



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Ciência e Tecnologia

Faculdade de Engenharia

Maybi Fálker Sampaio

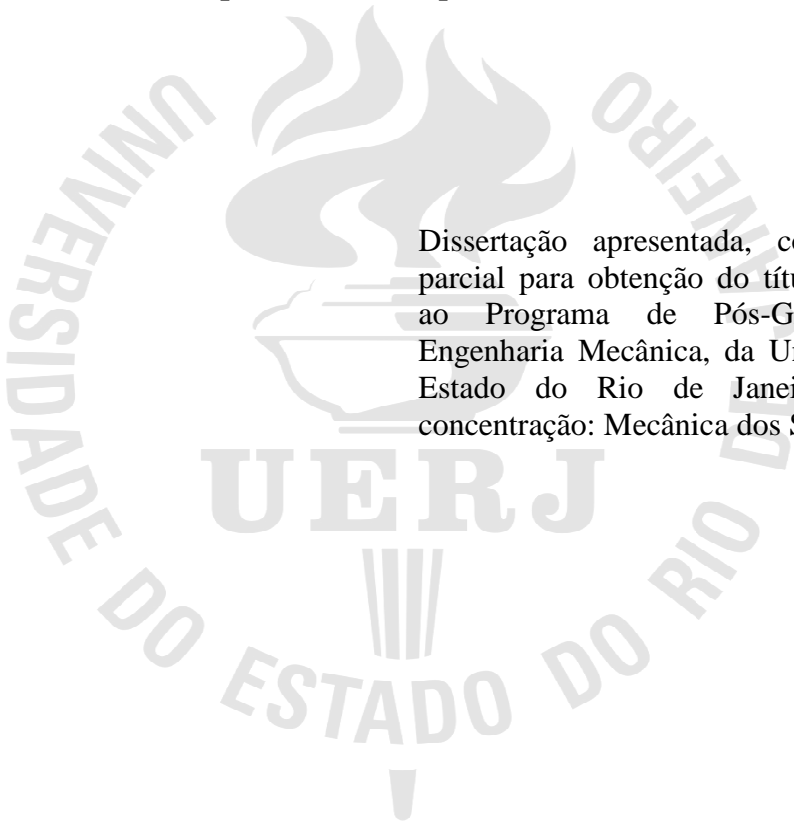
**Fundamentos e roteiro da caracterização de materiais por DRX/MEV-EDS
e aplicação destas técnicas em um estudo de caso: finos de uma liga
FeCrAC e os produtos do seu processamento químico**

Rio de Janeiro

2015

Maybi Fálker Sampaio

Fundamentos e roteiro da caracterização de materiais por DRX/MEV-EDS e aplicação destas técnicas em um estudo de caso: finos de uma liga FeCrAC e os produtos do seu processamento químico



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Orientador: Prof. Dr. José Brant de Campos

Rio de Janeiro

2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

S192 Sampaio, Maybi Fálker.
Fundamentos e roteiro da caracterização de materiais por DRX/MEV-EDS e aplicação destas técnicas em um estudo de caso: finos de uma liga FeCrAC e os produtos do seu processamento químico / Maybi Fálker Sampaio. – 2015.
111f.

Orientador: José Brant de Campos.
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia Mecânica. 2. Liga metálica - Dissertações. 3. Caracterização de materiais - Dissertações. 4. Processamento químico - Dissertações. I. Campos, José Brant. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título.

CDU 620.1

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Maybi Fálker Sampaio

Fundamentos e roteiro da caracterização de materiais por DRX/MEV-EDS e aplicação destas técnicas em um estudo de caso: finos de uma liga FeCrAC e os produtos do seu processamento químico

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Aprovado em:

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Brant de Campos (Orientador)

Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. Antonio Marinho Junior

Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Departamento de Engenharia Química e Materiais - PUC-RJ

Prof. Dr. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Departamento de Engenharia Química e Materiais - PUC-RJ

Rio de Janeiro

2015

DEDICATÓRIA

À minha família e amigos, pela dedicação, compreensão e estímulo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Vera e Carlos, pelo apoio e pelos anos de dedicação à minha educação.

Às minhas avós Elza e Zilca (em memória), pelo grande exemplo de vida.

Ao meu orientador, professor José Brant de Campos, pela confiança e motivação durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao meu coorientador, professor Rogério Navarro Correia de Siqueira, pela disponibilidade e constante ajuda durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao pesquisador Vitor Ramos, pelo valioso auxílio para a utilização dos softwares e dos equipamentos do laboratório.

À todos os professores do programa de pós graduação em Engenharia Mecânica da UERJ, pelos ensinamentos e reflexões proporcionados.

Ao Laboratório de Pirometalurgia do Departamento de Engenharia Química e Materiais da PUC-RJ, pela disponibilidade dos equipamentos.

Ao Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios X do CBPF pelo apoio tecnológico e disponibilidade dos equipamentos.

À CAPES, pelo fomento à pesquisa.

RESUMO

SAMPAIO, Maybi Fálker. *Fundamentos e roteiro da caracterização de materiais por DRX/MEV-EDS e aplicação destas técnicas em um estudo de caso: finos de uma liga FeCrAC e os produtos do seu processamento químico*. 2015. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Processos metalúrgicos estão frequentemente associados à produção de resíduos. Estes, por razões ambientais e econômicas devem ser reciclados. Por exemplo, a produção de ligas FeCr, essencial para a indústria de aço inoxidável, resulta em uma quantidade significativa de “finos”, partículas de granulometria reduzida que contêm quantidades apreciáveis de cromo e carbono. Uma possível rota para a reciclagem desses resíduos industriais consiste em utilizar processos combinados piro e hidrometalúrgicos para a extração do Cr contido. O presente trabalho tem como foco apresentar um roteiro da metodologia empregada para realizar a caracterização dos mencionados finos, por difração de raios X (DRX) para a determinação da quantificação de fases via Método de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o estudo da morfologia das partículas, bem como a avaliação semi-quantitativa de composição dos elementos majoritários através de espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Além disso, a fim de ilustrar a aplicabilidade das técnicas de caracterização utilizadas para dar suporte ao desenvolvimento desse processo de extração do Cr, tanto materiais intermediários, bem como o material final produzido foram estudados. Os resultados mostram que a matéria-prima é constituída basicamente por carbetos (42,5% Cr_7C_3 e 20,4% Fe_7C_3), o material intermediário (filtrado) por óxidos de Fe e Mn (33,96% Fe_2O_3 , 12,56% FeO e 34,06% MnO_2), e o material final por aglomerados de geometria esférica constituído inteiramente por uma única fase de óxido de cromo (100% Cr_2O_3), o que comprova a alta seletividade obtida durante o experimento, resultando assim em um produto final de elevada pureza.

Palavras-chave: Liga FeCr; Difração de raios X; Método de Rietveld; Microscopia eletrônica de varredura.

ABSTRACT

SAMPAIO, Maybi Fálker. *Fundamentals and guide of material characterization by XRD / SEM-EDS and application of these techniques in a case study: fine sized particles FeCrAC alloy and the products of their chemical processing*. 2015. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Every metallurgical process is associated with the production of wastes. These, for environmental and economic reasons must be recycled. For example, the production of FeCr alloys, which are relevant for the stainless steel industry, results in a significant amount of fine sized particles containing significant quantities of Cr and C. A possible route for the recycling of such industrial waste consists in using combined pyro and hydrometallurgical processes for Cr extraction. The present work focuses on presenting a guide of the methodology used to perform the characterization of the mentioned powder residue, by X-ray diffraction (XRD) for phase determination by Rietveld Method, scanning electron microscopy (SEM) for the study of particle morphology, as well as the semiquantitative evaluation of the major elements composition through energy dispersive spectroscopy (EDS). Moreover, in order to illustrate the applicability of the diverse characterization techniques used for giving support to a pyro and hydrometallurgical Cr extraction process design, both intermediate, as well as final material produced were studied. The results show that the raw material consists mainly of carbides (42.5% Cr_7C_3 and 20.4% Fe_7C_3), the intermediate material (filtered) by Fe and Mn oxides (33.96% Fe_2O_3 , 12.56% FeO and 34.06% MnO_2), and the final material by clusters of spherical geometry entirely composed of a single phase (100% Cr_2O_3), that give support to the high selectivity achieved during extraction, thereby resulting in a final product of high purity.

Keywords: FeCr alloy; X-ray diffraction; Rietveld Method; Scanning electron microscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Interferência e diferença de fase entre ondas eletromagnéticas [10].	21
Figura 2 – Difração de raios X por um cristal [10].	21
Figura 3 – Difratorômetro comercial convencional [11].	23
Figura 4 – Esquema de funcionamento do difratômetro de raios X [11].	23
Figura 5 – Gravação automática de um padrão de difração de NaCl [10].	24
Figura 6 – Efeito de esforços uniformes e não uniformes sobre a estrutura cristalina [14].	27
Figura 7 – Exemplo de uma plotagem de refinamento de Rietveld [17].	32
Figura 8 – Análise visual das diferenças entre o difratograma experimental e calculado [23].	43
Figura 9 – Volume de interação e origem de alguns sinais no MEV [15].	45
Figura 10 – Simulação de Monte Carlo do espalhamento dos elétrons no Fe para diferentes valores de energia de feixe [15].	46
Figura 11 – Espectro de SE e BSE que deixam a amostra com relação à sua energia [15].	47
Figura 12 – Volume de interação de alguns sinais e suas resoluções espaciais [26].	48
Figura 13 – Variação do coeficiente de emissão dos elétrons retroespalhados (η) com o número atômico [25].	49
Figura 14 – Componentes do MEV [26].	50
Figura 15 – Diagrama esquemático do canhão de elétrons tipo tríodo [15].	51
Figura 16 – Micrografia eletrônica de um filamento de W (a), LaB ₆ (b) e FEG (c) [15].	52
Figura 17 – Lente eletromagnética [28].	53
Figura 18 – Ótica geométrica da demagnificação do feixe eletrônico para uma coluna com duas lentes [15].	54
Figura 19 – Esquema de varredura em um MEV [25].	55
Figura 20 – Princípio da modulação de intensidade e formação da imagem por varredura de área [25].	56
Figura 21 – Influência da voltagem de aceleração (a) Partículas evaporadas de Au (b) Toner [29].	57
Figura 22 – Efeito da alteração da corrente do feixe de elétrons incidente [29].	58
Figura 23 – Efeito da distância de trabalho e abertura da lente objetiva numa amostra de filamento de lâmpada elétrica [29].	59
Figura 24 – Efeito da diminuição da voltagem no carregamento da amostra [29].	60
Figura 25 – Efeitos da contaminação da amostra [29].	61
Figura 26 – Efeitos do astigmatismo [29].	62
Figura 27 – Influência de campo magnético externo na imagem [29].	63
Figura 28 – Representação esquemática da ionização de uma camada interna e subsequente desexcitação por transições dos elétrons [15].	64
Figura 29 – Esquema de um detector de energia dispersiva [25].	65
Figura 30 – Micrografias via MEV do resíduo de carvão vegetal e cinzas de CCA [31].	68
Figura 31 – Percentagens de Cu, Cr, As e Zn extraídos das amostras com relação a diferentes ajustes de pH [31].	68
Figura 32 – (a) Padrão de difração de raios X e principais fases presentes dos resíduos A e B; (b) Estudo de porosidade em função da temperatura nos materiais sinterizados [32].	69
Figura 33 – (a) e (b) Micrografias via MEV do material sinterizado à 1300°C a partir do resíduo A; (b) e (c) a partir do resíduo B [32].	70
Figura 34 – (a) Composição química e (b) difratograma do concentrado de cromita [33].	71

Figura 35 – (a) Tamanhos de partículas obtidos à diferentes temperaturas de processamento; (b) Análise química do óxido de Cr obtido; (c) Imagem obtida via MEV para o óxido de Cr após tratamento à 800°C [33].	71
Figura 36 – (a) Micrografia da amostra 1; (b) Micrografia da amostra 2; (c) Análise de composição e (d) DRX das amostras [34].	72
Figura 37 – (a) Relação do pH da solução e a taxa de recuperação; (b) Padrão de difração do sólido calcinado; (c) Foto do material calcinado [34].	73
Figura 38 – Difratômetro PANalytical, modelo X'PertPro.	74
Figura 39 – MEV de bancada HITACHI modelo TM3000 [36].	75
Figura 40 – Seleção global e de subáreas para análise via EDS nos finos de liga FeCrAC.	76
Figura 41 – Comando <i>Open</i> .	77
Figura 42 – Comando <i>Treatment</i> .	78
Figura 43 – Comandos <i>Bending factor</i> e <i>Accept</i> .	79
Figura 44 – Comando <i>Search Peaks</i> .	79
Figura 45 – Comandos <i>Search Peaks</i> e <i>Accept</i> .	80
Figura 46 – Comandos <i>Analysis</i> e <i>Restrictions</i> .	80
Figura 47 – Comando <i>Periodic Table</i> .	81
Figura 48 – Comando <i>Search</i> .	81
Figura 49 – Lista com as substâncias dos padrões.	82
Figura 50 – Janela <i>Reference Pattern</i> da estrutura selecionada.	83
Figura 51 – Qualidade da ficha da substância selecionada.	83
Figura 52 – Interface do Topas Academic [39].	84
Figura 53 – Comando <i>Load Scan Files</i> .	85
Figura 54 – Comando <i>Emission Profile</i> .	86
Figura 55 – Comando <i>Background</i> .	86
Figura 56 – Comando <i>Instrument</i> .	87
Figura 58 – Comando <i>Load CIF</i> .	88
Figura 57 – Comando <i>Corrections</i> .	88
Figura 59 – Comando <i>Refine</i> .	89
Figura 60 – Comando <i>Export to INP File</i> .	90
Figura 61 – Comando <i>Set INP File</i> .	90
Figura 62 – Comando <i>Run F6</i> .	91
Figura 63 – Difratograma calculado.	91
Figura 64 – Principais etapas do processamento químico [9].	93
Figura 65 – Finos de liga FeCr alto carbono.	94
Figura 66 – Micrografia dos finos de liga FeCr alto carbono.	96
Figura 67 – Regiões de análise pontual de EDS nos finos de liga FeCrAC.	98
Figura 68 – Difratograma característico dos finos de liga FeCrAC.	99
Figura 69 – Micrografia do material filtrado.	101
Figura 70 – Difratograma característico do material filtrado.	102
Figura 71 – Micrografia do material precipitado.	103
Figura 72 – Difratograma característico do material precipitado.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação entre número de pulsos e precisão de medição [9].	30
Tabela 2 – Parâmetros refináveis no método de Rietveld tradicional [16].	32
Tabela 3 – Principais funções utilizadas no ajuste empírico [16].	38
Tabela 4 – Parâmetros considerados no refinamento de Rietveld por parâmetros fundamentais [21].	41
Tabela 5 – Composição química típica da liga FeCrAC [35].	95
Tabela 6 – Análise de composição média dos finos via EDS.	97
Tabela 7 – Comparação dos resultados para a análise de composição dos finos via EDS.	97
Tabela 8 – Composição elementar via EDS pontual dos finos de liga FeCrAC.	98
Tabela 9 – Comparação dos resultados de DRX dos finos de liga FeCrAC.	100
Tabela 10 – Composição química elementar média do material filtrado.	101
Tabela 11 – Composição química elementar média do material precipitado.	103
Tabela 12 – Comparação dos resultados para análise de composição do material precipitado via EDS.	104
Tabela 13 – Comparação dos resultados de DRX para o material precipitado.	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
As	Arsênio
Au	Ouro
BSE	Backscattered electrons
C	Carbono
CaO	Óxido de cálcio
CCA	Arseniato de cobre cromado
CO	Monóxido de carbono
Cr	Cromo
Cr ₂ O ₃	Óxido de cromo
Cu	Cobre
DRX	Difração de raios X
DSC	Differential scanning calorimetry
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
eV	ElétronVolt
Fe	Ferro
FeCr	Liga ferro cromo
FeCrAC	Liga ferro cromo alto carbono
FEG	Field emission gun
FeOCr ₂ O ₃	Fórmula estequiométrica para o mineral cromita
FERBASA	Companhia Ferro Ligas da Bahia
Gof	Goodness of Fitting
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio (água destilada)
Hz	Hertz
ICDD	International Centre of Diffraction Data
ICP	Inductively coupled plasma
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
K ₂ CrO ₄	Cromato de Potássio
KeV	Quiloelétron volts

Kg	Quilograma
KOH	Hidróxido de Potássio
kV	Quilovolts
LaB ₆	Hexaboreto de lantânio
mA	Micro Amperes
mesh	Unidade para a quantidade de fios em um quadrado por polegada
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
Mg	Magnésio
Mg ₂ CrO ₄	Cromato de magnésio
Mg(OH) ₂	Hidróxido de magnésio
mm	Milímetros
Na	Sódio
Na ₂ CrO ₄	Cromato de sódio
NaOH	Hidróxido de magnésio
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
Rexp	Resíduo teórico mínimo
Rwp	R de Bragg ponderado
s	Segundo
SE	Secondary Electrons
SiO ₂	Dióxido de silício
sr	Esterradiano
W	Tungstênio
x	Veze (aumento em microscopia)
XRF	X-ray fluorescence
Zn	Zinco
Å	Ângstrom
λ	Lâmbda, comprimento de onda
θ	Teta, ângulo de Bragg
μm	Micrometro
η	Ni, coeficiente de emissão de elétrons retroespalhados
τ	Tau, tamanho de cristalito
°C	Graus Celsius

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1. Difração de Raios X	20
1.1.1. <u>Princípios Físicos</u>	20
1.1.2. <u>Metodologia</u>	22
1.1.3. <u>Dificuldades e Limitações do Método</u>	25
1.1.3.1. <u>Tamanho de Cristalito</u>	25
1.1.3.2. <u>Orientação Preferencial</u>	26
1.1.3.3. <u>Tensão Residual</u>	27
1.1.3.4. <u>Absorção e Extinção</u>	27
1.1.3.5. <u>Fluorescência</u>	28
1.1.4. <u>Preparação da Amostra</u>	28
1.1.5. <u>Precisão da Difração de Raios X</u>	29
1.2. O Método de Rietveld	30
1.2.1. <u>Breve Histórico</u>	30
1.2.2. <u>Fundamentos do Método</u>	31
1.2.3. <u>Critérios de Ajuste</u>	39
1.2.4. <u>O Método de Rietveld por Parâmetros Fundamentais</u>	40
1.2.5. <u>Metodologia do Refinamento</u>	42
1.2.6. <u>Análise Quantitativa de Fases pelo Método de Rietveld</u>	43
1.2.7. <u>Softwares</u>	44
1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	44
1.3.1. <u>Origem dos Sinais</u>	45
1.3.2. <u>Interações Elétron-Amostra</u>	46

1.3.3.	<u>Componentes do MEV: Coluna de Elétrons</u>	49
1.3.4.	<u>Componentes do MEV: Sistema de Lentes</u>	53
1.3.5.	<u>Formação e Processamento da Imagem</u>	55
1.3.6.	<u>Observação da Imagem</u>	56
1.3.6.1.	<u>Influência da Voltagem de Aceleração</u>	57
1.3.6.2.	<u>Influência da Corrente e Diâmetro do Feixe</u>	58
1.3.6.3.	<u>Influência da Distância de Trabalho e Abertura da Lente Objetiva</u>	59
1.3.7.	<u>Dificuldades e Limitações da Técnica</u>	60
1.3.7.1.	<u>Carregamento da Amostra</u>	60
1.3.7.2.	<u>Contaminação da Amostra</u>	61
1.3.7.3.	<u>Astigmatismo</u>	62
1.3.7.4.	<u>Influência do Ambiente</u>	63
1.4.	Espectroscopia por Energia Dispersiva	63
1.4.1.	<u>Espectrômetro de Energia Dispersiva</u>	64
1.4.2.	<u>Análise Qualitativa</u>	65
1.4.3.	<u>Análise Quantitativa e suas Limitações</u>	66
1.5.	Exemplos de aplicações de DRX e MEV/EDS na caracterização de resíduos submetidos à processamento químico e em processos de extração de cromo	67
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	74
2.1.	Metodologia e roteiro para a utilização das técnicas DRX e MEV/EDS	74
2.1.1.	<u>Difração de Raios X</u>	74
2.1.2.	<u>MEV/EDS</u>	75
2.1.3.	<u>Metodologia para Análise Qualitativa de Fases</u>	77
2.1.4.	<u>Metodologia para Análise Quantitativa de Fases</u>	84
2.2.	Estudo de caso	92
2.2.1	<u>Processamento Químico</u>	92
2.2.2	<u>Materiais Estudados</u>	94

3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	96
3.1.	Caracterização dos Finos da Liga FeCrAC	96
3.1.1.	<u>MEV/EDS</u>	96
3.1.2.	<u>Difração de Raios X</u>	99
3.2.	Caracterização do Material Filtrado	100
3.2.1.	<u>MEV/EDS</u>	100
3.2.2.	<u>Difração de Raios X</u>	102
3.3.	Caracterização do Material Precipitado	102
3.3.1.	<u>MEV/EDS</u>	102
3.3.2.	<u>Difração de Raios X</u>	104
4.	CONCLUSÕES	106
5.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
	REFERÊNCIAS	108

INTRODUÇÃO

Técnicas de caracterização são fundamentais no estudo dos materiais, assim como trata-se de um conhecimento essencial durante os processamentos químicos de extração e síntese. Diversas técnicas de caracterização podem ser utilizadas para materiais policristalinos (DRX, DSC, DTA, MET, MEV, ICP, Raman, XRF, etc.), sendo que cada uma é mais indicada para determinado fim e muitas podem ser usadas para complementar ou corroborar as conclusões obtidas por outra técnica [1]. Dentre estas, destacam-se a difração de raios X (DRX) e a Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Os métodos de caracterização fazendo uso da difração de raios X envolvem aqueles interessantes para indexação de fases cristalinas, refinamentos de cela unitária, determinação de tamanho de cristalito, análise quantitativa de fases, determinação de orientação preferencial (textura), etc. [1]. Já a microscopia eletrônica de varredura atua no sentido de permitir um estudo morfológico das partículas, bem como, a avaliar a concentração composicional dos principais elementos via espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Estas técnicas (DRX e MEV/EDS) são amplamente utilizadas para realizar análise microestrutural, e portanto, são uma ferramenta importante durante a fase de produção ou pesquisa de materiais.

Por outro lado, a crescente exigência do mercado em busca de ligas com propriedades melhoradas tem impulsionado o avanço de pesquisas voltadas ao desenvolvimento de aços especiais, onde se incorporam elementos de liga, responsáveis pela introdução de melhorias tanto no que se refere ao comportamento mecânico quanto à resistência à corrosão. O metal cromo, por exemplo, introduzido durante o refino secundário na forma de ligas ferrosas FeCr, cuja principal matéria-prima é o mineral cromita (FeOCr_2O_3), é conhecido pelo impacto positivo no que se refere à elevação da resistência química em atmosferas oxidantes [2, 3].

A grande demanda por esse e outros metais tem motivado estudos visando a obtenção de rotas alternativas de extração, inclusive a partir de resíduos ou de materiais com baixo valor agregado. Nesse contexto, destaca-se o caso do cromo, pois durante o processo de obtenção da liga FeCr, é gerada razoável quantidade de “finos” que não podem ser adicionados nos fornos utilizados para a fabricação de aços especiais. Nesse processo, o concentrado de cromita é carregado em um forno de redução a arco-submerso, juntamente com carbono (agente redutor), inserido como coque metalúrgico e/ou carvão vegetal. Mediante um processo de eletrofusão, o carbono e o CO produzidos atuam como agentes redutores, reduzindo o ferro e o cromo originalmente presentes à forma metálica. Parte do

carbono presente na atmosfera é incorporado ao banho, resultando nas ligas FeCr [4]. Estes “finos” são gerados, pois durante esse processo, gotículas do metal são projetadas para a atmosfera, sendo arrastadas para fora do forno juntamente com o gás gerado, e, após solidificação resultam nesse material com elevado teor de carbono e quantidades apreciáveis de Fe e Cr. Além disso, a produção deste também pode ser verificada durante a moagem da liga. Em função da reduzida granulometria, estes “finos” não podem ser aproveitados de forma direta na produção de aços inoxidáveis. No entanto, devido aos teores significativos de cromo encontrados nesse resíduo, e, observando-se o expressivo valor tecnológico do referido metal, tem-se a motivação para o desenvolvimento de processos que viabilizem a recuperação deste a partir de um processamento químico adequado. Além disso, do ponto de vista ambiental, o descarte indevido dos finos pode resultar em sérios danos ao meio ambiente e à saúde humana.

Com relação às ligas FeCr disponíveis no mercado, estas se diferenciam principalmente pelo teor de carbono, sendo agrupadas em ligas com alto (FeCrAC – de 4% a 10% C), médio (FeCrMC – 0,5% a 4% C), e baixo teor desse elemento (FeCrBC – 0,01% a 0,5% C), bem como outros elementos de liga [4]. Em 2013, a produção de aços inoxidáveis no Brasil foi de aproximadamente 355 mil toneladas [5], o que explica a forte demanda do setor no que se refere à produção de ligas FeCr, que têm como maiores produtores mundiais África do Sul (46%), Cazaquistão (14%), China (14%) e Índia (11%) [6]. Convém comentar, que a indústria metalúrgica absorve 94% do consumo de cromita na produção das ligas de FeCr [6]. Assim, nesse setor, onde as propriedades mais valorizadas são a resistência à oxidação, ao calor, à abrasão, à corrosão e à fadiga, o cromo é o componente fundamental, pois, através da formação de uma fina camada oxidada na superfície do aço, protege-o contra a ação de agentes oxidantes presentes no ambiente [3].

No que se refere à obtenção do cromo, pode-se pensar, de forma alternativa, em métodos extrativos aplicados à concentrados de cromita, obtendo-se o cromo na forma de um composto intermediário, por exemplo, óxido de cromo (Cr_2O_3), que posteriormente, pode ser reduzido à forma metálica visando à produção de ligas FeCr com teores de carbono controlados. Na rota tradicionalmente utilizada, o concentrado de FeOCr_2O_3 é ustulado a 1100°C na presença de carbonato de sódio, seguindo para etapas sucessivas de lixiviação em meio aquoso e cristalização por evaporação em múltiplas etapas [7]. Na etapa da ustulação, a cromita é aquecida juntamente com um agente oxidante à altas temperaturas em um forno submetido à passagem de uma corrente de ar comprimido de fluxo constante. Já o processo de lixiviação, consiste na extração do metal, de modo a separá-lo do componente sólido através

da sua dissolução num líquido. Visando a redução da temperatura da etapa de ustulação, e concomitantemente, o investimento energético, processos alternativos foram propostos, como por exemplo, a ustulação da cromita com hidróxido de potássio (KOH) em presença de ar à 300°C, formando-se cromato de potássio (K_2CrO_4). O material sólido que continha cromato e resíduos de cromo é dissolvido em água ou fundido com carbonato de cálcio, sendo analisados os teores de Cr, Fe, Al, etc. Nesse processo, a recuperação do cromo contido no mineral chega a aproximadamente 99% [7].

A elevada demanda mundial pela produção de aços inoxidáveis, em conjunto com a crescente preocupação ambiental tem estimulado o desenvolvimento de processos extrativos que tenham como foco a obtenção de cromo a partir de fontes não minerais. Neste contexto, os finos gerados durante a produção de ligas FeCr representam uma alternativa bastante atraente. Desta forma, processos recentes foram desenvolvidos com base no conhecimento acumulado a partir das rotas produção de Cr_2O_3 via tratamento da cromita, no sentido de extrair de forma seletiva o cromo presente nos referidos finos.

Em um experimento preliminar, Málaga [8] propôs, a recuperação do Cr de resíduos de liga FeCr alto carbono. Nele, as etapas do processamento consistiram de ustulação da liga com os hidróxidos de Na e Mg, seguida de solubilização do produto ustulado e subsequente obtenção de uma solução rica em cromo, precipitada na forma de óxido de Cromo. Também foram realizados estudos do efeito das variáveis relevantes no processamento químico (temperatura, proporção dos reagentes e tempo de ustulação). Análises realizadas no material final identificaram a presença de óxido de cromo na forma Cr_5O_{12} [8], mas também de ferro, sugerindo alguma ineficiência nas etapas de ustulação/solubilização/precipitação, o que segundo o autor, expôs a necessidade de estudos posteriores, no que diz respeito ao processamento e otimização das condições operacionais, visando uma maior recuperação do cromo contido.

Posteriormente, dando continuidade a essa técnica, Torres [9], obteve resultados mais consistentes. Foram realizadas várias simulações termodinâmicas nas etapas de ustulação, e entre outros resultados, verificou-se a necessidade de utilizar excesso dos reagentes Na(OH) e $Mg(OH)_2$, e ustulação em atmosfera oxidante, obtendo-se recuperações de Cr mais elevadas devido à presença de O_2 . Observou-se também, que no processamento com $Mg(OH)_2$ e redução com H_2O_2 , não houve a precipitação do cromo e sim do ferro. Dessa forma, concluiu-se que ambas as rotas de processamento investigadas podem ser utilizadas, no que diz respeito à extração e separação do cromo e ferro contidos nos finos. No entanto, o processo envolvendo NaOH se mostrou mais atraente, dada a possibilidade de extração do cromo na

forma de óxido (Cr_2O_3) com elevada pureza. Segundo o autor, o processo se mostrou bem sucedido com a separação do ferro e cromo iniciais, alcançando-se recuperações deste último em valores superiores a 85% [9].

O presente trabalho tem como foco descrever alguns fundamentos e apresentar os roteiros tipicamente utilizados nas técnicas de caracterização por DRX e MEV/EDS. Em seguida, aplicar estas técnicas em um estudo voltado para o processamento químico dos finos de uma liga FeCrAC, assim como nos outros materiais produzidos através da rota de processamento proposta por Torres (2014) [9]. No que tange os objetivos específicos da pesquisa, têm-se a identificação e quantificação das fases cristalinas presentes, mediante DRX, e um estudo morfológico das partículas via MEV, além de realizar a avaliação da concentração dos elementos presentes nas amostras via espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Convém comentar que tais métodos de caracterização assumem grande importância nesse cenário, visto que permitem um profundo conhecimento da natureza dos materiais analisados, tanto da matéria-prima inicial, quanto dos subprodutos, especialmente quando ocorre processamento químico envolvendo materiais complexos como resíduos ou rejeitos.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas uma revisão de literatura dos aspectos históricos, dos princípios físicos, aplicações, dificuldades e limitações dos métodos de microanálise utilizados na caracterização das amostras. Também serão apresentadas algumas aplicações de DRX e MEV/EDS na caracterização de matérias-primas ou resíduos submetidos à processamento químico ou processos de extração de cromo.

1.1. Difração de Raios X

A difração de raios X é um dos métodos clássicos utilizados na caracterização de materiais. O método foi descoberto em 1912 a partir de experiências para investigar a estrutura dos cristais. Cristalógrafos da época haviam acumulado algum conhecimento sobre cristais, no entanto, sabia-se pouco sobre seu arranjo interior, apesar de algumas suposições da organização de sua geometria interna [10]. Estes questionamentos impulsionaram os experimentos para o desenvolvimento do método.

A seguir, serão apresentados os princípios físicos nos quais se baseiam o método da difração dos raios X, bem como a metodologia para sua aplicação, precisão das medidas e suas principais limitações.

1.1.1. Princípios Físicos

O fenômeno da difração ocorre, essencialmente devido à existência de certas relações de fase entre duas ou mais ondas [10]. Na Figura 1, pode-se observar que os raios 2 e 3 na frente de linha BB' estão fora de fase, e isso ocorre devido à diferença de caminho entre os mesmos.

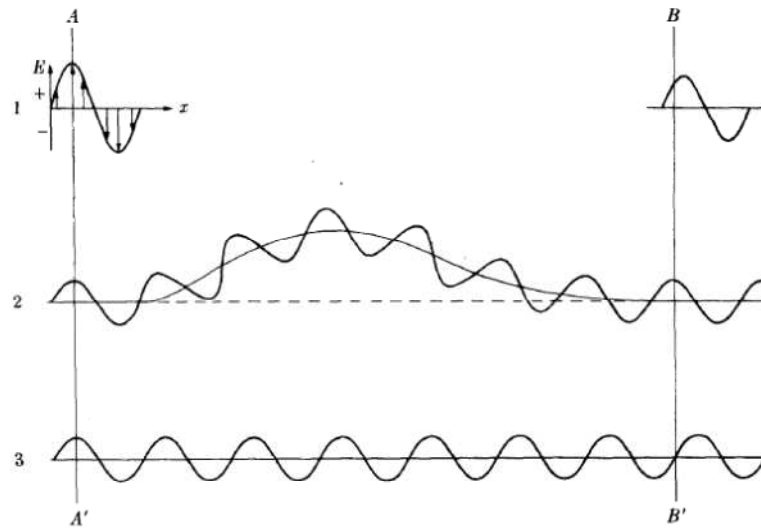


Figura 1– Interferência e diferença de fase entre ondas eletromagnéticas [10].

As diferenças no comprimento do trajeto percorrido levam à diferenças de fase, e essa diferença produz uma mudança na amplitude. Esse efeito é o que ocorre no fenômeno da difração. As diferenças no comprimento do percurso de vários raios surgem naturalmente quando se considera um cristal que difrata raios X [10].

Num cristal, os átomos estão dispostos em um conjunto de planos paralelos e espaçados por uma distância d formando um arranjo tridimensional de longo alcance, onde planos atômicos com espaçamento característico d podem ser identificados. Se um feixe com raios perfeitamente paralelos e de comprimento de onda monocromático λ incidir sobre o cristal com um ângulo θ , medido entre o feixe incidente e o plano cristalino em consideração, pode-se definir um feixe difratado, como um feixe composto por um grande número de raios espalhados que sofreram interferência construtiva (Figura 2) [10].

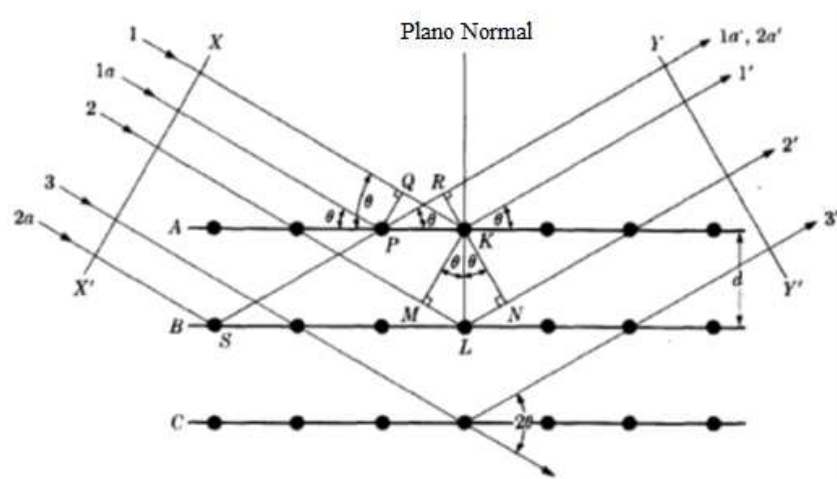


Figura 2 – Difração de raios X por um cristal [10].

Em 1913, Willian Henry Bragg apresentou uma teoria para os feixes de raios X difratados por um cristal. Bragg relacionou o comprimento de onda, a distância entre os átomos e o ângulo de desvio do feixe incidente. Em um material cristalino, o fenômeno da difração de raios X, ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem essa teoria, chamada “Lei de Bragg” [10]. Tal lei afirma a condição essencial que deve ser cumprida para haver difração de raios X, isto é, a interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos separados pela distância d , ocorre quando a diferença de caminho para os feixes incidente e difratado é $2d\sin\theta$, e igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ) [10]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Onde, n é a ordem de difração e igual a 1,2,3...; θ é o ângulo medido a partir do plano de átomos onde ocorre a difração, chamado de ângulo de Bragg. Como pode ser observada na Figura 2, a lei de Bragg é uma expressão direta inerente à periodicidade da rede cristalina.

1.1.2. Metodologia

O fenômeno da difração ocorre desde que a Lei de Bragg seja satisfeita, e isto pode ser feito através da variação de forma contínua de λ ou θ durante o experimento. As formas em que estas quantidades variam distinguem os três principais métodos de difração: método de Laue, método do cristal rotativo e método do pó [10].

O método de Debye-Scherrer é uma das variações do método do pó, muito utilizado especialmente em metalurgia. Nele, o cristal a ser examinado é reduzido a um pó muito fino e colocado em um feixe de raios X monocromáticos. Cada cristalito é um conjunto de pequenos cristais, orientados de forma aleatória em relação ao feixe incidente. Assim, em algum momento, alguns dos cristais serão orientados corretamente de modo que os seus planos façam o ângulo de Bragg correto para refletir o feixe incidente. O método de Debye-Scherrer é amplamente utilizado e adequado para determinar parâmetros de rede com alta precisão e identificação de fases, ocorrendo isoladamente ou em misturas, tais como ligas polifásicas, produtos de corrosão e refratários, sendo assim o método mais comum para realizar as medições no difratômetro de raios X [10].

Em um difratômetro, é utilizada radiação monocromática e o detector de raios X é colocado na circunferência de um goniômetro centrado sobre a amostra em pó. Sua configuração é apresentada na Figura 3.

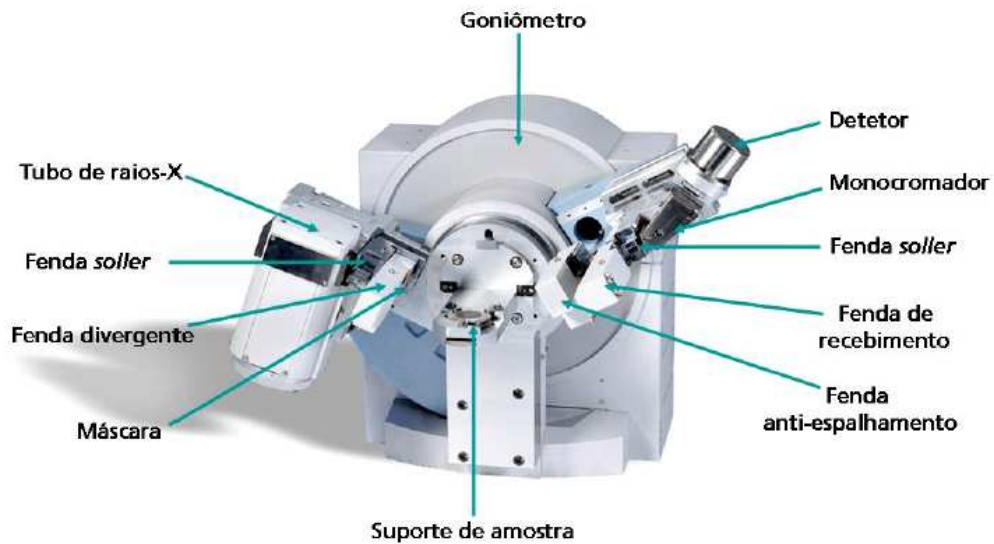


Figura 3 – Difratômetro comercial convencional [11].

A Figura 4 apresenta o esquema de funcionamento de um difratômetro, mostrando a trajetória do feixe de raios X desde a saída do tubo até o detector.

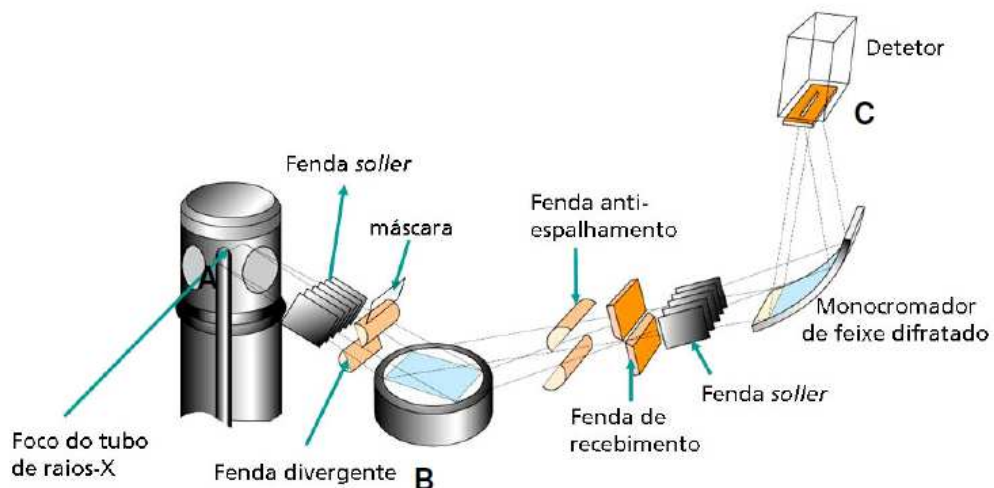


Figura 4 – Esquema de funcionamento do difratômetro de raios X [11].

Neste esquema verifica-se que o feixe de raios X gerado pela fonte (A) sai do tubo em forma de uma linha. O mesmo passa pela fenda *soller* de placas paralelas, e em seguida pela

fenda divergente e pela máscara, que controlam a área de raios X que incide sobre a amostra (B). As fendas soller têm como função diminuir a divergência axial do feixe de raios X. O feixe difratado passa pelas fendas anti-espalhamento, de recebimento e soller, incidindo no detector (C) após passar por um monocromador, que tem como função principal eliminar a radiação $K\beta$ e reduzir a dispersão cromática do feixe, além de reduzir efeitos de fluorescência. [11]. Todo o circuito é conectado a um computador, que com um *software* apropriado registra automaticamente, um gráfico de contagens por segundo (proporcional à intensidade difratada). A intensidade do feixe difratado é variável em função do ângulo 2θ e é normalmente expressa através de picos que se destacam da linha de base, registrados em um gráfico de intensidade variando pelo ângulo 2θ ou pela distância interatômica d , constituindo o padrão difratométrico, ou difratograma (Figura 5). Cada pico corresponde à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos dos cristais, que possuem mesma distância interplanar [9].

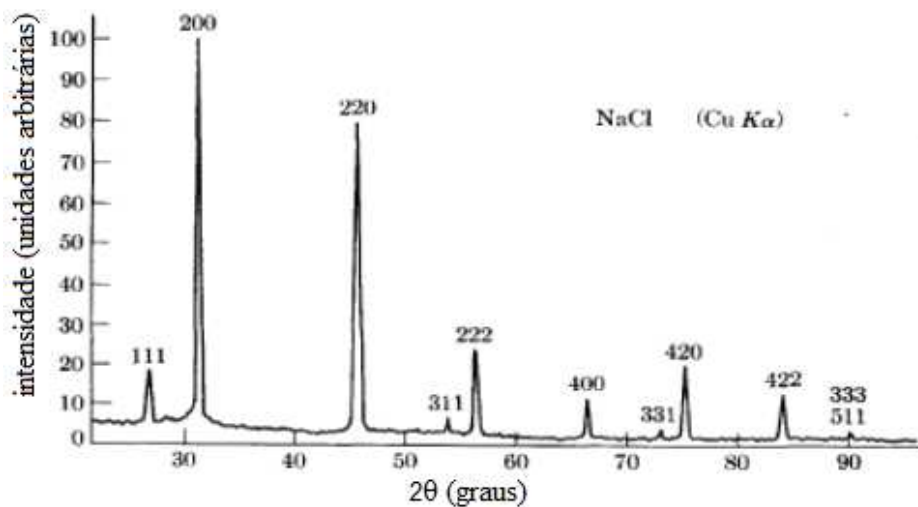


Figura 5 – Gravação automática de um padrão de difração de NaCl [10].

A linha de base é o ruído do difratograma, chamado de *background*. A radiação incidente na amostra promove fenômenos de difração, espalhamento e fluorescência, porém, como a técnica utiliza apenas as radiações difratadas, deve ser eliminada a interferência dos demais, que podem promover ruídos, responsáveis pela formação da linha de *background* [11].

O padrão difratométrico representa uma coleção de picos, reflexões individuais, cada um com sua altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que caem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. Cada material cristalino

apresenta um difratograma característico, o que permite realizar a análise qualitativa através da comparação com o padrão difratométrico das fases ou compostos individuais, disponibilizados por um banco de dados, como por exemplo, o ICDD (International Center for Diffraction Data). O ICDD é um banco de dados que contém informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos. As informações são continuamente mantidas atualizadas, e atualmente estão disponíveis fichas referentes a mais de 350.000 compostos cristalinos [12], sendo que as mais importantes, com o objetivo de identificar um composto cristalino, são as distâncias interplanares e as intensidades difratadas (relativas a 100%) para vários planos que difratam construtivamente os raios X. Existem *softwares* de análise qualitativa que fazem essa comparação eletronicamente, com um conhecimento mínimo da substância analisada e do difratograma característico medido do material.

1.1.3. Dificuldades e Limitações do Método

A difração de raios X por materiais policristalinos é uma técnica versátil, onde algumas vantagens são a possibilidade de se trabalhar em condições não ambientes (variando temperatura e pressão), tempo reduzido de coleta de dados, quantificação de fases, entre outras [13]. No entanto quando se trata de materiais policristalinos complexos, com múltiplas fases, como os finos de liga FeCr, de especial interesse para este trabalho, existem alguns fatores que dificultam as medições, incorporando erros à caracterização. Alguns deles são: superposição de picos, radiação de *background*, orientação preferencial, impurezas, variação no tamanho dos cristalitos, absorção, alargamento do perfil do pico, tensão residual no material da amostra, entre outros. Dentre estes, o principal inconveniente da técnica, se deve à sobreposição de reflexões dos componentes, “misturando” as informações contidas na intensidade e dificultando a análise de um material com um número excessivo de compostos cristalinos.

Algumas características dos materiais policristalinos que impõem limitações à realização de medições precisas via difração de raios X por pó são descritas a seguir.

1.1.3.1. Tamanho de Cristalito

Partículas de dimensões inferiores a 1μ podem apresentar intensidades difratadas em valores de 2θ pouco superiores ou inferiores ao ângulo de Bragg devido ao efeito de alargamento de picos com relação ao tamanho de partículas. Isso ocorre devido ao menor número de planos que difratam os raios X em função das pequenas dimensões dos cristalitos, permitindo a difração para valores de comprimentos de onda um pouco superiores ou inferiores ao valor de λ [14]. O tamanho médio de cristalito τ é dado pela Equação 2.

$$\tau = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2)$$

Onde τ é o tamanho do subgrão ou cristalito, B é a largura do pico à meia altura, e λ é o comprimento de onda.

1.1.3.2. Orientação Preferencial

Considerando como um todo, as orientações de todos os grãos da amostra podem ser distribuídas aleatoriamente em relação a alguma região selecionada de referência, ou eles podem tender a agrupar-se, em maior ou menor grau, sobre alguma orientação ou orientações particulares. Qualquer agregado caracterizado por esta última condição é dito ter uma orientação preferencial, ou textura, a qual pode ser definida como uma condição em que a distribuição das orientações cristalinas não é aleatória [10]. Entre os metais e ligas, a orientação preferencial é mais evidente nos trefilados e laminados, e ocorre devido ao próprio processo de fabricação. É produzida pela tendência dos grãos num agregado policristalino de serem deformados durante o processo de deformação plástica, pois cada grão sofre deslizamento e rotação determinados pelas forças impostas e pelo deslizamento e rotação dos grãos adjacentes [10].

A formação de orientação preferencial também pode ocorrer na preparação das amostras em análises de difração por pó, já que esse método de difração exige a utilização de pós com granulometria muito fina, e dependendo da pressão exercida no pó pelo operador ao espalhar a substância no porta amostra, essa condição pode ser observada. Na difração de raios X, a orientação preferencial não é desejada, pois devido à reflexão dos planos referentes aos grãos com orientação preferencial, as intensidades difratadas desses planos, apresentam-se de forma mais ou menos intensa, podendo-se observar resultados errados para a análise.

1.1.3.3. Tensão Residual

Tensão em materiais policristalinos pode causar dois efeitos distintos em um difratograma. Se a tensão corresponder a um esforço uniforme, também chamado de macrotensão, as distâncias das células unitárias dos cristais, vão diminuir ou aumentar, ocasionando um deslocamento na posição dos picos difratados. Esforços não uniformes estão relacionados à forças de tração e compressão simultâneas, as quais resultam em alargamento dos picos difratados em sua posição original (sem deslocamento). Este fenômeno, chamado de microtensão em cristalitos, pode estar relacionado à diferentes causas: discordâncias, vacâncias, defeitos, planos de cisalhamento, expansões e contrações térmicas, etc. O alargamento de picos relacionado à microtensão pode ser observado tanto para amostras sólidas, como em pós, sendo que nestes últimos esse fenômeno é idêntico ao alargamento de picos em razão da diminuição do tamanho de partículas (dimensões inferiores a $1\mu\text{m}$) [14].



Figura 6 – Efeito de esforços uniformes e não uniformes sobre a estrutura cristalina [14].

1.1.3.4. Absorção e Extinção

O efeito da absorção provoca um processo de remoção de energia de radiação durante sua passagem pela amostra, o que resulta num decaimento da intensidade da radiação transmitida ao atravessar a substância. Os raios X, de natureza eletromagnética, podem sofrer o fenômeno da absorção fotoelétrica ao interagir com o átomo. Isto é, o fóton de raios X ao invés de ser reemitido pelo átomo, pode ser completamente absorvido por um elétron da amostra [15]. Materiais absorvedores tendem a difratar os raios X somente nas primeiras camadas. Já a microabsorção também provoca o mesmo efeito, porém é considerada para cada fase separadamente. A microabsorção é expressa pelo coeficiente de absorção de massa, e tem

grande influência na análise quantitativa, ocorrendo em pós grossos se os constituintes tiverem coeficientes de absorção de massa diferentes, sendo o efeito minimizado quando o tamanho de partículas diminui [11].

Já o efeito da extinção está relacionado à organização das partículas no material. No chamado cristal "idealmente imperfeito", considera-se que as partículas são bastante pequenas (da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} cm de espessura) [10] e assim desorientadas e não paralelas. Tal cristal tem potência máxima de reflexão. Um cristal feito de grandes partículas, algumas ou todas as quais são precisamente paralelas umas às outras, é um cristal quase perfeito e com poder de reflexão menor, o que reduz a intensidade do feixe difratado. Também por essa razão a amostra deve ser moída o mais fino possível, para desorientar suas partículas, de forma não uniforme [10].

1.1.3.5. Fluorescência

Os raios X podem também ser produzidos por outros raios X ou por outros elétrons de elevada energia. Neste caso, o fóton de luz é absorvido por um elétron (efeito fotoelétrico) e este elétron passa para outra camada do átomo da amostra deixando um vazio. O átomo fica então ionizado e tem-se uma subsequente desexcitação, voltando para o estado fundamental através da emissão de um fóton de raios X ou de um elétron Auger. Este fenômeno é conhecido como fluorescência induzida de raios X ou fluorescência de raios X [15].

A fluorescência emitida pelos átomos da amostra interfere no sinal dos raios X difratados, e pode ser minimizada com o uso do monocromador ou com a utilização de outro tipo de radiação. Com o uso de radiação de Cobre, cujo comprimento de onda é de 1,542 Å, a fluorescência secundária do $\text{FeK}\alpha$ é observada, produzindo alta intensidade de *background*, distorcendo a relação pico/linha de base no difratograma [11].

1.1.4. Preparação da Amostra

As amostras em pó devem ser colocadas no porta-amostra, compactando-as com pressão suficiente apenas para causar a coesão sem utilização de um ligante, e alisamento da superfície. Não se deve pressionar muito a amostra para evitar o efeito da orientação preferencial nas partículas. Metais e ligas podem ser convertidos a pó por limagem, ou se eles

são suficientemente quebradiços, por moagem. Em ambos os casos, o pó deve ser o mais fino possível, com um tamanho de 10 microns ou menos, ou para passar numa peneira de 325 mesh, com a finalidade das linhas relativas de intensidades serem reproduzidas com precisão. [10].

1.1.5. Precisão da Difração de Raios X

Em medições em geral, a precisão se caracteriza pela minimização dos erros aleatórios e eliminação de erros sistemáticos. No caso específico das análises por difração de raios X, a alta precisão exige que os erros aleatórios envolvidos na medição da posição dos picos de difração sejam minimizados, e esses erros são maiores, quanto mais largos os picos [10].

A precisão no estabelecimento do perfil, e na posição de um pico de difração, é regida principalmente pelo erro estatístico de contagem das intensidades. Duas contagens do mesmo feixe de raios X por iguais períodos de tempo não serão precisamente as mesmas devido ao espaçamento aleatório entre pulsos, embora o detector esteja funcionando perfeitamente. Assim, a precisão de uma taxa de medição deste tipo melhora à medida que o tempo de contagem é prolongado, e por isso, é importante saber quanto tempo utilizar a fim de atingir um determinado grau de precisão. O número de pulsos N contados por um tempo fixo em repetidas medições de intensidade de raios X constante terá uma distribuição Gaussiana (normal) entorno do verdadeiro valor de N , obtido pela média de muitas medições, com um desvio padrão σ de \sqrt{N} [10].

O desvio padrão relativo σ em uma única contagem de pulsos N é dado pela expressão:

$$\sigma = \frac{\sqrt{N}}{N} (100) = \frac{100}{\sqrt{N}} \% \quad (3)$$

A Tabela 1 apresenta os erros calculados para algumas contagens totais de pulsos obtidas por um detector.

Tabela 1 – Relação entre número de pulsos e precisão de medição [9].

Número de Pulsos Contados	Desvio Padrão Relativo (%)
1.000	3,2
10.000	1
100.000	0,3

1.2. O Método de Rietveld

O Método de Rietveld é o principal método utilizado nos softwares de análise quantitativa em caracterização de materiais por difração de raios X. Através do avanço da informática, com acesso a computadores mais potentes, o método, que tem por base o modelamento do perfil difratométrico conhecendo-se as estruturas cristalinas das fases componentes de uma amostra, permitiu que maiores informações pudessem ser extraídas dos difratogramas. Analisando todo o padrão difratométrico e utilizando as intensidades individuais de cada passo angular, o método permitiu o refinamento de estruturas cristalinas complexas, e vem sendo aplicado para a determinação da proporção de fases a partir do difratograma com precisão reconhecida. Dentre as informações disponibilizadas pelo Método de Rietveld, a análise quantitativa de fases é a mais relevante para este estudo, já que o objetivo principal é a determinação dos compostos presentes nas etapas do processamento químico realizado para a extração do Cr, considerando também que os materiais utilizados são substâncias de natureza complexa, onde múltiplas fases se encontram presentes.

1.2.1. Breve histórico

O método foi desenvolvido por Hugo M. Rietveld. Em 1964, após concluir o doutorado, ele se associou a um grupo dedicado à construção de um difratômetro de nêutrons para policristais. Durante os estudos, verificou-se que as primeiras estruturas analisadas apresentavam picos de difração bem resolvidos e foram facilmente determinadas por intensidades integradas, método utilizado na época. Mas vieram compostos mais complexos, com baixa simetria e picos muito superpostos, e separá-los tornou-se praticamente impossível. Com experiência no uso de computadores para refinar estruturas cristalinas com dados de

monocristais, e observando sua capacidade de lidar com grande quantidade de dados, Rietveld concluiu que, utilizar as intensidades individuais em cada passo angular poderia funcionar. Embora as potencialidades do método estivessem evidentes, ele não foi aceito de imediato. O primeiro esboço do método foi apresentado no 7º Congresso da União Internacional de Cristalografia em Moscou em 1966, e a resposta foi praticamente inexistente. Em 1977 foram publicadas as primeiras aplicações usando dados de difração de raios X. A partir de então, a credibilidade aumentou consideravelmente, e o método vem sendo amplamente utilizado em caracterização de materiais até hoje [1].

1.2.2. Fundamentos do Método

O método de Rietveld tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico, permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais. Ao contrário de outros métodos existentes na época, baseados na integração da intensidade de picos característicos de fases, o método desenvolvido por Hugo Rietveld se baseia na simulação de todo o difratograma. O procedimento permite refinar não só os parâmetros geométricos das fases presentes como nos métodos precedentes, mas também considera as características cristalográficas e outros parâmetros [11].

Em uma plotagem típica de refinamento de Rietveld, os dados de intensidade observados y_i são apresentados no campo superior, como apresentado na Figura 7. A diferença de intensidade entre os pontos observados e os calculados é mostrada no campo médio. As pequenas barras verticais no campo inferior indicam as posições das possíveis reflexões de Bragg para cada fase [16].

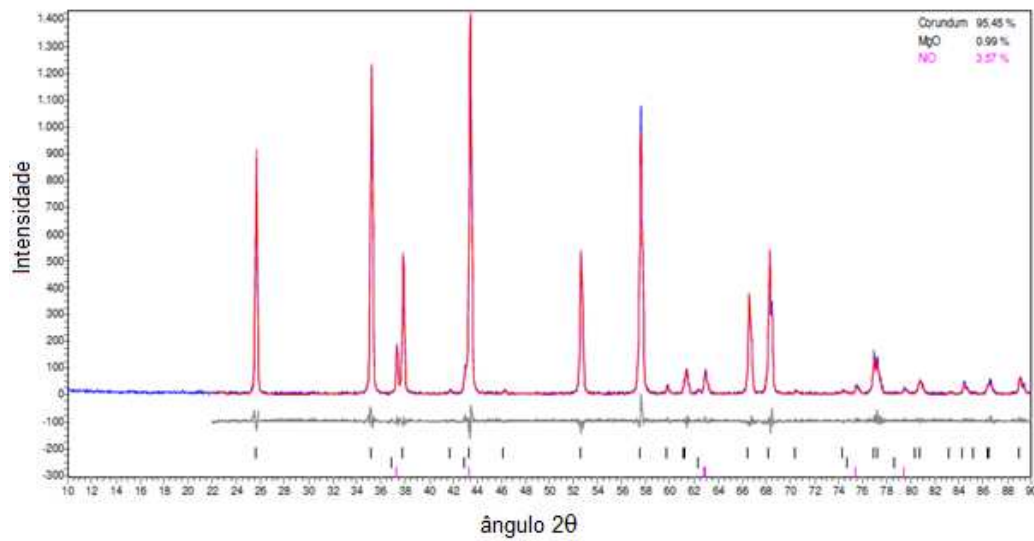


Figura 7 – Exemplo de uma plotagem de refinamento de Rietveld [17].

Como mencionado anteriormente, durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma experimental. Os referidos parâmetros são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros refináveis no método de Rietveld tradicional [16].

Para cada fase presente	fator de estrutura
	fator de escala
	parâmetros de espessura do padrão da amostra
	parâmetros de rede
	orientação preferencial
	tamanho de cristalito e microtensão
	extinção
Parâmetros globais	2θ-zero
	Perfil instrumental
	assimetria de perfil
	background
	deslocamento da amostra
	transparência da amostra
	absorção

Os significados dos principais parâmetros apresentados da Tabela 2 são descritos a seguir

[11]:

- Fator de estrutura: fisicamente significa a capacidade difração da célula unitária. No refinamento de Rietveld, os parâmetros variáveis deste fator incluem posições atômicas, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e um número de ocupação local para os átomos da célula.
- Fator de escala: é o fator que indica a proporcionalidade de massa de cada fase com relação à todas as fases presentes, e corrige também a proporcionalidade entre as alturas dos picos entre o padrão difratométrico calculado e o observado para cada fase presente no material.
- Parâmetros de espessura: são refinados a fim de ajustar o padrão da amostra de modo que se considere que a espessura é suficiente para que o feixe de raios X possa interagir com a amostra sem atravessá-la. Os parâmetros importantes no cálculo da espessura são o comprimento da trajetória e o comprimento de absorção linear, “ μ ”. A espessura mínima necessária varia com o ângulo de difração, e depende da densidade da amostra e da radiação utilizada.
- Parâmetros de rede: são corrigidos pela Lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), onde o espaçamento d está relacionado aos índices de Miller h, k, l , portanto aos parâmetros de rede (a, b, c - arestas da célula unitária; α, β, γ - ângulos entre as arestas da célula unitária). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros de rede e a intensidade calculada, e assim todos os parâmetros que influenciam na discrepância dos valores de “ d ” são ajustados conjuntamente com os das intensidades.
- Orientação preferencial: corresponde à tendência dos cristalitos de apresentarem planos preferencialmente paralelos à superfície do porta amostra, e como já mencionado no item 1.1.3.2., seus efeitos também podem ser ampliados durante a preparação da amostra. A orientação preferencial pode interferir nos resultados do ponto de vista estrutural e influenciar nos resultados quantitativos por afetar inadequadamente a intensidade dos picos. A correção deste efeito é possível pelo modelamento matemático, sendo a função já inserida nas versões atuais dos programas de Rietveld.
- Zero do goniômetro e deslocamento da amostra: O erro mecânico do zero do goniômetro é um efeito que pode ocorrer devido à falta de alinhamento do equipamento em relação ao eixo de rotação no círculo do goniômetro e a projeção do

tubo de raios X no círculo focal. Este efeito provoca um erro sistemático em todos os valores de 2θ observados, deslocando a posição dos picos de difração [17]. O zero do goniômetro é determinado durante a calibração do equipamento, e deve apresentar valores abaixo de $0,02^\circ$ em relação ao ângulo 2θ , visando reduzir os efeitos de deslocamento de picos. No alinhamento dos difratômetros deve-se ter atenção na determinação dos movimentos do zero do goniômetro, da relação $\theta-\theta$ e da posição da amostra. Pequenos desvios com relação ao posicionamento $\theta-\theta$ e posição da amostra também podem ser corrigidos no tratamento dos difratogramas pelo Método de Rietveld [11].

- Perfil instrumental: no modelamento matemático de Rietveld, está relacionado à inserção dos dados do goniômetro, como os raios primário (distância entre a amostra e a fonte de raios X) e secundário (distância entre a amostra e o detector), largura da fenda do detector, ângulo da primeira fenda de divergência, e ângulo de posicionamento do monocromador.
- Alargamento assimétrico e deslocamento na posição dos picos: é resultante do deslocamento da amostra devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro, que ocorre devido à dificuldade de prensagem do pó na altura dos suportes compatíveis como arranjo geométrico do equipamento. Além disso, a assimetria no perfil também pode ser observada em decorrência na retirada das fendas soller com o objetivo de aumentar a intensidade do feixe difratado. Os *softwares* para refinamento do método de Rietveld contêm um algoritmo para a correção da assimetria [11].
- Linha de base (*background*): é corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma e da interpolação entre esses pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta também fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e que pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas [11].
- Transparência da amostra: O erro causado pela transparência da amostra ocorre porque os fótons incidentes de raios X penetram muitas camadas na superfície da amostra a ser analisada. Por isto considera-se que a superfície média de difração da amostra analisada situa-se um pouco abaixo da superfície física da amostra. Em materiais com baixa absorção, o efeito de transparência pode levar a erros de até um décimo de grau no difratograma [11].

- Absorção: tem grande influência na análise quantitativa, ocorrendo em pós grossos se os constituintes tiverem coeficientes de absorção de massa diferentes, sendo o efeito minimizado quando o tamanho de partículas diminui. No refinamento via método de Rietveld é possível corrigir o efeito de contraste de absorção de massa quando se trata de fases com diferenças marcantes. Para aplicar esta correção é necessário obter os coeficientes de absorção linear, densidade e diâmetro médio de cada fase presente, sendo este último dificilmente conseguido [11].

Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o difratograma experimental.

Desta forma, o método de Rietveld é um método iterativo que envolve o refinamento de um difratograma a partir do ajuste do padrão difratométrico, registrado na forma digitalizada, de uma amostra experimental simples ou com várias fases. No ajuste do difratograma, o valor numérico da intensidade y_i é obtido a partir de milhares de passos angulares, e o ajuste é realizado pelo método dos mínimos quadrados para todos os y_i simultaneamente, a partir da minimização da diferença entre as intensidades medidas e calculadas, S_y [18]:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (4)$$

Onde w_i é o peso de cada intensidade dado por $w_i = 1/y_i$; y_i é a intensidade observada na i -ésima iteração, e y_{ci} é a intensidade calculada na i -ésima iteração.

Cada pico presente no padrão difratométrico possui características como altura, posição e área de integração proporcional à intensidade de Bragg, I_{hkl} , sendo h, k, l os índices de Miller. Esta intensidade é a quantidade fundamental do refinamento estrutural do difratograma. A intensidade I_k é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura, $|F_k|$, que representa a capacidade de difração da célula unitária [18].

A intensidade y_{ci} de uma fase no difratograma é determinada pelo somatório do fator de estrutura $|F_k|^2$ e outras contribuições na vizinhança da posição da reflexão calculada pela lei de Bragg, e da radiação de *background*:

$$y_{ci} = s_t \sum_k L_{pk} |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (5)$$

Onde s_t é o fator de escala da fase t , k é o índice de Miller para reflexão de Bragg, L_{Pk} representa a função polarização e função de Lorentz, ϕ é a função do perfil de reflexão, P_k é a função de orientação preferencial, A é o fator de absorção, F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg, y_{bi} é a intensidade da radiação de *background* na i -ésima iteração.

Para várias fases a Equação 5 torna-se:

$$y_{ci} = \sum_t s_t \sum_k L_{k,t} |F_{k,t}|^2 \phi_t(2\theta_i - 2\theta_{kt}) P_{k,t} A_t + y_{bi} \quad (6)$$

Onde o índice t refere-se às fases.

Cada fator da Equação 6 contribui para o ajuste correto do difratograma observado, pois estão relacionados à intensidade do pico no padrão e influenciam na qualidade do refinamento.

O fator de escala s_t , é proporcional à massa de cada fase da substância, e como já relatado, também ajusta a altura de todos os picos de intensidade referentes às reflexões do padrão difratométrico em relação às do difratograma experimental [17].

O fator de Lorentz corrige o efeito decorrente da divergência do feixe de raios X incidente. Este efeito pode favorecer a reflexão de um determinado plano [18].

O fator de polarização corrige um efeito geométrico que diminui as intensidades integradas dos picos difratados em ângulos intermediários (na faixa de 2θ entre 40° e 60°) quando comparados com valores de ângulos menores e maiores, uma vez que a quantidade de polarização depende do ângulo através do qual a radiação é espalhada [14]. O fator de Lorentz e de polarização está representado na Equação 6 pelo termo L_{Pk} .

O fator de estrutura (F_k) indica a capacidade de difração da célula unitária, e é composto pelo fator de espalhamento atômico dos átomos da fase e da posição dos átomos na célula unitária [19]. O fator de estrutura é calculado pela Equação 7.

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(h_{u_n} + k_{v_n} + l_{w_n})} \quad (7)$$

Onde f_n é o fator de espalhamento para um átomo n ; h, k, l os índices de Miller que produzem a difração, $h_{u_n} + k_{v_n} + l_{w_n}$ as coordenadas relativas das posições dos átomos na célula unitária [19].

A função do perfil de reflexão ou perfil de ajuste ϕ leva em conta efeitos instrumentais, como característica do tubo de raios X e geometria do difratômetro, e

características da amostra, sendo a definição do pico o resultado de diferentes contribuições decorrentes de convoluções múltiplas de várias funções, uma para cada característica que define o pico de difração [16].

O fator P_k corrige os efeitos de orientação preferencial, como já mencionado, uma condição em que a distribuição das orientações cristalinas dos grãos da amostra não é aleatória, e pode influenciar nos resultados quantitativos por afetar inadequadamente a intensidade dos picos.

O fator de absorção A corrige o efeito da absorção, como já relatado no item 1.1.3.4., um processo de remoção de energia de radiação durante sua passagem pela amostra. Os raios X, sendo uma radiação eletromagnética, podem sofrer o fenômeno da absorção fotoelétrica ao interagir com o átomo. Isto é, o fóton de raios X ao invés de ser emitido pelo átomo, pode ser completamente absorvido por um elétron da amostra [15]. Esse efeito resulta num decaimento da intensidade da radiação transmitida ao atravessar a substância [18].

Como relatado anteriormente, radiação de *background* (y_{bi}), é o ruído da amostra, resultante de efeitos da interação do feixe incidente que não resultaram no fenômeno da difração, como fluorescência e espalhamento. Além disso, a linha de base (*background*) também pode ser formada em função de outros fatores, como ruído do detector, fases amorfas, espalhamento incoerente e espalhamento dos raios X no ar [18, 19].

O método pode utilizar um ajuste empírico a partir da forma do pico ou um ajuste baseado em parâmetros fundamentais, ou seja, características experimentais. No ajuste empírico são utilizadas várias funções de forma dos picos das intensidades dos difratogramas observados, já que estes são definidos por vários efeitos (características físicas da amostra, anisotropia, alargamento experimental), que podem ser descritos por funções distintas. As funções mais comuns são: Gauss, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII [16], e são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Principais funções utilizadas no ajuste empírico [16].

Função	Nome
$\frac{C_0^{\frac{1}{2}}}{H_K \pi^{\frac{1}{2}}} \exp(-C_0(2\theta_i - 2\theta_K)^2/H_K^2)$	Gaussiana (G)
$\frac{C_1^{\frac{1}{2}}}{\pi H_K} 1/\left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]$	Lorentziana (L)
$\frac{2C_2^{\frac{1}{2}}}{\pi H_K} 1/\left[1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]^2$	Lorentziana Modo I
$\frac{C_3^{\frac{1}{2}}}{2H_K} 1/\left[1 + C_3 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]^{\frac{3}{2}}$	Lorentziana ModoII
$\eta L + (1 - \eta)G$ $\eta = NA + NB (2\theta)$ <p>Onde η é uma função linear de 2θ, e as variáveis refináveis são NA e NB.</p>	Pseudo-Voigt (PV)
$\frac{C_4}{H_K} \left[1 + 4 \left(2^{\frac{1}{m}} - 1\right) \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]^{-m}$ $m = NA + NB/2\theta + NC/(2\theta)^2$ <p>onde as variáveis refináveis são NA, NB e NC.</p>	Pearson VII

Nas funções de perfil apresentadas na Tabela 3, H_K é a largura à meia altura de um pico de intensidade para uma reflexão de Bragg K, e os parâmetros refináveis são η , m e H ; C_0 , C_1 , C_2 , C_3 e C_4 são constantes [16].

1.2.3. Critérios de Ajuste

Um bom ajuste depende da adequação do modelo, ou seja, se o modelo contém os parâmetros necessários para descrever a estrutura cristalina nas condições de difração, e da minimização do resíduo, ou seja, se a diferença entre as intensidades realmente convergiu para um valor mínimo. Vários métodos foram testados para assegurar a convergência ao mínimo, mas os mesmos não garantem que aquele mínimo seja um mínimo global [18, 16]. A qualidade do ajuste pode ser medida pelos parâmetros R_{wp} (*R-weighted pattern*), erro residual do padrão de difração R_{exp} , e S_{GOF} (*goodness of fitting*).

O R_{wp} , também chamado de “R ponderado” é a diferença quadrática entre os pontos observados e ajustados, e é o índice que avalia o progresso do refinamento, ou seja, que verifica se o refinamento está convergindo. Quanto menor o R_{wp} melhor estará o refinamento [19].

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_i)^2}} \quad (8)$$

Onde: y_i e y_{ci} são as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo ponto do difratograma, w_i é o valor ponderado das intensidades.

Normalmente, a ordem de grandeza de R_{wp} situa-se entre 10 e 20% para refinamentos com raios X [18].

O valor de R_{exp} é o resíduo experimental mínimo, ou seja, a diferença em relação ao valor experimental. O parâmetro R_{exp} leva em conta apenas os valores observados, o número de pontos total e o número de pontos utilizados no ajuste [16].

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum w_i y_{i(obs)}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Onde w é o número de dados observados, P é o número de parâmetros a refinar; w_i é o fator de ponderação, $y_{i(obs)}$ é a intensidade observada da posição i .

O índice de ajuste ou qualidade de refinamento também pode ser avaliado pela expressão:

$$S_{Gof} = \sqrt{\frac{\sum w_i(y_i - y_{ci})^2}{n-p}} \quad (10)$$

Onde n é o número de pontos considerados, isto é, o número de y_i utilizados, p é o número de parâmetros refinados.

Este parâmetro correlaciona tanto os parâmetros estruturais quanto o de perfil e é determinado para cada amostra analisada [18]. Valores de S_{Gof} inferiores a 2 são normalmente considerados como satisfatórios[16].

1.2.4. O Método de Rietveld por Parâmetros Fundamentais

O método de Rietveld por parâmetros fundamentais foi apresentado na tese de Cheary e Coelho [20]. Diferentemente do ajuste empírico, os parâmetros fundamentais aproximam o ajuste de um perfil padrão utilizando modelos de base física [20]. Segundo os autores, a função Pseudo-Voigt produz bons ajustes para a forma do pico em grandes ângulos, mas a qualidade do refinamento piora à medida que o ângulo diminui, surgindo erros sistemáticos na intensidade e sobreposição de picos quando a assimetria não é corrigida. Cheary e Coelho [20] concluem que nenhum modelo de funções utilizado descreve de forma satisfatória os picos em toda faixa de 2θ , existindo uma necessidade de descrição mais exata dessas intensidades [18].

A partir disso, foi proposta uma abordagem por convolução, na qual a forma do padrão é sintetizada a partir do perfil da radiação de emissão, das dimensões do difratômetro e das variáveis físicas da substância. Além das intensidades integradas e posições 2θ dos perfis, os parâmetros que podem ser ajustados incluem a largura e o comprimento de fenda receptora, o ângulo de divergência do feixe incidente, o tamanho do cristalito, entre outros.

A representação matemática do método de Rietveld por parâmetros fundamentais é definida pela equação que descreve o padrão difratométrico como uma convolução de funções que representem a fonte de emissão, o instrumento e a amostra:

$$Y(2\theta) = W * G * S \quad (11)$$

Onde: $Y(2\theta)$ é a intensidade observada, W, G e S são respectivamente as funções relacionadas à fonte de emissão, ao instrumento e à amostra.

Os parâmetros considerados no ajuste por parâmetros fundamentais são resumidos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros considerados no refinamento de Rietveld por parâmetros fundamentais [21].

Parâmetros de Emissão	Parâmetros do Equipamento	Parâmetros da Amostra
tipo de fonte de raios X	comprimento dos braços primário e secundário do goniômetro	correção do alinhamento
número de raios de emissão	fendas de divergência fixas e reguláveis	deslocamento da amostra
	fendas Soller primárias e secundárias	rugosidade superficial
	monocromador	tamanho geométrico
	perfil do ruído de background	absorção

Uma das vantagens da abordagem por parâmetros fundamentais é a sua adaptação a qualquer difratômetro de laboratório. Bons ajustes podem ser normalmente obtidos ao longo de todo o intervalo 2θ utilizando-se as propriedades conhecidas do equipamento. Baseado nisso, pode-se, portanto, identificar se um difratômetro está funcionando a uma resolução ótima para as condições usadas e também avaliar seu desempenho para uma aplicação particular. Por exemplo, o conhecimento do desempenho operacional de um difratômetro sob condições assimétricas pode ser importante para escolher a melhor faixa 2θ e fendas que terão resolução suficiente para monitorar as posições do padrão (da linha) em análise de tensões. Como a forma do perfil é conhecida, a técnica também fornece uma maior segurança na identificação de picos fracos ou linhas de impurezas incorporadas na cauda dos picos principais [22].

O ajuste por parâmetros fundamentais pode ser considerado um método mais robusto e estável, pois não necessita de uma estratégia de ajuste, resultando numa abordagem auto-consistente e mais precisa que o método de Rietveld tradicional, já que os parâmetros

instrumentais são geralmente conhecidos pelas medidas diretas. Isso resulta que, em comparação com outros métodos, o método de Rietveld converge mais rápido ao mínimo, o que é uma grande vantagem quando existem muitas amostras para serem analisadas. Estas características também reiteram a importância do emprego do refinamento de Rietveld por parâmetros fundamentais como o método mais adequado para realizar a quantificação de fases neste trabalho, principalmente em substâncias de natureza química complexa, tanto como nos referidos finos, resíduos de liga FeCr, como nos subprodutos e produto final do processamento químico realizado.

1.2.5. Metodologia do Refinamento

Inicialmente, considera-se a introdução de um difratograma de boa qualidade para iniciar as etapas de refinamento, e, em se tratando de um composto polifásico, modelos de estruturas atômicas devem ser inseridos para cada fase identificada previamente pela análise qualitativa, a partir de fichas com informações cristalográficas das fases. Segundo McCusker et al. [23], sugere-se que os primeiros ciclos de mínimos quadrados sejam realizados com os coeficientes de linha de base e fator de escala ajustados, e posteriormente, vários ciclos com inclusão de outros parâmetros devem ser executados. Durante o refinamento, é essencial que sejam observadas as diferenças entre os espectros dos padrões calculados e observados, buscando detectar problemas de ajuste de *background*, e também irregularidades de perfil de pico. As diferenças de espectros também são importantes para a verificação de fases que talvez não tenham sido incluídas no refinamento. Dessa forma, o controle gráfico do refinamento é importante para a verificação de sua qualidade. Os critérios de ajuste confirmam a qualidade do refinamento, mas nem sempre permitem identificar todos os problemas [11].

A avaliação visual do ajuste gráfico dos difratogramas observados e calculado, onde erros grosseiros são visíveis (fator de escala, linha de base, fortes contaminações, zero do goniômetro, orientação preferencial) é de grande importância no refinamento. Para que este seja considerado perfeito, a linha que representa o difratograma calculado, deve se sobrepor à linha que representa o difratograma observado, e a linha de diferença deve equivaler a uma reta [11].

A Figura 8 apresenta alguns exemplos de características dos espectros gerados baseados na análise visual das diferenças entre o difratograma experimental e calculado, que podem estar relacionados à fatores físicos, instrumentais ou de preparação da amostra.

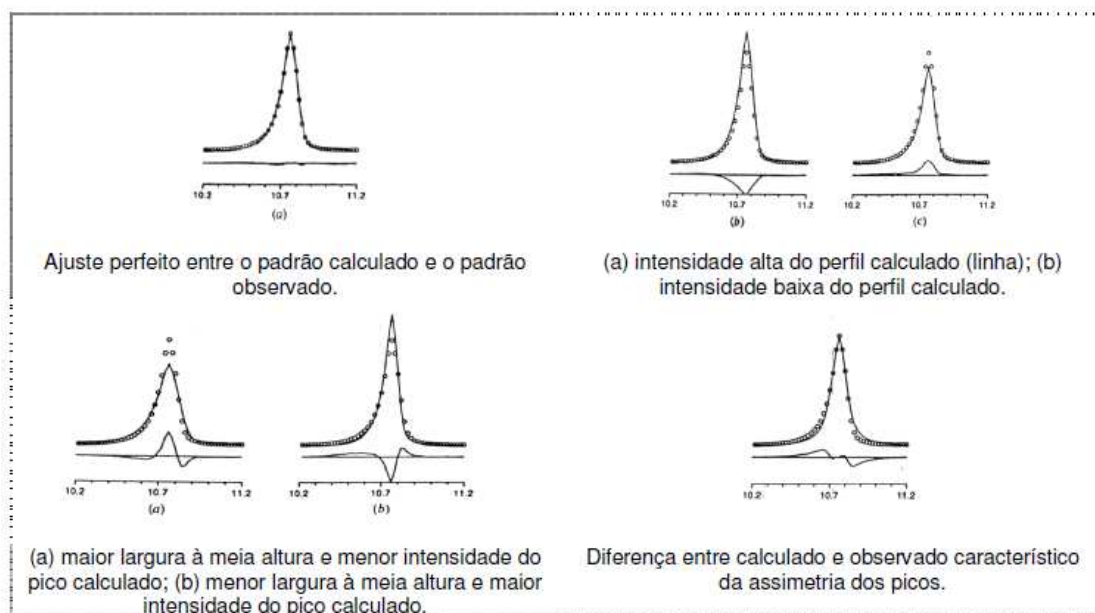


Figura 8 – Análise visual das diferenças entre o difratograma experimental e calculado [23].

1.2.6. Análise Quantitativa de fases pelo Método de Rietveld

Como já relatado, a informação mais relevante para este estudo disponibilizada via refinamento de Rietveld, é a análise quantitativa de fases. Hill (1991) apresenta as vantagens da análise quantitativa pelo método de Rietveld sobre os métodos tradicionais de análise por intensidade integrada, que estão na possibilidade de [11]:

- Utilização de todo padrão difratométrico, isto é, de todas as classes de reflexão, reduzindo os efeitos sistemáticos da orientação preferencial;
- Tratamento mais eficiente de superposição de picos;
- Refinamento da estrutura cristalina e dos parâmetros de picos para fases individuais em misturas e ajuste iterativo dessas propriedades durante a análise;
- Ajuste da radiação de *background* sob o padrão difratométrico de entrada (tão somente nas vizinhanças de medidas de picos particulares), levando a melhor definição de intensidade de picos;
- Ajuste da orientação preferencial de cada fase;

- Correção de propagação de erros entre os resultados da análise de fase, usando o desvio-padrão do fator de escala de cada fase, estimado pelos mínimos quadrados.

Uma das maiores dificuldades encontradas durante o refinamento, consistiu em separar as contribuições das múltiplas fases observadas no material, em especial na análise da amostra correspondente à matéria-prima. Nesse contexto, com relação às vantagens da aplicação do Método de Rietveld com parâmetros fundamentais, destaca-se como grande contribuição deste, a sua eficiência para a separação de picos de intensidade superpostos, visto que esta característica é frequentemente observada em materiais multifásicos, de natureza química complexa, como os finos de liga FeCr, objeto de estudo deste trabalho.

1.2.7. Softwares

Existem softwares já desenvolvidos para a aplicação do método de Rietveld como DBWS, FullProf, Rietman, Topas [20] e sua versão acadêmica, entre outros.

Para a análise quantitativa de Rietveld utilizam-se fichas cristalográficas com informações sobre os materiais. Para obter informações cristalográficas completas sobre as fases presentes na amostra são utilizados bancos de dados que possuem essas informações cadastradas como por exemplo, o *Crystallographic Information Files* (.CIF), do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [24].

1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um dos instrumentos mais utilizados para a análise microestrutural, e permite a observação e caracterização de materiais em escala micrométrica e nanométrica, esta última em alguns equipamentos. Embora sua principal aplicação seja para obter imagens de topografia numa faixa de ampliação de 10-10.000x, uma alta resolução pode ser obtida em todo volume do objeto examinado. A resolução instrumental na ordem de 1-5nm (10-50 Å) pode ser observada em equipamentos comerciais com fontes do tipo FEG (Field Emission Gun) [25]. Outra importante característica do MEV é a possibilidade de combinar análise microestrutural com microanálise, ou seja, análise química elementar em regiões de dimensões micrométricas.

A microscopia eletrônica de varredura (análise qualitativa) e a difração de raios X (análise quantitativa) formam um conjunto eficaz de técnicas de caracterização que se

complementam fornecendo uma vasta quantidade de informações da substância, além de ser possível comparar e analisar os resultados obtidos com mais consistência em ambas as técnicas.

1.3.1. Origem dos Sinais

Na microscopia eletrônica, a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um “fino” feixe de elétrons ao invés de radiação eletromagnética como no microscópio óptico. Durante seu caminho através do material, o elétron perde energia, e esta energia é então liberada de diferentes formas (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, etc.) [15], dependendo do tipo de interação (elástica ou inelástica) entre o elétron primário e os átomos da amostra, como mostra a Figura 9. Esses sinais quando captados corretamente irão fornecer informações características da substância (topografia da superfície, composição, entre outras).

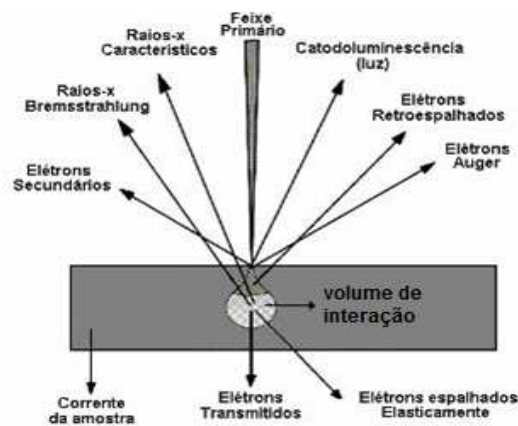


Figura 9 – Volume de interação e origem de alguns sinais no MEV [15].

A profundidade de penetração dos elétrons depende da composição do material a qual influencia tanto o espalhamento elástico quanto o inelástico. A profundidade de penetração também depende da energia inicial do feixe de elétrons primários, conforme apresentado na Figura 10. As formas dos volumes de interação apresentados na figura baseiam-se na chamada simulação de Monte-Carlo, onde são definidos os ângulos de espalhamento e transferência de energia a partir de modelos de probabilidade de ocorrência de espalhamentos elásticos e inelásticos. Através desta simulação, as direções aleatórias dos elétrons no interior

da amostra são calculadas e os caminhos mais prováveis obtidos estatisticamente, resultando numa boa aproximação do volume de interações [15].

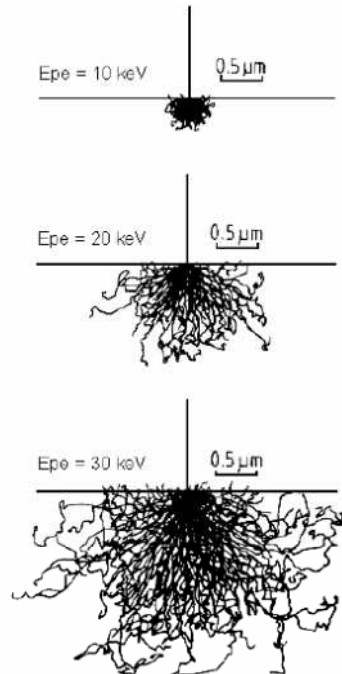


Figura 10 – Simulação de Monte Carlo do espalhamento dos elétrons no Fe para diferentes valores de energia de feixe [15].

1.3.2. Interações Elétron-Amostra

Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários (SE – *secondary electrons*) e os retroespalhados (BSE – *backscattered electrons*). Os elétrons secundários fornecem principalmente a imagem de topografia da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem uma imagem característica de variação de composição.

O sinal de elétrons secundários é amplamente utilizado em microscopia eletrônica de varredura, e é gerado em decorrência de um processo de ionização, com a produção de elétrons em todo o volume de interação. Os elétrons produzidos deixam o material com uma energia média de 2 a 5 eV, e são provenientes de uma região de muito pouca profundidade, cerca de 1 nm para os metais e 10 nm para o carbono. Esses elétrons são ejetados de átomos da amostra devido às interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da amostra. [15].

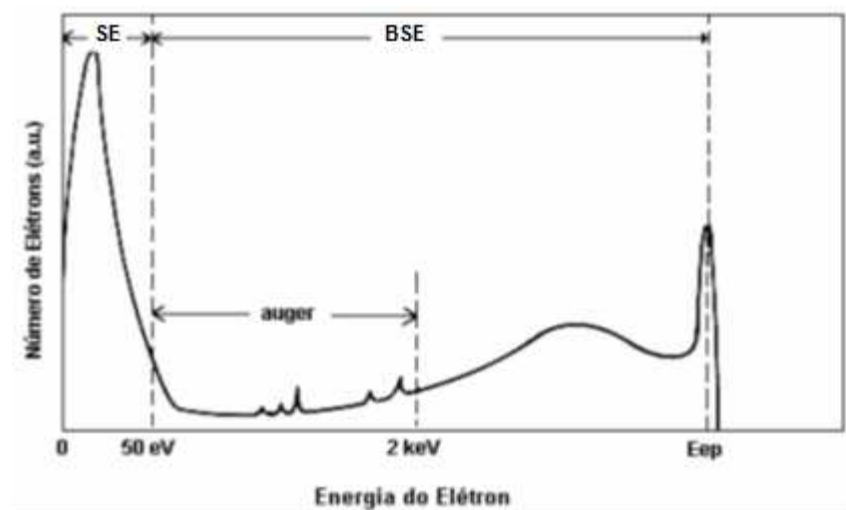


Figura 11 – Espectro de SE e BSE que deixam a amostra com relação à sua energia [15].

Devido à grande diferença entre a energia dos elétrons primários e a dos da amostra, apenas uma pequena quantidade de energia cinética pode ser transferida para os elétrons secundários, e portanto, estes são definidos por serem emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV [25], conforme pode ser observado no espectro de emissão com relação à energia (Figura 11).

No caso da Microscopia Eletrônica de Varredura, as amostras são espessas o suficiente para se assumir que o feixe eletrônico é totalmente desacelerado na amostra. A quantidade de elétrons secundários que deixam a amostra (i_{SE}), está relacionada com o número total de elétrons do feixe primário que chegam na amostra (i_{EP}) pelo coeficiente de emissão de elétrons secundários δ [15] :

$$\delta = i_{SE}/i_{EP} \quad (12)$$

Da mesma maneira para os elétrons retroespalhados (BSE):

$$\eta = i_{BSE}/i_{EP} \quad (13)$$

Com relação à dependência da composição da amostra e à energia dos elétrons primários, os elétrons secundários se comportam de forma que seu coeficiente de emissão é praticamente insensível com a variação do número atômico Z dos elementos, mas aumenta com a diminuição da energia do feixe incidente. Este comportamento ocorre porque os elétrons secundários “escapam” da amostra de uma região muito superficial (Figura 12), na

ordem de nm, de tal maneira que todos os elétrons originados em regiões mais profundas são perdidos. Quando a energia do feixe é reduzida, a penetração do feixe diminui, e uma quantidade muito maior de elétrons secundários é produzida numa região bem superficial [15].

Na microscopia eletrônica de varredura, o sinal que fornece a imagem de maior resolução é a dos elétrons secundários. Isto é resultado da profundidade de onde são originados esses sinais, ou seja, da região do volume de interação, já que os sinais gerados a partir de regiões mais superficiais são provenientes de uma área cuja seção transversal se aproxima do diâmetro do feixe [15]. Na Figura 12, é possível observar as regiões no volume de interação onde são gerados os principais sinais.

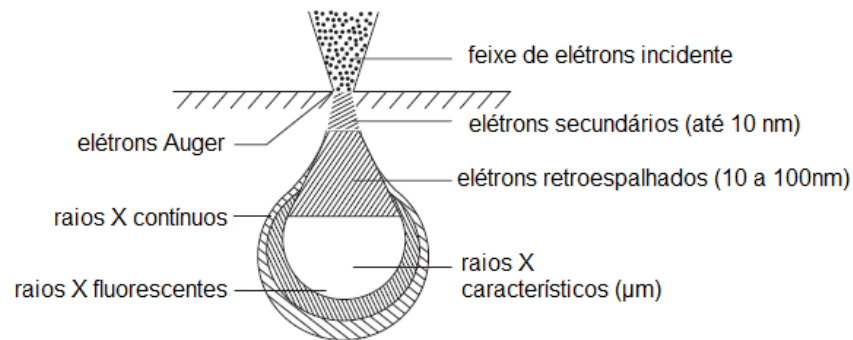


Figura 12 – Volume de interação de alguns sinais e suas resoluções espaciais [26].

De forma distinta dos elétrons secundários, os elétrons retroespalhados, foram sujeitos à vários eventos de colisões elásticas, suficientes para acumular desvios na trajetória do feixe incidente e voltar à superfície. Os BSE removem uma quantidade significativa da energia total do feixe primário, e assim, são definidos por possuírem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário [15].

O mecanismo de contraste mais importante dos BSE é o contraste de composição, pois o coeficiente de emissão η está diretamente relacionado com o número atômico. Heinrich (1966) mostrou que esse coeficiente aumenta com o número atômico dos elementos presentes na amostra bombardeada, conforme pode ser visto na Figura 13. Como já relatado, o mesmo não acontece com os elétrons secundários [15].

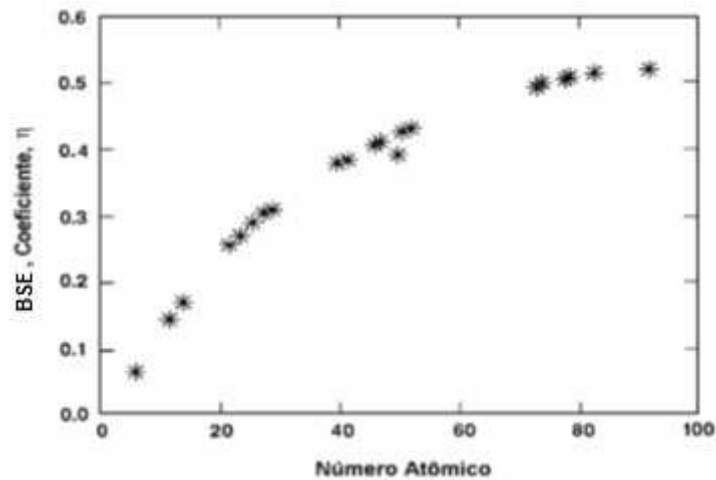


Figura 13 – Variação do coeficiente de emissão dos elétrons retroespalhados (η) com o número atômico [25].

O sinal de elétrons retroespalhados também contém informações sobre a topografia da amostra, pois o coeficiente de emissão depende do ângulo de incidência do feixe de elétrons primários com a superfície da amostra. Em alguns casos, a imagem de BSE consiste de contraste de composição e contraste topográfico [15].

1.3.3. Componentes do MEV: Coluna de elétrons

O MEV é constituído basicamente pela coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de lentes), unidade de varredura, câmara da amostra, sistema de detectores e monitor para visualização da imagem, conforme ilustrado na Figura 14 [15].

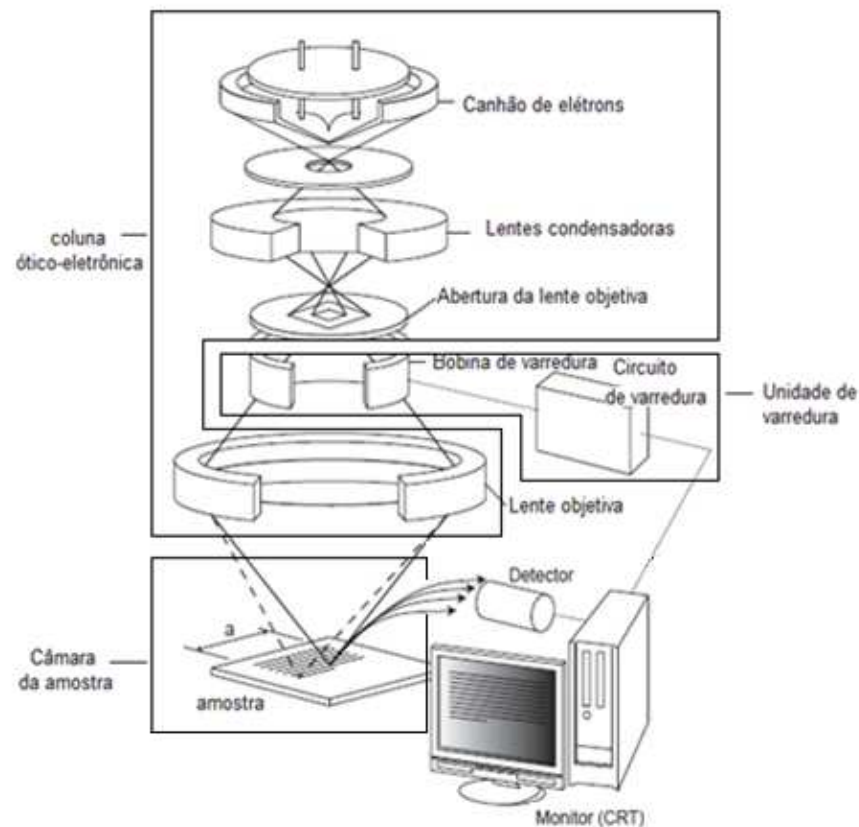


Figura 14 – Componentes do MEV [26].

Na coluna ótico-eletrônica fica localizado o canhão de elétrons, que gera os elétrons primários, as lentes condensadoras, que colimam o feixe de elétrons primários, e a bobina de varredura, que promove a deflexão dos feixes de elétrons primários no sentido horizontal e vertical sobre uma dada região da amostra. Toda a coluna fica sob vácuo durante a emissão do feixe de elétrons primários. O vácuo assegura que o livre caminho médio percorrido pelos elétrons (aproximadamente 10^{-6} torr para cada 15 cm) é grande o suficiente para que estes não sejam desviados por átomos no interior da câmara de vácuo [27].

A maioria dos MEVs é capaz de produzir um feixe de elétrons que ao atingir a amostra possui um diâmetro na ordem de 10 nm (100 Å) [15]. O modelo mais usado de canhão de elétrons é formado por três componentes: um filamento de tungstênio, que serve como catodo, o cilindro de Wehnelt e o anodo [15], conforme apresentado na Figura 15.

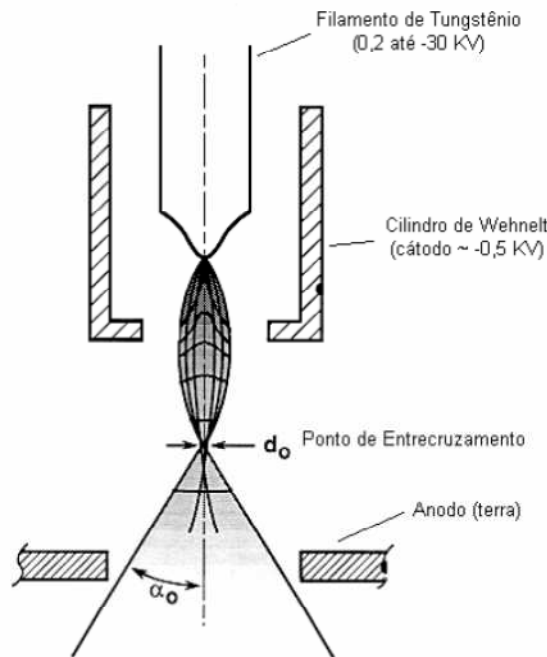


Figura 15 – Diagrama esquemático do canhão de elétrons tipo tríodo [15].

O filamento é mantido num potencial altamente negativo, e os elétrons são emitidos em todas as direções. Envolvendo o filamento, o cilindro de Wehnelt ou grade catódica, funciona como um eletrodo adicional de controle, que foca os elétrons emitidos pelo filamento para dentro do canhão. Os elétrons são então acelerados para dentro da coluna do MEV, devido à diferença de potencial entre a voltagem aplicada no filamento e o ânodo (terra) [15].

Em cada lente eletromagnética e abertura existente ao longo da coluna, o diâmetro do feixe de elétrons se torna menor, e, conseqüentemente, a corrente do feixe diminui consideravelmente quando atinge a amostra. O feixe de elétrons é focado num ponto de entrecruzamento (“*crossover*”), próximo ao orifício do ânodo. O diâmetro do “*crossover*” é o ponto de partida para a colimação e focagem do feixe eletrônico sobre a amostra [15].

Com relação à fonte, o brilho (β) é o parâmetro mais adequado para caracterizar seu desempenho [25]. O brilho leva em conta tanto a densidade de corrente, como a divergência do feixe de elétrons e é expresso pela equação:

$$\beta \text{ (A/cm}^2 \text{ sr)} = \text{corrente} / [(\text{área})(\text{ângulo sólido})] = 4 i_b / \pi^2 d^2 \alpha^2 \quad (15)$$

Onde i_b é a corrente do feixe em qualquer ponto da coluna fora do canhão, d representa o diâmetro do feixe neste ponto, e α o ângulo de divergência (ou convergência) do

feixe. Valores comuns para o brilho de uma fonte de tungstênio à 20kV são de aproximadamente $10^5 \text{A/cm}^2\text{sr}$ [25]. Um importante resultado é que o brilho do feixe de elétrons aumenta com a voltagem de aceleração do equipamento e com a temperatura do filamento [15].

O filamento de tungstênio é a fonte mais utilizada na maioria dos microscópios eletrônicos, apesar da existência de outras fontes emissoras, como o Hexaboreto de Lantâneo (LaB_6), e o *Field Emission Gun* (FEG), que apresentam brilho mais intenso. Isso ocorre devido ao seu baixo custo aliado a um bom desempenho. Seu funcionamento é baseado no efeito termiônico de emissão dos elétrons, onde é fornecido calor suficiente ao filamento e os elétrons ultrapassam a barreira de energia para escapar do material. O tungstênio possui alta temperatura de fusão, evitando a evaporação do filamento pelo calor [15].

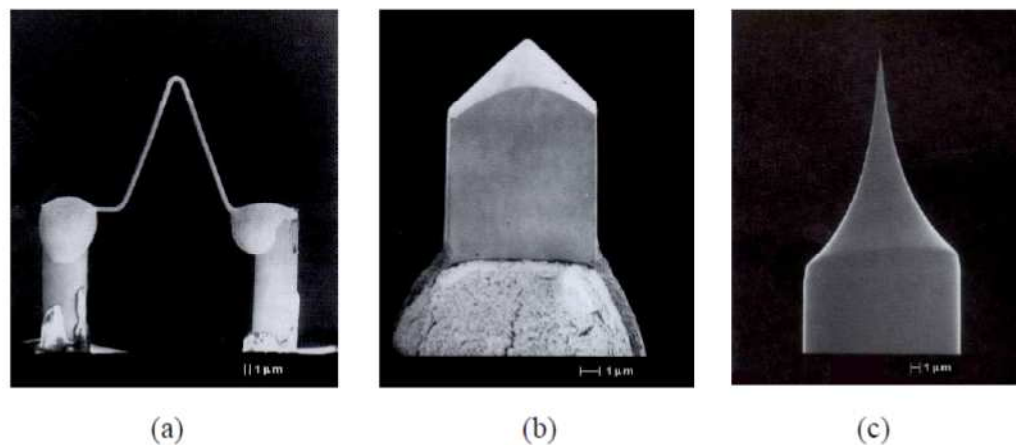


Figura 16 – Micrografia eletrônica de um filamento de W (a), LaB_6 (b) e FEG (c) [15].

Uma fonte típica de tungstênio é um filamento com cerca de $100 \mu\text{m}$ de diâmetro dobrado na forma de V (Figura 16a). Sob condições normais de operação, a área de emissão de elétrons pelo filamento é cerca de $100 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ e o tamanho da fonte no “*crossover*” fica entre 30 a $100 \mu\text{m}$. Na fonte de LaB_6 , o emissor é um pequeno bloco de monocristal de LaB_6 com cerca de $100 \mu\text{m}$ de diâmetro e de 0,5 mm de comprimento (Figura 16b). O cristal é apoiado e aquecido resistivamente por carbono gráfico ou rênio, dois materiais que não se combinam quimicamente com LaB_6 . Esse tipo de fonte fornece de 5 a 10 vezes mais brilho e possui maior tempo de vida que a fonte de tungstênio. A agudeza da ponta do cristal de LaB_6 também determina a emissão, de modo que o cristal é polido até um raio de cerca de 1mm, o que acentua o campo elétrico na frente da ponta, e facilita que os elétrons escapem [25]. Já a fonte de emissão eletrostática (FEG) é normalmente um monocristal de tungstênio na forma

de um fio com uma ponta extremamente fina (Figura 16c). Como a ponta do filamento é muito fina, cerca de 100 nm ou menos, o campo elétrico fica extremamente alto. Como resultado, tem-se uma grande emissão de elétrons e conseqüentemente uma elevada densidade de corrente [15].

1.3.4. Componentes do MEV: Sistema de Lentes

O objetivo do sistema de lentes do MEV, situado logo abaixo do canhão de elétrons, é o de demagnificar a imagem do “*crossover*” ($d_0 \sim 10\text{-}50 \mu\text{m}$ no caso das fontes termiônicas) para um tamanho final de 1nm-1 μm ao atingir a amostra. Isto representa uma demagnificação da ordem de 10.000x [15].

Fazem parte desse sistema de lentes três condensadoras, sendo a última a objetiva. As duas primeiras condensadoras colimam o feixe de elétrons primários o máximo possível, enquanto que a objetiva foca a imagem variando a distância focal do feixe eletrônico ao longo do eixo ótico (eixo Z) da coluna, além de reduzir erros óticos das lentes [15].

As lentes eletromagnéticas consistem num cilindro de ferro com um furo central através do qual passa o eixo ótico eletrônico do microscópio (Figura 17). No interior do cilindro, e envolvendo o eixo ótico estão as bobinas de cobre através das quais circula a corrente quando a lente está em operação [15].

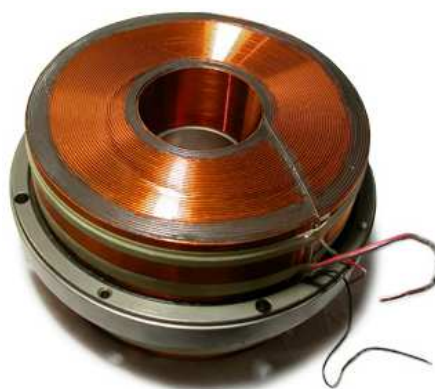


Figura 17 – Lente eletromagnética [28].

A demagnificação de um feixe eletrônico é similar a de um feixe de luz [15]. A equação que descreve a distância focal é a mesma que a usada na ótica (Equação de Gauss):

$$1/f = 1/p + 1/q \quad (15)$$

Onde f é a distância focal, p é a distância do objeto ao centro da lente e q é a distância do centro da lente à imagem.

O esquema de controle dos parâmetros do microscópio para o caso de um MEV com duas lentes é apresentado na Figura 18. O “*crossover*” do canhão eletrônico, de diâmetro d_0 e ângulo de divergência α_0 , ao atravessar a primeira condensadora é reduzido para um diâmetro d_1 com um aumento do ângulo de divergência α_1 .

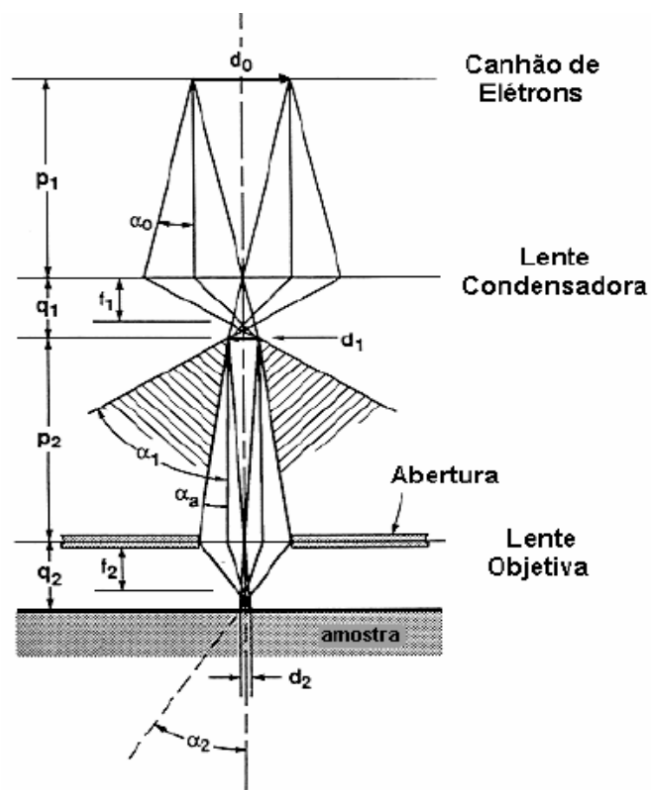


Figura 18 – Ótica geométrica da demagnificação do feixe eletrônico para uma coluna com duas lentes [15].

Os parâmetros controlados pelo operador nesse sistema são:

- Corrente do feixe i_b : influencia no diâmetro final do feixe, na distância de trabalho, e quanto maior i_b nas bobinas de cobre, mais intenso será o campo magnético e maior será a deflexão do feixe de elétrons.
- Diâmetro do feixe d (de 1nm até 1 μ m): quanto menor d , maior a resolução da imagem.

- Ângulo de divergência final do feixe α : determina a profundidade de foco (aparência tridimensional da imagem) e está relacionado com o tamanho da abertura final. Pequenos ângulos α_2 causam maior profundidade de foco [15].

1.3.5. Formação e Processamento da Imagem

A ação de varredura do feixe que chega à amostra é produzida pela alteração da força da corrente nas bobinas, para que o feixe seja movido através de uma sequência de posições na amostra e os detectores mostrem a interação elétron-amostra como uma sequência definida de pontos [25]. Esse sistema é apresentado na Figura 19.

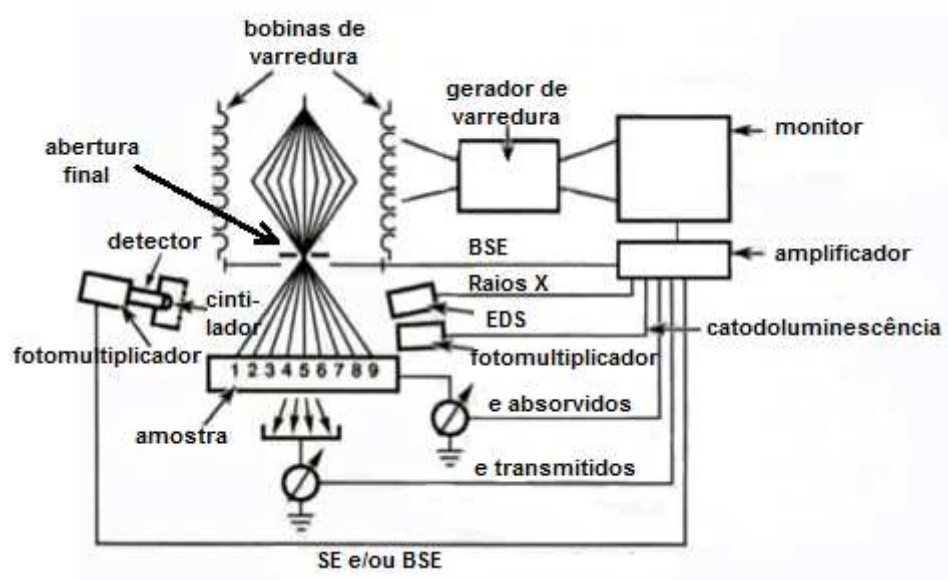


Figura 19 – Esquema de varredura em um MEV [25].

Na varredura digital, o endereço numérico da localização do feixe é precisamente conhecido, e então a informação da interação eletrônica pode ser codificada na forma (x, y, I) , onde x e y dão a localização e I é a intensidade. Essa codificação é a base para o processamento digital de imagens, e pode ser disponibilizada para o observador de duas formas principais, por varredura linear ou varredura de área [25]. O mesmo sinal gerador de varredura é usado para dirigir a varredura linear ou de área e no monitor. A varredura das linhas síncronas resultantes na amostra e no monitor produz uma correspondência de um-para-um entre uma série de pontos no “espaço da amostra” e no monitor ou “espaço de exibição”. A ampliação M é dada pela razão de comprimentos das varreduras [25]:

$$M = L_{\text{monitor}} / L_{\text{amostra}} \quad (16)$$

Onde L denota o comprimento das varreduras.

A varredura de área é o tipo mais utilizado para a formação da imagem. Nela, o feixe é varrido na amostra em um padrão x-y enquanto o monitor é varrido no mesmo padrão. Para a exibição da informação da interação feixe-amostra, a intensidade do sinal derivada de um detector é usada para ajustar o brilho no monitor, um processo que se refere à “modulação de intensidade” [25], apresentado esquematicamente na Figura 20.

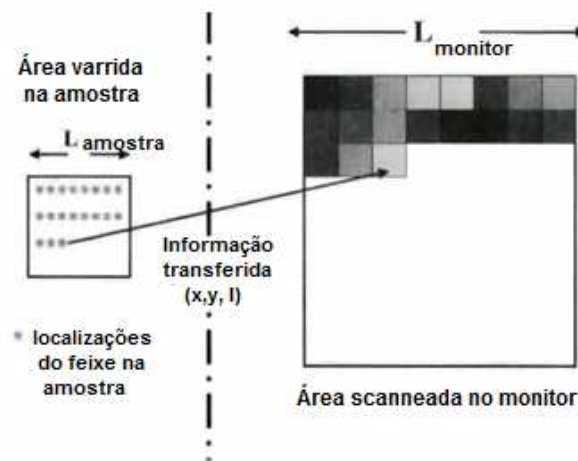


Figura 20 – Princípio da modulação de intensidade e formação da imagem por varredura de área [25].

O brilho da imagem é ajustado de forma que as regiões mais claras são resultantes das áreas de maior intensidade de sinal registradas pelo detector, as áreas de coloração cinza, de regiões de intensidade mediana, e de coloração escura de regiões de menor intensidade registradas pelo detector [25].

1.3.6. Observação da Imagem

Nem sempre as imagens obtidas pelo MEV são nítidas ou trazem as informações necessárias para o usuário. Algumas melhorias podem ser aplicadas para obter uma imagem

de melhor qualidade. Os principais parâmetros de controle do equipamento são apresentados a seguir incluindo-se algumas aplicações.

1.3.6.1. Influência da voltagem de aceleração

Teoricamente, quando se considera somente o diâmetro do feixe de elétrons, quanto maior for a tensão de aceleração, menor é o diâmetro do feixe incidente de elétrons, o que aumenta a resolução da imagem. No entanto, existem alguns inconvenientes no aumento da voltagem de aceleração, como: 1) Falta de detalhes da estrutura superficial da amostra; 2) maior possibilidade de carregamento; 3) Maior possibilidade de dano na amostra. No MEV, imagens da estrutura da superfície mais detalhadas podem ser geralmente obtidas com voltagens de aceleração mais baixas. Em maiores tensões de aceleração, a penetração do feixe e a área de difusão tornam-se maiores, resultando em sinais desnecessários gerados a partir da amostra. Estes sinais reduzem o contraste da imagem e dificultam a observação de detalhes superficiais. É desejável também a utilização de baixa tensão de aceleração para a observação de substâncias de baixa concentração [29].

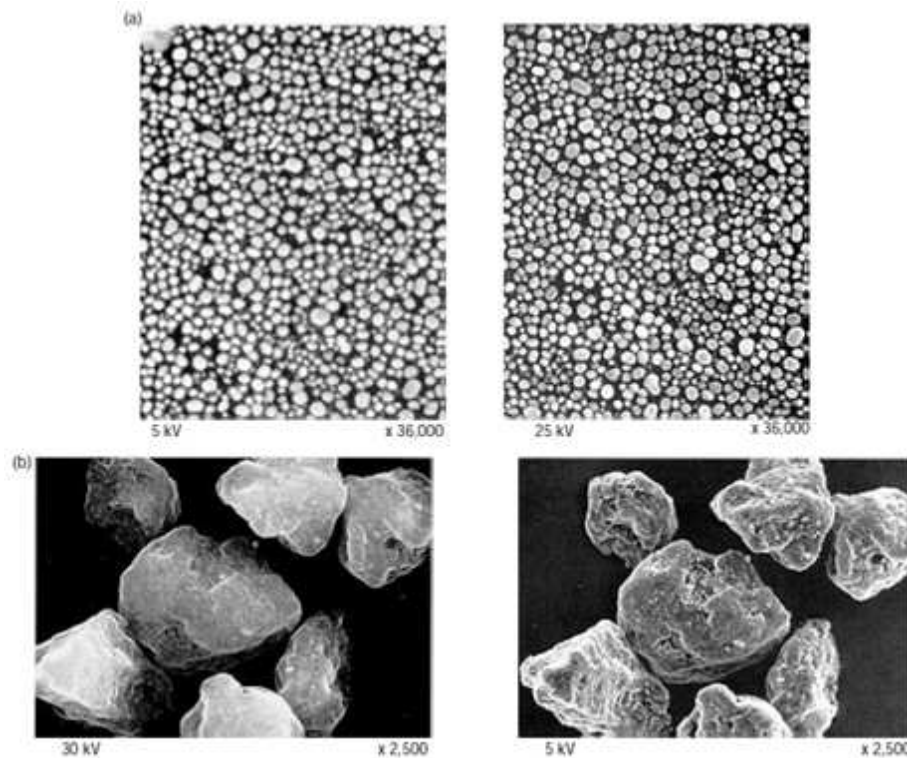


Figura 21 – Influência da voltagem de aceleração (a) Partículas evaporadas de Au (b) Toner [29].

Na figura 21(a), a nitidez e resolução da imagem são melhores com maior tensão de aceleração (25kV), já na Figura 21(b) quando a alta tensão de aceleração é usada (30kV), é difícil obter o contraste da superfície da estrutura da amostra. As microestruturas de superfície são facilmente observadas à tensão de 5kV [29].

1.3.6.2. Influência da corrente e diâmetro do feixe

No MEV, quanto menor for o diâmetro do feixe de elétrons incidente, maior a ampliação e resolução. Contudo, a suavidade da imagem, depende da corrente do feixe incidente. A corrente do feixe e o diâmetro do feixe são proporcionais, ou seja, quando o diâmetro do feixe incidente é reduzido, a corrente também é reduzida. Por conseguinte, é necessário selecionar uma corrente de feixe apropriada para a ampliação e condições de observação (tensão de aceleração, inclinação da amostra, etc.) [29].

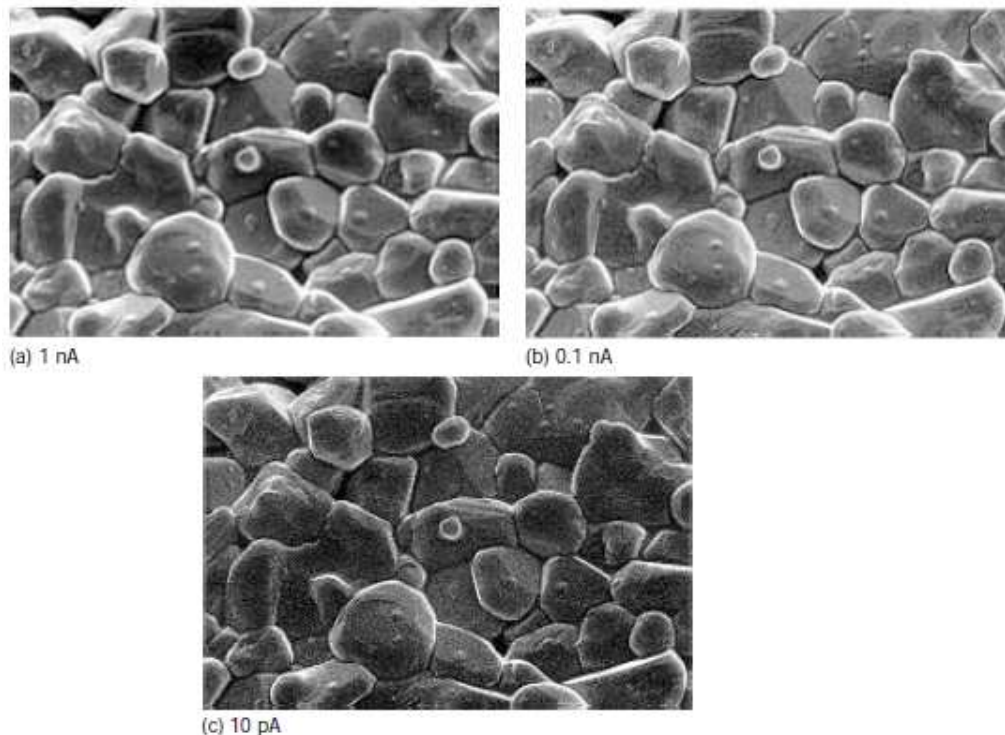


Figura 22 – Efeito da alteração da corrente do feixe de elétrons incidente [29].

Na Figura 22, é apresentada uma micrografia de uma amostra de cerâmica (voltage de 10 kV, aumento de 5.400x), onde pode-se observar que quanto menor a corrente do feixe, mais nítida fica a imagem, porém a suavidade da superfície é perdida.

1.3.6.3. Influência da distância de trabalho e abertura da lente objetiva

A distância de trabalho (WD) é a distância da lente objetiva à amostra, e pode ser alterada em muitos modelos de MEV. Uma menor distância de trabalho resulta em um aumento de resolução, porém ocasiona a diminuição da profundidade de foco da imagem [29]. A Figura 23(b), 23(c) e 23(d), mostra os efeitos da mudança da distância de trabalho na imagem, quando outras condições são mantidas inalteradas (voltagem de aceleração de 5kV e aumento de 540x). Na Figura 23(b) com a menor WD há um aumento de resolução, porém perda da profundidade de foco, em comparação com a Figura 23(d), onde a WD é maior.

A abertura da lente objetiva (OL) definida no MEV como padrão deve ser selecionada para um tamanho ótimo considerando várias condições. As imagens requerem não só um diâmetro de feixe incidente fino, mas também uma quantidade suficiente de sinais para formar a imagem. A abertura não pode ser reduzida desnecessariamente [29]. Na figura 23, em (a) e (b), pode-se observar que a diminuição da abertura da lente objetiva aumenta a resolução e a profundidade de foco da imagem, no entanto, esta fica com aspecto de maior granulação.

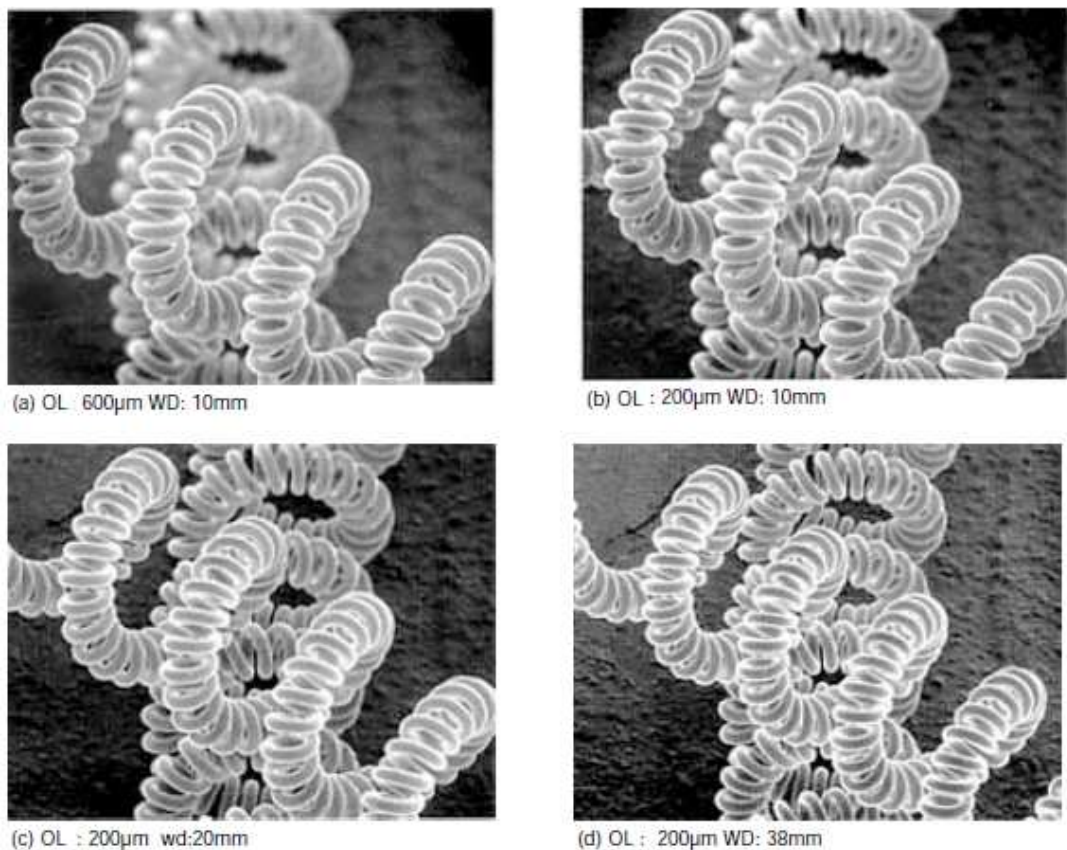


Figura 23 – Efeito da distância de trabalho e abertura da lente objetiva numa amostra de filamento de lâmpada elétrica [29].

1.3.7. Dificuldades e Limitações da Técnica

O MEV é um equipamento de fácil operação, a preparação da amostra é simples, seu manuseio e obtenção da imagem exigem apenas um conhecimento básico do usuário. Apesar disso, existem alguns fatores que podem causar distúrbios nas imagens. Estes são apresentados e justificados nos itens a seguir.

1.3.7.1. Carregamento da amostra

Quando uma amostra não condutora é diretamente iluminada com um feixe de elétrons, esses elétrons são recolhidos localmente, evitando assim a emissão normal dos elétrons secundários. Este fenômeno é conhecido como carregamento da amostra, e causa alguns efeitos incomuns, como contraste anormal e deformação na imagem. Normalmente, a superfície de uma amostra não condutora é revestida com algum metal condutor antes da observação. Amostras com superfícies rugosas devem ser uniformemente revestidas em todas as direções. Geralmente, as seguintes medidas são utilizadas para reduzir o carregamento da amostra: 1) Reduzir a corrente do feixe; 2) Reduzir a tensão de aceleração; 3) Incliná-la para encontrar um ponto de equilíbrio entre a quantidade de elétrons incidentes e a quantidade de elétrons que saem da amostra [29].

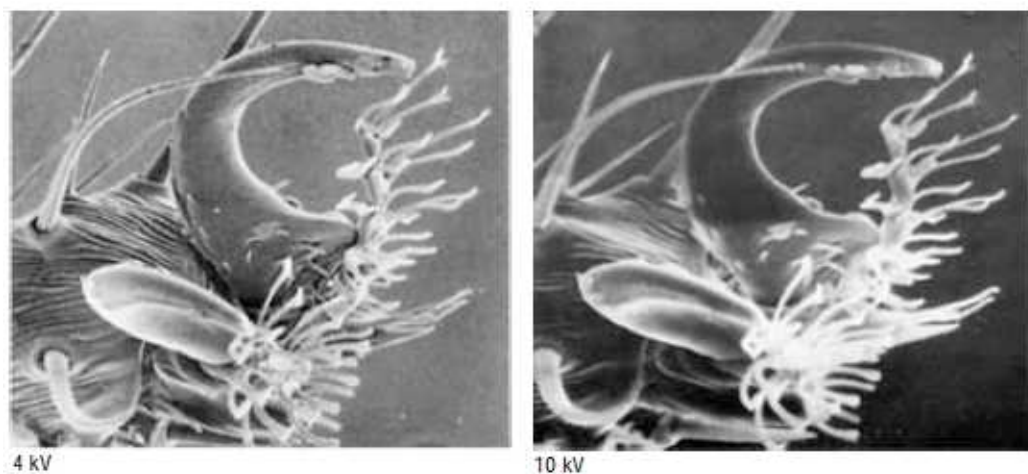


Figura 24 – Efeito da diminuição da voltagem no carregamento da amostra [29].

Nas micrografias apresentadas na Figura 24, o efeito do carregamento foi reduzido com a diminuição da voltagem de aceleração.

Já quando a amostra é magnética, o campo magnético gerado pela mesma pode causar uma mudança de geometria do campo magnético do feixe e defletir-lo. Neste caso, a imagem também fica distorcida. Para evitar este efeito, pode-se aumentar a distância de trabalho.

1.3.7.2. Contaminação na amostra

Quando o feixe de elétrons é irradiado sobre uma porção da amostra por um longo tempo, a imagem pode perder nitidez e tornar-se escura. Isto é causado pelo gás residual na vizinhança da amostra atingido pelo feixe de elétrons. Este fenômeno é a causa da contaminação da amostra. Os gases residuais gerados na câmara da amostra, que causam contaminação são: vapor gerado a partir do próprio instrumento, vapor que as amostras trazem para o instrumento, gás que a própria amostra desprende [29].

Para evitar a contaminação da amostra, podem ser tomadas algumas medidas, como:

- 1) Usar a quantidade mínima de fita dupla face adesiva ou tinta condutora, e esta deve estar completamente seca antes colocar a amostra no instrumento;
- 2) Em alguns casos, a contaminação pode também ser reduzida pela secagem do adesivo com um secador ou afins;
- 3) Escolher com cuidado alguns meios de montagem e resinas, uma vez que emitem uma grande quantidade de gás [29].

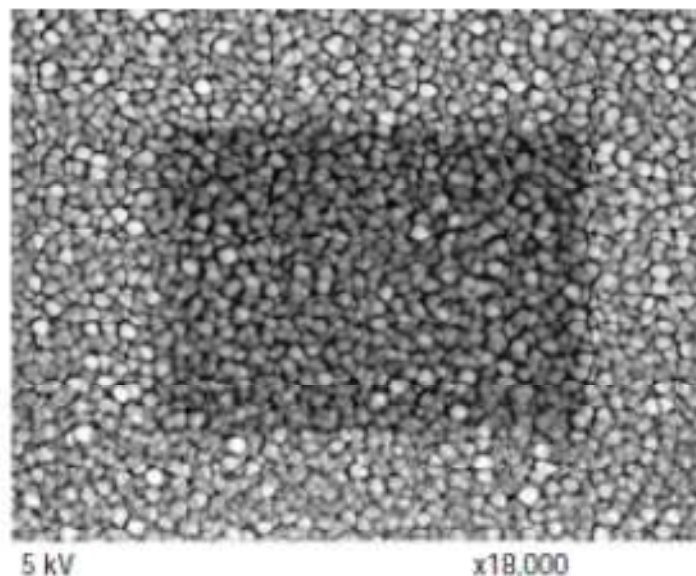


Figura 25 – Efeitos da contaminação da amostra [29].

A Figura 25 apresenta uma micrografia de ITO (óxido de índio e estanho) com aumento de 18.000x, tirada após a varredura do feixe de elétrons por um longo tempo. Em comparação

com a coloração mais clara da região periférica, a região do meio apresenta contraste reduzido e falta nitidez [29].

1.3.7.3. Astigmatismo

O astigmatismo está associado à assimetria do campo magnético, fazendo com que a lente atue de maneira diferente nas diferentes direções do feixe eletrônico. Esse efeito pode ser resultado da não homogeneidade do material usado na lente, assimetria das bobinas, sujeira na abertura, carregamento das regiões vizinhas ao eixo ótico ou mesmo do próprio carregamento da amostra. O astigmatismo fica evidenciado para aumentos relativamente grandes, da ordem de 10.000x ou mais [15]. Uma imagem é julgada como livre de astigmatismo se não tem nenhuma desfocagem unidirecional, quando a lente objetiva é alterada abaixo ou acima de foco [29].

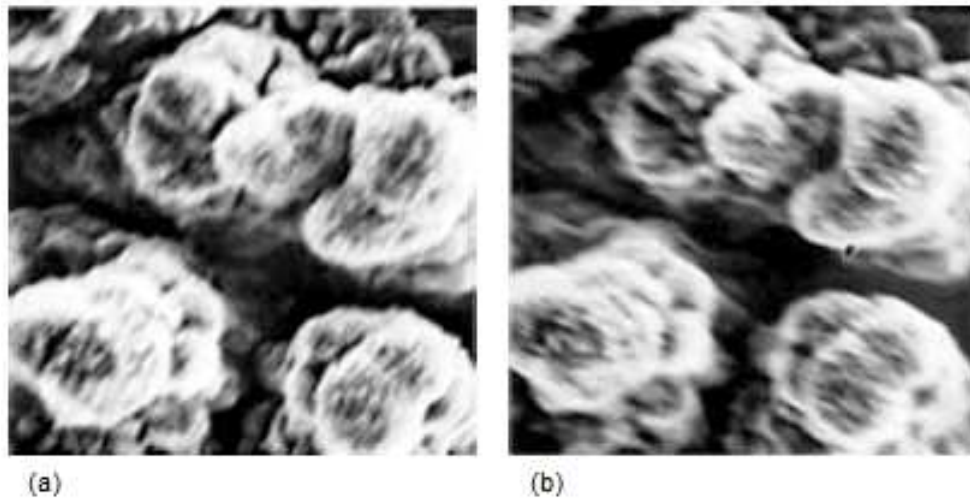


Figura 26 – Efeitos do astigmatismo [29].

As micrografias apresentadas na Figura 26(a) e 26(b) foram obtidas abaixo e acima da condição focal, respectivamente. Ambas estão distorcidas em uma direção, o que sugere que durante a formação da imagem ocorreu o efeito do astigmatismo.

1.3.7.4. Influência do ambiente

Perturbações externas, como interferência de campos magnéticos e vibrações mecânicas podem causar distorção da imagem. Muitas vezes, distúrbios no MEV são causados por condições estruturais ou de instalação, tais como: 1) Fuga: campo magnético do quadro de distribuição de alta tensão localizado muito perto do instrumento; 2) Força de um piso rebaixado; 3) Aterramento inadequado. As condições de instalação devem ser cuidadosamente verificadas com antecedência para evitar quaisquer problemas após a instalação do equipamento [29]. A imagem de um MEV afetado por interferência de um campo magnético externo ou de vibração fica distorcida, com o aspecto de “borrada”, como apresentado na Figura 27.

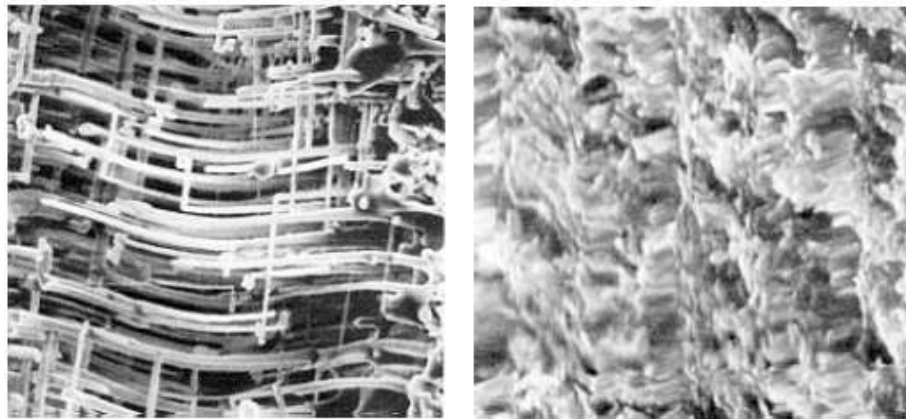


Figura 27 – Influência de campo magnético externo na imagem [29].

1.4. Espectroscopia por Energia Dispersiva

O sinal utilizado na espectroscopia por energia dispersiva (EDS) é resultante do processo de ionização de camadas internas dos átomos, que dá origem à emissão dos raios X característicos. Nesse processo, o elétron do feixe incidente interage com os elétrons de camadas mais internas da amostra, causando a ejeção do mesmo e deixando uma vacância nesta camada. O átomo fica num estado excitado (estado ionizado), cuja tendência é voltar ao estado fundamental, através de transições dos elétrons de camadas externas para preencher o vazio da camada interna (Figura 28). A diferença de energia durante a transição é característica de cada átomo, e aparece na forma de um fóton de radiação eletromagnética com energia altamente específica, responsável pelo sinal de EDS [15].

Como os níveis de energia dos átomos são bem definidos e característicos de cada tipo de átomo, a energia do fóton de raios X é específica de cada elemento e pode ser utilizada tanto na identificação quanto na quantificação do elemento em si [15].

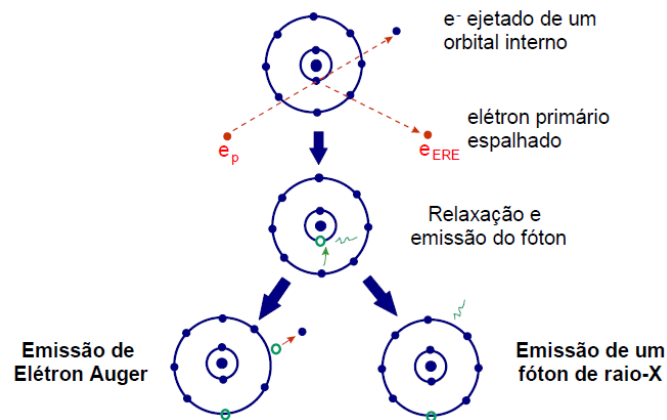


Figura 28 – Representação esquemática da ionização de uma camada interna e subsequente desexcitação por transições dos elétrons [15].

Uma das grandes vantagens da análise via EDS é que os raios X de uma vasta gama de elementos são analisados simultaneamente [30]. Além disso, é necessário apenas um pequeno volume analítico para realizar a análise. Como a maioria dos materiais são quimicamente heterogêneos em escala microscópica, principalmente em resíduos, elementos desconhecidos podem existir em quantidades muito pequenas, e negligenciar algum destes dados composicionais pode comprometer a análise das propriedades e do comportamento do material como um todo. Deve-se ressaltar também, que a análise via EDS é não destrutiva para a maioria dos materiais, o que é importante quando a microanálise precisa ser complementada por outras informações da mesma amostra [25].

1.4.1. Espectrômetro de Energia Dispersiva

O detector de energia dispersiva é um dispositivo geralmente acoplado ao MEV, usado para detectar os raios X e converter sua energia em cargas elétricas. Os fótons de raios X da amostra passam por uma fina janela que isola o ambiente da câmara da amostra do detector dentro de um semicondutor. Os fótons são varridos por uma tensão aplicada para formar um pulso de carga, que é então convertido em um pulso de voltagem por um conversor (pré-amplificador). Esse processo é esquematizado na Figura 29. O detector é resfriado por nitrogênio líquido para reduzir o ruído elétrico. O sinal é posteriormente amplificado e

finalmente passado para um computador, onde os dados são disponibilizados como um histograma de intensidade por voltagem [25].

A base do entendimento de como o EDS trabalha, é reconhecer que cada pulso de voltagem é proporcional à energia e quantidade de fótons de raios X que chega ao detector.

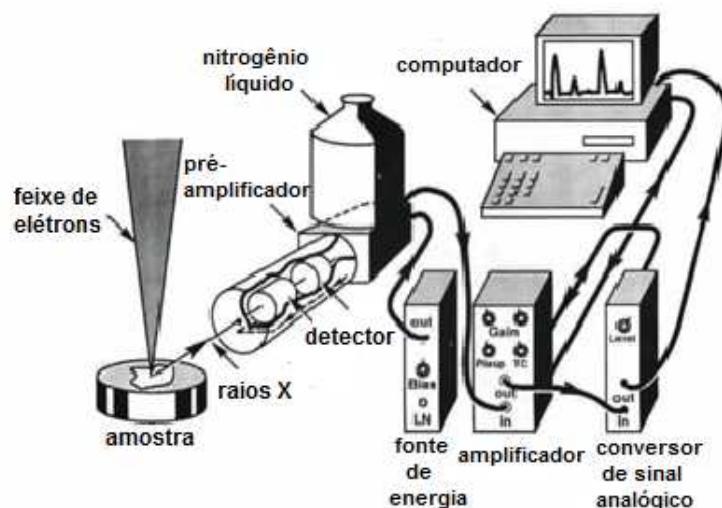


Figura 29 – Esquema de um detector de energia dispersiva [25].

1.4.2. Análise Qualitativa

Embora a ênfase da aplicação da espectroscopia por energia dispersiva esteja na análise química elementar em nível quantitativo, a análise qualitativa é também por si só uma ferramenta poderosa em microanálise.

Quando apenas uma compreensão da natureza química é solicitada, a identificação elementar acompanhada de uma classificação de concentração é suficiente para resolver muitos problemas. Assumindo que o limite de detecção de um instrumento de EDS é cerca de 0,1% [25] em peso, pode-se classificar a concentração dos elementos presentes nas seguintes categorias:

- Principal: mais de 10% em peso
- Menor: de 1 a 10% em peso
- Traço: menos de 1% em peso

Praticamente todos os sistemas de *software* de microanálise comerciais incluem uma função de análise qualitativa automática. Porém o operador deve confirmar as identificações

sugeridas, particularmente para picos de baixa intensidade suscetíveis a representar constituintes mínimos ou em nível de traço [25].

Nos equipamentos de EDS, três modos de análise são disponíveis: análise pontual para obter um espectro a partir de um “ponto” irradiado com o feixe de elétrons, análise linear, que exhibe uma distribuição unidirecional dos elementos de interesse ao longo de uma direção específica, e mapeamento, que exhibe distribuições bidimensionais de elementos de interesse em uma área especificada. O mapeamento é frequentemente chamado de análise de área, e a análise qualitativa é realizada enquanto o feixe de elétrons é varrido sobre essa área [30].

1.4.3. Análise Quantitativa e suas limitações

Uma vez que a intensidade de raios X característicos é proporcional à concentração do elemento correspondente, a análise quantitativa pode ser realizada. No experimento, é utilizada uma amostra padrão contendo elementos com concentrações conhecidas. A concentração de certo elemento de uma amostra desconhecida pode ser obtida pela comparação das intensidades dos raios X deste elemento entre a amostra padrão e a amostra desconhecida. Contudo, raios X gerados na amostra podem ser absorvidos na própria amostra, ou excitar raios X de outros elementos antes de emitidos. Correções de cálculo podem ser realizadas em alguns equipamentos, desde que sejam cumpridos alguns pré-requisitos, isto é, se a superfície da amostra for plana, e o feixe de elétrons incidir perpendicularmente na amostra [30].

Um inconveniente da técnica diz respeito ao limite de detecção. A detecção de elementos mais leves pode depender de fatores como intensidade do pico, razão de raios X para picos de *background*, e tempo de contagem. Para materiais multifásicos, a composição de fases e medidas de análise de multielementos pode ser frequentemente complexa e exigir longo tempo de contagem para elementos minoritários. Além disso, a identificação composicional de microestruturas complexas pode ocorrer apenas se for realizada uma varredura ponto a ponto da área desejada [25].

Outro fator importante que influencia a qualidade das análises por EDS é o desempenho do detector. Sua eficiência está ligada principalmente à espessura das camadas presentes no semicondutor, no tipo de janela e pela camada de silício. Em materiais muito complexos, onde estão presentes vários elementos, a janela do detector pode não absorver a

radiação de elementos leves, com baixo número atômico, que emitem radiações pouco energéticas [15].

1.5. Exemplos de aplicações de DRX e MEV/EDS na caracterização de resíduos submetidos à processamento químico e em processos de extração de cromo

Pesquisas relacionadas ao reaproveitamento de resíduos e ao desenvolvimento de rotas extrativas de cromo ou outros metais e ligas aos processos tradicionais de produção, envolvem frequentemente métodos de caracterização de materiais. Além disso, deve-se ressaltar que, em muitos estudos, a caracterização via MEV/DRX se mostrou crucial para o desenvolvimento do processamento químico e avaliação dos resultados obtidos. Nesse contexto, são apresentados a seguir alguns trabalhos que utilizaram as técnicas estudadas nesta pesquisa (DRX e MEV/EDS) e outras técnicas tradicionais de caracterização de materiais.

L. M. Ottosen, A. J. Pedersen e I. V. Christensen [31] estudaram a caracterização de resíduos do tratamento térmico da madeira e subsequente extração de Cu, Cr, Zn e As do mesmo. Nesse experimento, dois diferentes resíduos após o tratamento térmico foram caracterizados: uma mistura de resíduos e cinzas da combustão de CCA (arseniato de cobre cromado) impregnada de resíduos de madeira, e um resíduo de carvão vegetal de pirólise de madeira tratada. O tratamento térmico desse material é uma maneira de utilizar a fonte de energia da madeira e, ao mesmo tempo de reduzir o volume dos resíduos. Foram realizadas análises via MEV/EDS. Os resultados do resíduo de carvão vegetal mostraram que a estrutura da madeira estava quase intacta após a pirólise, enquanto que a cinza misturada consistia principalmente de partículas que evidenciaram a completa decomposição da madeira. Observou-se também uma alta concentração de Zn no carvão, e segundo os autores, pode ser relevante incluir o Zn em pesquisas relacionadas a resíduos. As análises de MEV/EDS deram uma visão global de onde Cu, Cr e As encontravam-se presentes nos dois resíduos (Figura 30). Na Figura 30(a) pode-se observar a microestrutura do carvão vegetal obtido a partir da pirólise da madeira tratada, sendo as fases correspondentes á presença de Mn e Zn associadas às áreas de contraste claro na imagem. Na Figura 30(b) observa-se a estrutura de CCA, sendo os elementos Cu, Cr e As identificados nos pontos brancos envolvidos com círculo.

A caracterização dessas amostras permitiu um estudo preliminar para a posterior extração química, sendo a ordem de extração (em porcentagem) obtida Zn > Cu > As > Cr (Figura 31) [31].

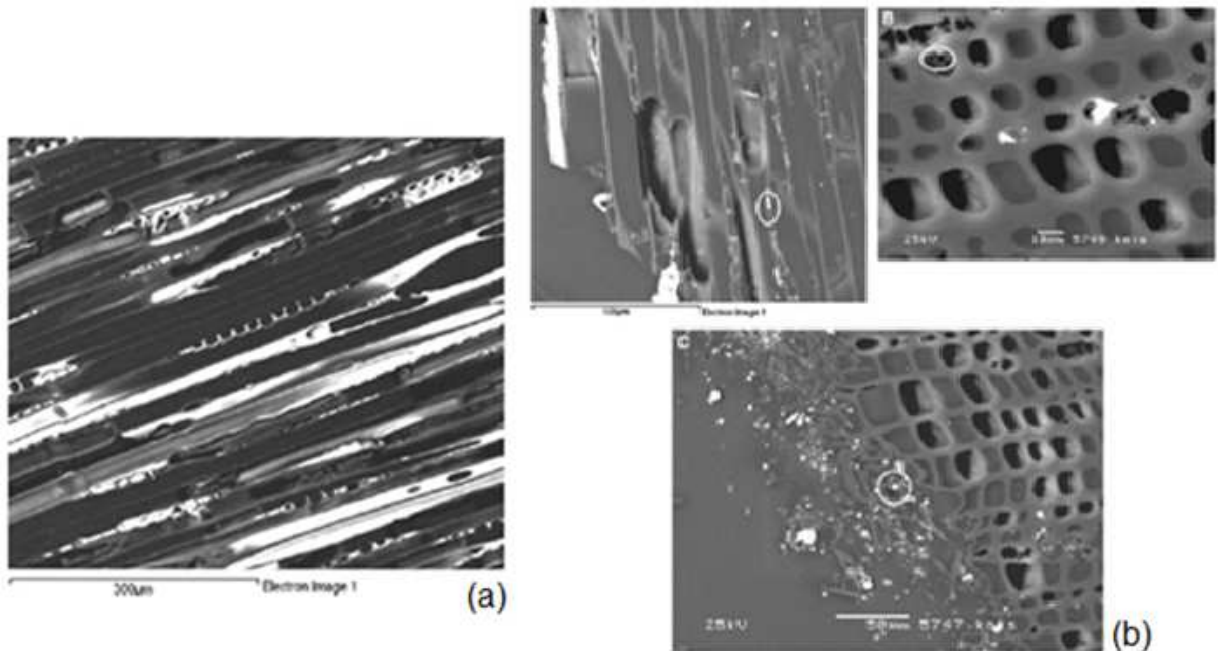


Figura 30 – Micrografias via MEV do resíduo de carvão vegetal e cinzas de CCA [31].

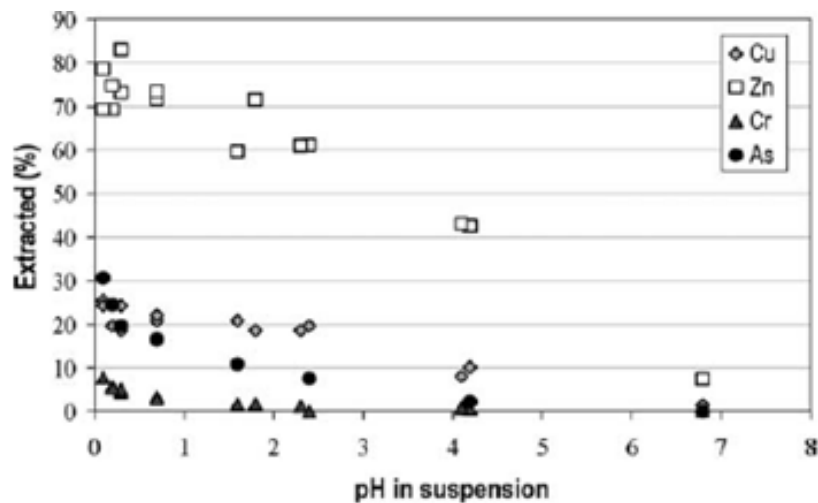


Figura 31 – Percentagens de Cu, Cr, As e Zn extraídos das amostras com relação a diferentes ajustes de pH [31].

L. Montanaro, N. Bianchini, J.Ma. Rincon, M. Romero [32] pesquisaram o comportamento de resíduos provenientes da hidrometalurgia do zinco durante um processo de sinterização do material. Foi estudada a sinterabilidade de dois diferentes resíduos cerâmicos A ($(\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, jarosita) e B ($(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$, quartzo, um hidrato de fosfato de ferro de chumbo, anglesita (PbSO_4)), dada a reutilização destes como um material de construção poroso para o isolamento térmico e acústico. A composição química, mudanças de fase e

massa durante o tratamento térmico foram primeiramente investigadas para o projeto do ciclo térmico e visando à densificação das amostras. Os padrões de difração mostraram as diferentes fases obtidas nas amostras dos resíduos A e B (Figura 32a), e nas amostras como recebidas. As análises de DRX reforçaram os resultados obtidos em outras técnicas (curvas DTA) e via MEV/EDS foram realizadas análises em amostras sinterizadas e verificada sua evolução microestrutural e de composição (Figura 33). Foi também realizado um estudo de porosidade para a sinterização em diferentes temperaturas (Figura 32b). Os autores concluíram que esses materiais são capazes de sinterizar, à temperaturas próximas a 1300°C. A sua sinterabilidade vem da presença de impurezas, tais como SiO₂, PbO, CaO e óxidos alcalinos, levando à formação de uma fase líquida transitória que assiste a densificação das principais fases cristalinas, hematita, magnetita e/ou ferrita de zinco [32].

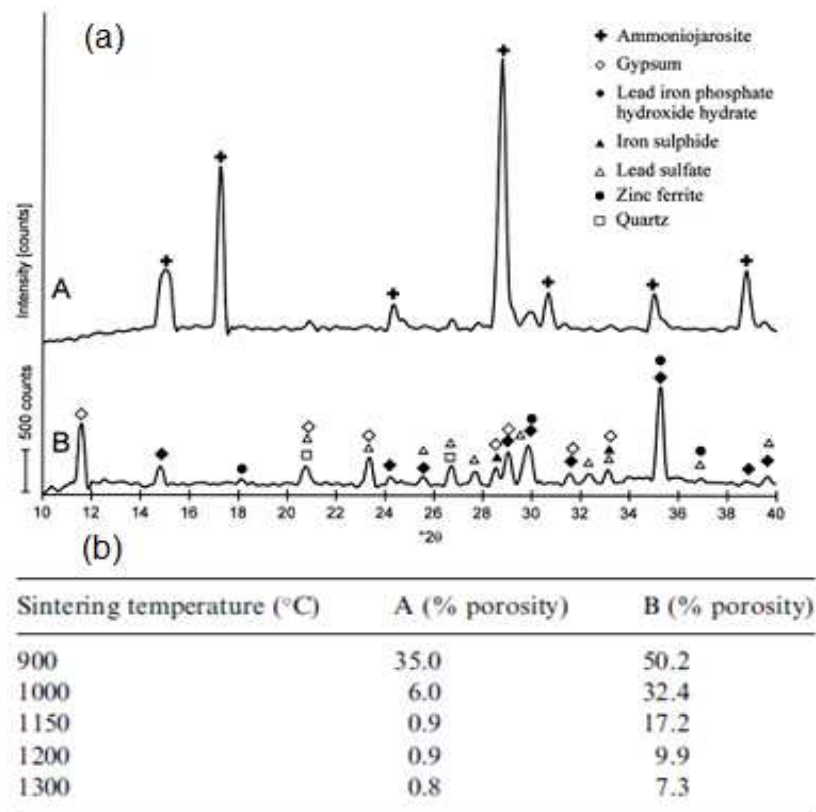


Figura 32 – (a) Padrão de difração de raios X e principais fases presentes dos resíduos A e B; (b) Estudo de porosidade em função da temperatura nos materiais sinterizados [32].

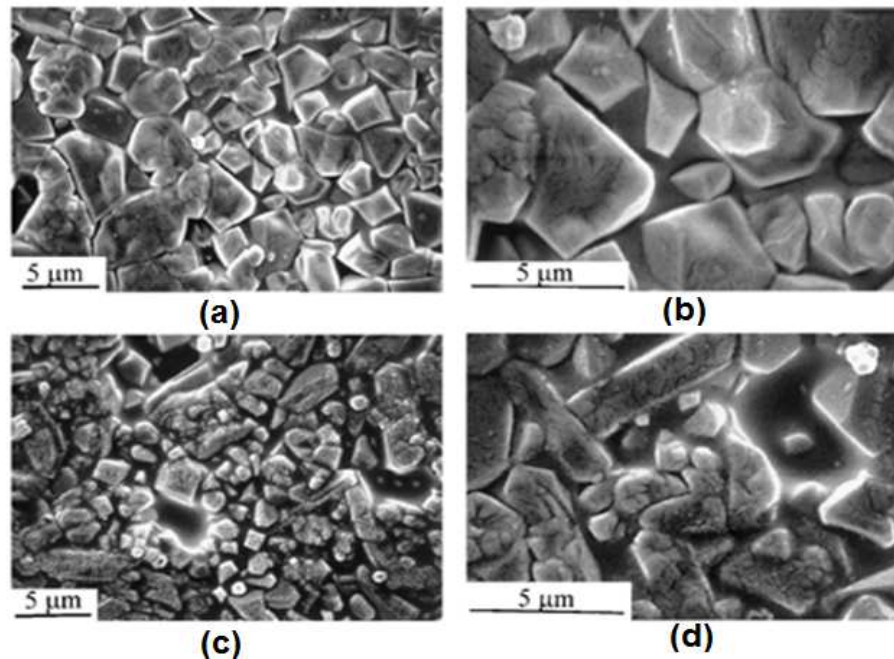


Figura 33 – (a) e (b) Micrografias via MEV do material sinterizado à 1300°C a partir do resíduo A; (b) e (c) a partir do resíduo B [32].

M.H. Morcali, C.Eyuboglu e S.Aktas [33] investigaram a síntese de nanopartículas de óxido de cromo a partir de concentrados de cromita com borohidreto de sódio, avaliando os efeitos da quantidade de base, temperatura e tempo de fusão, sobre a conversão de cromo. A extração tem início com a ustulação do concentrado com hidróxido de potássio (KOH), na presença de ar como agente oxidante. Após dissolução, o Cr (VI) foi convertido em Cr (III), e hidróxido de cromo foi produzido por adição de boro-hidreto de sódio. Subsequentemente, foi convertido em nanopartículas de óxido de cromo por aquecimento em várias faixas de temperatura. O concentrado de cromita foi submetido à análise química (Figura 34a) e caracterizado via DRX (Figura 34b), sendo a principal fase presente $(\text{Fe,Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$. Foram observadas nanopartículas de óxido de Cr através de um MEV. Nas imagens, óxidos de Cr (III) tratados a temperaturas mais baixas, em torno de 800°C resultaram nos menores tamanhos de partícula (Figura 35a). Os autores concluíram que é possível extrair o cromo a partir do concentrado de cromita à um percentual de conversão acima de 90% (Figura 35b), para as condições ótimas observadas, além disso, o produto final observado na forma de nanopartículas (Cr_2O_3) (Figura 35c), pode possuir aplicações como material para catalisadores, materiais resistentes ao desgaste, e corantes avançados [33].

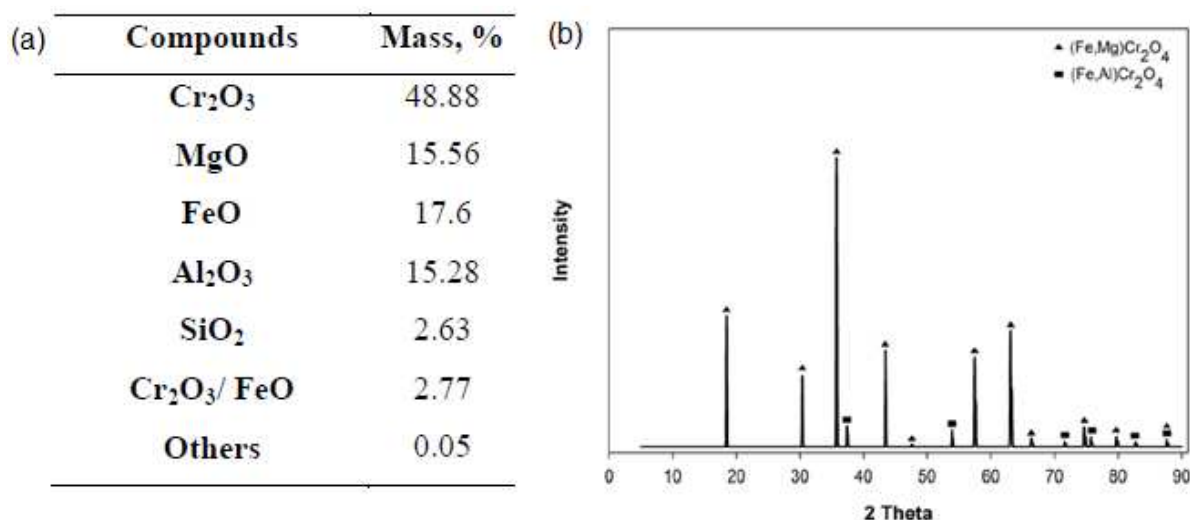


Figura 34 – (a) Composição química e (b) difratograma do concentrado de cromita [33].

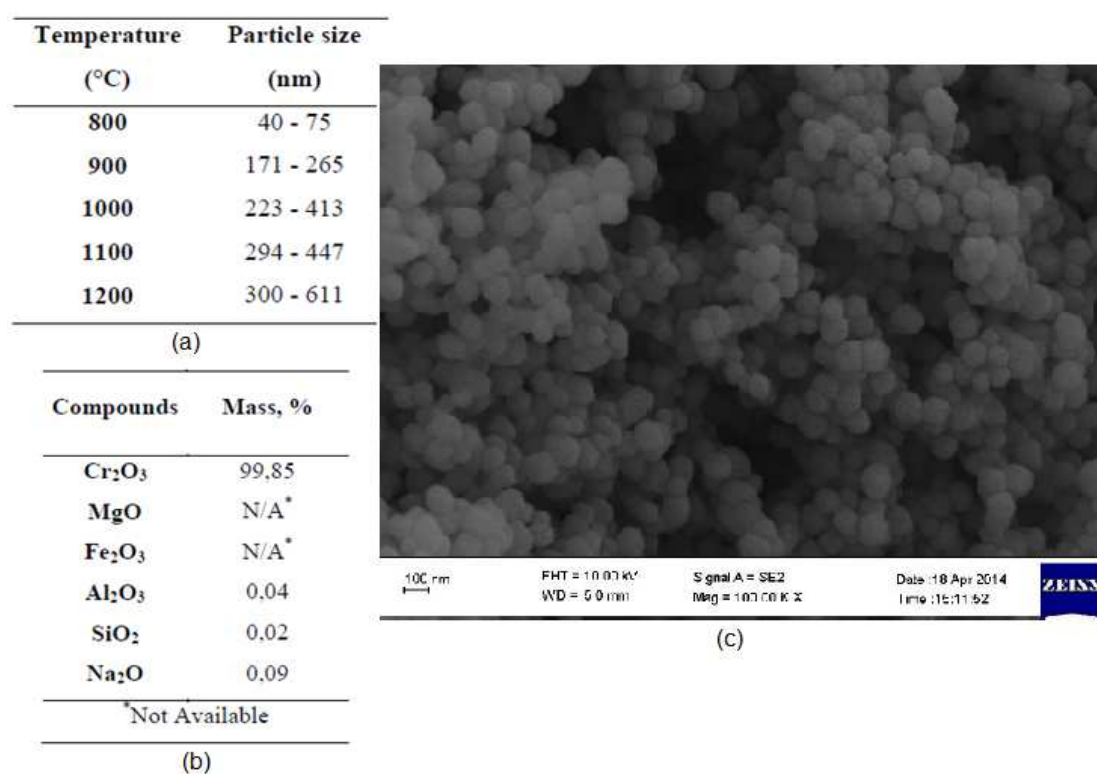


Figura 35 – (a) Tamanhos de partículas obtidos à diferentes temperaturas de processamento; (b) Análise química do óxido de Cr obtido; (c) Imagem obtida via MEV para o óxido de Cr após tratamento à 800°C [33].

Os pesquisadores H. Fang, H. Li, B. Xie [34] estudaram a extração eficaz de cromo a partir de um resíduo contendo cromo e vanádio por ustulação com sódio e lixiviação aquosa. Duas amostras desse material (Figura 36c) foram sintetizadas em laboratório para reproduzir

as características mineralógicas do resíduo com vanádio, e caracterizadas por DRX, MEV/EDS. Foram estudadas e otimizadas as condições de extração de Cr a partir desse resíduo após etapas de ustulação com sódio e lixiviação aquosa. Segundo os autores, os resultados de DRX (Figura 36d) e análise de EDS, estavam de acordo com as micrografias obtidas via MEV. Na micrografia apresentada na Figura 36(a), observaram-se estruturas de espinélio de cromo simples (área A1), enquanto os grãos na Figura 36(b) eram espinélio de cromo incluindo Mg e Mn com diâmetro médio maior (áreas B1 e B2). Os autores concluíram que o cromo estava concentrado em partículas de espinélio encapsuladas em cristais de silicato. Com relação ao processo, os resultados mostraram que a reação de ustulação terminou à temperatura 1010° C, devido à presença de uma grande quantidade de fase líquida de multi-componentes que inibiram a difusão de oxigênio e oxidação adicional. A precipitação máxima foi obtida ajustando o pH para 7,75-8,25 após acidificação e redução (Figura 37a). Assim, óxido de cromo na forma Cr_2O_3 (Figura 37b) em partículas finas (Figura 37c) e pureza elevada, com taxa de recuperação superior a 96% pôde ser obtido por calcinação com Na_2CO_3 e precipitação à 1050° C durante 2h [34].

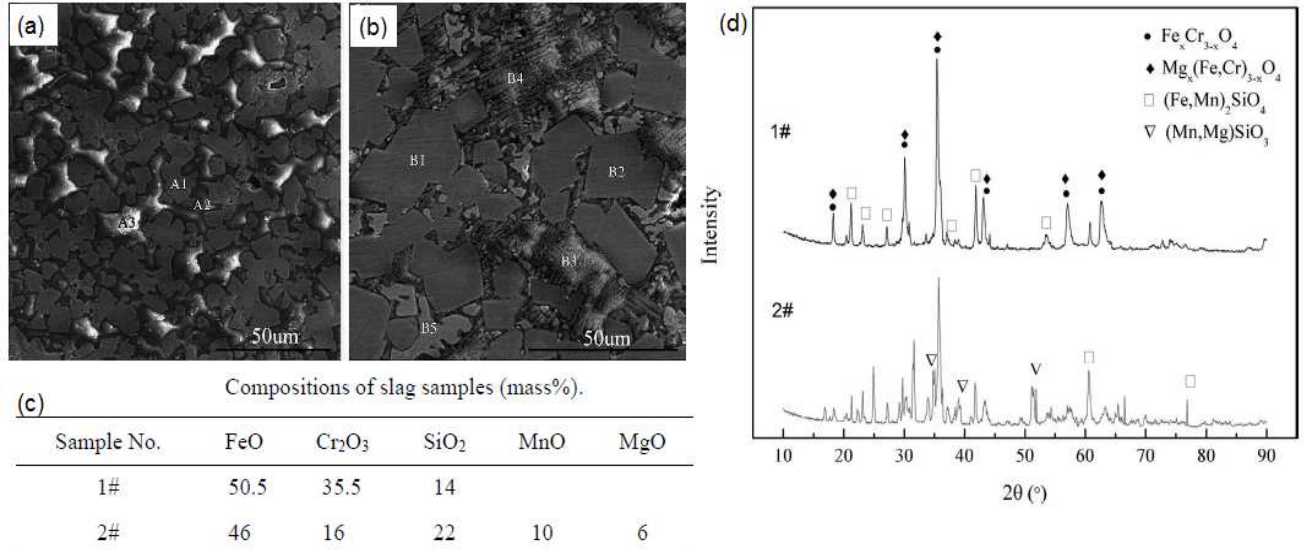


Figura 36 – (a) Micrografia da amostra 1; (b) Micrografia da amostra 2; (c) Análise de composição e (d) DRX das amostras [34].

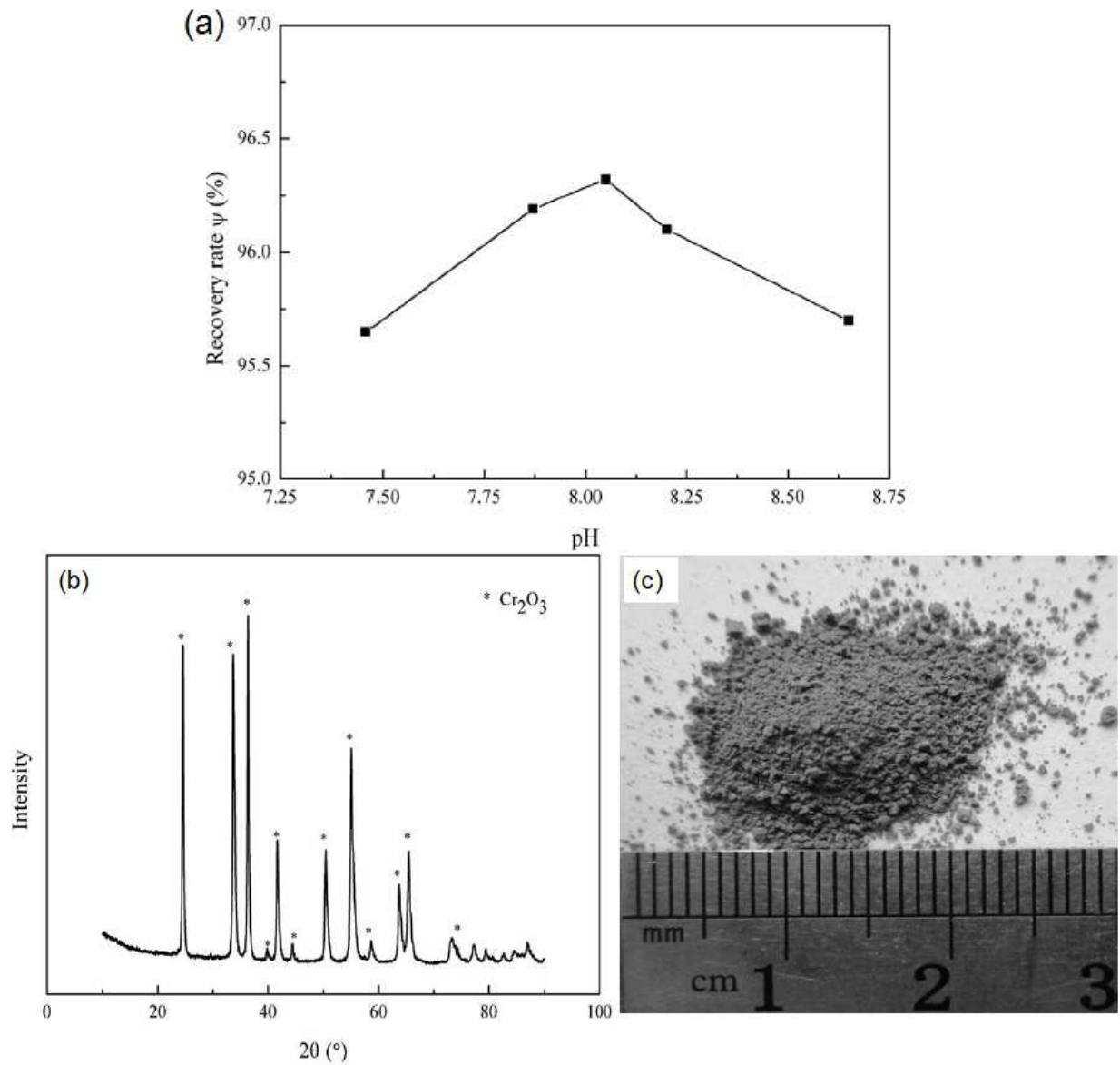


Figura 37 – (a) Relação do pH da solução e a taxa de recuperação; (b) Padrão de difração do sólido calcinado; (c) Foto do material calcinado [34].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os roteiros para a utilização das técnicas, bem como as metodologias para a utilização dos *softwares* para realizar as análises quantitativa e qualitativa, os materiais utilizados nas amostras, e os métodos analíticos de caracterização aplicados ao estudo de caso empregado.

2.1. Metodologia e roteiro para utilização das técnicas DRX e MEV/EDS

2.1.1. Difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), nos finos da liga FeCrAC, e nos subprodutos reacionais e no produto final do processamento, com o objetivo de se identificar e quantificar as fases presentes. As amostras foram analisadas em um difratômetro PANalytical, modelo X'PertPro (Figura 38), equipado com tubo de Cu (40mA/40kV) e monocromador de grafite, que pode atingir potência de até 2500W. O difratômetro conta com um detector X'Celerator de alta performance, que realiza medidas de forma rápida e precisa, e é constituído de um goniômetro vertical (teta-teta) com varreduras acopladas e desacopladas, possuindo uma faixa útil de $-40^{\circ} < 2\theta < 220^{\circ}$ [35] dependendo da aplicação.



Figura 38 – Difratômetro PANalytical, modelo X'PertPro.

As medidas em todas as amostras foram feitas com intervalo de varredura de 0° a 100° , com passo de $0,05^{\circ}$ e tempo de contagem de 300s por passo. Os espectros obtidos foram em seguida utilizados em análises via método de Rietveld com parâmetros fundamentais, através do programa Topas Academic versão 4.1 [20], para o ajuste do difratograma experimental. Para análise qualitativa, utilizou-se o *software* High Score Plus [35], que realizou o acoplamento aos bancos de dados instalados, permitindo identificar a natureza dos picos observados.

2.1.2. MEV/EDS

As imagens obtidas via MEV foram feitas no laboratório do Departamento de Engenharia Química da PUC-RJ, em um microscópio de bancada HITACHI, modelo TM3000 (Figura 39), que opera com tensão de 15kV, médio vácuo, e contraste via elétrons retroespalhados. Este equipamento permite alcançar magnificação máxima de 30.000x, com resolução de 100 nm, além de possuir um sistema de amplificação digital de até 4x e detector acoplado para análises de EDS dos teores dos elementos presentes com peso atômico superior ao boro. Dependendo do elemento e do teor do mesmo, a unidade de energia dispersiva pode possuir uma precisão de detecção que varia de 2 a 10% (menor precisão para elementos mais leves).



Figura 39 – MEV de bancada HITACHI modelo TM3000 [36].

Para a visualização das micrografias foram tomadas imagens de diferentes aumentos, dependendo dos detalhes observados em cada amostra.

Considerando a complexa natureza química associada a diversos materiais de interesse para a pesquisa, em especial os finos de liga FeCr alto carbono, as análises via EDS dão suporte à avaliação das fases presentes via DRX. Nesse contexto, a fim de tornar os resultados mais representativos do todo, foram obtidas imagens panorâmicas e locais para cada amostra, e também eventualmente análises pontuais.

A metodologia utilizada para a avaliação dos teores elementares via EDS consistiu na seleção de cinco subáreas para cada imagem obtida, como ilustrado na Figura 40, tendo sido realizadas, no mínimo duas imagens globais de cada amostra, resultando em pelo menos 10 valores de composição para cada elemento.

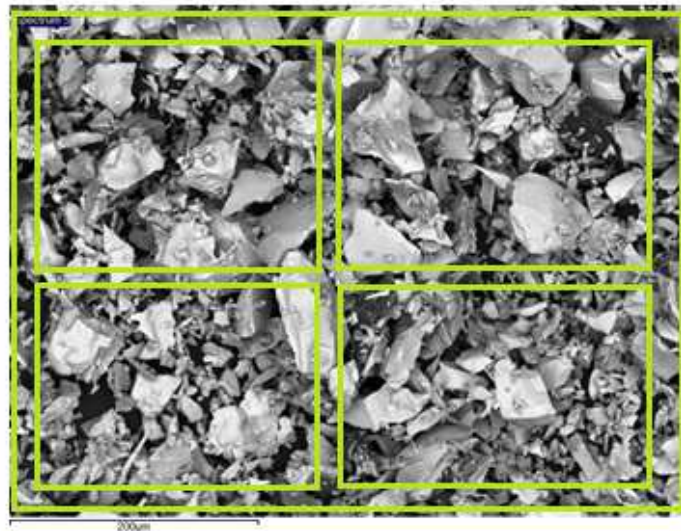


Figura 40 – Seleção global e de subáreas para análise via EDS nos finos de liga FeCrAC.

Como o EDS é uma técnica de microanálise e as amostras analisadas são heterogêneas, tal metodologia se mostra importante pois analisa grande área das amostras.

Todas as imagens foram obtidas no modo de varredura lenta, o que confere mais nitidez, e com os mesmos parâmetros de brilho e contraste.

A visualização dos resultados e análise quantitativa dos elementos foi realizada pelo *software* SwiftED-TM [37] fornecido pelo fabricante.

O cálculo do desvio padrão para cada elemento obtido através da análise composicional via EDS foi realizado pela Equação 17.

$$\text{Desvio padrão} = \sqrt{\frac{\sum(\bar{X}-X)^2}{n}} \quad (17)$$

Onde \bar{X} é a média dos valores composicionais e n a quantidade de valores obtidos para cada elemento.

2.1.3. Metodologia para análise qualitativa de fases

Neste item e no item 2.1.4 são apresentados os roteiros para a utilização dos *softwares* que realizam as análises qualitativa e quantitativa de fases. Os procedimentos foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Engenharia da UERJ. As análises das três amostras tiveram uma sequência de operações bastante semelhantes às aqui apresentadas. A finalidade deste detalhamento no uso dos *softwares* foi construir um roteiro para trabalhos futuros.

Inicialmente o difratograma experimental foi carregado no programa *High Score Plus* [27], da fabricante *Panalytical*, através do comando “*File*→*Open*”, selecionando-se em seguida a pasta e abrindo o arquivo. O difratograma experimental foi salvo com a extensão *.xrd* e aberto no *High Score* com a mesma extensão, sem a necessidade de conversão. O passo a passo para a seleção deste comando é apresentado na Figura 41. Como exemplo para o roteiro da metodologia empregada nas análises, tanto qualitativa quanto quantitativa, foram utilizadas as amostras do material filtrado. Os comandos utilizados estão destacados em vermelho nas figuras a seguir.

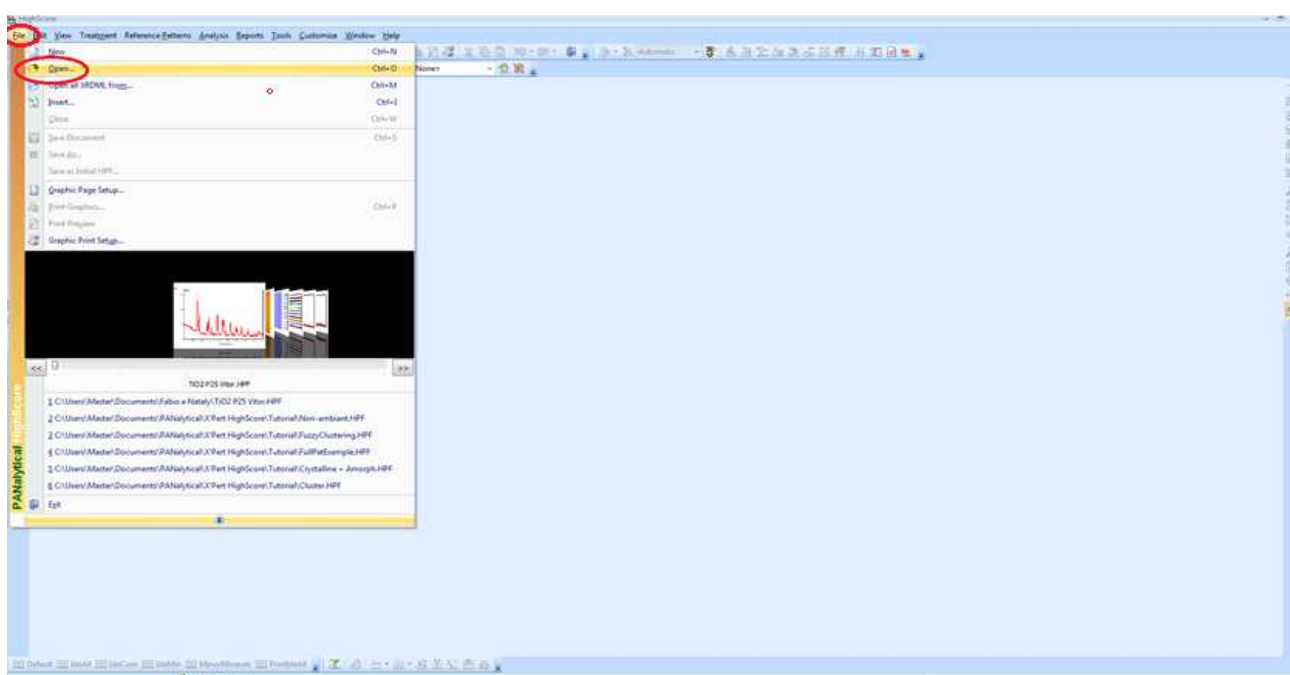


Figura 41 – Comando *Open*.

O difratograma foi carregado e, em seguida, realizou-se o tratamento de *background*, acionando os comandos “*Treatment*→*Determine background*” (Figura 42).

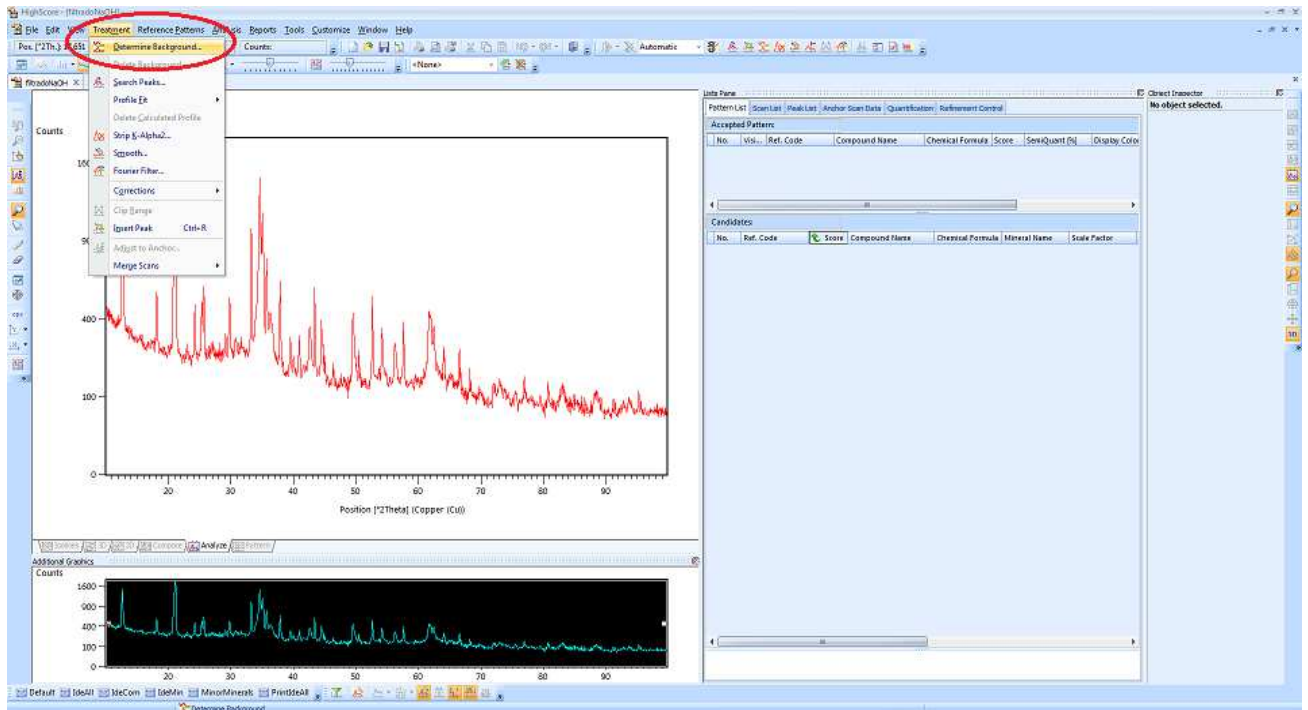


Figura 42 – Comando *Treatment*.

Foi observado se nenhum pico de menor intensidade foi cortado pela linha de *background*. O ajuste da linha foi realizado alterando-se o valor do fator “*Bending factor*” que ajusta a curvatura da linha de *background*. No caso do espectro em questão, o melhor ajuste foi obtido com o valor 4. Após corrigir a linha de *background*, o comando “*Accept*” foi acionado (Figura 43).

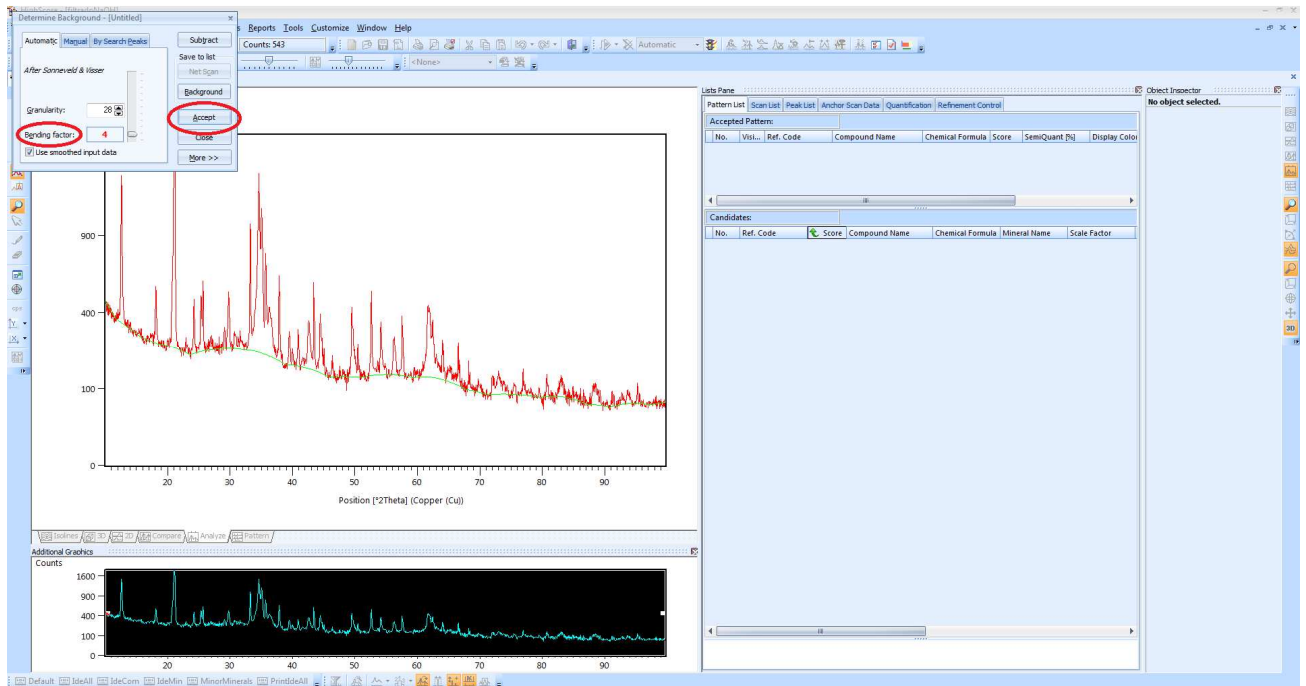


Figura 43 – Comandos *Bending factor* e *Accept*.

O próximo passo foi ajustar os parâmetros para identificação dos picos de intensidade que são comparados com os padrões, através dos comandos “*Treatment*→*Search Peaks*→*Search Peaks*→*Accept*” (Figura 44).

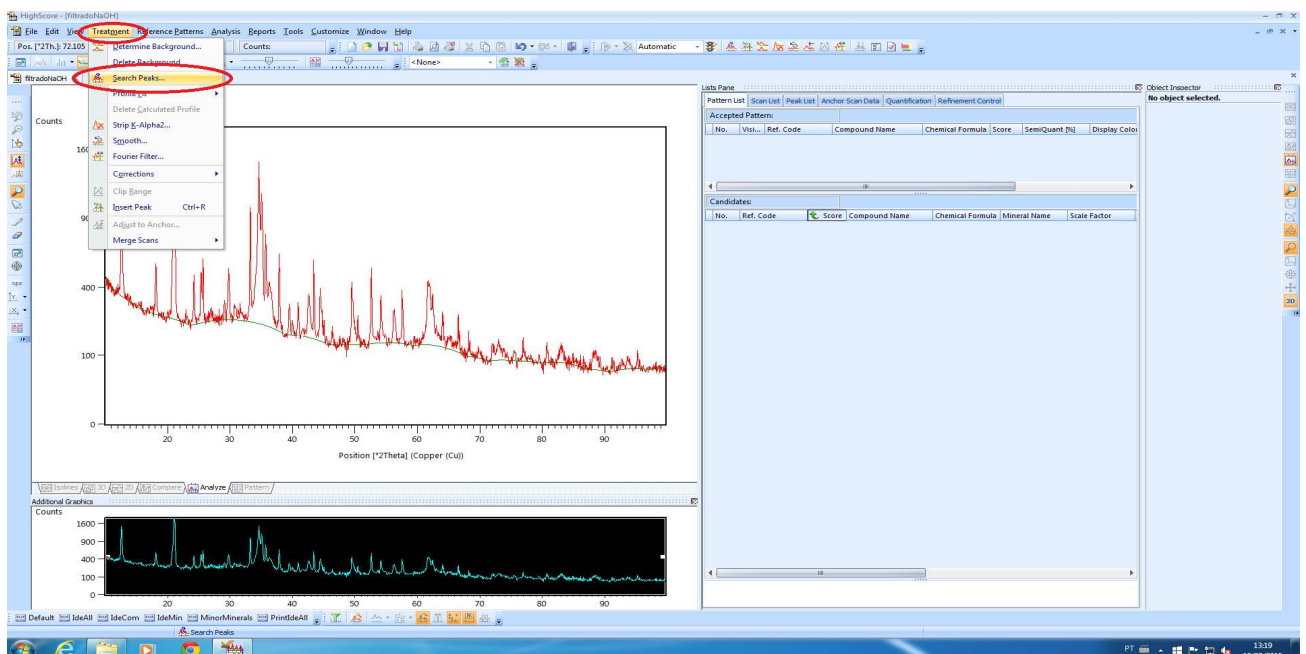


Figura 44 – Comando *Search Peaks*.

Antes de aplicar o comando “*Accept*”, verificou-se o limite de significância dos picos (comando “*Minimum significance*”), na janela “*Search Peaks*”, aberta após selecionar esse comando, para assegurar que todos os picos de mais intensidade serão incluídos (Figura 45).

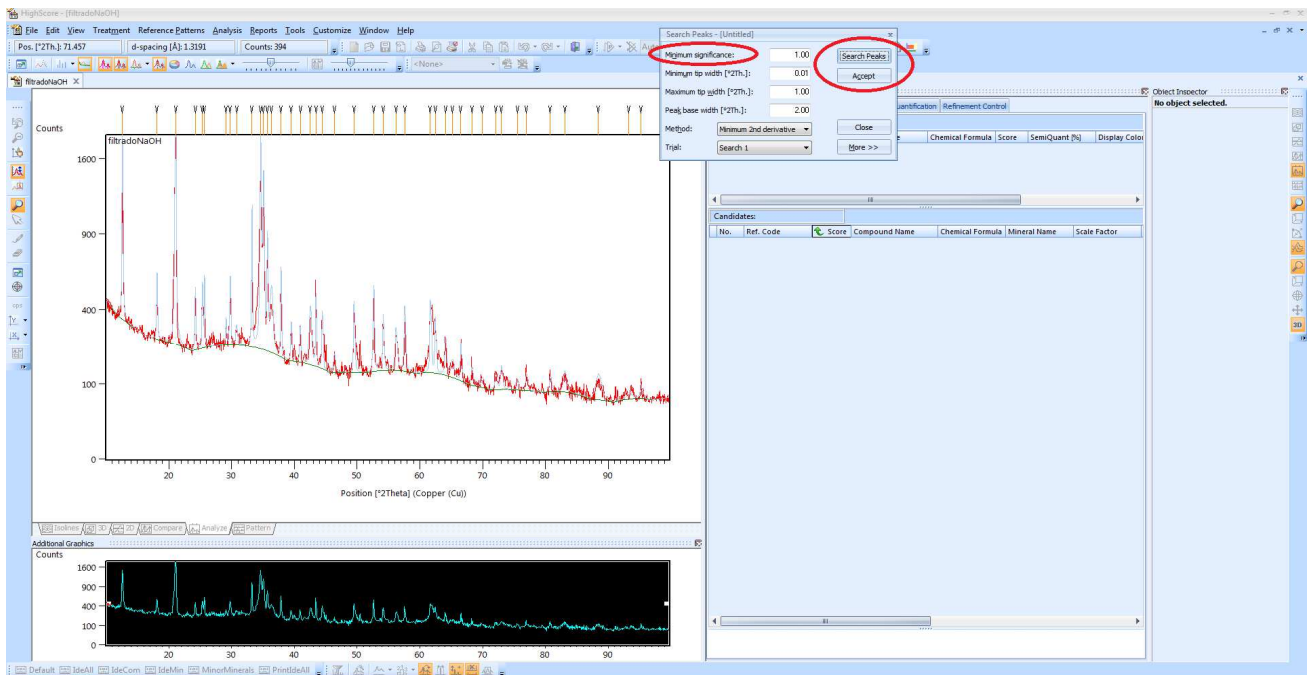


Figura 45 – Comandos *Search Peaks* e *Accept*.

Iniciou-se a identificação dos picos, através dos comandos “*Analysis*→*Search & Match*→*Execute Search & Match*”. Nestes, é realizada uma busca matemática das substâncias nos bancos de dados, de acordo com os elementos presentes na amostra. Esses elementos foram identificados na aba “*Restrictions*→*Edit Restrictions Sets*” (Figura 46).

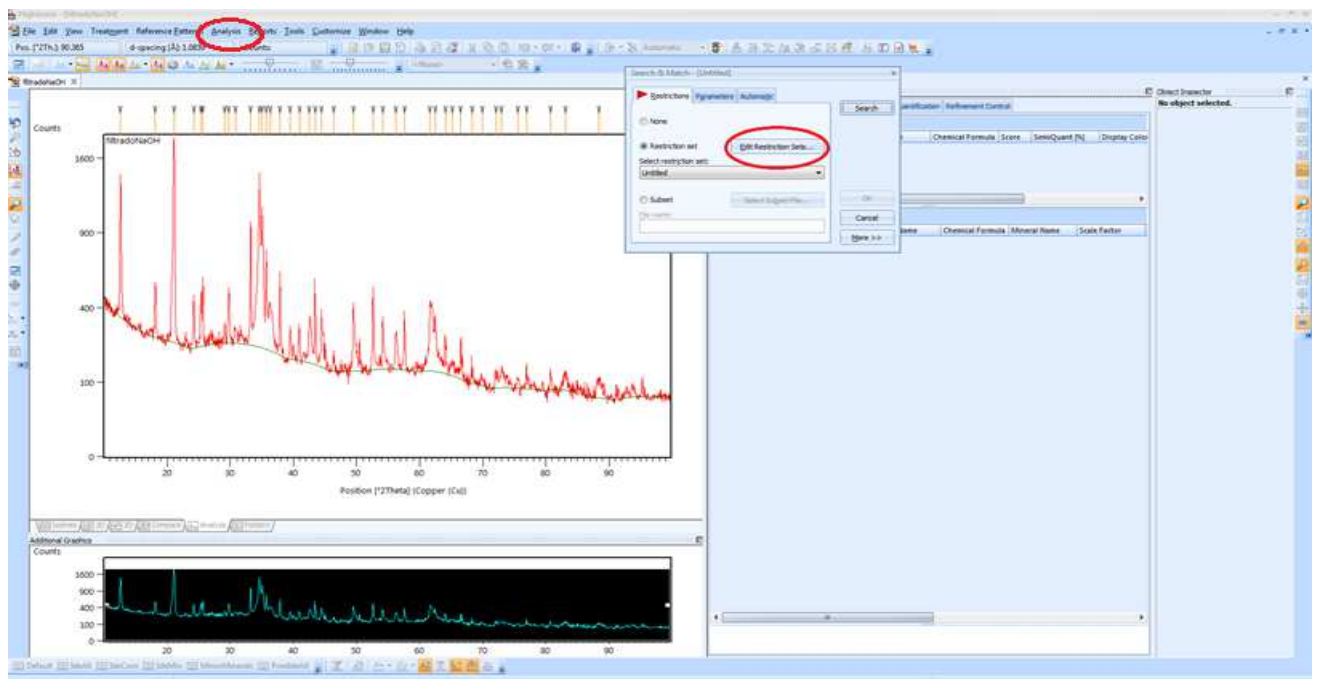


Figura 46 – Comandos *Analysis* e *Restrictions*.

Este comando abriu uma nova janela, e na aba “Chemistry”, os possíveis elementos foram selecionados na tabela periódica através dos comandos “Periodic Table→OK→ Close” (Figura 47). Os elementos foram selecionados com base nos resultados das análises de EDS.

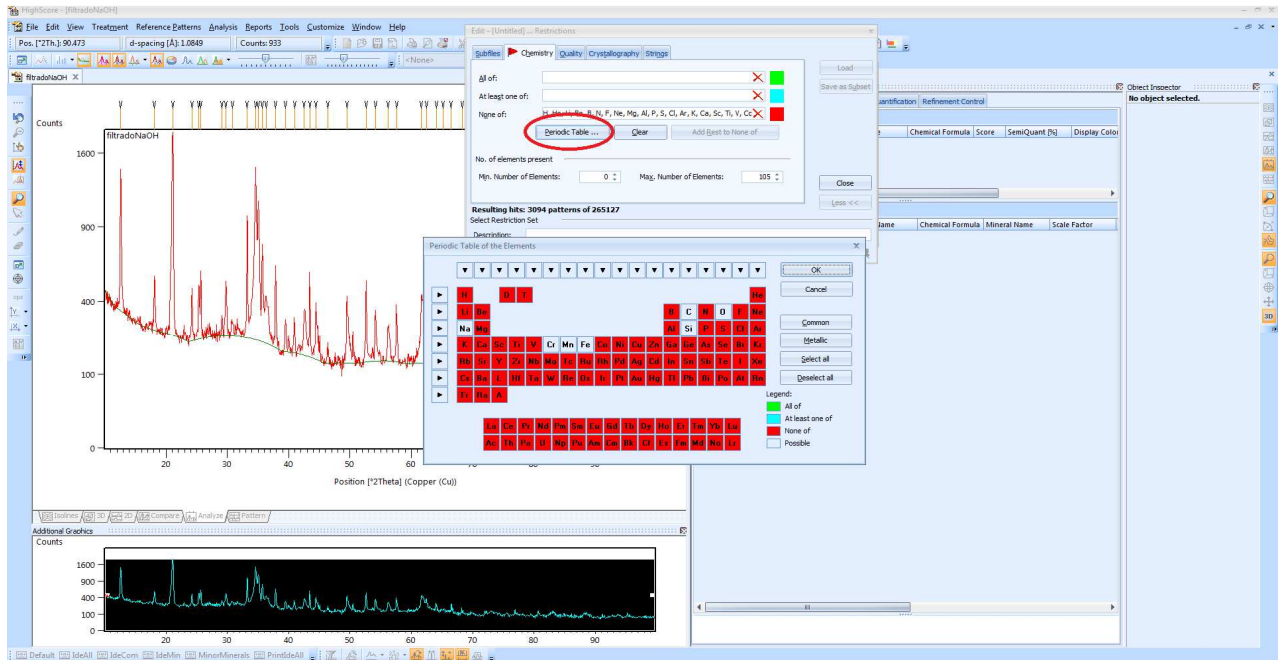


Figura 47 – Comando *Periodic Table*.

O próximo passo foi dar início à pesquisa das substâncias através do comando “Search→OK”, como apresentado na Figura 48.

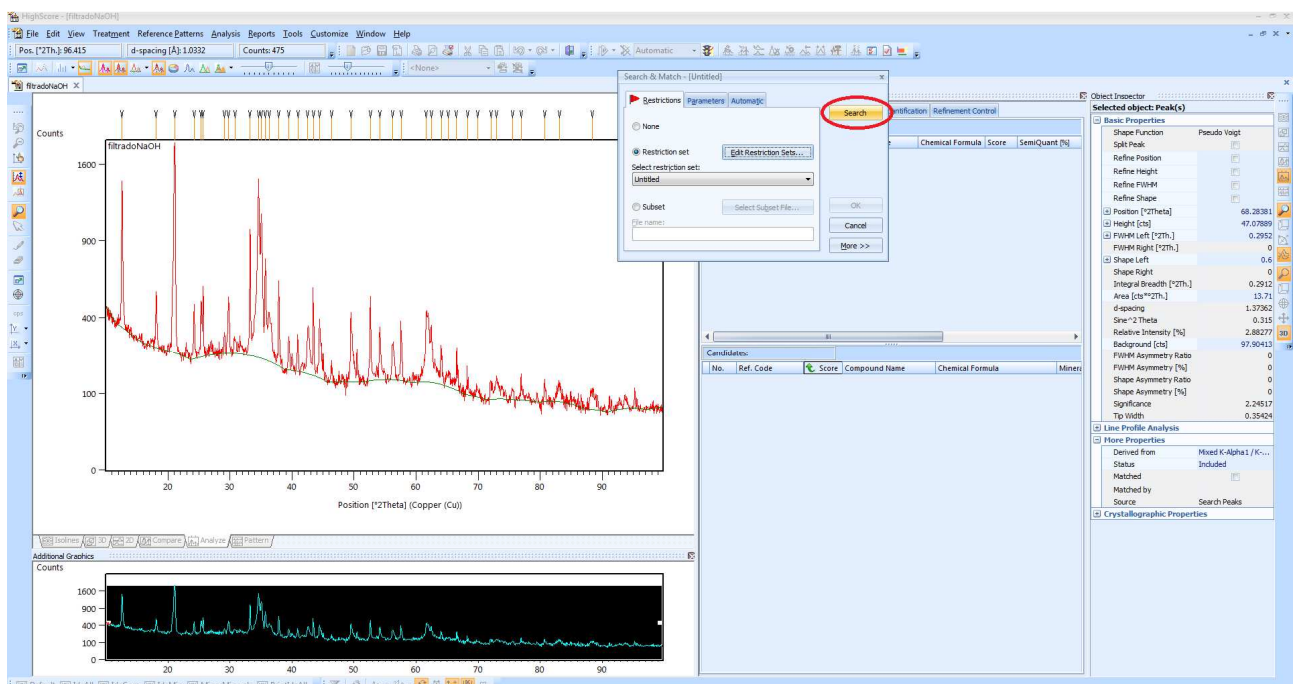


Figura 48 – Comando *Search*.

A listagem com as substâncias dos padrões foi carregada na aba “*Pattern List*”, no campo inferior ao lado direito da tela (Figura 49). As substâncias são classificadas de modo que as estruturas com maior probabilidade de pertencerem à amostra são apresentadas no topo da lista, e as menos prováveis no final.

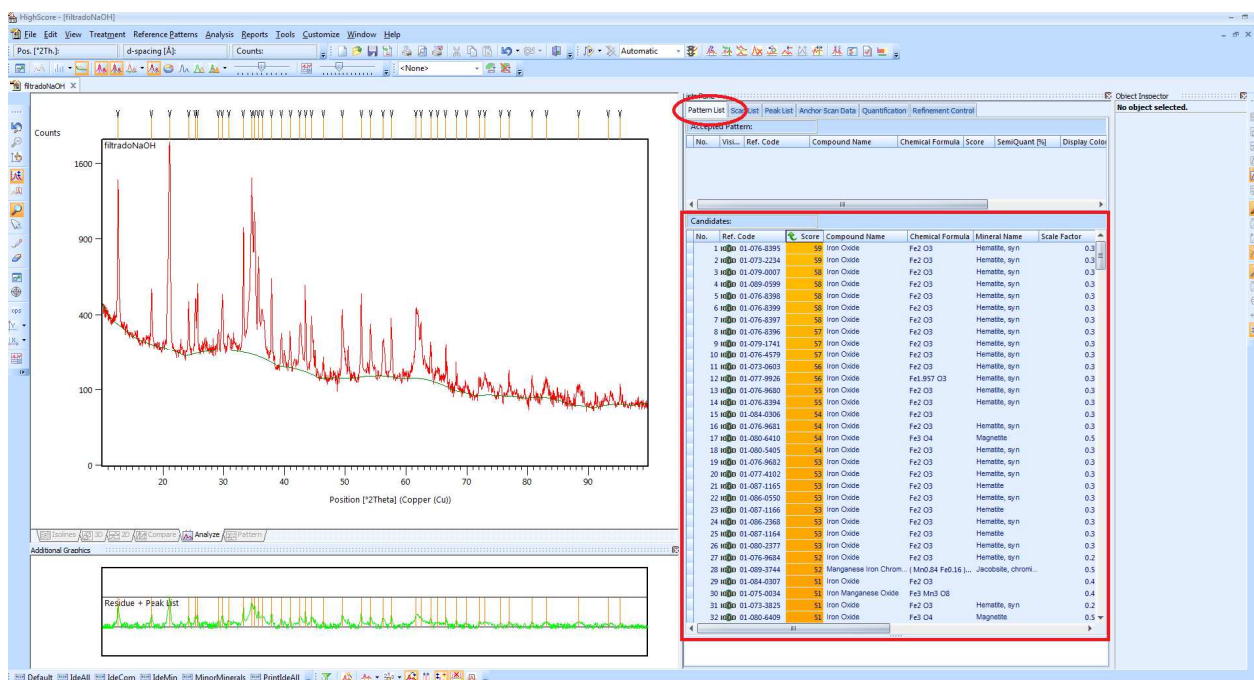


Figura 49 – Lista com as substâncias dos padrões.

A próxima etapa foi então, “eleger” os melhores candidatos e arrastá-los para o campo superior. Esta etapa de “eleger” as substâncias relacionadas à cada pico de intensidade de difração, requer cuidados, como verificar se os principais picos da substância candidata estão coincidindo com os picos do difratograma. Porém, antes de selecionar a substância, verificou-se a qualidade da ficha CIF associada à mesma, através da janela “*Pattern Reference*”, aberta ao aplicar um duplo clique no nome do composto de interesse. Essa janela, apresentada em destaque na Figura 50, disponibiliza algumas informações, como características cristalográficas, número de identificação e qualidade da ficha, autores e título do artigo onde os dados cristalográficos foram publicados.

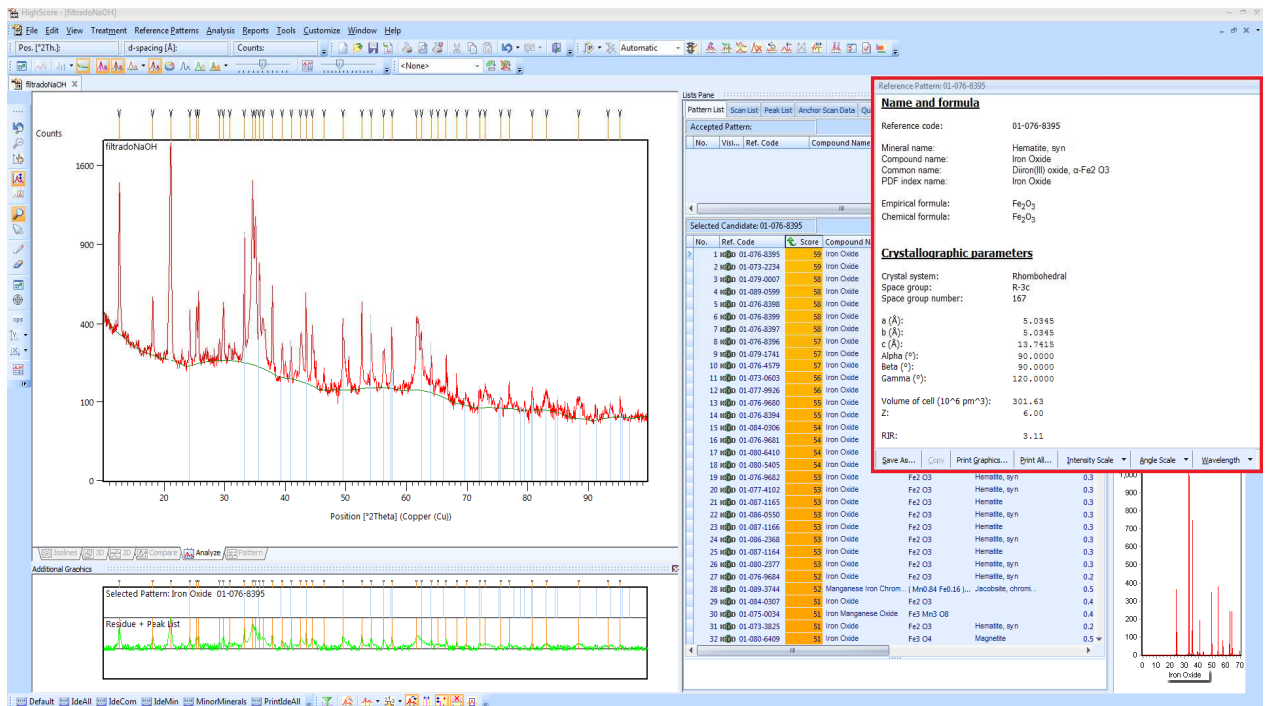


Figura 50 – Janela *Reference Pattern* da estrutura selecionada.

As substâncias selecionadas devem pertencer, preferencialmente à fichas CIF de qualidade *Star* ou *Indexed* (Figura 51). Uma ficha de má qualidade pode estar associada à uma substância diferente da que compõe o difratograma. Além disso, estas fichas também são utilizadas posteriormente para a análise quantitativa.

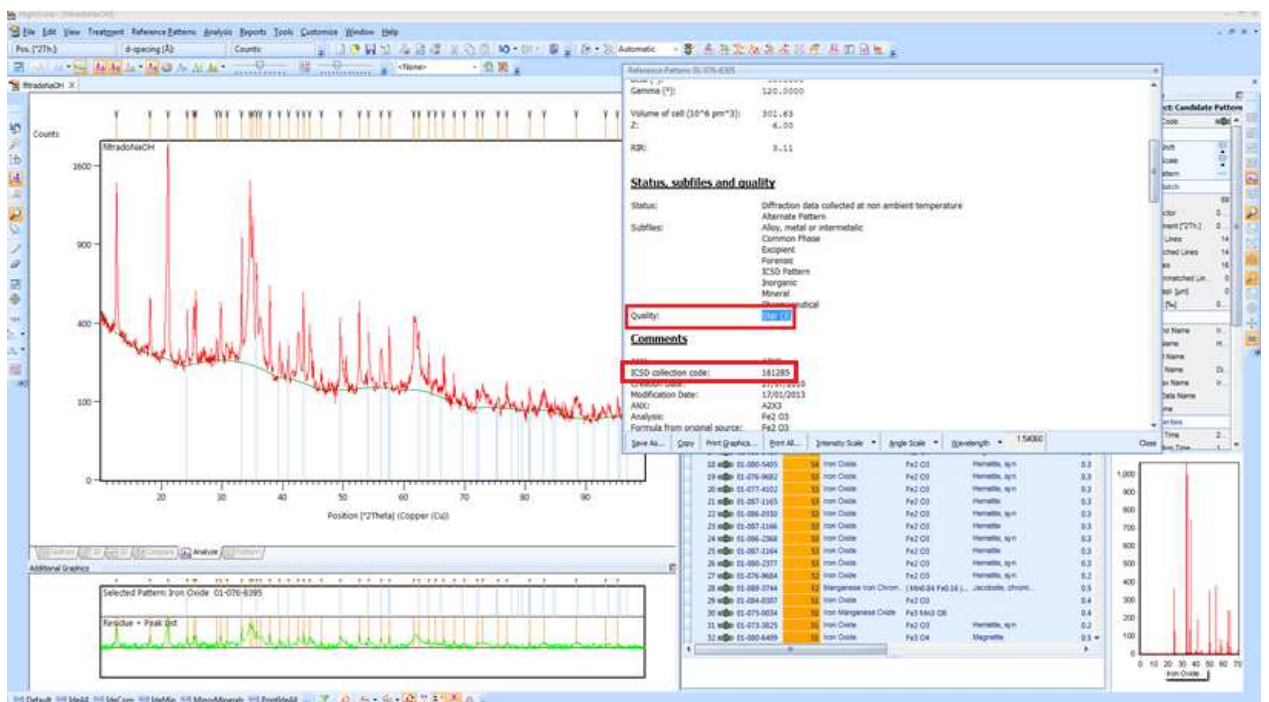


Figura 51 – Qualidade da ficha da substância selecionada.

O programa permite realizar aumentos no espectro, e verificar com precisão os ângulos de difração dos picos de interesse. Esta etapa de “eleger” as substâncias foi realizada, até que todos os picos principais fossem identificados.

2.1.4. Metodologia para análise quantitativa de fases

Inicialmente o arquivo do difratograma experimental foi convertido para a extensão .raw, pois este é gerado com a extensão .xrdml, no caso dos difratômetros PANalytical. Essa conversão pode ser feita pelo programa ConvX [38], que realiza a conversão entre diferentes formatos de arquivos de difração de raios X.

A interface do *software* Topas Academic é apresentada na Figura 52. Na janela de varredura, as varreduras do difratograma experimental são exibidas, juntamente com o nome e percentual de cada fase. A janela de ajuste mostra os parâmetros de controle do refinamento, um histórico do tempo para cada operação e um gráfico da quantidade de ciclos até o programa convergir. A janela de parâmetros apresenta os dados carregados, e o visualizador de estruturas exibe a estrutura do arranjo cristalino das fases ajustadas.

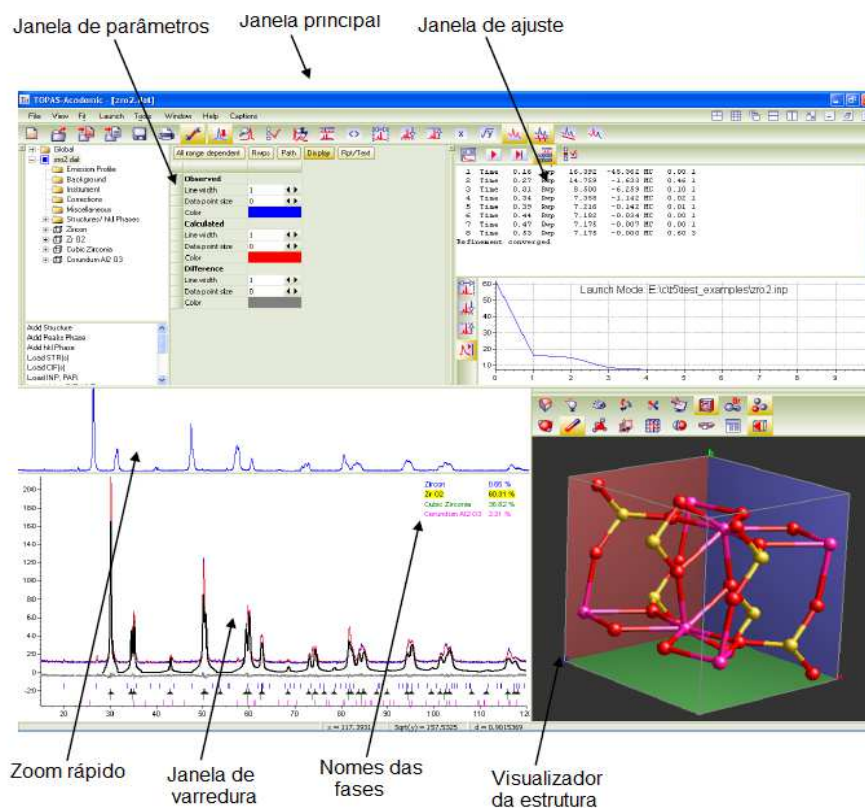


Figura 52 – Interface do Topas Academic [39].

O difratograma já convertido foi carregado através dos comandos “*File*→*Load Scan Files*”. O arquivo é selecionado na janela “*Select Data file(s) to Load*”, e aberto, conforme ilustrado na Figura 53.

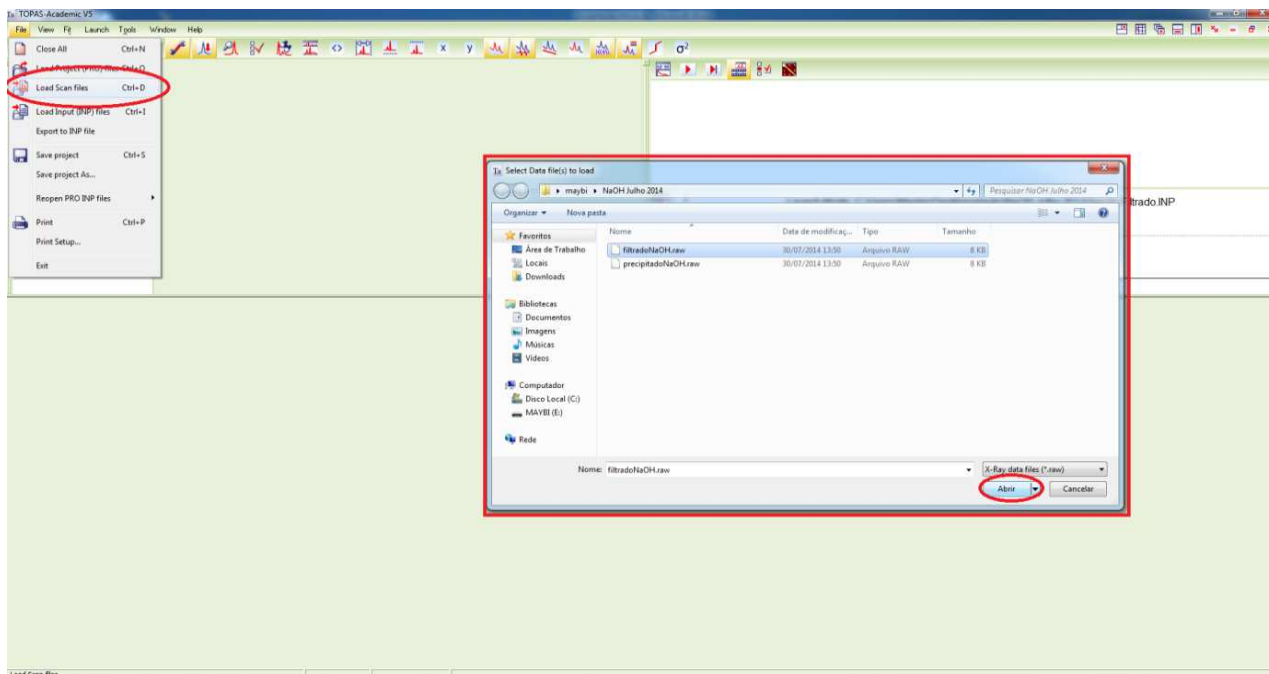


Figura 53 – Comando *Load Scan Files*.

O nome do arquivo é então exibido. Com um duplo clique neste, são exibidas as pastas relativas aos dados de entrada, ou seja, os parâmetros: perfil de emissão, correção de background, parâmetros do instrumento, correções (de zero ou deslocamento da amostra, e ângulo do monocromador) ou erros associados à contaminação da amostra. Para carregar estes dados, acionou-se, com o botão direito do mouse, o comando “*Emission Profile*”, que exibiu uma lista de opções, onde os comandos “*Load Emission Profile*→*Abrir*” foram aplicados para carregar o perfil de emissão relativo à radiação de cobre (Figura 54).

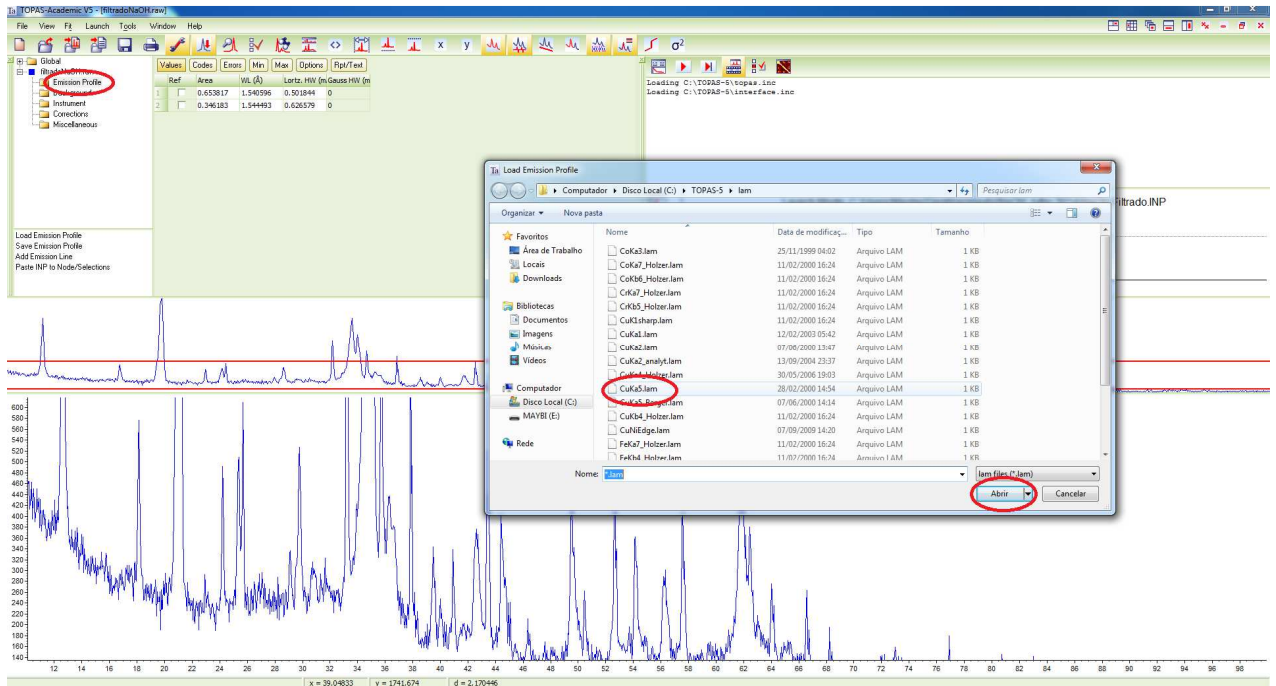


Figura 54 – Comando *Emission Profile*.

Em seguida, foram aplicadas as correções para a linha de background através dos comandos “*Background*→*Chebychev*→*1/x Bkg*” (Figura 55). Estes dois últimos são acionados com um clique na caixa ao lado do nome das funções. A função polinomial de Chebychev de ordem 3 e a função $1/x$ descrevem melhor a forma da linha de background, e são refinadas pois devem ser ajustadas ao difratograma experimental.



Figura 55 – Comando *Background*.

Dando prosseguimento à análise, foram carregadas as informações do perfil instrumental do difratômetro, ou seja, comprimento do raio primário do goniômetro (distância entre a amostra e a fonte), do raio secundário (distância entre a amostra e o detector), largura da fenda de recepção e o ângulo da primeira fenda de divergência (Figura 56). Esses parâmetros são fixos, portanto não foram refinados.

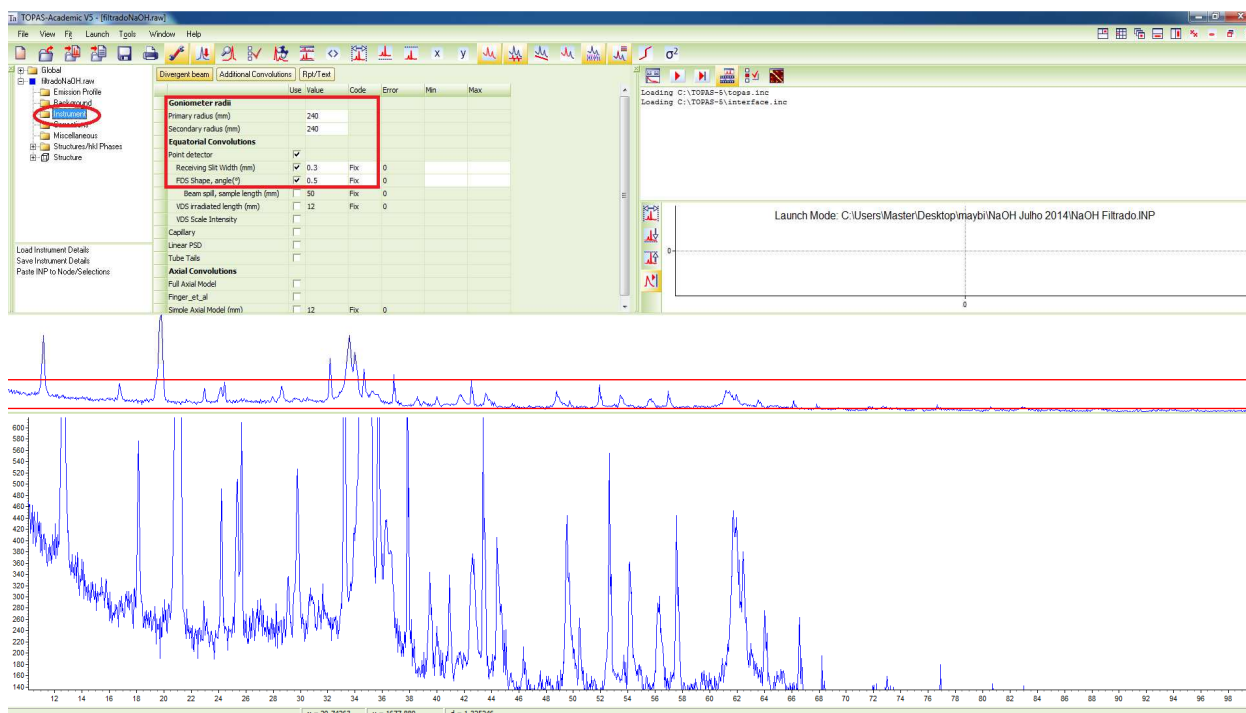


Figura 56 – Comando *Instrument*.

Em seguida é feita a correção de zero do goniômetro e inserido o ângulo característico do monocromador (Figura 57). A correção de deslocamento da amostra é na ordem de mm, e não é indicada a princípio, pois é considerada grosseira para as amostras de pós, que possuem granulometria muito fina. O termo “*LP Factor*” é um parâmetro que corrige a mudança de variação do feixe através da inserção do valor do ângulo do monocromador. A correção de zero é refinada e o “*LP Factor*” é fixo, pois é um parâmetro relacionado ao instrumento.



Figura 57 – Comando *Corrections*.

Em seguida, foram carregadas as fichas CIF das estruturas encontradas através da análise qualitativa. Como já relatado, as mesmas foram obtidas a partir do banco de dados ICSD [24]. Com o botão direito no nome do arquivo do difratograma experimental, acionou-se o comando “Load CIF”. A janela “Select CIF(s) to Load” foi aberta, e a ficha de uma das estruturas foi selecionada e carregada. Este comando é apresentado na Figura 58.

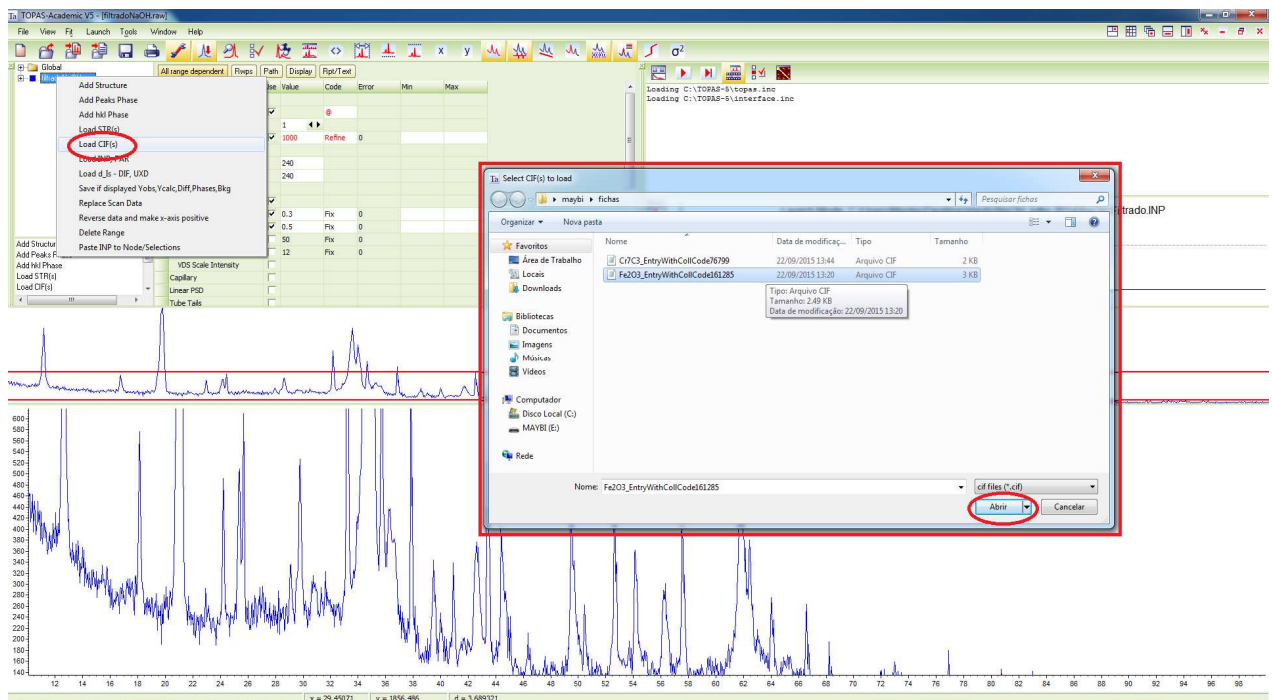


Figura 58 – Comando *Load CIF*.

O próximo passo foi realizar o refinamento dos parâmetros relativos às estruturas carregadas. A janela de parâmetros foi carregada a partir de um clique no nome da estrutura. Foram então refinados os parâmetros de rede e o fator de escala, utilizando a seta no campo ao lado dos valores em ambos os parâmetros, e acionando em seguida, o comando “*Refine*” (Figura 59).



Figura 59 – Comando *Refine*.

Com todas as estruturas carregadas, os dados para o cálculo do difratograma ajustado foram exportados para um novo arquivo, criado com a extensão .INP, na mesma pasta do arquivo inicial. Essa etapa foi realizada acionando os comandos “*File*→*Export to INP file*”. O arquivo foi selecionado na janela “*Export to INP*” e salvo, conforme ilustrado na Figura 60.

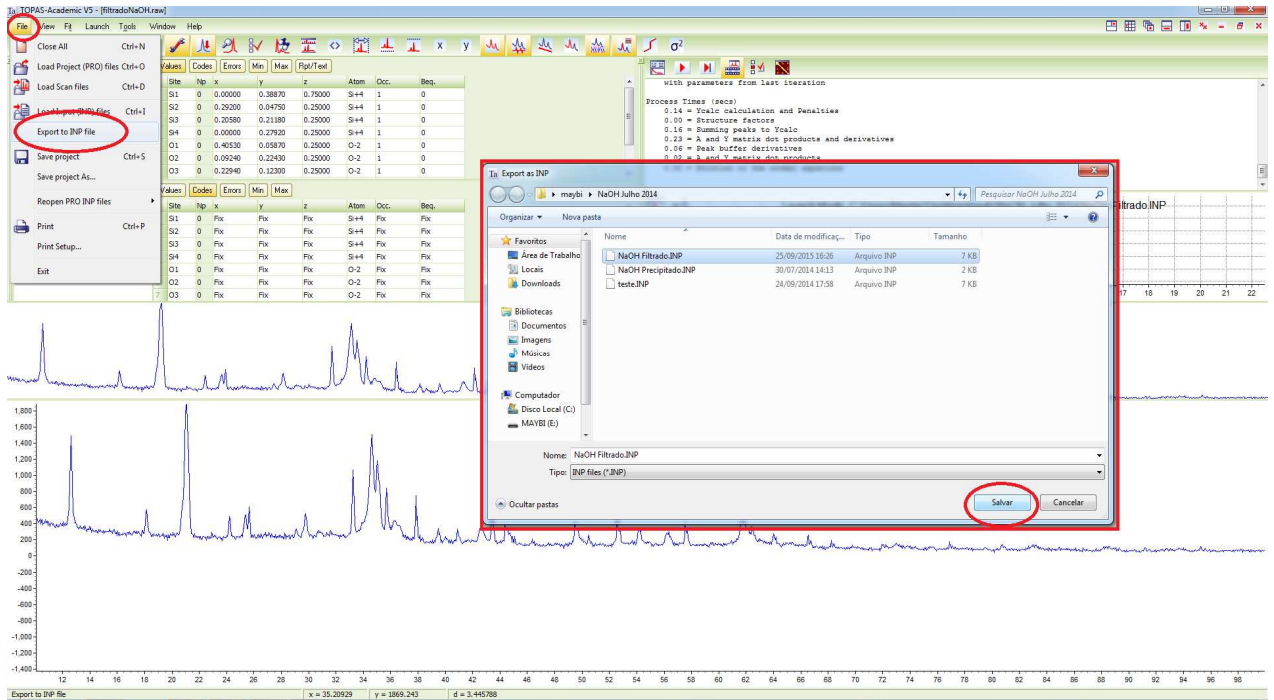


Figura 60 – Comando *Export to INP File*.

O próximo passo foi selecionar o arquivo gerado com extensão .INP, utilizando os comandos “*Launch→Set INP File*” e selecionando-o na janela “*Select INP File*” (Figura 61).

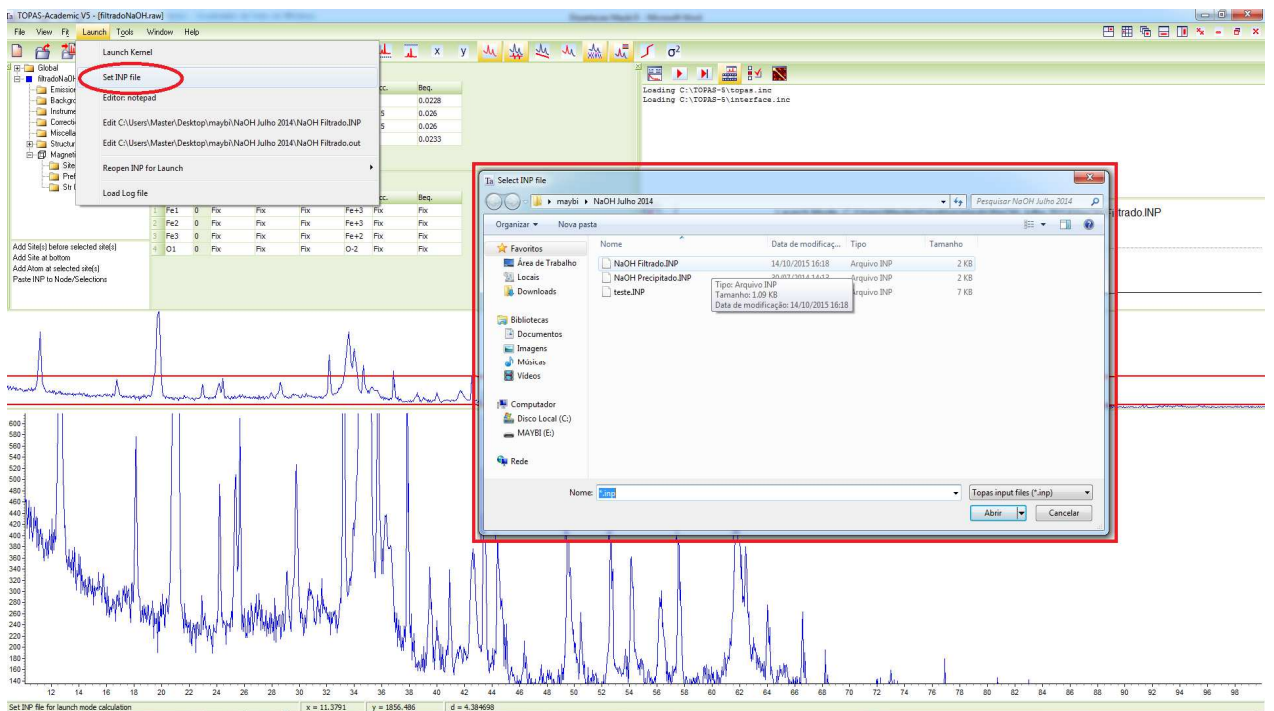


Figura 61 – Comando *Set INP File*.

Finalmente, o programa foi rodado utilizando o comando “Run F6”, indicado por uma seta vermelha acima da janela de ajuste (Figura 62).



Figura 62 – Comando Run F6.

A Figura 63 apresenta o difratograma calculado, representado pela linha vermelha. As fases são exibidas na janela de varredura com o percentual calculado de cada uma. O programa disponibiliza uma série de funcionalidades, a fim melhorar a visualização das fases, como a representação de seu arranjo cristalino, destaque da contribuição de cada uma, etc.

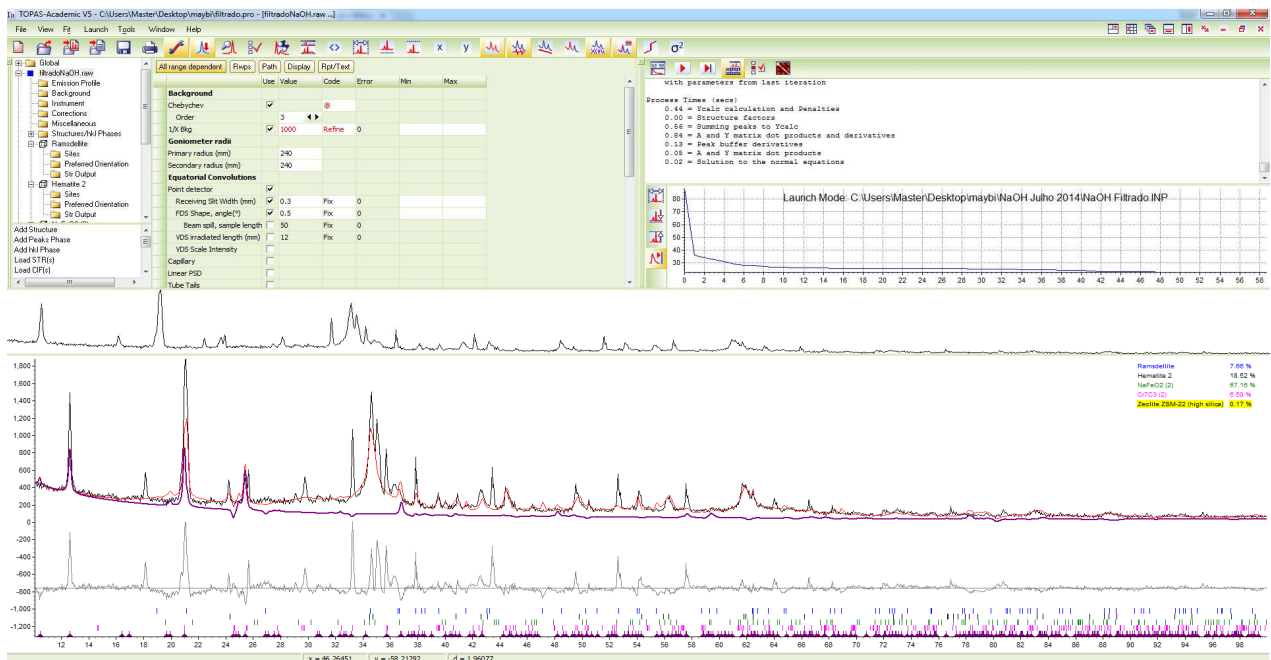


Figura 63 – Difratograma calculado.

2.2. Estudo de Caso

2.2.1. Processamento Químico

O processamento químico visando a recuperação do cromo a partir dos finos de liga FeCr alto carbono, foi realizado no Laboratório de Pirometalurgia do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-RJ, e desenvolvido inicialmente, por W. E. L. Málaga [8], tendo sido posteriormente aprimorado e concluído no trabalho de D. M. Torres [9].

O processo iniciou-se com a ustulação dos referidos finos. Nesta etapa, o material foi aquecido juntamente com um agente oxidante em temperaturas elevadas (de 700 a 1000°C) em um forno submetido à passagem de uma corrente de ar comprimido de fluxo constante por períodos de 30 e 60 minutos. Foram testados dois hidróxidos como agentes oxidantes nos ensaios de ustulação, NaOH e Mg(OH)₂, visando à obtenção de sais de cromo solúveis – Na₂CrO₄ e Mg₂CrO₄ [9]. Segundo o autor, durante a pesquisa verificou-se que o processamento com NaOH tornou-se mais seletivo que o processamento com Mg(OH)₂, visto que o Fe não foi transferido totalmente para o material precipitado, sendo encontrado também no material solubilizado. Dessa forma, no presente trabalho, a caracterização dos materiais produzidos na rota que utiliza o reagente de Mg(OH)₂ foi desconsiderada.

A etapa seguinte foi a solubilização dos cromatos produzidos em água destilada e à quente (100°C), sendo o material insolúvel filtrado descartado e separada a solução rica em cromo. O licor produzido foi então processado via rota hidrometalúrgica, pela redução do cromo presente com peróxido de hidrogênio, precipitando-se o cromo solúvel mediante elevação do pH. O hidróxido gerado seguiu finalmente para a etapa de calcinação, que tinha como principal objetivo a conversão do mesmo em óxido de cromo (Cr₂O₃) [9]. Um fluxograma do processo com as principais etapas e materiais caracterizados é apresentado na Figura 64.

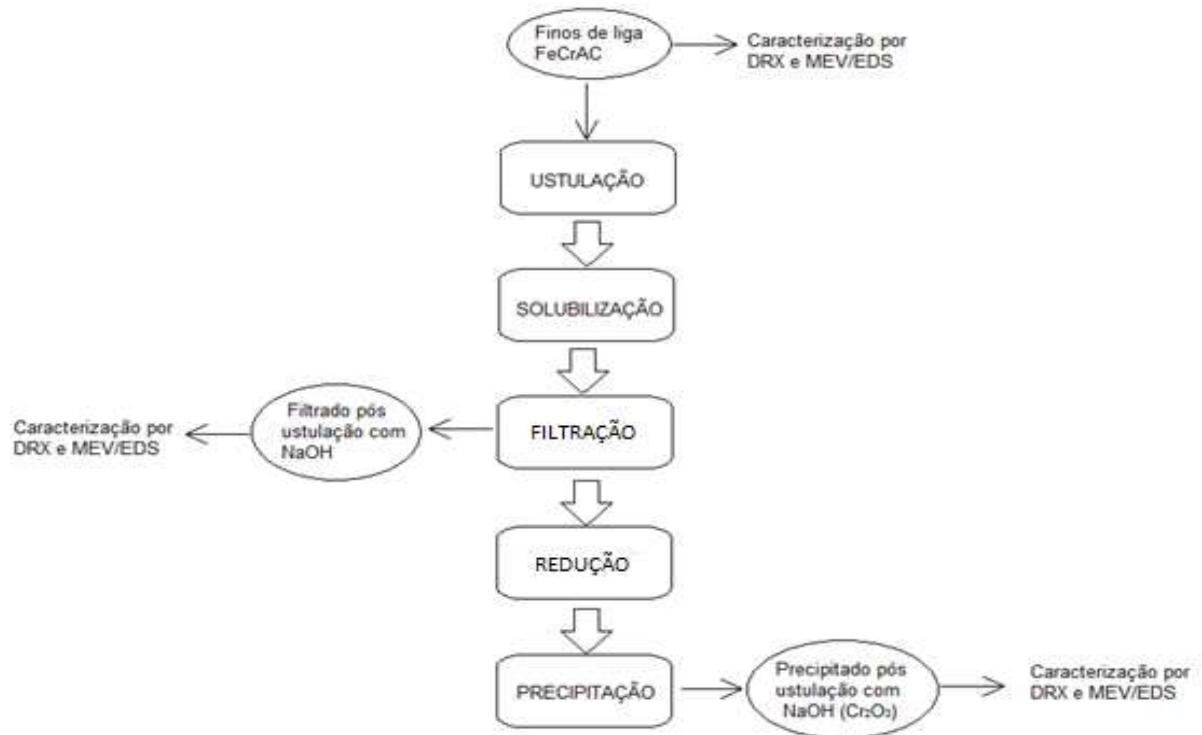


Figura 64 – Principais etapas do processamento químico [9].

Segundo Torres [9], pôde-se concluir que, com relação à etapa de ustulação, o fato desta ocorrer em atmosfera oxidante (ar ambiente ou comprimido) foi determinante para que se pudessem alcançar recuperações de cromo mais elevadas, devido à presença de O_2 . Utilizando-se uma atmosfera sem fluxo de ar, a recuperação de cromo máxima alcançou um valor da ordem de 50% e com a injeção de ar comprimido, 90%. Em relação às etapas de redução e precipitação, observou-se que a obtenção de um precipitado rico em cromo somente foi possível para o processo baseado na ustulação com NaOH. Para este processo, maior eficiência foi alcançada empregando-se quantidade estequiométrica de H_2O_2 e pH igual a 1. Os teores de cromo e oxigênio obtidos via EDS no precipitado foram muito próximos dos esperados para o Cr_2O_3 , sugerindo, conforme as expectativas, que o $Cr(OH)_3$ é precipitado de forma seletiva, e convertido em óxido após a calcinação a $900^\circ C$. Por fim, pode-se dizer que os resultados obtidos comprovam a possível utilização de ambas as rotas de processamento investigadas (ustulação com NaOH ou $Mg(OH)_2$) no que diz respeito à extração e separação do cromo e ferro contidos em amostras de finos de ligas FeCrAC. No entanto, o processo envolvendo NaOH se mostrou mais atraente, dada a possibilidade de extração do cromo na forma de óxido (Cr_2O_3) de elevada pureza, alcançando-se ainda recuperações, que, em termos globais, apresentam valores superiores a 85% [9].

2.2.2. Materiais Estudados

Foram caracterizadas via DRX e MEV/EDS três amostras representativas das etapas iniciais do processamento – finos da liga FeCrAC; intermediária – material filtrado após solubilização e ustulação com reagente NaOH; e final – material precipitado após a filtragem/calцинаção, sendo este último o material final obtido, o óxido de cromo, na forma de Cr_2O_3 , como apresentado no fluxograma do processo no item 2.2.1.

A matéria prima inicial, ou seja, finos de liga FeCr alto carbono (Figura 65) foi oriunda da planta da empresa FERBASA S/A [40], armazenada inicialmente em saco plástico e transportada até o laboratório de pirometalurgia da PUC/RJ. De uma amostra contendo cerca de 15 kg, foram retirados aproximadamente 2 kg através de sucessivos quarteamentos manuais, obtendo-se assim um material a partir do qual amostras representativas foram extraídas (cerca de 50g). As amostras foram armazenadas em estufa a 150°C por 30 minutos, para remoção de umidade. De acordo com a informação do fabricante, a matéria-prima apresentava uma granulometria média da ordem de 60 mesh.



Figura 65 – Finos de liga FeCr alto carbono.

De acordo com o fabricante, as ligas de FeCr alto carbono produzidas, as quais o processo de produção gerou os referidos finos, possuem composição química elementar conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição química típica da liga FeCrAC [40].

Elemento	% mássico
Cr	55 %
Fe	33%
C	7,8 %
Si	3,5 %
P	0,025 %
S	0,020 %

Pode-se verificar que os teores de Carbono encontram-se em conformidade com os valores normalizados para a liga FeCr alto carbono (4 a 10% de Carbono) [4].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura nas três amostras representativas das etapas do processamento químico empregado no referido estudo de caso, de acordo com a metodologia discutida no capítulo 2.

3.1. Caracterização dos finos da liga FeCrAC

3.1.1. MEV/EDS

As análises via MEV/EDS dos finos sugerem a presença de partículas de tamanho médio de aproximadamente 30 μm e morfologia heterogênea, como pode ser observado na Figura 66. É importante destacar também a qualidade das imagens obtidas, verificada pela elevada profundidade de foco.

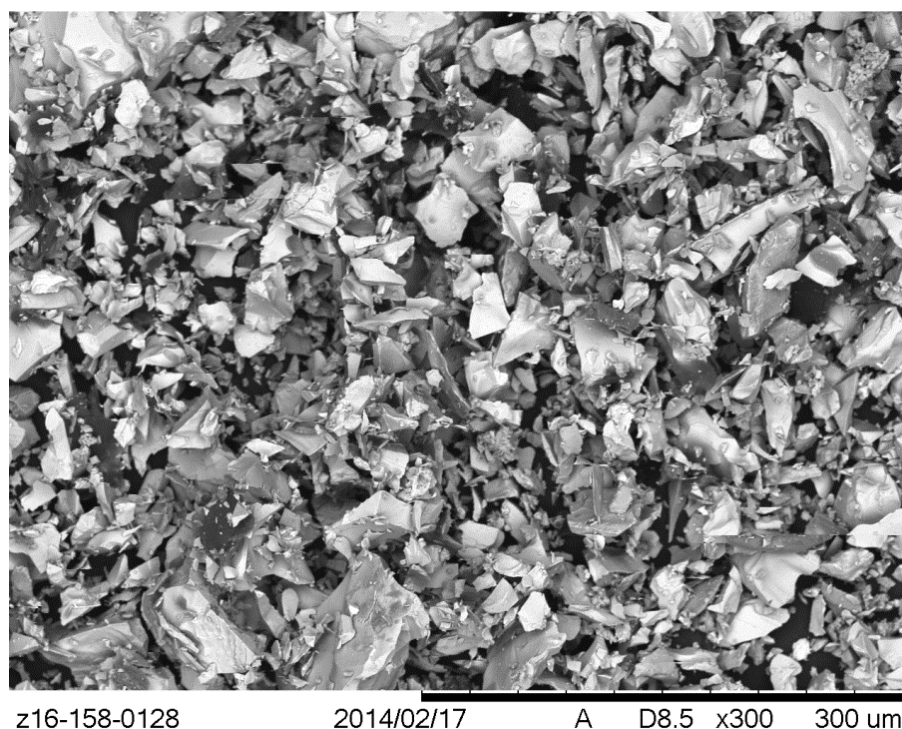


Figura 66 – Micrografia dos finos de liga FeCr alto carbono.

Para uma melhor avaliação da composição química da região apresentada na Figura 66, foi realizada análise de EDS conforme a metodologia descrita no item 2.1.2. O cálculo do

desvio padrão foi obtido a partir da Equação 17. Os valores médios e os respectivos desvios padrão da composição elementar dos finos obtidos via EDS são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Análise de composição média dos finos via EDS.

Elemento	C	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe
% em peso	22,115	6,052	0,396	2,178	40,742	9,616	18,419
Desvio padrão (%)	2,79	1,07	0,08	0,51	2,2	1,67	1,42

Os resultados indicam Cr, Fe e C como elementos majoritários, e outros elementos (O, Al, Si, e Mn) com frações mássicas de até 10%. Alguns destes elementos podem ser resultantes do sinal proveniente de regiões do porta amostra (Al, Si).

Em uma comparação dos resultados obtidos anteriormente por Torres [9], pode-se observar que há uma relevante concordância quantitativa das concentrações elementares obtidas via EDS. Esses valores são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Comparação dos resultados para a análise de composição dos finos via EDS.

Elemento	C	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe
% em peso	22,115	6,052	0,396	2,178	40,742	9,616	18,419
Resultados obtidos por Torres [9] (% em peso)	22,53	6,31	1,05	3,84	44,10	5,97	19,07

A fim de se obter resultados mais detalhados, foram realizadas análises pontuais de EDS de partículas que se destacaram das outras, apresentando morfologia heterogênea, seja pela granulometria diferenciada ou variação de contraste em relação às demais, o que pode sugerir a presença de mais de uma fase no material.

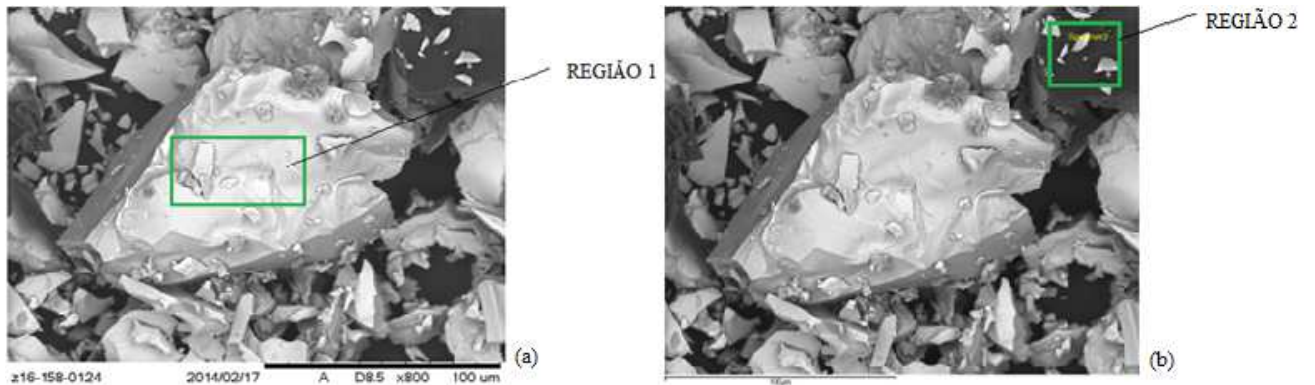


Figura 67 – Regiões de análise pontual de EDS nos finos de liga FeCrAC.

As análises de EDS pontuais indicam (Figura 67a), que na região central da partícula, de coloração mais clara (região 1), os elementos majoritários são Fe e Cr (80%), o que pode indicar que esta partícula se trata da fase correspondente à liga FeCr. Já na Figura 67b na região 2, de coloração escura, observam-se partículas de natureza química diferente, sendo o elemento Carbono de maior porção mássica (93%). O reduzido percentual dos demais elementos sugere que a partícula esteja relacionada com a presença de grafite. Esses resultados podem ser observados juntamente com os demais valores composicionais na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição elementar via EDS pontual dos finos de liga FeCrAC.

Elemento (% em peso)	C	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe
Região 1	13,031	2,967	0,278	1,274	56,516	2,638	23,297
Região 2	93,325	3,221	0,117	0,189	1,843	0,528	0,777

3.1.2. Difração de raios X

O ajuste do difratograma dos finos de liga FeCr alto carbono foi realizado via Método de Rietveld por parâmetros fundamentais. Algumas dificuldades foram encontradas durante o refinamento, pois o material apresentava várias fases, algumas com baixas contribuições para os picos do difratograma. Alguns picos não foram refinados nas primeiras tentativas de carregamento das fichas, como os picos de intensidade referentes aos ângulos 62° , $64,87^\circ$, $65,07^\circ$ e $76,7^\circ$ (Figura 68). Embora o ajuste na faixa destes ângulos ainda possa ser melhorado, aplicou-se uma estratégia de correção de alguns parâmetros especificamente nos planos de difração correspondes a estes picos não ajustados. Parâmetros de refinamento de deslocamento da amostra e correção de orientação preferencial foram aplicados dessa forma para estes ângulos citados. Essa medida melhorou o ajuste, não só para os referidos picos, assim como em toda faixa de 2θ . O *background* pode ser considerado satisfatório e, a linha de diferença entre o difratograma experimental e ajustado apresenta uma variação aceitável. O valor do parâmetro Gof para este ajuste foi 1,810, e dessa forma, pode-se considerar que o difratograma dos finos de liga FeCr alto carbono foi bem ajustado.

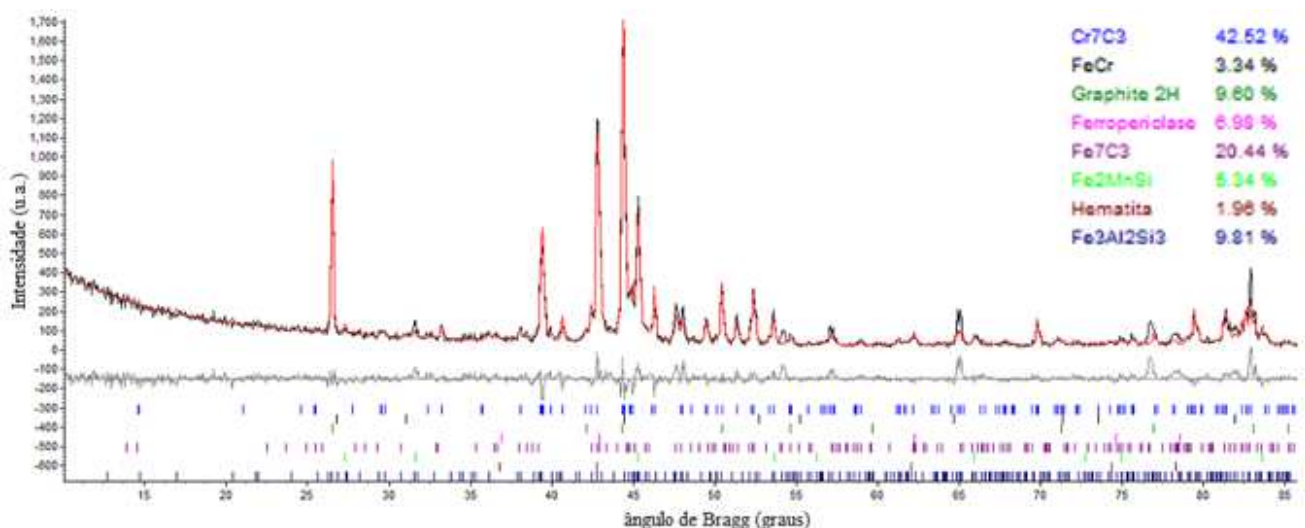


Figura 68 – Difratograma característico dos finos de liga FeCrAC.

O difratograma dos finos sugere, como esperado, a existência de um material de natureza química complexa devido à presença de várias fases. Os resultados indicam que este é constituído basicamente por carbetos, dado a presença das fases Cr₇C₃ (42,52%) e Fe₇C₃ (20,4%) como fases majoritárias, e em menor quantidade da liga FeCr. Pode-se observar a significativa presença de grafite (9,6%), de acordo com resultados de análise via EDS, e

também inclusões oxidadas (Ferropericlase e MgO). Deve-se ressaltar que os resultados da análise de difração sugerem um teor de cromo (45,86%) que se encontra em conformidade quantitativa com as informações obtidas pela análise de EDS (40,74%). Em uma comparação com os teores composicionais da liga FeCr alto carbono informados pelo fabricante (7,8%C), pode-se verificar que os finos se distinguem desta principalmente pelo teor de carbono muito mais elevado (22,11%C).

Em uma comparação com os resultados da análise de difração previamente obtidos por Torres [9], pode-se verificar que os valores encontrados para a fase majoritária de Cr_7C_3 estão em concordância quantitativa, assim como a fase relacionada ao FeCr. Pode-se observar uma diferença mais significativa com relação às fase de grafite e Fe_7C_3 , o que é aceitável, considerando que os finos, podem possuir cristais de natureza química diferente na amostra. Pode-se observar também, que apenas duas fases minoritárias não foram observadas na pesquisa anterior (Ferropericlase e $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3$). Estes resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Comparação dos resultados de DRX dos finos de liga FeCrAC.

Estrutura	Cr_7C_3	FeCr	Grafite	FeO / MgO	Fe_7C_3	Hematita	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3$
% da fase	42,52	3,34	9,6	6,98	20,44	1,96	9,81
Resultados obtidos por Torres [9] (% da fase)	46,21	5,99	28,85	-	2,53	0,20	-

3.2. Caracterização do material filtrado

3.2.1. MEV/EDS

As imagens do material filtrado obtidas via MEV mostram um material multifásico (Figura 69), não particulado e agregado, com a presença de uma matriz de contraste predominantemente acinzentado. Isto provavelmente é resultante da etapa de ustulação do processamento químico, na qual o material é aquecido juntamente com o agente oxidante (NaOH). Algumas regiões com contraste diferente podem sugerir a presença de fases minoritárias.

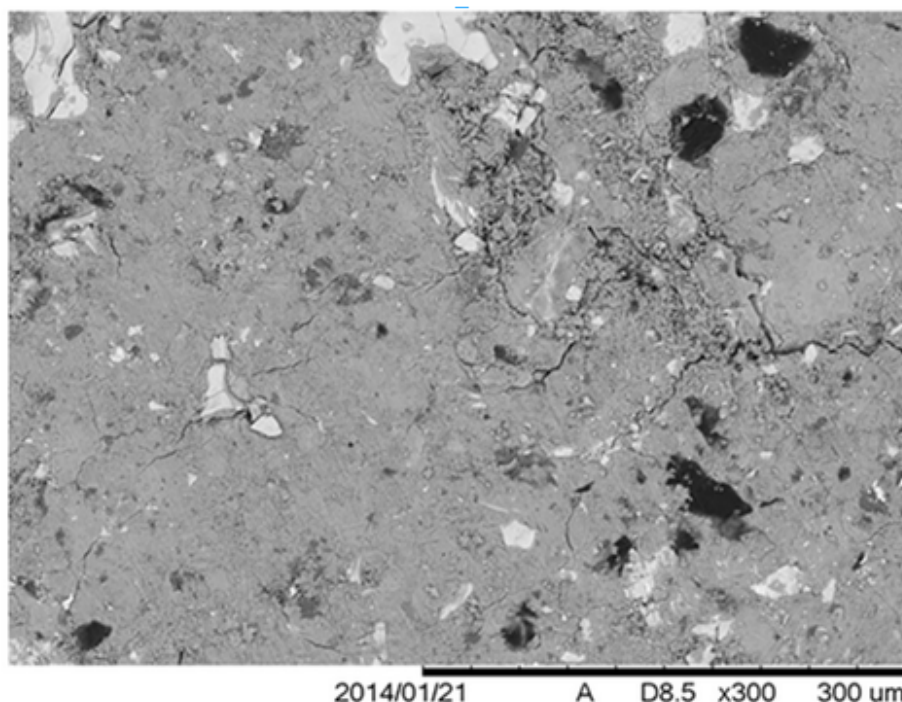


Figura 69 – Micrografia do material filtrado.

A análise de composição química elementar via EDS para o material filtrado é apresentada na Tabela 10. A metodologia para análise foi realizada conforme descrito no item 2.1.2, e o cálculo do desvio padrão para os valores foi realizado através da Equação 17.

Tabela 10 – Composição química elementar média do material filtrado.

Elemento	C	O	Na	Si	Cr	Mn	Fe
% em peso	0,05	45,17	7,5	3,02	5,82	11,12	25,35
Desvio padrão (%)	0,03	1,75	2,09	0,57	1,35	0,76	0,87

Os resultados da análise de EDS sugerem, de forma diferente do observado na matéria-prima inicial, que o material filtrado possui como elementos majoritários Fe, Mn e O, o que está em concordância com a etapa de filtração do processamento químico, pois nesta etapa já ocorreu a separação do Cr (5,82%) do Fe (25,35%), tendo este último ficado concentrado no material filtrado, e o elemento cromo tendo sido transferido para o licor solubilizado. Desta forma, observa-se a presença de Cr (5,82%) e Na (7,5%) em quantidades menores no material filtrado. A maior porção mássica de oxigênio (45,17%) se deve principalmente ao agente oxidante utilizado na etapa da ustulação.

3.2.2. Difração de raios X

O resultado da difração de raios X para o material filtrado é apresentado na Figura 70. Houve dificuldade para a indexação de fases de alguns picos, mesmo com a mudança de alguns parâmetros refinados. Por exemplo, os picos correspondentes à estrutura da hematita (aproximadamente 33° e 35°) foram refinados somente após a mudança da ordem da função de *background* para 4. O valor do parâmetro Gof para este ajuste foi 2,788. Apesar do refinamento ainda poder ser melhorado, deve-se ressaltar que os principais picos foram ajustados.

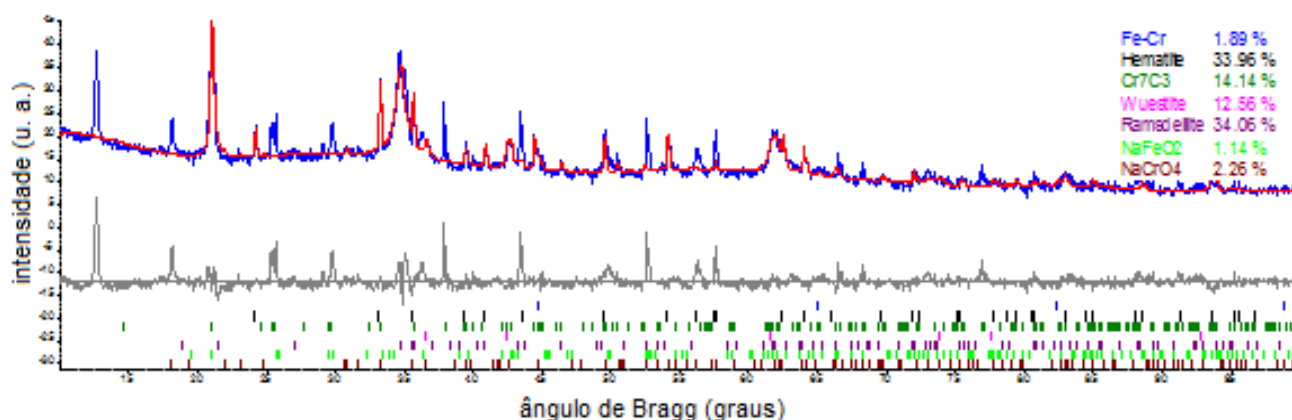


Figura 70 – Difratoograma característico do material filtrado.

Os dados sugerem que este é constituído essencialmente por óxidos de Fe e Mn (33,96% Fe_2O_3 , 12,56% FeO e 34,06% MnO_2), cromatos não solubilizados (NaFeO_2 e NaCrO_4) e fases de Cr_7C_3 e FeCr não ustuladas. Este resultado está de acordo com o processo de ustulação, onde o material é aquecido juntamente com um agente oxidante. Além disso, a observação de mais fases oxidadas, e a forte presença dos elementos Fe e Mn também está em concordância com as informações composicionais obtidas via EDS. O resultado da DRX sugere a separação do Cr, visto que este foi observado em menor quantidade no difratograma em questão.

3.3. Caracterização do material precipitado

3.3.1. MEV/EDS

A micrografia obtida via MEV para o material precipitado é apresentada na Figura 71 para um aumento de 3000x.

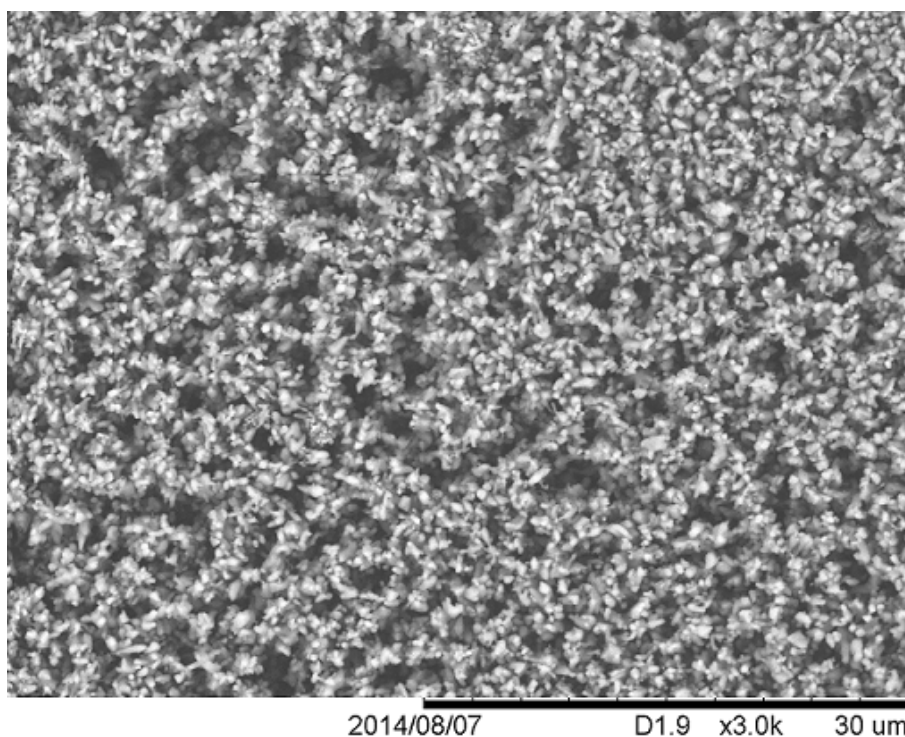


Figura 71 – Micrografia do material precipitado.

A micrografia do material precipitado mostra partículas de morfologia homogênea, representadas por aglomerados de geometria esférica (Figura 71). A fim de se avaliar a composição elementar do material precipitado, medidas em EDS foram realizadas (Tabela 11) em subáreas como descrito pela metodologia apresentada no item 2.1.2, calculando-se também o desvio padrão dos valores conforme a Equação 17.

Tabela 11 – Composição química elementar média do material precipitado.

Elemento	Cr	O
% em peso	41,965	58,035
Desvio padrão (%)	1,2	1,2

A análise composicional do material filtrado indica que Cr e O são os únicos elementos presentes, o que indica a separação completa do Cr, visto sua transferência para a solução solubilizada, confirmada pelo seu alto teor (41,95%), em comparação com o observado no material filtrado (5,82%). A presença de dois elementos (Cr e O), e a

homogeneidade das imagens obtidas via MEV, sugere a formação de uma única fase (óxido de cromo). Deve-se ressaltar também que não foi identificado um teor significativo para o Ferro, indicando que este ficou na solução sólida (material filtrado), o que sugere a alta seletividade do processamento químico realizado. Esses resultados também são confirmados pelas informações obtidas via difração de raios X (Figura 72).

Comparando-se este resultado com os valores obtidos por Torres [9], observa-se que os teores dos dois elementos identificados possuem uma pequena diferença quantitativa (aproximadamente 10%), que pode ser considerada aceitável, já que esses resultados foram obtidos via análises globais de EDS. Esses valores são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Comparação dos resultados para análise de composição do material precipitado via EDS.

Elemento	Cr	O
% em peso	41,965	58,035
Resultados obtidos por Torres [9] (% em peso)	30,68	68,68

3.3.2. Difração de raios X

O ajuste via Método de Rietveld para o difratograma do material precipitado não exigiu grandes dificuldades durante o refinamento, visto que, conforme as expectativas baseadas nos resultados obtidos via EDS, uma única fase estaria presente. O difratograma apresentou picos bem definidos, com um background pouco expressivo. O valor do parâmetro Gof para o difratograma em questão foi de 2,123.

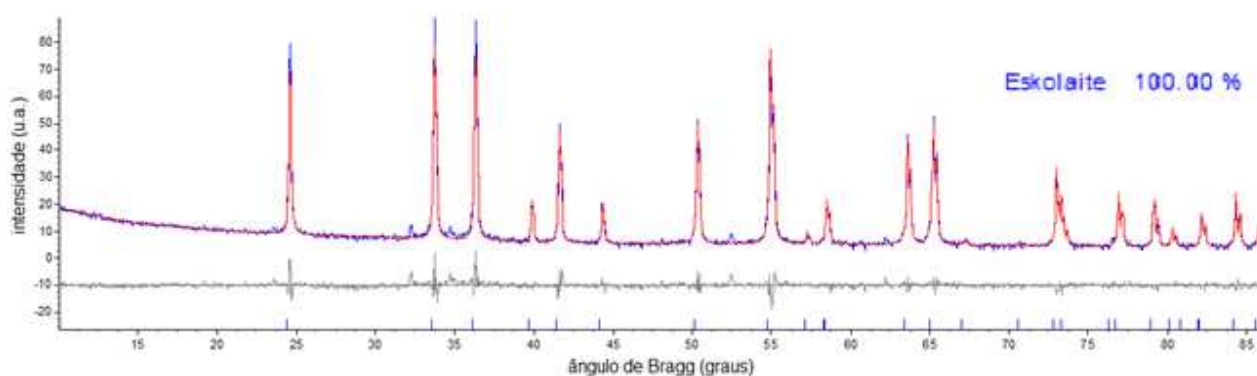


Figura 72 – Difratograma característico do material precipitado.

A análise do espectro de difração do material precipitado apresenta uma única fase de óxido de Cr (100% Cr_2O_3), como já previsto pela análise via EDS, sugerindo uma conversão absoluta do hidróxido de cromo em óxido após a etapa de calcinação. Comparando-se a informação obtida via DRX, com os dados da Tabela 12 e com os resultados do material filtrado, confirma-se que, o ferro permanece em sua maior parte no estado sólido (filtrado), não sendo observadas fases relacionadas a este elemento no material precipitado. Em relação ao cromo, este é transferido quase que integralmente para a solução, sendo posteriormente precipitado de forma seletiva em óxido de cromo. A alta seletividade da rota de processamento proposta em relação à possível extração de Cr, a partir dos finos de liga FeCr alto carbono, é assegurada pela elevada pureza do material final obtido.

Em uma comparação dos valores obtidos para a caracterização via DRX com os resultados apresentados por Torres [9] para o material final, observa-se que em ambas as análises, este é composto apenas da fase correspondente ao óxido de cromo na forma Cr_2O_3 . Os resultados coincidem de forma precisa, conforme apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 – Comparação dos resultados de DRX para o material precipitado.

Estrutura	Cr_2O_3
% da fase	100
Resultados obtidos por Torres [9] (% da fase)	100

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi apresentado um roteiro, assim como os fundamentos da metodologia utilizada para aplicação das técnicas de caracterização por DRX e MEV/EDS em materiais de natureza química complexa, utilizando como estudo de caso, produtos e subprodutos reacionais de um processamento químico realizado para a extração de cromo a partir de “finos” de uma liga FeCr alto carbono.

Foram relatados os princípios físicos que dão suporte à essas técnicas, assim como o funcionamento de cada equipamento. Com relação ao método de Rietveld, foram apresentados e discutidos os parâmetros refináveis, e realizada uma análise da base matemática aplicada para a quantificação de fases.

Foram apresentados os procedimentos para emprego dos *softwares* que realizaram as análises qualitativa e quantitativa de fases dos materiais, além das metodologias utilizadas para o emprego das técnicas de caracterização aplicadas ao estudo de caso apresentado.

As análises sugeriram, que a matéria-prima é constituída principalmente por carbetos, visto a presença das fases majoritárias Cr_7C_3 (42,52%) e Fe_7C_3 (20,4%). Em comparação com a liga FeCr alto carbono, pode-se destacar a presença de maior teor de carbono nos finos (22,11% C) do que na liga (7,8% C), conforme informado pelo fabricante.

Os resultados de DRX e MEV para o material filtrado sugeriram que estes são constituídos majoritariamente de óxidos de Fe e Mn (33,96% Fe_2O_3 , 12,56% FeO e 34,06% MnO_2), o que está em conformidade com o processo de ustulação realizado, onde foi utilizado agente oxidante. O elemento Cr foi observado em pouca quantidade (5,82% Cr), ao contrário do Fe, que permaneceu no material filtrado (25,35% Fe).

A amostra do material precipitado apresentou partículas aglomeradas de geometria esférica, e uma única fase de Cr_2O_3 . Este resultado valida a viabilidade do processamento químico, visto que o produto final apresentou elevada pureza, com a extração integral do Cr na forma de Cr_2O_3 (100%).

Por fim, a caracterização das três amostras confirmou que os teores composicionais dos elementos ou fases presentes, estavam de acordo com suas respectivas etapas no processamento químico, sendo, os métodos de caracterização empregados, de suma importância para acompanhar a evolução microestrutural e composicional das amostras. Deve-se ressaltar também a complementaridade das técnicas de DRX e EDS, visto que nos três materiais houve concordância quantitativa dos elementos e fases presentes numa comparação entre os métodos e também com relação à resultados obtidos anteriormente.

5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em trabalhos futuros, sugere-se realizar mais análises nas amostras utilizando outros métodos de caracterização, além dos apresentados neste trabalho. Por exemplo, podem ser obtidas imagens via microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Tal método possui maior resolução que o MEV e permite observar partículas de tamanho nanométrico, o que pode resultar em outras aplicações no campo da nanotecnologia para o material final. Além disso, pode ser testado também o contraste por elétrons secundários via MEV, que apesar de não favorecer o contraste de composição das amostras, fornece uma imagem de maior resolução, podendo-se assim obter mais informações para realizar a análise morfológica das partículas. Como uma última sugestão, pode-se melhorar o ajuste do material filtrado, utilizando-se uma radiação de maior precisão para a identificação de fases, como a radiação síncrotron.

REFERÊNCIAS

- [1] PAIVA-SANTOS, C. O. Aplicações do método de Rietveld e potencialidades de Scarlett-Madsen. Instituto de Química, UNESP, 2009.
- [2] CALLISTER, W. D. Materials Science and Engineering – An Introduction, 7ed., John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [3] COSTA E SILVA, A. L.V.; MEI, P. R; Aços e Ligas Especiais, 3^a ed., Editora Blucher, 2010.
- [4] HABASHI, F. Handbook of Extractive Metallurgy, Vol1, Wiley-VHC, 1997.
- [5] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE AÇO INOXIDÁVEL - ABINOX, 2014. Disponível em: <<http://www.abinox.org.br/aco-inox-estatisticas-anuais.php>>. Acesso em 25 de novembro. 2014.
- [6] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, Perfil da Mineração do Cromo, 2009. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P12_RT21_Perfil_da_Mineraçao_de_Cromo.pdf/db933d3a-8548-4f80-a81c-7bf8878f9183>. Acesso em 25 de nov. 2014.
- [7] ZHENG, S. *et al.* Green Metallurgical Processing of Chromite, Hydrometallurgy, v.82, p. 157-163, 2006.
- [8] MÁLAGA, W. E. L. Obtenção do óxido de Cromo a partir de finos de uma liga FeCr-alto carbono. Dissertação de mestrado, PUC-RJ, 2009.
- [9] TORRES, D. M. Processamento químico de uma liga FeCrAC visando a obtenção de óxido de Cromo. Dissertação de mestrado, PUC-RJ, 2014.
- [10] CULLITY, B. D., Elements of X-Ray Diffraction, 2ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978.

- [11] GOBBO L. A.; Aplicação de raios X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland. Tese de doutorado, USP, 2009.
- [12] The International Centre for Diffraction Data - ICDD Database. Disponível em: <<http://www.icdd.com/products/pdf4.htm>>. Acesso em 10 de junho. 2015.
- [13] BEZZON, V. D. N. Definição de limites para a identificação e quantificação de polimorfos do fármaco Finasterida por difração de raios X por policristais. Dissertação de mestrado, UNESP, 2013.
- [14] KAHN, H. Difração de Raios X. Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, 2004.
- [15] MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura, Laboratório de Caracterização Microestutural, UFSC, 2004.
- [16] YOUNG, R. A. The Rietveld Method, International Union of Crystallography, 1993.
- [17] OLIVEIRA T. F., Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X. Tese de doutorado, PUC-RJ, 2005.
- [18] Difração de Raios X e Método de Rietveld. PUC-Rio - Certificação Digital 0116507/CA. Disponível em: <www.maxwell.lambda.puc-rio.br>. Acesso em 14 de janeiro. 2015.
- [19] ROCHA, V. S. Identificação da fase sigma em uma junta soldada pelo processo TIG manual autógeno de um aço hiperduplex SAF 2707HD (UNS S32707) por difração de raios X. Dissertação de mestrado, UERJ, 2013.
- [20] CHEARY, R. W.; COELHO, A. A.; A Fundamental Parameters Approach to X-Ray Line Profile Fitting. Journal Applied Crystallography, v. 25, p. 109-121, 1992.
- [21] CAMPOS, J. B. Quantificação de fases por difração de raios X, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, UERJ, 2014. Notas de aula.

[22] CHEARY, R. W.; COELHO A. A.; CLINE J. P., Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. *Journal of Research Institute of Standards and Technology*, v. 109, n. 1, p. 1-25, 2004.

[23] MC CUSKER L.B. *et al.* Rietveld Refinement Guidelines, *Journal Applied Crystallography*, v. 32, p. 36-50, 1999.

[24] ICSD – Inorganic Crystal Structure Database. Disponível em: <<https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/basic.xhtml>>. Acesso em 20 de agosto. 2015.

[25] GOLDSTEIN, J., NEWBURY D.; *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003.

[26] JEOL – SEM Questions & Answers, 2009 – Disponível em: <<http://www.jeolusa.com/RESOURCES/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/Default.aspx?EntryId=5>>. Acesso em 22 de setembro. 2015.

[27] DOROTHY H., SINGH B., THOMAS J. H., *Handbook of Vacuum Science and Technology*, 1ed., Academic Press, 1998.

[28] AMMRF – Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility. Disponível em: <<http://li15594.members.linode.com/myscope/sem/practice/principles/lenses.php>>. Acesso em 11 de setembro. 2015.

[29] JEOL – A Guide to Scanning Microscope Observation, 1996 – Disponível em: <<http://www.jeolusa.com/DesktopModules/SearchBoost/DownloadDoc.ashx?filepid=2&file=351>>. Acesso em 22 de setembro. 2015.

[30] JEOL – SEM Ato Z, 2009 – Disponível em: <<http://www.jeolusa.com/RESOURCES/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/Default.aspx?EntryId=598>>. Acesso em 22 de setembro. 2015.

- [31] OTTOSEN, L.M.; PEDERSEN, A.J.; CHRISTENSEN, I.V. Characterization of Residues from Thermal Treatment of Treated Wood and Extraction of Cu, Cr, As and Zn, *Wood Science Technology*, v.39, p.87-99, 2005.
- [32] MONTANARO, L. *et al.* Sintering Behaviour of Pressed Red Mud Wastes from Zinc Hydrometallurgy, *Ceramics International*, v.27, p. 29-37, 2001.
- [33] MORCALI, M. H.; EYUBOGLU, C.; AKTAS, S. Synthesis of Nano-Chromium Oxide from Turkishe Cromite Concentrates with Sodium Borohydrite, *International Journal of Mineral Processing*, Manuscript number: MP-15-48, 2015.
- [34] FANG H., LI H., XIE. B.; Effective Chromium Extraction from Chromium-containing Vanadium Slag by Sodium Roasting and Water Leaching, *ISIJ International*, v. 52, p. 1958–1965, 2012.
- [35] PANALYTICAL. Disponível em: <<http://www.panalytical.com/pt/Xpert3-Powder/Caracteristicas.htm>>. Acesso em 01 de julho. 2015.
- [36] TED PELLA, INC – Microscopy Products for Science and Industry. Disponível em: <https://www.tedpella.com/Hitachi_html/hitachi1.htm>. Acesso em 01 de julho. 2015.
- [37] HITACHI High Technologies – Disponível em: <http://www.hitachi-hightech.com/us/product_detail/?pn=em-swifted3000>. Acesso em 12 de setembro. 2015.
- [38] Collaborative Computational Project Number 14(CCP14) – Disponível em <<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/convx/>>. Acesso em 8 de outubro. 2015.
- [39] COELHO A., *Topas Academic Users Manual, Version 5*, 2012.
- [40] FERBASA – Companhia Ferro Ligas da Bahia S/A. Disponível em: <http://www.mzweb.com.br/ferbasa2011/web/conteudo_pt.asp?idioma=0&conta=28&tipo=34280>. Acesso em 25 de novembro. 2014.