

Otimização de Análise de Imagens com Dados Químicos do EDS

Otávio da Fonseca Martins Gomes

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. Química, UFRJ

Arnaldo Alcover Neto

Orientador, Geoquímico, D.Sc.

Reiner Neumann

Co-orientador, Geólogo, M.Sc.

RESUMO

Este trabalho descreve a metodologia e dados obtidos em análise de imagens utilizando dados de micro-análise EDS em amostra de minério de terras-raras de Catalão I (GO). Os teores em monazita, fase portadora dos ETR no minério, foram medidos a partir da área das partículas com níveis de cinza característicos do fosfato de ETR em relação a área total dos grãos. Como outras fases presentes no minério, tais como barita e pirocloro, tinham níveis de cinza semelhantes ao da monazita, foram efetuadas análises por EDS para Ti, Fe, Ba, Nb, La e Ce nas partículas com níveis de cinza característicos da monazita. A validade dos resultados obtidos foi acompanhada por análises químicas convencionais para ETR.

1. INTRODUÇÃO

A análise de imagens é uma ferramenta poderosa na caracterização de materiais. Medidas morfológicas, como perímetro, área e cordas de grãos, são os dados normalmente obtidos nessas análises e as fases diferenciáveis nas imagens, seja por cor ou textura, podem ser quantificadas de maneira relativa e/ou absoluta. As imagens obtidas por detetor de elétrons retro-espalhados (BSD) em microscópio eletrônico de varredura (MEV) apresentam 256 níveis de cinza, variando do preto (0) ao branco (255), correlacionáveis à densidade do material. Os diferentes níveis de cinza apresentados por fases características possibilitam muitas vezes a discriminação e quantificação dessas fases e são a base da análise de imagens associada à microscopia eletrônica de varredura.

Quando se pretende a quantificação de fases num material, o grande limitante da análise de imagens é a diferenciação dessas fases em relação às demais, sem a qual a análise não pode ser efetuada. Ao MEV, nos casos

onde a fase que se deseja investigar está associada a outras de densidades semelhantes, não é possível distinguí-las por seus níveis de cinza, sendo necessário o uso de informação adicional. Para isso, utiliza-se dados de suas características composicionais químicas, provenientes do EDS acoplado ao MEV, podendo-se assim viabilizar a análise.

No Setor de Caracterização Tecnológica do DTM/CETEM, equipado com um MEV Leica S440 e um EDS Oxford ISIS L300 com detector Si/Li Pentafet, existem todas as possibilidades para a execução de análise de imagens associada à micro-análise EDS que será abordada nesse trabalho.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento da análise automática de imagens obtidas por detector de elétrons retro-espalhados (BSD) em MEV associada à micro-análise por sistema de dispersão de energia (EDS).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Escolhemos como nosso estudo de caso a dosagem de monazita em minério de ETR de Catalão I (GO), especificamente as frações com densidade maior que 2,89 kg/L, $-147+104 \mu\text{m}$, magnéticas a 0,5 A e 1,0 A e $-74+53 \mu\text{m}$, magnética a 1,0 A. Tais amostras foram escolhidas devido à monazita apresentar, em imagens de BSD em MEV, níveis de cinza semelhantes a outros minerais presentes na amostra, como barita, pirocloro e um óxido misto de Zr, Ti e Ca, entre outros, e também devido às amostras apresentarem, por análise química, teores significativos em óxidos de terras-raras (OTR), em parte já caracterizados por Metzler e Neumann (1997).

Frações representativas das amostras foram embutidas em resina *epoxy* e as montagens obtidas foram cortadas, polidas com abrasivos (diamante) de granulações de até $1 \mu\text{m}$ e recobertas com carbono, tornando-se condutoras e adequadas aos estudos em MEV/EDS. Paralelamente, outras frações representativas das amostras foram enviadas para análises químicas de OTR totais, para avaliação dos resultados obtidos nas análises no MEV/EDS.

Antes de iniciar a análise pretendida propriamente dita, cada amostra foi avaliada ao MEV/EDS, em imagens de BSD, para caracterização da mineralogia presente e determinação dos parâmetros do processamento, principalmente no que diz respeito aos níveis de cinza correspondentes às fases constituintes e à avaliação da magnificação e número de imagens adequados à análise, em função da granulometria e textura da amostra. Após

ajustes nas condições de brilho e contraste, para ressaltar as fases de interesse em relação às demais, determinou-se, para cada fase, a faixa de níveis de cinza a ser utilizada no processamento.

As análises de imagens e química por EDS foram efetuadas com auxílio dos *softwares* AutoStage, Autobeam, ImQuant/Auto, X-Ray Analysis e SEMQuant contidos no pacote ISIS Suite 3 da Oxford. O AutoStage é o *software* controlador do MEV, ele comanda os movimentos da platina, movimentando-a, para que a análise seja efetuada em uma área pré-selecionada da amostra. O Autobeam captura as imagens do BSD. O ImQuant é o analisador de imagens propriamente dito que, juntamente com sua interface, o ImQuant/Auto, analisa as imagens provenientes do BSD, segmentando-as, pelos níveis de cinza especificados, em diversas imagens binárias e processando essas últimas. O X-Ray Analysis é o analisador EDS, ele gera um espectro de energia dispersiva para cada partícula, que é analisado pelo SEMQuant, o quantificador químico.

Executamos, então, no pacote analisador (ISIS Suite 3), uma rotina escrita em linguagem C, onde colocamos a seqüência e os parâmetros do processamento, tais como níveis de cinza das diversas fases, níveis de cinza intermediários necessários ao processamento das imagens binárias, tamanho mínimo das partículas a serem consideradas em cada fase, entre outros. Como resultado final, a execução da rotina nos forneceu planilhas com dados morfológicos (a área de cada grão e a área de cada partícula em cada fase) e dados composicionais de cada partícula em cada fase com nível de cinza característico selecionado. Para a transformação dos teores em área medidos para valores em massa, foram utilizadas as densidades estimadas do material, após caracterização. Através do *software* Microsoft Excel, esses dados foram filtrados e totalizados, gerando os resultados apresentados na seção seguinte.

Antes de se realizar a análise automática, calibrou-se o analisador EDS com padrões de composição conhecida para os elementos escolhidos (Ti, Fe, Ba, Nb, La e Ce), nos tempos de análise utilizados, no caso, 3 segundos por partícula. A escolha dos elementos citados deveu-se à mineralogia das fases com níveis de cinza não diferenciáveis aos da monazita. Para a determinação da monazita, escolheu-se La e Ce. Para confirmação das demais fases interferentes na análise, principalmente barita e pirocloro, escolheu-se respectivamente Ba e Nb. Os elementos Ti e Fe foram avaliados para caracterizar o óxido misto de Zr, Ti e Ca, possível zirconolita, e a

ilmenita rica em Mn. Os elementos P, S e Zr não foram selecionados para a análise EDS devido à sobreposição de picos no espectro.

Existem duas opções de análise EDS na superfície da partícula, pontual, no centro de sua corda mais longa, ou por varredura da área da partícula com nível de cinza selecionado. Nesse trabalho, para melhor avaliação da composição das partículas analisadas, foram realizadas medidas por varredura, excluindo uma borda de um *pixel* nas partículas, a fim de minimizar os efeitos de vizinhança.

A área selecionada para análise na seção polida da amostra objetivou coletar uma quantidade estatisticamente representativa de grãos. Em média foram utilizadas aproximadamente 45 imagens, apresentando cerca de 16.000 grãos no total e cerca de 1000 partículas a serem analisadas com o EDS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os teores em massa de monazita obtidos na análise efetuada e calculados a partir da análise química de OTR totais estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Teores de monazita (em % massa) obtidos por análise no MEV/EDS e calculados por análise química de OTR nas amostras de minério de ETR de Catalão I (GO)

	+147-104 μ M / MAG. 0,5 A	+147-104 μ M / MAG. 1,0 A	-74+53 μ M / MAG. 1,0 A
Magnificação das imagens	1200x	500x	2000x
MEV-EDS	10,14	47,31	32,33
Química	19,31	48,85	35,23

A observação da Tabela 1 mostra boa coerência entre os resultados da análise no MEV/EDS e aqueles calculados por análises químicas de OTR totais para as amostras magnéticas a 1,0 A, e mostra um erro da ordem de 50% para a amostra magnética a 0,5 A.

Este erro deve ser devido a uma maior complexidade textural da amostra magnética a 0,5 A, basicamente devido à grande quantidade de micro-inclusões de monazita, principalmente associadas aos óxidos/hidróxidos de ferro. Apesar dessa amostra ter sido analisada com resolução, ou seja, magnificação, maior do que a outra amostra de mesma granulometria, o resultado continua refletindo sua textura intrincada.

A Figura 1 apresenta um exemplo com um grande número de inclusões numa partícula mista de gorceixita e apatita com níveis de cinza muito semelhantes.

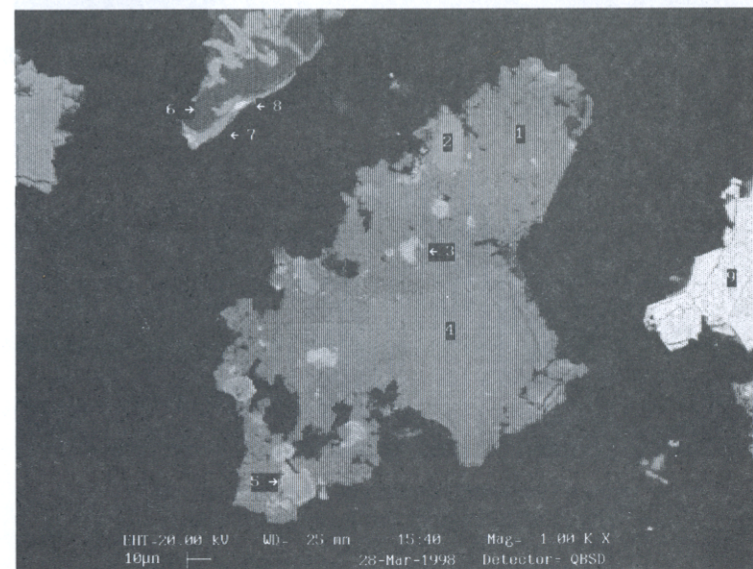


Figura 1 - Aspecto geral das amostras analisadas, numa imagem de BSD ao MEV, com as diferentes fases observadas: apatita (1); ilmenita (2); monazita (3, 5 e 8); gorceixita (4); quartzo (6); óxido de ferro (7); e pirocloro (9)

Uma segunda dificuldade encontrada decorreu dos diferentes níveis de cinza apresentados pela monazita, como podemos ver na Figura 1 e, mais detalhadamente, na Figura 2. Devido à ocorrência desta monazita mais escura, (5) na Figura 1 e (2) na Figura 2, houve interferência entre os níveis de cinza da monazita com diversos minerais mais leves, incluindo-se a ilmenita.

Apesar das diferenças de tonalidade observadas na monazita na imagem do BSD (Figura 2), segundo a análise EDS, as composições químicas são muito semelhantes, havendo pequena diferença no teor de O e Sr.

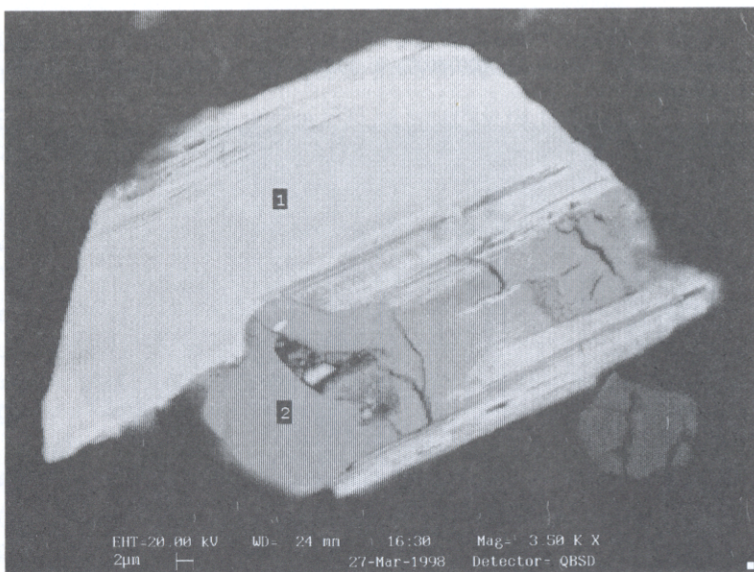


Figura 2 - Diferentes níveis de cinza de monazita (1 e 2), com composições muito semelhantes

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um dos grandes problemas da análise de imagens, a coincidência dos níveis de cinza de fases distintas, pode ser contornado pelo uso de informações químicas provenientes do EDS. A rotina de análise automática foi implantada no laboratório do SCT e pode ser utilizada com os devidos cuidados. Dois grandes limitantes foram identificados: a sobreposição dos níveis de cinza do(s) mineral(is) de interesse com os de vários outros minerais, e a textura excessivamente intrincada. O tempo dispendido na análise, com obtenção de dados do EDS, é cerca de 2 a 3 vezes superior ao tempo na análise de imagens convencional, sendo esse acréscimo proporcional à complexidade da textura.

AGRADECIMENTOS

A Maurílio Menezes, pelas análises químicas, e a Adauto José da Silva, pela preparação das seções polidas e suporte técnico durante o desenvolvimento deste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

1. GOMES, O. F. M., ALCOVER NETO, A. & NEUMANN, R. – 1997 – *Análise de Imagem Aplicada à Mineralogia de Processo*, V Jornada de Iniciação Científica do CETEM, no prelo.
2. METZLER, F. O. & NEUMANN, R. – 1997 – *Caracterização Tecnológica de Minério de Terras Raras Laterítico*, V Jornada de Iniciação Científica do CETEM, no prelo.