

4

Aplicações Industriais de Difração de Raios-X

Este capítulo descreve os fundamentos da difração de raios-X, do método de Rietveld bem como a sua aplicação na indústria. São discutidos, também, problemas advindos da banalização das ferramentas científicas de pesquisa.

4.1

Difração de raios-X

A difração de um feixe de raios-X por um material cristalino é constituída pelo processo de interferência construtiva causada pela incidência de um feixe de raios-X em direção a um material com estrutura atômica periodicamente arranjada. Essa interferência construtiva ocorre apenas nas direções de empalhamento dos feixes que satisfazem a Lei de Bragg, quando o espalhamento e a radiação incidente possuem o mesmo comprimento de onda.

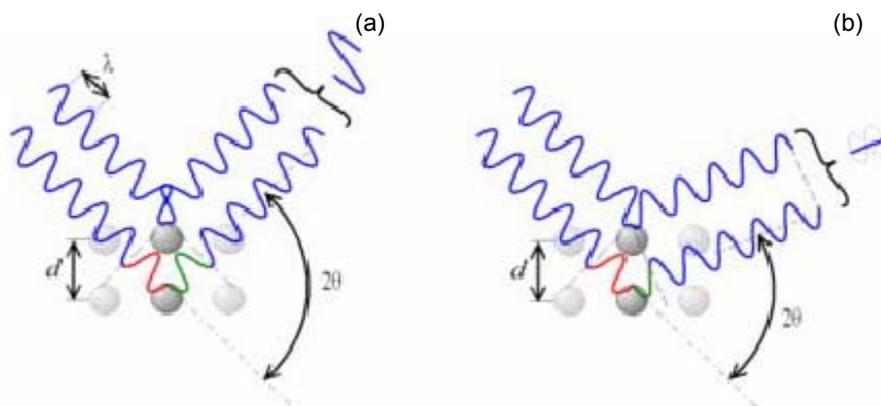


Figura 3: Difração de raios-X (a) interferência construtiva (b) interferência destrutiva

Fonte: Dhanjal, S. K. Young L. & Storer P. (2006)

A lei de Bragg diz que a difração ocorrerá quando a diferença dos caminhos percorridos por dois feixes distintos for um múltiplo do comprimento de onda, d . A interferência construtiva ocorre quando o ângulo de incidência e o ângulo de espalhamento do feixe difratado, θ , satisfaz a lei de Bragg: $\lambda = 2d \sin \theta$,

onde λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética e d é o espaçamento perpendicular entre os planos da rede atômica periodicamente arranjada.

A medida da direção de espalhamento dos feixes difratados permite a determinação de propriedades fundamentais de materiais no estado cristalino, bem como das propriedades da unidade celular do cristal e sua simetria (Cullity, 1967).

Baseados na descoberta desta técnica sugeriram dois campos de estudo em análise de materiais: mono-cristal e difração do pó. Para efeito do presente trabalho, foi considerado apenas o método de análise de difração do pó.

Com a difração do pó, materiais orgânicos e inorgânicos são analisados pelos seguintes métodos: análise qualitativa de fases, análise quantitativa de fases, determinação dos parâmetros e rede cristalina, refinamento estrutural, determinação do tamanho de cristalito, tensão residual, análise de textura e estudo de defeitos cristalinos. Muitos desses métodos podem ser aplicados na análise de filme finos cristalinos e em materiais sob atmosfera controlada com auxílio de acessórios de alta ou baixa temperatura e câmera para controle ambiental.

4.2

Fontes de radiação e de difração de raios-X

A escolha da radiação na análise de materiais depende de vários fatores como o comprimento de onda e potência adequada à análise do tipo de material em estudo, bem como fatores econômicos e de disponibilidade do tipo de radiação.

Existem três tipos de radiação utilizada em difração: elétron, nêutron e raios-X.

A difração por feixe de elétrons normalmente é disponível como uma opção nos microscópios eletrônicos de transmissão (MET). Raramente é aplicada em problemas industriais rotineiros, mas é aplicável em alguns problemas específicos, por conta do baixo comprimento de onda, perto de 0.03Å .

A difração de nêutrons tem faixa de comprimento de onda útil de 0.3 a 6Å , sendo 1.0Å o valor mais comum. O mecanismo básico da difração de raios X é o mesmo na difração de nêutrons, exceto pelo efeito de espalhamento do feixe. O feixe de nêutrons pode ser obtido de um reator ou fontes de nêutrons emitidos por

pulsção. A difração de nêutrons apresenta um custo elevado quando comparada à difração de raios-X.

As fontes existentes de difração de raios-X são os anodos selados (de vidro ou cerâmico), anodos rotatórios e os aceleradores de partícula de alta energia, conhecidos por luz síncrotron.

O alto fluxo de fótons e uma óptica de feixe quase paralelo permitem ao síncrotron oferecer uma resolução dos picos difratados superior quando comparados à difração de raios-X por anodo selado e rotatório. Além disso, o síncrotron dispõe de uma grande variedade de opções em comprimento de onda. Contudo, seus custos de instalação e manutenção são comparativamente elevados. Existem 14 síncrotrons em todo mundo, sendo que apenas um está disponível no hemisfério sul. Instalado na cidade de Campinas, em São Paulo. O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) teve um custo de implementação em 1997 equivalente a US\$ 70 milhões e seu custo de manutenção em 2005 foi cerca de US\$ 3.9 milhões (LNNS, 2006).

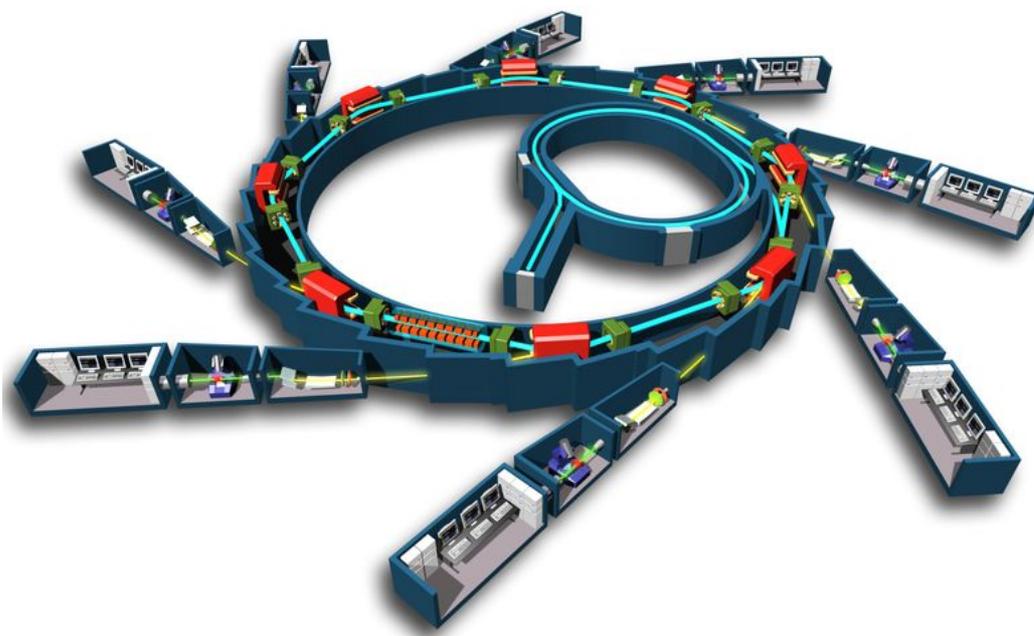


Figura 4: Diagrama do Luz Síncrotron

Fonte: fr.wikipedia.org/.../mars_2006

A difração gerada por fontes de raios-X de anodos selados ou rotatórios é de fácil instalação em qualquer laboratório de pesquisa, mas apresenta limitações de comprimento de onda e potência.

Os equipamentos de difração de raios-X com anodo selado apresentam um nível de potência menor que 5kW, enquanto que os equipamentos com anodo rotatório de alta intensidade permitem níveis de potência acima de 100kW. Contudo, segundo Chung e Smith (2000 p.14) “sistemas acima de 35kW são limitados pelos grandes problemas de manutenção e curta disponibilidade de tempo de uso contínuo”. A faixa de comprimento de onda útil em ambas configurações (anodo selado ou rotatório) é a mesma disponível na difração de nêutron (0.3 a 6Å), sendo que o valor mais comum é de 1.5406Å (radiação $\text{CuK}\alpha_1$).

Mesmo com nível de potência menor que 5kW, os modernos equipamentos de difração de raios-X têm aprimorado a eficiência das medidas de intensidade com auxílio de porta-amostras com base constituída de monocristal de silício ou safira, dispositivos giratórios de amostras (*spinner*), monocromadores de feixe difratado e detectores sensíveis à posição (PSD).

Os porta-amostras com base de monocristal reduzem a radiação de fundo, além de permitirem a análise de pequenas quantidades de amostras. O *spinner* contribui com o aumento da intensidade do feixe difratado, na medida em que, ao girar a amostra, aumenta o número de cristais que irão contribuir com a difração. Os monocromadores de feixe difratados permitem somente a difração das radiações $\text{K}\alpha_1$ e $\text{K}\alpha_2$, removem o efeito da fluorescência das amostras e resultam em difratogramas com baixa radiação de fundo e com boa resolução dos picos difratados. Os PSD são freqüentemente utilizados em equipamentos de difração de raios-X com acessórios de alta temperatura acoplados a câmeras para análise de amostras em ambientes controlados.

4.3

A banalização das ferramentas de pesquisa

Segundo Galembeck (1997 p. 42) “Décadas atrás, muitos prêmios Nobel foram conferidos a pesquisadores que conseguiram elucidar estruturas moleculares, utilizando a difração de raios-X”. Entre esses pesquisadores

podemos citar Watson e Crick que, em 1962, receberam o prêmio Nobel por tornarem compreensível a estrutura cristalina do DNA. As idéias propostas por Pauling sobre a ligação química também obtiveram a contribuição da difração de raios-X. A simples determinação de uma ou algumas estruturas de um material era, nos anos 50 e 60, uma contribuição científica suficiente para obtenção do título de doutorado.

Hoje isso não é mais possível. Qualquer iniciativa de publicação de artigos em ciências dos materiais que não apresente os parâmetros de rede determinados por difração de raios-X são recusadas pelo corpo editorial das revistas científicas (Galembeck, 1997).

Em laboratórios da indústria, universidades e instituições de pesquisa, mesmo em países periféricos, um técnico ou aluno de pós-graduação pode aprender, em alguns meses ou semanas, a determinar as estruturas das fases que ele mesmo sintetizou.

Segundo informações obtidas junto aos principais representantes de equipamentos de difração de raios-X, existem hoje cerca de 120 difratômetros de raios-X instalados em todo o Brasil. Perto de 70% destes estão localizados em universidades e instituições de pesquisa públicas e privadas, inclusive em órgãos do governo, como a Polícia Federal e o Ministério da Fazenda (Porto do Rio de Janeiro). Os demais 30% estão instalados em empresas industriais dos setores siderúrgico, metalúrgico, extrativo mineral, petróleo, cimento e, em alguns casos, nos setores automotivo e eletroeletrônico.

Essa difusão ou banalização da técnica de difração de raios-X, e de outras ferramentas de pesquisa, pode assim ser resumida: é descoberta uma nova técnica (raios-X, difração), e ao longo de um certo tempo esta técnica é exclusiva de especialistas (seja pelo elevado custo do equipamento, seja pelas dificuldades experimentais ou pelas dificuldades de interpretação dos resultados). Com o passar do tempo, algumas dificuldades de interpretação são eliminadas pelo desenvolvimento e acesso a *softwares* com interface cada vez mais amigável, pela disponibilidade de computadores a cada dia mais velozes e pelo aprimoramento do difratômetro e seus acessórios, tornando, portanto, a tecnologia banal, de fácil operação e acessível a quem puder e quiser comprar (Galembeck, 1997). No entanto, Galembeck (1997, p. 43) salienta a seguinte preocupação:

Este é um momento de grande felicidade para uns e de preocupação para outros. Felicidade, porque aumenta a capacidade de adquirir informação, sem depender de colegas especialistas, freqüentemente possessivos e exigentes de retribuição. De preocupação, porque os recém-chegados ao domínio da técnica estão muito mais expostos a cometer erros graves, por ignorância, que os especialistas.

As preocupações do Professor Fernando Galembeck, membro da Academia Brasileira de Ciências, são consistentes, principalmente tratando-se da análise quantitativa de fases. Em muitos casos, o método quantitativo pode ser extremamente complexo devido às funções empíricas e aos parâmetros fundamentais empregados no ajuste do modelo matemático de Rietveld, no qual se baseia essa análise quantitativa.

O usuário precisa estar capacitado a interpretar os resultados propostos pelos softwares acadêmicos e comerciais disponíveis, e isso, implica em conhecimento profundo de cristalografia estrutural (cristaloquímica) e domínio dos fenômenos físicos envolvidos na técnica de difração do pó (Paiva-Santos, 2005).

Neste contexto surgem oportunidades para laboratórios com uma equipe de profissionais com competência técnica no método de Rietveld, capacitados gerencialmente e dispostos a desenvolver um planejamento estratégico e operacional que atenda as necessidades dos vários setores industriais com uma prestação de serviços de qualidade dentro de prazos normalmente reduzidos.

Cabe lembrar que, em função do alto grau de volatilidade das competências essenciais imposta pela dinâmica do mercado onde os laboratórios das UIPs estão inseridos, deve-se não só identificar e sim explorar o quanto antes às competências essenciais atuais e desenvolver novas, de modo rápido e contínuo, para o momento em que as competências passadas não mais se constituírem em fonte de vantagem competitiva (Pedro-Silva & Dalcol, 2005).

4.4

Método de Rietveld

O método de Rietveld permite realizar, simultaneamente, refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial. Oferece precisão maior do que qualquer outro método, exceto na análise de microestrutura. No

entanto, segundo Paiva-Santos (2005, p.2) o método de Rietveld “tem potencial para chegar lá” e concorrer com os métodos Double-Voigt e Warren-Averbach.

Quando se conhece a estrutura cristalina de todas as fases presente no material, o método de Rietveld é hoje o mais indicado para a análise quantitativa. O fato de dispensar a curva de calibração, exceto nos casos em que se deseja calcular a fração de material amorfo, é o potencial mais interessante e exclusivo desse método (Paiva-Santos, 2005).

Contudo, existem limitações do método, pois os desvios-padrão obtidos no refinamento não representam a reprodutibilidade do experimento. A obtenção de desvios-padrão representativos tem sido um dos principais anseios de usuários acadêmicos e industriais (Vaisman, Pedro-Silva & Avillez, 2002; Paiva-Santos, 2005).

Esse anseio é explicado pela tendência mundial na exigência de qualidade e confiabilidade metrológica nas análises e ensaios, estabelecidos pela norma ISSO/IEC 17025. Neste sentido, sugere-se a leitura da proposta de um procedimento para validação do método de Rietveld, recomendada pela professora Terezinha F. de Oliveira em sua tese de doutorado, intitulada: Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X (Oliveira, 2005; Oliveira, Avillez, Epprecht, & Queiroz 2007).

4.5

Aplicações industriais

A difração de raios-X é, entre outras técnicas analíticas, uma poderosa ferramenta de auxílio no desenvolvimento e na produção de um conjunto de materiais semicondutores, cujo emprego na indústria eletroeletrônica é primordial para a fabricação de diodos, transistores, microprocessadores e nanocircuitos baseados na nanotecnologia.

Os métodos mais utilizados no setor são a análise quantitativa de fases amorfas e cristalinas, análise de tensão residual, análise de filmes finos, análise de reflexão e textura, além de estudos de transformação de fase, reação cinética e comportamento da tensão em temperatura com auxílio de acessórios de alta temperatura (Goldsmith *et al*, 2000).

Supercondutores é a característica intrínseca de certos materiais, metálicos ou cerâmicos especiais, quando são esfriados a temperaturas extremamente baixas, para conduzir corrente sem resistência nem perdas. Assim, a corrente elétrica pode fluir pelo material sem perda de energia, permitindo, teoricamente, o uso mais eficiente da energia elétrica. Atualmente os supercondutores estão envolvidos em diversos protótipos de produtos, mas na medicina a supercondutividade é uma realidade, essencial ao funcionamento de equipamentos de ressonância magnética nuclear.

Os diversos métodos de difração de raios-X (filme finos, textura, Rietveld) são fundamentais para o estudo de vários aspectos dos supercondutores, particularmente aqueles associados com aplicações práticas, e no estudo de assuntos relacionados ao uso bem sucedido de supercondutores em aplicações de larga escala (Wong-Ng, 2000).

Na indústria aeronáutica e espacial a difração de raios-X é uma ferramenta analítica crítica usada na análise e desenvolvimento de uma classe de materiais, as super-ligas, necessárias na fabricação de turbinas a gás. As super-ligas são ligas metálicas baseadas em Ni, Co ou Fe e são aplicadas quando se requer resistência a alta temperatura associada a estabilidade superficial.

A difração de raios-X é utilizada para medir a orientação preferencial em peças de turbinas, estudar o desempenho metalúrgico das ligas e suas fases, determinar a tensão residual e medir a austenita retida em aços. Outras aplicações adicionais de difração de raios-X na indústria aeronáutica e espacial incluem pesquisa de materiais, desenvolvimento, localização de defeitos do processo de produção e análise de falhas (Jones, 2000).

Embora a difração de raios-X seja uma técnica de caracterização indispensável, em alguns casos ela depende de informações como a composição dos elementos químicos, a morfologia física da amostra e a distribuição das fases. Essas informações podem ser obtidas, respectivamente, por outras técnicas: fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

A indústria automobilística utiliza-se desse conjunto de técnicas para caracterizar e avaliar o desempenho de peças, por exemplo, partes dos escapamentos catalisadores e resíduos na superfície de chapas de aço galvanizado. Contudo, quanto se faz necessário a análise quantitativa de fases intermetálicas,

análise de tensão residual e determinação de austenita retida, a solução somente é possível por difração de raios-X (Lowe-Ma & Vinarcik, 2000).

O conhecimento da mineralogia do comportamento dos hidrocarbonetos em rochas é essencial na interpretação e tomada de decisão na exploração e produção de petróleo em reservas rochosas. Diversas técnicas são empregadas, sozinhas ou combinadas, na caracterização mineralógica, entre elas, a difração de raios-X do pó, cuja aplicação é quase indispensável para caracterização mineralógica completa da rocha, para identificação do tipo de argilo-mineral e para a caracterização de incrustações em dutos e impurezas em filtros, além de contribuir na determinação da mudança de fase do cimento utilizado no processo de cimentação de poços (Iyengar, 2000).

A difração de raios-X está presente em praticamente toda cadeia produtiva da indústria de petróleo. No transporte, contribui com a manutenção da integridade de dutos e gasodutos, na caracterização dos produtos de corrosão de dutos extraídos e inspecionados pelos pigs¹. No setor de refino, a difração de raios-X é empregada na análise qualitativa, quantitativa, e na determinação de parâmetro de rede de catalisadores, além de auxiliar no estudo *in situ* do efeito da temperatura (expansão térmica negativa) na estrutura de catalisadores, como a Zeólita HZM-5 (Marinkovic B. A. & Jardim P. M. *et al* 2004).

Segundo Teller (2000 p. 299) “dados de difração têm, tradicionalmente, representado a maioria das funções no desenvolvimento de catalisadores para a indústria petroquímica”. Esse mercado não deve ser ignorado pelos laboratórios das UIPs qualificados nesta técnica, pois além das tendências do mercado de catálise serem favoráveis no Brasil (Figura 5), existem projeções de investimento na ordem de R\$17,6 bilhões nos próximos quatro anos na indústria petroquímica. (Torres Filho & Puga, 2006).

¹Sistema utilizado na inspeção de gasodutos para avaliar o estado das tubulações.

Mercado Brasileiro de Catalisadores

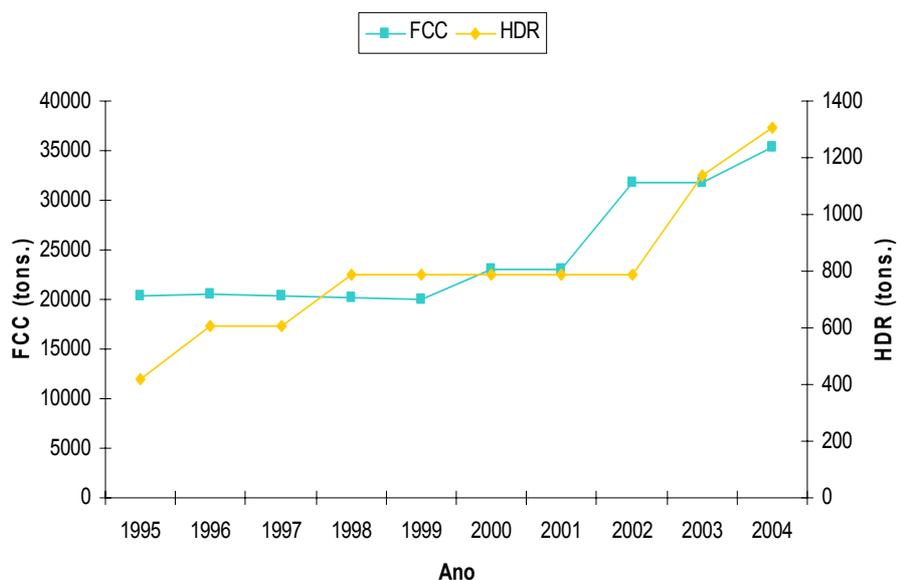


Figura 5: Mercado Brasileiro de Catalisadores FCC – de Leito Fluidizado e HDR – Hidrorefino

Fonte: Adaptado da Sociedade Brasileira de Catálise
(<http://www.int.gov.br/questao/pdf/Martin%20Schmal27112005.pdf>)

Além dos setores industriais e áreas citadas acima, as técnicas de difração de raios-X tem importante aplicação nos seguintes setores/áreas (Chung & Smith 2000):

- a) Metal/Mecânica: nos diversos processos da hidrometalurgia e na análise de fraturas de materiais metálicas;
- b) Mineral e cerâmico: na solução de numerosos problemas de mineração industrial e exploração de novos depósitos, na análise quantitativa de fases *clinker* dos cimentos *Portland* e por organizações de saúde no controle de materiais nocivos à saúde como os silicatos e asbestos.
- c) Polímeros e compósitos: indústrias de polímeros, tintas e pigmentos e na indústria farmacêutica cuja função é crucial nas fases de projeto, descobertas, desenvolvimento e formulação de remédios no estado sólido.

- d) Química: no projeto e desenvolvimento de materiais luminescente, detergentes e materiais de limpeza, na museologia e arqueologia, na ciência forense e laboratórios alfandegários.
- e) Nanotecnologia: a aplicação das técnicas de difração de raios-X na caracterização de nanomateriais², empregados na indústria, já é uma realidade. A Figura 6 ilustra um exemplo de aplicação para PETROBRAS.

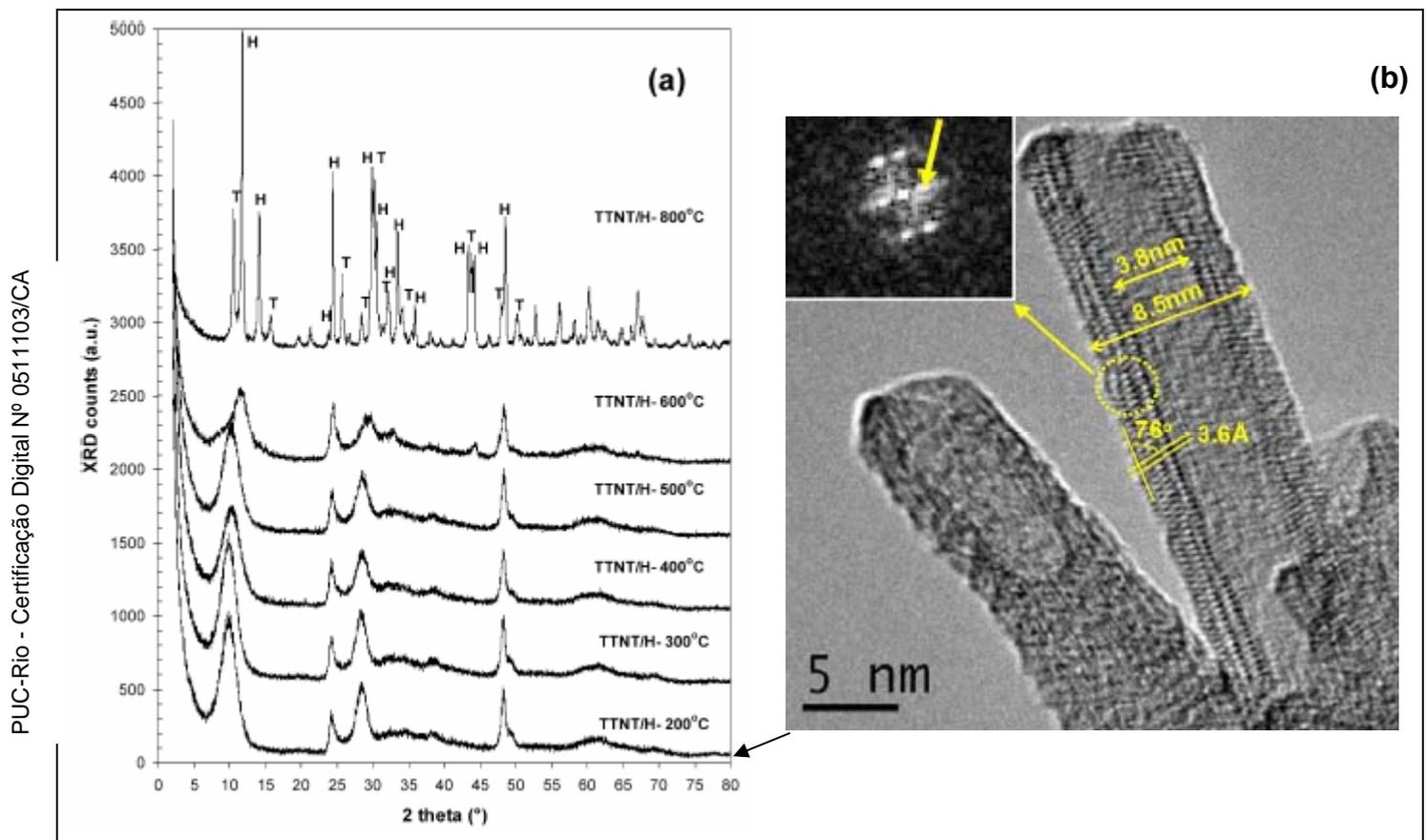


Figura 6: Aplicação da difração de raios-X na caracterização de nanotubos de titanato: (a) difratogramas de Titanato Nano Tubos/sódio Hexatitanato (TTNT/H), (b) Imagem de uma amostra de nanotubo de titanato (TTNT/H) a 200°C.

Fonte: Morgado *et al* 2006.

²Somente nos EUA, as projeções na área de nanomateriais apontam para um crescimento de 33% ao ano, que ampliarão o mercado de US\$ 200 milhões, existente em 2002, para algo em torno de US\$ 35 bilhões em 2020 (Toma, 2004 p. 87).

4.6

Considerações finais

A ampla aplicação por serviços tecnológicos, baseados em difração de raios-X, em diversas áreas e setores industriais, poderá ser favorecida pelo crescimento de investimentos dos principais setores industriais (Tabela 3). Estas perspectivas de investimento no Brasil são baseadas em um levantamento, realizado ao longo de 2006, pelo BNDES.

Tabela 3: Crescimento nos Investimentos Mapeados (2007-2010/2002-2005)

	Exemplo de Aplicações	Investimento (R\$ bilhões)		Previsão de Crescimento (% ao ano)
		2002-2005	2007-2010	
Petróleo e gás	Corrosão em dutos	99,2	183,6	13,1
Extrativo mineral	Minério de ferro	29,8	52,7	12,1
Siderúrgico	Metais	14,4	37,1	20,8
Papel e celulose	Carbonato de cálcio	9,2	20,0	16,9
Petroquímico	Catalisadores	8,8	17,6	14,8
Automotivo	Aços galvanizados	20,9	28,5	6,4
Eletroeletrônico	Semicondutores	8,2	15,6	13,9
Fármacos	Paracetamol	3,9	4,6	3,4

Fonte: Adaptado de Torres Filho & Puga (2006, p. 5).