

Física da difração de raios x aplicada a engenharia ambiental

RESUMO

A difração de raios X é uma técnica física que pode ser usada de diversas formas sendo uma delas a de identificação de fases, tanto para amostras naturais ou sintéticas, assim suas aplicações vão desde ligas metálicas a amostras de solos. O trabalho pode ser dividido em duas partes: Conceitual e Aplicada. Os programas de análise são melhor utilizados se conceitos físicos fundamentais como: comportamento ondulatório da radiação eletromagnética; interferência e difração; comprimento de onda e emissão de raios X; lei de Bragg, planos de Muller, grupos espaciais e estruturas cristalinas forem dominados pelo usuário. A aplicação do método é feita através de softwares de indexação, que pode como exemplo ser X'Pert High Score Plus, Match, ICSD, etc. e de quantização das fases, sendo esse o FullProf. Com o domínio das técnicas de análises o usuário deverá ser capaz de identificar e quantificar as fases de um conjunto de amostras.

PALAVRAS-CHAVE: refinamento Rietveld, determinação de fase, quantização de fase, minerais, solo.

Lucas Machado Xavier

lucasm.xavier@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campo Mourão, Paraná, Brasil

Paulo Willian Carvalho

Sarvezuk

pwcsarvezuk@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campo Mourão, Paraná, Brasil

INTRODUÇÃO

Uma das áreas de estudos ambientais é a de estudo dos solos. É importante conhecer sua composição e evolução ao longo das intempéries do tempo. Podemos de forma simplista dividir os componentes do solo entre duas partes: orgânica e mineral. Diferentes regiões, uso ou manuseio do solo faz com sua composição e estados sejam diferentes, assim toda informação que pode ser obtido do solo pode nos ajudar entender melhor sua evolução.

O estudo da parte mineral do solo pode ser feito com uma importante técnica física chamada difração de raios X (DRX). A DRX é bem conhecida nos meios de pesquisa, pois com ela é possível identificar a partir de padrões de picos, i.e., suas posições e intensidades, por quais compostos um determinado sólido é formado, esses padrões são praticamente únicos, uma assinatura para cada material, assim essa técnica pode ser usada para estudar os minerais do solo. Como as amostras de solo geralmente não são homogêneas ou monofásicas, com o DRX é possível, em estudos avançados, até quantizar, qualitativamente, as quantidades das fases presentes.

O objetivo desse trabalho é apresentar quais fundamentos físicos são necessários para entender como a difração de raios X funciona e como usar ela de forma correta e coerente, extraindo dos dados informações confiáveis e o mais preciso que a técnica permite. Para isso o pesquisador interessado tem que passar por um preparo, estudando os principais fundamentos da técnica (ex. ondas eletromagnéticas, geração de raios X, estrutura cristalina, grupos espaciais e outros) e treinamento na utilização de programas específicos da DRX (busca de fases e refinamentos), estes nos fornecem respostas matemáticas, mas sem conhecimento dos conceitos de cristalografia e um pouco de mineralogia pode trazer interpretações incompletas ou irreais. Não será apresentada toda a teoria da difração de raios X, mas apontar os principais tópicos a serem estudados.

METODOLOGIA

Para dominar a utilização dos softwares de análise de difração de raios X, se deve aprofundar alguns conceitos físicos como ondulatória, interferência e difração e cristalografia.

2.1 – ONDAS

De acordo com Sergio Pilling, onda é um tipo de perturbação ou distúrbio transmitido através do vácuo ou de um meio material que carregam alguma forma de energia. As eletromagnéticas são o foco do seguinte estudo, essas são ondas que não precisam de um meio para se propagar e tem velocidade constante de 299.792.458 m/s no vácuo (HALLIDAY, 2008). Além disso, são formadas por campo elétrico e campo magnético variáveis, que se propagam perpendiculares entre si. Alguns exemplos de ondas eletromagnéticas são: luz, ondas de rádio, micro-ondas, ultravioletas, raios x, entre outras. Neste estudo foca-se nos raios x.

Raios X é uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e pequenos comprimentos de onda - 10nm a 0,1nm, ou 1,0 a 100Å (CALLISTER, 1991). É a principal radiação aplicada nos estudos de estruturas de materiais no nível de distância interatômica empregam comprimentos de ondas de 0,2 a 2,8 Å (ALEXANDER, 1974), ou seja, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interplanares dos cristais, para que possa ocorrer interferência (PADILHA, 1997).

2.2 – INTERFERÊNCIA E DIFRAÇÃO

Uns dos principais fenômenos existentes na física ondulatória são interferência e a difração. De acordo com Silveira, a interferência é o resultado da superposição coerente de duas ou mais ondas de fontes diferentes. Quando isso ocorre, a intensidade da onda resultante em qualquer ponto em um dado instante é determinada pelo princípio da superposição de ondas - o momento em que duas ou mais ondas se superpõem, o deslocamento resultante em qualquer ponto em um dado instante pode ser determinado somando-se os deslocamentos instantâneos de cada onda como se ela estivesse presente

sozinha. Esse princípio se aplica a ondas eletromagnéticas, e o termo deslocamento, neste caso, compreende um componente específico do campo magnético ou do campo elétrico (YOUNG, 2009). A interferência pode ser construtiva, ocorre nos pontos em que a diferença de deslocamento é igual a um número inteiro de comprimentos de onda ($m\lambda$) – em que $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, ou destrutiva, quando a diferença de caminho não é igual a um número inteiro de comprimento de ondas $[(m + \frac{1}{2})\lambda]$ – na qual $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Logo, a primeira ocorre a formação de franjas brilhantes, e a segunda de franjas escuras sobre a tela (YOUNG, 2009).

Já a difração, segundo Halliday (2008), é o fenômeno que ocorre quando uma onda encontra um obstáculo ou abertura de dimensões comparáveis ao comprimento de onda ela se espalha e sofre interferência. A difração é melhor explicada a partir do princípio de Huygens, que afirma que todos os pontos de uma frente de onda podem ser considerados fontes de ondas secundárias que se espalham em todas as direções com uma velocidade igual à velocidade de propagação da onda (YOUNG, 2009).

Considerando uma fenda simples de largura a ; uma interferência de pares de raios r_1, r_2, r_3, r_4 . Se a diferença de caminhos entre eles for igual a $\lambda/2$, todos os pares se cancelaram em uma tela de observação, e assim, teremos uma interferência destrutiva, e, por consequência, as franjas escuras, que tem como padrão uma distância característica entre elas, sendo perfiladas pelas franjas claras, seguindo esse raciocínio temos a Equação (1), que mostra a condição para uma interferência destrutiva e na Equação (2) fornece a variação da intensidade da interferência das ondas mostrando que para alguns valores a intensidade será máxima e outros valores será mínima em função de θ , onde θ é a posição angular em relação ao centro do padrão das franjas (YOUNG, 2009).

$$\text{sen } \theta = \frac{m\lambda}{a} \quad (m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \quad (1)$$

$$I = I_0 \left\{ \frac{\text{sen} \left[\frac{\pi a (\text{sen } \theta)}{\lambda} \right]}{\frac{\pi a (\text{sen } \theta)}{\lambda}} \right\} \quad (2)$$

d = distâncias entre as fendas;
 θ = ângulo incidente do feixe
 λ = Comprimento de Onda

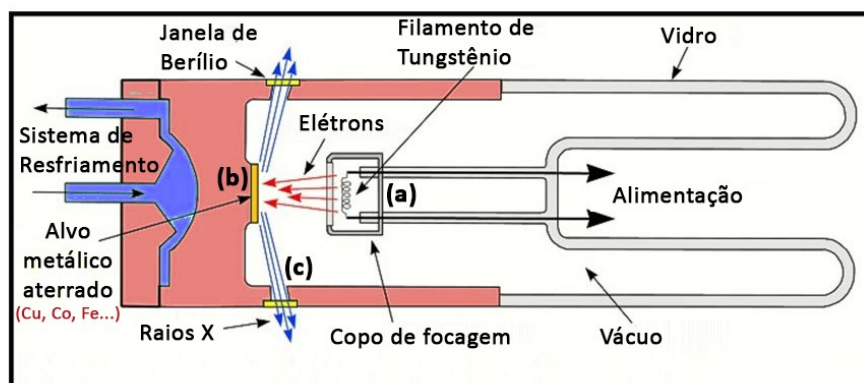
I_0 = Intensidade inicial
I = Intensidade difratada
a = Largura da fenda

m = ordem de difração (número inteiro)

2.3 GERAÇÃO DE RAIOS X

De acordo com Padilha (1997), quando um alvo metálico encerrado em uma cápsula evacuada, é bombardeado por elétrons acelerados, há emissão de raios X. A figura 1 mostra esquema simplificado de um gerador de raios X, (a) elétrons são emitidos por um filamento aquecido pela passagem de corrente elétrica (efeito Joule) e são acelerados pela aplicação de uma diferença de potencial, (b) os elétrons atingem a parede de cobre e são desacelerados o efeito da desaceleração é a geração de raios X (c) estes saem por janelas especiais feitas de Berílio, que são invisíveis aos raios X e direcionadas para a amostra a ser estudada.

Figura 1 – Tubo gerador de Raios X



Fonte: Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades, 2009.

2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

De acordo com Antoniassi (2010), a difração de raios X é o fenômeno de interação entre um feixe incidente de raios X e os elétrons dos átomos componentes de um material, sendo posteriormente detectados os fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Segundo Jenkins e Snyder (1996), ao

atingir o material, os raios x podem ser espalhados de forma elástica, ou seja, não há perda de energia pelos elétrons dos átomos – espalhamento coerente. Nesse espalhamento, a onda terá direção definida, mesma fase e mesma energia em relação a onda incidente (BLEICHER; SASAKI, 2000).

De acordo com Ashcroft (1968), em metais cristalinos, por determinados comprimentos de onda e direções incidentes nitidamente definidos, são observados picos intensos de radiação espalhada. W. L. Bragg explicou o fenômeno considerando um cristal formado por planos paralelos de íons por uma distância d . Existem duas condições para um pico pronunciado na intensidade de radiação espalhada, 1) os raios X devem ser refletidos de forma especular pelos íons em qualquer um dos planos- como mostra-se na Figura 2 - e 2) que os raios refletidos a partir de sucessivos planos devem interferir construtivamente (ASHCROFT, 1968). A diferença de deslocamento entre dois raios é exatamente $2d \sin \theta$, onde θ é o ângulo incidente. Para que os raios interfiram construtivamente, essa diferença de deslocamento deve ser um número inteiro de comprimentos de onda, que remete à condição de Bragg, mostrada na Equação (3):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

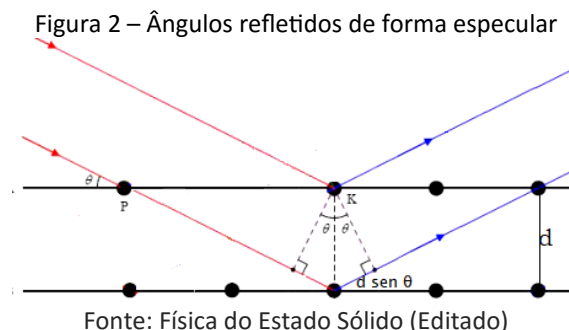
Em que:

λ = Comprimento de Onda

n = ordem de difração (número inteiro)

d = distância interplanar

θ = ângulo de incidência dos raios X



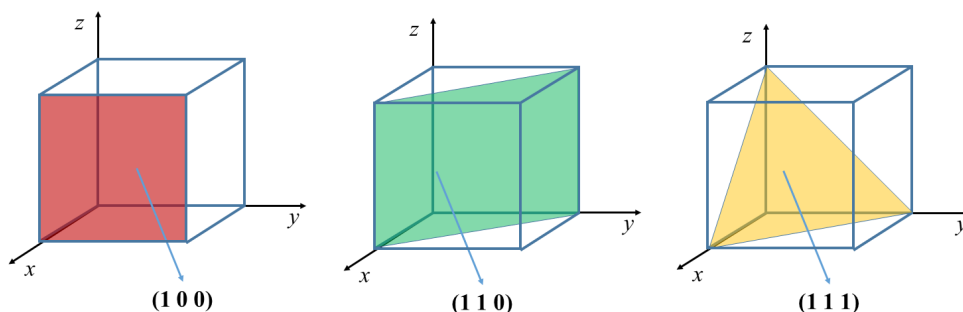
2.5 ÍNDICES DE MILLER

Numa estrutura cristalina é necessário fazer referência a determinados planos de átomos, pode haver interesse em conhecer a orientação cristalográfica

de um plano ou conjunto de planos de uma rede cristalina. Para identificar planos cristalográficos, numa estrutura cristalina cúbica, usa-se o sistema de notação de Miller. Os índices de Miller de um plano cristalográfico são definidos como os inversos das interseções fracionárias (com as frações reduzidas ao mesmo denominador) que o plano faz com os eixos cristalográficos x , y e z coincidentes com três arestas não paralelas da célula unitária cúbica. As arestas da célula unitária representam comprimentos unitários; e as interseções do plano são medidas em termos destes comprimentos unitários.

Para se determinar os índices de Miller, é necessário seguir os seguintes passos: Determinar as interseções do plano com os eixos cristalográficos x , y e z do cubo unitário, essas interseções podem ser números fracionários; obter os inversos destas interseções e reduzir as frações, dado que não são permitidas interseções fracionárias. Após essas etapas resultará em três números inteiros, que são os índices de Miller do plano cristalográfico e são colocados entre parênteses, sem vírgulas entre eles. Genericamente, num cristal cúbico, usa-se a notação (hkl) para indicar índices de Miller, sendo h , k e l os índices de Miller de um plano, referentes aos eixos x , y e z , respectivamente. A seguir, na Figura 3, estão representados três dos mais importantes planos cristalográficos em estruturas cristalinas cúbicas. Considera-se, em primeiro lugar, o plano cristalográfico sombreado da Figura 3.a, que intercepta os eixos x , y e z às distâncias $1, -\infty, +\infty$, respectivamente.

Figura 3 - Índices de Miller em cristais cúbicos: (a) (100), (b) (110) e (c) (111).



2.6 ESTRUTURA CRISTALINA

Após observar os principais conceitos sobre a DRX, partimos agora propriedades das amostras na qual realizará a difratometria de raios X. Materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade com que átomos ou íons se arranjam entre si. No material cristalino os átomos estão situados numa disposição repetitiva ou periódica ao longo de grandes distâncias atômicas; isto é, existe uma ordenação de grande alcance tal que na solidificação, os átomos se posicionarão entre si de forma tridimensional repetitivo, onde cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos (CALLISTER, 1991). A estrutura cristalina, segundo Ashcroft (1968), consiste na cópia idêntica da mesma unidade física, chamada base, localizada em todos os pontos de uma rede. Algumas propriedades dos sólidos cristalinos dependem da estrutura cristalina do material, a maneira na qual os átomos, íons ou moléculas são arranjados no espaço. Existem muitas estruturas cristalinas diferentes, todas elas tendo uma ordenação atômica de longo alcance; estas variam desde estruturas relativamente simples para metais, até estruturas excessivamente complexas, como exibidas por alguns materiais cerâmicos ou poliméricos (CALLISTER, 1991).

2.7 GRUPOS ESPACIAIS

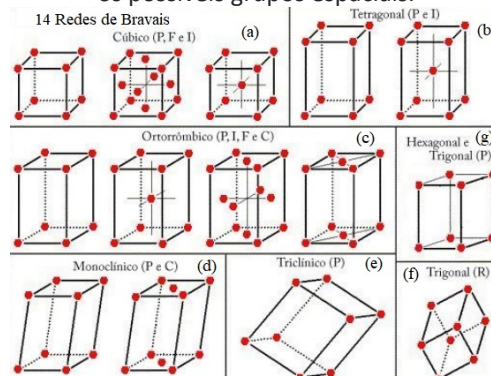
De acordo com Padilha (1997), um reticulado espacial é um arranjo infinito, tridimensional, de pontos e no qual todo ponto tem a mesma vizinhança e se chama ponto do reticulado. É importante destacar que a cada ponto do reticulado pode estar associado mais de um átomo. Um conceito fundamental na descrição de qualquer sólido é o da rede de *Bravais*. Do ponto de vista da simetria, uma rede de *Bravais* é caracterizada pela especificação de todas as operações rígidas- que preservam a distância de todos os pontos de rede – que transformam a rede nela própria. Este conjunto de operações é denominado por grupo espacial de rede de *Bravais*. Assim, as operações que o grupo apresenta são (1) translações por meio de vetores, (2) operações que fixam um ponto particular da rede- e (3) operações sucessivas do tipo (1) e do tipo (2) (PADILHA, 1997; ASHCROFT, 1976).

Quando não analisamos as operações translacionais, ou seja, apenas as que fixam um ponto particular na rede, tem-se um subconjunto, que é denominado grupo pontual da rede de *Bravais*. As operações deste grupo podem ser do tipo

(1) reflexão em um plano - $(x,y,z) \rightarrow (x,y,-z)$; (2) inversão - $(x,y,z) \rightarrow (-x,-y,-z)$; (3) rotações em torno de um eixo - $(x,y,z) \rightarrow (x,-y,-z)$, que tem apenas rotações de multiplicidade 180, 120, 90 e 60° são possíveis para manter a rede invariante (translações finitas); e (4) combinando os tipos (2) e (3). Com essa restrição, existe apenas 7 grupos pontuais, que são denominados sete sistemas cristalinos, porém qualquer estrutura cristalina pertence a um desses sete grupos pontuais seja o grupo pontual de sua rede de *Bravais* subjacente (ASHCROFT, 1976).

A seguir, a Figura 4 mostra os sete sistemas cristalinos, e as 14 redes de *Bravais*:

Figura 4 - Sete sistemas cristalinos: a) cúbico; b) tetragonal; c) ortorrômbico; d) monoclinico; e) triclinico; f) trigonal; g) hexagonal. Dentro dos sistemas cristalinos temos os possíveis grupos espaciais.



Fonte: Célula Unitária e 14 Retículos de Bravais - (Editado)

2.8 REFINAMENTO RIETVELD

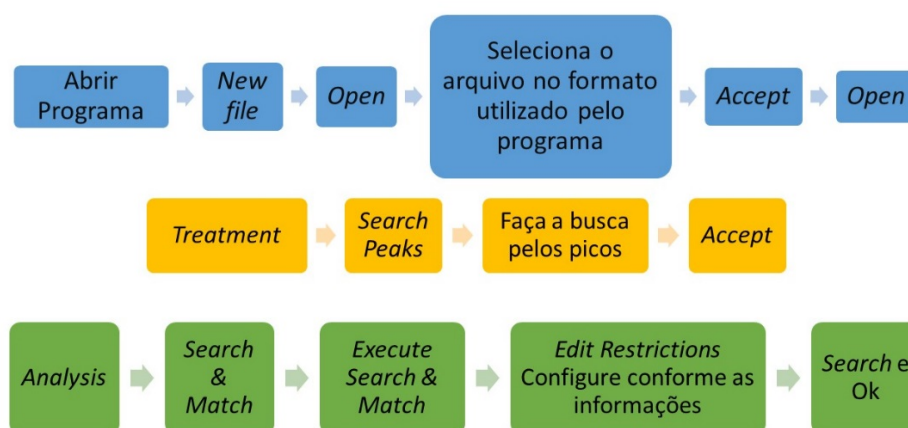
O método de refinamento de estrutura chamado Rietveld é utilizado mundialmente na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó (Rietveld 1969). Os padrões de DRX são constituídos por picos de difração em diferentes posições angulares. Os picos se formam por um escaneamento do ângulo incidente e de detecção (2θ) dos feixes de raios X que incidem sobre a amostras. A altura, largura e as posições dessas reflexões podem ser usados para determinar de com precisão a estrutura do material. O método Rietveld consiste na aplicação matemática de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis estejam muito próximos dos perfis experimentais. A introdução desta técnica foi um importante avanço na análise de padrões de difração de amostras pois, ao contrário de outras técnicas

utilizadas no período de sua apresentação, o método Rietveld era capaz de lidar de forma confiável com a forte sobreposição dos picos de difração.

RESULTADOS

A partir dos conhecimentos revisados anteriormente, vamos passar para a etapa de aprendizagem de uso do software que analisa a difração de raios X. As análises desse estudo serão as qualitativas, que segundo Jenkins e Snyder (1996), é realizada a partir da comparação de seu padrão difratométrico com padrões de referência - distâncias interplanares, propriedades físicas, intensidades difratadas de mais de 250.000 compostos cristalinos inorgânicos, disponíveis em bancos de dados de difração de raios X (ICCD, 2009). As amostras, que serão analisadas, já devem apresentar elementos que são previamente conhecidos. Nesse método, os picos de maior intensidade de cada fase presente no banco de dados são comparados com o difratograma da amostra, se atribuindo uma contagem para cada pico difratado, no que se refere à presença ou ausência de fases e as respectivas intensidades difratadas e também considerando possíveis deslocamentos das distâncias interplanares. Na etapa final, os resultados são expressos em ordem decrescente de score, seguindo-se a avaliação final por parte do usuário (REYNOLDS, 1989). A seguir na Figura 5, mostra os respectivos comandos para executar as análises no software, a linha de raciocínio apresentada é válida para diversos softwares de identificação de fase:

Figura 5- Comandos para análise no software de difratometria de raios X

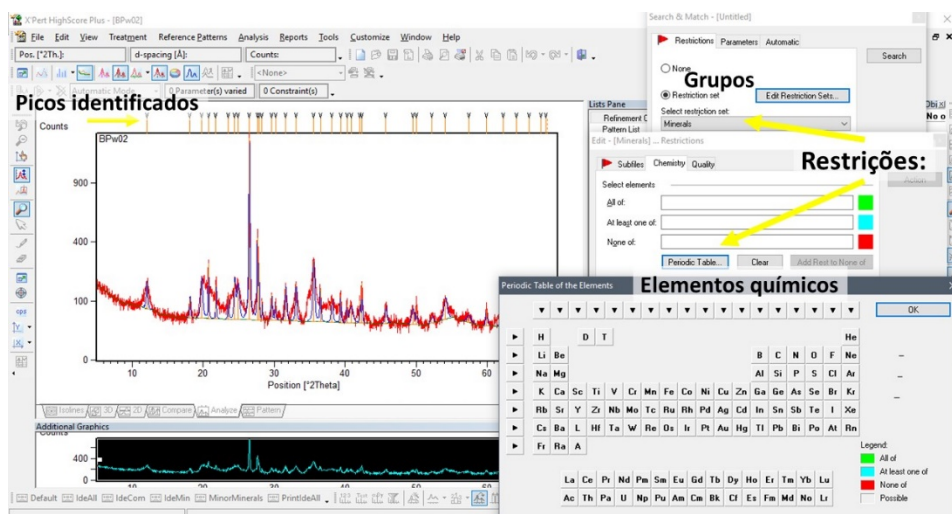


Fonte: Autoria própria, 2017

Cumprindo os passos descritos acima, uma lista de possíveis fases serão ranqueadas é função do usuário aliar informações da amostra para identificar

corretamente as verdadeiras fases. Em princípio, procura-se a substância que apresente coincidência nos maiores picos do difratograma, depois os picos menores sucessivamente até que todos os picos sejam achados. Ao selecionar as fases compatíveis com o difratograma, podemos conferir suas características e referências a partir do banco de dados do programa. A Figura 6 temos exemplo de difratograma amostra de terreno de fundo de lago, temos as principais etapas do processo de análise. Dois programas foram utilizados para identificação de fases HighScore e Match, o primeiro geralmente é instalado no computador que grava os dados do difratômetro de raios X, o Match é um software pode ser baixado do site www.crystalimpact.com/match/ e tem uma licença de 30 dias, podendo ser reinstalado se preciso. O funcionamento dos dois softwares é extremamente parecidas, por isso foi anteriormente explicado genericamente, seus prós e contras estão na portabilidade: para usar o HighScore é necessário estar em computador multiusuário que funciona com uma chave física de decodificação, o que pode restringir sua disponibilidade. O problema do Match é ser um software para teste, se não for comprado, e de tempos em tempos precisa ser reinstalado para funcionar.

Figura 6 – a) Difratograma de raios X amostra de terreno de fundo de lago sendo analisado no highscore; picos identificados segundo fluxograma descrito acima; restrições podem ser por grupos (ex. Minerais, metais, orgânicos, etc.) Ou segundo elementos químicos que estão na amostra.



Fonte: Autoria própria, 2017

CONCLUSÃO

Podemos concluir que os desafios para um novo usuário de difração de raios X são:

- Estudar conceitos de radiação eletromagnética como onda e fundamentos da difração.
- Entender a matemática da teoria de grupos espaciais e índices de Miller.
- Trabalhar a relação dos grupos espaciais com a estrutura cristalina
- Perceber que o programa de busca de fase não faz o trabalho sozinho, mas precisa de operador experiente para encontrar juntos as verdadeiras fases da amostra.

Uma vez que, com tempo, as barreiras serão derrubadas, vem as possibilidades que a técnica proporciona:

- A DRX permite a completa caracterização cristalográfica de um material mono ou multifásico, mas ainda não é utilizado de maneira regular na análise quantitativa de matérias primas naturais.
- A técnica corresponde a uma das principais formas de caracterização de estruturas em materiais cristalinos, tendo aplicação em diversas áreas do conhecimento como geociências, podendo ser utilizada para estudar os minerais de amostras de solos por exemplo.
- Se a técnica for bem absorvida ela poderá ser um diferencial na formação de um profissional de ponta para o mercado.

Physics concepts of the x-ray diffraction applied to environmental engineering

ABSTRACT

X-ray diffraction is a physical technique that can be used in a variety of ways, one of which is phase identification, either for natural or synthetic samples, so its applications range from metal alloys to soil samples. The work can be divided into two parts: Conceptual and Applied. The analysis programs are best used if basic physical concepts such as: wave behavior of electromagnetic radiation; interference and diffraction; wavelength and X-ray emission; Bragg's law, Muller's plans, spatial groups and crystal structures are dominated by the user. The application of the method is done through indexing software, which can be as example X'Pert High Score Plus, Match, ICSD, etc. and quantization of the fazes, this being the FullProf. With the mastery of analytical techniques the user should be able to identify and quantify the phases of a wide variety of sample types.

KEYWORDS: Rietveld refinement, phase determination, phase quantization, minerals, soil.

REFERÊNCIAS

ASHCROFT, Neil W.; MERMIM, N. David. Física do Estado Sólido Tradução de Maria Lucia Godinho de Oliveira. São Paulo: São Paulo: Cengage Learnig, 2011. 870 p.

ANTONIASSI, Juliana Lívi. A Difração de raios X com método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto de Trombetas, PA . Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo - São Paulo, 2010.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução de Raios X em Cristais. Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf> , acessado em 05/05/2017 às 14:18. Universidade Federal do Ceará. Ceará, 2000.

HALLIDAY, Resnick, WALKER. Fundamentos de Física. Vol. 2. 8 ed. Editora LTC, 2009.

JENKIS, R.; SNYDER, R.L. Introductions to x-ray powder diffractometry. New York: John Wiley, 1996. 403p.

PADILHA, A. F. Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades. São Paulo: Hemus, 2009 - 620.112 / PADm

PILLING, S. - Biofísica – Ondas, som e introdução à bioacústica - _____, São Paulo – Brasil.

Rietveld, H.M. (1969), J. Appl. Crystallogr., 2, 65-71

YOUNG, Hugh D. Física IV: ótica e física moderna / Young e Freedman. Traduzido por Cláudia Martins; revisão técnica Adir Moysés Luiz. 12 ed. São Paulo: Pearson, 2009. 418p.

Recebido: 18 out. 2017.

Aprovado: 05 dez. 2017.

DOI:

Como citar: XAVIER, L. M. ; SARVEZUK, P. C. W. ; Física da difração de raios x aplicada a engenharia ambiental. R. Eletr. Cient. Inov. Tecnol, Medianeira, Edição Especial SIAUT, E – 7080.
Disponível em: <<https://periodicos.utfpr.edu.br/recit>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

