

## Aplicação de difração de raios X na Engenharia Química

## Application of X-ray diffraction in chemical engineering

### RESUMO

Ana Júlia Briganti Bezerra  
[anabezerra@alunos.utfpr.edu.br](mailto:anabezerra@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná, Campo Mourão, PR,  
Brasil

Paulo Willian C Sarvezuk  
[paulosarvezuk@utfpr.edu.br](mailto:paulosarvezuk@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná, Campo Mourão, PR,  
Brasil

Este artigo revisa os conceitos físicos fundamentais para utilização da tecnologia de difração de raios X devido seu potencial de utilização em empresas, universidades, indústrias e centros de pesquisa, por ser uma das técnicas de caracterização mais utilizadas e importantes atualmente. Buscamos fornecer os princípios técnicos de forma simples, porém completa, como o mecanismo de geração de raios X, sua interação com os cristais, o método de coleta de dados, a geração e análise dos padrões de difração e os procedimentos de refinamento. Finalmente, uma seção apresenta especificamente uma aplicação do procedimento, mostrando os resultados obtidos de um refinamento de difração de raios X da amostra  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  e como essas informações podem ser compiladas e interpretadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Difração de raios X. Caracterização de materiais. Estruturas cristalinas. Refinamento Rietveld.

### ABSTRACT

This article reviews the fundamental physical concepts for the use of X-ray diffraction technology due to its potential for use in companies, universities, industries and research centers, as it is one of the most used and important characterization techniques today. We seek to provide the technical principles in a simple, yet complete way, such as the X-ray generation mechanism, its interaction with the crystals, the data collection method, the generation and analysis of the diffraction patterns and the refinement procedures. Finally, a section specifically presents an application of the procedure, showing the results obtained from an X-ray diffraction refinement of the  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  sample and how this information can be compiled and interpreted.

**KEYWORDS:** X-ray diffraction. Materials characterization. Crystalline structures. Rietveld refinement.

**Recebido:** 19 ago. 2020.

**Aprovado:** 01 out. 2020.

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



## INTRODUÇÃO

A difração de raios X é uma técnica amplamente utilizada para caracterizar a estrutura cristalina. Na época da descoberta dos raios X, sua natureza era incerta, pois não se sabia se tinham caráter ondulatório ou se eram partículas. O físico Max Von Laue (1879-1960) propôs um experimento dizendo que se os raios X fossem uma espécie de radiação, ao passarem por uma rede de difração, produziriam ondas características. No entanto, neste caso, o tamanho da rede de difração precisaria ser muito pequena, razão pela qual Laue recomenda cristais regulares como uma boa rede de difração (GUINEBRETIERE, 2007) pois o tamanho da rede é de um décimo de metro por bilhão. O experimento provou ser bem-sucedido. Ele confirmou as propriedades de onda dos raios X e criou dois ramos de pesquisa interrelacionados, mas completamente diferentes: a natureza dos raios X e suas propriedades na estrutura interna dos cristais, conhecida hoje como cristalografia (NUSSENZ VEIG, 2015). Essa descoberta lhe rendeu o Prêmio Nobel de Física em 1914.

A distância entre os dois pontos característicos da rede do cristalina é de cerca de  $10^{-10}$ m, o que equivale ao comprimento de onda da radiação eletromagnética no espectro de raios X, podendo produzir efeitos de difração óbvios neste tipo de onda. Quando você conhece a estrutura cristalina do material, pode estudar a forma do padrão de difração que ele produz. Porém, geralmente na cristalografia, o oposto é feito, a estrutura cristalina é obtida a partir dos padrões de difração (CULLITY, 2001). Existem 7 tipos diferentes de redes de cristal ou sistemas de cristal, chamadas redes de Bravais (Auguste Bravais, 1811-1863), que produzem sequencialmente 14 tipos diferentes de estruturas de cristal.

Nos tópicos que seguem, vamos fazer uma introdução aos principais conceitos necessários para iniciar o refinamento da difração de raios X.

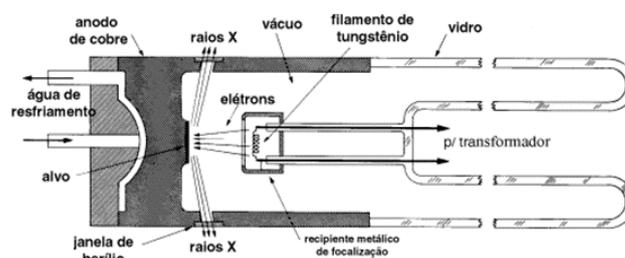
## REFERENCIAL TEÓRICO

### RAIOS X

Com comprimento de onda compreendido entre 0,1 a 700 Å (ANTONIASSI, 2010), os raios X podem ser empregados no estudo de estruturas de materiais, principalmente na identificação e quantificação de cristais e minerais quando é difratado (TEIXEIRA, 2014).

A Figura 1 ilustra o modelo apresentado por Coolidge em 1913 de como é possível originar raios X em tubos de vidro sob o vácuo.

Figura 1: Tubo de Raios X tradicional em corte longitudinal.



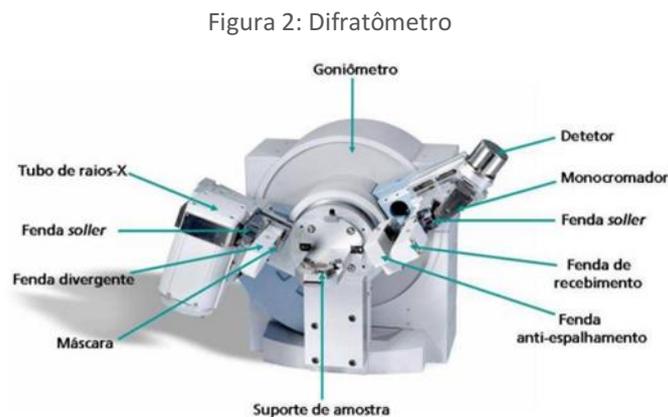
Fonte: Antoniassi (2010) adaptada de Cullity (1978)

Utiliza-se um filamento de tungstênio como cátodo que gera um feixe de elétrons acelerados em direção a um alvo, um ânodo metálico (Cu, Cr, Fe, Co), ao ser submetido a uma diferença de potencial. Ao ser bombardeado pelos elétrons do cátodo, uma nova radiação denominada radiação X é emitida pelo ânodo. O ânodo passa por um sistema de circulação de água para reduzir a temperatura aumentada pelo bombardeamento de elétrons.

## DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X (DRX) acontece quando um feixe incidente interage com os elétrons dos átomos que compõem uma amostra. Ao colidir com o elétron, os raios X podem, sem perder energia, ser espalhados elasticamente, mudando assim sua trajetória, mas com o mesmo comprimento de onda incidente, assim, esta colisão atua como um novo centro de emissão de raios X.

A Figura 2 mostra um difratômetro, instrumento de medida de difração. As ondas eletromagnéticas incidem pelo tubo de raios X na amostra, enquanto o detector capta os sinais vindos dos fótons difratados, os grava e os representam graficamente.



Fonte: Antoniassi (2010)

Na área da Engenharia Química, por exemplo, a identificação de como os hidrocarbonetos se comportam em rochas é imprescindível para determinar a forma de exploração e produção de petróleo. Por meio da difração de raios X em pó, não só é possível caracterizar mineralogicamente e identificar o tipo de argilomineral presente na rocha como também caracterizar produtos que podem corroer os dutos de distribuição. Através do DRX é também possível realizar a análise quantitativa e qualitativa do petróleo ao ser refinado, além do desenvolvimento de catalisadores para ajudar nos processos da indústria petroquímica (SILVA, 2007).

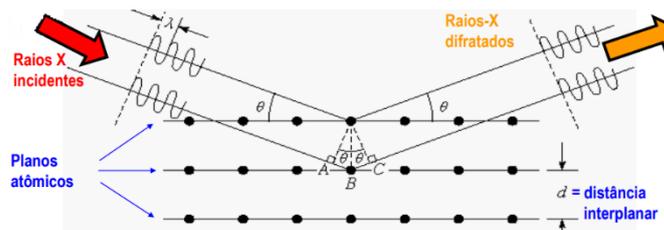
## Estruturas Cristalinas

Compostos cristalinos apresentam um arranjo regular de átomos, ao serem submetidos a uma difração de raios X, é possível determinar a estrutura atômica

da amostra, em casos de cristais maiores, e a pureza de fase e a composição da amostra se os cristais forem menores (NOVAIS, 2009).

Ao incidir na amostra, os raios X incidente são “refletidos” nos átomos da estrutura cristalina e sua direção muda, o ângulo desta mudança é chamado de ângulo de difração  $\theta$ , como mostra a Figura 3. Quando os feixes que são difratados têm comprimentos de onda semelhante acontece a interferência construtiva, ou seja, a soma destes comprimentos que formam um feixe com maior amplitude.

Figura 3: Raios X incidentes difratam em planos cristalinos



Fonte: Nascimento (2014)

Quando as interferências construtivas ocorrem, há a formação de picos intensos de radiação espalhada. Para explicar o padrão de interferência de raios X, W.H. Bragg e seu filho W.L. Bragg, em 1913, postularam a condição essencial que deve ser cumprida para que a difração ocorra.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

Conhecida como Lei de Bragg, expressa pela Equação 1,  $n$  é um número inteiro, chamado de ordem de reflexão,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente,  $d$  é a distância entre as camadas atômicas do cristal e  $\theta$ , o ângulo de difração.

## MATERIAIS DE MÉTODOS

### REFINAMENTO DE RIETVELD

Proposto em 1969, o método Rietveld é uma técnica de análise quantitativa feita em materiais cristalinos em pó, principalmente, através da difração de raios X, feita em pouco tempo e sem utilizar muitos equipamentos.

Ao incidirem no material amostrado, os raios difratados podem refletir em posições angulares  $2\theta$ , formando picos de difração. Ao analisar a altura, largura e posição destes picos é possível determinar precisamente a estrutura do material. O método foi considerado inovador pois foi o primeiro capaz de lidar com a sobreposição de reflexões, esta impedia a adequada determinação da estrutura dos materiais estudados quando os cristais não eram relativamente grandes.

O refinamento de Rietveld é a aplicação matemática dos mínimos quadrados para minimizar a diferença entre os resultados padrões esperados simulados e os reais valores encontrados através de experimentos, deixando-os mais parecidos possível (FERREIRA, 2012). Este método é resultado do avanço tecnológico, e através dele é possível determinar com precisão a estrutura do material da amostra, independente da sobreposição dos picos de difração.

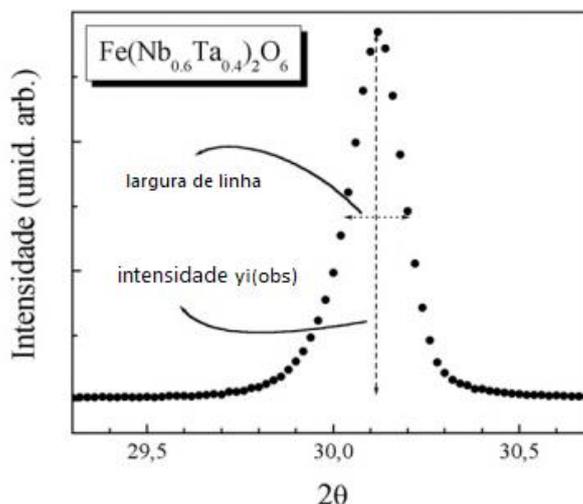
$$M_p = \sum w_i [ y_{i(obs)} - y_{i(calc)} ] \quad (2)$$

A função minimizada do Método Rietveld é expressa pela Equação 2, onde  $i$  corresponde a cada ponto medido,  $y_{i(obs)}$  é a intensidade encontrada no experimento e  $y_{i(calc)}$  é a intensidade teórica calculado na posição  $2\theta$  e  $w_i$  é um fator de peso da distribuição (MOREIRA; et al., 2007).

De maneira simplificada, dentro de várias outras variáveis, vamos mostrar os resultados dos refinamentos dos parâmetros de rede, largura de linha, inclinação inicial.

- Parâmetros de rede: informação do perfil dos picos difratados que define as posições atômicas numa célula unitária e as distâncias interplanares;
- Largura de linha: define as posições dos picos difratados, a largura de linha para os comprimentos de onda, como mostra a Figura 4;
- Inclinação inicial: se não apresentar relação angular 2:1 entre os raios incidentes e a superfície da amostra pode causar erros nas intensidades e alargamento de picos (FANCIO, 1999).

Figura 4: Pico difratado de raios X em amostra  $Fe(Nb_{0,6}Ta_{0,4})_2O_6$



Fonte: Adaptada de Kinast (2000)

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Uma amostra de  $CoNb_2O_6$  foi refinada no programa *FullProf*, um programa para refinamento estrutural baseado no método de Rietveld, criado em 1997 por Juan Rodriguez-Carvajal, que fornece inúmeros parâmetros para conhecer estrutura da amostra.

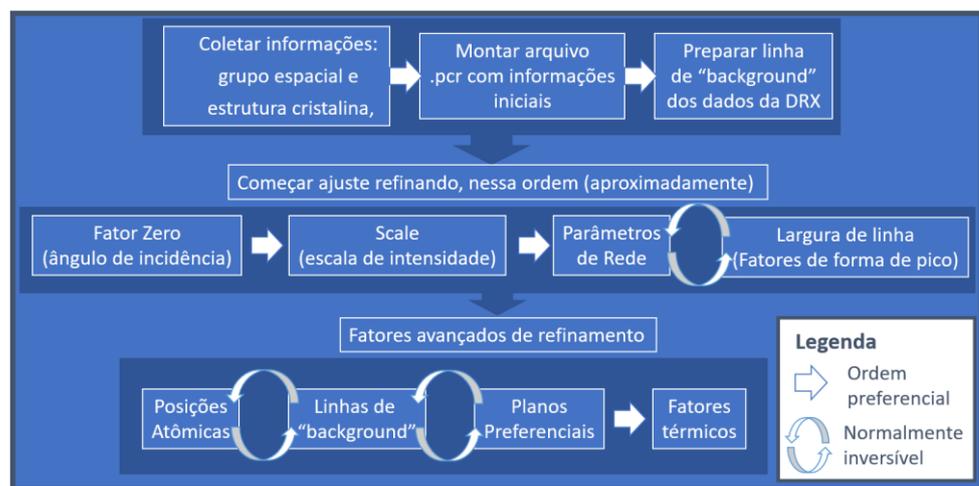
O programa é capaz de refinar até 8 fases e gerar relatórios com informações completas sobre o refinamento. Alguns parâmetros que podem ser identificados são: valores de  $hkl$  (planos cristalográficos), multiplicidade,  $2\theta$ , intensidade integrada calculada e observada, largura de linha, erro, entre outras.

Para realizar o refinamento estrutural no *FullProf* são necessários dois arquivos, um com os dados obtidos experimentalmente através da difração de

raios X e outro com informações estruturais, como comprimento de onda da fonte, perfis de pico e opções de refinamento (KINAST, 2000). O programa possui um banco de dados com informações de milhares de compostos cristalinos, utilizados como valores teóricos a serem comparados e combinados com os valores obtidos experimentalmente.

A Figura 5 mostra, resumidamente, como refinar os dados de DRX da amostra com o programa *FullProf*. Na etapa de montagem do arquivo .pcr é possível encontrar e configurar diversos parâmetros. Ainda dentro do programa, existe a ferramenta “*WinPlotR*” em que há a possibilidade de gerar facilmente gráficos dos dados e “*Run FpStudio*” onde é possível visualizar a estrutura do cristal.

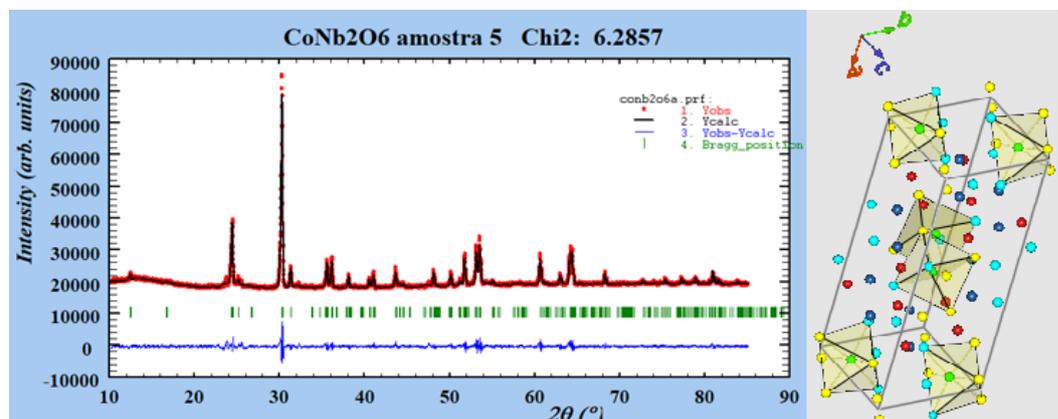
Figura 5: Passo a passo de como realizar um refinamento no programa FullProf



Fonte: Autoria própria (2020)

É possível observar, na Figura 6 a esquerda, o gráfico gerado pelo estudo da amostra de  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ , sendo os pontos vermelhas os dados experimentais, a linha preta por cima das vermelhas o resultado do refinamento e a azul a diferença entre o valor experimental e o refinado, e as barras verticais verdes demonstram onde estão localizadas as posições de Bragg (planos que formam os picos). Na mesma figura, a direita, é possível visualizar a estrutura do cristal  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  obtida com os dados do refinamento.

Figura 6: Gráfico gerado pela amostra de  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  utilizando a ferramenta “*WinPlotR*”, a esquerda, e a estrutura do cristal, a direita, gerado pela ferramenta “*Run FpStudio*”



Fonte: Autoria própria (2020) através do programa *FullProf*

O processo é feito alterando os parâmetros desejáveis, salvando e executando o refinamento, parâmetro por parâmetro, como mostrado na sequência da figura 5. Essa sequência normalmente seguida vai de acordo com o que se identifica com maior necessidade, ou seja, a parte que mais necessita da minimização da diferença entre resultados esperados e resultados obtidos. O programa tenta obter o menor valor de  $\chi^2$  possível, quanto menor ele for, mais parecido o refinamento terá deixado os resultados experimentais dos resultados ajustados.

## CONCLUSÃO

Nos dias atuais, onde a praticidade e a rapidez são imprescindíveis, um programa com uma análise de dados tão vasto quanto o *FullProf* é muito útil e interessante, apesar de ainda ser necessário alterar manualmente parâmetro por parâmetro para obter o refinamento. O programa é capaz de unir informações da difração de raios X em uma amostra com a aplicação matemática dos mínimos quadrados de Rietveld e demonstrar resultados em poucos minutos.

Não só na indústria petroquímica, a difração de raios X é indispensável em inúmeras áreas da química pois, através dela aplicada em um *software* como o *FullProf*, é possível caracterizar compostos, pesquisar e desenvolver materiais, localizar e analisar defeitos no processo de produção.

Com a experiência obtida no uso do programa ao longo tempo, o trabalho tende a ser mais rápido e preciso, abrindo portas para o usuário explorar e pesquisar situações e problemas mais complexos, tornando assim o usuário a ferramenta mais importante no processo.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pela concessão da bolsa de iniciação científica, cuja possibilitou a realização desse estudo.

## REFERÊNCIAS

ANTONIASI, Juliana Livi. **A Difração de raios X com método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto de Trombetas, PA**. 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mineral. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010. Disponível em:  
[https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-23112010-090249/publico/Dissertacao\\_Juliana\\_Livi\\_Antoniassi.pdf](https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-23112010-090249/publico/Dissertacao_Juliana_Livi_Antoniassi.pdf). Acesso em 14 ago. 2020.

CULLITY, B. D. and STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3<sup>rd</sup> Ed., 2001.

FANCIO, Elizabeth. **Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X**. 1999. 172 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia das Radiações e dos

Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999. Disponível em:  
[http://labcacc.net.br/PDF/Beth\\_dissertacao.pdf](http://labcacc.net.br/PDF/Beth_dissertacao.pdf). Acesso em: 26 ago. 2020.

FERREIRA, Rafael Franco. **Diferentes estratégias para o refinamento estrutural da hematita**. 2012. 46 f. TCC (Graduação) - Curso de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012. Disponível em: <http://site.dfi.uem.br/wp-content/uploads/2016/12/RAFAEL-FRANCO-FERREIRA.pdf>. Acesso em: 16 ago. 2020.

GUINEBRETIERE, R. **X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials**. Londres: ISTE, 2007.

KINAST, Éder Julio. **Refinamento estrutural com o método Rietveld: implementação e ensaios com o programa FullProf**. 2000. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000. Disponível em:  
<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/77765/000277586.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 15 ago. 2020.

MOREIRA, E.L.I.; ARAUJO, J.C.; MORAES, V.C.A.; MOREIRA, A.P.D.. Análise por difração de raios-x de uma hidroxiapatita carbonatada usando o método de Rietveld. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, p. 494-502, mar. 2007. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10892/>. Acesso em: 14 ago. 2020.

NASCIMENTO, Marcio Luis Ferreira. **Introdução à Cristalografia, Difração de Raios X, Fluorescência & Método de Refinamento de Rietveld**. Salvador: 2014. Disponível em: <http://www.lamav.ufba.br/pdf/DRX-Fluorescencia-Rietveld.pdf>. Acesso em: 14 ago. 2020.

NOVAIS, Celice Souza. **Caracterização estrutural por difração de raios X e estudo de atividade citotóxica de complexos de platina**. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009. Disponível em:  
<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17306/1/dis.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2020.

NUSSENZVEIG, H. M. Curso de Física Básica. Vol. 3 –Eletromagnetismo. 2ª Edição – São Paulo: Blucher, 2015.

SILVA, Ronaldo Pedro. **Simulação e análise do desempenho de um laboratório analítico em um cenário auto-sustentável**. 2007. 11 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Industrial. Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007..

Disponível em: [https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/9965/9965\\_5.PDF](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/9965/9965_5.PDF). Acesso em: 26 ago. 2020.

TEIXEIRA, Carlos Esteves. **Sobre a teoria da difração de raios-X em estruturas tridimensionais**. 2014. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014. Disponível em: <https://ppgem.eng.ufmg.br/defesas/2176M.PDF>. Acesso em: 14 ago. 2020.