

MICROSCOPIA CORRELATIVA E DESAFIOS NA CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE GRAFITA

CORRELATIVE MICROSCOPY AND CHALLENGES IN TECHNOLOGICAL CHARACTERIZATION OF GRAPHITE

Eduardo de Souza Caldeira

Aluno de Graduação da Geologia 5º período, UFRJ
Período PIBIC: Setembro de 2023 a Agosto de 2024
eduardodesouzacaldeira@gmail.com

Reiner Neumann

Orientador, geólogo, D.Sc.
rneumann@cetem.gov.br

Matheus Lamas Machado

Coorientador, geólogo, M.Sc.
mmachado@cetem.gov.br

Felipe Emerson André Alves

Coorientador, geólogo, D.Sc.
felipeemersonaalves@gmail.com

RESUMO

A grafita tem grande importância na indústria tecnológica, como no desenvolvimento de materiais refratários e eletrônicos. Neste estudo, foi realizada a análise de DRX de um filito com grafita, juntamente com a confecção de seções polidas para aquisição de imagens BSE e de microscopia óptica de luz refletida, as quais foram submetidas a processamento no software FIJI, em microscopia multimodal. A microscopia multimodal combina dois ou mais tipos de técnicas de microscopia que, através de métodos de processamento de imagem, permitem a análise de múltiplas propriedades mineralógicas de uma mesma amostra. O presente trabalho aborda os desafios na caracterização tecnológica da grafita e tem como objetivo explorar o potencial da microscopia multimodal como alternativa para caracterização e quantificação do mineral. Através dos dados obtidos pela metodologia adotada, notou-se que a caracterização tecnológica através de métodos tradicionais como Difração de Raios X (DRX) / Método de Rietveld mostrou-se pouco precisa. Enquanto isso, o processamento de imagem demonstrou que, apesar dos desafios como aquisição de imagens, o método localiza eficazmente o mineral nas amostras, permitindo análise das características texturais, e melhor consistência na comparação com os teores de grafita medidos por TGA. Isso destaca a importância de uma análise mais integrada e abrangente, ao mesmo tempo que aplicada.

Palavras chave: microscopia correlativa; processamento de imagem; TGA.

ABSTRACT

Graphite has significant importance in the technological industry, such as in the development of refractory and electronic materials. In this study, XRD analysis of a phyllite with graphite was conducted, along with the preparation of polished sections for acquiring BSE images and reflected light optical microscopy, which were processed in the FIJI software, in multimodal microscopy. Multimodal microscopy combines two or more types of microscopy techniques that, through image processing methods, allow for the analysis of multiple mineralogical properties of the same sample. This work addresses the challenges in the technological characterization of graphite and aims to explore the potential of multimodal microscopy as an alternative for the characterization and quantification of the mineral. Through the data obtained by the adopted methodology, it was noted that technological characterization through traditional methods such as X-ray Diffraction (XRD) / Rietveld Method proved to be inaccurate. Meanwhile, image processing demonstrated that, despite challenges such as image

acquisition, the method effectively locates the mineral in the samples, allowing for the analysis of textural characteristics and better consistency in comparison with the graphite contents measured by TGA. This highlights the importance of a more integrated and comprehensive analysis, while also being applied.

Keywords: correlative microscopy; image processing; TGA.

1. INTRODUÇÃO

A formação da grafita ocorre durante o processo de grafitização, de caráter irreversível, resultante do aumento progressivo do grau metamórfico condicionado às rochas contendo material rico em carbono (BUSECK & BEYSSAC, 2014). Além de crucial para a termometria de rochas devido à sua capacidade de registrar temperaturas de formação (BEYSSAC et al., 2002), sua importância tecnológica é indiscutível, especialmente em um contexto onde a busca por materiais de alto desempenho é constante. No entanto, a caracterização tecnológica da grafita apresenta desafios significativos, particularmente devido às suas propriedades químicas e físicas. Quando misturada com outros minerais, a grafita apresenta baixo contraste nas imagens de Elétrons Retroespalhados (BSE) obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), o que dificulta sua identificação dentro de uma matriz mineral. A microscopia correlativa surge como uma abordagem promissora para produzir imagens multicomponentes através da correlação de imagens obtidas de diferentes microscópios (GOMES, 2016). A integração de técnicas avançadas de análise e processamento de imagens é fundamental. O uso de algoritmos pode aprimorar a qualidade das imagens, destacando as características distintivas da grafita e permitindo uma identificação mais precisa. A microscopia correlativa, que combina imagens obtidas de diferentes tipos de microscópios, potencializa ainda mais essa abordagem. Ao correlacionar imagens de microscopia óptica e MEV, por exemplo, é possível combinar as vantagens de ambas as técnicas: a resolução e o contraste remetendo à composição do BSE com as propriedades óticas da microscopia por luz refletida. A escassez de estudos que aplicam técnicas como a microscopia correlativa à petrografia de rochas oferece uma oportunidade de desenvolvimento de metodologias para identificação de fases de baixo contraste e quantificação por processamento de imagem.

2. OBJETIVO

O objetivo desta pesquisa é desenvolver um método de processamento de imagens para auxiliar na localização e reconhecimento da grafita por meio da microscopia correlativa. O estudo visa superar os desafios de caracterização da grafita e oferecer uma alternativa à difração de raios X e método de Rietveld, integrando imagens de microscopia óptica e MEV com técnicas de processamento de imagens, apoiadas na quantificação por análise termogravimétrica. Além disso, busca-se potencialmente contribuir para a otimização das técnicas de caracterização mineralógica, fornecendo um método replicável que possa ser aplicado em diferentes contextos geológicos para aquisição de informações petrográficas.

3. METODOLOGIA

Uma amostra de grafita-filito da sequência metavulcanossedimentar Rio das Mortes, no Cinturão Mineiro, foi britada abaixo de 500 μm e classificada quanto à sua granulometria entre 38-500 μm . Alíquotas representativas foram selecionadas para a confecção de seções polidas em resina epóxi e para aquisição de DRX em um equipamento Bruker D8 Advance Eco com tubo de $\text{CuK}\alpha$. A quantificação mineral foi realizada utilizando o software Diffrac Topas 5.0, pelo método de Rietveld. Das seções polidas foram gerados mosaicos de imagens de microscopia óptica de luz refletida, obtidas em um microscópio ótico ZEISS Axio Imager M2M com objetiva de 10x e platina motorizada (Figura 1b), que foi ajustado para baixa iluminação e configurações favorecendo o material com maior refletância; e imagens de BSE, obtidas em um MEV ZEISS Sigma 300 VP a 15 kV (Figura 1a), com distância de trabalho de 8 mm. Além disso, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) numa termobalança Netzsch STA 449 F1.

Material nas faixas granulométricas 500x425 μm , 425x300 μm e 300x212 μm foram analisadas duas vezes: inicialmente em atmosfera de nitrogênio, de 25 a 850 $^{\circ}\text{C}$ com rampa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}$, seguido de isoterma em 850 $^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos para desidratação de minerais hidratados; e após resfriamento, uma reanálise em ar (atmosfera oxidante) sob as mesmas condições para quantificação da massa de grafita transformada em dióxido de carbono, evitando sobreposição de eventos físico-químicos na mesma janela de temperatura.

O software FIJI foi utilizado para todo o processamento de imagens (SCHINDELIN, 2012). Após a aquisição dos mosaicos de BSE e ótica, realizou-se a correção de brilho e contraste das imagens óticas, seguida da aplicação de um filtro gaussiano (150 px) para remover a iluminação heterogênea da aquisição das imagens do mosaico ótico. Com as imagens ajustadas para condições de trabalho equivalentes, aplicou-se o filtro convolucional *Non Local Means Denoising* para aumentar a nitidez e reduzir o ruído em ambas as imagens, com parâmetros de 15 para σ (área de busca em px) e 1 para o coeficiente de suavização nas imagens de BSE, e σ de 5 nas imagens obtidas pela microscopia óptica. Em seguida, foi aplicado um filtro de borda *Find Edges* para definir os limites entre as partículas e a resina nos mosaicos.

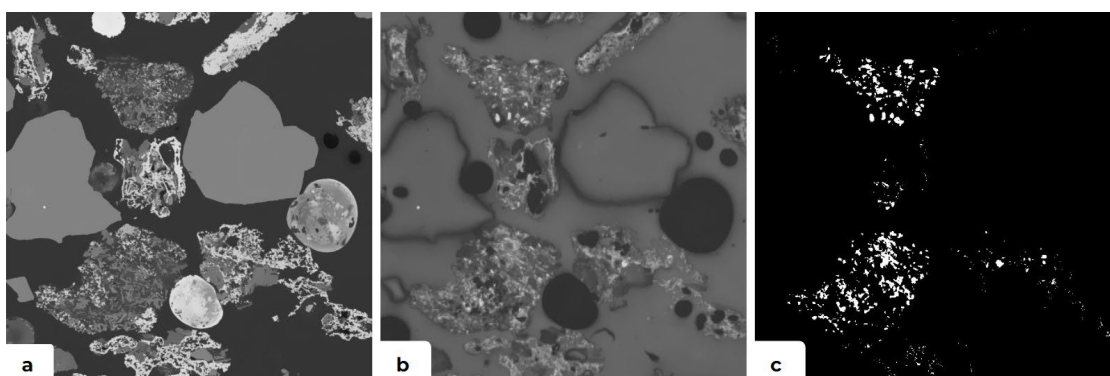


Figura 1: a) Imagem de BSE. b) Imagem de microscopia ótica. c) representação do comando lógico *AND*, localização da grafita.

O algoritmo SIFT (*Scale-Invariant Feature Transform*) foi utilizado para detectar características comuns nas imagens de bordas e definir pontos de interesse correspondentes. Os parâmetros foram os seguintes: *Initial Gaussian Blur* (1,00), que controla a suavização inicial a ser aplicada na imagem; *Image Size Range* (30-800), que define a faixa de tamanho dos pixels considerada para a correspondência de características; e *Maximal Error* (10px), que indica a tolerância máxima de erro em pixels. Após o mapeamento dos pontos pelo SIFT, eles foram projetados nos mosaicos originais para realizar o registro de imagens utilizando o algoritmo *BUnwarp*. Esse processo alinha as imagens e compensa distorções através de transformações elásticas, que podem ser causadas pelo uso de diferentes estilos de microscopia, utilizando a imagem BSE como referência.

Foram realizados três tipos de segmentação (thresholds, TH), mantendo o valor de 118 para as imagens óticas e utilizando os valores de 75, 112 e 120 para as imagens BSE, ajustados proporcionalmente aos níveis de cinza observados. As segmentações foram baseadas na alta refletância da grafita na microscopia de luz refletida e na sobreposição da grafita com a resina nas imagens BSE, onde ambas aparecem com baixo nível de cinza devido ao baixo coeficiente de retroespalhamento da grafita e da resina, ambas essencialmente compostas por carbono. A interseção das duas imagens, identificando áreas claras na óptica e escuras em BSE, permitiu a localização da grafita, utilizando o comando lógico *AND* para criar uma terceira imagem (Figura 1c). A análise da imagem resultante, quantificada em pixels, revelou a porcentagem dos grãos da amostra correspondente à grafita. Os resultados da quantificação através do processamento de imagens foram ponderados pela densidade, calculada pela densidade teórica dos minerais multiplicada pela quantificação por difração. Por fim, a Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE) foi utilizada para estimar o erro de cada método em relação ao TGA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a segunda rodada do TGA, onde as amostras foram submetidas a uma atmosfera oxidante, ocorreu a perda de massa significativa entre 600 e 850°C. Essa perda indica a oxidação e perda de massa da grafita e confirma a presença de grafita na amostra (OLIVEIRA; NEUMANN, 2003) (Figura 2A).

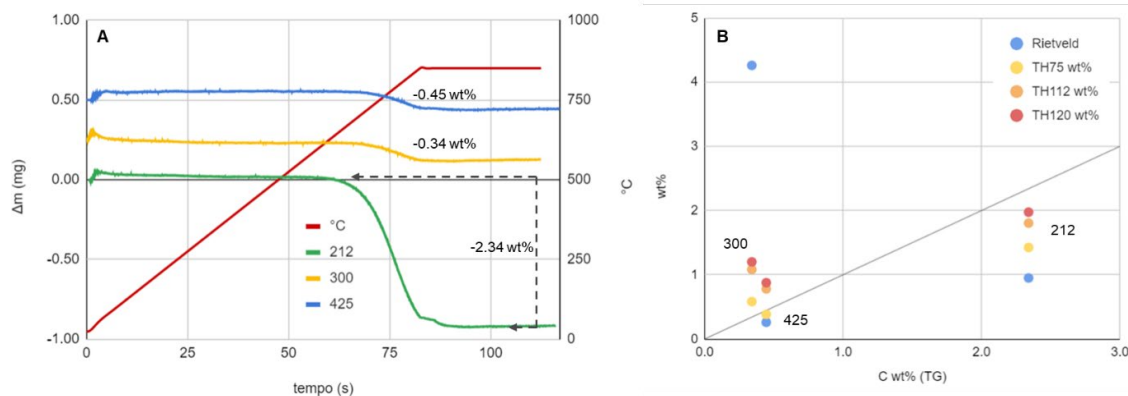


Figura 2: A) Análise Termogravimétrica em atmosfera oxidante, em vermelho a rampa de aquecimento. B) Resultado da quantificação da grafita pelo método de Rietveld e pelo método de processamento de imagem com microscopia correlativa.

A fração granulométrica de 500x425 μm apresenta uma perda de massa significativa de aproximadamente 0,4 wt% ao longo do experimento. A fração de 300 μm demonstra uma perda de massa de aproximadamente 0,34 wt%. Já a fração de 212 μm mostra uma perda de massa de aproximadamente 2,34 wt%. As diferenças nas perdas de massa entre as frações granulométricas indicam que a quantidade de grafita varia conforme o tamanho das partículas.

As análises de DRX/Rietveld em diferentes frações revelou uma composição mineralógica inconstante ao longo de sua granulometria, com algumas variações na concentração dos minerais, sendo a fração 425x300 μm aquela com maior teor de grafita (Figura 3).

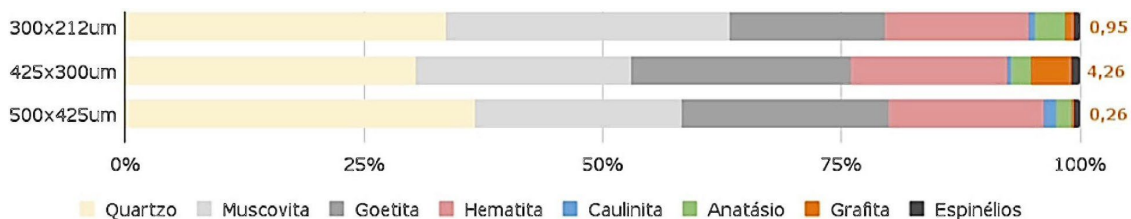


Figura 3: Gráfico da assembléia mineralógica da amostra.

A comparação entre os métodos adotados (Figura 2B) mostra que os métodos de processamento de imagens são inconstantes em relação ao método de Rietveld. Mas apresenta uma gradação relativa aos thresholds, essas variações destacam a influência dos parâmetros de processamento de imagens na quantificação da grafita, indicando a importância de selecionar os thresholds adequados para obter resultados precisos.

A discrepância entre os valores do TGA e do DRX/Rietveld pode ser atribuída a diversos fatores, como erro maior próximo ao limite de detecção por DRX/método de Rietveld (~0,5%), orientação preferencial da grafita e a sobreposição deste pico principal da grafita ao do quartzo nos difratogramas. Grafita também é um mineral com difícil preparação da amostra, pois tende a aderir às superfícies, inclusive de jarros do moinho. Embora o método de Rietveld tenha a vantagem de deconvoluir utilizando todas as reflexões, permitindo o refinamento mesmo com a sobreposição do pico principal da grafita à do quartzo, a orientação preferencial da grafita faz com que um pico específico fique muito ressaltado. Isso limita a eficácia do refinamento, tornando esse pico quase o único meio de refinar a grafita quando em quantidade reduzida.

Dessa forma, o quartzo, presente em alta quantidade na amostra, pode estar contribuindo para um refinamento impreciso dos dados de difração de raios X. A relação inversa entre a quantidade de quartzo e grafita — quanto maior a quantidade de quartzo quantificado na amostra, menor a quantificação de grafita (Figura 3) — reforça ainda mais essa observação.

Os resultados do processamento de imagens com diferentes thresholds mostraram variações significativas na quantificação de grafita. Com o threshold de 75, os valores foram 1,42%, 0,58% e 0,38% para granulometrias de 212 μm , 300 μm e 425 μm , respectivamente. Ao aumentar o threshold para 112, os valores subiram para 1,8%, 1,08% e 0,78%, e para o threshold de 120, foram 1,97%, 1,20% e 0,88%. O aumento dos thresholds ampliou a área contemplada, resultando em maior quantificação de grafita. Comparando os dados ponderados pelo peso específico com os resultados de TGA observou-se que o threshold de 75 se aproximou mais dos valores do TGA (Figura 2B).

Apesar da menor taxa de Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE) estar presente no processamento de imagens (47,2% para o threshold de 75, 133,5% para o de 112 e 156,1% para o de 120) em comparação com o método de Rietveld (664,4%), desafios significativos foram identificados, como a subquantificação devido à presença de bolhas e a dificuldade de segmentação causada pela heterogeneidade na iluminação, especialmente no threshold mais alto.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos utilizando diferentes thresholds evidenciam a importância do controle de parâmetros de aquisição de imagens, como iluminação da amostra e polimento da seção, para mitigar os desafios de segmentação e escalabilidade do método. O processamento foi muito eficaz na identificação e localização nas amostras analisadas. A quantificação ainda possui certa limitação se comparado aos resultados de TGA, no entanto, esta abordagem permite, em paralelo, a análise de características texturais como o tamanho médio dos grãos, morfologia das partículas e aspectos de liberação, informações que não são acessíveis através de DRX/método de Rietveld nem TGA. O potencial de identificação e quantificação de fases com baixo contraste em diferentes técnicas de microscopia, destaca a importância da microscopia correlativa como uma ferramenta valiosa na caracterização de materiais.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, aos meus orientadores pela mentoria e ao CETEM pelo suporte do projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEYSSAC, O. et al. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *Journal of metamorphic Geology*, vol. 20, n. 9, p. 859-871, 2002.

BUSECK, P.R.; BEYSAC, O. From Organic Matter to Graphite: Graphitization. *Elements*, vol. 10, n. 6, p. 421-426, 2014.

GOMES, O.D.F.M. Multimodal microscopy: automatic registration of images from optical microscopy and SEM using Fiji/ImageJ. *X Stermat*, p. 60-63, 2016.

OLIVEIRA, C.H. de; NEUMANN, R. Caracterização de Amostra de Concentrado de Grafita. Rio de Janeiro: Coordenação de Análises Mineraias – CETEM, 2003. 18 p.

RIETVELD, Hugo M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Applied Crystallography*, vol. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.

SCHINDELIN, Johannes et al. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature methods*, vol. 9, n. 7, p. 676-682, 2012.