

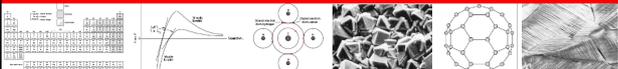


UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
Escola Politécnica  
DCTM - Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais

# Técnicas de Caracterização de Materiais

Difração de Raios X (DRX)

Prof. Dr. Daniel Véras Ribeiro  
verasribeiro@hotmail.com



1



# Difração de Raios X



2



## Introdução - DRX

- Em 1895, Wilhelm Konrad Röntgen descobriu uma radiação invisível (Raios-x), usando placas fotográficas para gravar os resultados dos experimentos.
- A primeira radiografia foi a mão de sua mulher, com o anel de casada.
- Röntgen recebeu o seu primeiro Prêmio Nobel (1901) pela descoberta dos Raios-X, em 1895.




Wilhelm Konrad Röntgen  
German Physicist  
1845-1923

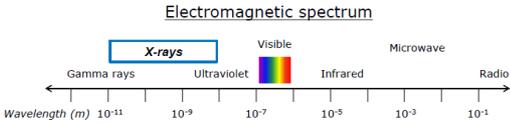
3



## Introdução - DRX

- Investigação da ordem atômica e estrutura cristalina :

Electromagnetic spectrum



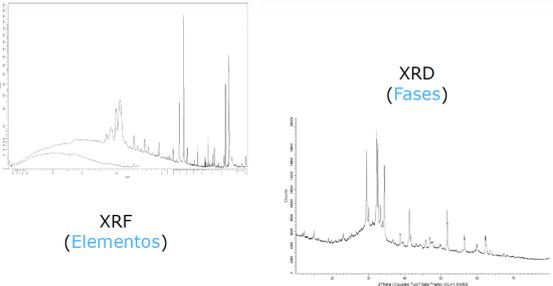
Os comprimentos de onda dos raios-X são da mesma magnitude que as distâncias atômicas.

Para análise de raios-X, comprimentos de onda entre 0,1 e 2,5 Å são usados.  
1 nm = 10 Å = 10<sup>-9</sup> m

4



## Introdução - DRX



XRF (Elementos)

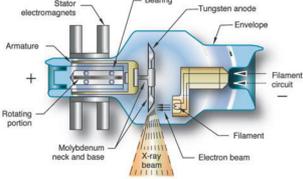
XRD (Fases)

5



## Introdução - DRX

- Como são produzidos os raios X.
- São produzidos quando qualquer partícula carregada com suficiente energia é rapidamente desacelerada;
- Geralmente elétrons são utilizados para este propósito;



- A partir de um filamento aquecido, elétrons com alta energia que chegam a um ânodo do metal.
- O choque com este ânodo libera raios-X em determinados comprimentos de onda.

6

### Introdução - DRX

- O tubo de raios X.

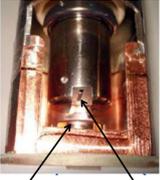
Tubo de Vidro



Tubo Cerâmico



Corte de um Tubo Cerâmico

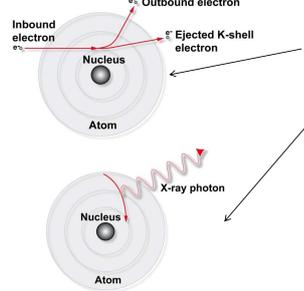


Ânodo de Cu
Filamento

7

### Introdução - DRX

- Como são produzidos os raios X

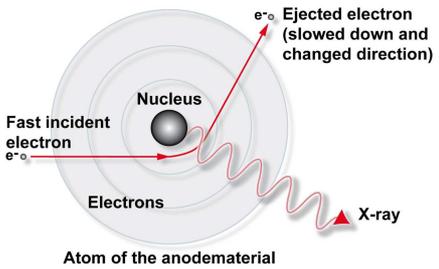


- Elétrons saem do filamento e colidem com o ânodo do material e são desacelerados;
- Produzem calor e radiação contínua 'Bremsstrahlung'
- Também produzem radiação característica devido ao efeito fotoelétrico;
- O material do ânodo determina o comprimento de onda da radiação característica.

8

### Introdução - DRX

- Princípios da Geração de Radiação Contínua *Bremsstrahlung*

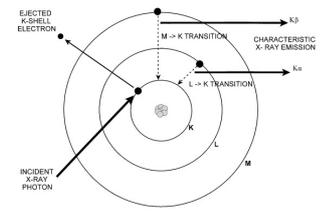


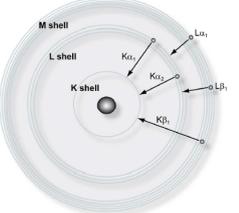
Atom of the anodematerial

9

### Introdução - DRX

- Princípios da Geração de Radiação Característica





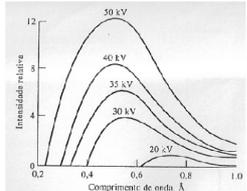
Relação entre intensidades

Kα1	Kα2	Kβ
100	50	20

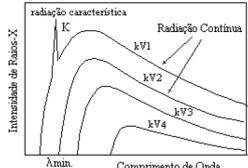
10

### Introdução - DRX

- Espectro Contínuo.**
- O espectro contínuo é devido à desaceleração dos elétrons através de sucessivas colisões com os átomos do anodo;

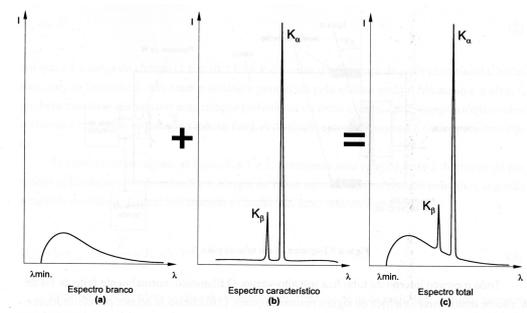


- Espectro Característico.**
- Quando a voltagem no tubo de raios-X eleva-se para um valor crítico, característico do elemento do anodo, as linhas de intensidade máxima aparecem com um certo comprimento de onda, sobrepondo-se ao espectro contínuo.



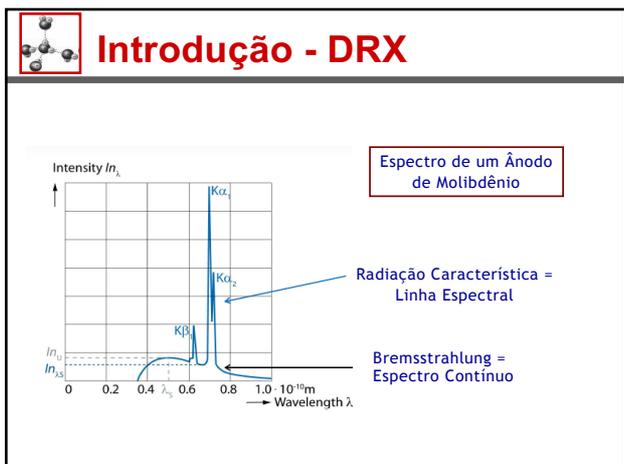
11

### Introdução - DRX

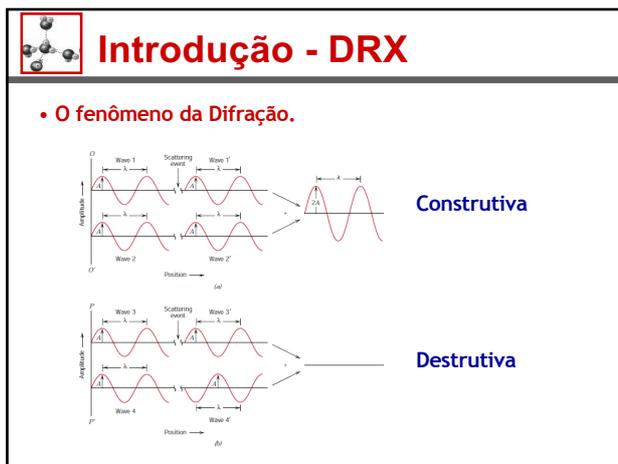


Espectro branco (a) + Espectro característico (b) = Espectro total (c)

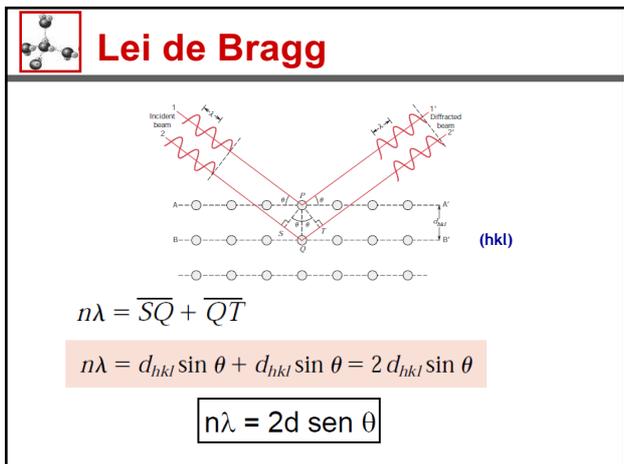
12



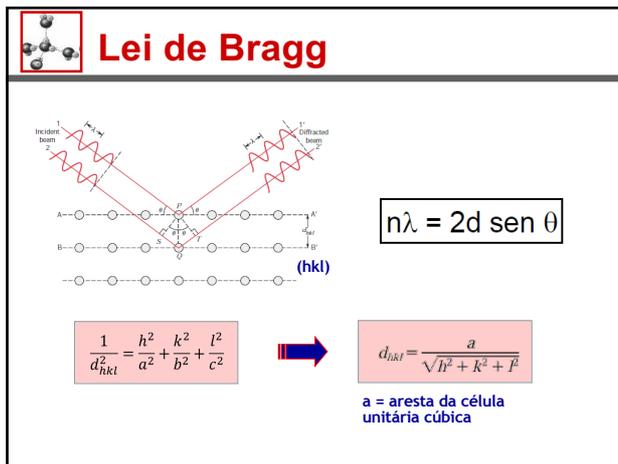
13



14



15

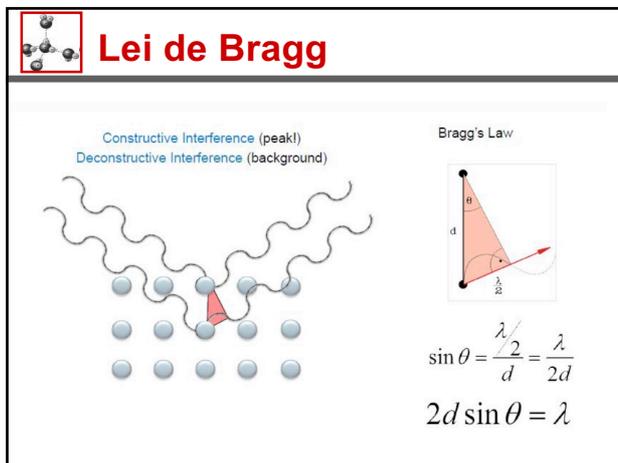


16

### Lei de Bragg

Sistema Cristalino	Distância Interplanar, $d_{hkl}$
Cúbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrômbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \cdot \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot \cos \beta}{a \cdot c} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Triclinico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left[ \frac{h^2 \cdot b^2 \cdot c^2 \cdot \sin^2 \alpha + k^2 \cdot a^2 \cdot c^2 \cdot \sin^2 \beta}{+ l^2 \cdot a^2 \cdot b^2 \cdot \sin^2 \gamma} + 2 \cdot h \cdot k \cdot a \cdot b \cdot c^2 \cdot (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma) \right. \\ \left. + 2 \cdot k \cdot l \cdot a^2 \cdot b \cdot c \cdot (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha) \right. \\ \left. + 2 \cdot h \cdot l \cdot a \cdot b^2 \cdot c \cdot (\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta) \right]$

17



18

## Lei de Bragg

• **Sistemas Cristalinos:**

Crystal System	Axial Relationships	Interaxial Angles	Unit Cell Geometry
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Diagramas adicionais: **tetragonal** (de corpo centrado), **romboédrico** (de face centrada), **hexagonal** (de corpo centrado), **ortorrômbico** (de face centrada), **triclínico**.

19

## Lei de Bragg

• **Ocorrência da Difração:**

Estrutura cristalina	Difração não ocorre quando	Difração ocorre quando
Cúbica de corpo centrado (CCC)	$h + k + l = \text{ímpar}$	$h + k + l = \text{par}$
Cúbica de face centrada (CFC)	$h, k, l$ misto (pares e ímpares)	$h, k, l$ não misto (todos pares ou ímpares)
Hexagonal compacta (HC)	$h + 2k = 3n, l$ ímpar	Todos os outros casos

20

## Lei de Bragg

• **Exemplo:**

- Para o Fe CCC (raio = 0,124 nm) determine os três primeiros picos de difração:

Dados: O comprimento de onda é igual a 0,1542 nm.

• **Respostas:**

- Para estrutura CCC,  $a = 4r/\sqrt{3}$
- (110), (200) e (211)

21

## Lei de Bragg

**Perfil de um Difratograma de Raios-X**

**Difratograma do ferro policristalino (CCC)**

22

## Lei de Bragg

• **Exemplo:**

- Para o ferro com estrutura cristalina CCC, determine para o conjunto de planos (220):

- O espaçamento interplanar;
- O ângulo de difração.

Dados: O parâmetro de rede para o Fe vale 0,2866 nm, a radiação monocromática com comprimento de onda é igual a 0,1790 nm e a ordem de reflexão é igual a 1.

23

## Lei de Bragg

• **Resposta:**

- O espaçamento interplanar;

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{0.2866 \text{ nm}}{\sqrt{(2)^2 + (2)^2 + (0)^2}} = 0.1013 \text{ nm (1.013 \AA)}$$

- O ângulo de difração.

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{(1)(0.1790 \text{ nm})}{2(0.1013 \text{ nm})} = 0.884$$

$$\theta = \sin^{-1}(0.884) = 62.13^\circ$$

Logo, o ângulo de difração ( $2\theta$ ) é igual a:

$$2\theta = (2)(62.13^\circ) = 124.26^\circ$$

24

### Métodos de Difração

	$\lambda$	$\theta$
Método de Laue	Variável	Fixo
Método de Rotação do Cristal	Fixo	Variável
Método do pó	Fixo	Variável

25

### Métodos de Difração

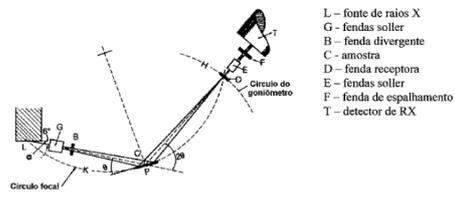
- Método de Laue: o espectro contínuo de um tubo de Raios-X é direcionado para um monocristal;
- Método de Rotação do Cristal: um monocristal é montado com um de seus eixos cristalográficos perpendicular ao feixe de Raios-X;
- Método do Pó
  - Câmara Debye-Scherrer: compreende um dispositivo cilíndrico no qual a amostra em pó é acondicionada em um capilar posicionado bem no centro da câmara



26

### Métodos de Difração

- Difratorômetro de Raios-X: no mercado são dominados pela geometria parafocal Bragg-Brentano;
- Seu arranjo geométrico básico pode ser constituir-se de um goniômetro horizontal ( $\theta$ - $2\theta$ ) ou vertical ( $\theta$ - $2\theta$  ou  $\theta$ - $\theta$ );

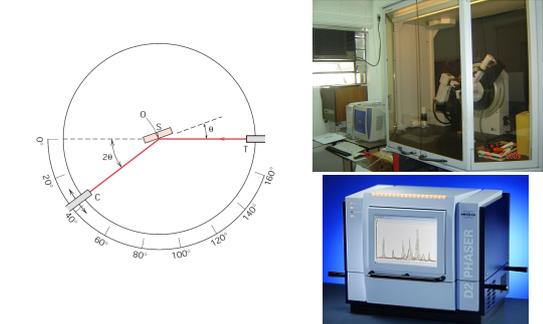


L - fonte de raios X  
 G - fendas soller  
 B - fenda divergente  
 C - amostra  
 D - fenda receptora  
 E - fendas soller  
 F - fenda de espalhamento  
 T - detector de RX

27

### Difratorômetro

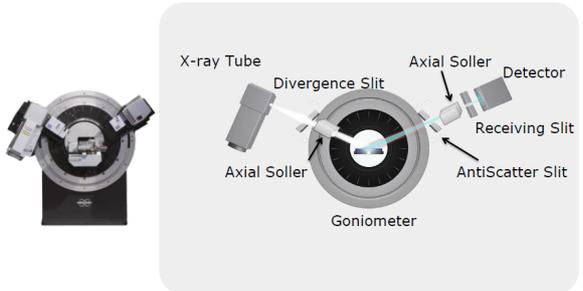
- Diagrama esquemático de um difratorômetro de raios X.



28

### Difratorômetro

- Diagrama esquemático de um difratorômetro de raios X.



29

### Difratorômetro

- Configurações especiais



Estudos de Pó      Configuração para fármacos      Configuração para pouca amostra

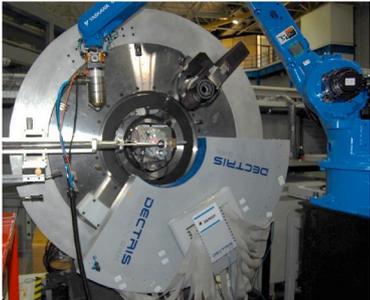
Para estudos com variação de temperatura      Porta-amostras de até 90 posições

30

## Difratômetro

- Configurações especiais

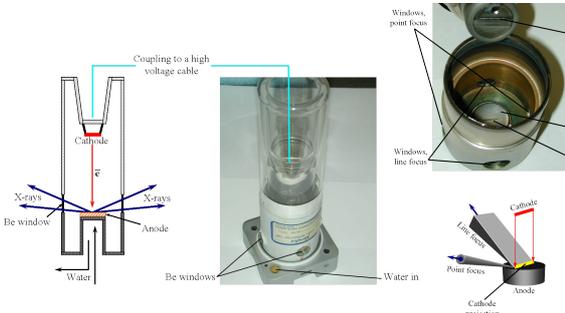
Figura 21: Difratômetro (3-circle) na Linha de Luz XRD1, com amostra acoplada.



31

## Difratômetro

- O tubo de Raios-X



32

## Difratômetro

- O tubo de Raios-X

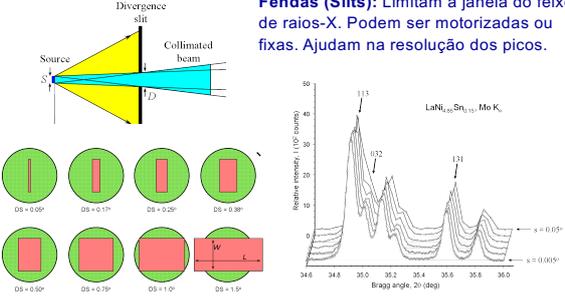
Selection of Anode Material with respect to the Application		
Anode Material	Characteristic $\alpha_1$ -Radiation (nm)	Application
W	$\text{La}\alpha$ , 0.147639	Where an intensive white spectrum is of more interest than characteristic radiation, e.g. Laue exposures on single crystals
Mo	$\text{K}\alpha$ , 0.070930	When low absorption is desired, e.g. with single crystal experiments and transmission measurements. The most important reflections occur at relatively small $2\theta$ -angles, where the Lorentz polarization factor leads to higher intensities. The angular resolution is low.
Cu	$\text{K}\alpha$ , 0.1540562	Ideal for most powder diffraction examinations and thin film analysis such as high resolution XRD and reflectometry, as well as light atom single crystal experiments.
Co	$\text{K}\alpha$ , 0.1788965	Used for investigation of ferrous samples where the Fe fluorescence would cause a high background.
Fe	$\text{K}\alpha$ , 0.1936042	Used for investigation of ferrous samples where the Fe fluorescence would cause a high background.
Cr	$\text{K}\alpha$ , 0.228970	Provides clear diffraction patterns with well separated reflections. Ideal for materials with large unit cell dimensions like clay minerals, for complex organic substances, and for stress analysis.
Ti	$\text{K}\alpha$ , 0.2748510	Used for stress analysis.

33

## Difratômetro

- Fendas (Slits) Divergentes e Antidivergentes

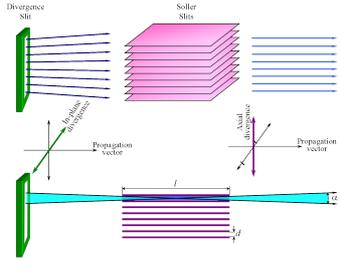
**Fendas (Slits):** Limitam a janela do feixe de raios-X. Podem ser motorizadas ou fixas. Ajudam na resolução dos picos.



34

## Difratômetro

- Fendas Soller (“colimador”)

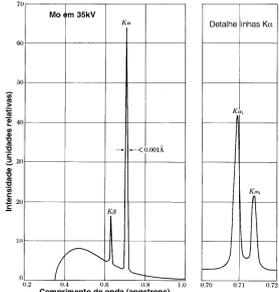


**Soller:** Reduz a divergência do Feixe de raios-X. Podem ser montadas horizontalmente ou verticalmente.

35

## Difratômetro

- O Espectro gerado a partir do tubo de raios X não é monocromático.



36

### Difratômetro

- Duas alternativas para remover a radiação referente a linha  $K\beta$  e parte do espectro contínuo:
  - Filtro que permita passagem da radiação referente a linha  $K\alpha$  e a remoção (absorção) da linha  $K\beta$ ;
  - Filtro Monocromador (mais usado): fica entre a amostra e o detector.

Vantagem: Remove radiações oriundas de espalhamentos não coerentes (resultantes da interação dos Raios-X com a amostra)

37

### Difratômetro

- Efeito do filtro:
  - Filtro de Níquel

38

### Difratômetro

- Efeito do filtro: Elimina o  $K\beta$

Filtro de Níquel

Este consiste de um elemento com número atômico menor que o do elemento do ânodo. No caso da radiação de Cu, uma folha de Ni de 0.020mm reduzirá  $I_{K\beta}:I_{K\alpha}$  a 0.2%.

39

### Difratômetro

- Spinner: aumenta a confiabilidade estatística

Spinner não elimina orientação preferencial!!!

40

### Difratômetro

- Detectores de DRX: 0D - 1D - 2D

41

### Difratômetro

- Geometrias
  - Paralela com Espelho Göbel

- ✓ Radiação de Cu, Co e Cr
- ✓ Eliminação  $K\beta$
- ✓ Amostras irregulares (\*)

42



## Preparação das Amostras

- A superfície da amostra deve ser plana e o porta-amostras pode ser: metálico, plástico ou até de vidro (depende do tipo do equipamento).
- Métodos de Preparação:
  - Pó: é prensado manualmente e a superfície alisada com uma placa metálica ou de vidro
  - Amostras compactas: são acondicionadas na cavidade do porta-amostra com o emprego de uma massa plástica.

43



## Preparação das Amostras

- Amostras em Pó
- Processo de Moagem

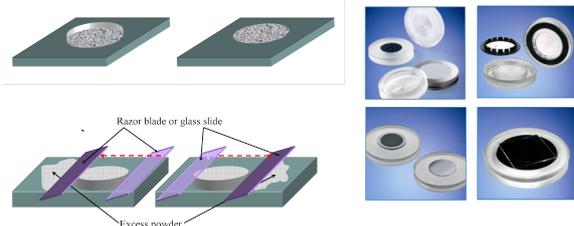


44



## Preparação das Amostras

- Amostras em Pó
- Preenchimento do porta-amostras



45



## Preparação das Amostras

- Amostras em Pó
- Erros:
  - Deslocamento da amostra (vertical)
  - Orientação Preferencial (Textura)
  - Tamanho de partículas incorreto (muito grandes)
  - Processo e/ou tempo de moagem

46



## Preparação das Amostras

- Erros por deslocamento vertical
- Equívocos nas distâncias interplanares por deslocamento dos picos;
- Equívocos nas intensidades dos picos.
- Consequências...
  - Análise qualitativa de fases;
  - Análise quantitativa de fases;
  - Indexação a partir dos parâmetros de rede.

47



## Preparação das Amostras

- Erros por moagem incorreta
- Diminuição da cristalinidade da amostra:
- Conseqüentes erros:
  - Análise quantitativa de fases (Método de Rietveld);
  - Largura dos picos (Full Width at Half Maximum);
  - Determinação do tamanho de cristalito;

48

## Preparação das Amostras

- O que é importante:
  - Superfície Plana e Lisa;
  - Distribuição suficiente para cobrir a área “iluminada” pelos raios- X;
  - Tamanho de Partícula < 40 µm (0,045 mm, 400#) ou menos, para promover uma orientação aleatória dos cristalitos;
  - O Método usado para preparar o pó não pode e não deve promover distorções ou destruição do retículo;
  - Elegir bem o tipo de porta-amstras;
  - Desenvolver técnicas e materiais próprios.

49

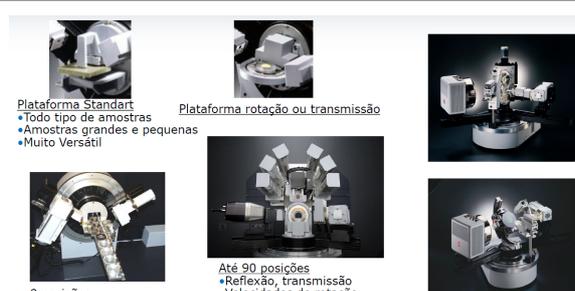
## Preparação das Amostras

- Metais: Espessura mínima: depende do coeficiente de absorção do material sendo determinada por:
 
$$e = \frac{3,2 \cdot D \cdot \text{sen}\Theta}{\mu \cdot D_1}$$

Onde: e - espessura da amostra em cm;  
 µ - coeficiente de absorção linear;  
 D - densidade teórica da amostra;  
 D1 - densidade aparente da amostra.
- Boa reprodutibilidade: possuir uma granulometria média (não superior a 30 microns mas não inferior a 5 microns:

50

## Porta-Amstras



**Plataforma Standart**

- Todo tipo de amostras
- Amostras grandes e pequenas
- Muito Versátil

**Plataforma rotação ou transmissão**

**9 posições**

- Reflexão Transmissão
- Rotação da amostra
- Vários tipos de amostra

**Até 90 posições**

- Reflexão, transmissão
- Velocidades de rotação
- Fácil de tirar e por
- Combinações com óticas e detectores

51

## Porta-Amstras

Capilar montado em um suporte de aço inoxidável ferromagnético conectado ao difratômetro.



Fonte: (SINCROTRON, 2017)

Tubo capilar necessário para acomodação das amostras para o XRD1



Fonte: (PRO BIOMED, 2017)

Acomodação das amostras no tubo capilar



52

## Porta-Amstras

- Câmaras de Aquecimento



- ✓ Altas temperaturas: temperatura ambiente até 2400 ° C (2670 K)
- ✓ Baixas temperaturas: -263 ° C (10 K) hasta 450 ° C (720 K)
- ✓ Pressão: 10<sup>-6</sup> mbar até 60 bar
- ✓ Umidade Relativa: até 90%
- ✓ Atmósferas: Alto vácuo , reativa ou gases inertes
- ✓ Controlada Electronicamente (por software).

53

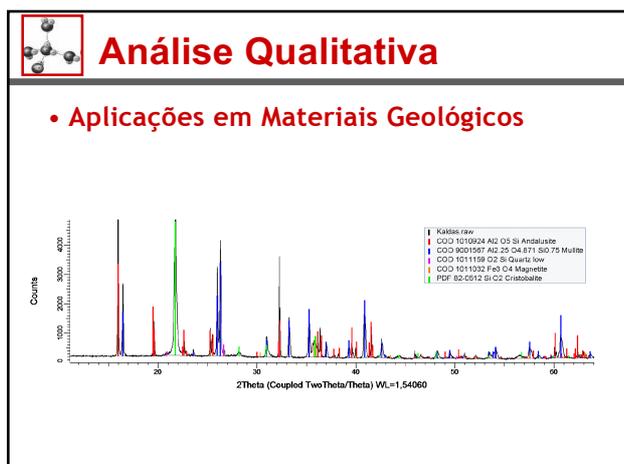
## Porta-Amstras

- ✓ Diferentes Cavidades e Dimensões
- ✓ Low Background
- ✓ Porta-amstras para Argilas
- ✓ Porta-amstras para amostras sensíveis ao ar

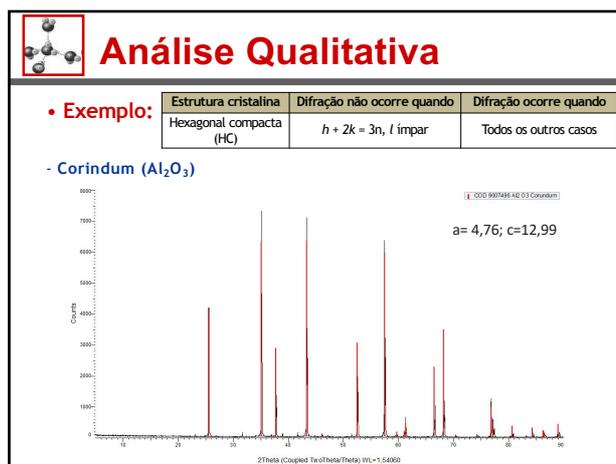


54

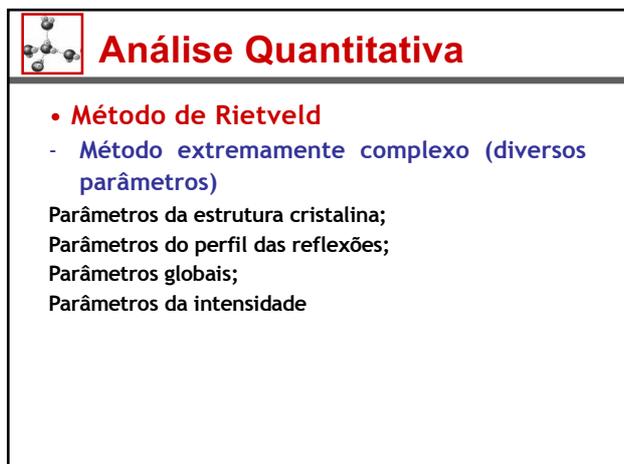




61



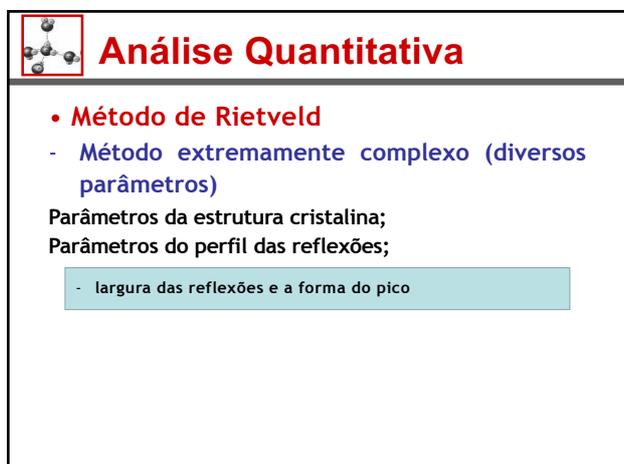
62



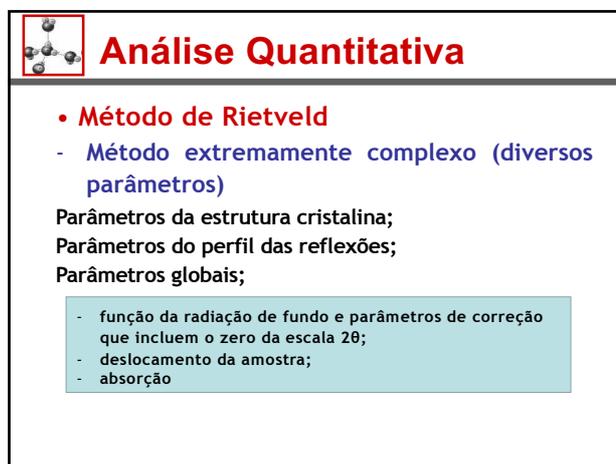
63



64



65



66

**Análise Quantitativa**

- **Método de Rietveld**
  - Método extremamente complexo (diversos parâmetros)

Parâmetros da estrutura cristalina;  
 Parâmetros do perfil das reflexões;  
 Parâmetros globais;  
 Parâmetros da intensidade.

- Fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma

67

**Análise Quantitativa**

- **Método de Rietveld**
  - Método extremamente complexo (diversos parâmetros)

Parâmetros  
 ↓  
 Algoritmo  
 ↓  
 Padrão difratométrico

68

**Análise Quantitativa**

- **Método de Rietveld**
  - Padrão Difratométrico x Resultado Encontrado

Processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados (refinamento de Rietveld)

- Ajuste Empírico (forma do pico)

x

Ajuste por parâmetros fundamentais

69

**Análise Quantitativa**

- **Método de Rietveld**
  - Ajuste Empírico (forma do pico)

Equações utilizadas: Gauss, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII.

- Ajuste por parâmetros fundamentais
  - comprimento e a largura das fendas de incidência e divergência;
  - comprimento e a largura da fonte;
  - fendas Soller;
  - comprimento e a largura da fenda do detector e o raio primário e secundário do goniômetro.

70

**Análise Quantitativa**

- **Método de Rietveld**

**Melhor ajuste do difratograma (método dos mínimos quadrados)**

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

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.

**Intensidade  $y_{ci}$  de cada fase no difratograma**

$$y_{ci} = S_i \sum_k L_{pk} |F_k|^2 \phi(2\theta_k - 2\theta_k) P_k A + y_{fo}$$

onde:  
 $S_i$  é o fator de escala;  
 $k$  é o índice de Miller para reflexão de Bragg;  
 $L_{pk}$  representa a função polarização e função de Lorentz;  
 $\phi$  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, e  
 $y_{fo}$  é a intensidade da radiação de fundo na i-ésima iteração.

71

**Análise Quantitativa**

- **Método de Rietveld**

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[ (y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left( \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left( \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right]$$

...

72

### Análise Quantitativa

- Método de Rietveld

Difratograma ajustado pelo método de Rietveld.

Composição: 95.45%  
MgO 0.96%  
Mg 3.59%

73

### Análise Quantitativa

- Método de Rietveld
- Sofwares
  - Topas
  - GSAS
  - X'Pert Highscore Plus
- Banco de Dados
  - Sistema ICSD (Fichas CIF - Crystallography Information File)

74

### Análise Quantitativa

- Método de Rietveld
- Topas (Total Pattern Analysis Solution)
- Software para Análise de Estruturas Cristalinas;
- Análise Quantitativa de Fases (Rietveld);
- Baseada em Parâmetros Fundamentais;
- Grande Estabilidade numérica;
- Refinamento e Solução de Estruturas.

75

### Análise Quantitativa

- Método de Rietveld

76

### Análise Quantitativa

- Minério de Ferro

Minerais de Ganga (impurezas)

Hematite Fe2O3	0.35 %
Goethite (ferr) FeOOH	3.72 %
Magnetite Fe3O4	96.85 %
Quartz SiO2	0.01 %
Gibbsite	1.21 %
Calcite	0.38 %
Talc	1.74 %
Orthoclase	0.31 %
Albite	0.78 %

77

### Análise Quantitativa

- Fases do Cimento

C3S (H3)-HKL	29.21 %
C3S (H3)	21.22 %
C2S (H2)	9.54 %
C3A_cubic	1.35 %
C3A_rhomboh	0.24 %
C4AF	9.01 %
Liite	0.02 %
Portlandite	2.64 %
Pelliclase	0.33 %
Quartz	1.04 %
Argente	0.98 %
Leptogonite	1.24 %
Asphérrite	0.68 %
Gypsum	0.12 %
Aluminato	4.50 %
Anhyrite	0.19 %
Calcite	14.56 %
Dioxonite	0.10 %
Albite	1.41 %
Miscelito 281	0.00 %
Miscelito 107	0.00 %

78

## Análise Quantitativa

- Refinamento de Estrutura Cristalina de polímeros

79

## Análise Quantitativa

- Grau de Cristalinidade de polímeros

80

## Análise Quantitativa

- Câmara de Temperatura - Transição de Fases

81

## Análise Quantitativa

- Polimorfismo clássico

Um exemplo bem interessante à ser observado é o caso da Calcita e da Aragonita:

Embora ambas possuam a mesma composição química ( $\text{CaCO}_3$ ) apresentam diferentes organizações estruturais:

82

## Análise Quantitativa

- Polimorfismo - Paracetamol

Um exemplo bem conhecido de polimorfismo em princípio ativo de fármacos é o caso do Paracetamol

Nichols & Frampton (1998) J.Pharm.Sci. 87(6), 684-693

83

## Análise Quantitativa

- $\text{C}_3\text{A}$  - Ortorrômico ou monoclinico?

FELIPE LIMA DA COSTA

Resumo da publicação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Construção e Infraestrutura da Universidade Federal de Rio Grande do Sul, com registro prévio e obtenção de nota de Matrícula em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Ana Paula Kistchinski  
Conselheiro: Prof. Dr. Enck Rodrigues Monteiro

PORTO ALEGRE  
2017

Fatores microestruturais como morfologia e dimensão dos cristais, polimerização, entre outros, exercem forte influência sobre as propriedades do clínquer (GOBBO *et al.*, 2004). Trabalhos anteriores mostram que a hidratação do  $\text{C}_3\text{A}$  cúbico e ortorrômico ocorrem de maneiras distintas, formando diferentes produtos de hidratação com morfologias e cinética de reação distintas (BOIKOVA *et al.*, 1977; JUENGER, JENNINGS, H.M., 2001; KIRCHHEIM, A. P. *et al.*, 2009, 2011; STEPHAN, D. *et al.*, 2007; STEPHAN, Dietmar; SEBASTIAN, 2006).

$\text{C}_3\text{A}$  ortorrômico, por exemplo, demonstra uma maior reatividade na presença de água e maior susceptibilidade para absorver água, mesmo em baixas umidades relativas (SEBASTIAN *et al.*, 2014). Kirchheim *et al.* (2008) confirmam esta constatação e complementam afirmando que a forma cristalina ortorrômica do  $\text{C}_3\text{A}$ , quando presente em elevadas proporções no clínquer, possivelmente ocasionará problemas de incho de pega e de trabalhabilidade na massa cimentícia.

Atende-se ao que se solicita a polimerização do  $\text{C}_3\text{A}$  ortorrômico e monoclinico durante a hidratação de cimento, influência de matérias adjuvantes no trabalhabilidade do concreto e também em aspectos relacionados à sua durabilidade, tempo de pega e de trabalhabilidade em aditivos químicos.

84

## Análise Quantitativa

**• C3A - Ortorrômbico ou monoclinico?**

FELIPE LIMA DA COSTA

RENTECIMENTO AO ATAQUE POR SULFATO EM SISTEMAS DE CIMENTO PORTLAND: EFEITO DO POLIMORFISMO DO ALUMINATO TRICÁLCICO

Tema de qualificação submetido ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Construção e Infraestrutura da Universidade Federal da Bahia em 2017, sob a orientação do Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro, com a participação do aluno Felipe Lima da Costa.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro  
Coorientador: Prof. Dr. Erick Rodrigues Monteiro

PORTO ALEGRE  
2017

Fatores microestruturais como morfologia e dimensão dos cristais, polimorfismo, entre outros, exercem forte influência sobre as propriedades do clínquer (GOBBO *et al.*, 2004). Trabalhos anteriores mostram que a hidratação do C<sub>3</sub>A cúbico e ortorrômbico ocorrem de maneiras distintas, formando diferentes produtos de hidratação com morfologias e cinéticas da reação distintas (BOJKOVA *et al.*, 1977; JUENGER, JENNINGS, H.M., 2001; KIRCHHEIM, A. P. *et al.*, 2009, 2011; STEPHAN, D. *et al.*, 2007; STEPHAN, Dietmar; SEBASTIAN, 2006).

**C<sub>3</sub>A ortorrômbico, por exemplo, demonstra uma maior reatividade na presença de gipsos e alta susceptibilidade para absorver água, mesmo em baixa umidade relativa (~55%) (MURBINA *et al.*, 2014). Kirchheim *et al.* (2006) confirmam esta constatação e complementam afirmando que a forma cristalina ortorrômbica do C<sub>3</sub>A, quando presente em elevadas proporções no clínquer, qualitativamente ocasionam problemas de ataque de pega e de trabalhabilidade na massa cimentícia.**

**Acreditamos que a síntese do polimorfismo do C<sub>3</sub>A frente a sua reatividade durante a hidratação do cimento influencia de maneira determinante na trabalhabilidade do concreto e também em aspectos relacionados à sua durabilidade, tempo de pega e desenvolvimento de aditivos químicos.**

85

## Análise Quantitativa

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO RESÍDUO PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO<sub>2</sub>) NAS PROPRIEDADES DAS ASSINALADAS DE REVESTIMENTO E NA SUA CAPACIDADE FOTOCATALÍTICA

Diana Daise Mariano de Albuquerque

Qualificação de Mestrado apresentada ao PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL, como requisito parcial à obtenção do título de MESTRA EM ENGENHARIA CIVIL

Orientador: Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro  
Agência Financiadora: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Salvador  
2017

**\* 2.1.1 - Resíduo proveniente da produção de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)**

Entre os resíduos sólidos gerados no Brasil e como foco do presente projeto está o minério não reagido (MNR), gerado no processo de produção do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), pela rota sulfato.

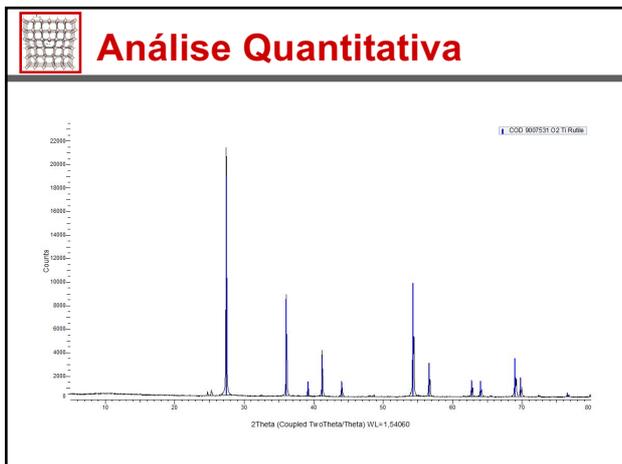
O TiO<sub>2</sub> é comumente encontrado na forma de óxido por sua alta afinidade com o oxigênio, sendo o nono elemento mais abundante na crosta terrestre (MAIA, 2001). No campo industrial, o titânio é usado principalmente na forma metálica, de óxido e óxetos. **De preferência, devido ao interesse econômico, há a síntese (FTI-TiO<sub>2</sub>) ou a síntese (TiO<sub>2</sub>) a partir (TiO<sub>2</sub>) e a síntese (TiO<sub>2</sub>) a partir (TiO<sub>2</sub>) (FIGUEIREDO, 2009).**

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um dos materiais fotocatalíticos mais utilizados para desenvolver materiais e soluções inovadoras em diversas áreas: purificação da água e ar, superfícies antibacterianas, auto-esterilizantes, cosméticos e materiais de construção, e é geralmente encontrado em três fases cristalinas (anatase, rutilo e brookita) (Figura 1), das quais o anatase é o mais estável e o rutilo são as fases mais fototóxicas. O anatase e o rutilo são compostos por cadeias de octaedros de TiO<sub>4</sub> mais, com conectividades diferentes. No anatase, os octaedros compartilham quatro arestas (Figura 1a) enquanto que no rutilo apenas duas arestas conectam os octaedros com seus vértices mais próximos (Figura 1b) (VERBURGHEIN, 2015).

Figura 1 – Estrutura das fases de TiO<sub>2</sub>: (a) Anatase, (b) Rutilo e (c) Brookita.

Fonte: SILVA, RANGANI e NAKA, 1984.

86



87

## Trabalho (8,0 pontos)

- **Parte 01 (5,0 pontos)**
  - Caracterizar um material fornecido por FTI-R (quantitativo) e DRX (quali-quantitativo).
  - Escrito
  - Oral (10 min)
- **Parte 02 (3,0 pontos)**
  - Apresentar um artigo QUALIS A1-B2 que envolva as duas técnicas (FTI-R e DRX)
  - Oral (15 min)

**Data: 14/11/2018 - 14h50 às 17h35**

88

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
Escola Politécnica  
DCTM - Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais

# Técnicas de Caracterização de Materiais

Difração de Raios X (DRX)

**Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro**  
verasribeiro@hotmail.com

89