



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Difração de Raios X em Minerais de Bauxita
e Análise Através de Refinamento pelo Método de Rietveld**

Belém-Pará

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Difração de Raios X em Minerais de Bauxita
e Análise Através de Refinamento pelo Método de Rietveld**

Félix Anderson Barros Erdócia
Orientador: Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios

Belém-Pará
2011

Difração de Raios X em Minerais de Bauxita e Análise Através de Refinamento pelo Método de Rietveld

Félix Anderson Barros Erdócia

Dissertação de mestrado submetida ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos a obtenção do grau de mestre em Física na área de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios

Banca Examinadora

Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios
Orientador (UFPA)

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
Membro Interno (UFPA)

Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior
Membro Externo (UFC)

Belém-Pará

2011

Resumo

O alumínio metálico é obtido a partir da bauxita, minério de grande importância industrial, composta por um ou mais tipos de hidróxidos de alumínio, acrescido de uma mistura de compostos contendo sílica, óxido de ferro, titânia e aluminossilicatos. Em virtude da variação na concentração relativa desses componentes, em amostras diferentes de bauxita, a determinação qualitativa e quantitativa da composição mineralógica desse minério, tem importância relevante no que se refere à sua aplicação tecnológica, já que esta está diretamente relacionada com o teor desses componentes. Neste trabalho, aplicou-se em oito amostras de bauxita extraídas de uma mina em Paragominas, o processo de refinamento de espectros de difração de raios X pelo método de Rietveld, onde foram identificadas e quantificadas as fases cristalinas: gibbsita, caulinita, goethita, anatásio, quartzo e hematita. Realizados os refinamentos das amostras, constatou-se que todas apresentavam alto teor de Gibbsita e baixo teor de Goethita o que confere um excelente tipo de bauxita para ser utilizada em processo de extração de alumina.

Belém-Pará

2011

Abstract

The aluminum metal is obtained from bauxite ore, great industrial importance, consisting of one or more types of aluminum hydroxide plus a mixture of compounds containing silica, iron oxide, titania and aluminosilicates. Because of the variation in the relative concentration of these components in different samples of bauxite, the qualitative and quantitative mineralogy of the ore, has great importance with regard to its technological application, since this is directly related to the content of these components. This work was applied in eight samples of bauxite, extracted from a mine in Paragominas, the process of refining the spectra of X-ray diffraction using the Rietveld method, which were identified and quantified the crystalline phases: gibbsite, kaolinite, goethite, anatase, quartz and hematite. Carried the refinements of the samples, we found that all had high levels of Gibbsite and Goethite low which gives an excellent type of bauxite to be used in extraction of alumina.

Belém-Pará

2011

“À minha esposa Evanilda, à meus filhos Bruna, Amanda e Andrey, a meus pais Félix e Andrina, à meus irmãos Erik e Eder, às minhas tias-mães Lúcia e Abádia e em especial a meus avós maternos Lourenço e Bárbara. ””

Agradecimentos

Agradeço.

- Ao Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios, pela orientação, confiança, paciência e pela experiência profissional transmitida ao longo da execução deste trabalho.
- Aos professores que constituíram a banca examinadora, Prof Dr. Rômulo Simões Angélica, Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior.
- A todos os professores do Programa de Pós-Graduação, pelo compromisso e seriedade na condução dos trabalhos.
- Ao Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA), pelas amostras cedidas e pelas coletas de dados, respectivamente.
- À Universidade Federal do Pará, que promoveu meu desenvolvimento acadêmico.
- Aos colegas que compõem a equipe de Física da Escola Tenente Rego Barros: Gerson Pompeu, Marcos André, Waldemir Nascimento, José Alexandre, Leonardo Barreto, Iran Gadelha e Antonio dos Santos.
- Aos meus inúmeros colegas do Grupo Educacional Ideal, que muito me incentivaram a dar continuidade aos estudos.
- Enfim, a todos que de forma direta ou indireta contribuíram, para a realização desse trabalho.

Muito obrigado!

Lista de Figuras

1	(a) Representação bidimensional de uma rede cristalina, onde se observa uma distribuição ordenada de átomos; (b) Representação bidimensional de uma rede não cristalina (<i>amorfa</i>).	p. 7
2	Célula unitária com seus parâmetros de rede.	p. 8
3	As quatorze redes de Bravais: (a) cúbica P; (b): cúbica I; (c) cúbica F; (d) tetragonal P; (e) tetragonal I; (f) monoclinico P; (g) monoclinico C; (h) ortorrômbica P; (i) ortorrômbica I; (j) ortorrômbica C; (l) ortorrômbica F; (m) triclínica; (n) trigonal/hexagonal P; (o) trigonal.	p. 9
4	Representação de um plano onde se destacam os índices de Miller.	p. 10
5	Representação de um espectro de emissão de raios X.	p. 16
6	Difração de raios X por um cristal, onde θ é o ângulo do raio incidente com a superfície, d é a distância entre dois planos paralelos e $d \cdot \sin \theta$ é a diferença de caminho seguido por duas reflexões provenientes de planos sucessivos.	p. 17
7	Representação 2-D da esfera de Ewald no espaço recíproco.	p. 20
8	Representação esquemática das condições experimentais do método de Laue usando uma câmara plana. A) Difratoograma de transmissão; B) Difratoograma de retorno. . .	p. 21
9	Câmara cilíndrica para obtenção de difratograma.	p. 22
10	Difratômetro de raios X esquemático.	p. 29
11	Amostras de bauxitas preparadas para a difração de policristais.	p. 60
12	Perfil de um solo constituído por Bauxita.	p. 61
13	Perfil de um solo preparado pala exploração de Bauxita.	p. 61

14	Difratômetro de raios X.	p. 62
15	Detalhe interno do difratômetro.	p. 63
16	Difratogramas da amostra AM01 obtido através da medida nas condições A. Seis fases foram identificadas com o uso do programa X'Pert Highscore: (a) Gibbsita e Caulinita (b) Hematita e Goetita (c) Quartzo e Anatasio.	p. 66
17	Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de da amostras de bauxita AM01. No quadro de cima os pontos vermelhos representam os resultados experimentais e a linha preta representa o resultado do ajuste. No quadro de baixo a linha vermelha representa a diferença entre o resultado experimental e o resultado teórico obtido através do ajuste.	p. 68
18	Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostras de bauxita AM01. No quadro de cima os pontos vermelhos representam os resultados experimentais e a linha preta representa o resultado do ajuste. No quadro de baixo a linha vermelha representa a diferença entre o resultado experimental e o resultado teórico obtido através do ajuste.	p. 70
19	Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios X A da amostras de bauxita AM02.	p. 71
20	Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios X A da amostras de abuxita AM03.	p. 71
21	Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra de bauxita AM04.	p. 72
22	Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios X A da amostras de abuxita AM05.	p. 72
23	Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios X A da amostras de abuxita AM06.	p. 73
24	Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios X A da amostras de abuxita AM07.	p. 73
25	Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios X A da amostras de abuxita AM08.	p. 74

Lista de Tabelas

1	Classificação dos cristais por sistemas cristalinos	p. 8
2	Fator de multiplicidade para o método do pó	p. 25
3	Seqüência das etapas seguidas no refinamento da medida A na amostra AM01.	p. 68
4	Seqüência das etapas seguidas no refinamento da medida B na amostra AM01.	p. 69
5	Resultado da quantificação mineral das oito amostras de bauxita por DRX - Rietveld.	p. 74

Sumário

Introdução	p. 1
1 CRISTALOGRAFIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X	p. 6
1.1 TÓPICOS EM CRISTALOGRAFIA	p. 6
1.1.1 Introdução	p. 6
1.1.2 Sistemas Cristalinos	p. 7
1.1.3 Redes Espaciais ou Redes de Bravais.	p. 8
1.1.4 Planos Cristalográficos e Índices de Miller.	p. 9
1.1.5 Operações de Simetria: Grupos Pontuais e Grupos Espaciais	p. 10
1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	p. 11
1.2.1 Introdução	p. 11
1.2.2 Produção de Raios X	p. 15
1.2.3 Difração de Bragg	p. 17
1.2.4 Espaço Recíproco e a Esfera de Ewald	p. 18
1.2.5 Difração de Laue	p. 21
1.2.6 Elementos Teóricos da Difração de Raios X	p. 23
1.2.6.1 Fator de Estrutura e Fator de Espalhamento Atômico	p. 23
1.2.6.2 Fator de Multiplicidade	p. 24
1.2.6.3 Fator de Lorentz: Polarização	p. 25

1.2.6.4	Fator de Absorção	p. 25
1.2.6.5	Fator de Temperatura	p. 26
1.2.7	Técnicas de Difração de Raios X	p. 27
1.2.8	Difratômetros de Raios X	p. 28
1.2.8.1	Introdução	p. 28
1.2.8.2	Geometria de Bragg-Brentano	p. 28
1.2.8.3	Seleção de Radiação Monocromática	p. 30
1.2.8.4	Detectores de Raios X	p. 30
1.2.9	Alterações no Padrão de Difração por Efeitos Instrumentais	p. 31
1.2.9.1	Introdução	p. 31
1.2.9.2	Efeito do Ângulo Inicial 2θ	p. 32
1.2.9.3	Efeito das Fendas de Divergência e Recepção	p. 33
1.2.9.4	Deslocamento da Amostra	p. 33
1.2.9.5	Efeito de Divergência Axial	p. 34
1.2.10	Alterações no Padrão de Difração por Características da Amostra	p. 34
1.2.10.1	Tamanho de Partículas	p. 34
1.2.10.2	Espessura da Amostra	p. 35
1.2.10.3	Superfície da Amostra	p. 36
1.2.10.4	Extinção	p. 37
1.2.10.5	Transparência da Amostra	p. 38
1.2.10.6	Orientação Preferencial	p. 39
1.2.10.7	Rugosidade Superficial	p. 39
1.2.10.8	Microabsorção	p. 40
1.2.10.9	Deslocamentos Atômicos	p. 41
2	O MÉTODO DE RIETVELD	p. 44
2.1	INTRODUÇÃO	p. 44

2.2	O PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X CALCULADO	p. 45
2.2.1	Fator de Escala	p. 46
2.2.2	Fator de Estrutura	p. 47
2.2.3	Intensidade da Radiação de Fundo	p. 47
2.3	MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS	p. 48
2.4	FUNÇÕES DO PERFIL DE PADRÕES DE DIFRAÇÃO	p. 50
2.5	ANÁLISE QUALITATIVA DE FASES	p. 52
2.6	ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES	p. 53
2.7	AVALIAÇÃO DO REFINAMENTO	p. 57
2.7.1	Introdução	p. 57
2.7.2	Resíduos	p. 57
3	MATERIAIS E PROCEDIMENTOS/MÉTODOS	p. 59
3.1	AMOSTRAS DE BAUXITAS	p. 59
3.2	DIFRATÔMETRO DE RAIOS X	p. 62
3.3	A METODOLOGIA PARA O REFINAMENTO	p. 63
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	p. 65
	CONCLUSÕES	p. 75
	Referências Bibliográficas	p. 77

Introdução

A Bauxita é um minério a partir do qual se pode obter o alumínio. Após ser tirada do solo, a Bauxita é transformada em alumina pelo processo de refino. Por sua vez, a alumina através do processo de redução, é transformada em alumínio. A bauxita é constituída de um ou mais hidróxidos de alumínio hidratados, óxidos de ferro (*hematita* Fe_2O_3 , *magnetita* Fe_3O_4 e *goethita* $\text{FeO}(\text{OH})$ *entre outros*), dióxido de titânio TiO_2 , silicatos de alumínio, várias misturas de sílica e outras impurezas em quantidades menores [1]. De forma majoritária destacam-se a Gibbsita e outros polimorfos como Boehmita e Diásporo, sendo que as proporções das três formas variam dependendo da localização geográfica da mina.

A Bauxita forma-se em regiões tropicais e subtropicais a partir de rochas que sofrem alterações físicas e químicas sob condições geológicas específicas. Ressalta-se que as bauxitas, geologicamente mais novas, possuem maior conteúdo de Gibbsita e despertam maior interesse comercial.

A composição típica da bauxita de uso industrial é: 40 – 60% de Al_2O_3 ; 12 – 30% de H_2O combinada; 1 – 15% de SiO_2 livre e combinada; 1 – 30% de Fe_2O_3 ; 3 – 4% de TiO_2 ; 0,05 – 0,2% de outros elementos e óxidos [2].

Através do processo Bayer efetua-se a purificação da bauxita, que consiste na obtenção do hidróxido de alumínio e do óxido de alumínio. Este processo é efetuado em várias etapas: **(a) Moagem**: inicia-se por um processo de blendagem (*mesclagem*), que tem como função tornar o material extraído de diversas minas o mais homogêneo possível. Em seguida, o material passa por um moinho de martelos e de barras e posteriormente por um separador de impurezas (*pedaços de madeira, raízes e outros*); **(b) Digestão**: tem como objetivo dissolver o hidróxido de alumínio presente na bauxita e reduzir a sílica reativa (*caulinita*) para isso, introduz-se no produto, NaOH concentrado e opera-se a reação a uma temperatura em torno de 150°C ; **(c)**

Clarificação: remoção dos resíduos sólidos presentes após a digestão; **(d) Evaporação:** agora, o licor oriundo do processo de clarificação passa por trocadores de calor, onde o principal objetivo é o de eliminar parcialmente a água presente; **(e) Precipitação:** o licor agora livre dos sólidos não-solúveis deve ser reconvertido em hidróxido de alumínio, para isso, reduz-se a temperatura do licor para aproximadamente 80°C e em seguida são adicionadas sementes que facilitarão a nucleação e o crescimento dos cristais de hidróxido; **(f) Calcinação:** é a etapa final onde o hidrato é convertido em uma mistura cristalina de formas alotrópicas de Al_2O_3 [3].

Deve-se ressaltar que a adição de CaO facilita a precipitação completa da sílica dissolvida, por meio da formação do silicato de cálcio, que é insolúvel. O quartzo não se dissolve facilmente na solução de soda cáustica, nos processos a baixas temperaturas. Todavia, nas operações com temperaturas elevadas, ele se dissolve com facilidade. Essas condições são exigidas pelo processo Bayer, para dissolução de bauxitas com elevadas concentrações de boehmita e diásporo. Nesse caso, aumentam as perdas de alumina, como também, de soda cáustica, para formar os produtos silicatados. Cabe lembrar que para cada tonelada de sílica dissolvida durante a digestão são consumidas cerca de 1,0 t de soda cáustica e 1,0 t de alumina, para formar os produtos silicatados necessários à remoção da sílica dissolvida da solução. A composição estequiométrica do sílico aluminato de sódio provavelmente está associada às condições da precipitação. Estima-se que a obtenção de alumina, com base em bauxitas com elevado teor de sílica, provoca um aumento da ordem de 20% nos custos operacionais. Por essas razões, minérios de bauxitas com teores de sílica reativa superiores a 5% são considerados antieconômicos para o processo Bayer.

Através do desenvolvimento de métodos em análises químicas, microscopia (*óptica e eletrônica*), difração de raios X, e outros, pode-se fazer a análise microestrutural, tanto no aspecto qualitativo quanto no quantitativo, para a obtenção das propriedades físicas da bauxita.

Dos métodos citados, destaca-se a difração de raios X como um dos mais utilizados na caracterização de materiais cristalinos. Precisamente, desde a década de 20 a difração de raios X tem sido aplicada para a análise quantitativa de mistura de fases [4].

Na determinação da estrutura de um material, assim como, na investigação de suas propriedades e aplicações, a quantificação de fases é uma técnica de fundamental importância. Esta técnica tornou-se nas últimas décadas uma ferramenta de extrema relevância no controle de qualidade industrial.

A determinação da cristalinidade, parâmetros de rede cristalina, e medidas mais específicas, como tensão residual, tamanho de cristalitos e textura também podem ser obtidos através da difração de raios X.

Os primeiros resultados na aplicação do método de difração eram obtidos por câmaras, onde o sistema de detecção dos feixes difratados eram filmes. Entre 1950 e 1960 foram desenvolvidos os primeiros difratômetros com contadores de fótons para detecção [5].

Difratômetros de pó automáticos foram desenvolvidos para a obtenção de dados como o intuito de uma análise com maior rapidez e eficiência, sendo que até o início da década de 80, muitos dos difratômetros de pó não eram automatizados. Aliando-se a esse fato, muitos instrumentos não tinham motores de passo nem fontes de alta intensidade (>1.0 kW). Desta maneira, durante muito tempo, análises qualitativas e semiquantitativas eram muito lentas [6].

Vários métodos de análise quantitativa de fases foram desenvolvidos como: método de difração por absorção, método do padrão externo, método do padrão interno, método da relação de intensidades I/I coríndon, método da comparação direta, método de matriz e método polimorfo [4].

Ressalta-se que a eficiência destes métodos depende da obtenção de intensidades de reflexão precisas e da utilização de padrões para construção de curvas de calibração.

O cálculo das intensidades integradas dos picos de difração é fundamental na análise quantitativa de fases, pois as intensidades integradas de cada fase na mistura são proporcionais à quantidade presente na mistura.

Em 1969 Hugo Rietveld desenvolveu um método que é amplamente reconhecido na análise estrutural de quase todos os materiais cristalinos, sendo que, nos últimos anos, este método tem obtido grande êxito na análise quantitativa de fases já que é extensivamente utilizado nas áreas de ciência dos materiais e outras [7].

O método de Rietveld é baseado na comparação do padrão de difração de raios X observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes. Após a preparação das amostras, todas as medidas e todos os cálculos podem ser feitos automaticamente.

O padrão calculado utiliza a célula unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e parâmetros térmicos para definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e largura dos picos, e a intensidade da radiação de fundo.

O padrão calculado é comparado ao padrão observado, ponto por ponto e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados [8].

O método apresenta vantagem de se obter um padrão de difração através de modelos mate-

máticos, que permitem também a correção de efeitos de aberrações sistemáticas, provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios X.

Em muitos casos há sobreposição de picos de difração, porém mesmo neste caso, o método permite a definição das posições e intensidades das reflexões de Bragg, de modo que as intensidades das reflexões de cada fase podem ser avaliadas com boa precisão. Desta forma, o método de Rietveld não se restringe apenas a uma determinada faixa do padrão de difração, o que possibilita uma maior precisão nos resultados da análise quantitativa, quando comparado aos métodos tradicionais que utilizam reflexões isoladas. Vários fatores vêm colaborando com o uso cada vez mais freqüente do Método de Rietveld, onde se destacam: o constante aperfeiçoamento nos métodos computacionais e a obtenção de dados digitais por difratômetros automáticos.

O programa utilizado neste trabalho para aplicação do método é o FULLPROF sendo de autoria de **J. Rodriguez-Carvajal** e é usado para realizar refinamento Rietveld coletados com passo de ordem constante em 2θ , ou realizar a indexação das reflexões de Bragg de um padrão, ajustando o perfil, sem conhecimento da estrutura completa. A escolha do programa se deve ao fato dele apresentar uma série de vantagens que serão posteriormente comentadas.

O objetivo deste trabalho é a ratificação da aplicação do método de Rietveld para estruturas policristalinas, mais especificamente o estudo quantitativo das fases presentes em AMOSTRAS DE BAUXITA dando maior ênfase a quantificação da sílica reativa encontrada nas respectivas amostras.

Este material foi escolhido porque é de grande interesse tecnológico e apresenta características que dificultam a análise quantitativa pelos métodos tradicionais. Vale ressaltar que vários trabalhos realizados com o intuito da quantificação da bauxita não obtiveram resultados satisfatórios.

A análise quantitativa de fases da BAUXITA é bastante dificultada pela coexistência das fases, que impossibilita a utilização de padrões para comparação no cálculo das porcentagens das fases contidas na amostra. Além disso, ocorre sobreposição dos picos em quase toda a extensão do padrão de difração.

O método de Rietveld determina as posições e intensidades dos picos de difração por modelos matemáticos, o que estabelece as condições básicas para obtenção de resultados mais precisos na análise quantitativa das fases presentes na amostra.

O desenvolvimento deste trabalho foi dividido em duas partes: parte teórica e aplicação do método.

A parte teórica foi desenvolvida em três etapas:

- (a) Noções de cristalografia;
- (b) Aspectos teóricos da difração de raios X;
- (c) O método de Rietveld.

A parte experimental, que inclui o teste de validade do método, foi aplicada ao refinamento de estruturas e análise quantitativa de fases.

O método será aplicado a oito amostras de bauxita, classificadas de AM-01 a AM-08, extraídas da mina situada no município de Paragominas (PA).

1

CRISTALOGRAFIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

1.1 TÓPICOS EM CRISTALOGRAFIA

1.1.1 Introdução

Os materiais sólidos classificam-se em cristalinos ou amorfos. Os sólidos amorfos não têm ao longo de sua estrutura uma ordem ou periodicidade estrutural, como é o caso do vidro, plástico e vários polímeros. Os sólidos cristalinos, por sua vez, apresentam estrutura constituída por arranjos atômicos ou moleculares que se repete numa forma periódica tridimensional [9]. Na figura 1 observa-se um esquema bidimensional para os dois tipos de rede, proposto por

Zachariasen: (a) cristalina e (b) amorfa. Zachariasen propôs que um material na forma amorfa deveria ter energia interna menor do que quando estivesse na forma cristalina e que ambas as formas deveriam ter ligações semelhantes, mas estruturas bem distintas.

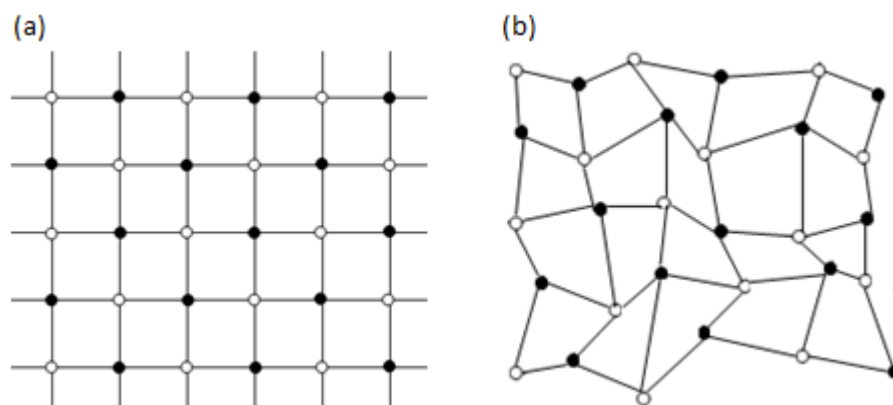


Figura 1: (a) Representação bidimensional de uma rede cristalina, onde se observa uma distribuição ordenada de átomos; (b) Representação bidimensional de uma rede não cristalina (*amorfa*).

1.1.2 Sistemas Cristalinos

Uma estrutura cristalina é formada por uma unidade que se repete ao longo de toda estrutura. Esta unidade que se repete ao longo da estrutura é chamada de Célula Unitária. A união de diversas células unitárias, arranjadas tridimensionalmente, formam a Rede Cristalina. Existem sete tipos de sistemas cristalinos associados as células unitárias: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, romboédrica (*ou trigonal*), hexagonal, monoclínico e triclínico. O que diferencia esses tipos de células unitárias é a relação entre seus parâmetros de rede, conforme se observa na figura 2, que são definidos da seguinte forma: $\vec{a}$, $\vec{b}$, e $\vec{c}$ indicam o comprimento dos três eixos (*comprimentos axiais*) e α , β e γ são os três ângulos existentes nos vértices da célula (*ângulos interaxiais*), conforme tabela 1.

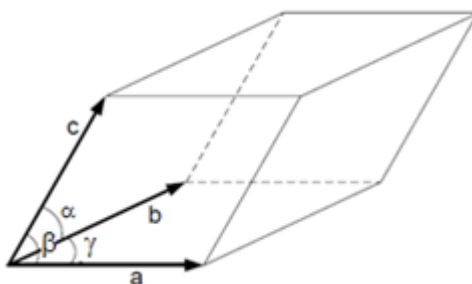


Figura 2: Célula unitária com seus parâmetros de rede.

Os eixos das células unitárias são identificadas por letras minúsculas $\vec{a}$, $\vec{b}$, e $\vec{c}$.

Os ângulos formados pelos eixos podem ser assim descritos: α , β e γ .

Tabela 1: Classificação dos cristais por sistemas cristalinos

SIMETRIA	PARÂMETROS DE REDE		EXEMPLO
CÚBICA	$\vec{a} = \vec{b} = \vec{c}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	-
TETRAGONAL	$\vec{a} = \vec{b} \neq \vec{c}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	ANATÁSIO (TiO_2)
ORTORRÔMBICA	$\vec{a} \neq \vec{b} \neq \vec{c}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	GOETHITA ($\text{FeO}(\text{OH})$)
ROMBOÉDRICA	$\vec{a} = \vec{b} = \vec{c}$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	HEMATITA (Fe_2O_3)
HEXAGONAL	$\vec{a} = \vec{b} \neq \vec{c}$	$\alpha = \beta \neq 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	QUARTZO (SiO_2)
MONOCLÍNICA	$\vec{a} \neq \vec{b} \neq \vec{c}$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	GIBBSITA ($\text{Al}(\text{OH})_3$)
TRICLÍNICA	$\vec{a} \neq \vec{b} \neq \vec{c}$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	CAULINITA ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)

1.1.3 Redes Espaciais ou Redes de Bravais.

As estruturas cristalinas são arranjos *regulares*, tridimensionais e periódicos, de átomos no espaço. A regularidade com que os átomos se agregam, dando origem a diversas estruturas cristalinas, depende de dois fatores: do tipo de ligação entre os átomos e de sua compacidade. Nos sólidos, essas estruturas são descritas através de um conceito geométrico chamado **rede espacial**.

Existem cinco arranjos básicos para os pontos na rede na célula unitária. Cada arranjo é identificado por uma letra de Hermann-Mauguin: **P** (*célula primitiva* pontos localizados nos vértices da célula); **C** (*base centrada* pontos centrados nas faces ou nas extremidades do cristal); **F** (*face centrada* pontos situados em todas as faces); **I** (*corpo centrado* pontos situados no centro do volume da célula unitária); **R** (*célula romboédrica: célula primitiva*

hexagonal).

O cristalógrafo francês A. Bravais, em 1848, a partir dos sete sistemas cristalinos, mostrou que na natureza só existem 14 redes cristalinas, conhecidas como rede de Bravais, conforme a figura 3 [9].

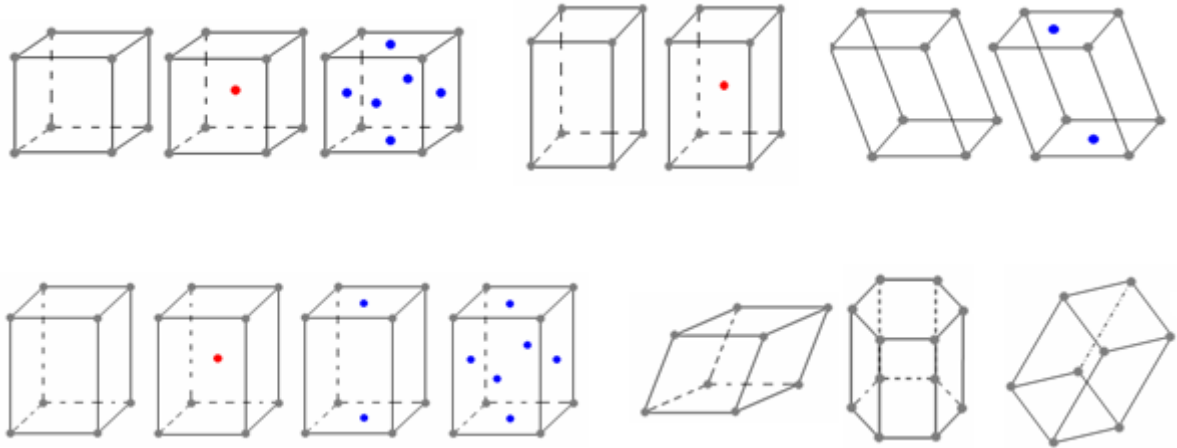


Figura 3: As quatorze redes de Bravais: (a) cúbica P; (b): cúbica I; (c) cúbica F; (d) tetragonal P; (e) tetragonal I; (f) monoclínico P; (g) monoclínico C; (h) ortorrômbica P; (i) ortorrômbica I; (j) ortorrômbica C; (l) ortorrômbica F; (m) triclínica; (n) trigonal/hexagonal P; (o) trigonal.

1.1.4 Planos Cristalográficos e Índices de Miller.

No interior da célula unitária, a posição de cada átomo é especificado por um vetor $\vec{r}$, enquanto que a posição de cada célula é especificado pelo vetor $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, assim, o cristal pode ser completamente descrito pelas translações ao longo da célula dos três vetores ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$).

É possível definir planos para um cristal, formando uma família de planos com uma distância interplanar comum. Estas famílias de planos são especificadas por três números inteiros (h , k , l), conhecidos como os índices de Miller. Se um plano de uma determinada família (h , k , l) passa pela origem da célula unitária o próximo plano desta família cruza o eixo **a** em a/h , o eixo **b** em b/k e o eixo **c** em c/l [10]. Na figura 4, tem-se como exemplo, a representação de um plano com índices (3,2,1).

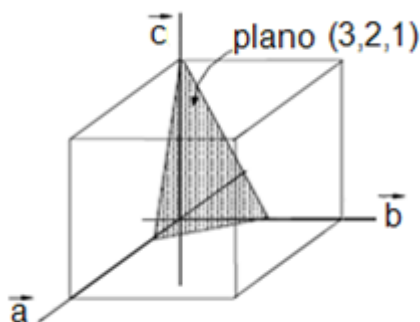


Figura 4: Representação de um plano onde se destacam os índices de Miller.

1.1.5 Operações de Simetria: Grupos Pontuais e Grupos Espaciais

Cada tipo de rede de Bravais difere no formato da célula unitária e nas suas operações de simetria existentes. Operações de simetria são transformações capazes de retornar uma figura ou forma geométrica a condições equivalentes às do início, sendo assim a mais fundamental propriedade do estado cristalino.

Um grupo pontual é um conjunto de elementos de simetria no qual um ponto permanece fixo sob todas as operações de simetria. Para se interpretar a leitura dos dados da difração de um cristal é necessário deduzir o seu grupo pontual. A simetria contém informações sobre a ordem interna do cristal, enquanto que a intensidade do raio difratado contém informações estruturais sobre as posições atômicas. Além disso, o conhecimento das relações de simetria dos átomos, íons, ou moléculas em estruturas simplifica as operações práticas de determinação da estrutura cristalina, uma vez que reduz o número de parâmetros que devem ser determinados [11].

As operações de simetria fundamentais são:

- (a) Translações;
- (b) Rotações em torno de eixos que passam por uma origem;
- (c) Reflexões em relação a planos que contem a origem; e
- (d) Inversão relacionada a um centro de simetria no cristal.

As operações de simetria: reflexão e rotação são chamadas de operações pontuais, daí denomina-se grupo cristalográfico pontual, ou classe do cristal como sendo o conjunto de simetrias não translacionais que podem ser executadas deixando um ponto do cristal fixo. A

partir dos sete sistemas de cristalização é possível obter 32 classes de cristal distintas. No entanto, quando se considera todas as simetrias, ou seja, tanto as translacionais quanto as pontuais resultam um total de 230 grupos espaciais distintos, distribuídos de forma desigual pelos diversos sistemas de cristalização.

1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

1.2.1 Introdução

Na segunda metade do século XIX, um assunto que despertava o interesse de muitos cientistas da época era o estudo dos raios catódicos. O principal problema a ser resolvido era a identificação da natureza e das propriedades destes raios. Ao longo do desenvolvimento da Física, sempre que um novo tipo de radiação era identificado, logo em seguida, havia um investimento de esforços por parte de pesquisadores para esclarecer as seguintes questões: A nova radiação é constituída de partículas ou de ondas? Quando uma radiação era identificada como constituída de partículas as questões passavam a ser: Estas partículas possuem carga elétrica? Essa radiação possui massa? Qual o valor da massa dessas partículas? Terminando o século XIX, algumas destas perguntas haviam sido respondidas a respeito dos raios catódicos. Havia sido identificado que os raios catódicos eram absorvidos pela matéria e que sua absorção era inversamente proporcional à voltagem de aceleração dos mesmos. Foi identificado também que o vidro e alguns cristais ao receber a radiação dos raios catódicos emitem luz visível em um processo chamado de fluorescência. Em 1895, Wilhelm Conrad Röntgen, um físico professor da Universidade de Wurzburg, em Bavária, começou a estudar os raios catódicos. Esses raios são constituídos de elétrons acelerados. Os dispositivos chamados tubos de raios catódicos são dispositivos cilíndricos com paredes de vidro constituídos por dois eletrodos um positivo e outro negativo através dos quais os elétrons são acelerados dentro do tubo. Como os raios catódicos são facilmente atenuados no ar é feito um vácuo no interior do tubo.

Para fazer seus experimentos Röntgen construiu um tubo de raios catódicos. Para detectar os raios ele usava uma placa fluorescente de cianeto de platina e bário. Uma placa desse tipo fluoresce quando atingida pelos raios catódicos. Em suas experiências ele observou um fenômeno que nunca planejara verificar e que também não imaginara a existência. Ele observou que toda

tela de platino bário, distante do tubo, brilhava em fluorescência. Röntgen percebeu que a chapa fluorecia sem ser atingida diretamente pelos raios catódicos. Mas ele verificou que a fluorescência dependia do tubo estar funcionando, ou seja, dependia de haver raios catódicos dentro do tubo para ocorrer a fluorescência. Röntgen tinha certeza que não eram os próprios raios catódicos saindo do tubo que provocavam a fluorescência, pois já havia sido identificado por outros pesquisadores que esses raios catódicos só se propagavam no vácuo. No ar eles eram rapidamente absorvidos e não alcançavam mais que poucos centímetros. Assim, fora do tubo de raios catódicos, não era possível ser detectado estes raios. Sendo assim, a única coisa que restou a ser concluída foi que ao estar funcionando o tubo de raios catódicos estaria gerando uma radiação além dos raios catódicos e que esta nova radiação estaria atravessando as paredes de vidro do tubo e se propagando na sala através do ar. A primeira observação que ele fez foi de que estes raios caminhavam em linha reta e em seguida chamou estes raios misteriosos de raios X. Nas semanas seguintes ele se dedicou inteiramente às medidas para investigar muitas das propriedades dos novos raios que ele designou temporariamente de raios X, utilizando a designação matemática mais usada para uma incógnita, algo desconhecido. Apesar de que os novos raios, posteriormente, passaram a ter o nome de raios Röntgen, ele sempre preferiu a designação de raios X. Colocando placas de madeira ou metal entre o tubo e o detector, Röntgen observou que a radiação que estava detectando era realmente muito penetrante e poderia atravessar estes materiais. Em suas pesquisas, Röntgen verificou que um ânodo de metal pesado como a platina, emite raios X mais penetrante que o feito de elementos leves como o alumínio. A penetrabilidade, ou *dureza* dos raios X aumenta com o aumento da voltagem do tubo. Em 1901, Röntgen foi premiado com o primeiro prêmio Nobel em Física.

Depois de algumas experiências Röntgen pode observar que a nova radiação era transparente a muitas substâncias e que as placas fotográficas podiam ser reveladas por esta radiação. Ele observou também que os raios X não podem ser desviados por campos elétricos nem por campos magnéticos e que estes raios provocam fluorescência em muitas substâncias.

Se Röntgen não tivesse descoberto os raios X, é provável, que um de seus colegas que também estavam desenvolvendo, em diversos países diferentes, pesquisas com tubos de raios catódicos, possivelmente os tivessem descobertos. A descoberta era iminente no contexto da época, onde estudar raios catódicos era equivalente a estudar nanomateriais nos dias de hoje. Porém, isto não abala o mérito de tão grande contribuição para o conhecimento humano dado por este cientista. Röntgen nasceu na cidade de Remscheid na Alemanha, na época esta cidade era chamada de Lennep. Era filho de um tecelão. Recebeu sua educação primária no Instituto de Martinus Herman van Doorn. Deu sequência a seus estudos na Escola técnica de Utrecht. Foi admitido aos estudos na Politécnica de Zurique para estudar Engenharia Mecânica, sem

ter o título de bacharel. Em 1869, graduou-se com um Ph.D. na Universidade de Zurique, com uma tese sobre gases denominada Studien über Gase. Em 1874 se transformou em conferencista na Universidade de Estrasburgo e em 1875 chegou a ser professor da Academia de Agricultura de Hohenheim, Württemberg. Em 1876, retornou a Estrasburgo como professor de Física e em 1879, chegou a ser o chefe do departamento de Física da Universidade de Giessen. Em 1888, transformou-se no físico chefe da Universidade de Würzburg e em 1900 no físico chefe da Universidade de Munique, por petição especial do governo da Baviera.

Nos primeiros anos após a descoberta foram feitas várias tentativas de ver se os raios X poderiam ser refletidos refratados ou difratados em algum material, mas todas sem sucessos. Num dado momento, enquanto investigava a capacidade de vários materiais de pararem os raios, Röntgen colocou uma peça de chumbo em posição enquanto ocorria uma descarga. Röntgen viu aí a primeira imagem radiográfica da história. Röntgen fez a primeira radiografia de uma mão humana. Essa nova descoberta de Röntgen espalhou-se muito rapidamente. Seria no futuro a principal e mais conhecida aplicação dos raios X, a radiografia. Mais tarde, estes raios estariam sendo utilizados pelos hospitais, pelas indústrias e também por laboratórios de pesquisas em matérias e cristalografia em todo mundo.

Os tubos de raios catódicos depois foram aperfeiçoados para serem utilizados como fontes de raios X. As fontes de raios X convencionais que se originaram dos tubos de raios catódicos são chamadas de Tubos de raios X. Em uma fonte deste tipo, elétrons são emitidos termicamente do catodo aquecido e acelerados em direção ao anodo que é chamado de alvo pela diferença de potencial estabelecida entre os eletrodos do tubo. Raios X são emitidos do alvo quando elétrons são freados ao atingí-lo. A produção dos raios X é um dos fenômenos que foram descobertos entre o final do século 19 e o início do século 20 e que fazem parte do que pode ser chamado de primórdios da Física Quântica. São fenômenos que não podem ser explicados razoavelmente pela Física Clássica e que em suas aplicações foram dando contribuições como peças de um quebra cabeças para uma grande revolução na Física que foi a Mecânica Quântica desenvolvida no final da primeira metade do século 20.

Barkla descobriu a presença de uma forte componente nos raios X emitidos. Essa componente era característica do metal que constituía o anodo da fonte de raios X (*tubo de raios X*). Essas duas linhas de emissão mais intensas foram chamadas linhas K e L do espectro. Esses espectros estavam em concordância com o modelo de um átomo tratado por Niels Bohr. Charles Glover Barkla nasceu em 7 de junho de 1877 em Widnes na Inglaterra. Foi educado no Instituto Liverpool e na University College Liverpool. Em 1913, depois de ter trabalhado nas Universidades de Cambridge, Liverpool e King's College London ele foi indicado para professor de filosofia

natura na Universidade de Edimburgo, posição que ele manteve até sua morte. Deu contribuições para formulação das leis do espalhamento dos raios X e nas leis que governam a transmissão de raios X através da matéria e a excitação de raios secundários. Em 1917, Barkla recebeu o Prêmio Nobel com essas contribuições. Foi agraciado com a Medalha de Huygens da Royal Society no mesmo ano. Os raios X tem aplicações importantes nas áreas de cristalografia e de ciências de materiais. Nos dias atuais existem várias técnicas experimentais de pesquisas na área de Física do Estado Sólido como a difração de raios X, absorção de raios X, fluorescência de raios X e estudos de raios X a baixos ângulos (*esta última sendo aplicada para o estudo de superfícies de materiais*). Porém, entre estas técnicas, sem dúvida a mais conhecida e mais importante técnica seria a Difração de Raios X em cristais. Com relação ao desenvolvimento desta última técnica um nome bastante importante foi o de Paulo Peter Ewald que nasceu na Alemanha em 1888 e teve formação de Físico e de Cristalógrafo. Em janeiro de 1912, P. P. Ewald encontrou-se com Max von Laue para discutir as conclusões de sua análise teórica da propagação da luz através de um cristal (*Ewald estava no processo de escrita de sua tese de doutorado a respeito da propagação da luz através de um cristal*). Laue estava mais interessado no fato que Ewald usou como seu modelo de cristal, pequenos osciladores, periodicamente espaçados em três dimensões, distanciados de 10^{-8} cm. Laue sabia dos experimentos de Röntgen que o comprimento de onda dos raios X era da ordem de 10^{-8} cm. Ele suspeitou que um cristal serviria como uma grade ideal para difração de raios X. Apresentou suas idéias para o professor Sommerfeld, mas encontrou diversas objeções. Laue convenceu W. Friedrich e P. Knipping de fazer o experimento. Ambos tiveram sucesso em obter o primeiro diagrama de difração de raios X em cristais na primavera de 1912. O material usado foi o sulfato de cobre. Max von Laue, em 1898, estudou matemática, física e química na Universidade de Estrasburgo. Em 1902 passou a trabalhar com Max Planck na Universidade de Berlim, especializando-se em espectroscopia e radiação. Posteriormente assumiu a condição de professor na Universidade de Zurique em 1912 e na Universidade de Frankfurt am Main em 1914. Laue, aplicou seus conhecimentos da teoria de difração da luz por uma grade de uma e de duas dimensões para o problema de difração por um cristal que possui uma grade tridimensional. Em 1914 ganhou o prêmio Nobel pela teoria de difração formulada em 1912. Outro cientista, também bastante importante para o desenvolvimento da difração de raios X em cristais, foi Sir William Henry Bragg, que foi um físico e químico do Reino Unido. Em 1915, W. H. Bragg recebeu com seu filho, William Lawrence Bragg, o prêmio nobel da Física pelos trabalhos na análise da estrutura cristalina através da difração de raios X. Um cristal é constituído por uma unidade básica que se repete periodicamente formando assim a estrutura cristalina. As dimensões das arestas das células unitárias são chamadas de parâmetros de rede do cristal. Os parâmetros de rede de um cristal são em geral da ordem de grandeza de 10^{-11} m

e 10^{-10} m. Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda entre 10^{-11} e 10^{-8} m. Assim, o comprimento de onda desta radiação é da mesma ordem de grandeza dos parâmetros de rede dos cristais (*os comprimentos de onda de raios X, utilizados em difração, estão na faixa de 0,5 a 2,5 Å*). Este fato faz com que seja possível haver difração de raios X nos cristais. Com a teoria elementar de Laue para a difração de raios X por uma estrutura periódica de átomos e em seguida, o relato de Friedrich e Knipping acerca dos experimentos de difração dos raios X em cristais foi dado o início da Física do Estado Sólido. Os experimentos de difração de raios X em cristais mostraram decisivamente que os sólidos cristalinos são constituídos de uma estrutura periódica. Os experimentos de difração permitiram aos físicos desenvolverem um modelo atômico para a estrutura dos cristais o que permitiu a compreensão das propriedades físicas dos mesmos.

1.2.2 Produção de Raios X

Basicamente duas são as fontes de produção de raios X: **(a)** tubo de raios X, onde as ondas são produzidas pela colisão de elétrons de alta energia (*oriundos de um catodo*) contra um alvo metálico (*anodo*). Este tipo de produção é a que mais se utiliza nos laboratórios de pesquisa, pois além de requerer pouco espaço, o custo é relativamente menor do que a produção por fonte de radiação síncrotron; **(b)** fonte de radiação síncrotron, onde ondas de vários comprimentos de onda são produzidos por elétrons de alta energia que descrevem órbitas circulares no interior de um anel.

As vantagens de se trabalhar com fonte síncrotron estão relacionadas com o fato da intensidade da radiação gerada por ela ser várias vezes superior que a gerada por tubos de raios X e principalmente pela facilidade de se selecionar o comprimento de onda que se deseja trabalhar.

Nos tubos de raios X, durante a produção das ondas, monocromatização e colimação do feixe, grande parte da energia é convertida em calor implicando numa menor eficiência desse processo.

O espectro de raios X, gerado por uma fonte convencional, consiste de pelo menos três picos intensos sobrepostos a uma linha de base contínua denominada de radiação branca (figura 5).

Os elétrons de alta energia emitidos pelo catodo do tubo ejetam elétrons do alvo metálico criando certas vacâncias, o que resulta na transição de elétrons de camadas mais externas do átomo para níveis de energia mais internos e é justamente dessa transição que se explica a formação das três linhas do espectro representado na figura 5.

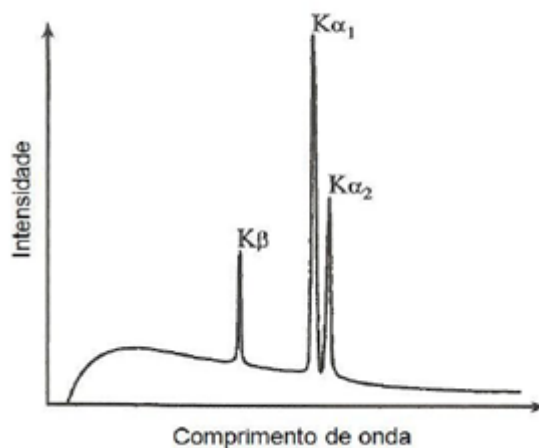


Figura 5: Representação de um espectro de emissão de raios X.

Cada elemento químico emite raios X com um comprimento de onda característico. A radiação produzida pela transição de elétrons da camada L para a camada K é denominada de K_α e da camada M para a camada K de K_β . Existem outras linhas de intensidades bem menores no espectro de emissão, porém estatisticamente K_α e K_β são as que mais contribuem [12] [13].

Observa-se na figura 5 que a componente K_α apresenta dois comprimentos de onda característicos denominados $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ correspondentes às transições $2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ e $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$, respectivamente. Os subscritos $1/2$ e $3/2$ são iguais ao número quântico do momento angular total [14].

Quando fontes convencionais são usadas para a geração de raios X, obtém-se um padrão complexo de difração em virtude da policromaticidade da radiação (presença das linhas $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ e K_β , que resultam em três picos de Bragg para cada conjunto de planos de reflexão) assim como da divergência angular do feixe (causa alargamento e assimetria nos picos de difração).

Podem ser removidos os comprimentos de onda $K_{\alpha 2}$ e K_β , com o uso de monocromadores, que selecionam apenas o comprimento de onda desejado. No caso da divergência angular, sua redução pode ser conseguida pelo uso de colimadores que direcionam, à amostra, a radiação eletromagnética de determinados comprimentos de onda.

Tanto o uso de colimadores quanto o de monocromadores reduzem consideravelmente a intensidade da luz incidente quanto a da luz difratada, por isso, na maioria dos experimentos que utilizam fontes convencionais $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ são aceitáveis.

1.2.3 Difração de Bragg

Em 1913 W.H. Bragg e W.L. Bragg descobriram que substâncias que apresentavam formas macroscópicas cristalinas forneciam padrões notavelmente característicos quando sujeitos a incidência de raios X, bem diferentes dos apresentados, por exemplo, por líquidos, ou ainda, para comprimentos de onda incidentes bem definidos, são observados picos intensos de radiação espalhada.

W.L. Bragg propôs então que o cristal era constituído por uma rede de íons dispostos em planos paralelos, conforme se observa na figura 6, e que as condições para se obter um pico de intensidade acentuada para a radiação espalhada são: (1) que as ondas incidentes (*raios X*) devem ser refletidos especularmente (*ângulo de incidência igual ao de reflexão*) por íons em qualquer plano; (2) que os raios refletidos por sucessivos planos devam se interferir de maneira construtiva [15].

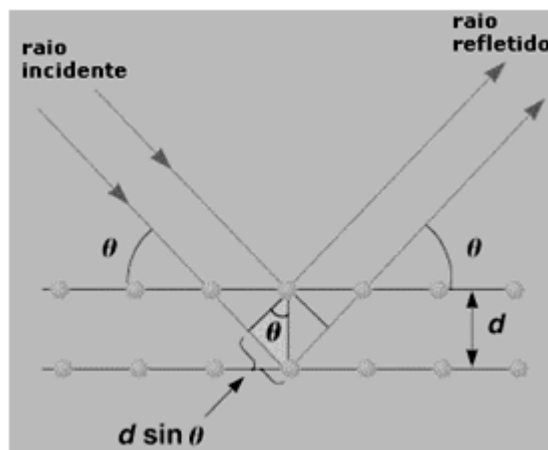


Figura 6: Difração de raios X por um cristal, onde θ é o ângulo do raio incidente com a superfície, d é a distância entre dois planos paralelos e $d \cdot \sin \theta$ é a diferença de caminho seguido por duas reflexões provenientes de planos sucessivos.

Raios especularmente refletidos por planos adjacentes são mostrados na figura 6, onde se observa que a diferença de caminhos entre dois raios é dada por $d \cdot \sin \theta$, onde θ é o ângulo de incidência (*ângulo formado entre o raio e o plano de átomos*). Para que os raios interfiram construtivamente, a diferença de caminhos pode ser expressa em função de um número inteiro de comprimentos de onda, obtendo assim a célebre equação de Bragg [15].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1.1)$$

A razão (d/n) que pode ser obtida da equação de Bragg tem um significado muito específico em cristalografia porque é possível atribuir os índices (h,k,l) para os fictícios planos cujos espaçamentos são (d_{hkl}/n) . Esses planos são chamados fictícios porque eles não passam através dos pontos da rede, mas a sua representação é muito útil na interpretação dos experimentos de difração dos raios X. Na verdade, é praticamente normal omitir a ordem (n) na equação, assim a equação de Bragg pode ser escrita da seguinte forma:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \text{ ou } \lambda = 2d \sin \theta_{hkl} \quad (1.2)$$

1.2.4 Espaço Recíproco e a Esfera de Ewald

A rede recíproca é uma rede derivada da rede direta. Ela permite a solução mais rápida de certos problemas de cristalografia. Através da rede recíproca é possível se enunciar de maneira mais simples certos aspectos da difração de raios X em cristais. As redes recíprocas diferem das redes diretas principalmente porque são escritas no espaço recíproco enquanto a rede direta é escrita no espaço real. Portanto, elas podem ser consideradas como sendo uma única rede, representadas em diferentes espaços. Numa rede direta os átomos de um cristal podem ser posicionados sobre planos, representados por índices (hkl) , definidos em relação a um sistema de coordenadas (xyz) . Ao incidir um feixe de raios X sobre esse cristal, ele será espalhado em diversas direções, de acordo com a Lei de Bragg e com o conjunto de planos (hkl) que espalha o feixe de radiação. Cada conjunto de planos (hkl) gerará um ponto, representando a posição geométrica daquele conjunto de planos no cristal. O conjunto de pontos gerados, para todos os conjuntos de planos, resultará numa nova rede denominada de rede recíproca. Portanto, cada um dos nós do espaço recíproco corresponde a um conjunto de planos da rede cristalina [16] [17].

A posição dos pontos da rede direta é representada por um vetor $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, onde (u,v,w) são inteiros que definem as coordenadas do ponto na extremidade do vetor $\vec{r}$. A posição dos pontos da rede recíproca será definida por um vetor $\vec{r}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, onde (h,k,l) são inteiros. Os eixos da rede recíproca são normais aos planos (*definidos por pares de eixos*) da rede direta ($\vec{a}^* \perp \vec{b}$ e $\vec{c}$, $\vec{b}^* \perp \vec{a}$ e $\vec{c}$, $\vec{c}^* \perp \vec{a}$ e $\vec{b}$). Pode-se definir a rede recíproca diretamente das equações:

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = 1 \quad \vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0 \quad \vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0 \quad (1.3)$$

$$\vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0 \quad \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 1 \quad \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \quad (1.4)$$

$$\vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0 \quad \vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0 \quad \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1 \quad (1.5)$$

onde: $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$ são vetores da rede cristalina (direta) e $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ e $\vec{c}^*$ são vetores da rede recíproca.

Os eixos da rede recíproca terão comprimentos que são o recíproco dos comprimentos dos eixos da rede cristalina (*direta*). O espaçamento d_{hkl} entre os planos (hkl) da rede direta, em qualquer sistema cristalino, será o recíproco do comprimento do vetor $\vec{r}_{hkl}^*$.

$$r_{hkl}^* = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (1.6)$$

O espaço recíproco pode ser definido como um conjunto de pontos, onde cada ponto é determinado como segue: considere retas normais a todos os planos do espaço (hkl), saindo de um ponto O, considerado como origem. Cada normal a um plano (hkl) finaliza em um ponto, a uma distância $d_{hkl}^* = 1/d_{hkl}$, onde d_{hkl} é a distância interplanar dos planos (hkl), este conjunto de pontos (*terminações das normais*) é que formam o espaço recíproco.

O espaço recíproco é um artefato matemático criado para auxiliar na interpretação do processo de difração de raios X. O espaço recíproco, determinado pelos eixos recíprocos $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$ e ângulos α^* , β^* e γ^* está relacionado com o espaço direto, representado pelos eixos $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ e ângulos α , β e γ . A dimensão do espaço recíproco é o inverso do comprimento e as equações abaixo relacionam os eixos diretos com os recíprocos.

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \cdot \vec{c} \cdot \sin \alpha}{V} \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \cdot \vec{a} \cdot \sin \beta}{V} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \cdot \vec{b} \cdot \sin \gamma}{V} \quad (1.7)$$

$$V = \frac{1}{V'} = a \cdot b \cdot c \cdot (1 - \cos \alpha^2 - \cos \beta^2 - \cos \gamma^2 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{\frac{1}{2}} \quad (1.8)$$

$$V' = \frac{1}{V} = a \cdot b \cdot c \cdot (1 - \cos \alpha'^2 - \cos \beta'^2 - \cos \gamma'^2 + 2 \cos \alpha' \cos \beta' \cos \gamma')^{\frac{1}{2}} \quad (1.9)$$

Os ângulos α^* , β^* e γ^* e α , β e γ são dados pelas seguintes equações:

$$\cos \alpha' = \frac{\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \cdot \sin \gamma} \quad (I) \quad \cos \alpha = \frac{\cos \beta' \cdot \cos \gamma' - \cos \alpha'}{\sin \beta' \cdot \sin \gamma'} \quad (II) \quad (1.10)$$

$$\cos \beta' = \frac{\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \cdot \sin \gamma} \quad (I) \quad \cos \beta = \frac{\cos \alpha' \cdot \cos \gamma' - \cos \beta'}{\sin \alpha' \cdot \sin \gamma'} \quad (II) \quad (1.11)$$

$$\cos \gamma' = \frac{\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \cdot \sin \beta} \quad (I) \quad \cos \gamma = \frac{\cos \alpha' \cdot \cos \beta' - \cos \gamma'}{\sin \alpha' \cdot \sin \beta'} \quad (II) \quad (1.12)$$

Podemos interpretar o fenômeno da difração de raios X por um cristal considerando-se uma esfera centrada no cristal, de raio $1/\lambda$, como mostra a figura 7, essa esfera é chamada esfera de Ewald.

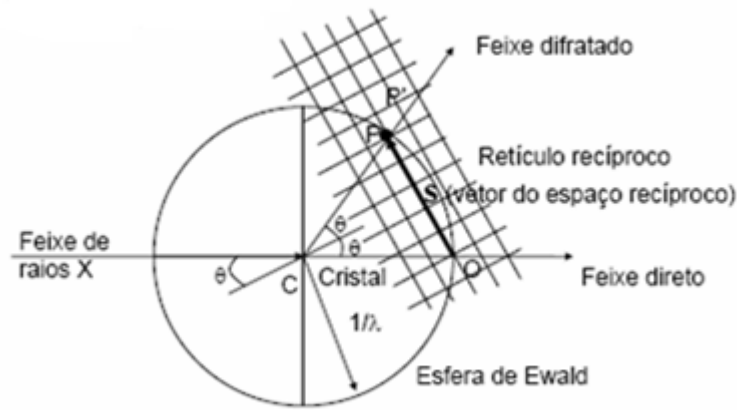


Figura 7: Representação 2-D da esfera de Ewald no espaço recíproco.

Toda vez que um ponto do retículo recíproco cruza a esfera de Ewald, temos a produção de um ponto de difração. Na figura 7 um ponto do retículo recíproco, ponto P é representado por intersecção das linhas.

O ponto P é um ponto de difração. Ao girarmos o cristal giramos o retículo recíproco, trazendo novos pontos em condição de difração, como o ponto P'.

O resultado líquido de girarmos o cristal é que podemos registrar diversos pontos de difração.

O módulo do vetor de espalhamento é d (espaçamento interplanar), a partir da análise da figura 7 podemos determinar a relação entre o ângulo (θ), (d) e o comprimento de onda (λ), como segue:

No triângulo CPO, temos que o ângulo PCO é 2θ , assim:

$$\sin \theta = \frac{S}{2/\lambda} \quad (1.13)$$

Sendo P um ponto do espaço recíproco, o comprimento do vetor S é $1/d_{hkl}$, onde hkl são os índices dos planos relacionados com P. Assim substituindo na equação refeq:7, temos:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (1.14)$$

1.2.5 Difração de Laue

A técnica de Laue é o procedimento mais simples de obtenção de informação estrutural de um monocristal por difração de raios X. O dispositivo experimental é muito simples. A radiação, proveniente de uma ampola de raios X é utilizada sem ser filtrada ou monocromatizada, contendo uma gama larga de comprimentos de onda "radiação branca". O feixe de raios X passa através de um colimador e incide no cristal, montado num goniômetro. Os feixes difratados pelo cristal são detectados numa película fotográfica. Se o cristal for suficientemente pequeno para que o feixe incidente o atravesse sem grande atenuação, o filme pode ser colocado após o cristal, sendo esta geometria conhecida por geometria de transmissão (figura 7).

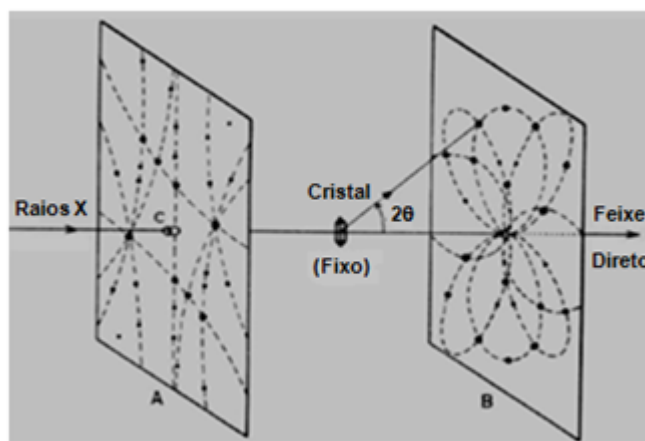


Figura 8: Representação esquemática das condições experimentais do método de Laue usando uma câmara plana. A) Difratograma de transmissão; B) Difratograma de retorno.

Para cristais de grandes dimensões, ou muito absorventes, o filme é colocado entre o cristal e o colimador, que passa através do filme por um orifício circular, sendo esta geometria conhecida

por reflexão ou retorno (figura 8). O número de reflexões que é possível registrar num filme plano é, contudo, necessariamente reduzido. Por isso, usa-se habitualmente, e com vantagem, uma câmara cilíndrica em que uma folha de filme envolve o cristal (figura 9).

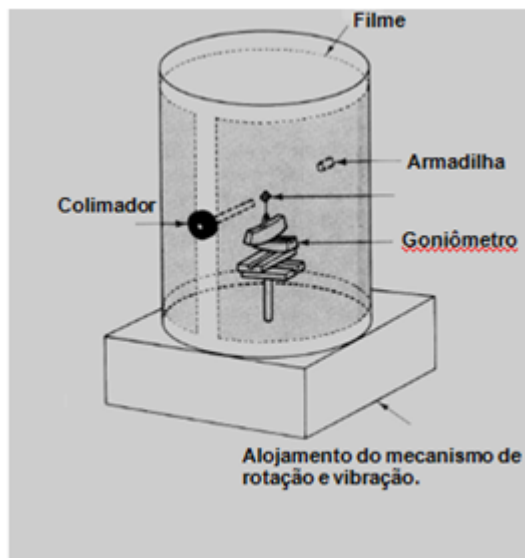


Figura 9: Câmara cilíndrica para obtenção de difratograma.

Os pontos do filme impressionado dispõem-se, em qualquer dos casos, sobre curvas bem definidas *cônicas*, cuja origem se compreende bem recorrendo ao conceito de rede recíproca e aplicando a construção de Ewald.

Os nós hkl da rede recíproca representam como sabemos um conjunto de planos cristalográficos. O vetor recíproco é perpendicular aos planos de índices de Miller (hkl).

A construção de Ewald mostra que todos os nós da rede recíproca alinhados segundo esta direção que se encontram contidos entre as esferas de Ewald de raios $1/\lambda_{min}$ e $1/\lambda_{max}$ dão origem a feixes difratados fazendo um ângulo de Bragg 2θ com o feixe incidente. Cada uma das reflexões de Bragg seleciona, no espectro da radiação incidente, o comprimento de onda que satisfaz a lei de Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$.

O conjunto dos planos de um cristal pode ser agrupado em zonas. Uma zona é um conjunto de planos cristalográficos paralelos a uma direção comum, designada por eixo da zona. Assim, todos os planos de uma zona têm as suas normais contidas num plano perpendicular ao eixo da zona.

Demonstra-se que $[uvw]$ é um eixo da zona de planos (hkl) se e somente se verificar a condição: $h\vec{u} + k\vec{v} + l\vec{w} = 0$.

O lugar geométrico dos feixes difratados pelos planos de uma zona é o cone cujas geratrizes unem o centro da esfera de Ewald ao círculo que se obtém na interseção da esfera de Ewald com o plano recíproco perpendicular ao eixo da zona.

O método de Laue é utilizado principalmente para: (1) testar a *qualidade* de cristais; (2) orientar cristais (*i.e., determinar a orientação dos eixos cristalográficos em relação às faces do cristal*); (3) estabelecer a classe de simetria de um cristal [18].

1.2.6 Elementos Teóricos da Difração de Raios X

A equação de **Bragg** estabelece a condição necessária, mas não suficiente para a existência de uma dada reflexão, sem fazer referência à sua intensidade. Seis são os fatores que determinam as intensidades dos picos de difração [15].

Há também as alterações nos padrões de difração por características das amostras e por efeitos instrumentais, sendo que estas alterações são secundárias quando comparadas às estruturais.

1.2.6.1 Fator de Estrutura e Fator de Espalhamento Atômico

A intensidade de uma dada reflexão é também função da posição dos átomos na célula unitária. Como o cristal é uma repetição desta, é suficiente considerar como as posições dos átomos numa única célula unitária afetam a intensidade difratada. O fator de estrutura F é obtido pela adição das ondas espalhadas pelos átomos individuais [15].

Quase que exclusivamente os elétrons em átomos são as partículas que contribuem para o espalhamento de raios X. O espalhamento causado pelos elétrons na célula unitária resulta em uma função de interferência complexa. A amplitude total do feixe espalhado é a soma das contribuições de todos os elétrons, ou seja, é proporcional a Z (*número atômico*) [19]. Considerando então que um elétron isolado espalha raios X com intensidade I , seria de se esperar, que num átomo de Z elétrons dever-se-ia ter uma intensidade ZI . Porém, devido às distâncias entre os elétrons num átomo serem da ordem do comprimento de onda do raios X, as ondas que eles espalham interferem umas com outras, de forma que só teremos uma intensidade ZI na direção de incidência do raios X. Para o espalhamento em outras direções temos interferência parcialmente destrutiva, assim, a amplitude total cai com o aumento do ângulo de espalhamento.

O resultado desta análise é expressa por um número simples, f , o fator de espalhamento

atômico, que é a razão da amplitude de espalhamento do átomo dividido pelo de um único elétron (*clássico*) isolado, sob condições idênticas, ou seja:

$$f = \frac{\text{amplitude da radiação espalhada por um átomo } (Ea)}{\text{amplitude da radiação espalhada por um elétron } (Ee)} \quad (1.15)$$

O valor máximo de f é Z (*número atômico do átomo*) e ocorre quando os elétrons espalham em fase, na direção de incidência ($2\theta = 0$). O fator de espalhamento atômico também depende do comprimento de onda da radiação incidente. Para um valor fixo de θ , f será menor para comprimentos de onda mais curtos, visto que, a diferença de caminho será maior com relação ao comprimento de onda, levando a uma maior interferência [15].

Os tipos de átomos que constituem o cristal e seu arranjo na célula unitária influenciam consideravelmente nas intensidades dos feixes difratados.

A medida desta diferença de fase é contida em um fator exponencial que define a mudança de amplitude em função das posições dos átomos. A combinação deste fator de fase e do fator de espalhamento atômico resulta o fator de estrutura (*descrição matemática de como o cristal dispersa a radiação do incidente*) [20].

$$F_{hkl} = \sum_{n=1} f_n \cdot \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (1.16)$$

onde:

f_n é o fator de espalhamento para o átomo n ;

h, k, l são os índices de Miller;

x_n, y_n, z_n são as coordenadas de posição do n -ésimo átomo;

$f_n = f_0 \cdot \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda)$;

f_0 é o fator de espalhamento a temperatura do zero absoluto;

B é a amplitude média de vibração normal à direção de difração.

1.2.6.2 Fator de Multiplicidade

Este fator leva em conta a proporção relativa de planos cristalinos contribuindo para a reflexão. Ele pode ser definido como o número de planos que têm o mesmo espaçamento (d). O fator de multiplicidade (p) depende do sistema cristalino em questão, sendo estes mostrados na

tabela 2 [21].

Tabela 2: Fator de multiplicidade para o método do pó

CÚBICA	hkl/48	hhl/24	0kl/24	0kk/12	hhh/8	00l/6	
HEXAGONAL	hkl/24	hhl/12	0kl/12	hk0/12	hh0/6	0k0/6	00l/2
TETRAGONAL	hkl/16	hhl/8	0kl/8	hk0/8	hh0/4	0k0/4	00l/2
ORTORRÔMBICA	hkl/8	0kl/4	k0l/4	hk0/4	h00/2	0k0/2	00l/2
MONOCLÍNICA	hkl/4	h0l/2	0k0/4				
TRICLÍNICA	hkl/2						

1.2.6.3 Fator de Lorentz: Polarização

O fator de Lorentz-Polarização é composto, na verdade, de dois fatores distintos: o fator de polarização provém do espalhamento da radiação não polarizada que está relacionado com o fato dos raios X característicos ao serem difratados apresentarem certa quantidade de polarização e o fator de Lorentz que é devido a divergência do feixe de raios X incidente e a monocromatização parcial. Estas características podem favorecer a reflexão de um determinado plano.

Como ambos dependem apenas do ângulo de difração, são geralmente agrupados num único fator e são geralmente encontrados em tabelas como Lorentz-Polarização:

$$LP = \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} \quad (1.17)$$

O efeito global deste fator é decrescer a intensidade das reflexões que ocorrem para ângulos intermediários [15].

1.2.6.4 Fator de Absorção

Este fator leva em conta a absorção dos raios X na amostra. Seu valor depende do método de difração empregado. Para o método do pó com difratômetro o fator de absorção é $A = 1/2\mu$, (onde μ é o coeficiente de absorção) que independe de θ . A absorção, neste caso diminui a intensidade de todas as reflexões pelo mesmo fator e, portanto, não influi no cálculo das intensidades relativas [15].

1.2.6.5 Fator de Temperatura

O fator de temperatura (*ou fator de Debye-Waller*) leva em conta o aumento da vibração dos átomos com a temperatura. Este aumento na vibração térmica dos átomos além de causar a expansão das células unitárias, alterando assim os valores dos espaçamentos interplanares, e consequentemente dos ângulos de Bragg. Provoca também uma diminuição das intensidades dos picos de difração e aumento da radiação de fundo (*background*). O fator de temperatura depende do material, do comprimento de onda λ e do ângulo de difração θ [21].

Citados os fatores que influenciam diretamente na intensidade do feixe difratado, pode-se para uma determinada reflexão, afirmar que a intensidade integrada de raios X difratados, medida em um difratômetro acoplado a um monocromador, por uma amostra policristalina, com espessura infinita, pode ser expressa pela equação:

$$I_{hkl} = \left\{ \frac{I_0 A \lambda^3}{32} \left[\left(\frac{\mu}{4\pi} \right)^2 \right] \left(\frac{e^4}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{1}{2\mu} \right) \left(\frac{1}{V^2} \right) \left[|F|^2 p \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_m}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right] e^{-2M} \right\}_{hkl} \quad (1.18)$$

onde:

I_0 = intensidade do feixe incidente;

r = raio do difratômetro (*distância da amostra ao detetor*);

λ = comprimento de onda da radiação X;

c = velocidade da luz;

e = carga do elétron;

m_e = massa do elétron; e^{-2M} = fator de temperatura;

p = fator de multiplicidade;

V = volume da célula unitária da fase;

$(1 + \cos^2 2\theta) / (\sin 2\theta \cos \theta)$ = correções de Lorentz e polarização;

μ = coeficiente de absorção linear;

$2\theta_m$ = ângulo de difração do monocromador.

1.2.7 Técnicas de Difração de Raios X

Tanto em amostras monocristalinas quanto em policristalinas podem ser feitas análises por difração de raios X.

Dependendo do tipo de aparato utilizado, do tipo de amostra e dos objetivos do experimento. Dependendo de quais informações se deseja obter sobre a estrutura do material. Existem vários métodos de difração de raios X. Podemos destacar entre eles o método de **Laue** (*para monocristais*) e o método do pó para amostras policristalinas [9]. O método de **Laue** é o mais antigo e mais simples. Utiliza um fino feixe colimado de radiação policromática que incide num cristal estacionário. Os planos cristalinos selecionam os comprimentos de onda que obedecem à lei de **Bragg** e os difratam formando um conjunto de pontos que são detectados por um filme. Duas geometrias diferentes são normalmente empregadas: transmissão e reflexão, dependendo da posição relativa do feixe de radiação, do cristal e do filme.

O método de Laue tem uma maior importância histórica. O método do pó é o mais utilizado atualmente. Ele foi desenvolvido independentemente por **Debye** e **Scherrer** (1916) e **Hull** (1917). Através de experimentos com o método do pó uma grande variedade de informações sobre a estrutura do material podem ser investigadas. Basicamente o método envolve a difração de raios X monocromáticos por uma amostra policristalina. A radiação empregada é, geralmente, a raia de emissão característica K_{α} de um tubo de raios X, filtrada ou monocromatizada por um cristal. A amostra deve estar fisicamente na forma de pó (um sólido policristalino).

Os difratômetros de raios X para experimentos com o método do pó foram desenvolvidos entre 1950 e 1960, sendo automatizados em 1980 [5].

Estes equipamentos apresentam muitas vantagens, como: rapidez e precisão na coleta de dados por um detector de raios X e facilidade na preparação e posicionamento das amostras. A geometria mais utilizada para os difratômetros é a de Bragg-Brentano, onde um feixe de radiação monocromática incide em uma amostra na forma de pó compactado, rotacionada em um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um c que se move em 2θ .

O padrão de difração obtido por contagens de um detector é um gráfico da intensidade, medida em contagens por segundo, em função da posição angular.

A posição angular do feixe difratado depende dos espaçamentos entre os planos de átomos na amostra e do comprimento de onda da radiação. A posição das linhas de difração contém dados para identificação de fases, determinação do parâmetro de célula, mudanças de fase

(*polimorfismo*) e os valores da distância interplanar (d).

1.2.8 Difrátômetros de Raios X

1.2.8.1 Introdução

Os primeiros equipamentos desenvolvidos para a aplicação da técnica de difração de raios X foram as câmaras com filmes para detecção do feixe difratado. Entretanto, as câmaras de pó apresentam algumas desvantagens. Os tempos de exposição são relativamente longos e os dados obtidos não tem boa precisão estatística.

A substituição de filmes por detectores de fótons levou ao desenvolvimento de vários tipos de geometria para os difratômetros. A geometria mais utilizada nos difratômetros comerciais é a geometria de Bragg-Brentano [22].

1.2.8.2 Geometria de Bragg-Brentano

O difratômetro é constituído basicamente por um tubo de raios X, um porta amostra onde incide a radiação e um detetor móvel, geralmente de cintilação.

A figura 10 mostra de maneira esquemática o funcionamento de um difratômetro.

Com este tipo de dispositivo a fonte não se move, a amostra gira em torno do seu eixo em uma velocidade ω , enquanto que o detector está se movendo a uma velocidade 2ω ao longo do círculo, centrado na amostra, e referida como o círculo trigonométrico. O detector, colocado em 2θ , medidos a cada instante os picos de difração correspondente ao θ o ângulo

O feixe de raios X é gerado pela fonte S, passa pelo colimador A e incide na amostra C, a qual está sobre um suporte H. A amostra sofre rotação sobre o eixo O, perpendicular ao plano da figura. O feixe difratado passa pelos colimadores B e F e incide no detector G, que está sobre o suporte E.

Os suportes E e H estão acoplados mecanicamente de modo que o movimento 2θ graus do detector é acompanhado pela rotação θ graus da amostra.

Este acoplamento assegura que o ângulo de incidência e o de reflexão serão iguais a metade do ângulo de difração.

Um feixe divergente de radiação proveniente do foco linear L do tubo de raios X passa através dos colimadores de placas paralelas (*fendas Soller*) G e uma unidade de fendas de divergência B e irradia a superfície plana da amostra C.

Os raios difratados pelos cristalitos na amostra a um ângulo 2θ convergem para uma linha na fenda de recepção D. Tanto atrás como adiante da fenda de recepção pode ser instalado um segundo conjunto de colimadores de placas paralelas E e uma fenda de espalhamento F.

Um monocromador para o feixe difratado pode ser colocado atrás da fenda de recepção na posição da fenda de espalhamento.

Os raios X são detectados normalmente por um detector de cintilação ou contador proporcional.

A superfície da amostra permanece tangenciando o círculo focal K. O propósito dos colimadores de placas paralelas é limitar a divergência axial do feixe, controlando parcialmente a forma do perfil da linha difratada. O centro da superfície da amostra deve estar no eixo do goniômetro.

O eixo do goniômetro deve estar paralelo ao eixo do foco linear, fenda de divergência e fenda de recepção. Os eixos do foco linear e da fenda de recepção estão a distâncias iguais do eixo do goniômetro.

Alguns dos requisitos mecânicos da geometria são preenchidos pela própria construção do goniômetro, enquanto que outros são definidos no procedimento de alinhamento, como o ângulo de emissão α do feixe, que é o ângulo entre a superfície do ânodo e o centro do feixe primário.

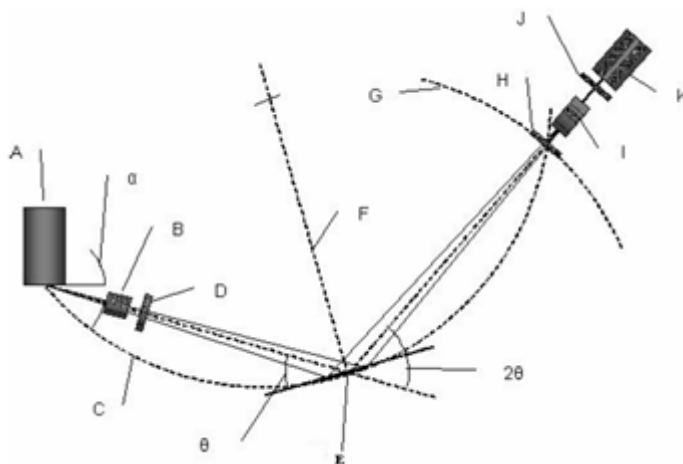


Figura 10: Difratômetro de raios X esquemático.

A geometria parafocal origina dois círculos: o círculo focal, indicado pela linha pontilhada K, na figura 8, e círculo do goniômetro, indicado pela linha pontilhada H. A fonte L, a amostra P, e a fenda de recepção D, estão contidos no círculo focal, que tem raio variável. A amostra se situa no centro do círculo do goniômetro, que tem raio fixo.

1.2.8.3 Seleção de Radiação Monocromática

A radiação que atinge a amostra pode ser difratada, espalhada ou produzir fluorescência.

A maior contribuição para o surgimento de linhas adicionais no difratograma é a natureza da fonte. A emissão de CuK_α é o tipo de radiação mais utilizada.

Os métodos para se obter radiação monocromática (na realidade dicromática, pois geralmente o duplete $\text{K}_{\alpha 1}/\text{K}_{\alpha 2}$ é utilizado) são (2):

- Utilização de um filtro para a radiação β ;
- Utilização de um monocromador no feixe difratado.

O filtro é utilizado principalmente para modificar a razão CuK_θ e CuK_β . Escolhendo um material para o filtro com camada de absorção ("*k edge*") entre a radiação K_θ e K_β do elemento do alvo do tubo, a taxa de transmissão α/β será melhorada.

Um monocromador consiste de um monocristal, que é colocado atrás da fenda de recepção com um detector posicionado em ângulo correto para coletar o comprimento de onda difratado pelo cristal do monocromador. O monocromador pode ser colocado entre a fonte e a amostra (*feixe incidente*), ou entre a amostra e o detector (*feixe difratado*). A configuração de feixe difratado é mais utilizada porque remove a fluorescência da amostra.

1.2.8.4 Detectores de Raios X

A função do detector de raios X é converter fótons de raios X individuais em pulsos de voltagem, que são contados e/ou integrados pelo equipamento de contagem.

Os detectores utilizados em difratômetros convencionais são geralmente de quatro tipos: Contadores proporcionais a gás, diodos detectores de Si (*Li*), detector de germânio e contador de cintilação. Destes sistemas o mais utilizado é o contador de cintilação. No contador de cintilação,

a conversão dos fótons de raios X em pulsos de voltagem é um processo de dois estágios. No primeiro, o fóton de raios X é convertido em luz visível, por meio de um cintilador. O cintilador é uma substância que tem a propriedade de absorver radiação a um certo comprimento de onda e depois reemitir com comprimento de onda maior. A substância utilizada é, geralmente iodeto de sódio dopado com tálio. No segundo estágio, a luz emitida pelo cintilador é convertida em pulsos de voltagem por meio de uma fotomultiplicadora.

Os fótons de luz são direcionados para um fotocátodo de césio-antimônio, produzindo um grupo de elétrons que são focados para uma cadeia de dez fotosuperfícies denominadas dinodos. Cada dinodo tem um potencial sucessivamente maior, e os elétrons produzidos em cada dinodo são acelerados em direção ao seguinte, de modo que em cada dinodo mais elétrons são produzidos com a energia cinética produzida na aceleração. Após o último dinodo, os elétrons são coletados pelo ânodo e um pulso de voltagem é formado.

1.2.9 Alterações no Padrão de Difração por Efeitos Instrumentais

1.2.9.1 Introdução

O padrão de difração de uma amostra cristalina revela detalhes da estrutura do material pela análise de três tipos principais de informação que contém [5].

- (a) a posição angular das linhas de difração, que depende da geometria da rede cristalina, indicando o tamanho e forma da célula unitária;
- (b) intensidade das linhas de difração, que depende do tipo de átomos, arranjo destes na rede cristalina e orientação cristalográfica;
- (c) forma das linhas de difração, dependentes do alargamento instrumental, dimensão das partículas e deformação.

Além das informações estruturais é possível obter informações quantitativas da composição de um material multifásico, a partir da análise das áreas das intensidades integradas contidas no padrão de difração. As informações podem ser alteradas pelas condições experimentais.

Os fatores não estruturais mais importantes que afetam as larguras, formas e posições nos picos de difração nas geometrias de Debye-Scherrer, Bragg-Brentano e Guinier são [23] [24]:

- Alinhamento e colimação do feixe, influenciando a largura e simetria;
- Curvatura do cone de difração, levando à assimetria dos picos em ângulos altos e baixos;
- Excentricidade da amostra, afetando a largura e posição dos picos;
- Forma plana da superfície da amostra, produzindo assimetria dos picos em ângulos baixos;
- Absorção/transparência da amostra, causando deslocamento dos picos, alargamento e assimetria, principalmente em amostras com coeficientes de absorção baixos;
- O tamanho das partículas que constituem a amostra e microdeformação, causando variação na largura e forma dos picos;
- Intensidade do feixe incidente (*largura e forma dos picos*)

Klug e Alexander (1974) [22] identificaram seis fatores instrumentais, de um difratômetro de raios X típico, que influenciam o perfil os picos de difração de Bragg:

1. geometria da fonte de raios X;
2. deslocamento da amostra;
3. divergência axial do feixe de raios X;
4. transparência da amostra;
5. efeitos da fenda de recepção;
6. desalinhamento do difratômetro.

1.2.9.2 Efeito do Ângulo Inicial 2θ

O erro mecânico do zero do goniômetro é um efeito que pode ocorrer devido ao desalinhamento do equipamento em relação ao centro do eixo de rotação do goniômetro e o centro da fonte de raios X projetada pelo tubo [5]. Um erro de $x^0(\pm)$ no zero mecânico produzirá um erro sistemático em todos os valores 2θ observados, deslocando a posição dos picos de difração.

1.2.9.3 Efeito das Fendas de Divergência e Recepção

A abertura das fendas normalmente utilizadas no difratômetro Bragg-Brentano varia entre 0.25 e 1° para a fenda de divergência e 0.1 a 0.4 mm para a fenda de recepção.

A utilização de uma abertura maior para a fenda de recepção resulta em aumento das intensidades, melhores valores para os índices de concordância de Rietveld (*principalmente em ângulos baixos*), com forma de picos mais Gaussianas e um pouco mais alargados. O aumento da abertura para a fenda de divergência (1° ao invés de 0.25°) tem pouco efeito nos resultados do refinamento [25]. A função da fenda de divergência é limitar a divergência lateral do feixe de raios X, de modo que a superfície da amostra receba o máximo possível da irradiação e ao mesmo tempo a irradiação do porta amostra seja evitada [5]. Em condições desfavoráveis (*fenda de divergência muito alargada ou pequena extensão do porta-amostra*), uma pequena curvatura aparece no difratograma em torno de 4-5° que pode ser confundida com um pico alargado.

1.2.9.4 Deslocamento da Amostra

O deslocamento da amostra devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro pode ocorrer devido à dificuldade de prensagem do pó na altura dos suportes compatíveis com o arranjo geométrico do equipamento (*geometria de Bragg*), provocando um deslocamento na posição dos picos e um alargamento assimétrico dos perfis.

O efeito do alinhamento incorreto da superfície da amostra tem como consequência erros sistemáticos nas posições das linhas. A magnitude do erro da posição do pico, ($\Delta 2\theta$) em radianos é dada por: [5]

$$\Delta 2\theta = -2S \frac{\cos \theta}{R} \quad (1.19)$$

onde:

S : é o deslocamento da amostra em mm;

θ : é o ângulo de difração em radianos e R é o raio do goniômetro em mm.

1.2.9.5 Efeito de Divergência Axial

O efeito de divergência axial é devido à divergência dos raios X no plano da amostra, ou seja, na trajetória entre o tubo de raios X e a amostra [5]. A divergência axial pode ser reduzida através da inserção de colimadores de placas paralelas (*colimadores Soller*) na trajetória do feixe, antes e após o feixe difratado [12] [13]. A utilização de um monocromador para o feixe também reduz a divergência axial.

A utilização de colimadores estreitos reduz significativamente a intensidade do feixe. Estes sistemas introduzem distorção no perfil para ângulos baixos. A divergência axial, além de produzir alargamento assimétrico do perfil de difração na direção dos ângulos baixos, introduz um erro decrescente em 2θ até 90° , e depois um erro crescente além de 90° .

Geralmente, o segundo colimador (*entre a amostra e a fenda de recepção*) pode ser removido, quando há necessidade de aumento na intensidade. Entretanto o aumento da intensidade é acompanhado por aumento da radiação de fundo e introdução de mais assimetria no perfil.

Os programas computacionais para aplicação do método de Rietveld contém um termo para correção da assimetria. Este termo corrige a assimetria causada pela divergência axial do feixe em ângulos baixos. A correção não afeta a intensidade integrada, mas modifica a posição aparente dos picos.

A função de perfil é corrigida para assimetria pela equação 1.20 [26] [27] [28].

$$\alpha(\Delta\theta_{ik}) = 1 - \frac{(A \text{ sinal de } \Delta\theta_{ik})(2\Delta\theta_{ik})^2}{\tan \theta_{ik}} \quad (1.20)$$

onde A é um parâmetro refinável.

1.2.10 Alterações no Padrão de Difração por Características da Amostra

1.2.10.1 Tamanho de Partículas

Para a análise quantitativa de fases exigem-se cuidados importantes na preparação das

amostras. Ressalta-se que a amostra em forma de pó a ser analisada por difração de raios X deve ter partículas menores que $10\mu\text{m}$ [5].

A extinção, microabsorção e baixa estatística de partículas são alguns dos problemas encontrados quando se trabalha com partículas com tamanhos superiores a $10\mu\text{m}$. Constata-se ainda que o tamanho de partículas influencia o grau de orientação preferencial. Por outro lado, quando os materiais são submetidos à moagem excessiva, podem causar alargamento das reflexões (*efeitos de moagem anisotrópicos*) e produção de pequenas quantidades de material amorfo na superfície. Estes efeitos se apresentam geralmente para materiais com cristalitos menores que $1.000 \text{ \AA}$. A diminuição do tamanho de cristalitos resulta em aumento da largura máxima à meia altura (*FWHM*), enquanto que as intensidades integradas não se modificam. Entretanto, a posição de uma reflexão alargada pode ser diferente da posição de uma reflexão não alargada, principalmente para reflexões de baixo ângulo, devido a variações no fator de Lorentz-polarização e no fator de estrutura.

1.2.10.2 Espessura da Amostra

Admite-se ao utilizar o método de difração de raios X que a amostra tem espessura infinita, ou ainda, que amostra deve ter espessura suficiente para que o feixe de raios X possa interagir com a amostra sem atravessá-la.

No cálculo da espessura os parâmetros de destaque são: o coeficiente de absorção linear (μ) e o comprimento da trajetória. A espessura mínima necessária depende da densidade da amostra e da radiação utilizada e varia com o ângulo de difração.

A relação entre a fração de raios X transmitida, espessura da amostra e coeficiente de absorção linear [5] é dada por:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (1.21)$$

onde:

I_x é a intensidade do feixe de raios X transmitido, depois de atravessar uma camada de espessura x ;

I_0 é a intensidade do feixe incidente e μ é o coeficiente de absorção linear da amostra.

Reescrevendo a equação para uma onda difratada:

$$\frac{I_x}{I_0} = 1 - e^{-2\mu x \cos \theta} \quad (1.22)$$

onde θ é o ângulo de Bragg.

Através desta relação pode-se calcular a porcentagem da intensidade difratada para qualquer ângulo de incidência em uma amostra de espessura x .

1.2.10.3 Superfície da Amostra

Desvios nas posições e alargamentos das reflexões são produzidos por rugosidades ou curvaturas, assim a superfície da amostra deve ser plana, sem rugosidades ou curvaturas e não deve estar inclinada.

Caso a superfície da amostra apresente inclinação observa-se uma modificação na relação angular 2 : 1 entre a fenda de recepção e a superfície da amostra gerando desvios nas intensidades e alargamento de picos [5].

O fato da superfície plana da amostra não ser concêntrica ao círculo focal do goniômetro, mas forma uma tangente com o mesmo, causa um alargamento assimétrico do perfil da linha difratada para ângulos baixos. O erro devido à superfície plana da amostra [5] pode ser obtida por:

$$\Delta 2\theta = -\frac{1}{6}\alpha^2 \cot \theta \quad (1.23)$$

onde α é a abertura angular da fenda de divergência.

Com o aumento do ângulo de Bragg, o raio do círculo focal diminui e, portanto o erro aumenta.

Ao serem utilizadas fendas de divergência fixas, deve-se atentar para que essas apresentem largura suficiente para que se obtenham intensidades aceitáveis, desde que as aberrações da superfície da amostra fiquem dentro de limites razoáveis.

1.2.10.4 Extinção

Este efeito está relacionado com a redução nas intensidades medidas e pode ocorrer de duas formas: a extinção primária (*e.p.*) e a extinção secundária (*e.s.*) [29].

A (*e.p.*) ocorre quando o feixe primário difratado por um conjunto de planos é novamente difratado (*redifração*). Nesse caso, os feixes que sofreram redifração interferem destrutivamente e reduzem a intensidade do feixe primário. Nos pós finos, esse tipo de extinção é menos acentuada. Já nos cristais mais espessos ela ocorre com maior frequência.

Ao atravessar um material, a intensidade do feixe de raios X é atenuada, e isso está relacionado à extinção secundária. Tal atenuação ocorre em virtude de absorção e conversão da energia do feixe ser parcialmente convertida em energia térmica. Quando o cristal difrata, o feixe é reduzido por uma quantidade adicional proporcional a energia do feixe difratado. Portanto, a difração em planos sucessivos da rede, causa nos planos mais profundos, redução da energia recebida. A energia difratada é menor que a prevista pelo coeficiente de absorção linear.

A relação entre o feixe incidente e o feixe difratado é dada pelas equações de Hamilton-Darwin [26].

$$\frac{\partial I_i}{\partial t_i} = \tau I_i + \sigma I_f \quad (1.24)$$

$$\frac{\partial I_f}{\partial t_f} = \tau I_f + \sigma I_i \quad (1.25)$$

onde:

I_i é a intensidade do feixe incidente em t_i ;

I_f é a intensidade do feixe difratado em t_f ;

σ é a secção de choque por unidade de volume para o espalhamento de Bragg;

τ é a secção de choque por unidade de volume para a radiação removida.

Estas equações têm solução analítica somente para o caso de Laue ($2\theta = 0$) e para o caso de Bragg ($2\theta = \pi$), representados pelos subscritos L e B, respectivamente.

O fator de extinção para ângulos intermediários de espalhamento é dado [26] [27] por:

$$E(2\theta) = E_L \cos 2\theta + E_B \sin^2 \theta \quad (1.26)$$

$$E_L = \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{4} - \frac{5x^3}{48} + \frac{7x^4}{192}\right), \quad x < 1 \quad (1.27)$$

$$E_L = \left[\frac{2}{\pi x}\right]^{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{1}{8x} - \frac{3}{128x^2} - \frac{15}{1024x^3}\right], \quad x > 1 \quad (1.28)$$

$$E_B = \frac{1}{(1 + Bx)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.29)$$

$$x = C (N_c \lambda F l)^2 \quad (1.30)$$

$$B = \left(\frac{1}{\mu l}\right) \exp - \frac{\mu l}{\sinh(\mu l)} \quad (1.31)$$

$$C = \frac{\tanh\left(\frac{\mu l}{2}\right)}{\frac{\mu l}{2}} \quad (1.32)$$

onde l é o tamanho do bloco em mosaico, considerando um cubo de aresta l , $3l/4$, para uma esfera de diâmetro l e $8l/3\pi$ para um cilindro de diâmetro l .

O parâmetro l pode ser refinado na análise por mínimos quadrados.

1.2.10.5 Transparência da Amostra

A transparência da amostra implica na penetração dos fótons incidentes de raios X em camadas abaixo da superfície da amostra a ser analisada [5], portanto a superfície média de difração situa-se um pouco abaixo da superfície física da amostra.

Materiais orgânicos e outros que apresentam baixa absorção e possuem coeficientes de absorção linear pequenos e o efeito de transparência pode levar a erros de até um décimo de grau. Assim, para reduzir o efeito de penetração, amostras de baixa absorção são preparadas na forma de filmes finos [5].

1.2.10.6 Orientação Preferencial

As intensidades relativas das reflexões podem ser alteradas pela orientação preferencial (*tendência dos cristalitos presentes numa amostra estarem mais orientados em determinadas direções do que em outras*).

A correção deste efeito é possível pelo modelamento matemático de funções de orientação preferencial, P_K [30]. As primeiras funções aplicadas foram:

$$P_k = \exp(-G_l \alpha_k^2) \quad (1.33)$$

$$P_k = (G^2 + (1 - G^2) \exp(-G_1 \alpha_k^2)) \quad (1.34)$$

onde:

G_1 e G_2 são parâmetros refináveis;

α_k é o ângulo de orientação.

A função usadas atualmente é [30]:

$$P_k = \left(G_1^2 \cos^2 \alpha + \frac{1}{G_1} \sin^2 \alpha \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (1.35)$$

onde α é o ângulo entre o vetor da direção hkl e o vetor de orientação preferencial.

1.2.10.7 Rugosidade Superficial

Em experimentos de difração a amostra a ser utilizada deve ter superfície plana, de modo a interceptar todo o feixe incidente, formando ângulos iguais entre a radiação incidente e radiação espalhada.

Caso a amostra apresente pequenas irregularidades superficiais, isso implicará na redução da intensidade espalhada para todos os ângulos de espalhamento de modo que a superfície irradiada total não é efetiva [31].

A intensidade da radiação sofre redução mais em ângulos baixos do que em ângulos altos,

assim o efeito da rugosidade de superfície é um efeito de absorção específico.

Para amostras com rugosidade de superfície alta, observa-se um decréscimo das intensidades dependente do ângulo, causado por microabsorção dos raios X.

Valores negativos para os parâmetros térmicos podem ser observados durante o refinamento em virtude do efeito de rugosidade. A introdução de um modelo para rugosidade de superfície pode melhorar os parâmetros térmicos obtidos a partir de dados de raios X.

Uma análise teórica dos tamanhos e formas de partículas esperados e da dependência da granulidade com a absorção foram feitas por Pitschke & Hermann (1993): [32].

$$S_r = P_0 + c \left[\frac{\tau}{\sin \theta} - \left(\frac{\tau}{\sin \theta} \right)^2 \right] \quad (1.36)$$

onde P_0 , c e τ são parâmetros refináveis.

1.2.10.8 Microabsorção

O efeito de microabsorção ocorre em pós grosseiros se os constituintes tiverem coeficientes de absorção de massa (*coeficiente de absorção linear dividido pela densidade*) diferentes. O efeito tem grande influência na análise quantitativa e é reduzido quando o tamanho das partículas diminui; comportando-se idealmente quando o tamanho é menor que um valor crítico, determinado pelo componente com maior coeficiente de absorção.

A composição química da amostra e o comprimento de onda dos raios X utilizados influencia nos coeficientes de absorção [5].

$$W_i = \frac{S_i M_i V_i}{\sum_j \frac{S_j M_j V_j}{\tau_j} \tau_i} \quad (1.37)$$

onde τ_i é o fator de absorção para a fase i :

$$\tau_i = \frac{1}{A_i} \int_0^{A_i} \exp[-(\mu_i \bar{\mu})X] dA_i \quad (1.38)$$

onde:

A_i é o volume da partícula i ;

μ é o coeficiente de absorção linear médio da matriz.

1.2.10.9 Deslocamentos Atômicos

Em virtude da constante vibração térmica dos átomos que constituem o material, a sua contribuição ao fator de estrutura é reduzida por este efeito [33].

A correção para as intensidades é uma exponencial, denominada fator de temperatura ou fator de Debye-Waller :

$$T = \exp(-2w) \quad (1.39)$$

$$\text{onde: } 2w = 16\pi^2 \langle u_s^2 \rangle \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right).$$

O componente de deslocamento térmico na direção normal os planos de difração é representado na equação pelo fator $\langle u_s^2 \rangle$. Fica evidente que a redução das intensidades torna-se mais pronunciada para temperaturas altas, onde $\langle u_s^2 \rangle$ é maior, e para as reflexões que apresentam valores maiores de $\sin \theta / \lambda$ [20].

Como o parâmetro térmico isotrópico B é dado por $8\pi^2 \langle u_s^2 \rangle$, a equação 1.39 pode ser escrita:

$$T = \exp - \frac{2B(\sin^2 \theta)}{\lambda^2} \quad (1.40)$$

As vibrações térmicas ficam melhores definidas por um modelo matemático constituído por um conjunto de oscilações harmônicas, sendo que estas obedecem à estatística de Boltzmann e têm forma gaussiana. A vibração térmica ocorre a partir de um elipsóide, que pode ser representado pela equação 1.41.

$$\sum B_{\mu}^{-1} \mu_i^2 = \frac{\mu_{11}^2}{B_{11}} + \frac{\mu_{22}^2}{B_{33}} + \frac{\mu_{33}^2}{B_{33}} = 1 \quad (1.41)$$

onde B é uma matriz diagonal, que representa as vibrações nos três eixos ortogonais, nas direções quadráticas do vetor $\vec{u}$.

O fator de temperatura isotrópico equivalente é:

$$B_{eq} = \frac{8\pi^2}{3} (B_{11} + B_{22} + B_{33}) \quad (1.42)$$

Os coeficientes de vibração térmica anisotrópicos são representados por β e estão relacionados às direções do plano cristalográfico, de modo que o fator de temperatura pode ser escrito:

$$T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)] \quad (1.43)$$

A relação entre B , o fator térmico isotrópico e β_{ij} , fatores térmicos anisotrópicos pode ser escrita:

$$\beta_{11} = \frac{Ba^{*2}}{4} \quad \beta_{22} = \frac{Bb^{*2}}{4} \quad \beta_{33} = \frac{Bc^{*2}}{4} \quad (1.44)$$

$$\beta_{12} = \frac{Ba^*b^* \cos \gamma^*}{4} \quad \beta_{13} = \frac{Ba^*c^* \cos \beta^*}{4} \quad \beta_{23} = \frac{Bb^*c^* \cos \alpha^*}{4} \quad (1.45)$$

Alguns programas para determinação de estruturas utilizam o fator de temperatura U , que pode ser relacionado com W de acordo com a equação:

$$w = 2\pi^2 (h^*a^{*2}U_{11} + k^*b^{*2}U_{22} + l^*c^{*2}U_{33} + 2klb^*c^*U_{23} + 2hla^*c^*U_{13} + 2hka^*b^*U_{12}) \quad (1.46)$$

A relação entre B_{ij} e U_{ij} , pode ser escrita:

$$U_{11} = \frac{B_{11}}{8\pi^2} \quad U_{23} = \frac{B_{23}}{\cos \alpha^* 8\pi^2} \quad (1.47)$$

$$U_{22} = \frac{B_{22}}{8\pi^2} \quad U_{13} = \frac{B_{13}}{\cos \beta^* 8\pi^2} \quad (1.48)$$

$$U_{33} = \frac{B_{33}}{8\pi^2} \quad U_{12} = \frac{B_{12}}{\cos \gamma^* 8\pi^2} \quad (1.49)$$

O coeficiente W da equação 1.39, pode ser escrito:

$$w = \frac{8\pi^2 U \sin^2 \theta}{\lambda} \quad (1.50)$$

A relação entre B e U é:

$$B = 8\pi^2 U \quad (1.51)$$

2

O MÉTODO DE RIETVELD

2.1 INTRODUÇÃO

O método de Rietveld é um método matemático que pode ser aplicado no refinamento de parâmetros de estruturas cristalinas no ajuste de um padrão teórico de difração de raios X a um padrão de difração de raios X de policristais experimental. Este método permite o acesso a informações a respeito de estruturas cristalinas como as dimensões da célula unitária, análise quantitativa de fases e análise de microestrutura. Com este método é possível se aproximar o difratograma calculado com base em uma estrutura cristalina do difratograma observado. Para refinar uma estrutura cristalina faz-se o uso do método dos mínimos quadrados a partir do perfil das intensidades obtidas no difratograma [34]. Conforme o modelo estrutural, o método de Rietveld é fundamentado na construção de um padrão de difração calculado, sendo este, obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos:

- (a) simetria do grupo espacial;

- (b) posições atômicas;
- (c) posições de ocupação;
- (d) parâmetros de rede

Os dados sobre os parâmetros estruturais do material assim como os dos parâmetros do perfil de difração são obtidos quando se ajusta o padrão calculado ao padrão observado. Assim a palavra refinamento no método de Rietveld está relacionada justamente ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração.

Durante o refinamento os parâmetros específicos de cada fase que sofre variação são os [26]:
a) estruturais: parâmetros da célula unitária, posições atômicas, fatores de ocupação, parâmetros de vibração térmica (*isotrópicos e anisotrópicos*), fator de escala, e parâmetro térmico isotrópico geral; **b) não estruturais:** parâmetros da largura à meia altura (U , V , W), assimetria, 2θ , zero, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo.

O método de Rietveld é aplicado ao intervalo angular total do padrão de difração e a precisão nos seus resultados aumenta com o aumento da precisão dos dados experimentais. O problema de sobreposição de picos deve ser minimizado, permitindo a extração do máximo de informações do padrão de difração.

Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são [23]:

- (a) medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ ;
- (b) um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal;
- (c) um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg.

2.2 O PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X CALCULADO

Definindo Y_{oi} como a intensidade observada em um ponto i medido do difratograma e Y_{ci} a intensidade calculada para esse ponto, tem-se [26] [27]:

$$y_{ci} = \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k \cdot A \cdot S_r + y_{bi} \quad (2.1)$$

onde:

S é o fator de escala;

K representa os índices de Miller;

L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;

f é a função do perfil de reflexão;

P_k é a função de orientação preferencial;

A é um fator de absorção;

F_k é o fator de estrutura da k -ésima reflexão de Bragg;

S_r é o fator de rugosidade superficial;

y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no i -ésimo passo.

A equação 2.1 contém os parâmetros variáveis necessários para o ajuste do padrão de difração observado, sendo que os dados coletados a serem refinados são registrados de forma digitalizada.

Os valores das intensidades numéricas, y_i , são registradas por um detector acoplado ao difratômetro, uma a uma de acordo com o incremento (*passos*), i , escolhido para o padrão.

2.2.1 Fator de Escala

Para comparar as intensidades observadas e calculadas é necessário medir o valor absoluto da intensidade espalhada e isso envolve uma série de medidas tais como: **(a)** medir a intensidade da luz incidente saindo através das fendas e atingindo a amostra; **(b)** correção pra eficiência do detector; **(c)** conhecimento de certos fatores tais como volume de amostra irradiado. Todas essas medidas são normalizadas usando o fator de escala. A intensidade espalhada é medida usando uma escala relativa e a normalização é feita pela análise das intensidades observadas e calculadas usando o método dos mínimos quadrados [35].

O fator de escala é uma variável no refinamento estrutural sendo uma constante que ajusta a intensidade em relação a altura dos picos e sua correção é essencial na tentativa de achar a melhor relação entre as intensidades observada e calculada, sendo assim, a aproximação correta do fator de escala é fundamental na análise quantitativa de fases, onde a fração de cada fase é dada pela equação [26] [27]:

$$w_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_i [S_i(ZMV)_i]} \quad (2.2)$$

onde :

W_p é a fração em peso da fase p ;

S é o fator de escala;

Z é o número de fórmulas por célula unitária;

M é a massa da célula unitária;

V é o volume da célula unitária.

2.2.2 Fator de Estrutura

É o quadrado do valor absoluto do fator de amplitude, F_{hkl} . Ele é dado como uma função dos raios X espalhados pelo plano hkl de uma célula unitária, cuja equação é dada por [26] [27]:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1} N_n f_n \exp [2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] \exp (-M_n) \quad (2.3)$$

onde :

f_n é o fator de espalhamento para o átomo n ;

h, k, l são os índices de Miller;

x_n, y_n, z_n são as coordenadas de posição do átomo n ;

N_n é o sítio de ocupação dividido pela multiplicidade do sítio;

M_n é o parâmetro de vibração térmica dado por:

$$M_n = 8\pi^2 u_s^2 \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \quad (2.4)$$

onde: u_s^2 é o desvio médio quadrático do deslocamento térmico do n -ésimo átomo paralelo ao vetor de difração.

2.2.3 Intensidade da Radiação de Fundo

Diversos fatores contribuem para a chamada radiação de fundo: **(a)** ruído do detector; **(b)** espalhamento por difusão térmica na amostra; **(c)** fluorescência da amostra; **(d)** fases amorfas na amostra; **(e)** espalhamento incoerente; **(f)** espalhamento dos raios X no ar; **(g)** fendas do

difratômetro; (**h**) espalhamento no porta-amostra [5] [26].

Para um padrão relativamente simples a radiação de fundo pode ser estimada ao selecionar vários pontos no padrão que estejam fora dos picos de Bragg e modelar a radiação de fundo por interpolação linear entre estes pontos. No caso de padrões mais complexos, os coeficientes da radiação de fundo devem ser incluídos como variáveis no refinamento.

O modelamento de uma função para a radiação de fundo deve considerar a contribuição de componentes amorfos e do espalhamento por difusão térmica (*TDS*). A função aplicada é um polinômio de 5ª ordem [26] [27].

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \quad (2.5)$$

onde:

B_m são os coeficientes do polinômio são parâmetros ajustáveis;

$BKPOS$ é a origem do polinômio.

O grau de curvatura da radiação de fundo calculada pode ser aumentado com o aumento da ordem do polinômio.

A forma do pico de difração influencia no ajuste da radiação de fundo, pode ser observado que se o pico for bem definido, a radiação pode ser ajustada mesmo nos padrões mais complexos. Entretanto, se o padrão não tiver boa resolução os parâmetros da radiação de fundo tenderão a se correlacionar com outros parâmetros, particularmente os fatores de temperatura. A correlação leva a uma subestimação dos valores de desvio padrão para os fatores de temperatura.

2.3 MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

Para se realizar o ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado utiliza-se um método estatístico (*método dos mínimos quadrados*), que minimiza os erros durante os ciclos do refinamento.

Há muitas vantagens apresentadas pelo método, dentre elas destaca-se a rapidez de resolução e a determinação dos erros estatísticos em cada ciclo do refinamento. No entanto, o método pode levar à divergência dos valores durante os ciclos de refinamento, devido a grande correlação das variáveis envolvidas.

A aproximação entre os padrões calculado e observado é feita pelo método de mínimos quadrados . A quantidade minimizada é o resíduo [36].

$$R = \sum_i W_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (2.6)$$

onde:

$$W_i = \frac{1}{y_i};$$

y_{io} = intensidade observada no i-ésimo passo;

y_{ic} = intensidade calculada no i-ésimo passo.

A intensidade observada é dada pela diferença entre a intensidade total y_i em cada posição $2\theta_i$ e intensidade da radiação de fundo, B_i :

$$y_{io} = y_i - B_i \quad (2.7)$$

Assumindo a estatística de contagem de Poisson, o fator W_i a ser aplicado em y_{io} é [28]:

$$W_i = \frac{1}{\sigma^2(y_i) + \sigma^2(B_i)} \quad (2.8)$$

A variância $\sigma^2(B_i)$ é fixada em zero e o fator W_i se reduz a:

$$W_i = \frac{1}{y_i} \quad (2.9)$$

A minimização por mínimos quadrados envolve um conjunto de equações que contém as derivadas das intensidades calculadas, y_{ic} , em relação aos parâmetros ajustáveis. As equações são resolvidas por inversão de matriz com elementos M_{jk} [28]. Os elementos da matriz normal são dados por:

$$M_{jk} = \sum_i 2W_i \left[(y_i - y_{ic}) \frac{\partial^2 y_{ic}}{\partial x_j \partial X_k} - \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial X_k} \right) \right] \quad (2.10)$$

onde x_j e X_k representam os parâmetros ajustáveis.

Os procedimentos de aproximação por mínimos quadrados levam a criação e inversão de uma matriz $m \times m$, onde m é o número de parâmetros refinados. A função residual não é uma função linear, a solução deve ser encontrada através de um procedimento iterativo que considere as modificações infinitesimais, Δx_k :

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial X_k} \quad (2.11)$$

As modificações são aplicadas aos parâmetros iniciais, aproximando o modelo a cada ciclo do refinamento. O modelo inicial deve ser o mais próximo possível da realidade devido a relação não linear entre os parâmetros ajustáveis e as intensidades. O desvio padrão para o j -ésimo parâmetro ajustado é dado por [37]:

$$\sigma_j = \left[M_{jj}^{-1} \frac{\sum W_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P + C} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

onde:

M_{jj}^{-1} é o elemento diagonal da inversa da matriz normal;

N é o número de observações;

P é o número de parâmetros ajustados;

C é o número de vínculos impostos.

2.4 FUNÇÕES DO PERFIL DE PADRÕES DE DIFRAÇÃO

A forma do perfil dos picos de difração é outro fator que deve ser considerado durante o ajuste. A forte assimetria e dependência angular da forma dificultam o ajuste da forma do perfil dos picos para os padrões de difração de raios X. Estas características são geradas pela combinação dos efeitos instrumentais e da amostra.

Uma das etapas fundamentais na obtenção do padrão calculado é a averiguação de uma função matemática que melhor defina a forma, largura e posições das reflexões de Bragg.

A partir do ajuste do perfil das reflexões de Bragg são obtidas as informações mais importantes contidas em um padrão de difração: altura dos picos de reflexão, posições dos picos, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada.

Uma combinação de uma função Gauss (2.13a) com uma função Lorentz (2.13b), chamada função Pseudo-Voigt (2.13c) é a função cuja curva correspondente melhor se ajusta com os perfis dos picos de difração.

$$\begin{aligned}
 (a) \quad G(X) &= \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{H^2} X^2\right) \\
 (b) \quad L(X) &= \frac{\frac{2}{\pi H}}{1 + \frac{4}{H^2} X^2} \\
 (c) \quad pV(X) &= \eta L(X) + (1 - \eta) G(X)
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

onde:

X é a distancia do centro do pico.

H é a largura a meia altura que depende do ângulo de difração conforme a equação 2.14.

$$H^2 = (U + D_{ST}^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \tag{2.14}$$

η é chamado coeficiente de mistura.

Os parâmetros térmicos e os fatores de ocupação são fortemente afetados, caso o ajuste não seja adequado, enquanto que os parâmetros de posição são menos afetados pela escolha da função de perfil [39] [38].

As larguras dos picos são modeladas no refinamento como função da $\tan \theta$ e relacionam a largura à meia altura, $FWHM$, com o ângulo de difração:

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \tag{2.15}$$

onde:

H é a $FWHM$ ("full width at half maximum");

U , V e W são parâmetros refináveis.

Os valores de U , V e W para uma dada amostra dependem da configuração instrumental e da função do perfil escolhida. Tanto os efeitos das características da amostra como das

características instrumentais, que causam aberrações, estão inclusos pela função do perfil de reflexão. As aberrações são: absorção (*transparência*), alargamento dos perfis de reflexão devido a tamanho de cristalitos, deslocamento da amostra, e microdeformação.

Os efeitos gerados pela amostra podem exigir uma avaliação microestrutural mais detalhada, enquanto que os resultados obtidos no refinamento para os efeitos instrumentais podem ser avaliados pela geometria utilizada.

A microestrutura da amostra pode apresentar uma distribuição bimodal de cristalitos [42], tendo como consequência a sobreposição de um perfil largo e um outro mais estreito na posição de cada reflexão de Bragg no padrão de difração, isso ocorre quando um material monofásico contém duas distribuições diferentes de tamanhos de cristalito (*ou microdeformação ou outra característica da amostra que altere o alargamento do perfil*).

Em virtude da presença da distribuição bimodal a aplicação de uma única função pseudo Voigt pode apresentar um parâmetro $\eta > 1$, ou seja, caráter fortemente lorentziano.

Os resíduos podem ser reduzidos e o cálculo para radiação de fundo corrigido, caso se utilize um modelo bimodal, com duas funções pseudo Voigt aplicadas aos mesmos dados estruturais, porém com valores diferentes para a largura à meia altura.

2.5 ANÁLISE QUALITATIVA DE FASES

Uma única distribuição de posições e intensidades dos picos de Bragg corresponde a um determinado padrão de difração.

Cada composto cristalino apresenta características únicas, já que as posições dos picos são definidas pelas dimensões da célula unitária e as intensidades das reflexões são estabelecidas pela distribuição dos átomos na célula unitária de cada fase cristalina presente na amostra. É exatamente isso que permite que os dados de difração sejam utilizados para identificação de compostos.

Através de uma simples comparação visual do difratograma experimental com outros padrões de difração depositados em bancos de dados, pode-se fazer uma análise qualitativa de dados, onde se verifica se há ou não coincidência entre as posições e as intensidades relativas de cada pico de Bragg.

Ambiguidades podem ser geradas nos padrões de comparação ou até mesmo em erros

experimentais devido à medida, por isso, utiliza-se regularmente a análise qualitativa com a ajuda de ajuste de funções de perfil, para adequar ao máximo o difratograma simulado do difratograma experimental.

O mais completo banco de dados de difração de raios X de pó existente é o Powder Diffraction File (*PDF*), que é mantido e periodicamente atualizado pelo International Centre for Diffraction Data (*ICDD*).

2.6 ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES

A determinação da concentração das diversas fases encontradas em uma mistura, após a identificação de cada fase presente é obtida através da análise quantitativa de fases, sendo que há uma enorme semelhança entre a teoria que envolve a descrição dessa análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld e as teorias aplicadas nas análises por métodos tradicionais [5].

Fundamenta-se no ajuste do padrão de difração experimental com os perfis calculados e radiação de fundo, obtendo-se a informação quantitativa de fases através dos fatores de escala para cada fase na mistura.

A intensidade de uma linha de difração hkl de uma fase α é dada por [5] [22]:

$$I_{\alpha,hkl} = \frac{K_{\alpha,hkl} X_{\alpha}}{\rho_{\alpha} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_m} \quad (2.16)$$

onde:

X_{α} é a fração em peso da fase α ;

ρ_{α} a densidade da fase α ;

$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_m$ coeficiente de absorção de massa da mistura;

$K_{\alpha,hkl}$ é uma constante para uma dada estrutura cristalina;

α é o conjunto de condições experimentais :

$$K_{\alpha,hkl} = \frac{I_0 \lambda^3 e^4}{32 \pi r m_e^2 c^4} \frac{M}{2V_{\alpha}^2} |F_{i\alpha}|^2 \frac{(1 + \cos^2 2\theta) \cos^2 2\theta_m e^{-2m}}{\sin^2 2\theta \cos \theta} \quad (2.17)$$

onde :

I_0 é a intensidade do feixe incidente;

r é o raio do difratômetro (*distância da amostra ao detector*);

λ representa o comprimento de onda da radiação X;

c é a velocidade da luz;

e , m_e representam a carga e a massa do elétron respectivamente;

M é a multiplicidade da reflexão i ;

V_α é o volume da célula unitária da fase α ;

$2\theta_m$ é o ângulo de difração do monocromador;

$F_{i\alpha}$ = fator de estrutura para a reflexão i , que relaciona a intensidade à estrutura cristalina.

A constante $K_{\alpha,hkl}$ da equação 2.17 pode ser dividida em dois termos.

O primeiro termo:

$$k = \left[\left(\frac{I_0 \lambda^3}{32\pi r} \right) \left(\frac{e^4}{m_e^2 c^4} \right) \right] \quad (2.18)$$

depende das condições experimentais e é independente dos efeitos de ângulo e da amostra.

O segundo termo:

$$R_{hkl} = \frac{M}{V^2} |F^2| \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_m e^{-2m}}{\sin^2 2\theta \cos \theta} \right) \quad (2.19)$$

A equação 2.16 pode ser escrita em termos de 2.18 e 2.19:

$$I_{hkl} = K \left(\frac{1}{2\mu} \right) R_{hkl} \quad (2.20)$$

Em uma mistura a intensidade da reflexão hkl da fase α é:

$$I_{\alpha,hkl} = C_\alpha K \left(\frac{1}{2\mu_m} \right) R_{\alpha,hkl} \quad (2.21)$$

onde:

C_α é o volume da fase α ;

μ_m é o coeficiente de absorção linear da mistura.

Em termos da fração em peso, W_α a equação 2.21 pode ser escrita:

$$I_{\alpha,hkl} = \frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} K \frac{\rho_m}{2\mu_m} R_{\alpha,hkl} \quad (2.22)$$

A intensidade em um dado passo é determinada pela equação:

$$y_i(c) = S \sum L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{ib}(c) \quad (2.23)$$

O fator de escala S , que determina o ajuste das intensidades, pode ser escrito:

$$S = \frac{k}{V^2} \mu \quad (2.24)$$

onde:

V é o volume da célula unitária;

μ é o coeficiente de absorção linear da mistura.

Para uma mistura multifásica a equação 2.23 pode ser reescrita em função das p fases contidas na mistura:

$$y_i(c) = \sum_p S_p \sum_k J_{kp} L_{kp} |F_{kp}|^2 \phi_{ikp} + y_{ib} \quad (2.25)$$

O fator de escala para cada fase é:

$$S = C_{\alpha} \frac{k}{V_{\alpha}^2} \mu_m \quad (2.26)$$

onde:

C_{α} é a fração de volume da fase α ;

μ_m é o coeficiente de absorção linear da mistura.

Reescrevendo a equação 2.26 em termos das frações em peso e do coeficiente de absorção linear da mistura:

$$S_{\alpha} = W_{\alpha} \frac{k}{\rho_{\alpha} V_{\alpha}^2} \mu^* \quad (2.27)$$

onde:

μ^* é o coeficiente de absorção linear da amostra;

W_α é a fração em peso da fase α ;

ρ_α e V_α são a densidade e o volume da célula unitária da fase α .

Portanto na análise por Rietveld o fator de escala contém a informação necessária sobre a fração em peso de cada fase. Para uma mistura bifásica:

$$W_\alpha = \frac{W_\alpha}{(W_\alpha + W_\beta)} \quad (2.28)$$

A equação 2.27 pode ser resolvida para as frações das fases α e β , resultando em uma equação para a fração em peso da fase α em termos da informação do fator de escala:

$$W_\alpha = \frac{S_\alpha \rho_\alpha V_\alpha^2}{(S_\alpha \rho_\alpha V_\alpha^2 + S_\beta \rho_\beta V_\beta^2)} \quad (2.29)$$

As frações em peso são facilmente determinadas, desde que os fatores de escala são refinados no programa e as densidades são avaliadas pelo volume e conteúdo da célula unitária.

A fração em peso do i -ésimo componente de uma mistura de n fases pode ser obtida a partir da equação:

$$W_i = \frac{S_i \rho_i V_i^2}{\sum S_j \rho_j V_j^2} \quad (2.30)$$

Um segundo procedimento que pode ser aplicado ao método de Rietveld é a adição de uma fração em peso conhecida, de um material padrão, como Silício ou Alumina por exemplo. Um parâmetro adicional C pode ser obtido do padrão, sendo W_α um valor conhecido:

$$C = \frac{S_\alpha \rho_\alpha}{W_\alpha} = K \left(\frac{\rho_m}{2\mu_m} \right) \quad (2.31)$$

Este parâmetro pode ser utilizado para determinar a fração em peso de outras fases da mistura. A fração em peso da fase β :

$$W_\beta = \frac{S_\beta \rho_\beta V_\beta^2}{C} \quad (2.32)$$

ρ_β pode ser calculado da composição e parâmetros de célula da fase e C é determinada através do padrão. S_β é um parâmetro refinável, ρ_β pode ser calculada a partir da composição e parâmetros de célula da fase β . Este método é análogo aos métodos tradicionais de análise quantitativa.

A fração em peso de um componente amorfo pode ser determinada por este método se o perfil do componente amorfo puder ser ajustado pelo polinômio de Rietveld para a radiação de fundo. A diferença entre a soma das frações em peso dos componentes cristalinos e a unidade é a fração em peso total dos componentes amorfos.

2.7 AVALIAÇÃO DO REFINAMENTO

2.7.1 Introdução

O refinamento pode ser avaliado pela verificação dos parâmetros estruturais e de perfil obtidos e comparação dos resultados com aqueles obtidos para monocristais, observação da plotagem dos padrões calculado e observado, comparação dos mesmos dados para diferentes funções de perfil e resíduos obtidos.

O objetivo dos algoritmos de refinamento aplicados ao ajuste do perfil é obter um conjunto de parâmetros que contenha um erro mínimo entre os perfis calculado e observado.

2.7.2 Resíduos

As quantidades utilizadas para avaliar o progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e calculado são os resíduos obtidos a partir das diferenças das intensidades observadas e calculadas.

O resíduo R_p é estimado a partir da seguinte expressão

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (2.33)$$

O resíduo RWP considera o erro associado a cada valor da intensidade uma função do número de contagens, utilizando o fator de ponderação $W(2\theta)$:

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum_i w_i(2\theta_i)(y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i(2\theta_i)y_{io}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.34)$$

$$\text{onde } w(2\theta_i) = \frac{1}{[\text{variancia de } y_{io}]} = \frac{1}{y_{io}}$$

O efeito do fator de ponderação é reduzir a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos, portanto as regiões mais próximas da borda inferior dos picos devem ser observadas.

Os valores para R_{WP} para bons resultados é de 2-10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam de 10-20%. Para avaliar a qualidade do ajuste compara-se o valor final de R_{WP} com o valor do erro esperado. O erro esperado é derivado do erro estatístico associado as intensidades medidas:

$$R_{EXP} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w(2\theta_i)y_{io}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.35)$$

onde:

N = número de observações;

P = número de parâmetros variáveis.

O denominador contém a soma das intensidades observadas, e quanto maior a intensidade no intervalo menor será o resíduo.

Estes resíduos dependem da intensidade da radiação de fundo. O aumento da intensidade da radiação de fundo implica a redução dos valores de R .

3

MATERIAIS E PROCEDIMENTOS/MÉTODOS

3.1 AMOSTRAS DE BAUXITAS

As amostras catalogadas de AM01 a AM08, figura [11](#), foram obtidas na Faculdade de Geociências da Universidade Federal do Pará, sendo essas oriundas de uma mina situada em Paragominas, no Estado do Pará.

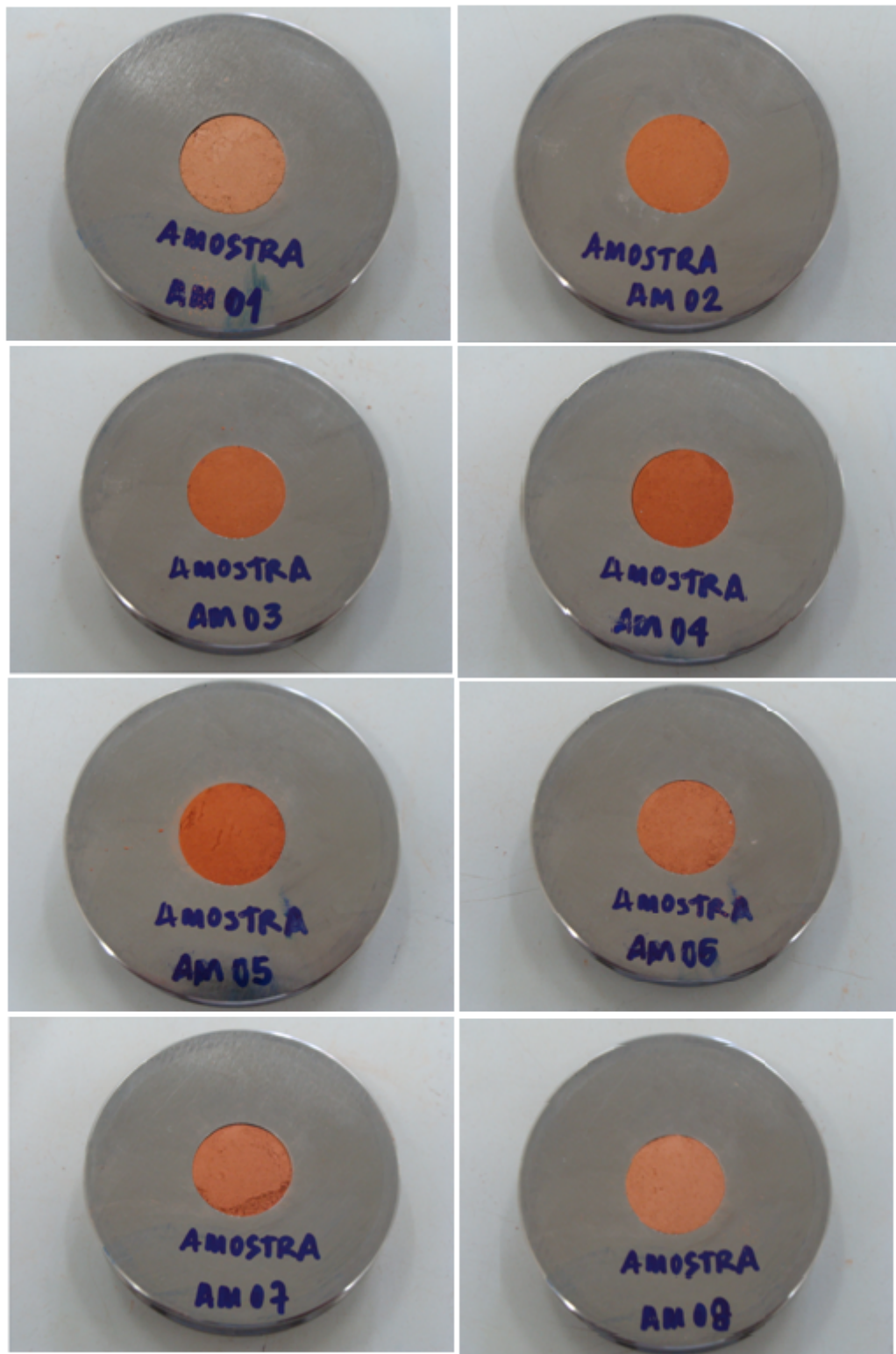


Figura 11: Amostras de bauxitas preparadas para a difração de policristais.

As amostras foram colhidas de níveis diferentes de um mesmo perfil. A figura 12 mostra uma foto de um perfil de solo constituído por mineral de bauxita.

Na preparação para difratometria de pó, as amostras utilizadas foram inicialmente moídas e então preparadas em porta-amostras como vemos na figura 11, para que através do difratômetro fossem obtidos seus respectivos difratogramas.



Figura 12: Perfil de um solo constituído por Bauxita.



Figura 13: Perfil de um solo preparado para a exploração de Bauxita.

3.2 DIFRATÔMETRO DE RAIOS X

O equipamento de difração de raios X que utilizamos em nossas medidas experimentais foi o Difratorômetro de raios X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical mostrado na figura 14, com Goniômetro PW3050/60 (θ/θ) mostrado na figura 15 e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ($K_{\alpha 1}$ 1,540598 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200 W, 60 kv. O detector utilizado é do tipo *RTMS*, X'Celerator. Os registros foram realizados no intervalo 5 a $75^\circ 2\theta$. Para a aquisição de dados é utilizado o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'Pert High Score versão 2.1b, também da PANalytical.



Figura 14: Difratorômetro de raios X.

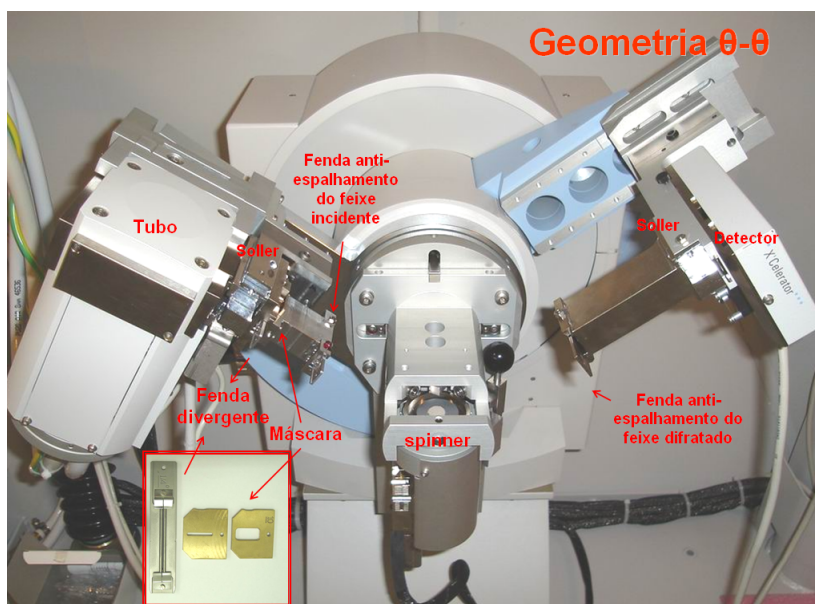


Figura 15: Detalhe interno do difratômetro.

3.3 A METODOLOGIA PARA O REFINAMENTO

Para o refinamento de todas as amostras de bauxita (AM 01 a AM 08) seguiu-se o seguinte padrão:

1. Efetuou-se inicialmente o refinamento da GIBBSITA_6162 e da CAULINITA_87771 que são as fases majoritárias nas amostras de bauxita. Para essas fases os procedimentos para o refinamento foram:
 - (a) Refinar fator de escala;
 - (b) Refinar polinômio de coeficientes (C_0 e C_1);
 - (c) Refinar polinômio de coeficientes (C_2 e C_3);
 - (d) Refinar deslocamento (2θ);
 - (e) Refinar fator de temperatura;
 - (f) Refinar textura (MD_1);
 - (g) Refinar polinômio (C_4 e C_5).

2. Após o refinamento das fases GIBBSITA E CAULINITA, fez-se a introdução da fase HEMATITA_170915. A partir da inserção da HEMATITA, o refinamento das fases anteriores foi cessado, ou seja, procedeu-se exclusivamente o refinamento da HEMATITA:
 - (a) Refinar fator de escala;
 - (b) Refinar fator de temperatura;
 - (c) Refinar textura (MD_1);
 - (d) Refinar perfil - asym1;
 - (e) Refinar perfil - X.
3. Após o término do refinamento (m) introduziu-se a fase QUARTZO_63532 e efetuou-se apenas o refinamento do fator de escala;
4. Após o término do refinamento do QUARTZO_63532, introduziu-se a fase GOETHITA_71808 e efetuou-se apenas o refinamento do fator de escala;
5. Após o término do refinamento da GOETHITA_71808, introduziu-se a fase ANATASIO_202242 e efetuou-se apenas o refinamento do fator de escala.

4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterizamos utilizando a técnica da difração de raios X em policristais (*DXP*) oito amostras, fornecidas pela Companhia Vale, de um perfil situado em uma mina de Paragominas.

Antes do refinamento nos difratogramas fizemos a identificação das fases constituintes de nossas amostras através do programa XPert HighScore. A figura [16](#) apresenta os difratogramas obtidos na condição **A** da amostra AM01.

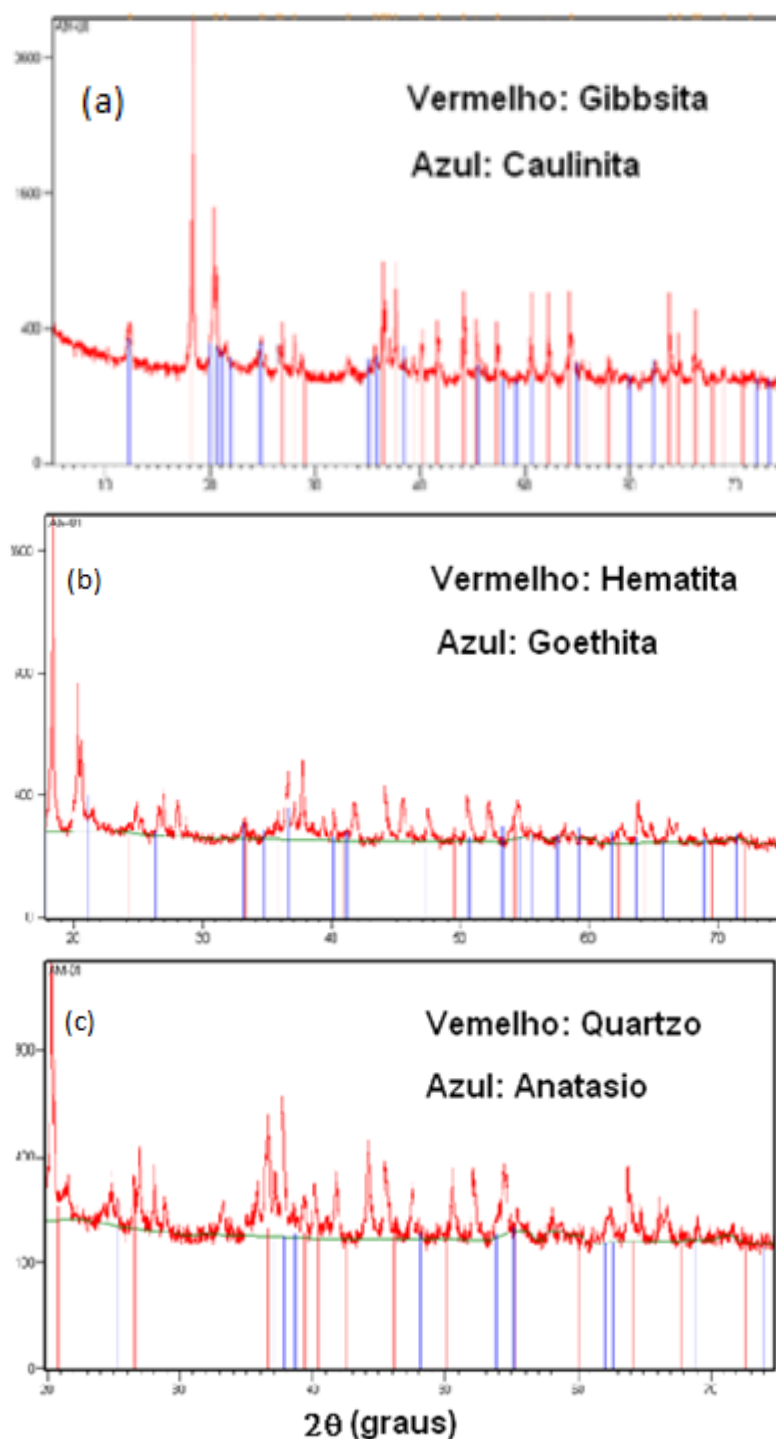


Figura 16: Difratomogramas da amostra AM01 obtido através da medida nas condições A. Seis fases foram identificadas com o uso do programa X'Pert Highscore: (a) Gibbsita e Caulinita (b) Hematita e Goethita (c) Quartzo e Anatase.

Observa-se nos difratogramas referentes a figura 16, que foram identificadas as fases: Gibbsita, Caulinita, Hematita, Quartzo, Goethita e Anatase. Uma primeira análise, mesmo sabendo que o resultado da identificação das fases por esse programa é apenas um resultado

qualitativo, nos leva a acreditar que esta amostra de bauxita possui uma grande quantidade de Gibbsita, uma pequena quantidade de Goethita e quartzo e uma razoável quantidade de Caulinita. Esse resultado preliminar motiva-nos a fazer o refinamento daquele difratograma, uma vez que indica que a amostra AM01 tem ótima qualidade para fins de exploração.

Fizemos também as identificações das fases nos demais difratogramas das outras amostras. Os resultados obtidos através das medidas de DXP para todas as oito amostras foram analisados por refinamento usando método de Rietveld conforme nossa proposta inicial nos objetivos de nosso projeto. Para isso, seguiu-se um padrão de procedimentos.

A tabela 3 apresenta os procedimentos seguidos durante o refinamento. A primeira coluna apresenta os procedimentos seguidos durante o refinamento e as demais colunas apresentam os respectivos valores dos fatores RW para cada uma das fases refinadas em cada etapa do refinamento. As células sem valor numérico para o fator RW indicam que a respectiva fase não está sendo refinada na dada etapa do refinamento. Inicialmente começamos a refinar apenas duas fases: Gibbsita e Caulinita. O primeiro parâmetro a ser refinado foi o Fator de escala. Em seguida são refinados os coeficientes de um polinômio que gera uma função cujo gráfico se ajusta com o perfil do background. Em seguida, foi refinado o fator que ajusta as posições angulares (2θ) dos padrão de difração analisados. Depois foi refinado o fator de temperatura e o fator relacionado à textura. Após o término do refinamento da Gibbsita e Caulinita, iniciamos o refinamento da fase Hematita seguindo para o refinamento desta fase a seguinte sequência de parâmetros refinados: Fator de escala, parâmetro de rede, fator de temperatura, parâmetro ligado a textura, assimetria dos picos. Finalmente foram refinadas as fases do Quartzo, Goethita e Anatásio. No refinamento destas últimas três fases foi refinado apenas o fator de escala.

Tabela 3: Sequência das etapas seguidas no refinamento da medida **A** na amostra AM01.

AMOSTRA - AM01						
PROCEDIMENTOS	Fases - Fator RW					
	Gibbsite	Caulinita	Hematita	Quartzo	Geothita	Anátasio
Fator de Escala	25,10	36,00	-	-	-	-
C ₀ /C ₁	18,80	65,70	-	-	-	-
C ₂ /C ₃	9,87	20,90	-	-	-	-
2 th	5,98	20,80	-	-	-	-
Fator de Temperatura	6,25	24,50	-	-	-	-
MD ₁	6,09	21,10	-	-	-	-
C ₄ /C ₅	6,73	12,10	-	-	-	-
Fator de Escala	5,94	11,60	20,70	-	-	-
Fator de Temperatura	5,78	11,60	20,80	-	-	-
MD ₁	5,78	11,60	20,70	-	-	-
Asym-1	4,77	11,60	20,50	-	-	-
X	4,91	10,90	8,88	-	-	-
Fator de Escala	4,86	11,10	8,18	8,99	-	-
Fator de Escala	4,84	11,00	8,02	9,29	0,79	-
Fator de Escala	4,89	10,20	7,61	9,22	0,94	12,30

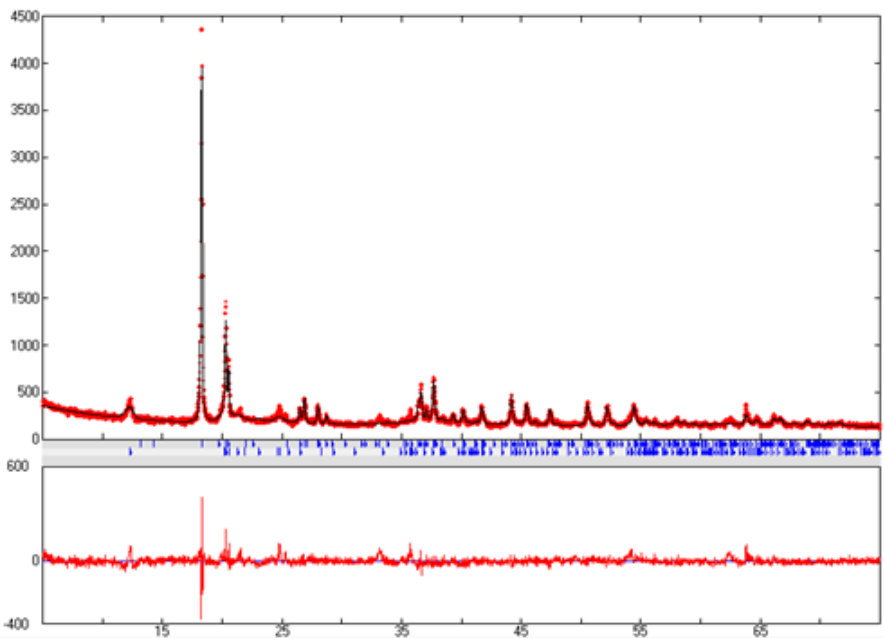


Figura 17: Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de da amostras de bauxita AM01. No quadro de cima os pontos vermelhos representam os resultados experimentais e a linha preta representa o resultado do ajuste. No quadro de baixo a linha vermelha representa a diferença entre o resultado experimental e o resultado teórico obtido através do ajuste.

A Figura 17 mostra o resultado do refinamento pelo método de Rietveld na amostra AM01. O resultado do refinamento pelo método de Rietveld nas demais amostras pode ser encontrado no apêndice deste trabalho. Para a amostra AM01, a sequência de refinamento foi a descrita acima na tabela 3. Os resultados do ajuste podem ser considerados bons uma vez que os valores dos fatores R_w (*resíduos ponderados*) variaram de 4% a 13%. Estes valores estão, em media, compatíveis os fatores R_w obtidos em trabalhos anteriores de outros autores envolvendo amostras de Bauxita. Para algumas fases os fatores R_w foram obtidos com valores melhores que os que são mostrados na literatura. O refinamento indicou que a amostra AM01 possui um teor das fases Gibbsita (66,57%) e Caulinita (31,28%) bem maior que o teor das outras quatro fases refinadas que ficou em torno de 0% a 2%. Os percentuais obtidos para as fases majoritárias de nossas amostras são semelhantes com resultados anteriores de análises feitas em amostras retiradas da mina do Rio Trombetas que foram entre 53 e 79% para a Gibbsita e 8 a 32% para a Caulinita. Este resultado indica que esta amostra pode ser considerada uma bauxita de ótima qualidade para a indústria de alumínio.

A tabela 4 indica a sequência de refinamento das amostras de bauxita.

Tabela 4: Sequência das etapas seguidas no refinamento da medida **B** na amostra AM01.

AMOSTRA - AM01 MELHOR						
PROCEDIMENTOS	Fases - Fator RW					
	Gibbsita	Caulinita	Hematita	Quartzo	Geothita	Anátasio
Fator de Escala	43,10	51,40	-	-	-	-
C_0/C_1	41,90	98,20	-	-	-	-
C_2/C_3	17,00	23,20	-	-	-	-
2 th	9,80	20,50	-	-	-	-
Fator de Temperatura	6,98	17,70	-	-	-	-
MD_1	6,46	17,80	-	-	-	-
C_4/C_5	5,62	17,00	-	-	-	-
Fator de Escala	3,89	16,50	9,40	-	-	-
Fator de Temperatura	3,97	15,90	9,34	-	-	-
MD_1	4,02	16,20	9,83	-	-	-
Asym-1	4,09	16,00	9,84	-	-	-
X	4,10	16,10	10,60	-	-	-
Fator de Escala	4,13	16,10	10,80	0,80	-	-
Fator de Escala	4,09	16,10	10,70	0,81	0,23	-
Fator de Escala	4,11	15,80	10,40	0,14	0,21	10,10

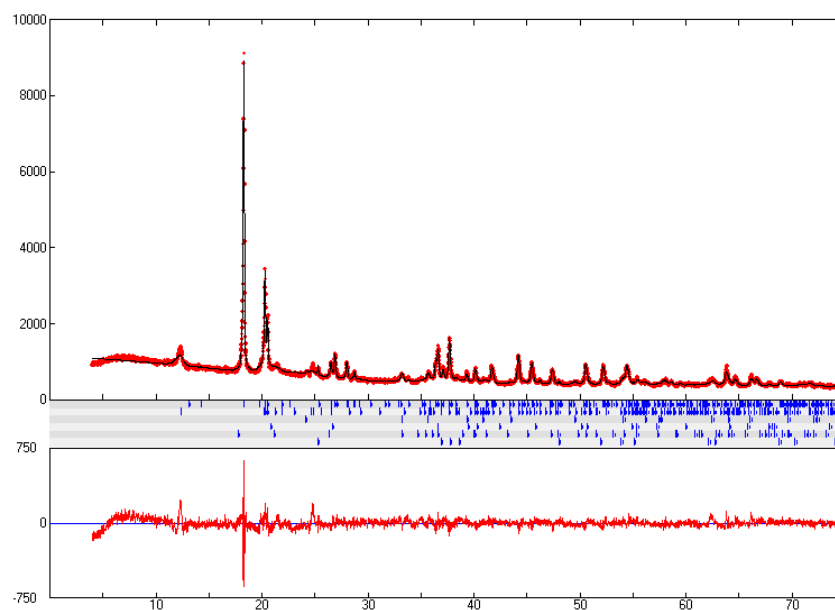


Figura 18: Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostras de bauxita AM01. No quadro de cima os pontos vermelhos representam os resultados experimentais e a linha preta representa o resultado do ajuste. No quadro de baixo a linha vermelha representa a diferença entre o resultado experimental e o resultado teórico obtido através do ajuste.

As figuras de 19 a 25 representam os resultados dos refinamentos pelo método de Rietveld dos padrões de difração de raios X de todas as demais amostras estudadas. Na parte de cima de cada figura, os pontos vermelhos representam os resultados experimentais e as linhas pretas representam os resultados dos ajustes. Na parte de baixo de cada figura a linha vermelha representa a diferença entre os resultados experimentais e os resultados teóricos obtidos através dos ajustes.

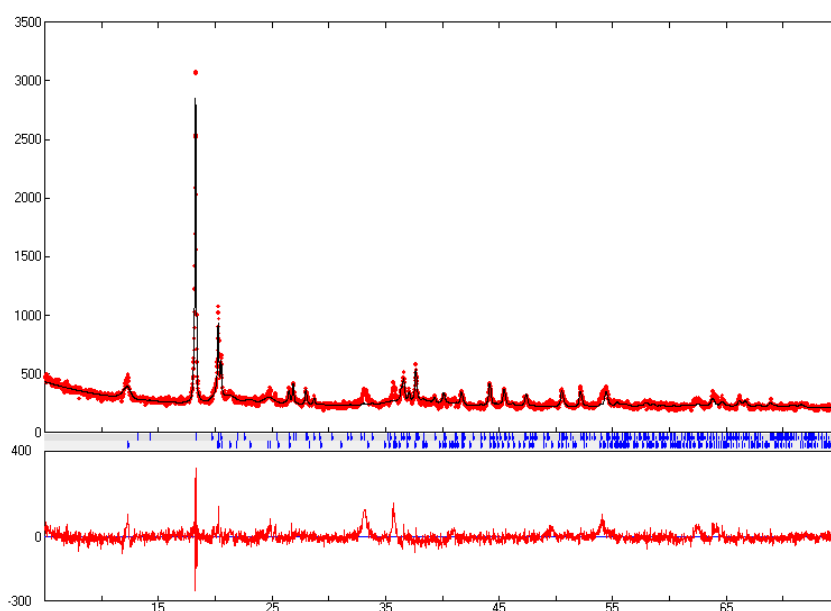


Figura 19: Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios X A da amostras de bauxita AM02.

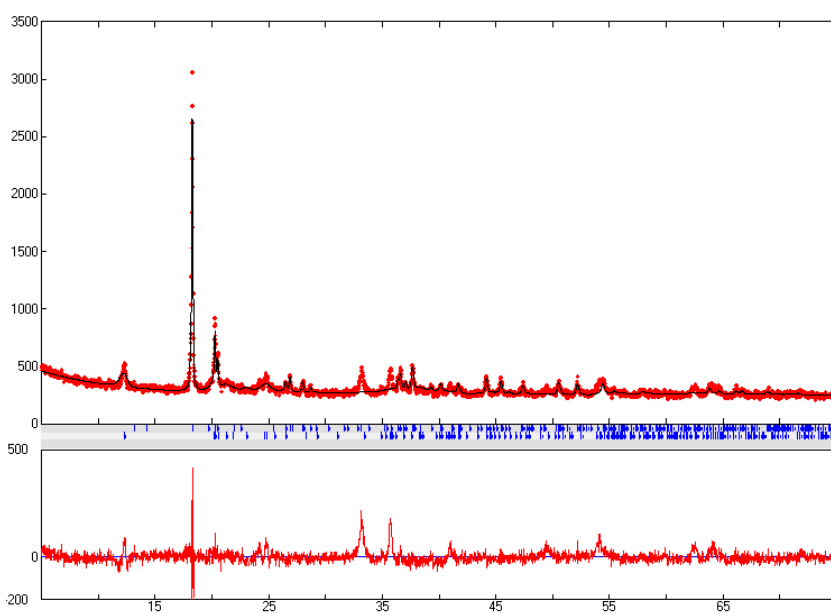


Figura 20: Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios X A da amostras de abuxita AM03.

As porcentagens mineralógicas expressas na tabela 5 definem para as amostras selecionadas, as seguintes características:

- (a) **Gibbsita:** mineral encontrado em maior quantidade nas amostras, cujo percentual varia de 60% a 80%, o que garante uma bauxita de boa qualidade para fins de obtenção da alumina;

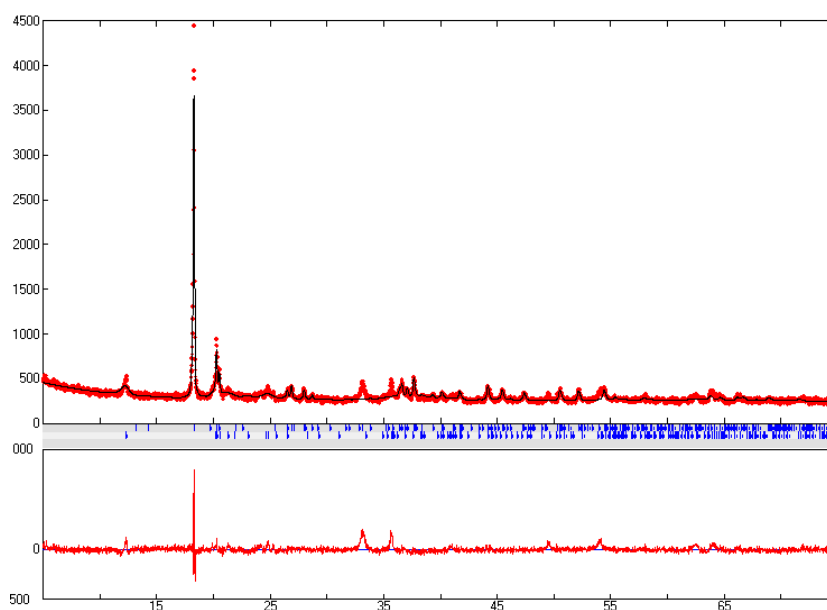


Figura 21: Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra de bauxita AM04.

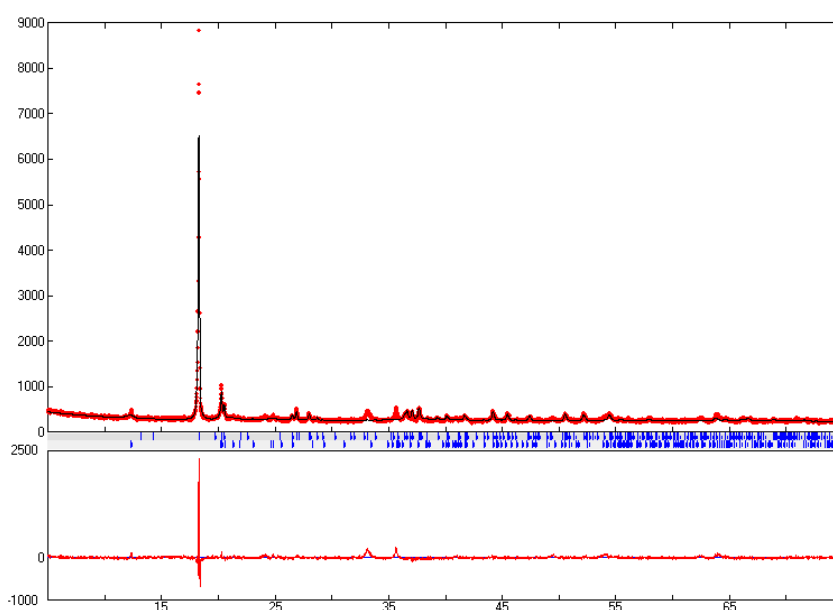


Figura 22: Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios X A da amostras de abuxita AM05.

- (b) **Caulinita**: apresentou um percentual significativo variando de 12% a 29%, o que de certa forma em contraste com a gibbsita, é um fator preocupante, pois o seu elevado percentual implica em menor beneficiamento de produção da alumina;
- (c) **Hematita e Goethita (Óxidos de Ferro)**: representam de 3% a 14% do conteúdo das amostras;

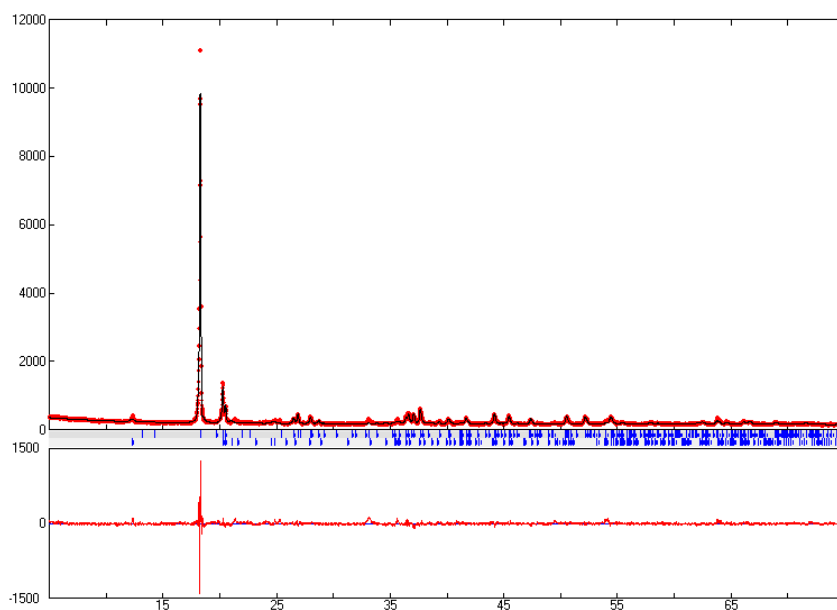


Figura 23: Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios X A da amostras de abuxita AM06.

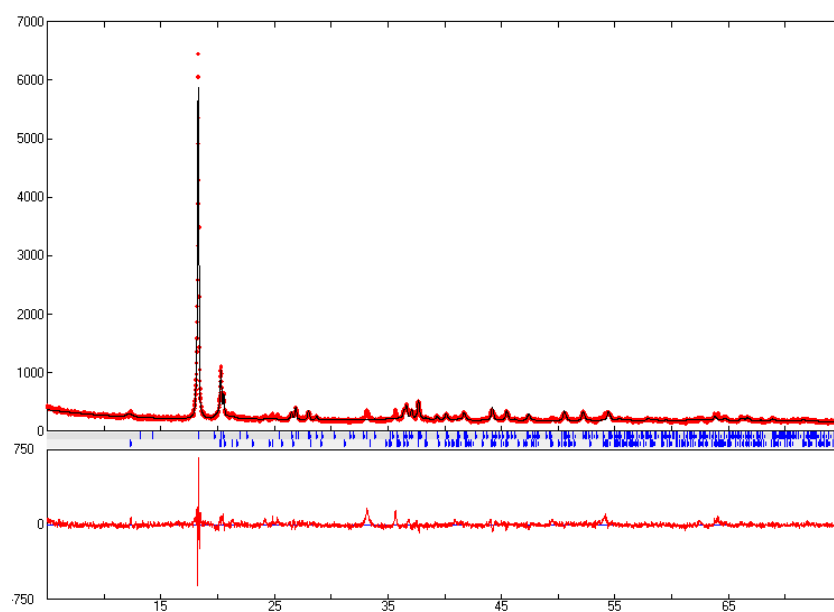


Figura 24: Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios X A da amostras de abuxita AM07.

- (d) **Anatásio:** principal óxido de titânio identificado no difratograma apesar de sua baixa concentração, com exceção da amostra 2 onde se registrou um percentual muito acima do normal;
- (e) **Quartzo:** percentual insignificante, $< 1\%$, em todas as amostras. Isto é um bom resultado porque esta fase, juntamente com a caulinita, interfere negativamente no processo de extração da alumina. Algumas amostras de outras regiões apresentadas

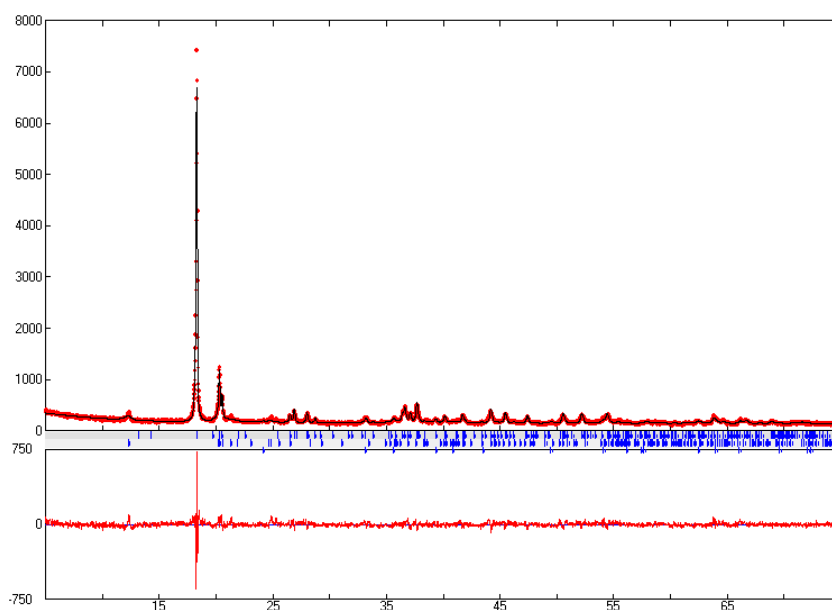


Figura 25: Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios X A da amostras de abuxita AM08.

Tabela 5: Resultado da quantificação mineral das oito amostras de bauxita por DRX - Rietveld.

AMOSTRA/FASES	Gibbsita	Caulinita	Hematita	Quartzo	Geothita	Anátasio
AM01	70,14%	27,53%	1,86%	0,00%	0,00%	0,47%
AM02	65,33%	26,57%	7,65%	0,00%	0,00%	0,36%
AM03	60,25%	28,86%	10,58%	0,02%	0,00%	0,29%
AM04	61,18%	25,43%	9,43%	0,00%	3,54%	0,42%
AM05	76,31%	12,15%	9,64%	0,00%	1,50%	0,40%
AM06	81,43%	14,15%	4,08%	0,00%	0,00%	0,37%
AM07	78,45%	15,29%	3,64%	0,09%	2,07%	0,46%
AM08	82,74%	13,51%	1,73%	0,18%	1,45%	0,35%

em outros trabalhos apresentam uma alta porcentagem de Quartzo. Uma grande porcentagem, em qualquer das outras fases, implica em uma menor porcentagem de Gibbsita por amostra.

Os resultados do refinamento mostraram que o minério de bauxita oriundo de Paragominas é relativamente homogêneo no que concerne à sua aplicabilidade para fins econômicos, pois apesar da oscilação entre os mínimos e máximos percentuais principalmente da fase gibbsita, aquele intervalo está dentro do aceitável para se afirmar que seu conteúdo em alumínio tem expressivo valor econômico.

CONCLUSÕES

Conforme proposto neste trabalho, foram realizadas as quantificações minerais de oito amostras de bauxitas provenientes de uma mina situada em Paragominas, PA. Os resultados foram extremamente satisfatórios o que garante a viabilidade da aplicação da DRX-Rietveld para a quantificação daquele mineral.

A confiabilidade dos resultados se deve essencialmente ao excelente refinamento das fases de maior predominância nas amostras de bauxita, fato que pode ser comprovado pela análise dos difratogramas apresentados no apêndice C.

Nas amostras de bauxita foram identificadas e quantificadas as fases: GIBBSITA, CAULINITA, HEMATITA, ANATÁSIO, QUARTZO e GOETHITA.

Feitas as quantificações, concluiu-se que as bauxitas analisadas são de excelente qualidade, apesar de apresentarem alto teor de caulinita, mas em contrapartida seus percentuais de gibbsita são bastante elevados.

Ratificamos então que tais bauxitas, podem ser empregadas tanto para fins de extração de alumina quanto em outros setores como por exemplo a aplicação de refratários.

Ressalta-se que as quantidades de quartzo são insignificantes em todas as amostras, fato que também reforça a boa qualidade das amostras. De maneira geral, as amostras apresentaram relativa homogeneidade no que se refere principalmente ao fato dos percentuais das fases se encontrarem dentro dos limites estabelecidos para um determinado fim à bauxita.

A técnica de quantificação pelo método de Rietveld aplicada as amostras selecionadas se mostrou eficiente e válida, exigindo bastante detalhamento do refinamento para a obtenção de bons resultados.

Assim concluímos que as análises por DRX-Rietveld são eficientes para a determinação da composição mineralógica de bauxitas, fornecendo resultados de alta qualidade, sendo portanto uma ferramenta ágil e confiável quando trabalhada de maneira adequada e específica.

Referências Bibliográficas

- [1] CONSTANTINO, V. R. L., ARAKI, K., SILVA, D. O., OLIVEIRA, W. (2002). *Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático*. Quim. Nova, Vol. 25 (3), pp. 490-498.
- [2] GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. (1997). *Chemistry of the elements*. 2 ed. Oxford: Butterworth Heinemann, pp. 216277.
- [3] HIND, R. A., BHARGAVA, S. K., GROCOTT, S. C. (1999). *The surface chemistry of Bayer process solids: a review, Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, n. 146, pp. 359-374.
- [4] SMITH, K. D. (1981). *Metals Handbook* , vol. 10, *Diffraction Methods*, pp. 326-355.
- [5] BISH, L. D., POST, E. J. (1989). *Reviews in Mineralogy*, vol. 20, *Modern Powder Diffraction; The Mineralogical Society of America, Washington, D. C.*.
- [6] KUPLICH, L. (2004). Estudos sobre o $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ presente em pedras de rins. Dissertação (*Mestrado em Física*) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.
- [7] RIETVELD, H. M. (1969). A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.* 2, pp. 65-71.
- [8] PAIVA-SANTOS, C. O. (2004). Caracterização de materiais pelo método de Rietveld com dados de difração por policristais. Mimeo. Disponível em URL: <http://labcacc.iq.unesp.br>.
- [9] AZÁROFF, L. V. (1978). *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill.
- [10] GUINEBRETRIÈRE, RENÉ (2002). *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*; Hermes Science/Lavoisier.

- [11] GLUSKER, J. P., TRUEBLOOD, K. N. (1985). Crystal structure analysis: A primer. 2nd ed. New York: Oxford University Press.
- [12] PERCHASKY, V. K., ZAVALIJ, P. Y. (2005). Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization os Materials. Springer, USA.
- [13] JENKINS, R., SNYDER, R. L. (1996). Introduction to X-ray Powder Diffractometry. Wiley-Interscience, vol. 138. New York.
- [14] LEE, J. D. (1999). Química Inorgânica Não Tão Concisa. 5 ed. Edgard Blücher, São Paulo.
- [15] CULLITY, B. D. (1978). Elements of X-Ray Diffraction. 2nd Ed. Addison-Wesley (Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials).
- [16] GUINIER, A. (1963). X-Ray Diffraction - In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies, W. H. Freeman and Company, San Francisco, USA .
- [17] BORGES, F. S. (1980). Elementos de Cristalografia, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal.
- [18]
- [19] HAMMOND, C. (2009). The basic of crystallography and diffraction. 3rd Ed., Oxford New York. Oxford University Press.
- [20] WARREN, E. B. (1959). X ray Diffraction. Addison-Wesley Pub. Company, Inc., London.
- [21] BARRET, C. S., MASSALSKI, T. B. (1980). Structure of Metals 3rd ed., Oxford, Pergamon, (*International Series on Materials Science and Tecnology* 35).
- [22] KLUG, H. P., ALEXANDER, L. (1974). X-ray Procedurs for Polycrystalline and amorphous Material 2nd Ed., John Wiley.
- [23] HILL, J. R., MADSEN, C. I. (1987) Data Collection Strategies for Constant Wavelength Rietveld Analysis. Powder Diffraction. 2, pp. 146-163.
- [24] THOMPSON, P., WOOD, G. I. (1983). X ray Rietveld Refinement Using Debye-Scherrer Geometry. J. Appl. Cryst. 20, pp. 458-472.
- [25] MADSEN, C. I., HILL, J. R. (1988). Effect of Divergence and Receiving Slit Dimensions on Peak Profile Parameters in Rietveld Analysis of X ray Diffractometer Data. J. Appl. Cryst. 21, pp. 398-405.

- [26] YOUNG, R. A. (1995). The Rietveld Method. I.U.C., Oxford University Press Inc. New York.
- [27] YOUNG, R. A. (1994). Using Rietveld Method. School of Physics, Georgia Institute of Technology. Atlanta.
- [28] WILES, B. D., YOUNG, R. A. (1981). A New Computer Program for Rietveld Analysis of X ray Powder Diffraction Patterns. J. Appl. Cryst. 14, pp. 149-151.
- [29] SABINE, M. T. (1988). A Reconciliation of Extinction Theories. Acta Cryst. A44, pp. 368-373.
- [30] DOLLASE, A. W. (1986). Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model. J. Appl. Cryst. 19, pp. 267-272.
- [31] BORIE, B. (1981). An Estimate of the Surface Roughness Effect. J. Appl. Cryst. 14, pp. 219-222.
- [32] PITSCHKE, W., HERMANN, H., MATTERN, N. (1993). The Influence of Surface Roughness on Diffracted X ray Intensities in Bragg-Brentano Geometry and its Effect on the Structure Determination by means of Rietveld Analysis. Powder Diffraction. 8, pp. 75-83.
- [33] THEOBALD, F. (1989). L'agitation thermique des atomes. Cristallographie pour la chimie et les matériaux: Diffraction. Osay, Publications Universitaires Scientifiques, pp. 386-371.
- [34] WILL, G. (2006). Powder diffraction: The Rietveld Method and the two Two-Stage Method. Springer, Germany.
- [35] COPPENS, P. (1997). XRay Charge Densities and Chemical Bonds. Oxford, New York.
- [36] HILL, J. R., HOWARD, J. C. (1987). Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using Rietveld Method. J. Appl. Cryst. 20, pp. 467-474.
- [37] SAKATA, M., COOPER, J. M. (1979). An Analysis of the Rietveld Profile Refinement Method. J. Appl. Cryst. 12, pp. 554-563.
- [38] YOUNG, R. A., WILES, B. D. (1982). Profile Shape Functions in Rietveld Refinements. J. Appl. Cryst. 15, pp. 430-438.
- [39] HALL, M. M. (1977). The Approximation of Symmetric X ray Peaks by Pearson type VII distributions. J. Appl. Cryst. 10, pp. 66-68.

- [40] HILL, J. R., HOWARD, J. C. (1985). Peak Shape Variation in Fixed Wavelength Neutron Powder Diffraction and its Effect on Structural Parameters Obtained by Rietveld Analysis. J. Appl. Cryst. 18, pp. 173-180.
- [41] AHTEE, M., UNONIUS, L., NURMELA, M., SUORTTI, P. (1984). A Voigtian as Profile Shape Function in Rietveld Refinements. J. Appl. Cryst. 17, pp. 352-357.
- [42] YOUNG, R. A., SAKTHIVEL, A. (1988). Bimodal Distributions of Profile-Broadening Effects in Rietveld Refinements. J. Appl. Cryst. 21, pp. 416-425.