



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

# Técnicas de Caracterização de Materiais

Difração de Raios X (DRX)

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



1



# Difração de Raios X



2




## Introdução - DRX

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




Wilhelm Konrad Röntgen  
German Physicist  
1845-1923

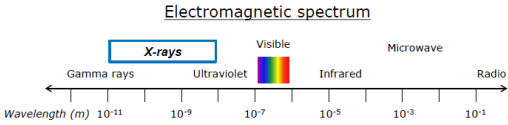
3



## Introdução - DRX

- Investigação da ordem atômica e estrutura cristalina :


Electromagnetic spectrum



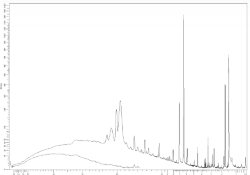
Os comprimentos de onda dos raios-X são da mesma magnitude que as distâncias atômicas.

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

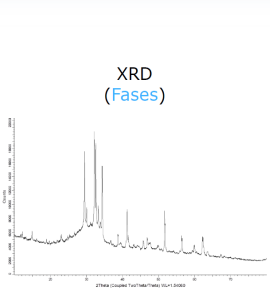
4



## Introdução - DRX



XRF (Elementos)



XRD (Fases)

5



## Introdução - DRX

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



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

6

### Introdução - DRX

- O tubo de raios X.

Tubo de Vidro



Tubo Cerâmico



Corte de um Tubo Cerâmico



Ânodo de Cu



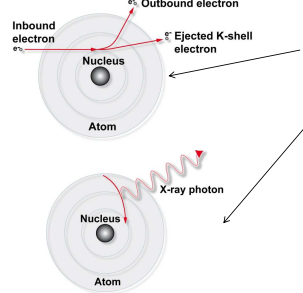
Filamento



7

### Introdução - DRX

- Como são produzidos os raios X



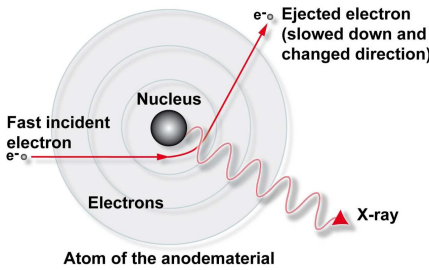
The diagram shows an atom with a nucleus and electron shells. An inboard electron (e<sup>-</sup>) is shown being ejected from the K-shell, becoming an outboard electron. This process results in the emission of an X-ray photon.

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

8

### Introdução - DRX

- Princípios da Geração de Radiação Contínua *Bremsstrahlung*

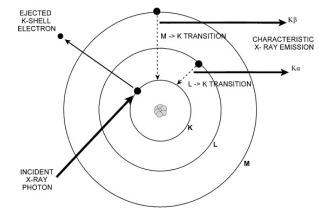


The diagram illustrates the production of continuous radiation. A fast incident electron (e<sup>-</sup>) approaches the nucleus of an atom of the anode material. As it is deflected and decelerated, it emits an X-ray photon. The electron is ejected and its direction is changed.

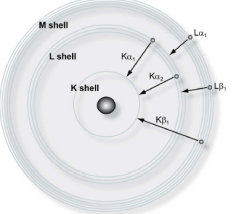
9

### Introdução - DRX

- Princípios da Geração de Radiação Característica



The diagram shows an incident X-ray photon hitting an atom, causing an electron to transition from a higher shell (M) to a lower shell (K). This transition results in the emission of a characteristic X-ray photon.



This diagram shows the K, L, and M shells of an atom. It details transitions such as K $\alpha$  (L $\rightarrow$ K), K $\beta$  (M $\rightarrow$ K), and L $\alpha$  (M $\rightarrow$ L).

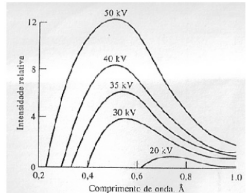
Relação entre intensidades

K $\alpha$ 1	K $\alpha$ 2	K $\beta$
100	50	20

10

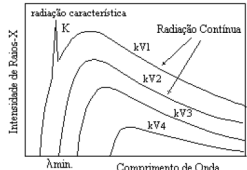
### Introdução - DRX

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



The graph shows relative intensity versus wavelength for different voltages: 20 kV, 30 kV, 35 kV, 40 kV, and 50 kV. The continuous spectrum shifts towards shorter wavelengths as the voltage increases.

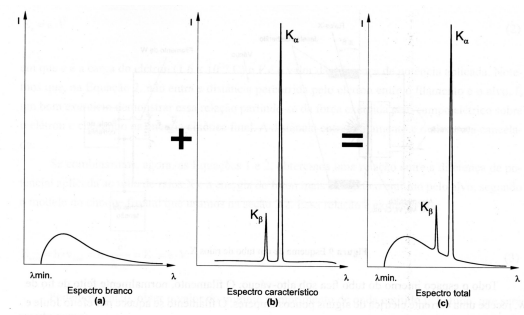
- Espectro Característico.**
- Quando a voltagem no tubo de raios-X eleva-se para um valor crítico, característico do elemento do anodo, as linhas de intensidade máxima aparecem com um certo comprimento de onda, sobrepondo-se ao espectro contínuo.



The graph shows characteristic X-ray lines (K $\alpha$ , K $\beta$ ) superimposed on the continuous spectrum for different voltages (kV1 to kV4).

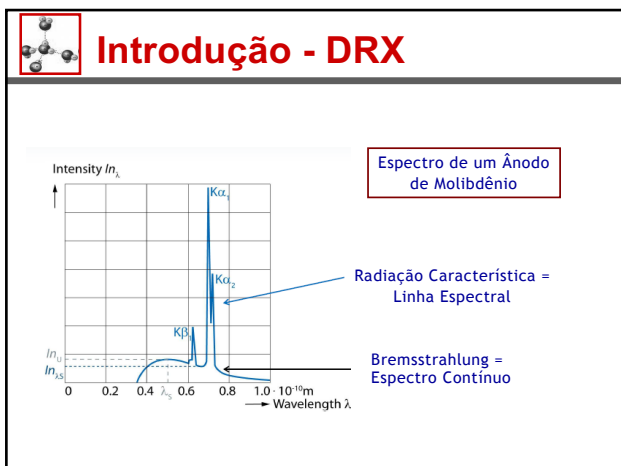
11

### Introdução - DRX

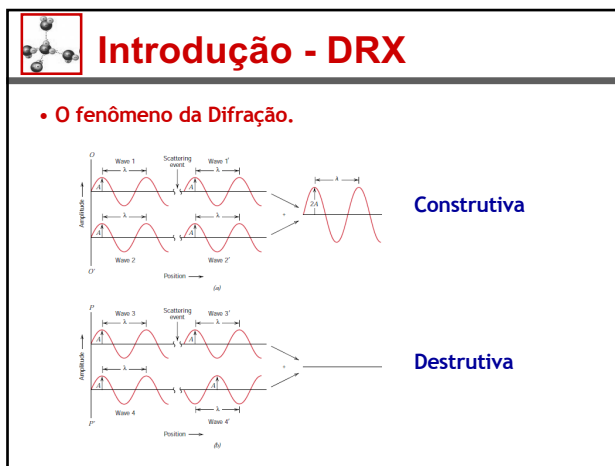


The graph illustrates the combination of the continuous spectrum (a) and the characteristic spectrum (b) to form the total spectrum (c). The characteristic peaks are superimposed on the continuous background.

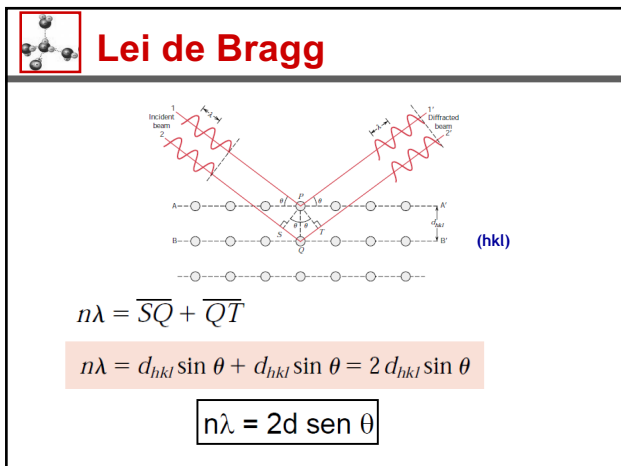
12



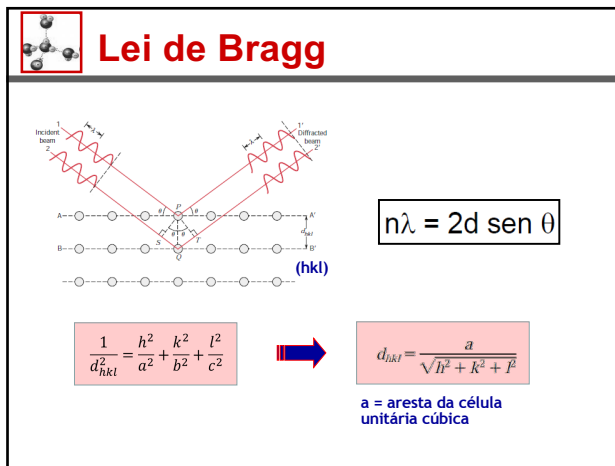
13



14



15

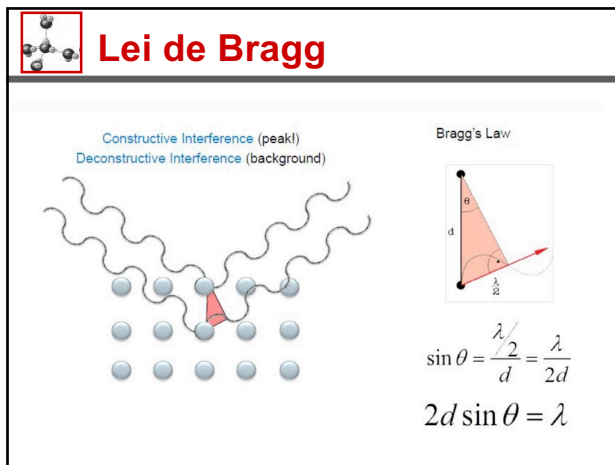


16

### Lei de Bragg

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

17



18

## Lei de Bragg

• **Sistemas Cristalinos:**

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

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

19

## Lei de Bragg

• **Ocorrência da Difração:**

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

20

## Lei de Bragg

• **Exemplo:**

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

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

• **Respostas:**

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

21

## Lei de Bragg

**Perfil de um Difratoograma de Raios-X**

**Difratograma do ferro policristalino (CCC)**

22

## Lei de Bragg

• **Exemplo:**

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

- O espaçamento interplanar;
- O ângulo de difração.

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

23

## Lei de Bragg

• **Resposta:**

- O espaçamento interplanar;

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

- O ângulo de difração.

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

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

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

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

24

### Métodos de Difração

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

25

### Métodos de Difração

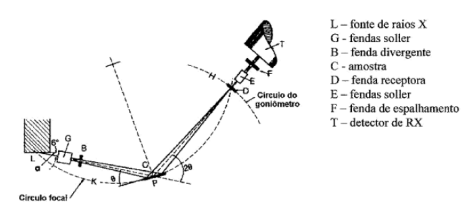
- Método de Laue: o espectro contínuo de um tubo de Raios-X é direcionado para um monocristal;
- Método de Rotação do Cristal: um monocristal é montado com um de seus eixos cristalográficos perpendicular ao feixe de Raios-X;
- Método do Pó
  - Câmara Debye-Scherrer: compreende um dispositivo cilíndrico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



26

### Métodos de Difração

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



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

27

### Difratorômetro

- Diagrama esquemático de um difratorômetro de raios X.



28

### Difratorômetro

- Diagrama esquemático de um difratorômetro de raios X.



29

### Difratorômetro

- Configurações especiais



Estudos de Pó      Configuração para fármacos      Configuração para pouca amostra

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

30

## Difratômetro

- Configurações especiais

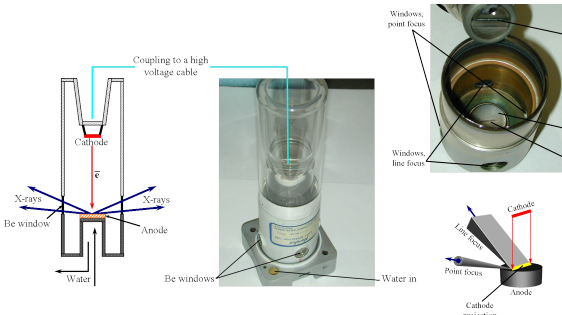
Figura 21: Difratômetro (3-circle) na Linha de Luz XRD1, com amostra acoplada.



31

## Difratômetro

- O tubo de Raios-X



32

## Difratômetro

- O tubo de Raios-X

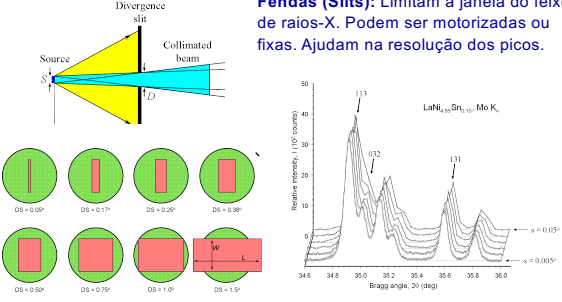
Selection of Anode Material with respect to the Application		
Anode Material	Characteristic $\alpha_1$ -Radiation (nm)	Application
W	$\text{La}\alpha$ , 0.147639	Where an intensive white spectrum is of more interest than characteristic radiation, e.g. Laue exposures on single crystals
Mo	$\text{K}\alpha$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

33

## Difratômetro

- Fendas (Slits) Divergentes e Antidivergentes

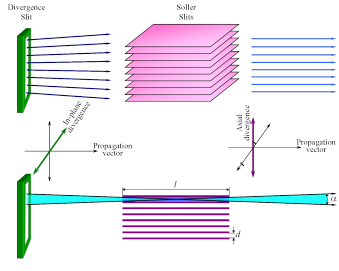
**Fendas (Slits):** Limitam a janela do feixe de raios-X. Podem ser motorizadas ou fixas. Ajudam na resolução dos picos.



34

## Difratômetro

- Fendas Soller (“colimador”)

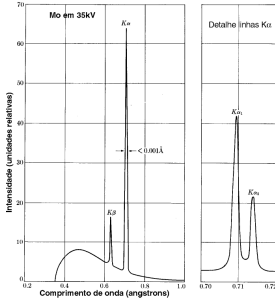


**Soller:** Reduz a divergência do Feixe de raios-X. Podem ser montadas horizontalmente ou verticalmente.

35

## Difratômetro

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



36

### Difratômetro

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

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

37

### Difratômetro

- Efeito do filtro:
  - Filtro de Níquel

38

### Difratômetro

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

Filtro de Níquel

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

39

### Difratômetro

- Spinner: aumenta a confiabilidade estatística

Spinner não elimina orientação preferencial!!!

40

### Difratômetro

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

41

### Difratômetro

- Geometrias
  - Paralela com Espelho Göbel

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

42



## Preparação das Amostras

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

43



## Preparação das Amostras

- Amostras em Pó
- Processo de Moagem

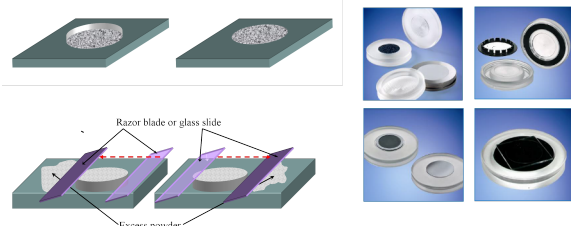


44



## Preparação das Amostras

- Amostras em Pó
- Preenchimento do porta-amostras



45



## Preparação das Amostras

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

46



## Preparação das Amostras

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

47



## Preparação das Amostras

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

48



## Preparação das Amostras

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

49

## Preparação das Amostras


- **Metais: Espessura mínima: depende do coeficiente de absorção do material sendo determinada por:**

$$e = \frac{3,2 \cdot D \cdot \text{sen}\Theta}{\mu \cdot D_1}$$

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

50

## Porta-Amstras



**Plataforma Standart**

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

**Plataforma rotação ou transmissão**

**9 posições**

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

**Até 90 posições**

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

51

## Porta-Amstras

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



Fonte: (SINCROTRON, 2017)

Tubo capilar necessário para acomodação das amostras para o XRD1



Fonte: (PRO BIOMED, 2017)

Acomodação das amostras no tubo capilar



52

## Porta-Amstras

- **Câmaras de Aquecimento**



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

53

## Porta-Amstras

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




54

## Resultados por DRX

- **Identificação e quantificação de fases cristalinas;**
- São características únicas de cada substância cristalina: planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares bem como suas densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino;
- Identificar a composição e a porcentagem das fases presentes nos materiais;
- Determinação do tamanho dos cristalitos, tensões residuais e parâmetros da célula unitária.

55

## Resultados por DRX

**Posição dos Picos (distâncias interplanares):** Dimensão da célula unitária.

- ✓ Parâmetros de Rede;
- ✓ Grupo Espacial

**Intensidade dos Picos** Conteúdo da Célula Unitária

- ✓ Estrutura Cristalina
- ✓ Análise Quantitativa (Fator de Escala)

**Largura do Perfil e Forma**

- ✓ Contribuições Instrumentais
- ✓ Microestrutura (Tamanho, tensão...)

**Background**

- ✓ Dispersão pelo Ambiente da Amostra (ar portaa-amstras ...)
- ✓ Conteúdo da Fase Amorfa

56

## Resultados por DRX

- Análise Qualitativa de Fases (Identificação)
- Análise Quantitativa de Fases (Rietveld)
- Tamanho de Cristalito e Análise de Microtensões
- Determinação de Estruturas e Refinamento por Rietveld
- Textura, Stress, tensão residual
- Caracterização de Polimorfos
- Investigação a Baixos Ângulos.....

57

## Análise Qualitativa

- **Ficha Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS do NaCl (n° 5-628)**
- \* Ou **COD (Crystallography Open Database)**

NaCl	4#6	1	4	4	Quality High
NaCl	3.20000	103	1	4	
NaCl	2.81500	100	1	4	
NaCl	2.59000	99	1	4	
NaCl	2.36500	98	1	4	
NaCl	2.14000	97	1	4	
NaCl	1.91500	96	1	4	
NaCl	1.69000	95	1	4	
NaCl	1.46500	94	1	4	
NaCl	1.24000	93	1	4	
NaCl	1.01500	92	1	4	
NaCl	0.79000	91	1	4	
NaCl	0.56500	90	1	4	
NaCl	0.34000	89	1	4	
NaCl	0.11500	88	1	4	
NaCl	0.00000	87	1	4	
NaCl	0.00000	86	1	4	
NaCl	0.00000	85	1	4	
NaCl	0.00000	84	1	4	
NaCl	0.00000	83	1	4	
NaCl	0.00000	82	1	4	
NaCl	0.00000	81	1	4	
NaCl	0.00000	80	1	4	
NaCl	0.00000	79	1	4	
NaCl	0.00000	78	1	4	
NaCl	0.00000	77	1	4	
NaCl	0.00000	76	1	4	
NaCl	0.00000	75	1	4	
NaCl	0.00000	74	1	4	
NaCl	0.00000	73	1	4	
NaCl	0.00000	72	1	4	
NaCl	0.00000	71	1	4	
NaCl	0.00000	70	1	4	
NaCl	0.00000	69	1	4	
NaCl	0.00000	68	1	4	
NaCl	0.00000	67	1	4	
NaCl	0.00000	66	1	4	
NaCl	0.00000	65	1	4	
NaCl	0.00000	64	1	4	
NaCl	0.00000	63	1	4	
NaCl	0.00000	62	1	4	
NaCl	0.00000	61	1	4	
NaCl	0.00000	60	1	4	
NaCl	0.00000	59	1	4	
NaCl	0.00000	58	1	4	
NaCl	0.00000	57	1	4	
NaCl	0.00000	56	1	4	
NaCl	0.00000	55	1	4	
NaCl	0.00000	54	1	4	
NaCl	0.00000	53	1	4	
NaCl	0.00000	52	1	4	
NaCl	0.00000	51	1	4	
NaCl	0.00000	50	1	4	
NaCl	0.00000	49	1	4	
NaCl	0.00000	48	1	4	
NaCl	0.00000	47	1	4	
NaCl	0.00000	46	1	4	
NaCl	0.00000	45	1	4	
NaCl	0.00000	44	1	4	
NaCl	0.00000	43	1	4	
NaCl	0.00000	42	1	4	
NaCl	0.00000	41	1	4	
NaCl	0.00000	40	1	4	
NaCl	0.00000	39	1	4	
NaCl	0.00000	38	1	4	
NaCl	0.00000	37	1	4	
NaCl	0.00000	36	1	4	
NaCl	0.00000	35	1	4	
NaCl	0.00000	34	1	4	
NaCl	0.00000	33	1	4	
NaCl	0.00000	32	1	4	
NaCl	0.00000	31	1	4	
NaCl	0.00000	30	1	4	
NaCl	0.00000	29	1	4	
NaCl	0.00000	28	1	4	
NaCl	0.00000	27	1	4	
NaCl	0.00000	26	1	4	
NaCl	0.00000	25	1	4	
NaCl	0.00000	24	1	4	
NaCl	0.00000	23	1	4	
NaCl	0.00000	22	1	4	
NaCl	0.00000	21	1	4	
NaCl	0.00000	20	1	4	
NaCl	0.00000	19	1	4	
NaCl	0.00000	18	1	4	
NaCl	0.00000	17	1	4	
NaCl	0.00000	16	1	4	
NaCl	0.00000	15	1	4	
NaCl	0.00000	14	1	4	
NaCl	0.00000	13	1	4	
NaCl	0.00000	12	1	4	
NaCl	0.00000	11	1	4	
NaCl	0.00000	10	1	4	
NaCl	0.00000	9	1	4	
NaCl	0.00000	8	1	4	
NaCl	0.00000	7	1	4	
NaCl	0.00000	6	1	4	
NaCl	0.00000	5	1	4	
NaCl	0.00000	4	1	4	
NaCl	0.00000	3	1	4	
NaCl	0.00000	2	1	4	
NaCl	0.00000	1	1	4	

58

## Análise Qualitativa

Legend:

- + SiO<sub>2</sub>
- x Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- ▲ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Al(OH)<sub>3</sub>
- Na<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>CSi<sub>3</sub>O<sub>15</sub>

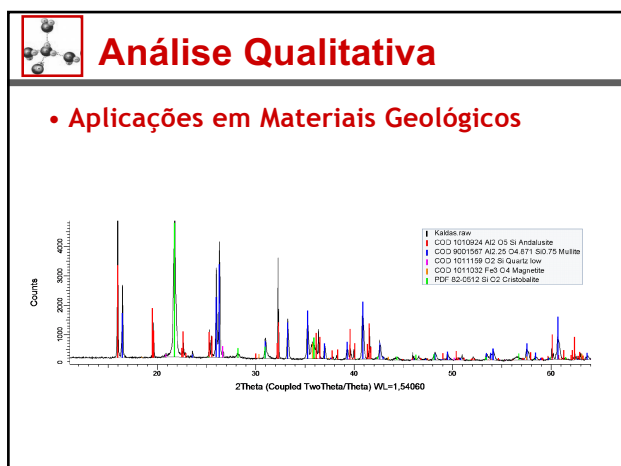
59

## Análise Qualitativa

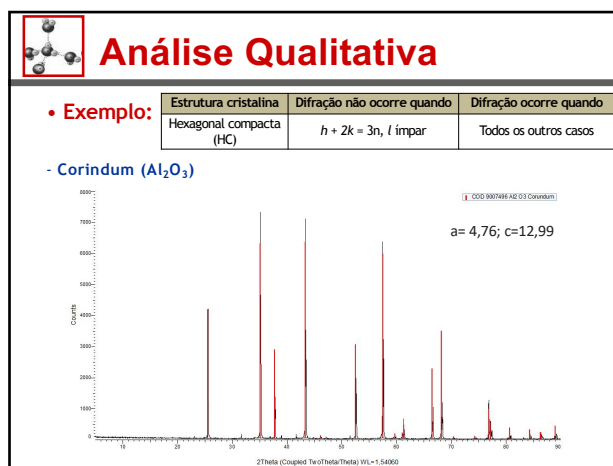
Legend:

- + SiO<sub>2</sub>
- x Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- ▲ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Al(OH)<sub>3</sub>
- Na<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>CSi<sub>3</sub>O<sub>15</sub>

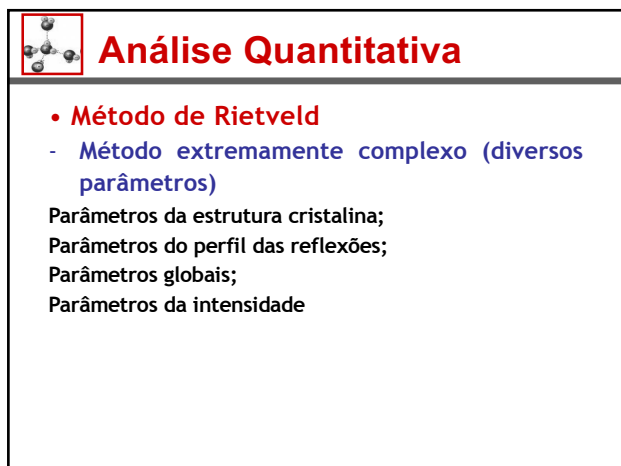
60



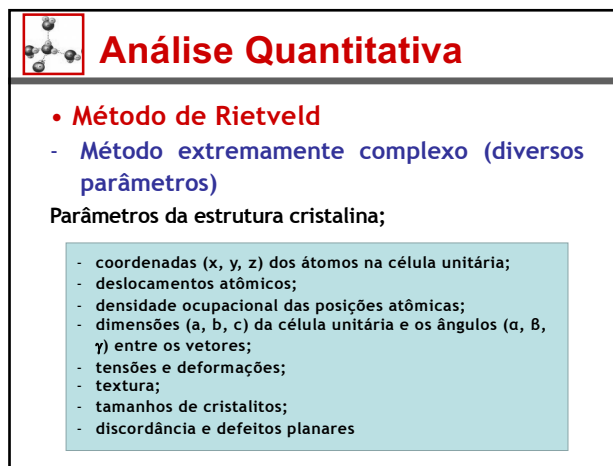
61



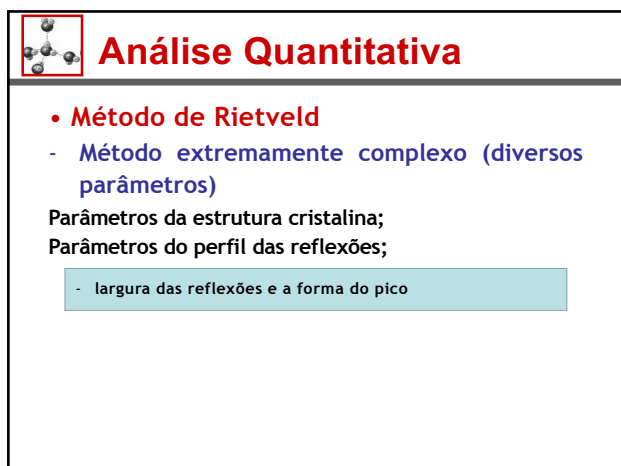
62



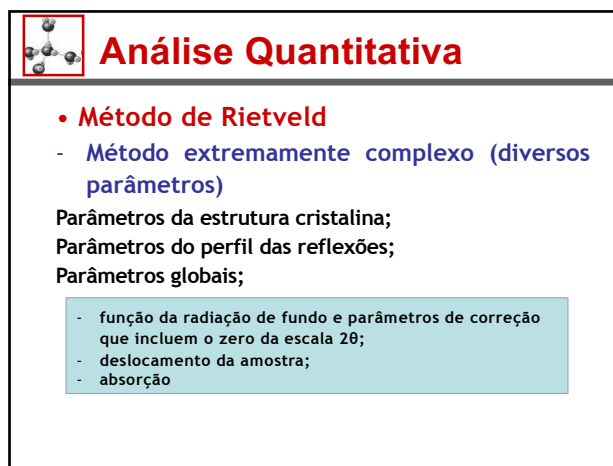
63



64



65



66

**Análise Quantitativa**

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

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

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

67

**Análise Quantitativa**

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

Parâmetros  
 ↓  
 Algoritmo  
 ↓  
 Padrão difratométrico

68

**Análise Quantitativa**

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

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

- Ajuste Empírico (forma do pico)

x

Ajuste por parâmetros fundamentais

69

**Análise Quantitativa**

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

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

- Ajuste por parâmetros fundamentais

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

70

**Análise Quantitativa**

- **Método de Rietveld**

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

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

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

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

$$y_{ci} = S_i \sum_k L_{pk} |F_k|^2 \phi(2\theta_k) P_k A + y_{0i}$$

onde:  
 $S_i$  é o fator de escala;  
 $k$  é o índice de Miller para reflexão de Bragg;  
 $L_{pk}$  representa a função polarização e função de Lorentz;  
 $\phi$  é a função do perfil de reflexão;  
 $P_k$  é a função de orientação preferencial;  
 $A$  é o fator de absorção;  
 $F_k$  é o fator de estrutura para a k-ésima reflexão de Bragg, e  
 $y_{0i}$  é a intensidade da radiação de fundo na i-ésima iteração.

71

**Análise Quantitativa**

- **Método de Rietveld**

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

...

72

## Análise Quantitativa

- Método de Rietveld

Difratograma ajustado pelo método de Rietveld.

73

## Análise Quantitativa

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

74

## Análise Quantitativa

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

75

## Análise Quantitativa

- Método de Rietveld

76

## Análise Quantitativa

- Minério de Ferro

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

Minerais de Ganga (impurezas)

77

## Análise Quantitativa

- Fases do Cimento

Phase	Percentage
CSD #143- HKL	29.21 %
CSD #141-	21.22 %
CSD #141a	9.54 %
CSD #141b	1.35 %
CSD #141c	0.24 %
CAAF	9.01 %
Line	0.02 %
Portlandite	2.64 %
Pelliclase	0.33 %
Quartz	1.04 %
Argente	0.98 %
Leptophite	1.24 %
Asphreite	0.68 %
Gypsum	0.12 %
Aspicante	4.50 %
Anhydrite	19.19 %
Calcite	14.56 %
Dolomite	0.10 %
Albite	1.41 %
Muscovite 2M1	0.00 %
CSD #141d	10.70 %

78

## Análise Quantitativa

- Refinamento de Estrutura Cristalina de polímeros

Parâmetros de Rede  
Tamanho de Cristalito

79

## Análise Quantitativa

- Grau de Cristalinidade de polímeros

80

## Análise Quantitativa

- Câmara de Temperatura - Transição de Fases

81

## Análise Quantitativa

- Polimorfismo clássico

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

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

82

## Análise Quantitativa

- Polimorfismo - Paracetamol

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

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

83

## Análise Quantitativa

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

FELIPE LIMA DA COSTA

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


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

Atende-se que a influência do polimorfismo do  $\text{C}_3\text{A}$  freixo na reatividade durante a hidratação do cimento influencia de maneira determinante na trabalhabilidade do concreto e também em aspectos relacionados à sua durabilidade, tempo de pega e desenvolvimento de aditivos químicos.

Orientador: Prof. Dr. Ana Paula Kishimoto  
Coorientador: Prof. Dr. Erick Rodrigues Monteiro

PORTO ALEGRE  
2017

84



## Análise Quantitativa

### • C3A - Ortorrômbico ou monoclinico?

FELPE LIMA DA COSTA

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

Fonte de qualificação utilizada no Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Construção e Infraestrutura da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com registro nacional e diploma de nível de Mestrado em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Ana Paula Dickstein  
Coorientador: Prof. Dr. Erich Rodriguez Moreira


PORTO ALEGRE  
2017

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

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

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

85



## Análise Quantitativa

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

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

Diana Daise Mariano de Albuquerque

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

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

Salvador  
2017

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

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

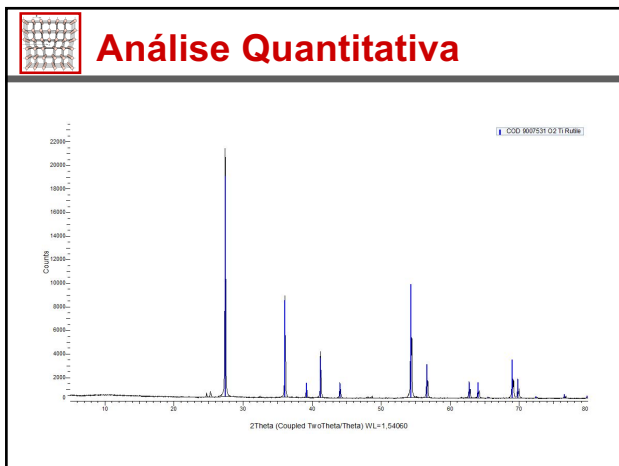
O TiO<sub>2</sub> é comumente encontrado na forma de óxido por sua alta afinidade com o oxigênio, sendo o nono elemento mais abundante na crosta terrestre (MAIA, 2001). No campo industrial, o titânio é usado principalmente na forma metálica, de óxido e óxetos. **De preferência, utiliza-se o minério ortorrômbico (TiO<sub>2</sub>) e a perovskita (TiO<sub>3</sub>), o rutílio (TiO<sub>2</sub>), o anatásio (TiO<sub>2</sub>) e a brookita (TiO<sub>3</sub>) (FIGUEIREDO, 2009).**

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

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

Fonte: SILVA, INACIO e NAKA, 1984

86



87



## Trabalho (8,0 pontos)

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

**Data: 14/11/2018 - 14h50 às 17h35**

88



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

## Técnicas de Caracterização de Materiais

Difração de Raios X (DRX)

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



89