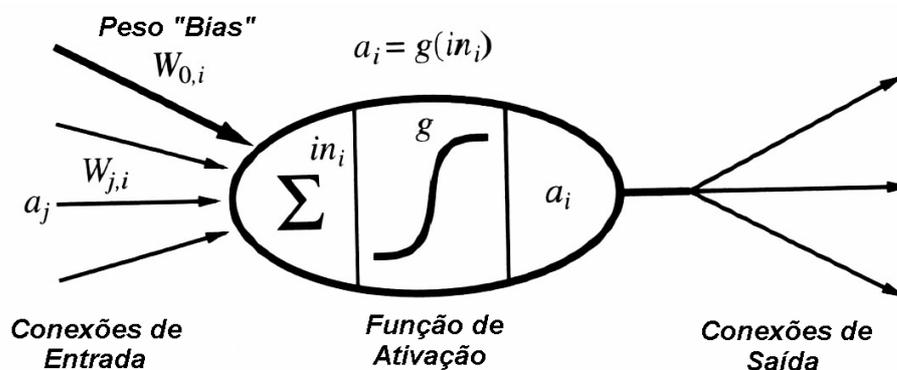


Fig. 2.16: Diagrama esquemático de um neurônio artificial, indicando o somatório das diversas conexões possíveis na entrada, a aplicação da função de ativação sigmoideal e a saída para a próxima camada de neurônios (Adaptado de Russell, 2003)

A vantagem de se adicionar camadas ocultas é que elas aumentam a quantidade de hipóteses que a rede pode representar. Com apenas uma camada oculta, suficientemente grande, é possível representar qualquer função com relativa precisão; com duas camadas, pode-se representar até mesmo funções descontínuas. Infelizmente, é muito difícil determinar com exatidão quais funções podem e quais não podem ser representadas por uma dada estrutura de rede neural - Russell (2003).

Algoritmos de aprendizado para redes que contêm camadas ocultas são muito similares aos algoritmos aplicáveis às redes sem camadas ocultas. Uma das diferenças é que é possível trabalhar com muitas saídas possíveis, de modo a gerar um vetor $hw(x)$ ao invés de um único valor, e cada exemplo apresentado à rede tem um vetor chamado y . A maior diferença é que, enquanto o erro entre o vetor gerado na camada de saída e o vetor esperado é claro, o erro nas camadas ocultas não é determinável, porque os dados de treinamento não incluem os valores que os neurônios das camadas ocultas deveriam apresentar. Assim, é necessário propagar o erro da camada de saída para as camadas ocultas - a retropropagação de erro - Russell (2003).

Para atualizar as conexões entre os neurônios de entrada e os neurônios ocultos, é necessário definir uma quantidade análoga ao termo de erro para os neurônios de saída. A idéia é que um neurônio oculto transporte uma fração do erro de cada neurônio de saída ao qual está conectado. Assim, os valores de erro são divididos de acordo com o peso da conexão entre o neurônio oculto e o neurônio de saída, e são utilizados para gerar os valores de erro da camada oculta.

Os valores de ativação são propagados entre os neurônios através de ligações que possuem um peso que determina a "intensidade" e o sinal de cada ligação. Assim, cada neurônio i computa a soma ponderada de suas entradas,

$$in_i = \sum_{j=0}^n W_{j,i} a_j \quad (2.24)$$

onde $W_{j,i}$ corresponde ao peso sináptico da conexão entre os neurônios j e i enquanto a_j é o valor de ativação propagada do neurônio j para o neurônio i .

A seguir, uma função de ativação g é aplicada a este somatório para derivar a saída do neurônio,

$$a_i = g(in_i) = g\left(\sum_{j=0}^n W_{j,i} a_j\right) \quad (2.25)$$

A função de ativação é utilizada para apontar para um valor "ativo" (próximo a 1) ou "inativo" (próximo a 0), para entradas consideradas corretas ou incorretas, respectivamente. É interessante que a função de ativação seja uma função não-linear – como a função sigmoideal ($1/1+e^{-x}$), que a apresenta a vantagem de ser derivável – para que a rede seja capaz de generalizar funções não-lineares. Todos os neurônios também apresentam um termo de *bias*, cujo valor corrente é registrado em $W_{0,i}$. Os neurônios são ativados quando sua soma ponderada (incluindo o *bias*) exceder $W_{0,i}$.

A diferença entre o valor esperado y e o valor obtido h_w é registrada como um vetor Err . Como a camada de saída pode conter múltiplos neurônios, consideremos Err_i o componente i do vetor $(y-h_w)$. Também é conveniente definir um erro modificado $\Delta_i = Err_i g'(in_i)$. Assim, pode-se escrever a regra de atualização dos pesos dos neurônios como

$$W_{j,i} \leftarrow W_{j,i} + \alpha \times a_j \times \Delta_i \quad (2.26)$$

onde α é a taxa de aprendizagem e a_j é o valor computado para cada neurônio j da camada de entrada, que é carregada com os valores dos exemplares de treinamento.

O processo de retropropagação de erros pode ser resumido como segue:

- Computar os valores de erro dos neurônios de saída

- Repetir as operações seguintes, da camada de saída até a primeira camada oculta após a camada de entrada:

- Propagar os valores de erro para a camada anterior
- Atualizar os pesos entre as duas camadas
- Computar um novo exemplar de treinamento

Durante o treinamento da rede neural, o conjunto de exemplares de treinamento é computado repetidamente pela rede, e a cada ciclo completo pelo conjunto de exemplares de treinamento dá-se o nome de *época*.

Se a estrutura de uma rede neural for muito grande, ela será capaz de memorizar todos os exemplares apresentados no treinamento, como uma grande tabela de procura, mas não vai necessariamente ser capaz de generalizar bem exemplares não vistos antes, a menos que os pesos sinápticos sejam mantidos em valores pequenos, de modo a manter os valores de ativação dentro da região linear da função sigmoideal. Porém, esse procedimento faz com que a rede funcione como uma função linear, com muito poucos parâmetros. Em outras palavras, as redes neurais, como todos os modelos estatísticos, estão sujeitas a um ajuste exagerado (*overfitting*) quando existem muitos parâmetros no modelo. No exemplo da figura 2.16, pode ser observado que os modelos (b) e (c), com muitos parâmetros, se ajustam a todos os dados, mas podem não ser tão genéricos quanto os modelos de menos parâmetros em (a) e (d):

Concentrando-se em redes totalmente conectadas, os únicos parâmetros a serem definidos com relação à estrutura são o número de camadas ocultas e a quantidade de neurônios em cada uma delas. A abordagem geralmente utilizada é tentar diversas configurações e manter aquela cuja resposta seja a mais precisa em relação a um conjunto de espectros de conhecidos.

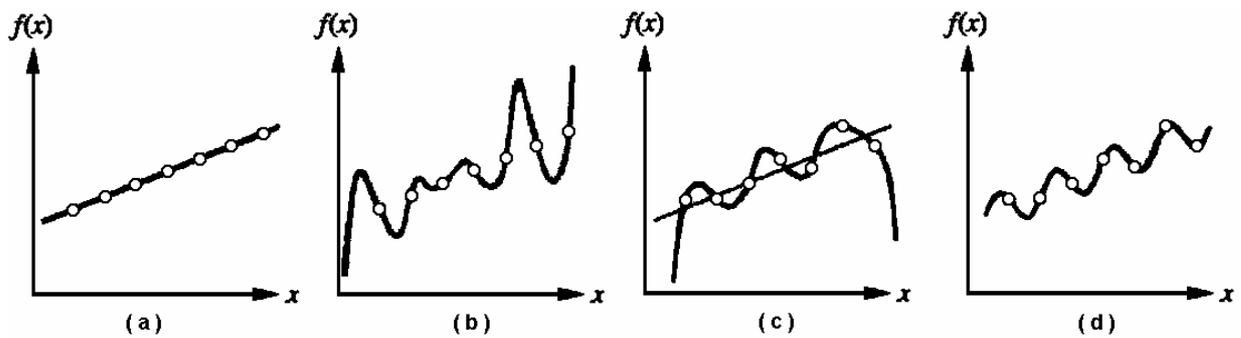


Fig. 2.17: (a) Exemplo do par $(f(x),x)$ e uma hipótese linear e consistente. (b) Mesmo conjunto de dados, com ajuste de um polinômio de 7º grau. (c) Novo conjunto de dados, que admite o ajuste de um polinômio de 6º grau ou de uma função linear. (d) Senóide simples, que se ajusta perfeitamente ao último conjunto de dados (Adaptado de Russell, 2003)

2.10 Escolha do método de análise modal

Dentre os métodos estudados, a técnica por balanço de massa é a única que fornece resultados diretamente em termos de percentual em massa, possibilitando aplicação prática imediata. No entanto, a preparação das amostras (visando a redução dos efeitos de matriz) torna a técnica excessivamente demorada. Além disso, a dificuldade em se quantificar fases cujas composições apresentem os mesmos elementos químicos limita a aplicabilidade da técnica. Também é necessário determinar a composição química de cada fase, exigindo que a amostra seja preparada para análise por microscopia eletrônica de varredura. A principal vantagem desta técnica sobre as outras aqui descritas, como já foi mencionado, é o fato de seus resultados representarem a amostra "bulk" ao invés de uma seção da mesma.

Uma alternativa à quantificação por balanço de massa é a quantificação por análise de imagem de elétrons retroespalhados, que possui atualmente *softwares* de automação tanto para a aquisição de imagens quanto para sua quantificação, o que torna a técnica bastante prática. A dificuldade da técnica está em se obter contrastes adequados a todas as fases possíveis no compósito e problemas com relação às bordas de grãos, que assumem tons de cinza não coerentes com os grãos que as originaram. O uso de mapas de elementos permite sanar estes problemas. No entanto, a aquisição de mapas de elementos de regiões

representativas e o tratamento dos dados gerados são excessivamente demorados, sendo a técnica que mais demanda tempo dentre as mencionadas neste trabalho. Outra desvantagem é a de que os resultados obtidos através desta técnica frequentemente representam apenas a composição de uma seção da amostra.

A última técnica explorada, aqui denominada “análise ponto-a-ponto”, também fornece composições em área de uma seção da amostra. As coordenadas dos pontos de aquisição de espectros apresentam distribuição homogênea, e são geradas aleatoriamente pelo software de controle do MEV, tornando seus resultados bastante representativos a partir de um tempo de aquisição significativamente menor do que nas técnicas por imagem. A técnica também sofre perda de exatidão nas bordas de grãos, e é de difícil aplicação com amostras de grãos muito pequenos (menores do que o volume de interação do feixe de elétrons). Além da automatização, outra vantagem da técnica de análise ponto-a-ponto é o controle da precisão do resultado em função da quantidade de coordenadas amostradas (Eq. 2.25), permitindo análises mais rápidas quando a precisão puder ser comprometida. Após a aquisição de espectros e treinamento da rede, os espectros são interpretados e contados em poucos segundos, para quantidades da ordem de dezenas de milhares de espectros.

A aplicabilidade a diversos materiais, a velocidade de aquisição e interpretação dos dados e as possibilidades de expansão da técnica fez da análise modal ponto-a-ponto a escolhida para estudo neste trabalho.

No capítulo a seguir, será descrito o *software* desenvolvido para implementar redes neurais e a manipulação de espectros necessários à análise modal. O software permite a criação de redes neurais totalmente conectadas, com ou sem camadas ocultas e retropropagação de erro, onde os valores dos neurônios são atualizados por uma função sigmoideal e uma taxa de aprendizagem, com o conjunto de exemplares de treinamento sendo avaliado continuamente, permitindo a criação de curvas de erro em função das

épocas de aprendizagem. O software foi desenvolvido visando a associação de espectros EDS a um vetor na camada de saída, que está relacionado a alguma fase apresentada como exemplar durante o treinamento.

Capítulo 3

Metodologia

Conforme descrito no capítulo anterior, a abordagem escolhida neste trabalho para a análise modal de compósitos é baseada na identificação da fase presente em um grande número de coordenadas sobre a superfície da amostra e na determinação do percentual de cada uma das fases identificadas. A única etapa onde ocorre interferência humana é na preparação da amostra (corte, lixamento, polimento e metalização), sendo o restante do processo automatizado, facilitando a padronização do método de análise. Na figura 3.1 está apresentado o fluxograma do procedimento experimental, onde a preparação da amostra se refere à preparação de amostras para microscopia eletrônica, a aquisição de espectros EDS utiliza recursos de automação do MEV, o tratamento dos espectros se refere à conversão dos arquivos de espectros para um formato com menor quantidade de informações e a identificação pela rede neural considera uma rede neural já treinada.

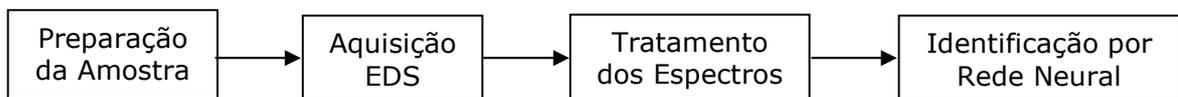


Fig. 3.1 Fluxograma da Metodologia de Análise Ponto-a-Ponto

3.1 Preparação de Amostras

No microscópio eletrônico de varredura utilizado (*JEOL JSM5900LV*), o detector é posicionado a um ângulo de aproximadamente 45 graus em relação à superfície da amostra,

de modo que uma superfície irregular pode fazer com que o espectro lido pelo detector não represente exclusivamente a região excitada pelo feixe de elétrons utilizado para excitar a fluorescência de raios X, conforme ilustrado na figura 3.2 - Goldstein (2003).

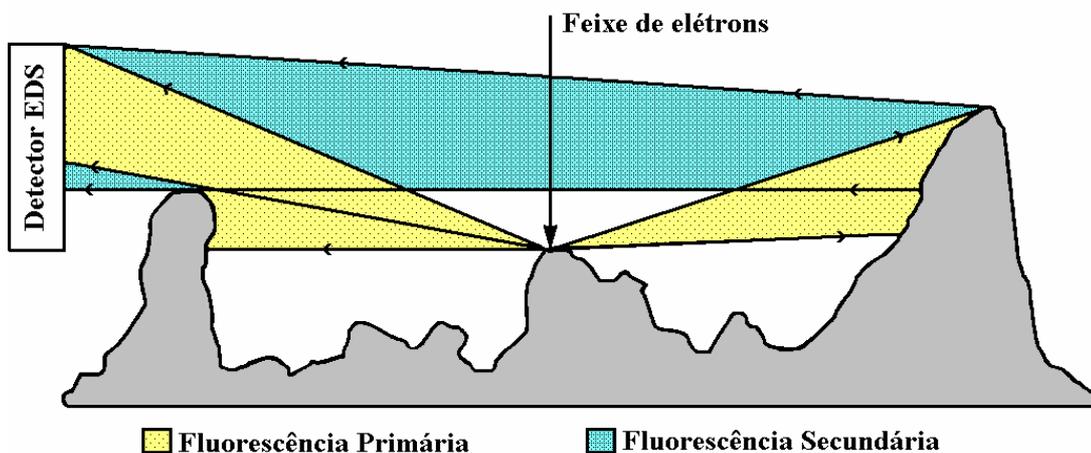


Fig. 3.2 Representação de uma amostra com superfície irregular. O detector EDS é irradiado pela fluorescência da região atingida pelo feixe de elétrons (pico central) e também pela fluorescência emitida por uma região fora do alcance do feixe (pico mais à direita) cuja excitação foi provocada pela radiação emitida pelo pico central (Adaptado de Goldstein, 2003)

Neste contexto, amostras de superfície irregular precisam ser cuidadosamente desbastadas mecanicamente com uso de abrasivos particulados de tamanho de grão decrescente até que arranhões não sejam mais percebidos na magnificação de trabalho. Do ponto de vista mecânico, primeiramente são utilizadas partículas maiores para remover defeitos químicos (como, por exemplo, oxidação) e topográficos da superfície, e em um segundo momento são utilizadas partículas menores para satisfazer as necessidades da técnica de análise por excitação eletrônica.

As amostras foram submetidas a um desbaste mecânico com uso de uma poltriz (*BUEHLER*), que oferece controle de carga, velocidade e tempo de contato do par tribológico. Foram utilizadas as lixas Grana 400, 600, 1200, 2000, 4000 e posteriormente foram utilizadas pastas de diamante com tamanho médio de grão de 6 μm e 1 μm . O critério

para se passar de uma lixa de tamanho de grão maior (Grana menor) para uma de tamanho de grão menor foi a verificação da homogeneidade de largura dos sulcos gerados, através de microscopia óptica utilizando um microscópio estereoscópico.

O tamanho da amostra foi limitado às dimensões do suporte de amostras do equipamento de polimento, cilindros de 25 mm de diâmetro e altura entre 20 e 30 mm. A área resultante é suficiente para se mapear uma matriz quadrada circunscrita de 15mm de aresta. As amostras que não apresentam as dimensões necessárias podem ser embutidas em resina fenólica ou outro polímero que apresente boa rigidez após cura. Amostras de maiores dimensões podem ser polidas manualmente, porém a dificuldade em se obter uma superfície que apresente exclusivamente um plano é maior.

A amostra precisa apresentar uma superfície condutora para que o feixe de elétrons possa ser dirigido com precisão em direção à amostra. Em amostras não condutoras, faz-se uso da deposição de uma fina camada de material condutor. As amostras receberam uma camada de carbono, utilizando-se um equipamento (*EDWARDS*) que faz uso da sublimação de um feixe de fibras de carbono através de uma descarga elétrica. Por uma limitação técnica, a espessura da camada de carbono depositado não pôde ser controlada com o equipamento disponível, ficando limitada à aferição visual.

3.2 Aquisição de Espectros

A aquisição dos espectros é executada com auxílio de um Microscópio Eletrônico de Varredura equipado com detector de raios X por EDS e de um suporte de amostras controlado por computador, permitindo a programação de sua movimentação. O software de controle permite a aquisição automática de espectros de duas formas distintas: 1) definindo-se a quantidade de espectros a serem adquiridos em coordenadas aleatórias dentro de uma determinada região da amostra ou 2) definindo-se uma matriz quadrada, o

espaçamento entre as coordenadas dos eixos X e Y e os limites da região a ser analisada, resultando em uma amostragem sobre uma grade imaginária. Exemplos de coordenadas de aquisição usando os dois métodos podem ser vistos na figura 3.3.

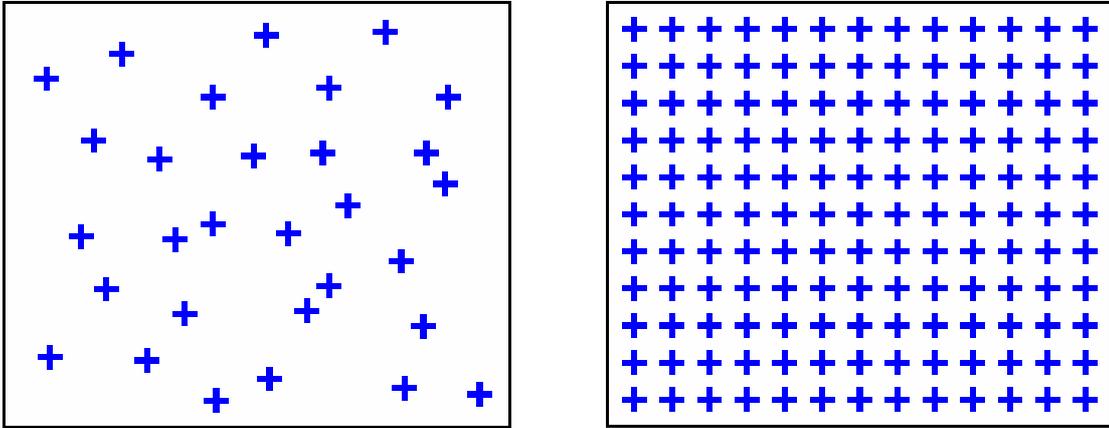


Fig. 3.3 Exemplos de coordenadas de aquisição no modo aleatório e no modo matricial.

O resultado da aquisição automática é um conjunto de arquivos de formato privado, porém conversível. Cada arquivo contém dados de um espectro de EDS, onde o eixo Y corresponde à intensidade e o eixo X à energia dos fótons detectados. Na figura 3.4 está ilustrado um exemplo de espectro EDS.

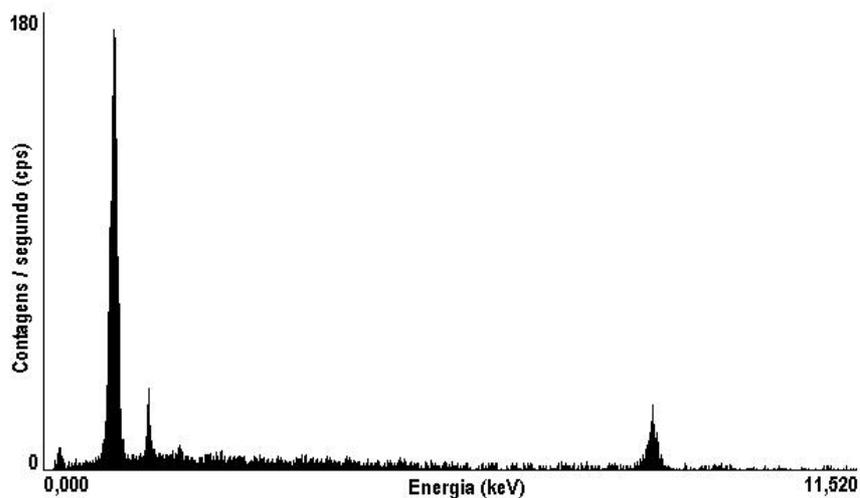


Fig. 3.4 Espectro típico de EDS

3.3 Simulação de aquisição

Para a determinação do número de pontos necessários para atingir determinada precisão na análise modal, bem como avaliar a estratégia de amostragem dos pontos, foi desenvolvido um programa de simulação Monte Carlo capaz de gerar imagens de fases particuladas distribuídas aleatoriamente em uma matriz, onde o percentual em área ocupada por cada fase pode ser pré-determinado. Nesta simulação, um número pré-determinado de coordenadas é “analisado” e o percentual correspondente a cada fase é calculado. A quantidade e o tamanho das partículas são controláveis para cada fase e a forma das partículas é quadrada. Esta simulação foi conduzida de modo a proporcionar uma estimativa do número de coordenadas a serem analisadas, em uma amostra real, de modo a se atingir uma determinada precisão na análise modal.

Foram criados 6 materiais constituídos de 5 fases cada um. Cada fase ocupa 6% da área total do material, totalizando 30% de material particulado e 70% de matriz. As composições em fases nos materiais são iguais, porém os tamanhos de grãos das fases são diferentes em cada um dos 6 materiais.

Para cada material foram geradas 35 imagens de 10.000 por 10.000 pixels e cada imagem foi analisada com 16 quantidades diferentes de coordenadas, variando desde 0,01 a 25% de amostragem da área total de cada imagem. O procedimento foi executado em 2 etapas, sendo a primeira com amostragens em coordenadas igualmente distribuídas na imagem (matriz ortogonal) e a segunda com amostragens em coordenadas aleatórias sobre a imagem, totalizando 2 conjuntos de 3360 simulações cada (6 materiais x 35 imagens x 16 conjuntos de amostragens). Na figura 3.5 está ilustrado um exemplo de simulação de imagem e de coordenadas de aquisição, no modo matricial e no modo aleatório.

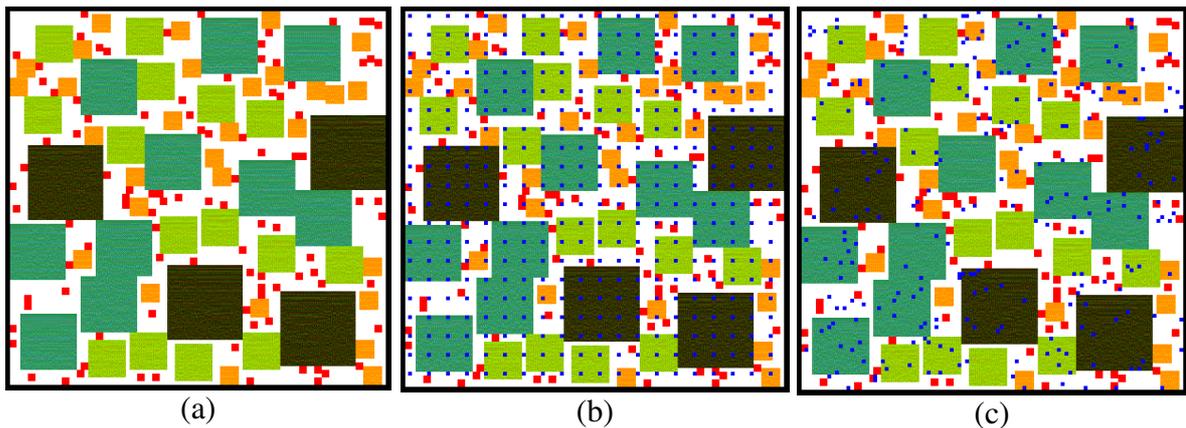


Fig. 3.5 (a) Simulação de um compósito com 5 fases de tamanhos diferentes. (b) Simulação da grade de amostragem matricial. (c) Simulação da grade de amostragem aleatória. Em (b) e (c), os pontos azuis indicam as coordenadas de amostragem.

A resposta de cada simulação é um conjunto de 6 valores, que representam o percentual, em área, ocupado por cada fase e pela fase matriz. Comparando-se estes 6 resultados com os valores esperados (6% para cada fase e 70% para matriz) pode-se definir a quantidade ótima de coordenadas a serem analisadas em uma imagem, de modo a se atingir uma determinada precisão, e o modo de aquisição (matricial ou aleatório). A convergência dos resultados em função da área amostrada está evidenciada na figura 3.6:

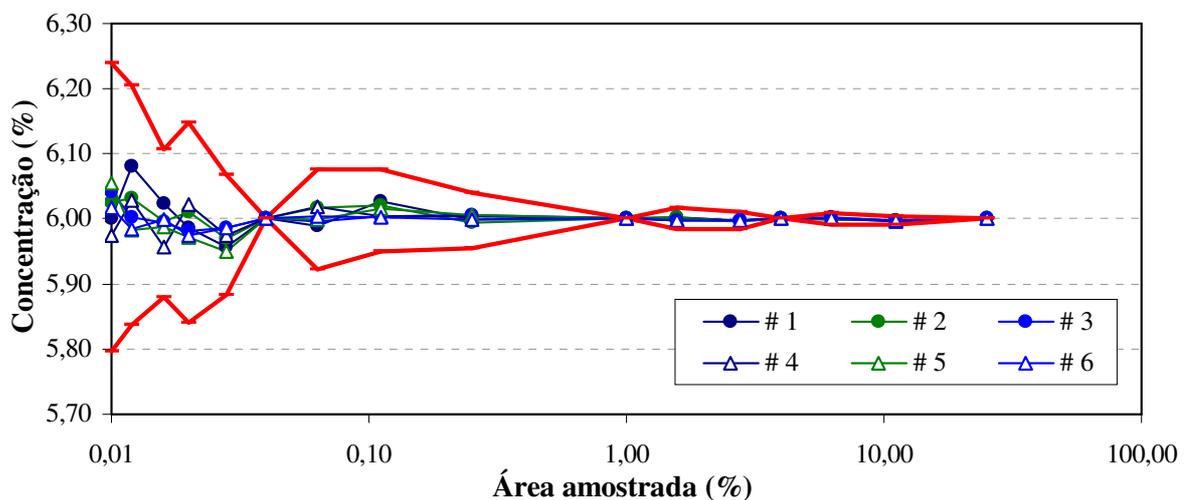


Fig. 3.6 Cada ponto representa a média dos resultados obtidos em 35 imagens diferentes de cada material, para fases que totalizavam 6% da área de cada imagem. A linha vermelha ilustra o desvio padrão das médias.

Determinando-se o percentual em área de grãos de 250 por 250 pixels ocupando um total de 6% de cada material, a amostragem de 0,01 % em área apresenta desvio padrão entre 0,73 e 0,93 e a amostragem de 1% apresenta desvio padrão entre 0,09 e 0,11, conforme dados apresentados na tabela 3.1:

Tabela 3.1: Simulação de análise sobre 35 imagens de cada material

Material #	Área Amostrada:			
	0,01 %		1 %	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
1	6,24	0,93	6,06	0,09
2	6,06	0,83	6,03	0,09
3	5,71	0,89	6,03	0,11
4	6,05	0,88	6,03	0,1
5	6,04	0,91	6,06	0,09
6	5,99	0,73	6,07	0,09

A simulação da técnica gerou 40320 dados relativos à área percentual ocupada por cada fase, que permitiram verificar a influência sobre os resultados de efeitos decorrentes de correlações entre a forma das fases e o modo de distribuição de coordenadas de aquisição de espectros, através da análise das tendências dos desvios-padrões para diversos conjuntos de amostragem e em materiais diversos. Como resultado, verificou-se que a varredura de coordenadas aleatórias tem a vantagem de evitar possíveis correlações entre os pontos analisados e, portanto, será a técnica empregada neste trabalho.

3.4 Interpretação dos espectros

Devido à grande quantidade de espectros a serem analisados, fez-se necessária a automatização desta etapa, o que levou ao desenvolvimento de um *software* (*Sherlock*) que

faz uso de recursos de inteligência artificial através de redes neurais artificiais (RNA). Este programa, após ser treinado para a tarefa, é capaz de interpretar milhares de espectros em poucos segundos. O *software* Sherlock foi desenvolvido em ambiente *Microsoft Visual Basic 6.0*, e conta até a presente data com aproximadamente 2000 linhas de código, sendo que a maior parte está voltada para a manipulação da interface gráfica e dos arquivos de dados, com a intenção de facilitar seu uso.

A seguir, apresenta-se o procedimento de utilização do programa:

A) TREINAMENTO

- 1) Definir o diretório que contém os espectros de treinamento
- 2) Definir as energias cujas intensidades serão utilizadas como entrada na rede neural
- 3) Definir as fases para as quais a rede neural será treinada
- 4) Associar os espectros às suas respectivas fases
- 5) Criar os arquivos de espectro com informações significativas para o treinamento
- 6) Definir a topografia da rede, taxa de aprendizagem e épocas de treinamento
- 7) Treinar a rede
- 9) Salvar a rede em arquivo para uso posterior

B) ANÁLISE

- 1) Definir o diretório que contém os espectros a serem analisados
- 2) Carregar a rede neural apropriada
- 3) Criar os arquivos de espectro com as informações necessárias para a análise
- 4) Analisar amostra

3.5 Treinamento da Rede Neural

O treinamento do software segue as etapas abaixo, que serão detalhadas posteriormente:

- 1) Conversão de arquivos de espectro
- 2) Redução da quantidade de informações dos arquivos de espectro
- 3) Normalização das informações dos espectros
- 4) Associação manual de espectros conhecidos e fases
- 5) Criação de arquivos de treinamento correspondentes às fases
- 6) Definição da arquitetura da rede
- 7) Treinamento da rede neural até que uma meta de erro seja atingida

1) Conversão de arquivos de espectro

Os arquivos de espectro gerados são salvos em um formato privado, de uso exclusivo do software de controle do microscópio e do detector EDS. Para que possam ser lidos por um software externo, é necessária a sua conversão, através de um utilitário (`nss_convertall.exe`) cedido pela empresa fabricante do equipamento (*Noran*). Os arquivos são convertidos do formato EDS (extensão `.eds`) para o formato EMSA (extensão `.emsa`) em um ambiente UNIX emulado no sistema operacional *Windows NT*. Os arquivos EMSA são semelhantes a arquivos de texto comuns (extensão `.txt`), sem formatação, permitindo a elaboração de um algoritmo de leitura e manipulação de dados.

2) Redução da quantidade de informações dos arquivos de espectro

Para acelerar o treinamento da rede neural, a redução da quantidade de informações a serem utilizadas no treinamento da rede neural é imprescindível. Para tanto, as energias

de interesse nos espectros são definidas manualmente, e se extrai dos arquivos de espectro (EMSA) as informações de intensidade referentes às energias escolhidas. Para possibilitar a utilização de espectros de curto tempo de aquisição (~1s), foi implementada a amostragem de intensidades de energias próximas da energia definida manualmente. A quantidade de energias adicionais a serem adquiridas de cada um dos lados do pico é definida pelo usuário e neste trabalho tem valor padrão igual a 3. A intensidade de cada pico é calculada a partir da média da intensidade da energia central e das energias adicionais. Este procedimento funciona como um "amaciamento" ("smoothing") do espectro, direcionado às características de interesse no espectro ("background" e picos de interesse). Na figura 3.7 é apresentado um exemplo esquemático de como as energias adicionais são amostradas no espectro.

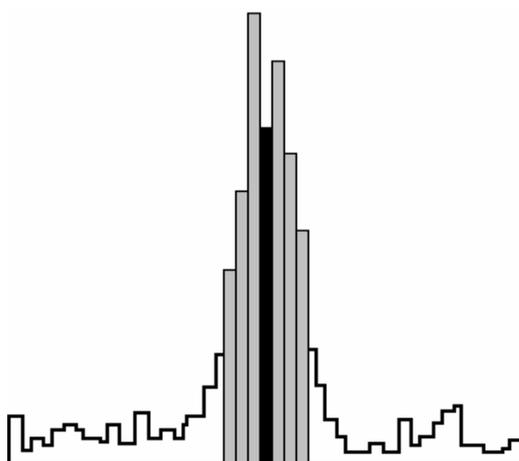


Fig. 3.7 Ilustração da amostragem de picos. A energia central (coluna mais escura) é a energia correspondente ao elemento de interesse, e as energias próximas (em cinza) são utilizadas para cálculo da média das intensidades na região do pico.

3) Normalização das informações dos espectros

Posteriormente, as intensidades são normalizadas, atribuindo-se o valor 1 para o maior valor de intensidade dentre as energias escolhidas, e um valor entre 0 e 1, de forma proporcional, para as demais intensidades escolhidas.

4) Associação de espectros conhecidos e fases

A associação manual de espectros é a etapa em que se fornecem as informações necessárias para que os pesos sinápticos e os valores dos neurônios da rede neural sejam ajustados. Nesta etapa, espectros de fases conhecidas são associados a valores esperados para os neurônios na camada de saída da rede neural. Na figura 3.8 é apresentada a interface de associação de espectros com a utilização do software Sherlock:

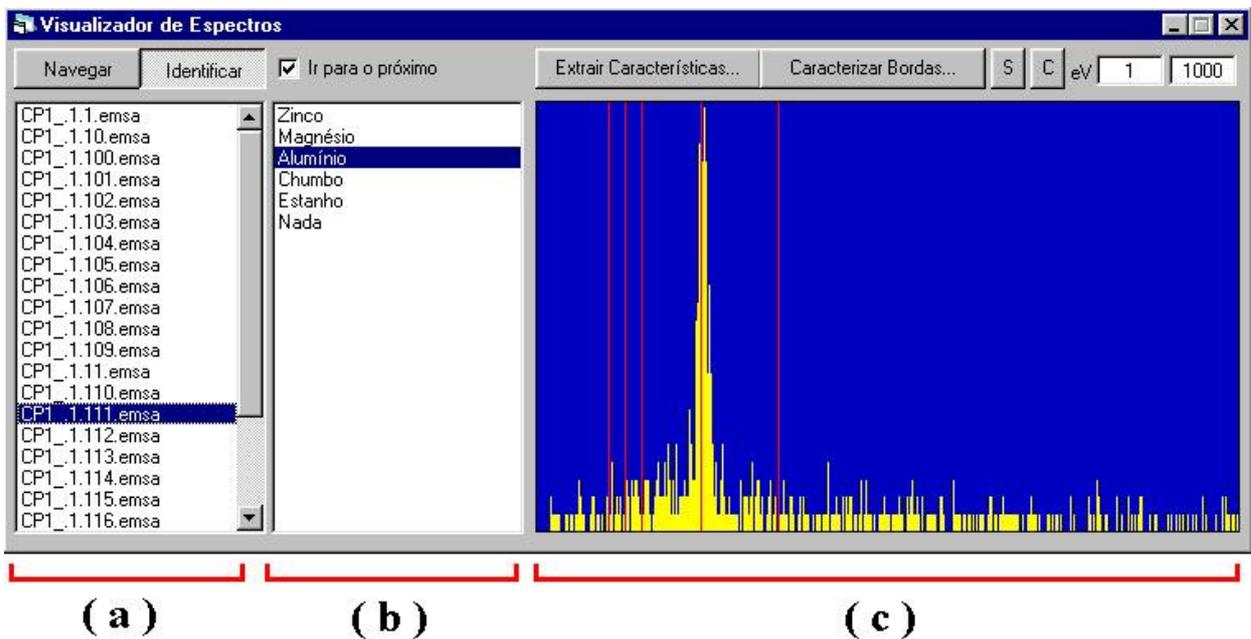


Fig. 3.8 Associação de espectros com o software Sherlock: (a) lista de espectros; (b) lista de fases e (c) visualização do espectro selecionado

5) Criação de arquivos correspondentes às fases

O software representa as fases usando um vetor de n valores, onde n é a quantidade de fases. Os valores do vetor representam a configuração da camada de saída quando uma determinada fase é fornecida na camada de entrada. O vetor é organizado de modo que apenas um neurônio apresente o valor 1 e os demais neurônios apresentem o valor 0 (zero), vide exemplo na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Exemplos de vetores atribuídos às fases dentro do software Sherlock

Fase	Vetor
Nome da Fase 1	0000 1 00000
Nome da Fase 2	0000000 1 00
Nome da Fase 3	00 1 0000000

6) Definição da arquitetura da rede

A rede deve conter tantas camadas de entrada quantas forem as energias definidas para caracterizar as fases e tantas camadas de saída quantas forem as fases. As camadas ocultas são opcionais, mas a experiência demonstra que uma camada oculta com aproximadamente 30% mais neurônios do que a primeira camada torna a rede flexível o suficiente sem consumir tempo excessivo durante o treinamento.

7) Treinamento da rede neural até que uma meta de erro seja atingida

Com a arquitetura definida, procede-se ao treinamento propriamente dito, onde os espectros conhecidos e suas fases correspondentes são lidos pelo software, que ajusta os pesos sinápticos e os valores dos neurônios até que o erro na camada de saída seja aceitável. No software Sherlock, o treinamento é feito através da interface ilustrada na figura 3.9.

3.6 Interpretação dos espectros da amostra

A interpretação dos espectros segue as seguintes etapas:

- 1) Conversão de arquivos de espectro
- 2) Redução da quantidade de informações
- 3) Interpretação dos espectros da amostra pela rede neural treinada

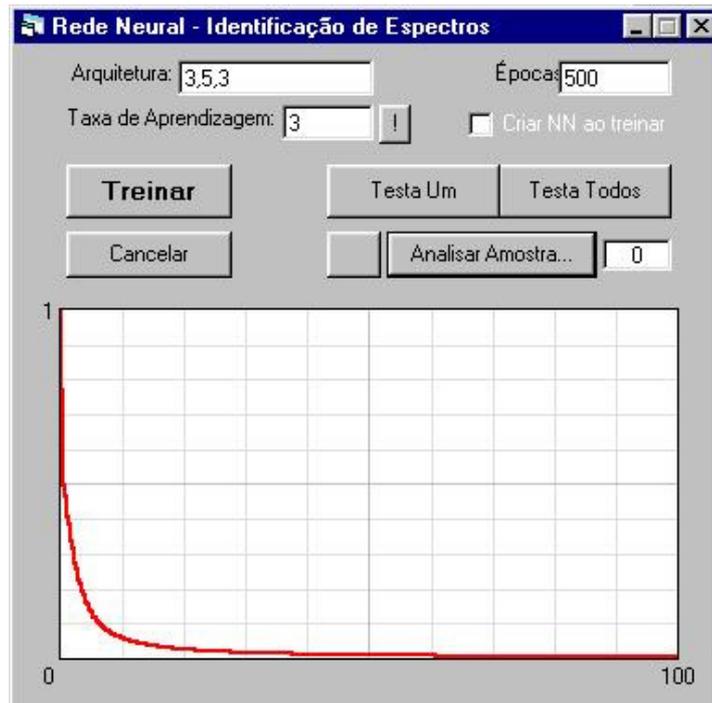


Fig. 3.9 Interface de treinamento do software Sherlock, ilustrando arquitetura, épocas, taxa de aprendizagem, botões com funções de treinamento e gráfico da evolução do aprendizado

Após a conversão e redução da quantidade de informações dos espectros, já detalhados anteriormente, faz-se uso de uma rede treinada e lê-se os arquivos de cada um dos espectros desconhecidos, alimentando a camada de entrada de sua rede neural e verificando se a camada de saída apresenta valores correspondentes a alguma fase. Neste momento, a quantidade de espectros correspondentes a cada fase é registrada e posteriormente a proporção em relação ao total de pontos lidos é calculada de forma percentual.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

As amostras que foram utilizadas para avaliação da técnica de análise modal ponto-a-ponto serão descritas a seguir. A primeira amostra foi avaliada em comparação com o método por análise de imagem, a segunda evidenciou a principal dificuldade da técnica, a análise de amostras com pequeno tamanho de partícula, e a terceira evidenciou as principais desvantagens práticas da técnica de análise por imagem.

4.1 Amostra #1 - Compósito Cerâmico

Como primeiro teste, o método foi aplicado a uma amostra contendo frações em massa de 30% de alumina (Al_2O_3) e 70% de zircônia (ZrO_2). Considerando-se as densidades dos materiais isolados, $3,98 \text{ g/cm}^3$ e $6,00 \text{ g/cm}^3$ respectivamente, as frações volumétricas esperadas seriam 60,25 % de Alumina e 39,75% de Zircônia.

A amostra foi cuidadosamente pesada, homogeneizada e prensada, resultando uma pastilha de ~2 mm de altura e 15 mm de diâmetro. A densidade da pastilha foi confirmada pelo método de Arquimedes, com resultado de $5,1 \text{ g/cm}^3$. A pastilha teve sua superfície polida e posteriormente coberta com uma fina camada de carbono. Foram adquiridos 600 espectros de 1s cada (deadtime = 20%), com feixe de 15kV.

Apesar das diversas configurações de arquitetura de rede e dos diversos conjuntos de espectros de entrada, os resultados obtidos através do software Sherlock apresentaram excesso da fase Alumina e carência da fase Zircônia, conforme apresentado na tabela 4.1

Tabela 4.1 Percentual em área por análise ponto-a-ponto

	Al_2O_3	ZrO_2
Medido	71,33	28,67
Esperado	60,75	39,25

A diferença entre os valores medidos e esperados para a composição da amostra levou à hipótese de que a composição da superfície analisada não correspondesse à composição do volume. Procedeu-se então a uma análise por imagem, adquirindo-se uma imagem de elétrons retroespalhados de uma área representativa da amostra (3x3 mm), e analisando-se essa imagem através do software Image Tool 3 (*UTHSCSA Image Tool for Windows v.3.00*). A imagem foi previamente tratada de 2 maneiras diferentes, onde a principal diferença foi a utilização de um filtro de média 3x3 pixels antes da etapa final de binarização. Na figura 4.1 estão ilustrados exemplos das imagens utilizadas na quantificação. Os dois resultados obtidos se mostraram semelhantes aos encontrados pelo *software* Sherlock, conforme valores apresentados na tabela 4.2

Tabela 4.2 Percentual em área por análise de imagem

Software	Al_2O_3	ZrO_3
Image Tool, sem filtro 3x3	72,52	27,48
Image Tool, com filtro 3x3	78,51	21,49

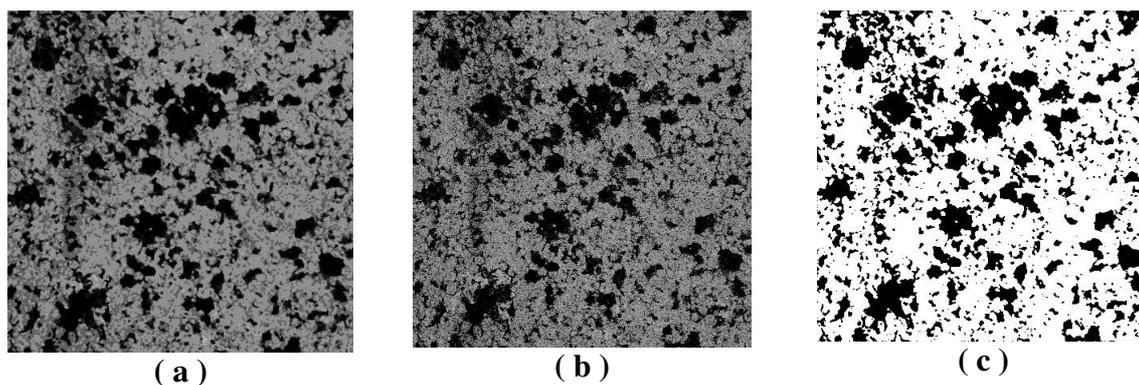


Fig. 4.1 (a) Imagem original da amostra nº1 ($Al_2O_3-ZrO_2$), por elétrons retroespalhados; (b) Filtro da média dos tons de cinza, 3x3 pixels; (c) Imagem binarizada com Al_2O_3 em negro

Por fim, 64 imagens foram adquiridas de forma análoga à anterior, cada uma representando uma área de 1x1 mm, adquiridas em coordenadas aleatórias na amostra, totalizando 64 mm² de área total analisada. O conjunto foi analisado com a utilização do software SAMI (desenvolvido pela UFSM e Fras-le S.A.), que possui uma rotina automatizada para análise de uma série de imagens. Os resultados obtidos confirmaram novamente a análise obtida através do software Sherlock, evidenciando que o resultado em volume coincide com outros métodos que se baseiam em obter informações da superfície. Assim, as diferenças observadas entre as frações em massa não são atribuíveis ao método utilizado, e sim à segregação das fases de diferentes densidades, no processo de produção da amostra.

4.2 Amostra #2 - Compósito Cerâmico

Dando sequência, procedeu-se à análise de uma amostra previamente quantificada por difração de raios X (DRX), proveniente de um estudo interlaboratorial (Round Robin) - IUCr/CPD (1998). As fases presentes no material eram alumina (Al_2O_3), fluorita (CaF_2) e zircina (ZnO), com grãos de tamanho médio de 28 μm , 3,6 μm e 1,4 μm , respectivamente.

Os espectros obtidos para esta amostra invariavelmente apresentavam picos das três fases presentes (vide figura 4.2), impossibilitando a associação dos espectros com apenas uma fase e o treinamento da rede neural de forma satisfatória. O efeito caracteriza uma limitação da técnica, atribuída ao volume a partir do qual é possível detectar fluorescência da amostra. Este volume é proporcional à tensão do feixe incidente e inversamente proporcional à densidade do material excitado - Goldstein (2003).

Para a quantificação de espectros como esse, seria necessário calcular a contribuição de cada fase, com uso de curvas de calibração, para posteriormente proceder ao treinamento, que seria feito com faixas de fases, ao invés de fases puras. Uma vez identificada esta limitação, e considerando o interesse em, neste momento, avaliar a precisão da análise modal ponto-a-ponto, esta amostra foi abandonada em favor de outra, com maior tamanho médio de partículas.

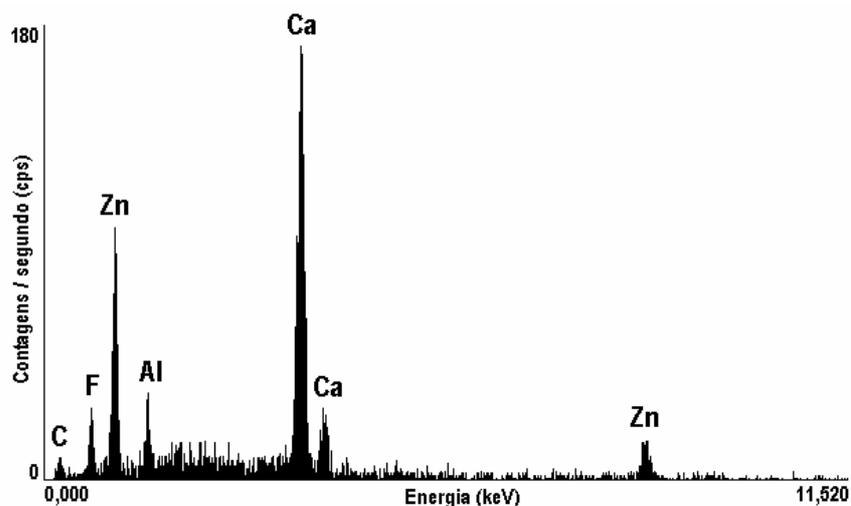


Fig. 4.2 Espectro EDS ilustrando a contribuição fluorescente de três fases presentes na região de amostragem do feixe.

4.3 Amostra #3 - Compósito Metálico

Dada a dificuldade em se obter uma amostra de referência para análise quantitativa, foi preparada uma amostra constituída de 4 fases metálicas, e procedeu-se à comparação com técnicas de análise de imagem por elétrons retroespalhados e mapas de espectros EDS.

A comparação com resultados de análise de imagem se fez necessária uma vez que a composição da superfície da amostra frequentemente difere da composição do "bulk".

Foram adquiridos 700 espectros em coordenadas aleatórias para análise com o software Sherlock, e 132 imagens, também em coordenadas aleatórias, para análise com o software SAMI. Entretanto, o software SAMI só foi capaz de analisar 88 das 132 imagens, totalizando 88 mm² amostrados. A análise dos resultados (vide tabela 4.3) evidencia que o valor do desvio encontrado entre as quantificações das fases nos dois métodos aumenta em função da escala de cinza correspondente a cada fase na imagem por elétrons retroespalhados, com exceção do alumínio, o que pode ser justificado pela baixa concentração encontrada (aproximadamente 1% em área):

Tabela 4.3 Comparação entre os resultados dos métodos SAMI e Sherlock, em função dos tons de cinza de cada fase

Fase	SAMI (% em área)	Sherlock (% em área)	Desvio (%)	Tom de Cinza (0-255)
Pb	32,7	43,5	33,1	155
Sn	58,6	54,8	-6,62	135
Zn	7,65	1,47	-80,8	100
Al	1,03	0,29	-71,5	65

Esse efeito pode ser atribuído à contribuição das bordas dos grãos arredondados característicos dos materiais metálicos utilizados. Os grãos apresentam tons de cinza mais claros do que as bordas que o circundam, de modo que as bordas deixam de contribuir quantitativamente para cada fase e passam a contribuir com a contagem de outras fases que apresentem os mesmos tons encontrados nas bordas. Esse inconveniente da análise por imagem de elétrons retroespalhados pode ser observado separando-se as regiões

efetivamente utilizadas para o cálculo da área ocupada por cada fase. Nas figuras. 4.3a-f pode-se observar esta separação, onde as bordas estão evidenciadas como contribuintes de fases mais escuras do que a fase que as originou.

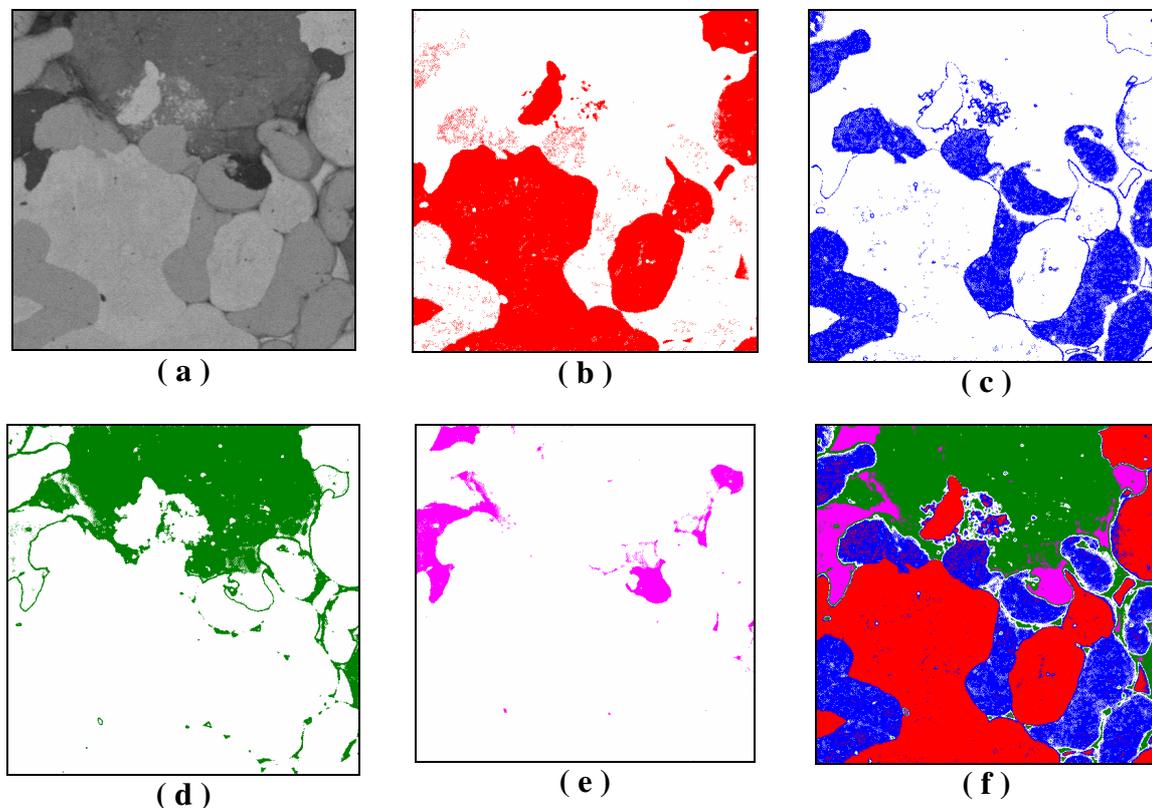


Fig. 4.3 Imagem de elétrons retroespalhados de uma amostra com 4 fases metálicas decomposta em suas fases, através de análise de imagem, onde podem ser observadas bordas qualificadas erroneamente (a) Imagem original; (b)-(e): Pb, Sn, Zn e Al, respectivamente; (f) Imagem final recomposta

Para verificar a hipótese anterior, foi escolhida uma região da amostra que apresentasse as 4 fases, que foi analisada por imagem de elétrons retroespalhados, pelo *software* Sherlock e por mapeamento EDS. O mapeamento de fases por EDS tende a ser bastante preciso para esta amostra, visto que os espectros de cada fase são característicos de apenas um elemento.

Os resultados encontrados comprovaram a tendência com relação às intensidades dos tons de cinza e também o reduzido erro quando comparado ao mapeamento por EDS (vide tabela 4.4), demonstrando que a rede neural implementada no *software* Sherlock é

capaz de reconhecer espectros com precisão suficiente para ser utilizada para fins quantitativos. A amostragem de uma região pequena (1 mm^2) foi realizada apenas para verificação dos procedimentos de análise, e não para fins de quantificação da amostra.

Tabela 4.4 Comparação entre os resultados dos métodos Sherlock e análise de imagem, em uma região de 1 mm^2

Fase	Mapa EDS (% em área)	Sherlock (% em área)	A. Imagem (% em área)
Pb	44,0	44,4	40,4
Sn	31,1	29,8	25,4
Zn	22,0	22,8	24,8
Al	2,83	3,00	5,86

Após a constatação da eficiência do software, os espectros adquiridos para a última amostra foram utilizados para determinar a exatidão da análise em função da quantidade de coordenadas amostradas. Nota-se que a partir de 400 coordenadas já é possível atingir desvios relativos inferiores a 6% em relação ao mapeamento de elementos, conforme evidenciado na tabela 4.5. Naturalmente, de acordo com uma distribuição multinomial, o número de pontos analisados necessários para se atingir uma precisão é maior para fases presentes em menor concentração (como é o caso do Al nesta amostra).

Na figura 4.4 apresenta-se a evolução da exatidão em função da quantidade de coordenadas amostradas, com relação aos resultados obtidos por mapeamento EDS. Cada coordenada amostrada representa a amostragem de uma região de aproximadamente $3 \mu\text{m}^2$. A região analisada apresenta área igual a $1.000.000 \mu\text{m}^2$ ($1 \times 1 \text{ mm}^2$), de modo que 400 coordenadas representariam uma amostragem de 0,12 % da área total.

Tabela 4.5 Resultados obtidos com o software Sherlock e desvios em relação ao mapeamento por EDS

Espectros Amostrados	Pb		Sn		Zn		Al	
	Área (%)	Desvio (%)						
10	50,0	13,5	50,0	60,8	0,0	-	0,0	-
20	55,0	24,9	35,0	12,5	10,0	-54,6	0,0	-
30	46,7	6,0	40,0	28,6	10,0	-54,6	3,3	18,1
40	47,5	7,9	37,5	20,6	10,0	-54,6	5,0	77,3
50	42,0	-4,6	40,0	28,6	14,0	-36,4	4,0	41,8
100	43,8	-0,7	34,4	10,5	16,7	-24,3	5,2	84,7
150	45,6	3,5	32,7	5,0	17,7	-19,7	4,1	44,7
200	49,2	11,8	29,7	-4,4	17,4	-20,8	3,6	27,3
300	46,9	6,5	30,1	-3,1	19,2	-12,9	3,8	33,7
400	45,6	3,6	29,6	-4,7	21,1	-4,0	3,6	28,0
500	45,4	3,0	29,5	-5,2	21,9	-0,7	3,3	17,0
600	45,4	3,1	29,5	-5,0	21,9	-0,4	3,1	10,2
700	44,4	0,8	29,8	-4,0	22,8	3,6	3,0	5,4
Mapeamento EDS (%)	44,0	-	31,1	-	22,0	-	2,8	-

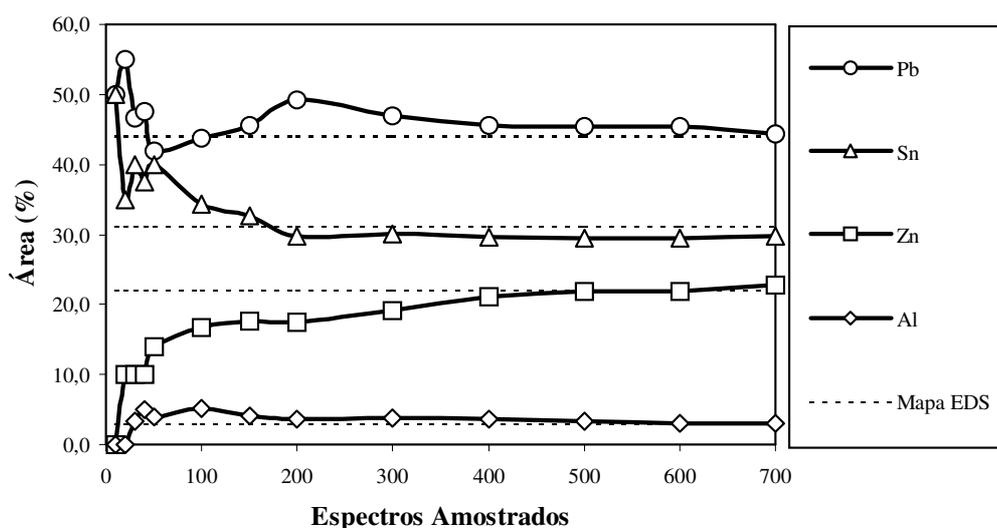


Fig. 4.4 Evolução da exatidão do método ponto-a-ponto em relação ao mapeamento EDS

A análise ponto-a-ponto mostrou-se uma técnica de análise quantitativa que apresenta resultados mais exatos do que a análise por imagem de elétrons retroespalhados, comparáveis à técnica de mapeamento por EDS, apresentando vantagens quanto ao tempo total de análise (aquisição + processamento de dados). Outra vantagem evidenciada é o controle da precisão da técnica, através da quantidade de espectros analisados, permitindo análises mais rápidas quando uma precisão maior não for necessária.

Espectros não identificados pelo *software* Sherlock são separados, permitindo identificação manual. Fases presentes não incluídas no treinamento da rede neural podem ter seu espectro adquirido para um novo treinamento, não havendo a necessidade de aquisição de um novo conjunto de espectros representantes da amostra. Da mesma forma, alterações na arquitetura da rede ou no conjunto de características dos espectros a serem extraídas pelo software não implicam em nova aquisição de conjuntos de espectros, sendo suficiente apenas um novo treinamento. Assim, o processamento de dados é acelerado consideravelmente, mesmo quando ocorrerem falhas na aquisição de espectros de treinamento ou na definição da arquitetura da rede.

Fases orgânicas que apresentem elementos contaminantes inorgânicos podem ser identificados pelo *software* Sherlock. Entretanto, o tempo de aquisição de espectros aumenta consideravelmente, e é fundamental que os grãos de fases orgânicas diferentes apresentem contaminantes diferentes, evitando problemas de identificação.

O software Sherlock possui um módulo de interpretação de espectros que pode ser adaptado para utilizar espectros obtidos por diferentes técnicas, como micro-Raman e micro-FTIR. Os espectros de diferentes técnicas podem ser utilizados pelo software de forma combinada - Stefaniak *et al* (2006), aumentando a quantidade de características relevantes consideradas pela rede neural e melhorando assim a caracterização das fases presentes - Crumbie *et al* (2006) - em cada coordenada analisada.

Utilizando o método por coordenadas matriciais (grade de análise), pode-se proceder à elaboração de mapas de fases, semelhantes ao mapeamento EDS, porém sem a necessidade de manipulação lógica de valores de pixels de imagens sobrepostas. Para tanto, é necessária a implementação de uma tabela de associação de cores ou "LUT" (*Look-up Table*) e fases, e a leitura das coordenadas de aquisição de espectros. Atualmente essa funcionalidade está em implantação.

Capítulo 5

Conclusões

O método de análise modal proposto neste trabalho demonstrou precisão comparável ao método por mapeamento EDS (técnica reconhecida em microscopia eletrônica por varredura) apresentando vantagens com relação ao tempo de análise e à identificação de fases multielementares, além da possibilidade de integrar espectros provenientes de outras técnicas de análise.

Quando não há a necessidade de se movimentar a amostra, o tempo de aquisição de um número de espectros suficiente para se obter uma precisão de análise de 5% é cerca de 3 vezes menor que o tempo necessário para a análise por mapeamento EDS. Para áreas maiores, onde exista a necessidade de movimentação da amostra para uma amostragem homogênea, o tempo gasto pelo mapeamento EDS não pode ser automatizado, sendo o tempo gasto tão grande quanto o tempo gasto para se adquirir a área mínima diversas vezes até completar a área total, enquanto o método aqui apresentado permite a movimentação da amostra e aquisição de dados de forma homogênea independente do tamanho da amostra, que só é limitado pelo microscópio utilizado.

O mapeamento por EDS exige a utilização de um software para executar operações lógicas com as imagens obtidas acerca da resposta de cada elemento presente na área amostrada, enquanto no *software* Sherlock, fases multielementares são identificadas por um vetor característico na rede neural, havendo a possibilidade de erro somente quando são

adquiridos espectros de bordas de grãos cuja composição média seja equivalente a alguma fase do banco de fases utilizado. Espectros não identificados podem ser separados para análise posterior, ou para inclusão no banco de fases e reprocessamento do conjunto da amostra.

No método proposto, alterações no conjunto de energias amostradas ou na arquitetura da rede neural não implicam em nova aquisição de dados, permitindo ajustes *a posteriori* e indefinidamente, até que a amostra seja completamente caracterizada.

Por fim, o software Sherlock pode ser utilizado para identificação de espectros de diferentes técnicas, como o micro-Raman e micro-FTIR, bastando a criação de módulos de leitura de espectros e associação de fases. Com esta adição, o método proposto neste trabalho poderá ser estendido para a análise modal de compostos orgânicos/inorgânicos, ampliando consideravelmente o interesse na técnica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- L. E. Bowman, M. N. Spilde, J. J. Papike, "Automated energy dispersive spectrometer modal analysis applied to the diogenites," *Meteorit. Planet. Sci.*, vol. 32, p. 869-875, 1997.
- W. D. Callister, "Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 5ª Edição," *LTC*, p. 359-386, 1999.
- A. Crumbie et al "Where is the iron? Clinker microanalysis with XRD Rietveld, optical microscopy/point counting, Bogue and SEM-EDS techniques", *Cem. Concr. Res.*, 2006
- P. Deacon, "Application of Machine Learning Techniques to Mineral Recognition," Trabalho de conclusão do curso de ciências da computação, *The University of Queensland*, 2001.
- J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 3rd Edition," *Kluwer Academic / Plenum Publishers*, p.139-176, 538-541, 2003.
- R. E. V. Grieken, A. A. Markowicz, "Handbook of X-Ray Spectrometry, 2nd edition," *Marcel Dekker, Inc*, 2001
- A. A. Glagolev, "Quantitative Analysis With Microscope by the Point Method", *Engin. Min. Jour.*, p. 399-400, 1934
- S. Haykin, "Redes Neurais: Princípios e Prática, 2ª Edição," *Bookman*, p. 27-30, 2001.
- IUCr/CPD "Round Robin on Quantitative Phase Analysis", International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction, 1998
- G. R. Lachance, F. Claisse, "Quantitative X-ray fluorescence analysis: Theory and Application," *John Wiley & Sons Ltd.*, p. 33-60, 247-250, 1995.
- W. Leszek, "Image analysis applications in material engineering," *CRC Press*, p. 61-67, 201-224, 1999.
- P. E. Mori, "Development of a Fused Glass Disc XRF Facility and Comparison With The Pressed Powder Pellet Technique at Instituto de Geociencias, Sao Paulo University", *RBG*, p.441-446, 199
- N. Nagata et al, "Métodos Matemáticos para Correção de Interferências Espectrais e Efeitos Interelementos na Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios X", *Quím. Nova*, p.531-539, 2001
- A. D. Paktunc, "MODAN: An interactive computer program for estimating mineral quantities based on bulk composition," *Comput. Geoci.*, p. 425-431, 1998.
- O. M. Rosen, A. A. Abbyasov, J. C. Tipper, "MINLITH – an experience-based algorithm for estimating the likely mineralogical compositions of sedimentary rocks from bulk chemical analyses," *Comput. Geosci.*, p. 647-661, 2004.
- S. Russell, P. Norvig, "Artificial Intelligence - A Modern Approach", *Prentice Hall*, 1995
- K.F. Riley "Mathematical Methods for Physics and Engineering", *Cambridge University Press*, 1998
- Rice & Shaffer , " The concepts of modal analysis with digital images", 2005
<http://www.esd.mun.ca/epma/mode-anal.htm>, acesso em março de 2006
- K. Stephen, "An automated system for phase identification and quantitative composition determination using the electron microprobe: Theory and applications," *Am. Mineral.*, p. 1546-1552, 2004.

T. Shiraiwa and N. Fujino, "Theoretical Calculation of Fluorescent X-Ray Intensities in Fluorescent X-Ray Spectrochemical Analysis", *Jpn. J. Appl. Phys.*, p886-899, 1966

F. A. Stefaniak et al "Molecular and elemental characterisation of mineral particles by means of parallel micro-Raman and Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Analysis", *Spectrochim. Acta*, 2006

L. A. Taylor, A. Patchen, D. S. Taylor, J. G. Chambers, D. S. McKay, "X-ray digital imaging petrography of lunar mare soils: Modal analyses of minerals and glasses," *Icarus*, p. 500-512, 1996.

L. Van Der Plas "A chart for judging the reliability of point counting results", *AJS*, vol.263, p87-901, 1965

T. Wright, "A linear programming and least squares computer method for solving petrologic mixing problems," *GSA/B*, p. 1995-2008, 1970.