

ANÁLISE SIMULTÂNEA POR ESPECTROSCOPIA MICRORAMAN E POR CATODOLUMINESCÊNCIA DE MINERAIS E MATERIAIS: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

SIMULTANEOUS MICRORAMAN SPECTROSCOPY AND CATHODOLUMINESCENCE ANALYSIS OF MINERALS AND MATERIALS: CHARACTERIZATION AND TECHNOLOGICAL APPLICATIONS

Fernando de Souza Gonçalves Vasques
Bolsista PCI, Geólogo, M. Sc.

Reiner Neumann
Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

A identificação de minerais e suas variedades por microscopia refletida/transmitida ou MEV-EDS não é tão simples, devido principalmente a grande variação composicional e de alguns elementos químicos difíceis de serem analisados por EDS, entre eles o F e C. A identificação mineral baseada em imagens de catodoluminescência, onde a maioria dos minerais podem ser definidos pela sua cor de luminescência é uma técnica alternativa e bem eficiente. Neste trabalho apresenta-se uma nova técnica instrumental onde a catodoluminescência é montada num espectrômetro microRaman, permitindo a espectroscopia de Raman convencional e espectroscopia catodoluminescência (usando espectrômetro de alta resolução do Raman com os lasers desligados) para identificar os minerais separados por sua cor de luminescência. A técnica proposta permitiu a quantificação das fases relevantes, e para a identificação precisa das diversas variedades de composição dos minerais.

Palavras chave: Catodoluminescência, Raman, Microscopia, Espectroscopia

Abstract

The identification of minerals and their varieties is not straightforward by SEM-EDS or transmitted/reflected microscopy, due mostly to the large compositional variations and elements difficult to assay by EDS, such as F and C. Mineral identification based on cathodoluminescence images, where most of the minerals can be targeted by their CL colour, is an alternative technique. Here we present an instrumental setup where the cathodoluminescence stage is mounted on a microRaman spectrometer, allowing the conventional Raman spectroscopy and cathodoluminescence spectroscopy (using the Raman's high-resolution spectrometer with the lasers switched off) to identify the minerals separated by its CL-colour. The proposed setup allowed for the quantification of the relevant phases, and for the precise identification of several compositional varieties of the minerals.

Key words: Cathodoluminescence, Raman, Microscopy, Spectroscopy

1. Introdução

O Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica do Setor homônimo (SCT) vem desenvolvendo uma metodologia de análise simultânea de microRaman e de catodoluminescência para minerais terras raras. Essa metodologia consiste em acoplar um equipamento de catodoluminescência (gerador de elétrons e platina) a um microscópio ótico do microRaman. A base do método é obter simultaneamente espectros Raman em áreas previamente caracterizadas por catodoluminescência sem precisar deslocar a amostra para outro equipamento, gerando dados mais completos e pontuais (Neumann *et al.* 2014). Com isso, há um aumento significativo da resolução espacial dos espectros de catodoluminescência, uma vez que o espectrômetro do microRaman gera resultados excelentes na ordem de μm . Essa técnica vem auxiliando na caracterização de minerais e minérios que antes não eram observados por outros métodos e que se tornaram “visíveis” a partir da aplicação da análise simultânea.

A espectroscopia Raman é uma técnica de dispersão de luz em que um fóton interage com a amostra, produzindo um espalhamento de radiação em comprimentos de onda diferentes do incidente, que fornecem informações principalmente sobre a estrutura molecular da amostra (Dubessy *et al.*, 2011). A espectroscopia Raman é útil na caracterização de ligações químicas e grupos moleculares constituintes da matéria, e constituindo uma técnica de identificação por *fingerprinting* de minerais e materiais. Pode ser muito sensível à presença de contaminantes em baixo teor (como 0,02% de anatásio em caulins, Murad 1997) ou de cristais mistos em soluções sólidas de minerais [(SO₄)²⁻ e (SiO₄)⁴⁻ em apatita, Comodi *et al.* (1999)].

A análise por catodoluminescência é baseada na emissão de fótons de tamanho de ondas característicos, a partir de um material que está sendo bombardeado por elétrons de alta energia (Pagel *et al.* 2000). A natureza da catodoluminescência em um material é uma função complexa que envolve a composição, estrutura de rede e também possíveis danos preexistentes na estrutura do material (Marshall *et al.* 1988). No SCT utilizamos a chamada *cold cathodoluminescente* (Cold-CL), onde uma unidade geradora de elétrons é acoplada a um microscópio ótico que se observa e captura os efeitos de luminescência do material.

O Setor de Caracterização Tecnológica do CETEM é classificado como um laboratório multiusuário e realiza atividades tanto para projetos internos do CETEM como para solicitantes externos ao Centro. Dentro dessas atividades se encontram, entre outras, fornecer análises de alta qualidade técnica por métodos como espectroscopia microRaman e catodoluminescência. Pelo conceito multiusuário, implantado desde 2003 no SCT, são atendidos usuários e projetos acadêmicos nas áreas de mineralogia para geologia e engenharia mineral, física, química e engenharia química, tecnologia, indústria farmacêutica, agronomia, artes, entre outras.

2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo o aperfeiçoamento da metodologia de análise simultânea de microRaman e de catodoluminescência, criada inicialmente para minerais terras raras, aplicando o novo método de análise em amostras diversas, frequentemente recebidas e caracterizadas no laboratório multiusuários do SCT.

3. Material e Métodos

Para as análises simultâneas foram utilizadas primeiramente amostras de minerais contendo elementos terras raras e posteriormente amostras de minerais carbonatos, todas pertencentes ao acervo de amostras do SCT, vindas de projetos anteriores realizados no setor. Tanto para análises de microRaman quanto para análises de catodoluminescência, não há necessidade de uma preparação prévia da amostra, o que já é um ponto positivo para a realização da análise simultânea. Não há também perda de material, com isso a amostra sai intacta da análise, podendo ser utilizada em outras técnicas analíticas.

Para a análise simultânea foram utilizados o espectrômetro microRaman da marca Horiba modelo LabRam HR, com um detector CCD de refrigeração Peltier (-70°C). Os lasers utilizados foram o de argônio ($\lambda= 514 \text{ nm}$) com intensidade de 130mW e posteriormente o de He-Ne ($\lambda= 632 \text{ nm}$) com intensidade de 30mW, acoplado a um microscópio petrográfico Olympus BX41 e Objetivas Olympus LMPlan FI com aumentos de 5, 10, 20 e 50x. O equipamento de catodoluminescência é o da marca CITL, modelo Mk-2, e uma platina de vácuo modelo TP-5. Na segunda etapa do projeto foi utilizado também um microscópio petrográfico da marca Zeiss, modelo Imager M2m e objetivas Zeiss EC Epiplan Neofluar com aumentos de 5, 10 e 20x. A câmera utilizada para captura de imagens foi da marca Zeiss, modelo HRc.

Na primeira etapa desse projeto, o equipamento de catodoluminescência era acoplado ao microRaman para poderem ser realizadas as análises (figura 1). Nessa etapa foram utilizadas as amostras de minerais contendo elementos terras raras. As análises foram muito bem-sucedidas, confirmando assim que a metodologia era viável. Porém a mobilização do equipamento e a qualidade da captura de imagens para catodoluminescência, devido à baixa resolução das objetivas para capturar imagens no escuro, eram problemas que precisavam ser solucionados para uma melhor qualidade e otimização da metodologia de análise simultânea.

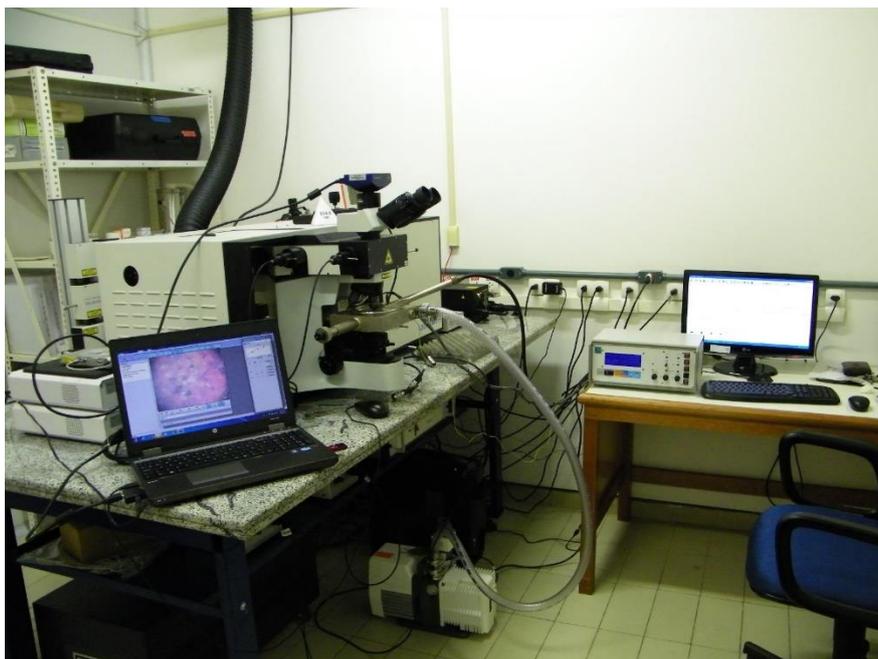


Figura 1 – Imagem mostrando o equipamento de catodoluminescência acoplado ao microRaman.

Na segunda etapa do projeto, o espectrômetro do microRaman foi acoplado ao microscópio que originalmente realiza a captura de imagens de catodoluminescência. Para isso foram utilizados cabos de fibra ótica e de um sensor chamado “*superhead*”, que une o laser e o espectrômetro em uma única peça, para que as análises possam ser feitas sem a necessidade do microscópio que está acoplado ao microRaman. Para essa etapa foram utilizadas amostras de carbonatos.

4. Resultados e Discussão

Na primeira etapa os resultados confirmaram que a técnica é viável. Minerais terras raras que em outros tipos de análise, como MEV, não poderiam ser diferenciados, foram facilmente caracterizados. O maior exemplo disso foi a diferenciação entre o xenotímio [$Y(PO_4)$] e a gagarinita [$NaCaYF_6$]. Esses minerais eram muito difíceis de serem diferenciados em outra técnica e que através dessa análise simultânea foram bem caracterizados, pois os espectros eram obtidos através do microRaman e associados com a luminescência de cada mineral no mesmo momento. Além disso foi descoberto que haviam dois tipos de gagarinita que ocorriam intercrescidas. (Figura 2).

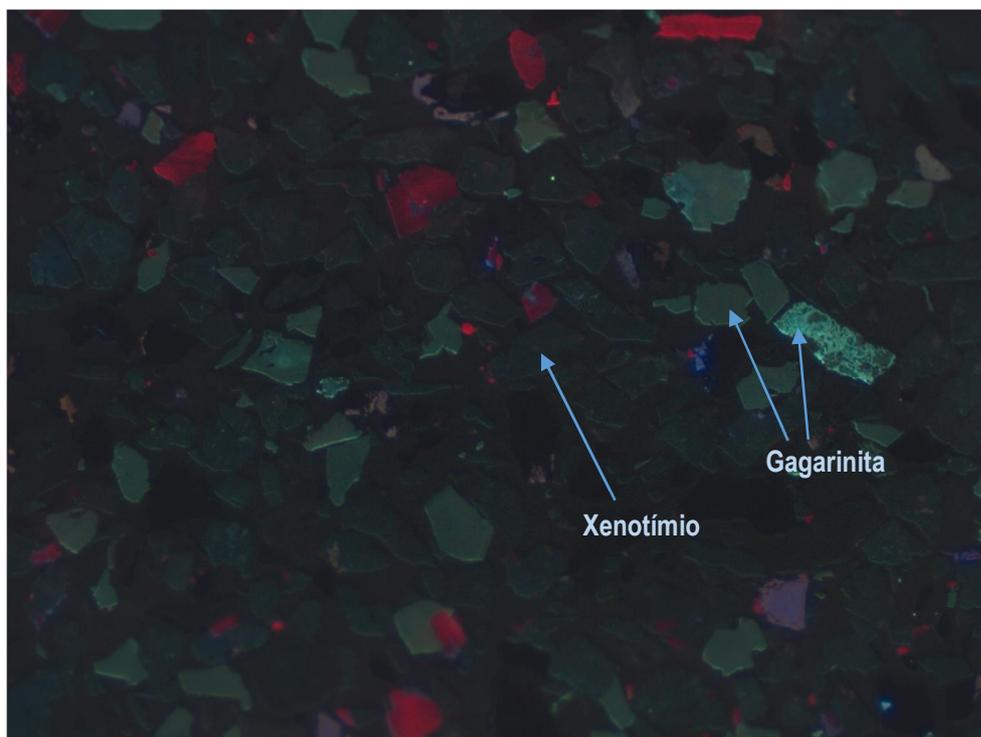
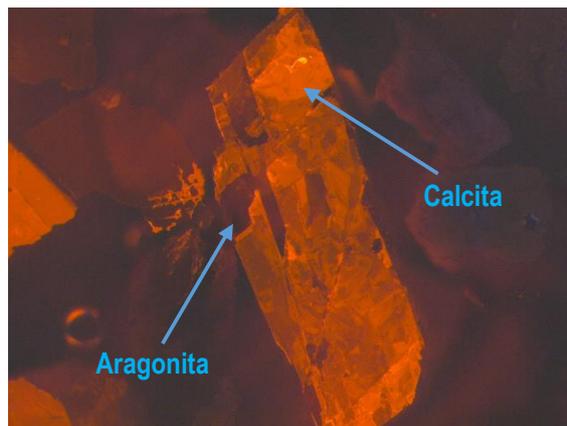
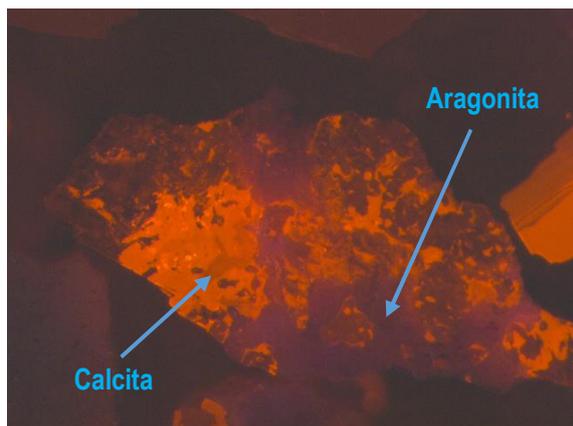


Figura 2 -Imagem de catodoluminescência onde é indicado o mineral xenotímio e o mineral gagarinita.

Embora a técnica funcione perfeitamente, ainda havia a necessidade de realizar algumas correções para a otimização da mesma. Nessa primeira etapa a grande dificuldade foi a resolução para a obtenção de imagens de qualidade para a catodoluminescência. Foi descoberto que essa baixa resolução era devido a qualidade das objetivas do microscópio ótico acoplado ao microRaman. Mesmo que elas funcionem perfeitamente para análises de Raman, elas possuem uma grande deficiência para captação de imagens no escuro, o que fazia com que a captação de imagens demorasse muito, pois havia uma necessidade de alterar a configuração de captação do software utilizado a cada visada no microscópio ótico. Outra dificuldade era a mobilização do equipamento. Toda vez que era necessário utilizar essa técnica, a cátodo precisava ser conectada ao microRaman e para isso ser feito era necessário levar todo o equipamento da cátodo para próximo do Raman. Sendo assim, a cada análise era feito todo o procedimento de montagem de desmontagem do equipamento o que gerava um tempo maior para realizar as análises.

Na segunda etapa, o microRaman foi conectado ao microscópio que é utilizado para catodoluminescência através de cabos de fibra ótica e do sensor *superhead*. Isso fez com que não houvesse mais necessidade de mobilização de nenhum equipamento e também melhorou significativamente a resolução das imagens de catodoluminescência. Porém ainda há um problema com relação a distância focal entre o microscópio e o laser transmitido pela *superhead*. Minerais muito pequenos ainda encontram dificuldades para obter o espectro Raman, porém minerais um pouco maiores ou da ordem de centímetros já há obtenção desses espectros. Para tentar corrigir esse problema estão sendo testados diversos adaptadores, que são conectados entre a *superhead* e o microscópio, com distâncias focais variáveis para cada tipo de material a ser analisado para tentar corrigir esse problema. Nessa fase foram utilizados minerais de carbonatos, pois sua luminescência é bem característica assim como seu espectro Raman. Os resultados obtidos também foram muito bons, tanto para as imagens de catodoluminescência como para os espectros Raman. Pôde diferenciar diferentes tipos de minerais de carbonatos nessa análise, como a calcita [CaCO₃] e a aragonita [CaCO₃], que são impossíveis de diferenciar por MEV, pois sua composição química é a mesma, porém sua estrutura é diferente (Figuras 3 e 4).



Figuras 3 e 4 – Imagem de catodoluminescência mostrando a diferenciação entre calcita e aragonita.

5. Conclusão

Os resultados mostraram que a técnica é bastante útil para a identificação e caracterização de minerais. Usando a catodoluminescência e a espectroscopia Raman simultaneamente auxiliam nas descobertas de minerais que não apareciam em outras análises. Ainda há necessidade de solucionar o problema de distância focal entre o espectrômetro Raman e o microscópio ótico, porém isso mostra que o novo método que foi implementado na segunda etapa é muito mais eficiente que o primeiro, tanto em qualidade como em velocidade de análise. Os testes continuam sendo realizados para que os ajustes sejam feitos e a técnica seja refinada e seja expandida para outros tipos de materiais.

6. Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador neste projeto, Reiner Neumann, por ter dado oportunidade de estar no Cetem durante o projeto anterior e esse atual e pela confiança depositada em mim. Agradeço também ao Cnpq pela bolsa de pesquisa concedida, ao Cetem e especialmente ao SCT pela oportunidade de trabalho.

7. Referências Bibliográficas

COMODI, P., LIU, Y., STOPPA, F., and WOOLLEY, A.R. (1999) *A multi-method analysis of Si-, S- and REE-rich apatite from a new find of kalsilite-bearing leucitite (Abruzzi, Italy)*. Mineralogical Magazine, 63(5), 661-672.

MARSHALL, D. J. *Cathodoluminescence of Geological Materials*. Boston, Unwin Hyman, 146 p., 1988.

PAGEL, M., BARBIN, V., BLANC, P. and OHNENSTATTER, D. *Cathodoluminescence in Geosciences*. Berlin, Springer-Verlag., 2000.

DUBESSY, J., CAUMON, M, C., RULL, F. *Raman spectroscopy applied to Earth sciences and cultural heritage*. European Mineralogical Union Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2011.

MURAD, E. (1997) *Identification of minor amounts of anatase in kaolins by Raman spectroscopy*. American Mineralogist, 82(1-2), 203-206.

NEUMANN, R.; VASQUES, F. S. G; GOMES, O. F. M. *Simultaneous cathodoluminescence imaging and Raman and cathodoluminescence spectroscopies: applied mineralogy of the REE (Sn, Ta, Zr, F) ore from Pitinga, Brazilian Amazon*. In: 21st General Meeting of the International Mineralogical Association, 2014, Gauteng. Abstract Volume, 2014. p. 60-60.