

Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X

Henrique Duarte da Fonseca Filho¹ e Gerson Anderson de Carvalho Lopes²

¹ Graduado em Física pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (2001), mestrado em Física pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2004) e doutorado em Física pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2008). Atualmente é professor Adjunto II da Universidade Federal do Amapá. E-mail: hdf_filho@unifap.br

² Graduado em Licenciatura em Química pela Universidade do Estado do Amapá e em Licenciatura em Física pela Universidade Federal do Amapá. E-mail: gerson_anderson1@hotmail.com

RESUMO: Neste artigo realiza-se uma revisão sobre os fundamentos da técnica de difratometria de raios X, bem como sua utilização nas empresas, universidades, indústrias e centros de pesquisa, como sendo uma das mais difundidas e importantes técnicas de caracterização utilizadas atualmente. Buscou-se fornecer um entendimento simples, porém completo, do princípio da técnica, e suas aplicações, o mecanismo de geração dos raios-X, sua interação com os cristais, a instrumentação do método, a geração dos difratogramas e sua análise bem como uma exploração das caracterizações possíveis com a técnica de DRX. Por fim, dedica-se uma seção para uma técnica relacionada, a espectrometria de fluorescência de raios-X.

Palavras-chave: Difração de raios-x; caracterização de materiais; estruturas cristalinas.

ABSTRACT: Advances in crystal solid sample characterization by x-ray diffractometry. In this article is make an overview of the fundamentals of the technique of X-ray diffraction as well as its use in companies, universities, industries and research centers, as one of the most widespread and important characterization technique used today. We sought to provide an simple, but complete, understanding of the principle of the technique and its applications, the generation mechanism of X-rays, their interaction with the crystals, the instrumentation of the method, the generation and analysis of diffraction patterns as well as an exploration of possible characterization with XRD technique. Finally, a section is dedicated to a related technique, the X-ray fluorescence spectrometry.

Keywords: X-ray diffraction; materials characterization; crystal structures.

1 Introdução

A Difractometria de Raios-X (DRX) é uma técnica de caracterização de estruturas cristalinas bastante difundida e largamente utilizada. Suas origens remontam ao princípio do século XX, com a descoberta dos raios-X pelo físico alemão Wi-

lhelm C. Röntgen (1845-1923), em 1895, que primeiro percebeu uma forma de radiação que podia atravessar diferentes materiais sólidos e escurecer uma chapa fotográfica de um halogeneto de prata. Assim, Röntgen não somente descobriu os raios-X como também realizou a primeira radiografia, na qual visualizou os

ossos de uma das mãos de sua esposa (SOUZA; BITTENCOURT, 2008). Por essa descoberta Röntgen foi laureado com o prêmio Nobel de Física do ano de 1901.

À época da descoberta dos raios-X não se tinha certeza sobre a sua natureza, se ondulatória ou corpuscular. Um experimento foi sugerido pelo físico Max Von Laue (1879-1960), no qual, se os raios X fossem uma espécie de radiação, deveriam produzir um padrão ondulatório característico ao atravessar uma grade de difração (GUINEBRETIERE, 2007). Porém uma grade de difração nesse caso precisaria ter dimensões de bilionésimos de metro, motivo pelo qual Laue sugeriu que um cristal regular seria uma boa grade de difração. A experiência mostrou-se bem sucedida e este experimento confirmou a característica ondulatória dos raios X e inaugurou dois ramos interligados, porém distintos, de pesquisa: o estudo da natureza e das propriedades dos raios-X e a investigação das estruturas internas dos cristais, a cristalografia (NUSSENZVEIG, 1997). Esta descoberta lhe valeu o prêmio Nobel de Física de 1914.

Quando uma onda atravessa uma região onde há obstáculos cujo tamanho se aproxima do comprimento de onda da radiação, sofre um espalhamento, denominado difração, isto é, ocorrem simultaneamente a reflexão de parte dessa onda e a absorção parcial da energia transportada pela onda, que é subsequentemente emitida em todas as direções como uma radiação secundária. O resultado é a propagação da onda original em várias direções distintas da inicial. Se existe mais de um obstáculo à trajetória da radiação, as ondas espalhadas por ambos podem interagir, sendo este fenômeno conhecido como interferência, e esta pode ser construtiva

ou destrutiva. No primeiro caso, as amplitudes se somam e no último, estas se cancelam, anulando-se.

Um padrão de obstáculos à passagem das ondas que seja periódico no espaço é denominado rede ou grade de difração e, ao ser atravessada por um feixe de radiação gera um padrão característico de interferências construtivas e destrutivas, cuja forma depende do arranjo da rede de difração. Este padrão pode ser impresso em uma chapa fotográfica e é útil para extrair informações sobre como estão organizadas as partículas na grade de difração.

No caso da difratometria de raios X, a grade de difração é um cristal de algum composto químico, e os componentes da rede são átomos ou moléculas do composto. Cada átomo ou molécula ocupa um ponto da rede, e a menor unidade do cristal que mantém sua simetria é denominada célula unitária. A célula unitária contém toda a informação sobre a geometria do cristal uma vez que este pode ser construído a partir de múltiplas cópias desta célula unitária transladadas tridimensionalmente (KITTEL, 1996). O espaçamento entre dois pontos da rede característicos dos cristais é da ordem de 10^{-10} m, que equivale ao comprimento de onda característico das radiações eletromagnéticas na faixa espectral dos raios-X, por isso sendo capaz de produzir efeitos perceptíveis de difração neste tipo de onda.

Quando se conhece a estrutura cristalina do material, pode-se inferir a forma do padrão de difração gerado por ele. Porém normalmente em cristalografia realiza-se o trabalho inverso, deduzindo a estrutura cristalina através do padrão de difração (CULLITY, 1956). Há 7 diferentes tipos de redes cristalinas, ou sistemas cristali-

nos, conhecidas como redes de Bravais (Auguste Bravais, 1811-1863), que por sua vez dão origem a 14 tipos diferentes de estruturas cristalinas, sumarizadas no quadro 1.

Quadro 1: Diferentes sistemas reticulares e seus respectivos parâmetros de rede: arestas e ângulos.

Sistema	Parâmetros de rede
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico (Trigonal)	$a = b = c$ $120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Fonte: Adaptado de Fundamentals of the Physics of Solids, Jenő Sólyom, 2002

2 Aplicações da técnica de DRX

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

As análises mais utilizadas no setor são as de fases amorfas e cristalinas, tensão residual, filmes finos, reflexão e textura, além de estudos de transformação de fase, reação cinética e comportamento da tensão com a temperatura, com o auxílio de assessórios de alta temperatura (GOLDSMITH et al., 2000).

Na indústria aeronáutica e espacial, a DRX é utilizada na análise e desenvolvimento de superligas (ou ligas de alto desempenho), necessárias na fabricação de turbinas a gás. A DRX é utilizada para medir orientação preferencial em peças de turbinas, estudar o desempenho metalúrgico das ligas e suas fases, determinar a tensão residual e medir a austenita (ferro na fase γ , rígido) retida em aços, além de localização de defeitos no processo de produção e análise de falhas (JONES, 2000).

Na indústria automobilística, a DRX é utilizada para caracterizar e avaliar desempenho de peças e partes de escapamentos catalisadores e resíduos na superfície de chapas de aço galvanizado, além de análise quantitativa de fases intermetálicas (LOWE-MA; VINARCIK, 2000).

Em exploração e produção de petróleo, a DRX serve para caracterização mineralógica completa da rocha, identificação do tipo de argilo-mineral e caracterização de incrustações em dutos e impurezas em filtros (IYENGAR, 2000).

A DRX é utilizada ainda na mineração industrial e exploração de novos depósitos, na análise quantitativa de fases *clinker* de cimentos *Portland* e por organizações de saúde no controle de materiais nocivos, como silicatos e asbestos (SILVA, 2007). Na medicina, a DRX é usada para analisar materiais para implantodontia e outras aplicações biomédicas (NOVO et al., 2006; CONZ, 2010). Há ainda a utilização em indústrias de polímeros, tintas e pigmentos, e na indústria farmacêutica, no projeto, formulação e desenvolvimento de remédios no estado sólido (BARBOSA, 2009).

O método de DRX também é utilizado na indústria metal-mecânica, nos diversos

processos de hidrometalurgia, e na análise de fraturas de materiais metálicos; na química, no projeto e desenvolvimento de materiais luminescentes, detergentes e materiais de limpeza; na museologia, na arqueologia, na ciência forense e em laboratórios alfandegários (CHUNG; SMITH, 2000).

3 Processo de geração dos raios X

O físico escocês James Clerk Maxwell (1831-1879) mostrou, nos fins do século XIX, que ao estarem sujeitas a uma aceleração, partículas carregadas eletricamente perderiam energia para o meio no qual se propagam através da emissão de ondas eletromagnéticas (GRIFFITHS, 1999). A existência das ondas eletromagnéticas foi confirmada por Heinrich Hertz (1857-1894) em 1888. O processo de geração de ondas eletromagnéticas é bem conhecido pelos estudantes de graduação em Física (GRIFFITHS, 1999; JACKSON, 1962).

A escolha da radiação na análise de materiais depende do comprimento de onda e da potência adequada à análise do tipo de material em estudo, além de fatores econômicos e da disponibilidade do tipo de radiação. A geração de raios X nos primeiros difratômetros ocorria através de um tubo de Crookes (*Sir William Crookes*, 1832-1919), que consiste em um sistema composto por dois eletrodos confinados em uma ampola de vidro em um ambiente evacuado, o qual é submetido à uma diferença de potencial para gerar as cintilações de raios X. Atualmente, as fontes existentes de difração de raios X são os ânodos selados, ânodos rotatórios e os aceleradores de partícula de alta energia, conhecidos por luz síncrotron (BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992).

No processo de geração dos raios X, elétrons são ejetados de um cátodo e acelerados por um campo eletromagnético em direção a um ânodo, com o qual colidem e são desacelerados, emitindo radiação que possui comprimento de onda na faixa dos raios X. Essa radiação é emitida na forma de um contínuo de frequências, que variam à medida que os elétrons são desacelerados. Além disso, a colisão dos elétrons com o ânodo também é capaz de transferir aos elétrons do material energia suficiente para promovê-los para um estado de maior energia, no entanto, por buscar a estabilidade, os elétrons retornam aos seus estados não excitados, emitindo radiação de energia correspondente à diferença entre os orbitais nos quais ele se move (BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992).

Assim, a radiação emitida pelo ânodo é a superposição de uma porção contínua (*background*), que não é utilizada na cristalografia, e de faixas discretas estreitas, chamados de picos, cujas frequências são características do material de que é feito o ânodo. Alguns materiais comuns usados na fabricação de ânodos para geradores de raios X são o cobre e o molibdênio. Isto é mais bem visualizado na figura 1.

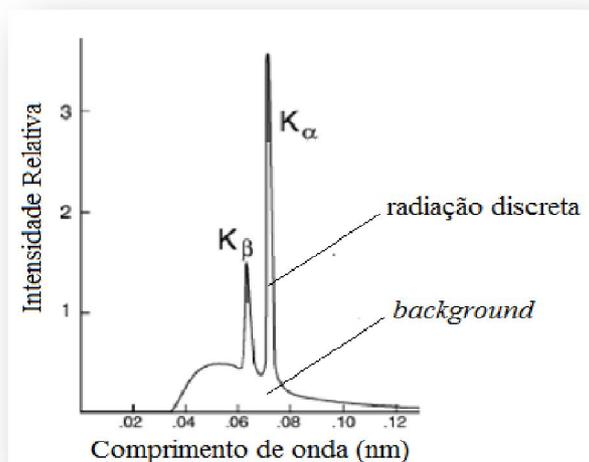


Figura 1: de emissão de um ânodo de molibdênio bombardeado por um feixe de elétrons

Os picos K_{α} , K_{β} , etc. são correspondentes aos diferentes *gaps* (intervalos) de energia entre os orbitais atômicos no ânodo, dos níveis mais elevados (L, M, ...) para o nível mais baixo (K). Não são levadas em consideração as transições que ocorrem em camadas mais elevadas pois a intensidade da radiação emitida por elas não é alta o suficiente para ser utilizada. Normalmente, o primeiro pico, K_{α} , é mais proeminente, sendo este o escolhido para atingir a amostra.

Isto se consegue fazendo o feixe passar por um filtro, que consiste em uma lâmina de um metal – comumente Cu ou Al – que absorve o comprimento de onda correspondente ao K_{β} , deixando passar livremente o K_{α} . O feixe, uma vez filtrado, como mostra a figura 2, atinge a amostra a ser analisada.

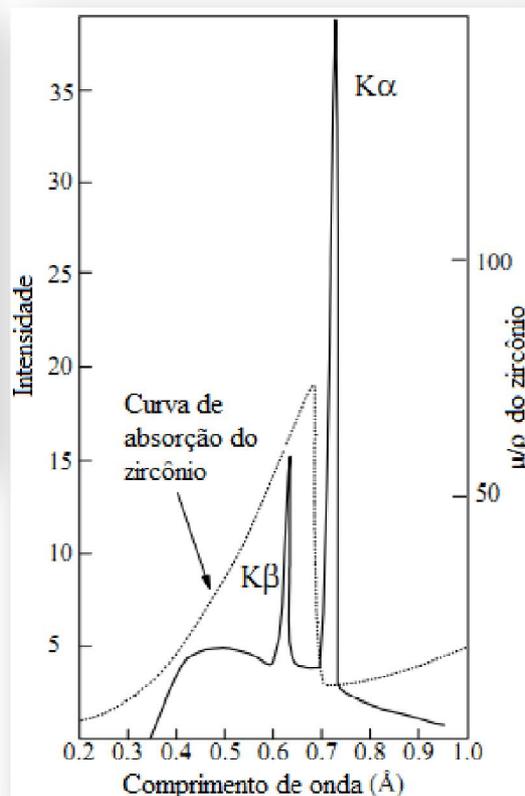


Figura 2: Escolha de um material para selecionar o K_{α} do molibdênio

4 Interação dos raios-X com o cristal

Após ser gerado no ânodo, o feixe de raios X é colimado e, se necessário “filtrado”, antes de atingir o cristal. Após atingir a superfície do material, o feixe sofre reflexão e atinge um detector. Uma fração do feixe que não é refletida na superfície penetra no material e é refletida pela segunda camada de átomos do material, sendo também direcionada para o detector. Esse processo se repete para os planos seguintes de átomos do cristal até que a intensidade do feixe for suficientemente grande para ser transmitida (SÓLYOM, 2002). Os raios refletidos pelos diferentes planos cristalinos podem interferir entre si, de maneira construtiva ou destrutiva no detector, dependendo do ângulo de incidência do feixe original.

Em 1915, William Bragg (1862-1942) propôs um modelo simples para os ângulos nos quais ocorre interferência construtiva, explicado a seguir.

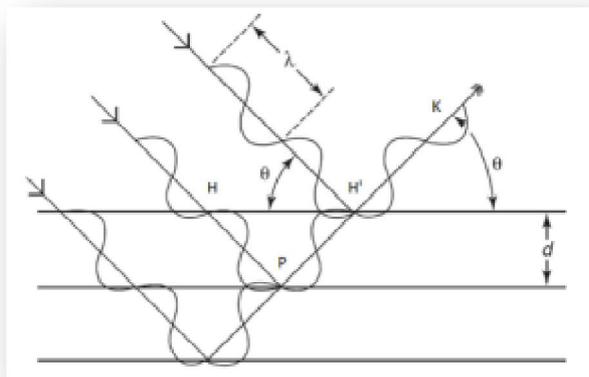


Figura 3: Representação esquemática da interação dos raios-X com o cristal

Na figura 3 são mostrados diferentes raios de comprimento de onda λ que incidem sobre a superfície de uma amostra, formando um ângulo de incidência θ com o plano da superfície, sendo uma parte do feixe refletida pelo primeiro plano cristalino, outra pelo segundo plano, outra ainda pelo plano seguinte e assim por diante.

A condição para que seja detectado um máximo de reflexão para o feixe que deixa a amostra é que os raios “saíam em fase”, isto é, possuam a mesma medida de alongação no momento em que partem da amostra (VAN VLACK, 1970). Logo, isto ocorrerá, se a diferença de caminho entre os raios for um número inteiro de comprimentos de onda.

Considerando apenas os dois primeiros planos na figura 3, a distância HPH' deve ser igual a $n\lambda$, em que n é um número inteiro. Portanto, da geometria, como pode ser visto na figura 4, resulta que

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Esta equação é conhecida como Lei de Bragg, e expressa para que ângulos ocor-

rem as interferências construtivas na difratometria de raios X.

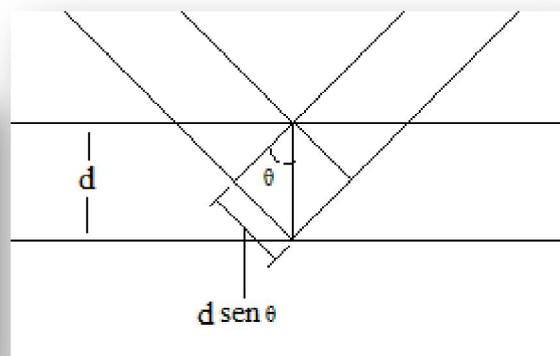


Figura 4: Diferença de caminho óptico entre dois feixes refletidos por planos vizinhos do cristal

5 Instrumentação do método DRX

Existem diferentes maneiras de se estudar a estrutura interna de materiais através da difração de raios X, variando-se os parâmetros envolvidos na técnica. O parâmetro que normalmente faz a diferença entre uma técnica e outra é a forma da amostra. Há difratômetros que utilizam uma amostra sólida e outros que investigam um analito na forma de pó. O difratômetro instalado no LABMAT (Laboratório de Ciência dos Materiais) da UNIFAP, mostrado na figura 5, é um modelo Mini Flex II, da marca Rigaku, que pode analisar tanto amostras sólidas como pulverizadas.



Figura 5: Difratorômetro de raios X, Mini Flex II, do LABMAT. UNIFAP

6 Geração dos difratogramas

Os difratômetros que utilizam a amostra na forma de pó possuem um detector móvel, capaz de girar em torno do material analisado, de modo que vários ângulos de reflexão sejam varridos. Este mecanismo capaz de captar os raios refletidos em vários ângulos chama-se goniômetro. Assim, são detectadas as diferenças na intensidade do feixe refletido em função do ângulo de reflexão, que pelas leis da reflexão, é igual ao ângulo de incidência. Para os ângulos nos quais os feixes refletidos interferem construtivamente, é detectado um máximo de reflexão que pode ser medido em contagens por segundo (cps), para os demais ângulos, apenas é detectada a radiação de fundo. O gráfico da intensidade do feixe de raios-X detectado versus ângulo de incidência é chamado de difratograma, e um exemplo é mostrado na figura 6.

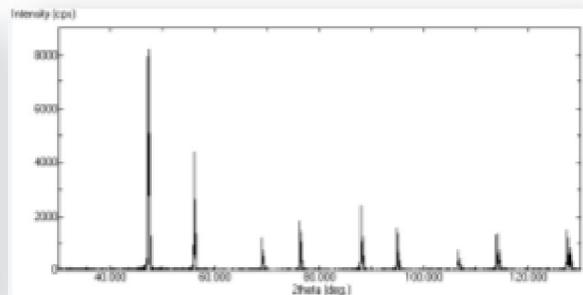


Figura 6: Difrátograma de amostra de Si 111 padrão da marca Rigaku

7 Análise dos difratogramas

A partir dos difratogramas obtidos para uma determinada amostra, podem-se inferir informações sobre as propriedades dos diferentes compostos cristalinos. Com a difração de pó, materiais cristalinos podem ser analisados segundo os seguintes métodos: análise qualitativa e quantitativa de fases, determinação de rede cristalina e parâmetros de rede, refinamento estrutural, determinação do tamanho do cristalito, tensão residual, análise de textura e estudo de defeitos cristalinos (GUINEBRETIERE, 2007).

Cada retículo cristalino possui uma relação geométrica entre o espaçamento entre os sucessivos planos cristalinos e os parâmetros de rede, isto é, as medidas das arestas da célula unitária do cristal. Para o retículo cristalino mais simples, isto é, a rede cúbica, esta relação é a seguinte:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Na equação acima, d é o espaçamento entre os planos cristalinos, a é o parâmetro de rede, isto é, o tamanho da aresta de uma célula unitária, e h , k , l são os índices de Muller, que dão as coordenadas de cada ponto da rede dentro do cristal.

Combinando esta equação com a lei de Bragg, temos a seguinte expressão:

$$\frac{\lambda^2}{4a^2} = \frac{\sin^2 \theta}{h^2 + k^2 + l^2}$$

onde se verifica que a partir dos valores medidos dos ângulos de interferência construtiva deve-se encontrar uma lista de valores adequados de números inteiros de modo que a razão no lado esquerdo seja igual a uma constante.

O quadro 2 mostra como diferenciar, entre os retículos cristalinos cúbicos, as estruturas cúbica simples (CS), cúbica de corpo centrado (CCC) e cúbica de face centrada (CFC).

Considerando-se uma estrutura cúbica simples (CS) e voltando a face 001 para o feixe do difratômetro, observa-se reflexão. No entanto, para uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), existe um átomo localizado na metade da distância entre os planos mostrados na figura 2 para cada célula unitária, de modo que o feixe difratado por estes átomos está completamente fora de fase com os feixes difratados pelos planos adjacentes, logo os planos 001 não fornecem reflexão em estruturas CCC. Argumentos semelhantes podem ser utilizados para fazer a mesma previsão em relação a estrutura cúbica de face centrada (CFC).

Quadro 2: Critérios de seleção para determinação das estruturas CS, CCC e CFC através de difratometria de raios-X

hkl	Índices $h^2 + k^2 + l^2$	Ocorre reflexão?		
		CS	CCC	CFC
100	1	√	×	×
110	2	√	√	×
111	3	√	×	√
200	4	√	√	√
210	5	√	×	×
211	6	√	√	×
220	8	√	√	√
300	9	√	×	×
310	10	√	√	×

311	11	√	×	√
222	12	√	√	√

Fonte Zachariasen, Theory of X-Ray Diffraction, 1967.

Há também critérios para estruturas tetragonais e hexagonais, que são diferentes daqueles para estruturas cúbicas, pois, enquanto naquelas havia somente um parâmetro de rede a ser determinado, nestas existem dois, a e c , o tamanho da base e a medida da altura da célula unitária (CULLITY, 1956).

Existem métodos gráficos, que foram desenvolvidos nos primórdios da cristalografia, capazes de identificar, a partir de um difratograma, as estruturas tetragonal e hexagonal.

À medida que as estruturas tornam-se menos simétricas, o número de parâmetros a ser determinados aumenta e também aumenta a dificuldade na identificação do retículo cristalino. Um meio rápido de determinar se uma estrutura possui alta ou baixa simetria consiste em verificar o número de linhas (picos) presentes no difratograma. Se este número for muito elevado, a estrutura é pouco simétrica, enquanto que as estruturas mais simétricas (cúbicas) apresentam número reduzido de picos (ZACHARIASEN, 1967).

O método mais utilizado para refinamento e tratamento dos difratogramas é o método de Rietveld, no entanto, seu tratamento sistemático é demasiado extenso para caber neste artigo (CULLITY, 1956; GUINEBRETIERE, 2007).

8 Caracterização por DRX

A técnica de DRX tem sido vastamente utilizada na caracterização aliada a outras metodologias tais como microscopia eletrônica de varredura, microscopia vibra-

cional na região do infravermelho (SIGOLI et al., 2000), espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear (PICCOLI et al., 2006).

A identificação de fases presentes é baseada na comparação de um perfil desconhecido com o conjunto de difração padrão coletado e mantido pelo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Dentre as vantagens da técnica de DRX para a caracterização de fases destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (visto que cada padrão obtido é peculiar a cada fase), a possibilidade de realização de análise em amostras constituídas de várias fases cristalinas e a análise quantitativa destas fases (PICCOLI et al., 2006; ALBERS et al., 2002).

Pode-se determinar a estrutura de diferentes materiais com o critério de seleção apresentado na tabela 2. Por exemplo, pode-se verificar na figura 7 difratogramas indexados de uma amostra de tungstênio, onde se verifica que os picos correspondem aos planos cristalinos cuja soma dos quadrados dos índices é um inteiro par, logo a estrutura do tungstênio é cúbica de corpo centrado.

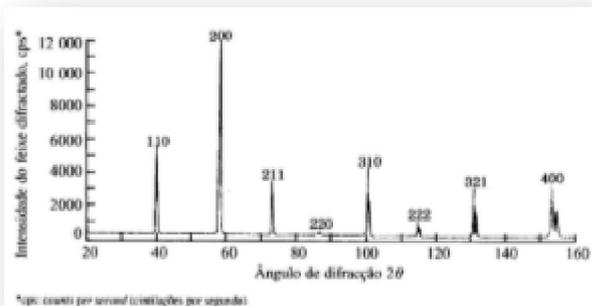


Figura 7: Registro de ângulos de difração em uma amostra de tungstênio usando um difratômetro com radiação de cobre

Do mesmo modo, na figura 8, observa-se um difratograma obtido de uma amo-

stra de NaCl, onde se pode notar a presença de picos correspondentes aos planos com índices todos pares ou todos ímpares, de forma que se pode afirmar que a estrutura do NaCl é cúbica de face centrada.

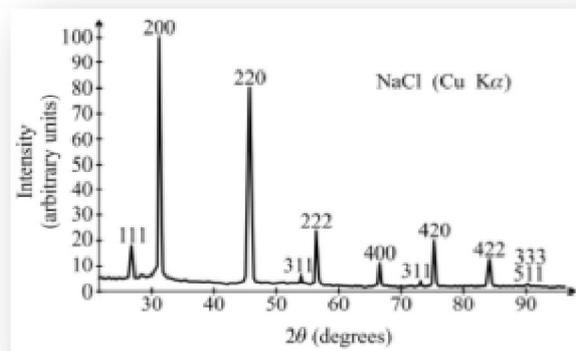


Figura 8: Difratograma de amostra de NaCl, obtida com raios-X de fonte de Cu. Fonte: Brundle, Evans, Wilson. *Eyclopedia of Materials Characterization*, 1992

O Difratômetro de raios X também pode ser utilizado para identificar fases cristalinas. Por exemplo, para distinguir entre dois compostos presentes em uma mesma amostra, como ilita e quartzo presentes em argila para fabricação de cerâmica (ALBERS et al., 2002), o que é mostrado na figura 9.

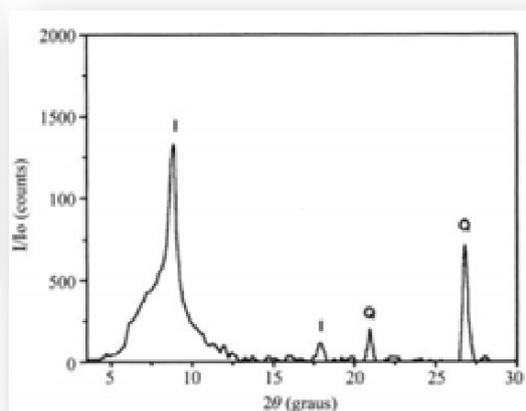


Figura 9: Difratograma de argila. I: ilita; Q: quartzo. Fonte: Albers, et. al., 2002

Novo et al (2006) utilizaram DRX para analisar ligas do sistema Ti-Ni-Zr para utilização em aplicações biomédicas e determinaram que nestas ligas haviam presentes as fases α (hexagonal compacta) e β (cúbica de corpo centrado), o que revelou a necessidade de aprimorar os mecanismos de recristalização, uma vez que as ligas Ti- β são melhores que as Ti- $\alpha+\beta$ para este tipo de aplicação por apresentarem menor módulo de elasticidade, maiores níveis de resistência mecânica e melhor usinabilidade e tenacidade à fratura.

Gomes (2010) preparou nanopartículas de Co através da redução de íons de cobalto usando borohidreto de sódio como agente redutor, e submeteu as amostras à calcinação em diferentes temperaturas para verificar mudanças estruturais, analisadas posteriormente com DRX. O resultado deste procedimento é mostrado na figura 10.

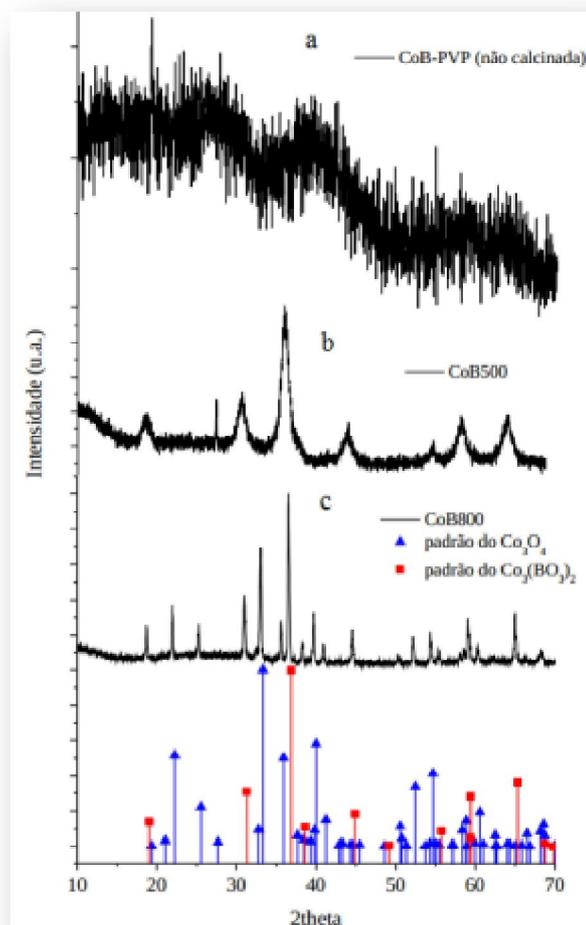


Figura 10: Difrátogramas de nanopartículas de cobalto. a) não calcinada, b) calcinada a 500 °C, c) calcinada a 800 °C

A amostra não calcinada apresentou comportamento típico de estrutura amorfa, enquanto que a amostra calcinada à 500 °C apresentou existência da fase Co_3O_4 que se forma com aquecimento em atmosfera ambiente. Já a amostra que foi calcinada à 800 °C apresentou ainda a fase $\text{Co}_2(\text{BO}_3)_2$ devido à reação entre os óxidos de boro e o cobalto.

Rangel et al, (2011) demonstraram, através de análises com DRX, que a inserção de dopagens de Ni a até 5% não introduz mudanças perceptíveis dentro do limite de detecção do método na rede cristalina do SnO_2 , preparado através do

método dos percussores poliméricos. As figuras 11 e 12 mostram os difratogramas obtidos pelos autores para o SnO_2 puro e dopado, evidenciando que somente se observou a presença da fase cassiterita.

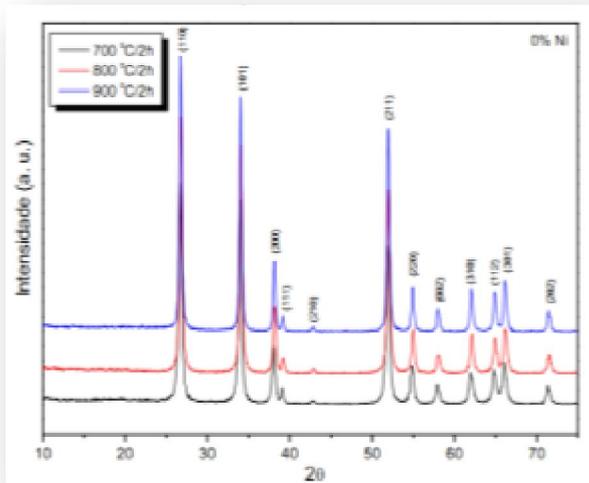


Figura 11: Difratogramas de SnO_2 não dopado, em três temperaturas de calcinação, evidenciando a fase cassiterita. Fonte: Rangel, et. al., 2011.

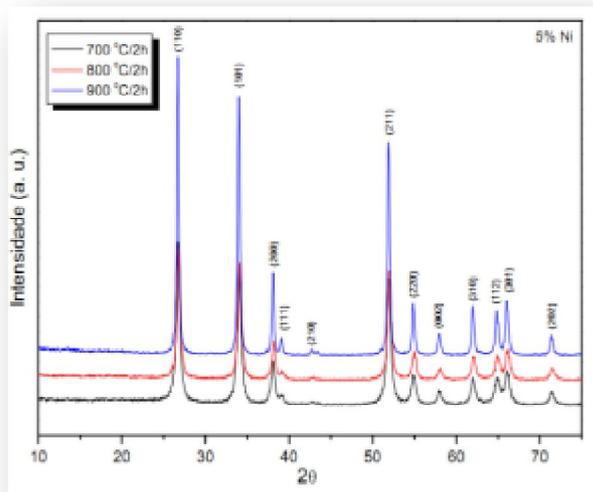


Figura 12: Difratogramas de SnO_2 , dopado com 5% de Ni, em três diferentes temperaturas de calcinação, sem mudanças na rede do SnO_2 . Fonte: Rangel, et. al., 2011

Para realizar a caracterização de soluções sólidas de cerâmica α -SiAlON, formada a partir de nitreto de silício (Si_3N_4) Santos et al, (2005) utilizaram a técnica

Estação Científica (UNIFAP)
ISSN 2179-1902

de DRX de alta resolução. Esta cerâmica foi produzida utilizando aditivos à base de $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ ou $\text{AlN-CRE}_2\text{O}_3$, em que o óxido misto CRE_2O_3 é uma solução sólida formada por Y_2O_3 e terras raras.

A partir dos resultados obtidos, mostrados nos difratogramas da figuras 13, verificou-se a presença das fases α - Si_3N_4 e β - Si_3N_4 , identificadas na figura como (1) e (2). A estrutura cristalina de α -SiAlON mantém a mesma simetria de α - Si_3N_4 , diferindo apenas pelas posições intersticiais ocupadas pelo Y e substituição parcial de O por N. O tipo de estrutura CRE_2O_3 é similar ao de Y_2O_3 (rede cúbica, grupo espacial Ia-3), apresentando valores de parâmetros de rede muito próximos: $a=10,6080$ para o Y_2O_3 e $a=10,588$ para o CRE_2O_3 .

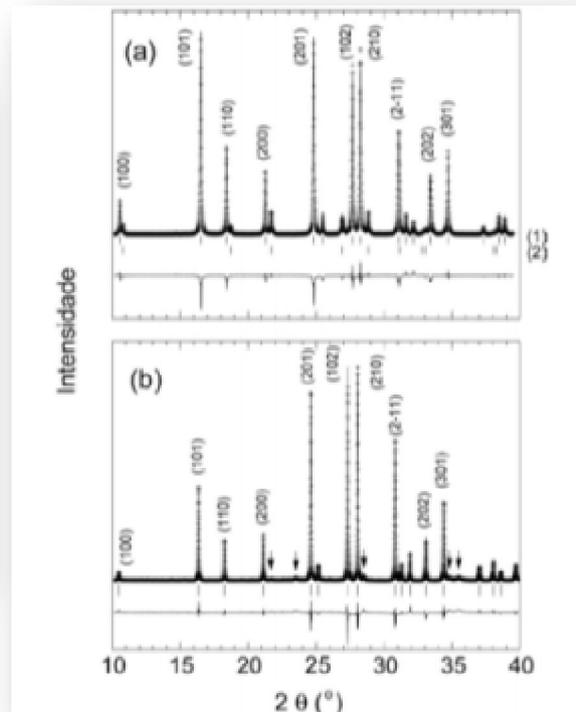
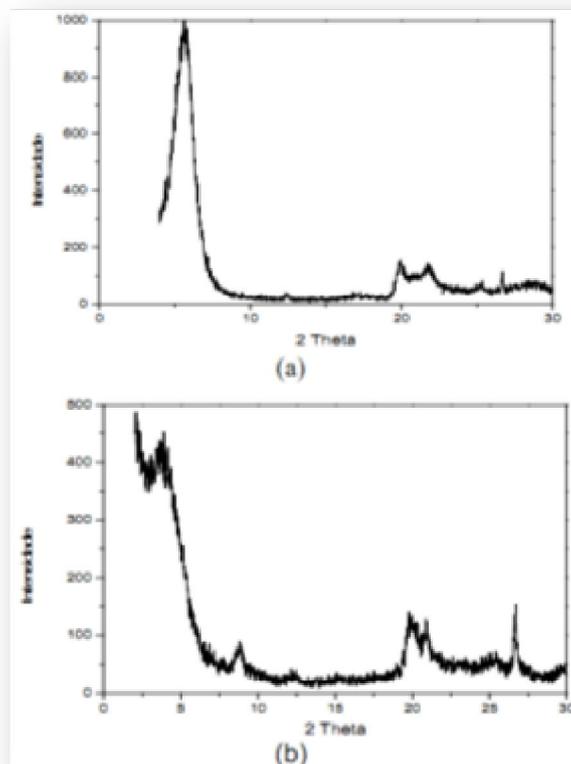


Figura 13: Difratogramas obtidos a partir de a) Si_3N_4 comercial e b) α -SiAlON sinterizado contendo Y_2O_3 e $\text{AlN-CRE}_2\text{O}_3$ como aditivos. Fonte: Santos, et. al., 2005

A partir destes resultados os autores puderam constatar a similaridade das propriedades estruturais, mecânicas e morfológicas entre SiAlONs produzidos a partir de diferentes aditivos e a possibilidade de substituição de Y_2O_3 por Cr_2O_3 na fabricação de α -SiAlON, por um custo mais baixo (SANTOS et al., 2005).

Carvalho, Bertagnolli e Silva (2009) caracterizaram por DRX argilas organofílicas do tipo Bofe, oriunda do estado da Paraíba. No processo de organofilização (tornar uma bentonita organofílica, isto é, que podem ser sintetizadas a partir de bentonita sódica), a troca do cátion Na^+ pelo cátion alquilamônio resulta no aumento do espaço interlamelar da argila, o que se pode medir com DRX. A figura 14 mostra os difratogramas para a argila sem tratamento e a argila modificada com sal cloreto de benzalcônio.

Verifica-se, na figura, o comportamento semelhante para as duas amostras com valores de $2\theta > 10^\circ$, o que corresponde ao padrão da argila que possui a fase esmectita (argilomineral com propriedades de inchar e altas capacidades de trocas catiônicas) como sendo o argilomineral predominante. O pico observado antes deste ângulo representa a distância basal d_{100} .



9 Espectroscopia de raios X

Espectroscopia de raios-X (ERX) é a denominação geral de todas as técnicas espectroscópicas que utilizam raios X para irradiar uma amostra. Alguns dos tipos mais comuns de ERX são a espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e a espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX).

A FRX baseia-se no princípio de que a absorção de raios-X por parte do material provoca a excitação dos átomos, que emitem radiação secundária denominada fluorescência de raios X (PICCOLI et al., 2006).

Os comprimentos de onda emitidos são bem definidos para cada elemento químico, o que permite identificar elementos com número atômico de 11 a 92 (do Na ao U) em amostras de composição desconhecida e determinar suas quantidades relativas através da comparação com amostras padrão.

Esta técnica foi usada por Barbosa *et al* (2006) no estudo de argila bentonita nacional e possibilitou evidenciar a presença de cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila previamente tratada com sais orgânicos, o que não havia sido determinado pela técnica de termogravimetria, também utilizada pelos autores.

A EDX, por sua vez, é uma variante da FRX, e tem sido utilizada na caracterização de materiais cerâmicos (CARVALHO, BERTAGNOLLI, SILVA, 2009), e também de nanopartículas magnéticas (HANNICKEL, 2011), entre outros.

Nesta técnica, um semicondutor é posicionado de tal forma que a maior quantidade de raios X emitidos pela amostra sejam coletados por ele. O sinal emitido pelo semicondutor é proporcional à energia do feixe incidente. O esquema de detecção consiste em raios X que atravessam uma janela de berílio e produzem um par elétron-buraco em um cristal de silício dopado com lítio.

A corrente gerada é pré-amplificada e processada em um sistema eletrônico. Depois de amplificado, o sinal é enviado para um analisador multicanal, onde são acumuladas as contagens correspondentes à energia de cada fóton processado, que é representativa da proporção de cada elemento presente e dá origem a um espectro.

Desta forma, esta técnica permite a identificação dos elementos químicos constituintes da região analisada (MANHEIMER, 2002).

10 Conclusão

A difratometria de raios X conquistou papel de fundamental importância na

pesquisa, desenvolvimento e análise de materiais desde a sua descoberta. Este método hoje em dia está muito bem consolidado, sendo considerado um procedimento padrão, indispensável na caracterização de todos os tipos de materiais.

Tendo isto em vista, faz-se necessário a compreensão de seu princípio de funcionamento e utilização parte de pesquisadores e estudantes, familiarizando-se com uma técnica que muito provavelmente encontrarão à frente em sua carreira científica – visto que a física da matéria condensada se tornou mundialmente a maior área da física em número de pesquisadores nas últimas décadas.

No entanto, vale ressaltar que, em muitas ocasiões, a grande difusão de uma técnica e seu uso disseminado nos laboratórios pode parecer significar que não é preciso tornar-se um especialista na área para utilizá-la e, se isso acarretar em uma “banalização”, pode comprometer a confiabilidade dos resultados obtidos e dos dados provenientes das análises.

Neste intuito, esperamos haver contribuído com uma revisão conceitualmente acessível, porém mantido o rigor científico.

Referências

- ALBERS, A. P. F., et al. Um método simples de caracterização de argilomineerais por difração de raios X. **Cerâmica**. n. 48. 2002.
- BARBOSA, K. F. **Determinação por difração de Raios-X da Estrutura Molecular do 1L-1,2,3,4,5-Ciclohexano pentol**. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado de Goiás. Anápolis, 2009.

- BARBOSA, R. et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**. n. 52. 2006.
- BRUNDLE, C. R., EVANS, C. A., WILSON, S. **Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films**. Stoneham, MA: Butterworth-Heinemann, 1992.
- CARVALHO, C. D.; BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C. Preparação e caracterização de argilas organofílicas do tipo Bofe. **VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Uberlândia, MG, 2009.
- CHUNG, F.H.; SMITH, D.K. **Industrial Applications of X-Ray Diffraction**. New York: Marcel Dekker, 2000.
- CONZ, M. B. *et al.* **Caracterização físico-química de 12 biomateriais utilizados como enxertos ósseos na Implantodontia**. *Implant News*. v. 7. p. 541-546. 2010.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Reading, MA: Addison-Wesley, 1956.
- GOLDSMITH, C.C. et al. Semicondutores: Integrated Circuit Manufactures. In:___ Chung F.H. & Smith D. K. **Industrial Applications of X-Ray Diffraction**. New York: Marcel Dekker, 2000, p.55-88.
- GOMES, R. F. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Co e sua aplicação no aumento da microdureza de resinas Epóxi**. Tese de Doutorado. UFSE. 2010.
- GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Electrodynamics**. New Jersey: Pearson-Addison Wesley. 1999.
- GUINEBRETIERE, R. **X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials**. Londres: ISTE, 2007.
- HANNICKEL, A. **Estudo de nanopartículas de magnetita obtidas pelos métodos de coprecipitação, biossíntese e moagem**. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais). IME, Rio de Janeiro, 2011.
- IYENGAR, S.S. Petroleum Exploration and Production. In:___Chung F.H. & Smith D. K. **Industrial Applications of X-Ray Diffraction**. New York: Marcel Dekker, 2000, p. 193-205, 2000.
- JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. New York: John Wiley & Sons, 1962.
- JONES, H. Aerospace: The Aircraft Gas Turbine Industry. In:___Chung F.H. & Smith D.K. **Industrial Applications of X-Ray Diffraction**. New York: Marcel Dekker, 2000, p.129-178.
- KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. New York: John Wiley & Sons. 1996.
- LOWE-MA, C.K.; VINARCIK, M.J. Selected Applications of X-Ray Diffraction in the Automotive Industry. In:___Chung F.H. & Smith D. K. **Industrial Applications of X-Ray Diffraction**. New York: Marcel Dekker, 2000, p.179-192.
- MANNHEINMER, W. A. **Microscopia dos Materiais – Uma introdução**. Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise. E-papers, 2002.
- NOVO, M. M. M., et al. Análise por Difração de Raios-X de Ligas do Sistema Ti-Nb-Zr Desenvolvidas para Aplicação Biomédica. **17º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR. 2006.
- NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica**. Vol. 3 - Eletromagnetismo. São Paulo: Edgard Blucher, 1997.
- PICCOLI, R., et al. Características das principais técnicas analíticas aplicadas à

caracterização de materiais. **17º CBE-CIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR. 2006.

RANGEL, et al. Síntese e Caracterização estrutural de SnO₂ dopado com Ni. **Holos**, vol. 4, 2011.

SANTOS, et al. Caracterização estrutural por difração de raios X de alta resolução de SiAlONs sinterizados com diferentes aditivos. **Cerâmica**. n. 51. 2005.

SIGOLI, F. A. et al. Morfologia e cristalinidade de hidroxicarbonato de zinco obtido via precipitação homogênea: influência dos ânions cloreto e nitrato. **Química Nova**. n. 23. 2000.

SILVA, R. P. **Simulação e análise do desempenho de um laboratório analítico em um cenário auto-sustentável**. Dissertação de Mestrado. PUC-RIO. Rio de Janeiro, 2007.

SÓLYOM, J. **Fundamentals of the Physics of Solids. Volume 1 – Structure and Dynamics**. New York: Springer, 2002.

SOUZA, A. A., BITTENCOURT, M. A. A Contribuição da Difração de Raios-X para Configuração Molecular. **Ensino e Pesquisa**. v. 1. n. 5. 2008.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. 8ª reimpr. São Paulo: Edgard Blucher, 1970.

ZACHARIASEN, W. H. **Theory of X-Ray Diffraction in Crystals**. New York: Dover, 1967.

Artigo recebido em 13 de agosto de 2014.

Aceito em 16 de setembro de 2014.