A IMPORTÂNCIA DA UTILIZAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X NA CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS

PICCOLI, R. (1) (3); NASCIMENTO, G.C. (1) (2); PERDONÁ, C. R. (1) (3) ; PERUCCHI, P. (1) (2); VITORETTI, P.P (1); WERNCK, A.S.W. (1)

[1]SENAI/Criciúma - Centro de Tecnologia em Cerâmica – CTC, Rua Gal Lauro Sodré, 300 – Cx. P. 3247, B. Comerciário – CEP 8802-330 Criciúma (SC).
[2]Universidade do Extremo Sul Catarinense – Curso de Ciência e Engenharia de Materiais - Campus Universitário – Avenida Universitário nº 1105 – Caixa Postal 3167 , CEP 88806-000 Criciúma (SC).
[3]Universidade Barriga Verde, Curso de Engenharia Cerâmica – Rua Dr Edson Gaidzinski, nº 352, Campus de Cocal do Sul – CEP -000, Cocal do Sul (SC).
rosaura@sc.senai.br

RESUMO

A utilização da difração de raios X para a caracterização de argilas destinadas para diferentes tipos de aplicação, que requeiram características específicas para cada tipo de processo empregado, constitui uma importante ferramenta para identificar a composição mineralógica destes materiais. Tão importante quanto a identificação das fases cristalinas presentes, é a quantificação das mesmas. Esta quantificação utilizando-se a metodologia de Rietveld, técnica esta que começou a ser utilizada a partir de 1969, não se tornou tão popular devido ao grau de complexidade envolvido, contribui significativamente para a quantificação precisa de fases cristalinas presentes, mesmo aquelas que contenham expressivos percentuais de contaminantes.

Palavras-chave: Difração de raios X, Quantificação de fases cristalinas, argilominerais, Método de Rietveld.

1. INTRODUÇÃO

Tanto as propriedades químicas como as físicas do solo são amplamente controladas pelos seus minerais, de maneira especial por aqueles constituintes da fração argilosa. A identificação e o entendimento das propriedades dos diferentes minerais do solo ajudam na avaliação da sua gênese e nas propriedades relacionadas com a classificação e práticas agronômicas.

A fração argilosa do solo é comumente composta de uma mistura de um ou mais minerais aluminossilicatos secundários e minerais primários herdados diretamente do material de origem. A identificação e a estimativa quantitativa das proporções das várias espécies minerais, num sistema policomposto como o solo, exigem a aplicação de diversas análises complementares qualitativas e quantitativas. Um dos métodos mais comumente utilizados é a análise de difração de raios X (CAMARGO; MONIZ; JORGE; VALADARES; 1986).

2. A DIFRACÃO DE RAIOS X

Por volta de 1912, Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios X utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping. Logo depois William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg demonstraram a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg, fundamental para o estudo de estruturas cristalinas com o uso da difração de raios X.

Antes de discutir a difração de raios X, deve-se verificar como este fenômeno foi observado com a luz visível.

Foi a genialidade de Laue que conduziu à difração de raios X, usando material cristalino como rede de difração tridimensional. A Figura 1 ilustra o arranjo atômico em um material cristalino. As esferas vermelhas representam os átomos. O material ilustrado apresenta uma estrutura cúbica de face centrada.

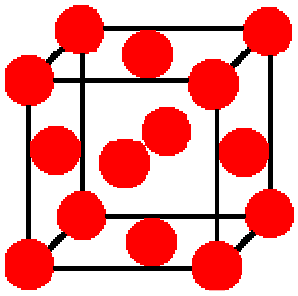

Figura1: Arranjo atômico em um material cristalino.

Nessa estrutura, os átomos funcionam como obstáculos, ou centros de espalhamento dos raios X. Os cristais são formados quando bilhões e bilhões de estruturas idênticas são colocadas lado a lado. Desse modo, formam-se famílias de planos atômicos, separadas por distâncias inferiores a 1 nanometro (nm).

A Figura 2 ilustra o arranjo experimental mostrando a incidência de um feixe de raios X em um cristal.

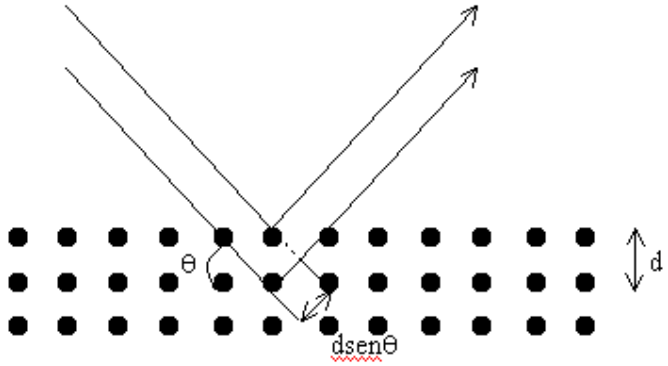

Figura 2: Incidência de um feixe de raios X sobre um cristal.

Um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d. O ângulo de incidência é θ. Os feixes refletidos por dois planos subseqüentes apresentarão o fenômeno da difração. Quando a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios X difratado será observado); caso contrário, haverá superposição destrutiva e não se observará qualquer sinal de raios X.

Quando a diferença de caminho ótico entre dois feixes é igual a um número inteiro de comprimentos de onda, isto significa que as ondas estão em **fase**, ou dito de outra forma, os máximos e mínimos de uma onda coincidem com os máximos e mínimos da outra. Por outro lado, quando a diferença de caminho ótico não é um

número inteiro de comprimentos de onda, diz-se que as ondas estão **fora de fase** (Física Moderna, 2005).

Usando-se estas informações demonstra-se, a partir da Figura 2, que

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \qquad \text{(Equação 1)}$$

onde:

λ é o comprimento de onda da radiação monocromática utilizada

n é um número inteiro

θ e o ângulo de difração dos feixes de raios-x

d e o espaçamento interplanar, parâmetro que se deseja medir

A expressão da Equação 1 é conhecida como *Lei de Bragg* e desempenha papel fundamental no uso da difração de raios X para estudos cristalográficos.

As experiências de Laue despertaram grande interesse nos físicos ingleses, W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg, que formularam, ainda em 1912, uma equação extremamente simples para prever os ângulos onde seriam encontrados os picos de intensidade máxima de difração. Assim, conhecendo-se as distâncias interatômicas, poderiam ser resolvidos os problemas envolvidos com a determinação da estrutura cristalina. Dessa forma, os Bragg determinaram sua primeira estrutura, a do NaCl, transformando a difração de raios X na primeira ferramenta eficiente para determinar a estrutura atômica dos materiais, fazendo com que a técnica obtivesse rapidamente grande popularidade entre os institutos de pesquisa.

Entre as décadas de 1920 e 1930, a literatura foi inundada por estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X. Todo mineralogista ou cristalógrafo da época tinha por obrigação determinar a estrutura cristalina de algum composto, mineral ou metal. A difração de raios X também provocou surpresa ao demonstrar a estrutura amorfa do vidro, onde este na realidade é um líquido super-resfriado com viscosidade tendendo ao infinito, e também foi a principal ferramenta usada por Watson e Crick, em 1953, para propor a estrutura em dupla hélice do DNA (BARROS, 2005).

3. ANÁLISE DOS ARGILOMINERAIS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Após a descoberta por Hendricks & Fry (1930) e Kalley et all (1931) de que as argilas contêm material cristalino mineral que produzia padrões de difração de raios X, a investigação da ocorrência de minerais de argila por métodos de difração de raios X tornou-se um instrumento valioso no estudo dos solos. O melhoramento contínuo da instrumentação de raios X, das técnicas de preparo de amostras, da definição de critérios para identificação e caracterização de fases cristalinas, recentemente propiciou um grande avanço nesse campo fornecendo um material muito rico em informações de propriedades e gênese do solo (GRIM, 1962; DIXON & WEED, 1977; GREENLAND & HAYES, 1978).

Os argilominerais são caracterizados pela dimensão do espaçamento basal (d), determinados em equipamento de DRX (Difratômetro de Raios X) através da lei de Bragg. Os espaçamentos interplanares diagnósticos dos argilominerais são derivados do plano (001). Outras reflexões como a (060) são também usadas, mas não tão freqüentemente. Para melhorar a intensidade dessas reflexões dois métodos de montagem da lâmina são usados: o de orientação preferencial das partículas de argila ou o de orientação ao acaso (sem orientação preferencial).

É de interesse orientar preferencialmente as partículas dos argilominerais para intensificar a reflexão do plano basal e dessa forma identificar espécies minerais mesmo quando ocorram em pequenas quantidades. A maioria dos argilominerais têm partículas com formato de placas o que favorece a orientação preferencial paralela ao suporte da amostra.

Amostras sem orientação preferencial podem ser usadas em casos específicos como na diferenciação de minerais dioctaédricos e trioctaédricos através da medida da reflexão (060) e na determinação da cristalinidade da caulinita.

Além da orientação ou não das amostras, outro cuidado a seguir é a substituição de cátions por outros cátions conhecidos, como por exemplo, potássio e magnésio, quando do interesse em se investigar detalhadamente a espécie de argilomineral pertencente a um determinado grupo (WALKER, 1961).

4. MÉTODO DE RIETVELD PARA QUANTIFICAÇÃO DE FASES CRISTALINAS

A quantificação das fases cristalinas presentes nos argilominerais pode ser feita utilizando-se a análise química de cada amostra, técnica esta conhecida como análise

racional. Esta técnica no entanto apresenta uma certa limitação, pois caso o argilomineral em estudo, apresente um número bastante grande de fases cristalinas presentes em sua estrutura, pode haver uma repetição de óxidos presentes em mais de uma fase limitando o uso desta técnica. Outro fator importante a ser considerado, é que para o uso da análise racional é necessário que as fases cristalinas presentes no argilomineral em estudo, apresentem uma fórmula química definida, caso contrário esta técnica também não poderá ser utilizada.

Para dirimir estas dificuldades foram desenvolvidos alguns métodos para a quantificação das fases cristalinas presentes em uma amostra, principalmente de argilomineral, dentre eles o método de Rietveld.

Rietveld (1969) desenvolveu um método para refinamento de estruturas, que foi estendido posteriormente para aplicação na análise quantitativa de fases e estudos de microdeformação. O método de Rietveld é baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a célula unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e parâmetros térmicos para definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e largura dos picos, e a intensidade da radiação de fundo.

O programa utiliza um algoritimo baseado no ajuste por mínimos quadrados para refinar um modelo estrutural teórico em relação a difratogramas reais. Os pré-requisitos básicos para o refinamento de Rietveld são utilizar dados digitais de intensidade da DRX de boa qualidade, isto é, os picos de Bragg devem ser graficamente representados por, no mínimo, dez pontos, e o incremento de 2 deve ser constante. São, ainda, necessárias as informações instrumentais sobre a forma e largura dos picos, os possíveis erros sistemáticos nas suas posições, além de um modelo de parâmetros iniciais da estrutura cristalina do material de interesse.

5. CONCLUSÃO

Mesmo tendo sido desenvolvido a mais de trinta anos (1969), o software de refinamento por mínimos quadrados proposto por H. M. Rietveld, que permite a completa caracterização cristalográfica de um material mono ou multifásico, ainda não é utilizado de maneira regular na análise quantitativa de matérias-primas naturais.

A partir do exposto neste trabalho, observa-se que existe ainda muito a ser estudado no sentido da quantificação das fases cristalinas de argilominerais. No entanto, a análise racional apresenta-se como uma ferramenta rápida e que na grande maioria dos casos consegue quantificar com certa rapidez as fases cristalinas presentes. Há portanto, a real necessidade de uma maior compreensão no que diz respeito às limitações apresentadas pela técnica de difratometria de raios X aplicada à quantificação de fases cristalinas.

Torna-se indispensável, portanto, a parceria entre profissionais da área e empreendedores do setor, a qual permita desenvolver e aprimorar com afinco o estudo da análise quantitativa de fases, para que se possa utilizar essa técnica como uma ferramenta analítica quotidiana na avaliação e controle da qualidade industrial e na pesquisa de novos materiais.

BIBLIOGRAFIA

CAMARGO, Otávio Antônio de Camargo; MONIZ, Antônio Carlos; JORGE, Jsé Antônio; VALADARES, José Maria A. S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos. Instituto agronômico de Campinas, Campinas SP, 1986.

DIXON, J. B. & WEED, S. B. Minerals in soil enviroments. Madison Soil Science of America, 1977. 948 p.

http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html. **FÍSICA MODERNA – DIFRAÇÃO DE RAIOS X.** Página acessada em 25/09/2005.

http://www.comciencia.br/reportagens/fisica/fisica12.htm Física Moderna - Mito e Ciência - **Quântica e a ciência dos materiais –** Alexandre Barros. Página acessada em 23/10/2005.

GREENLAND, D. J. & **HAYES**, M. H. B. **The Chemistry of soil constituents. Chichester**, Jonh Wiley & Sons, 1978. 469 p.

GRIM, R. E. **Applied Clay Mineralogy.** NewYork, McGraw-Hill Books, 1962. 422 p.

PASCOAL, C.; **MACHADO**, R. **PANDOLFELLI**, V.C. **Determinação de Fase Vítrea em Bauxitas Refratárias.** Cerâmica vol. 48, n.º 306. São Paulo, Apr/June 2002.

WALKER, G. E. **Vermiculite Minerals** In: Brow, G., ed **The X-ray identification and crystal structures of clays minerals.** London, Mineralogica Society, 1961. P. 297-324.

ABSTRACT

The objective of this work is to demonstrate how the identification of crystalline phases and degree of crystallinity by difratometry technique of X-ray (XRD) combined with chemical analysis of a sample can help in the study and characterization of raw materials, mainly those used in ceramic compositions. This study also aims to address the inherent limitations of this technique in relation to types of crystalline phases present in the sample of interest for analysis.

Keywords: X-ray diffraction, quantification of crystalline phases, clay minerals.