

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

GABRIELLE COSTA DE SOUZA

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DOS MÉTODOS RIETVELD E RELAÇÕES DE  
INTENSIDADE DE REFERÊNCIA (RIR) NA QUANTIFICAÇÃO DE FASES  
MINERALÓGICAS

BELO HORIZONTE

2022

GABRIELLE COSTA DE SOUZA

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DOS MÉTODOS RIETVELD E RELAÇÕES DE  
INTENSIDADE DE REFERÊNCIA (RIR) NA QUANTIFICAÇÃO DE FASES  
MINERALÓGICAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva

BELO HORIZONTE

2022

GABRIELLE COSTA DE SOUZA

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DOS MÉTODOS RIETVELD E RELAÇÕES DE  
INTENSIDADE DE REFERÊNCIA (RIR) NA QUANTIFICAÇÃO DE FASES  
MINERALÓGICAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
no Curso de Graduação em Engenharia de  
Materiais do Centro Federal de Educação  
Tecnológica de Minas Gerais como requisito  
parcial para obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia de Materiais.

Aprovado em 09/02/2022

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva - Orientador

---

Prof. Dr. Wellington Lopes

---

M.Sc. Naira Raquel de Souza

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

Agradeço ao meu pai Davidson Charles de Souza e a minha mãe Christiane Costa de Souza por todo amor, paciência, carinho e palavras positivas ao longo desses anos, por sempre acreditarem em mim e nas minhas conquistas e me darem forças para continuar.

Agradeço ao meu orientador Professor Paulo Renato Perdigão de Paiva por despertar em mim o interesse para área de materiais cerâmicos, por ter aceitado me orientar neste trabalho e por toda a ajuda durante a elaboração.

Agradeço a Professora Aline Silva Magalhães por toda a ajuda e paciência sempre que precisei esclarecer alguma dúvida sobre formatação e dinâmica da apresentação. Agradeço ao Professor Wellington Lopes por todo o conhecimento passado durante as suas disciplinas.

Agradeço as minhas amigas Ludimilla Barbosa Ferreira, Ana Luiza Salgado de Abreu, Eduardo Antonio Dias, Bárbara Beneli Gomes e Jéssica Trindade Teles por todo o apoio e companheirismo durante os anos da graduação.

Agradeço aos meus amigos Rayanne Fonseca, Izabela Barbosa, Vitor Moreira, Julie Stephanie Machado, Thauane Mendes, Felipe Marcolino Carvalho Costa, Renata Neila Marques, Rafael Júlio dos Santos, Verônica Gonzaga por fazerem parte da minha vida.

Agradeço aos meus colegas da EngeMat Soluções pela experiência e aprendizados, possibilitando o meu crescimento tanto profissional, quanto pessoal. Em especial a Gabriela Álvaro Sampaio, uma grande amiga e parceira do clube do livro, por ser tão compreensiva em momentos que eu precisei focar além da empresa júnior.

Agradeço aos meus avôs, tios, tias e primos por todo apoio.

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para este trabalho.

## RESUMO

Ao se conhecer a microestrutura dos materiais cerâmicos, obtêm-se informações sobre as propriedades apresentadas pelo produto final. A técnica de difração de raios X é utilizada para a identificação de fases e auxilia na quantificação, ao fornecer as intensidades características de cada estrutura pelos feixes emitidos. Métodos computacionais de ajuste e tratamento de dados foram desenvolvidos com o objetivo de tornar a quantificação mais precisa, ao contornar possíveis efeitos, como simetria, sobreposição de picos e orientação preferencial. Este trabalho refere-se à avaliação entre os métodos de Rietveld e RIR na quantificação de fases mineralógicas, observando as vantagens e limitações de cada método. Foram selecionadas amostras de argila, carbetto de silício, gesso e resíduos de rocha e de minério de ferro. Realizou-se os ensaios de fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX) para obter a composição química e o perfil do difratograma com os picos característicos para cada amostra. Os dados dos difratogramas foram inseridos nos respectivos softwares, GSAS-EXPGUI para o método de Rietveld e Xpoder para o método RIR, para a análise quantitativa das fases presentes. Em ambos os métodos, a amostra de carbetto de silício foi identificada como uma amostra contendo 100% de fase cristalina. Pelo método de RIR foi possível estimar proporção de material amorfo para a amostra de argila (41,7%). O mesmo não foi observado para o método de Rietveld, devido à falta do uso de um padrão interno. Houve significativa divergência entre os resultados para a amostra de minério de ferro, sendo o percentual encontrado para a fase muscovita pelo método RIR (54,3%) 14 vezes superior ao do método de Rietveld (3,9%). Ao comparar os valores de percentuais obtidos, o método de Rietveld apresentou melhor precisão, corroborando com os resultados as análises químicas. Embora apresente uma complexidade ao ser utilizado em amostras com alto teor de fase amorfa, o método de Rietveld se caracteriza como o mais confiável para quantificação de fases mineralógicas cristalinas. No entanto, para situações em que a amostra é desconhecida e existe a possibilidade de material amorfo, o método RIR pode ser utilizado por fornecer uma estimativa dos valores, desde que não ocorra a sobreposição de picos e que as fases não apresentem orientações preferenciais.

Palavras – chave: Método de Rietveld, Método RIR, fases mineralógicas, quantificação de fases.

## ABSTRACT

Knowing the microstructure of ceramic materials, one obtains information about the properties presented by the final product. The X-ray diffraction technique (XRD) is used for the identification of phases and aids in quantification, by providing the characteristic intensities of each structure by the diffracted beams. Computational methods of data adjustment and processing have been developed with the objective of making the quantification more precise by circumventing possible effects, as symmetry, overlapping peaks and preferential orientation. This work concerns the evaluation between Rietveld and RIR methods in the quantification of mineralogical phases, observing the advantages and limitations of each method. Samples of clay, silicon carbide, gypsum, waste rock and iron ore were selected. X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD) tests were performed to obtain the chemical composition and the diffractogram profile with characteristic peaks for each sample. The diffractogram data were entered into the respective software, GSAS-EXPGUI for the Rietveld method and Xpofder for the RIR method, for quantitative analysis of the phases present. In both methods, the silicon carbide sample was identified as a sample containing 100% crystalline phase. By the RIR method it was possible to estimate the proportion of amorphous material for the clay sample (41.7%). The same was not observed for the Rietveld method, due to the lack of an internal standard. There was significant divergence between the results for the iron ore sample, the percentage found for the muscovite phase by the RIR method (54.3%) being 14 times higher than that of the Rietveld method (3.9%). When comparing the percentage values obtained, the Rietveld method showed better precision, corroborating the results of the chemical analyses. Although it presents a complexity when used in samples with high amorphous phase content, the Rietveld method is characterized as the most reliable for quantification of crystalline mineralogical phases. However, for situations where the sample is unknown and there is the possibility of amorphous material, the RIR method can be used because it provides an estimate of the values, provided that there is no overlap of peaks and the phases do not present preferential orientations.

**Keywords:** Rietveld method, RIR method, mineralogical phases, phase quantification.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da célula unitária e seus parâmetros de redes .....	17
Figura 2 - Tipos de Redes de Bravais.....	19
Figura 3 - Direções cristalográficas [100], [101] e [111] para o sistema ortorrômbico simples .....	20
Figura 4 - Gráfico de intensidade dos raios X por comprimento de onda para diferentes tensões aplicadas.....	22
Figura 5 - Fenômenos de difração de raios X.....	23
Figura 6 - Geometria Bragg-Brentano para configuração do Difratômetro .....	24
Figura 7 - Configurações da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda e por dispersão de energia.....	37
Figura 8 - Fluxograma do procedimento experimental .....	39
Figura 9 - Difratograma e refinamento pelo método de Rietveld para a amostra de argila .....	45
Figura 10 - Difratograma e refinamento pelo método de Rietveld para a amostra de carvão de silício .....	46
Figura 11 - Difratograma e refinamento pelo método de Rietveld para a amostra de gesso....	47
Figura 12 - Difratograma e refinamento pelo método de Rietveld para a amostra de resíduo de rocha .....	49
Figura 13 - Difratograma e refinamento pelo método de Rietveld para a amostra de resíduo de minério de ferro .....	51
Figura 14 - Gráfico da quantificação de fases pelo método RIR para a amostra de argila .....	53
Figura 15 - Gráfico da quantificação de fases pelo método RIR para a amostra de carvão de silício .....	54
Figura 16 - Gráfico da quantificação de fases pelo método RIR para a amostra de gesso.....	55
Figura 17 - Gráfico da quantificação de fases pelo método RIR para a amostra de resíduo de rocha .....	56
Figura 18 - Gráfico da quantificação de fases pelo método RIR para a amostra de resíduo de minério de ferro .....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo entre as geometria e parâmetros de rede dos sistemas cristalinos .....	18
Tabela 2 - Resultado da análise de composição química semiquantitativa para a amostra de argila em % de óxidos .....	42
Tabela 3 - Resultado da análise de composição química semiquantitativa para a amostra de carbetto de silício em % de óxidos .....	42
Tabela 4 - Resultado da análise de composição química semiquantitativa para a amostra de gesso em % de óxidos.....	43
Tabela 5 - Resultado da análise de composição química semiquantitativa para a amostra de resíduo de rocha em % de óxidos .....	43
Tabela 6 - Resultado da análise de composição química semiquantitativa para a amostra de resíduo de minério de ferro em % de óxidos .....	44
Tabela 7 - Resultados da quantificação de fases para amostra de argila pelo método de Rietveld.....	46
Tabela 8 - Resultados da quantificação de fases cristalinas para amostra de gesso pelo método de Rietveld.....	48
Tabela 9 - Resultados da quantificação de fases cristalinas para amostra de resíduo de rocha pelo método de Rietveld .....	49
Tabela 10 - Resultados da quantificação de fases cristalinas para amostra de resíduo de minério de ferro pelo método de Rietveld .....	50
Tabela 11 - Resultado da quantificação de fases pelo método RIR para amostra de argila .....	52
Tabela 12 - Resultado da quantificação de fases pelo método RIR para amostra de carbetto de silício .....	53
Tabela 13 - Resultado da quantificação de fases pelo método RIR para amostra de gesso .....	54
Tabela 14 - Resultado da quantificação de fases pelo método RIR para amostra de resíduo de rocha .....	56
Tabela 15 - Resultado da quantificação de fases pelo método RIR para amostra de resíduo de minério de ferro .....	57
Tabela 16 - Comparação da quantificação de fases entre os métodos de Rietveld e RIR para a amostra de argila.....	58
Tabela 17 - Comparação da quantificação de fases entre os métodos de Rietveld e RIR para a amostra de resíduo de rocha .....	59



Tabela 18 - Comparação da quantificação de fases entre os métodos de Rietveld e RIR para a amostra de gesso.....	60
Tabela 19 - Comparação da quantificação de fases entre os métodos de Rietveld e RIR para a amostra de resíduo de minério de ferro .....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMCSD	American Mineralogist Crystal Structure Database
CEFET	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
COD	Crystallography Open Database
DBWS	Interface do software GSAS
DEMAT	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difração de Raios X
ED-XRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia
EXPGUI	Interface do software GSAS
FRX	Fluorescência de Raios X
GOF	Goodness of Fit
GSAS	General Structural Analysis System
ICDD	International Center for Diffraction Data
PDF	Powder Diffraction File
RIR	Reference Intensity Ratio
WD-XRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda

## LISTA DE SÍMBOLOS

$x, y, z$	Sistema de coordenadas tridimensional
$a, b, c$	Parâmetros de rede da célula unitária
$\alpha, \beta, \gamma$	Ângulos entre os eixos da célula unitária
$hkl$	Índices de Miller
$K_\alpha, K_\beta$	Radiações dos espectros característicos
$d$	Distância Interplanar
$\Theta$	Ângulo entre o plano da amostra e o feixe incidente
$\lambda$	Comprimento de onda
$I_{(hkl)\alpha}$	Intensidade de reflexão para fase $\alpha$
$I_0$	Intensidade do feixe
$r$	Distância entre a amostra e o detector
$\left(\frac{e^2}{m_e c^2}\right)$	Quadrado do raio do elétron
$\mu_s$	Coefficiente de absorção linear da mistura
$V_\alpha$	Fração volumétrica da fase $\alpha$
$M_{(hkl)}$	Multiplicidade da reflexão $hkl$ na fase $\alpha$
$2\theta_m$	Ângulo de difração do monocromador
$v_\alpha$	Volume da fase $\alpha$ na célula unitária
$F_{(hkl)\alpha}$	Fator da estrutura para reflexão da fase $\alpha$
$K_e$	Constante para configuração experimental específica
$K_{(hkl)\alpha}$	Constante para configuração experimental equivalente à estrutura cristalina
$X_\alpha$	Fração mássica da fase $\alpha$
$\rho_\alpha$	Densidade da fase $\alpha$
$\mu/\rho_s$	Coefficiente de absorção de massa da mistura
$p$	Parâmetro refinável
$\alpha_k$	Ângulo entre o vetor de orientação preferencial e o plano $(hkl)$ .
$S$	Fator de escala
$V$	Volume da célula unitária
$\sigma$	Densidade real da amostra
$f_n$	Fator de espalhamento para o átomo na posição $n$
$x_n, y_n, z_n$	Coordenadas fracionárias do átomo na $n$ -ésima posição equivalente
$Lp$	Fator de Lorentz-polarização

$I_{(hkl)\beta}$	Intensidade de reflexão para fase padrão de referência $\beta$
$X_{\beta}$	Fração mássica para fase padrão de referência $\beta$
$RIR_{\alpha,\beta}$	Relação entre a maior intensidade do pico da fase ( $\alpha$ ) e a maior intensidade do padrão de referência ( $\beta$ )
$I^{rel}$	Intensidade relativa
$I/I_c$	Relação entre a maior intensidade do pico da fase e a maior intensidade do padrão de referência Corundum (c)
$S_y$	Função residual do refinamento
$W_i$	Peso atribuído a cada intensidade observada na $i$ -ésima posição
$y_i$	Intensidade observada para uma fase $i$
$y_{ci}$	Intensidade calculada para uma fase $i$
$\omega_{i,k}$	Contribuição do fator de estrutura para a intensidade medida na posição $2\theta_i$
$y_{bi}$	Intensidade da radiação na $i$ -ésima posição
$L_k$	Engloba os fatores de polarização, de Lorentz e de multiplicidade da $k$ -ésima reflexão
$\phi$	Função do perfil de reflexão
$P_k$	Função da orientação preferencial dos planos
$A$	Fator absorção
$S_r$	Fator de rugosidade superficial
$R_{wp}$	Fator de perfil ponderado
$\chi^2$	Desvio quadrático médio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>ASPECTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>Estruturas cristalinas .....</b>	<b>17</b>
<b>3.2</b>	<b>Difração de raios X.....</b>	<b>20</b>
<b>3.2.1</b>	<i>Fundamentos .....</i>	<i>20</i>
<b>3.2.2</b>	<i>Princípios da difração de raios X.....</i>	<i>22</i>
<b>3.2.3</b>	<i>Equação da intensidade .....</i>	<i>25</i>
<b>3.2.4</b>	<i>Fatores que influenciam na intensidade de difração.....</i>	<i>26</i>
<b>3.3</b>	<b>Identificação das fases mineralógicas .....</b>	<b>28</b>
<b>3.4</b>	<b>Métodos de quantificação de fases .....</b>	<b>29</b>
<b>3.4.1</b>	<i>Método do Padrão Interno .....</i>	<i>30</i>
<b>3.4.2</b>	<i>Método das Relações de Intensidade de Referência .....</i>	<i>30</i>
<b>3.4.3</b>	<i>Método de Rietveld .....</i>	<i>33</i>
<b>3.5</b>	<b>Espectrometria por Fluorescência de raios X.....</b>	<b>36</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>39</b>
<b>4.1</b>	<b>Visão geral e materiais .....</b>	<b>39</b>
<b>4.2</b>	<b>Seleção das amostras .....</b>	<b>40</b>
<b>4.3</b>	<b>Caracterização das amostras.....</b>	<b>40</b>
<b>4.3.1</b>	<i>Fluorescência de raios X.....</i>	<i>40</i>
<b>4.3.2</b>	<i>Difração de raios X.....</i>	<i>40</i>
<b>4.4</b>	<b>Identificação das fases cristalinas .....</b>	<b>40</b>
<b>4.5</b>	<b>Quantificação das fases mineralógicas .....</b>	<b>41</b>
<b>4.5.1</b>	<i>Método de Rietveld .....</i>	<i>41</i>
<b>4.5.2</b>	<i>Método Relação de Intensidade de Referência .....</i>	<i>41</i>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>42</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização química por FRX .....</b>	<b>42</b>
<b>5.2</b>	<b>Quantificação das fases mineralógicas .....</b>	<b>44</b>
<b>5.2.1</b>	<i>Caracterização mineralógica por DRX e Método de Rietveld .....</i>	<i>44</i>
<b>5.2.2</b>	<i>Método Relação de Intensidade de Referência .....</i>	<i>51</i>

<b>5.3</b>	<b>Análise comparativa das quantificações entre os métodos.....</b>	<b>58</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>63</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>64</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos naturais ou sintéticos são constituídos pela combinação de dois ou mais elementos metálicos e não metálicos, gerando estruturas cristalinas complexas que apresentam propriedades específicas dependendo da composição, temperatura e pressão em que foram formadas. Ao avaliar detalhadamente a microestrutura dos materiais, percebe-se a existência de arranjos estruturais uniformes que possuem as mesmas características físicas e químicas, denominadas fases. As fases, seja em sistemas puro ou misturas, possuem propriedades e composições químicas intrínsecas e individuais (CALLISTER JR, 2002; CULLITY, 1978 e VAN VLACK, 1970).

O comportamento mecânico e as propriedades físicas dos materiais sofrem influência dos processamentos, devido aos fenômenos e modificações que ocorrem durante as etapas, e da microestrutura, em função da quantidade de fases presentes, suas proporções e distribuição ao longo do material. Estudos reforçam a importância de se compreender essa relação, com intuito de aprimorar as propriedades requeridas e reduzir qualquer complicação após fabricação de material (CALLISTER JR, 2002; SANTOS 2013).

Dentre as diversas técnicas para análise quantitativa e caracterização da estrutura dos materiais cerâmicos, a difração de raios X pelo método do pó é uma das principais para obter informações em sistemas com múltiplas fases (BISH; HOWARD, 1988). Essa técnica consiste em incidir uma radiação monocromática sobre uma amostra de pó muito fino, registrando os feixes difratados por cada plano atômico da estrutura cristalina (CULLITY, 1978; PADILHA, 2000). No entanto, características da amostra, sobreposição de picos, falta de homogeneidade e a orientação preferencial podem limitar a precisão dos resultados, tornando a análise suscetível a erros (BISH; HOWARD, 1988).

Assim, métodos computacionais de ajuste e refinamento dos dados são utilizados com o objetivo de contornar e minimizar estes efeitos. Os mais comumente usados são o Método Rietveld; que considera todo o perfil do difratograma em sua análise, comparando o padrão experimental com o padrão calculado; e o Método de Relações de Intensidade de Referência (RIR - *Reference Intensity Ratio*), onde a intensidade de alguns picos da fase analisada é relacionada com os picos de intensidade de uma fase padrão (HILLIER, 2000).

Na literatura existem programas computacionais de livre acesso utilizados para realizar o refinamento Rietveld. Entre eles, os mais comuns são o DBWS (WILLES E YOUNG, 1981) e o GSAS (LARSON E VON DREELE, 2001). O GSAS (General Structural

Analysis System) é o mais utilizado, pois contém uma interface amigável de acesso denominada de EXPGUI (TOBY, 2001), além de possuir funções mais sofisticadas que o DBWS, como por exemplo, a correção de orientação preferencial por harmônico esférico (POPA, 1992).



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar os métodos de Rietveld e de Relações de Intensidade de Referência (RIR) na quantificação de fases mineralógicas presentes em materiais cerâmicos diversos, em vista da complexidade da análise, verificando sua melhor utilização em amostras puras, bifásicas ou com múltiplas fases.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Identificar as fases cristalinas nas amostras por meio de técnica de difração de raios X;
- Quantificar o teor das fases cristalinas nas amostras selecionadas pelos métodos de Rietveld e RIR;
- Avaliar a precisão e conferir a variabilidade da quantificação das fases mineralógicas entre os métodos Rietveld e RIR;
- Verificar se houve a presença da fase amorfa nos resultados das quantificações;
- Observar as vantagens e limitações dos métodos Rietveld e RIR para diferentes tipos de materiais cerâmicos analisados.

### 3 ASPECTOS TEÓRICOS

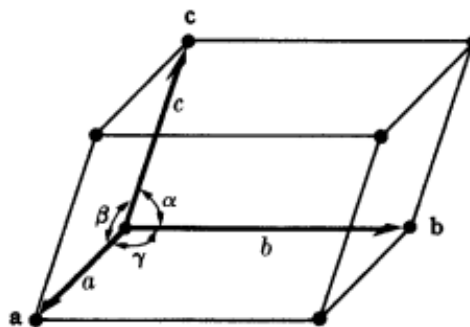
#### 3.1 Estruturas cristalinas

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com o arranjo dos átomos e íons que os constituem, sendo denominado cristalino o material que possui um arranjo de átomos tridimensional que se repete ao longo de toda a estrutura atômica. Os materiais que não possuem um arranjo ordenado e periódico dos átomos são denominados amorfos ou não cristalinos. A estrutura física e as propriedades dos materiais são influenciadas pela organização espacial dos átomos, para qual cada tipo de estrutura cristalina existente apresenta um tipo de ordenação, de simples a complexa (CALLISTER JR, 2002; CULLITY, 1978; VAN VLACK, 1970).

Devido a este padrão repetitivo de átomos na estrutura, é conveniente subdividi-la em pequenas unidades básicas, chamadas células unitárias, para representar a simetria e as propriedades originais do sólido. As células apresentam três conjuntos de faces paralelas e igualmente espaçadas, formando um paralelepípedo, com esferas sólidas em determinadas posições, indicando os átomos e íons (CALLISTER JR, 2002; CULLITY, 1978).

O tipo de estrutura cristalina é definido em função da geometria e posições atômicas na célula unitária. Com o auxílio de um sistema de coordenadas (x, y, z), com origem em um dos vértices da célula, é possível definir a geometria, no qual cada eixo coincide com um dos vértices do cubo. O comprimento (a, b e c) e os ângulos entre os eixos ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) da célula unitária são os parâmetros de rede utilizados para identificar o tipo de configuração atômica da estrutura (CALLISTER JR, 2002; CULLITY, 1978; VAN VLACK, 1970). Na Figura 1 é apresentada a representação de uma célula unitária.

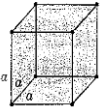
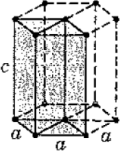
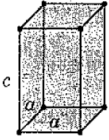
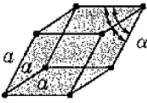
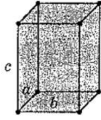
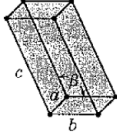
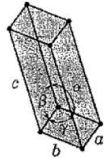
Figura 1 - Representação da célula unitária e seus parâmetros de redes



Fonte: CULLITY, 1978.

Diferentes formatos de células unitárias podem ser formados dependendo dos valores dos comprimentos e dos ângulos. Se os planos da célula forem igualmente espaçados e perpendiculares entre si, assume-se uma forma cúbica. Existem sete combinações entre os parâmetros de rede, necessárias para descrever e classificar os materiais cristalinos, dando origem a sistemas cristalinos distintos (CALLISTER JR, 2002; CULLITY, 1978). Na Tabela 1 são apresentadas as características dos sistemas cristalinos.

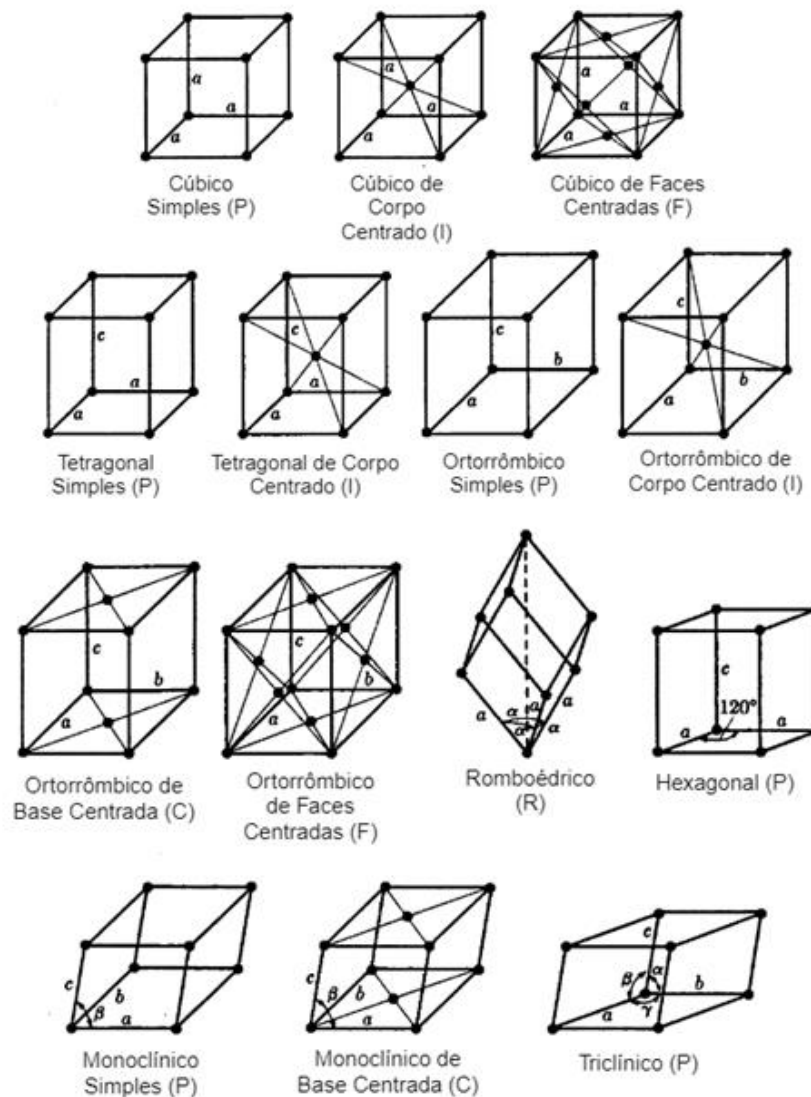
**Tabela 1 - Comparativo entre as geometria e parâmetros de rede dos sistemas cristalinos**

<b>Sistema Cristalino</b>	<b>Parâmetros de rede</b>	<b>Geometria da célula unitária</b>
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Fonte: Adaptado de CALLISTER JR., 2002.

Em 1848, o cientista francês Auguste Bravais descreveu catorze possibilidades de células unitárias dentro dos sete sistemas cristalinos existentes, havendo uma modificação no arranjo dos átomos de cada célula. Estes novos arranjos espaciais, também denominados retículos, receberam o nome de redes de Bravais e podem ser classificados como simples (P), de face-centrada (F), corpo-centrado (I) e base centrada (C) (CULLITY, 1978; PADILHA, 2000). Na Figura 2 são apresentadas as redes de Bravais para os sete sistemas cristalinos.

**Figura 2 - Tipos de Redes de Bravais**

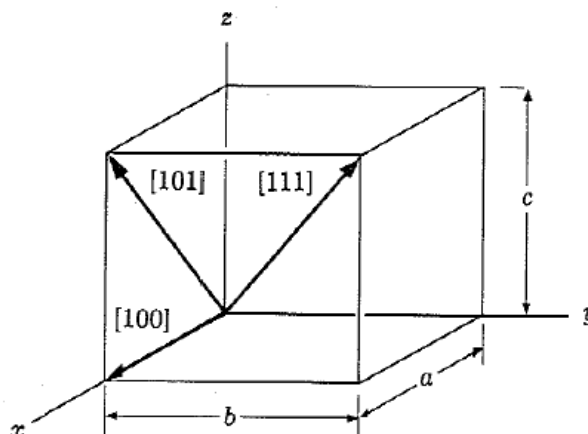


Fonte: PADILHA, 2000.

Para facilitar a compreensão e identificação dos planos dos materiais cristalinos, estabeleceram-se três números ou índices correspondentes às direções e planos de uma célula

unitária, partindo da origem localizada em um dos vértices. Os valores dos índices são determinados em função dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , fornecendo a distância interplanar ( $d$ ) medida a partir da origem até a interseção nas arestas  $a$ ,  $b$  e  $c$ , conforme observado na Figura 3.

**Figura 3 - Direções cristalográficas [100], [101] e [111] para o sistema ortorrômbico simples**



Fonte: VAN VLACK, 1970.

Para situações em que o plano cristalográfico é paralelo a um dos eixos, a interseção ocorrerá no infinito, assim, considera-se o recíproco da fração interceptada do eixo, sendo o índice considerado zero. Desta forma, adotou-se o sistema dos índices de Miller ( $hkl$ ) para orientação dos planos, ao considerar o recíproco da fração interceptada dos eixos, no qual os comprimentos  $a$ ,  $b$  e  $c$  são divididos em  $h$ ,  $k$  e  $l$  partes iguais, respectivamente (CULLITY, 1978). Os valores dos índices devem ser os menores números inteiros, seja pela multiplicação ou divisão por um fator comum, não sendo separados por vírgula e, em caso de um índice negativo, deve haver uma sinalização por barra ou sinal sobre o índice indicado. (CALLISTER JR, 2002; SANTOS, 2013).

## 3.2 Difração de raios X

### 3.2.1 Fundamentos

Descobertos em 1895 pelo físico Wilhelm Conrad Röntgen, os raios X são raios físicos que se propagam em linha reta, indiferentes a campos magnéticos, capazes de penetrar em objetos opacos como madeira, peças metálicas e até o corpo humano, fornecendo uma imagem interna da estrutura do objeto, mesmo em distâncias consideradas longas

(BLEICHER; SASAKI, 2000; QUEIROZ; KUROSAWA; BARRETA, [s.d]). Utilizado por físicos e engenheiros como método para compreender os efeitos da radiação em objetos com diferentes densidades, foi somente em 1912 que houve um estudo sobre a natureza dos raios X.

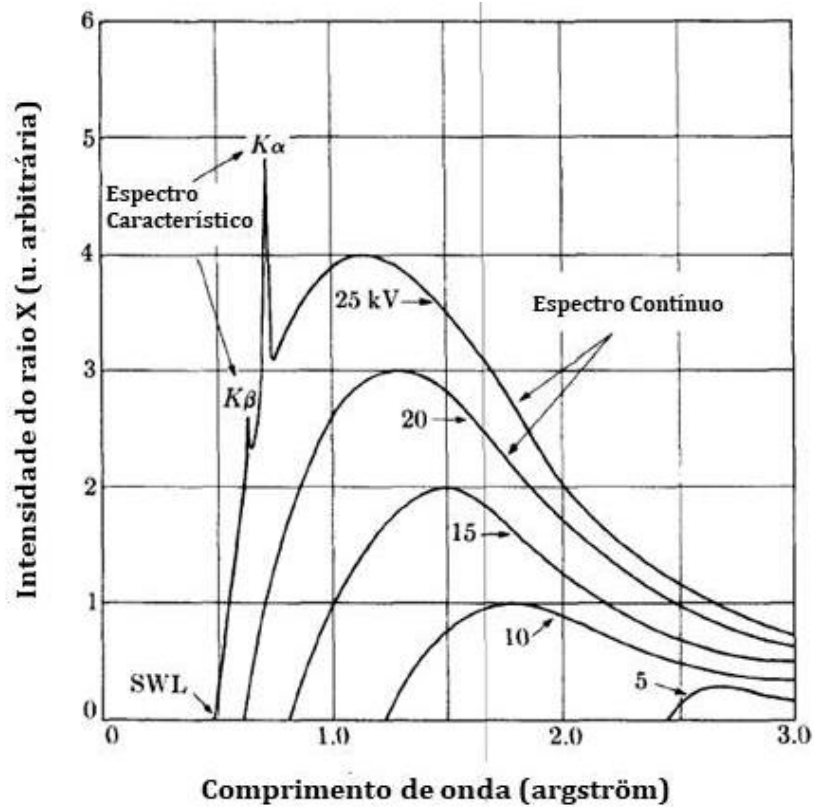
Os raios podem ser gerados a partir da desaceleração de partículas eletricamente carregadas (elétrons oriundos do catodo) ao atingirem o alvo metálico (anodo) dentro de um tubo de raios X, havendo a conversão da energia cinética em calor e em radiação eletromagnética. Após essa colisão com o alvo metálico, dois fenômenos podem ser observados: espectro contínuo e espectro característico (CULLITY, 1978).

O espectro contínuo consiste na radiação gerada pela desaceleração dos elétrons, no qual a intensidade detectada varia de zero a um valor máximo, sendo inversamente proporcional ao comprimento de onda. Esse espectro também pode ser denominado radiação branca ou *bremstrahlung*.

O espectro característico é gerado quando a tensão aplicada no tubo de raios X é suficiente para que, durante o impacto, ceda toda a sua energia aos elétrons do anodo, sendo retirado de sua camada de energia. Com a vacância em camadas internas, elétrons de camadas de maior energia e mais externas transitam para as camadas internas, liberando energia na forma de fótons característicos, correspondente à diferença de energia entre as camadas (BLEICHER; SASAKI, 2000; CULLITY, 1978; QUEIROZ; KUROSAWA; BARRETA, [s.d]).

As intensidades dos espectros característicos são estreitas, se sobrepõem aos espectros contínuos e seus comprimentos de onda são característicos do material utilizado como anodo no tubo de raios X, referentes às camadas K, L, M, etc. Na Figura 4 é apresentado um gráfico de intensidade dos raios X por comprimento de onda para o material molibdênio, no qual se observa a formação dos espectros contínuo e característico para diferentes tensões aplicadas (CULLITY, 1978).

Figura 4 - Gráfico de intensidade dos raios X por comprimento de onda para diferentes tensões aplicadas



Fonte: Adaptado de CULLITY, 1978.

Com o aumento da tensão aplicada no tubo de raios X, observa-se que há um aumento nas intensidades medidas nos espectros e nos comprimentos de onda produzidos, favorecendo a escolha de um valor de tensão para utilizar comprimentos de onda pré-determinados (BLEICHER; SASAKI, 2000). Enquanto as radiações  $K_{\alpha}$  possuem maiores comprimentos de onda e são as mais utilizadas em análises, as radiações  $K_{\beta}$  possuem um menor comprimento de onda e são eliminadas com o uso de filtros e monocromador. Como a maioria dos instrumentos utilizados faz uso desses componentes, o formato específico das radiações  $K_{\alpha}$  permite a identificação dos picos característicos do material (CULLITY, 1978).

### 3.2.2 Princípios da difração de raios X

Notou-se em 1914 que a técnica de difração de raios X (DRX) em cristais permitia uma investigação mais aprofundada da microestrutura dos materiais (CULLITY, 1978). A difração de raios X é considerada um dos métodos mais indicados para obter informações sobre a estrutura interna dos materiais, para ordens de tamanho de até  $10^{-8}$ cm, podendo ser aplicada em misturas com múltiplas fases (BLEICHER; SASAKI, 2000). Com alto grau de

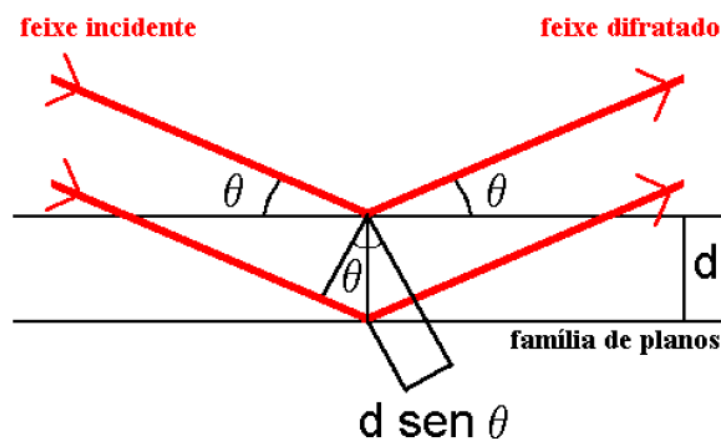
confiança, rapidez e simplicidade, além de ser uma técnica não destrutiva, a técnica DRX permite a análise quantitativa da microestrutura de sistemas cristalinos (LIMA, 2010).

Essa técnica consiste na interação entre um feixe de raios-X incidente e a amostra de um material. O arranjo espacial dos átomos resulta em planos paralelos com mesma distância interplanar constante ( $d$ ) para o conjunto de planos ( $hkl$ ), que ao serem incididos pela radiação, emitem fótons para formação de um feixe difratado com ângulo  $\theta$  (ângulo entre o plano da amostra e o feixe incidente) (CULLITY, 1978; KINAST, 2000). Na Equação (1) é mostrada a Lei de Bragg, que descreve a condição de um feixe de raios X monocromático e de comprimento de onda ( $\lambda$ ) conhecido, com comprimento da ordem da distância interplanar, incidindo sobre uma amostra cristalina, havendo reflexão em fase dos raios (PADILHA, 2000; SILVA, 2013).

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

Para qual  $n$  é a ordem de difração correspondente à diferença de espaçamento óptico entre os feixes difratados pelos planos adjacentes da estrutura (QUEIROZ; KUROSAWA; BARRETA, [s.d]), sendo um número inteiro maior que zero. Para raios X monocromáticos, a Lei de Bragg é satisfeita somente para um intervalo angular específico, havendo interferência construtiva e assim, a difração dos raios X; caso a lei não seja satisfeita, a interferência é destrutiva, não ocorrendo a difração (CULLITY, 1978; PADILHA, 2000). As direções dos feixes difratados seguindo a Lei de Bragg são apresentadas na Figura 5.

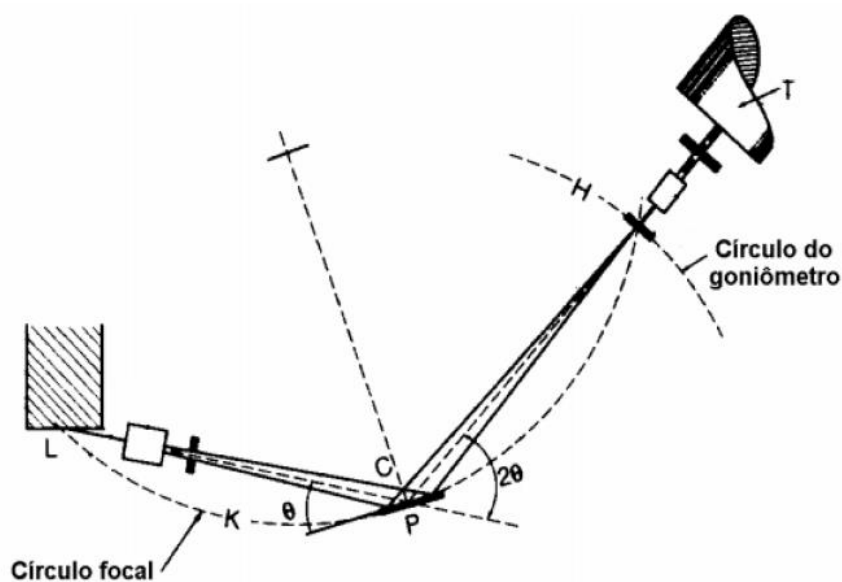
Figura 5 - Fenômenos de difração de raios X





O difratômetro é o instrumento tradicional de medida para o método dos pó. Os feixes de raios X são gerados por uma fonte, incidindo sobre a superfície plana da amostra analisada, rotacionando em torno de um eixo (PADILHA, 2000). Os feixes difratados em ângulos de  $2\theta$  são captados por um detector de raios X, posicionado acima do suporte da amostra (CULLITY, 1978; MOTA, 2008). O arranjo geométrico Bragg-Brentano é o mais utilizado, consistindo em um tubo de raios X, um goniômetro na posição horizontal ( $\theta - 2\theta$ ) ou vertical ( $\theta - \theta$  ou  $\theta - 2\theta$ ) e o detector. Além destes componentes, o difratômetro também possui monocromador, sistema de fendas e filtros (GOBBO, 2003 e SILVA, 2013). A geometria Bragg-Brentano para geometria ( $\theta - 2\theta$ ) é apresentada na Figura 6.

Figura 6 - Geometria Bragg-Brentano para configuração do Difratômetro



Fonte: JENKINS e SNYDER, 1996.

Os feixes captados pelo instrumento são apresentados em gráficos de intensidade por ângulo  $2\theta$ , através de picos evidenciados nas linhas de base ou *background*. Cada pico do difratograma ou padrão de difração representa a reflexão de um plano das fases presentes na amostra, para determinados valores de intensidade, área e posição (GOBBO, 2003 e SILVA, 2013).

### 3.2.3 Equação da intensidade

Os raios X incidem sobre diferentes ângulos e direções na amostra, o que gera os picos de difração dos planos (hkl). Esses valores de intensidade fornecem dados característicos sobre a estrutura cristalina do material e sua composição, justificando sua aplicação como base para os métodos quantitativos de identificação de fases. A posição dos átomos na estrutura está relacionada com o espalhamento total dos planos, o que influencia nas intensidades (CONNOLLY, 2012). A equação da intensidade da difração é descrita na Equação (2).

$$I_{(hkl)\alpha} = \frac{I_0 \lambda^3}{64\pi r} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{M_{(hkl)}}{V_\alpha^2} |F_{(hkl)\alpha}|^2 \left( \frac{(1 + \cos^2(2\theta) \cos^2(2\theta_m))}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)_{hkl} \frac{v_\alpha}{\mu_s} \quad (2)$$

Na qual,  $I_{(hkl)\alpha}$  é a intensidade de reflexão hkl na fase  $\alpha$ ;  $I_0$  é a intensidade do feixe;  $r$  é a distância entre a amostra e o detector;  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X;  $\left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)$  é o quadrado do raio do elétron;  $\mu_s$  é o coeficiente de absorção linear da amostra analisada;  $V_\alpha$  é a fração volumétrica da fase  $\alpha$ ;  $M_{(hkl)}$  é a multiplicidade da reflexão hkl na fase  $\alpha$ ;  $\left( \frac{1 + \cos^2(2\theta) \cos^2(2\theta_m)}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$  é a correção da polarização e de Lorentz para o difratômetro;  $2\theta_m$  é o ângulo de difração do monocromador;  $v_\alpha$  é o volume da fase  $\alpha$  na célula unitária;  $F_{(hkl)\alpha}$  é o fator da estrutura para reflexão da fase  $\alpha$  (HUBBARD; SNYDER, 1988).

Para uma configuração experimental do difratômetro adotando a geometria Bragg-Brentano, certos termos da equação são considerados constantes. Com isso, adota-se uma constante  $K_e$  para o sistema experimental, descrito na Equação (3).

$$K_e = \frac{I_0 \lambda^3}{64\pi r} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \cos^2(2\theta_m) \quad (3)$$

E se considera uma constante  $K_{(hkl)\alpha}$  equivalente à difração da estrutura cristalina no plano (hkl) para a fase, conforme apresentado na Equação (4).

$$K_{(hkl)\alpha} = \frac{M_{(hkl)}}{V_{\alpha}^2} |F_{(hkl)\alpha}|^2 \left( \frac{(1 + \cos^2(2\theta)\cos^2(2\theta_m))}{\sin^2\theta\cos\theta} \right)_{hkl} \quad (4)$$

Substituindo as Equações (3) e (4) na Equação (2), obtém-se a intensidade de difração de uma fase  $\alpha$  em uma mistura, demonstrado na Equação (5). Onde a fração volumétrica ( $V_{\alpha}$ ) foi substituída pela fração mássica da fase ( $X_{\alpha}$ ), assim como o volume da fase na célula unitária ( $v_{\alpha}$ ) foi substituído pela densidade da fase ( $\rho_{\alpha}$ ); e o coeficiente de absorção linear ( $\mu_s$ ) pelo coeficiente de absorção de massa da mistura ( $\mu/\rho_s$ ).

$$I_{(hkl)\alpha} = \frac{K_e K_{(hkl)\alpha} X_{\alpha}}{\rho_{\alpha} (\mu/\rho_s)} \quad (5)$$

Esta forma simplificada da equação apresenta uma dificuldade para determinação do coeficiente de absorção mássica da amostra, visto que é em função da quantidade de fase presente. Dessa forma, é necessário utilizar métodos de quantificação de fases que desconsiderem o fator de absorção da mistura (CONNOLLY, 2012; SNYDER, 1992).

### 3.2.4 Fatores que influenciam na intensidade de difração

A intensidade e perfil dos picos difratados podem sofrer influência de diversos fatores, como sobreposição dos planos, processo de preparação da amostra, características do material, sensibilidade e alinhamento do detector e temperatura na amostra, ocasionando em erros na análise dos dados. Para minimizar a ocorrência de erros na análise, fatores de correção são utilizados (KINAST, 2000; SILVA, 2013).

- Fator de Orientação Preferencial: Alguns compostos podem apresentar orientação preferencial, que é a tendência dos cristais em se ordenarem em planos paralelos à superfície do porta amostras, não aleatórios, interferindo na visualização da estrutura e afetando os resultados. A fim de reduzir este efeito, pode-se utilizar a função apresentada na Equação (6), no qual  $p$  é o parâmetro refinável; e  $\alpha_k$  é o ângulo entre o vetor de orientação preferencial e o plano ( $hkl$ ). Durante o processo de moagem das amostras e sua fixação no porta-amostras,

deve-se ter um maior controle e atenção, buscando obter uma aplicação eficiente. (GOBBO, 2003; PAIVA-SANTOS, 1990);

$$\text{Função} = \exp(p\alpha_k) \quad (6)$$

- Fator de Escala: O fator de escala corresponde ao ajuste da altura da intensidade dos picos, sendo proporcional a fração de cada fase presente na amostra. A Equação (7) descreve o fator de escala,  $S$ , para  $C$  equivalente a uma constante que depende das condições do experimento,  $\sigma$  é a densidade real da amostra,  $V$  é o volume da célula unitária,  $v$  é o volume da amostra atingida pelos raios X e  $\rho$  é a densidade teórica da amostra (PAIVA-SANTOS, 1990).

$$S = C\sigma V^2v/\rho \quad (7)$$

- Fator de Espalhamento Atômico: A posição espacial dos elétrons na célula unitária e o comprimento de onda do raio incidente causa o espalhamento dos feixes. Estes feixes estão em fases diferentes, devido às variações de  $\theta$ , o que resulta em uma menor intensidade de difração. O fator de espalhamento descreve a eficiência da contribuição de elétrons envolvidos para a amplitude do feixe em uma determinada direção e é representado pelo símbolo  $f_n$  (CULLITY, 1978; KINAST, 2000 e SANTOS, 2013);

- Fator de Estrutura: Devido ao fenômeno de espalhamento dos feixes de raios X e sua mudança de fase, o fator de estrutura corresponde à relação entre a amplitude dos feixes espalhados por todos os átomos do plano (hkl) de uma célula unitária e a amplitude do feixe espalhado por um elétron. Por se tratar de um número complexo, seu valor é dado em módulo. Na Equação (8) é descrito o fator de estrutura para todos os  $n$  átomos contidos na célula unitária, sendo  $x_n, y_n$  e  $z_n$  as coordenadas fracionárias do átomo na  $n$ -ésima posição equivalente (CULLITY, 1978; PAIVA-SANTOS, 1990; RIETVELD, 1969 e SANTOS, 2013).

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (8)$$

- Fator de Polarização e Fator de Lorentz: O feixe incidente de raios X não é polarizado, paralelo e monocromático (CULLITY, 1978). Ao atingir a superfície da amostra analisada, o feixe apresenta uma polarização parcial da intensidade e depende do ângulo de incidência sobre a amostra (ângulo de Bragg). Devido à falta de paralelismo dos feixes e por não serem estritamente monocromáticos, o fator de Lorentz corrige essas divergências dos feixes, contribuindo para que ocorra uma melhor reflexão no plano (PAIVA-SANTOS, 1990). Geralmente, os fatores de Polarização e de Lorentz são considerados como Fator de Lorentz-polarização  $L_p$  (KINAST, 2000). Na Equação (9) é descrito o Fator de Lorentz – polarização para uso com monocromador, sendo seu ângulo  $2\theta_M$ ;

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (9)$$

- Fator de Multiplicidade: Os feixes refletidos por planos cristalográficos equivalentes (com mesma distância interplanar) geram picos de intensidade para um mesmo ângulo de difração. Como o valor de intensidade destes resultará em valores superiores aos demais, o fator multiplicidade busca corrigir a superposição de reflexão dos picos difratados. Esse fator depende da simetria da estrutura cristalina, uma vez que o fator de estrutura pode ser diferente para planos com a mesma distância interplanar. O fator multiplicidade é representado pelo símbolo  $M_{(hkl)}$  (KINAST, 2000; PAIVA-SANTOS, 1990 e SANTOS, 2013).

### 3.3 Identificação das fases mineralógicas

A microestrutura dos materiais cerâmicos é composta pelas fases presentes e pelos defeitos, sejam materiais cristalinos ou amorfos. Enquanto algumas propriedades são dependentes da quantidade, proporção e distribuição das fases nas amostras, outras dependem da natureza das ligações e do tipo de fase presente (PADILHA, 2000).

Ao se conhecer e identificar a morfologia das fases presentes nas amostras cerâmicas há um aumento da confiabilidade do material, uma vez que as microestruturas são consideradas complexas e amostras com a mesma composição química podem apresentar

propriedades diferentes, ou até superiores (BRAGANÇA; BERGMANN, 2004). A identificação das fases presentes em um composto pode ser obtida por duas formas de análises: análise qualitativa e análise quantitativa.

A análise qualitativa identifica a presença de uma fase a partir da comparação entre padrões de difratograma, realizando uma estimativa sobre sua proporção. A análise quantitativa consiste na identificação, diferenciação e quantificação de uma ou mais fases a partir de dados experimentais referentes a posições e intensidades dos picos de difração (CONNOLLY, 2012).

Enquanto análises químicas indicam somente a presença de elementos metálicos e não metálicos na mistura, a análise quantitativa por difração de raios X fornece dados específicos de cada fase ou substância, visto que os feixes emitidos das amostras são característicos da composição, concentração e tipo de estrutura cristalina. Outro aspecto positivo da análise quantitativa é possibilitar a diferenciação entre variações alotrópicas dos materiais, além de informações quanto ao tamanho e forma do cristalito e características intrínsecas das fases presentes (CONNOLLY, 2012; CULLITY, 1978).

Embora a intensidade de uma fase dependa de sua concentração na amostra, esta relação não é linear e condições como orientação preferencial, tamanho de partícula, tipo de processamento, pureza e origem do material cerâmico podem interferir nos resultados. Outro problema é a sobreposição de picos, havendo maior dificuldade na identificação das fases presentes. Assim, é necessário um maior controle durante a etapa de preparação das amostras e conhecimento sobre os materiais utilizados para obter valores de intensidade mais precisos sobre a estrutura cristalina e fases que a compõem (CONNOLLY, 2012; CULLITY, 1978 e SANTOS, 2013).

### **3.4 Métodos de quantificação de fases**

Os métodos mais utilizados para quantificação de fases são os que fazem uso da técnica de incidência e difração de raios X para identificação dos picos de intensidade das fases. Entretanto, é preciso haver uma calibração dos equipamentos e dos dados utilizados previamente para evitar a ocorrência de erros durante a análise (CONNOLLY, 2012).

### 3.4.1 Método do Padrão Interno

O Método de Padrão Interno, uma das técnicas mais utilizadas em análises quantitativas de pós por difração de raios X, consiste na adição de uma substância conhecida (padrão interno) à amostra analisada apresentando um ou mais picos individualizados, característicos e sem sobreposição com outros picos. Esse método considera a relação linear entre as intensidades e as frações mássicas das fases, sendo independente aos efeitos dos fatores de absorção linear (CONNOLLY, 2012; SHIGAKI; SAWADA; YOSHIOKA, 1987). É demonstrada na Equação (10) a relação entre as intensidades e as frações em peso das fases analisadas.

$$\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\beta}} = K \frac{X_{\alpha}}{X_{\beta}} \quad (10)$$

Onde  $\alpha$  e  $\beta$  são, respectivamente, a fase da amostra e a fase do padrão interno;  $K$  é a constante de calibração derivada da curva das intensidades pelas frações mássicas. Esse método permite obter valores de  $K$  para concentrações conhecidas, no qual para cada fase adicionada à mistura, deve haver uma constante de calibração em função do número de padrões internos utilizados.

Algumas dificuldades apresentadas por esse método são: a substância escolhida como padrão interno deve possuir picos de alta intensidade que não se sobreponham aos picos da amostra analisada; composição química, cristalinidade e tamanho do cristalito similares aos da amostra; e baixa reatividade com seus componentes. Além disso, devem possuir fases semelhantes às da amostra analisada, conhecendo suas concentrações e quantidades, e preparadas minuciosamente para determinação das curvas de calibração (CONNOLLY, 2012; FONSECA, 2011; HUBBARD; SNYDER, 1988).

### 3.4.2 Método das Relações de Intensidade de Referência

Em meados de 1966, a partir do Método de Padrão Interno, foi proposto um novo método de análise de amostras com múltiplas fases por difração de raios X, em que os valores da inclinação da curva de calibração,  $K$ , poderiam ser considerados constantes para os materiais, desde que as concentrações e linhas de difração fossem especificadas. O Método

das Relações de Intensidade de Referência (RIR) baseia-se na comparação dos valores de intensidade dos picos de difração entre a fase analisada e uma fase padrão, sendo essa uma amostra sintética ou de fase pura. A equação para determinação da curva K, passando pela origem, para valores conhecidos das intensidades relativas e das frações mássicas de ambas as fases é apresentada na Equação (11), a partir do rearranjo dos termos da Equação (10) (CHUNG, 1974; CONNOLLY, 2012; SNYDER, 1992).

$$\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\beta}} X_{\beta} = K X_{\alpha} \quad (11)$$

A análise quantitativa das fases pode ser realizada de duas maneiras: medindo-se os picos de intensidade da mistura de ambas as amostras, ao se conhecer a fração mássica de cada fase; ou analisando separadamente os picos, havendo correção das intensidades ao utilizar um coeficiente de absorção linear (DAVIS; KATH; SPILDE, 1990). Ao rearranjar os termos da Equação (11), tem-se que K ou valor RIR é a relação entre a maior intensidade do pico da fase ( $\alpha$ ) e a maior intensidade do padrão de referência ( $\beta$ ), conforme apresentada na Equação (12) (HUBBARD; SNYDER, 1988).

$$K = RIR_{\alpha,\beta} = \frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\beta}} \cdot \frac{X_{\beta}}{X_{\alpha}} \quad (12)$$

Ao ajustar os termos da Equação (12) em uma mesma escala, obtêm-se a relação entre as intensidades relativas da fase analisada e da fase padrão conforme demonstrada na Equação (13).

$$RIR_{\alpha,\beta} = \left( \frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\beta}} \right) \left( \frac{I_{(hkl)\beta}^{rel}}{I_{(hkl)\alpha}^{rel}} \right) \left( \frac{X_{\beta}}{X_{\alpha}} \right) \quad (13)$$

Para qual,  $I^{rel}$  são as intensidades relativas das fases  $\alpha$  e  $\beta$ ; e  $X$  é a fração mássica das fases. A utilização das intensidades relativas evita que múltiplas constantes de calibração sejam introduzidas durante a análise. O valor de RIR para  $hkl$  e  $hkl'$  é específico para a linha de 100% da fase analisada (pura) e do padrão, com o valor de  $I^{rel}$  igual a um e podendo ser aplicado para qualquer fase de referência. As fases são determinadas de forma independente,



podendo ser aplicado para misturas com fases não identificadas ou amorfas, uma vez que a soma de todas as frações em peso das fases deve ser igual a um (mistura 50:50). (CONNOLLY, 2012; HUBBARD; SNYDER, 1988).

Ao calibrar a curva do padrão, obtêm-se os valores de RIR para uma variedade de materiais. Dentre os materiais utilizados como padrão para calibração, pode-se citar o Quartzo ( $SiO_2$ ), a Zircônia ( $ZnO$ ) e o Corundum ( $Al_2O_3$ ). O Corundum é um material mineral cristalino comumente utilizado como padrão interno de referência, pois suas linhas de base auxiliam na redução de problemas como orientação preferencial, heterogeneidade e variação de cristalinidade.

A equação para determinar qualquer valor de RIR, desde que seja aplicado para ambas as fases, padrão e analisada, é apresentada na Equação (14). Caso o padrão utilizado seja o Corundum, os valores do RIR serão indicados pela relação  $I/I_c$  (maior intensidade da fase analisada sobre a maior intensidade do Corundum), convencionados como padrões, sendo utilizados como referência em análises. Essa relação  $I/I_c$  é mundialmente aceita e inúmeros padrões foram coletados e publicados no *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) (CONNOLLY, 2012; SNYDER, 1992).

$$RIR_{\alpha,\beta} = \left( \frac{RIR_{\alpha,c}}{RIR_{\beta,c}} \right) \quad (14)$$

Para a quantificação das fases em situações na quais a mistura apresenta grande complexidade devido à presença de fases não identificadas, fases amorfas ou a fração da fase analisada não é conhecida, pode-se utilizar a Equação (15), obtida por meio do rearranjo dos termos da Equação (13), determinando o valor de RIR para ambas as fases, a análise se torna possível visto que os valores dos demais termos da equação são constantes, sendo obtidos em bancos de dados (HUBBARD; SNYDER, 1988).

$$X_{\alpha} = \left( \frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\beta}} \right) \left( \frac{I_{(hkl)\beta}^{rel}}{I_{(hkl)\alpha}^{rel}} \right) \left( \frac{X_{\beta}}{RIR_{\alpha,\beta}} \right) \quad (15)$$

Assim como os demais métodos de análise, o método RIR apresenta alguns obstáculos como a orientação preferencial dos planos, heterogeneidade da mistura e cristalinidade

variável. A fim de reduzir esses efeitos, estudos recomendam o uso de mais linhas de difração, tanto da amostra quanto do padrão, e preferência por valores RIR experimentais ao invés de publicados para maior confiabilidade dos valores. Outra opção para minimizar os erros na análise é o controle durante as etapas de preparação das amostras (CONNOLLY, 2012; DAVIS; KATH; SPILDE, 1990; SNYDER, 1992).

O método RIR apresenta uma normalização, no qual caso todas as fases da amostra sejam conhecidas, o somatório das frações em peso deve ser um, conforme apresentado na Equação (16). Com isso, houve o desenvolvimento de um sistema de  $n$  equações para  $n$  frações em peso. Esse método recebeu o nome de “*matrix flushing*” e possibilita a quantificação das fases sem a presença de um padrão interno, utilizando apenas os valores RIR, apresentado na Equação (17).

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1 \quad (16)$$

$$X_{\alpha} = \frac{I_{(hkl)\alpha}}{RIR_{\alpha} I_{(hkl)\alpha}^{rel}} \left[ \frac{1}{\sum_{j=1}^{\#fases} \left( \frac{I_{(hkl)j}}{RIR_j I_{(hkl)j}^{rel}} \right)} \right] \quad (17)$$

O método RIR normalizado relaciona os valores de intensidade com concentração, não sofrendo influência dos efeitos da amostra, como a absorção linear. A presença de fases amorfas ou desconhecidas inviabiliza o uso da normalização do método (CHUNG, 1974; CONNOLLY, 2012; SNYDER, 1992).

### 3.4.3 Método de Rietveld

Concebido em 1969, pelo físico holandês Hugo M. Rietveld, o método de Rietveld é um método de simulação matemática, inicialmente desenvolvido para a determinação da estrutura e refinamento com dados de difração de nêutrons, a fim de se obter informações mais detalhadas sobre estruturas mais complexas dos materiais policristalinos. O método de

Rietveld baseia-se nas informações cristalográficas obtidas para o cálculo de um ajuste de curva teórico dos dados do difratograma (MOTA, 2008; RIETVELD, 1969, 2010).

O refinamento de uma estrutura consiste em reduzir as diferenças entre o padrão do difratograma experimental (observado) e o padrão do difratograma calculado, para um mesmo intervalo angular, por meio do método de mínimos quadrados. Utilizado na análise e caracterização estrutural dos compostos, o Método de Rietveld considera todos os detalhes e informações dos perfis do difratograma em conjunto, ao invés de avaliar separadamente poucos picos difratados e suas intensidades relativas (KINAST, 2000; MOTA, 2008 e RIETVELD, 1967).

Em relação aos demais métodos existentes, o método de Rietveld possibilita uma determinação mais precisa dos parâmetros de rede, da composição química da amostra, da quantificação de múltiplas fases e correção dos efeitos de orientações preferenciais e absorção a partir da inserção das informações da estrutura para o refinamento dos dados por meio de cálculos matemáticos. Essas características permitem alcançar uma melhor qualidade nos resultados das análises, uma vez que o método possibilita o refinamento estrutural da amostra e o ajuste de posição dos picos (BISH; HOWARD, 1988; KINAST, 2000; PAIVA-SANTOS, 2009).

Para o refinamento com mínimos quadrados, a diferença entre os pontos é minimizada pela Equação (18) e corresponde à função residual do refinamento de  $n$  parâmetros, se repetindo ao final do ciclo até se obter o melhor ajuste. Essa função consiste na soma do quadrado da diferença entre as intensidades observada e calculada (RIETVELD, 1969; YOUNG; WILES, 1980).

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (18)$$

Onde  $y_i$  e  $y_{ci}$  são, respectivamente, as intensidades observada e calculada, na  $i$ -ésima posição da escala  $2\theta$  e  $W_i$  é o peso atribuído a cada intensidade observada na  $i$ -ésima posição. A intensidade observada era inicialmente obtida pela relação entre o perfil de intensidades individuais e os parâmetros da estrutura (ao considerar a forma dos picos de difração como uma função de Gauss), conforme apresentado pela Equação (19).

$$y_i = \sum_k \omega_{i,k} F_k^2 \quad (19)$$

Onde  $F_k$  é o fator de estrutura para a posição  $2\theta_k$ ;  $\omega_{i,k}$  é a contribuição do fator de estrutura para a intensidade medida na posição  $2\theta_i$ ; e o somatório é realizado para todas as difrações de  $F_k$  que contribuem para a intensidade observada (RIETVELD, 1967, 2010). Pelo método dos mínimos quadrados, a intensidade observada pode ser obtida pela Equação (20).

$$y_i = y_{ci} - y_{bi} \quad (20)$$

Sendo  $y_{bi}$  a intensidade de radiação de fundo (CASTRO, 2007). Para a aplicação deste método, além do conhecimento da estrutura das fases e do uso de um modelo de estrutura cristalina similar a real, deve-se possuir dados confiáveis sobre as intensidades dos picos para os valores de largura a meia altura e posições  $2\theta$  (RIETVELD, 1969; SANTOS, 2013).

Obtêm-se o padrão calculado considerando um modelo cristalino com estrutura similar à da amostra, como base para as posições dos átomos, parâmetros de rede e térmicos, grupos espaciais e variação do ângulo de Bragg. A comparação entre o padrão calculado e o observado é realizada ponto por ponto, permitindo que caso ocorra sobreposição de picos, as intensidades de cada fase poderão ser avaliadas com maior exatidão (CASTRO, 2007). A intensidade calculada para situação com sobreposição de picos de intensidade é determinada pela Equação (21).

$$y_{ci} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) + y_{bi} \quad (21)$$

Onde  $S$  é o Fator de Escala;  $k$  é o índice de Miller para a reflexão de Bragg;  $L_k$  se refere aos Fatores de Polarização, de Lorentz e de Multiplicidade da reflexão  $k$ ;  $F_k$  é o Fator da Estrutura para  $k$ -ésima reflexão;  $\phi$  é a Função do Perfil de reflexão e  $y_{bi}$  é a intensidade da radiação de fundo na  $i$ -ésima posição. Essa equação considera somente as contribuições de uma única fase; para amostras com múltiplas fases que podem contribuir simultaneamente para a sobreposição de picos a equação da intensidade calculada é apresentada na Equação (22).

$$y_{ci} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A S_r + y_{bi} \quad (22)$$

Para qual,  $P_k$  é a Função da Orientação Preferencial dos planos;  $A$  é o Fator Absorção e  $S_r$  é o Fator de Rugosidade Superficial. Esta nova modelagem do método possui parâmetros necessários para o ajuste dos pontos do padrão observado. As intensidades observadas são registradas por meio do detector do difratômetro, com incremento a cada passo, e as intensidades calculadas são registradas digitalmente no programa utilizado (CASTRO, 2007; SANTOS, 2013).

Durante o refinamento, alguns parâmetros experimentais são calculados e refinados. Além dos fatores de escala, de estrutura e de orientação preferencial, o método de Rietveld realiza o ajuste dos dados da linha de base (*background*) do difratograma, das funções que modelam o perfil dos picos, dos parâmetros de rede da célula unitária e do deslocamento focal do difratômetro (GOBBO, 2009).

A qualidade do refinamento é verificada de acordo com indicadores estatísticos numéricos ao término de cada ciclo, são eles: R – Bragg; R- perfil; R- perfil ponderado; R- esperado; R – fator estrutura e *Goodness of Fit* (GOF) (GOBBO, 2009; PAIVA-SANTOS, 1990; YOUNG; WILES, 1980). A adaptação do método de refinamento com os dados de difração de raios X se deu com a utilização de funções que descrevem os perfis dos picos, como funções: de Lorentz e suas modificações; de Pearson e suas modificações (Pearson VII); de Voigt suas modificações (pseudo-Voigt e Thompson – Cox – Hastings pseudo-Voigt); e polinomial. (RIETVELD, 1969; PAIVA-SANTOS, 1990; YOUNG; WILES, 1980).

### 3.5 Espectrometria por Fluorescência de raios X

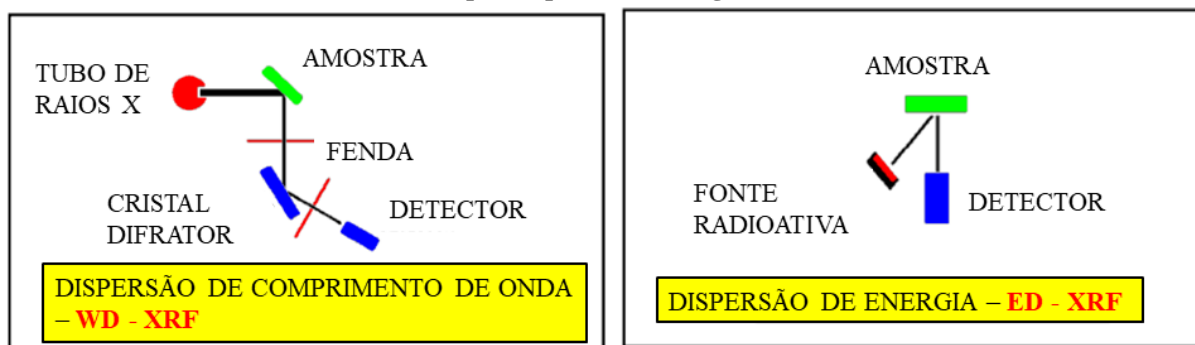
A técnica de Espectrometria por Fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica de análise química qualitativa e quantitativa multielementar de compostos sólidos e líquidos, que consiste na medição das intensidades emitidas pelos elementos químicos presentes na amostra ao se incidir raios X sobre sua superfície (NASCIMENTO FILHO, 1999). Considerada uma técnica não destrutiva e de emissão atômica, a FRX baseia-se no processo de excitação de elétrons, ao se irradiar a superfície com uma fonte de raios X, havendo ejeção de elétrons do nível energético mais interno.

Os elétrons das camadas mais externas preenchem esta vacância a fim de retornar ao estado fundamental, ocorrendo liberação de energia na forma de raios X fluorescentes característicos de cada elemento. A intensidade (fótons por unidade de tempo) da energia emitida durante as transições é proporcional à concentração dos elementos presentes na amostra, fornecendo dados suficientes para sua quantificação (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001).

O método de análise pode ser realizado por meio da dispersão por comprimento de onda (WD-XRF – *wave-length dispersive X-ray fluorescence*) ou por dispersão de energia (ED-XRF – *energy dispersive X-ray fluorescence*). A WD-XRF consiste na detecção e conversão dos comprimentos de ondas selecionados, baseando na lei de Bragg da difração, a partir de feixes característicos separados por um cristal difrator.

A ED-XRF consiste na detecção dos fótons emitidos pelos elétrons, produzidos por um detector de alta resolução, sendo proporcionais às energias dos raios X característicos emitidos pela amostra, com limites de detecção da ordem de 1 a 20 ppm (parte por milhão) para compostos sólidos e 1 a 20 ppb (partes por bilhão) para líquidos. (NASCIMENTO FILHO, 1999). As técnicas de FRX por dispersão do comprimento de onda e de energia são apresentadas na Figura 7.

**Figura 7 - Configurações da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda e por dispersão de energia**



Fonte: Adaptado de NASCIMENTO FILHO, 1999.

Embora a técnica de FRX apresente características que favoreçam a sua utilização em análises, há interferências químicas na amostra devido à interação dos elementos, como falta de homogeneidade de tamanho e padrões das amostras e sobreposição dos picos e linhas de emissão principais, e perda de sensibilidade da análise pela absorção da radiação, sendo necessário o uso de um método de correção (NASCIMENTO FILHO, 1999; NAGATA;

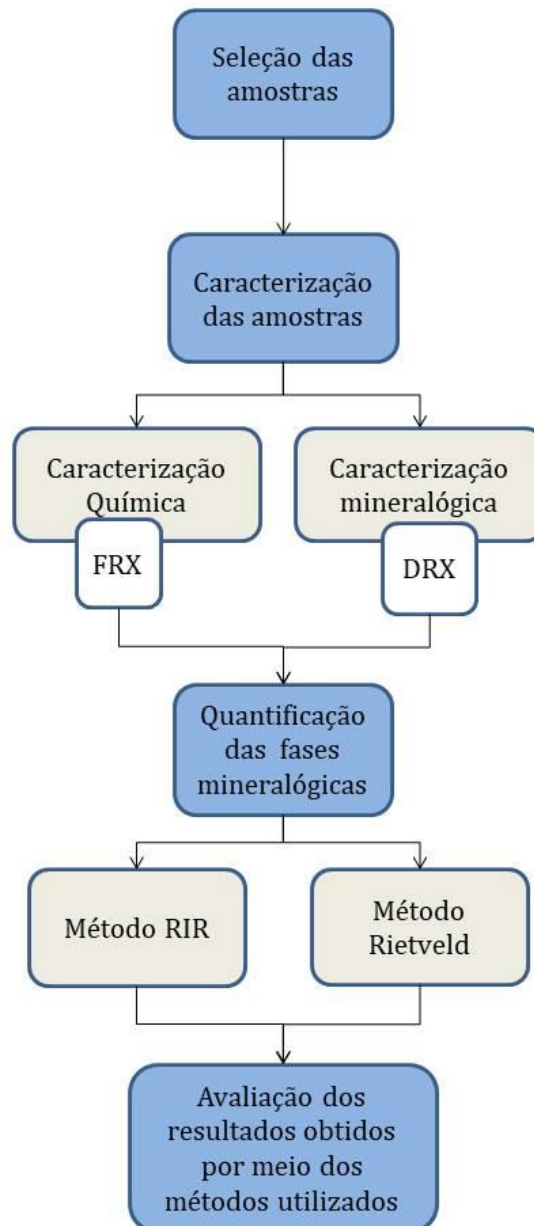
BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001). Apesar da análise química por FRX não permitir uma avaliação completa da composição das fases presentes e das propriedades físico-químicas dos materiais, ela fornece dados fundamentais que auxiliam na identificação das fases que compõem um material por difração de raios X. Dessa forma, assim como o DRX, a FRX tem papel fundamental na caracterização dos materiais (SANTOS, 1989).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Visão geral e materiais

Uma visão geral dos procedimentos experimentais que foram realizados neste trabalho é apresentada na Figura 8. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de fluorescência de raios X e difração de raios X, e posteriormente houve a avaliação dos métodos de quantificação das estruturas cristalinas.

Figura 8 - Fluxograma do procedimento experimental





## 4.2 Seleção das amostras

As amostras utilizadas neste trabalho, descritas abaixo, foram definidas em função de sua complexidade de análise:

- Argila terracota: Comercial (sem procedência);
- Carbetto de silício: Saint-Gobain Brasil;
- Gesso: Casa de materiais de construção (sem procedência);
- Resíduo de rocha em suspensão: As amostras de partículas em suspensão utilizadas foram coletadas numa região urbana próxima à atividade de mineração na região de Paracatu, Minas Gerais;
- Resíduo de minério de ferro (amostra geral): Barragem do Fundão, Bento Rodrigues, a 35 km do centro do município de Mariana, Minas Gerais.

## 4.3 Caracterização das amostras

### 4.3.1 *Fluorescência de raios X*

Para determinação da composição química das amostras citadas, foi realizada a técnica fluorescência de raios X, utilizando o equipamento Shimadzu EDX-720. As análises foram realizadas sob vácuo e em termos dos óxidos ou dos elementos presentes. O ensaio das amostras foi realizado no Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) (CEFET-MG).

### 4.3.2 *Difração de raios X*

As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas e quantificadas utilizando o difratômetro da Shimadzu Corporation modelo XRD – 700, pelo método do pó, com radiação CuK (35 KV/ 40 mA), velocidade do goniômetro 0,02° em 2 $\theta$  por passo, para um tempo de contagem de cinco segundos por passo e coletados de 5° a 80° em 2 $\theta$ . As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização do DEMAT (CEFET-MG).

## 4.4 Identificação das fases cristalinas

As identificações das fases e minerais presentes nas amostras foram realizadas por meio do software Xpowaer, utilizando o banco de dados cristalográfico *Powder Diffraction*

*File* (PDF2 - 2003) do ICDD. O difratograma de cada amostra foi inserido no software, comparando os valores dos picos experimentais com os disponíveis na literatura e banco de dados. Fases e minerais correspondentes foram atribuídos aos picos principais de cada amostra, permitindo a sua identificação em função das posições e intensidades dos picos observados (SILVA, 2018).

#### **4.5 Quantificação das fases mineralógicas**

A quantificação das estruturas cristalinas ocorreu por meio dos métodos de Rietveld e RIR.

##### **4.5.1 Método de Rietveld**

Para o método de refinamento Rietveld foi utilizado o programa GSAS (LARSON; VON DREELE, 2001) com a interface EXPGUI, utilizando a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings, sendo a radiação de fundo ajustada pelo polinômio de Chebyshev com até 34 termos.

Os dados das fases identificadas para cada amostra foram inseridos no software GSAS – EXPGUI, após a busca nos bancos de dados American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD) e Crystallography Open Database (COD), junto com o difratograma experimental obtido. O refinamento foi realizado em conjuntos de três ciclos, sendo refinados os parâmetros de fator de escala, radiação de fundo, assimetria do perfil, perfil do pico, alargamento instrumental, célula unitária, orientação preferencial, posição e deslocamentos atômicos (GOBBO, 2009; MOTA, 2008). Ao final de cada ciclo houve a avaliação dos valores do fator de perfil ponderado  $R_{wp}$  (também denominado de resíduo ponderado), do desvio quadrático médio  $\chi^2$  e ajuste do gráfico com objetivo de avaliar a qualidade do refinamento.

##### **4.5.2 Método Relação de Intensidade de Referência**

Para o método RIR foi utilizado o software Xpowder, com banco de dados PDF2 (2003) do ICDD. A quantificação das fases foi realizada por regressão de mínimos quadrados não linear, a partir do perfil do difratograma obtido, com deslocamento de  $2\theta$  (MARTIN, 2008).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização química por FRX

A análise da composição química semiquantitativa para a amostra de argila é apresentada na Tabela 2. Nota-se que o componente predominante no material é o dióxido de silício (sílica), com teor de aproximadamente 68,7%, seguido pelo teor do óxido de alumínio (alumina) de 18,7%, característicos para a formação da estrutura de argilominerais. A amostra apresentou um teor de  $Fe_2O_3$  de 10,4%, responsável pela coloração avermelhada no produto final, e baixos teores dos óxidos fundentes  $K_2O$  e  $CaO$ , respectivamente 0,2% e 0,5%.

**Tabela 2 - Resultado da análise de composição química semiquantitativa para a amostra de argila em % de óxidos**

Elemento	Valor obtido (%)
$SiO_2$	68,7
$Al_2O_3$	18,7
$Fe_2O_3$	10,4
$SO_3$	1,2
$CaO$	0,5
$K_2O$	0,2
<i>Outros</i>	0,3

Fonte: Próprio autor, 2022.

Na Tabela 3 é apresentada a composição química semiquantitativa para a amostra de carbetto de silício. Observa-se que a amostra apresentou alto teor de silício (97,5%), na forma de seu óxido, indicando elevada pureza da amostra. Os baixos teores dos demais óxidos se devem ao processo de moagem utilizado pela empresa Saint-Gobain Brasil, realizado com moinho a ar comprimido (SANTOS, 2017).

**Tabela 3 - Resultado da análise de composição química semiquantitativa para a amostra de carbetto de silício em % de óxidos**

Elemento	Valor obtido (%)
$SiO_2$	97,5
$Al_2O_3$	2,2
<i>Outros</i>	0,3

Fonte: Próprio autor, 2022.

Na Tabela 4 é apresentada a composição química semiquantitativa para a amostra de gesso, para qual se observou maiores teores de CaO (49,8%) e SO<sub>3</sub> (47,8%). Por se tratar de um sulfato de cálcio com fórmula química CaSO<sub>4</sub>, percebe-se que a análise química indica uma elevada pureza da amostra de gesso, em função das baixas frações dos demais elementos.

**Tabela 4 - Resultado da análise de composição química semiquantitativa para a amostra de gesso em % de óxidos**

Elemento	Valor obtido (%)
<i>CaO</i>	49,8
<i>SO<sub>3</sub></i>	47,8
<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	2,0
<i>Outros</i>	0,4

Fonte: Próprio autor, 2022.

A amostra de resíduo de rocha, assim como as amostra de carbetto de silício e argila, apresentou um elevado teor de óxido de silício em sua composição química (68,7%), indicando a presença de quartzo e outros silicatos na amostra. A soma dos teores dos óxidos fundentes K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O presentes na amostra foi de aproximadamente 6,0%. A composição química semiquantitativa para o resíduo de rocha é apresentada na Tabela 5.

**Tabela 5 - Resultado da análise de composição química semiquantitativa para a amostra de resíduo de rocha em % de óxidos**

Elemento	Valor obtido (%)
<i>SiO<sub>2</sub></i>	68,7
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	13,9
<i>BaO</i>	5,4
<i>K<sub>2</sub>O</i>	3,6
<i>CaO</i>	2,6
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	2,4
<i>SO<sub>3</sub></i>	1,4
<i>ZnO</i>	1,0
<i>MgO</i>	0,5
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,5

Fonte: Próprio autor, 2022.

A análise química semiquantitativa da amostra de resíduo de minério de ferro, apresentada na Tabela 6, demonstrou que a amostra é constituída por óxidos de ferro, silício, alumínio e por baixos teores de impurezas. Observa-se que a amostra de resíduo de minério possui elevados teores de  $Fe_2O_3$  e  $SiO_2$ , respectivamente 47,7% e 46,0%.

**Tabela 6 - Resultado da análise de composição química semiquantitativa para a amostra de resíduo de minério de ferro em % de óxidos**

Elemento	Valor obtido (%)
$Fe_2O_3$	47,7
$SiO_2$	46,0
$Al_2O_3$	5,7
$K_2O$	0,3
$MnO$	0,2
$CaO$	0,1

Fonte: Próprio autor, 2022.

## 5.2 Quantificação das fases mineralógicas

### 5.2.1 Caracterização mineralógica por DRX e Método de Rietveld

O refinamento pelo método de Rietveld foi realizado em etapas, conforme descrito na metodologia (Item 4.5.1), para verificar as alterações nos indicadores estatísticos de qualidade do ajuste até atingir um valor mínimo. Para os dados de difração de raios X obtidos experimentalmente, o índice  $R_{wp}$  pode alcançar valores próximos de 10%. Para o parâmetro  $\chi^2$ , valores próximos de 1,0% indicam um bom refinamento da amostra, entretanto, valores abaixo de 5,0% para amostra com múltiplas fases demonstram um refinamento adequado (McCUSKER *et al.*, 1999).

A identificação dos picos característicos de cada fase e os padrões observado e calculado para o refinamento da amostra de argila pelo método de Rietveld são apresentados na Figura 9. A caracterização mineralógica da amostra de argila indicou a presença dos argilominerais caulinita (Ficha: ICDD 030052), haloisita (Ficha: ICDD 291489), e montmorilonita (Ficha: ICDD 020037), assim como picos característicos de quartzo (Ficha: ICDD 331161) e muscovita (Ficha: ICDD 742428).

A presença dessas fases corrobora com o resultado da análise química, pois segundo Souza *et al.* (2008), a sílica encontra-se tanto em sua forma livre, como combinada à alumina para formação dos silicatos de alumínio em massas argilosas. Para o óxido de ferro foi atribuída à fase goethita (Ficha: ICDD 742195). Os picos das fases haloisita, goethita e caulinita para as fichas selecionadas apresentaram intensidades inferiores às detectadas no difratograma, para as mesmas posições.

Os valores dos parâmetros de qualidade obtidos para a argila foram  $R_{wp} = 8,2\%$  e  $\chi^2 = 1,8\%$ , indicando que houve um bom ajuste entre os difratogramas. A quantificação das fases cristalinas para o refinamento pelo método de Rietveld é apresentada na Tabela 7. Houve a predominância da fase muscovita (52,6%) que se deve ao fato de a quantidade de sílica presente ser o triplo da quantidade de alumina (Tabela 2) (PERALTA-SÁNCHEZ *et al.*, 2011) e a possível mistura da argila com minerais fundentes, como filitos (MOTTA *et al.*, 2001). Observa-se também a presença de fases características de argilominerais: montmorilonita, caulinita e haloisita.

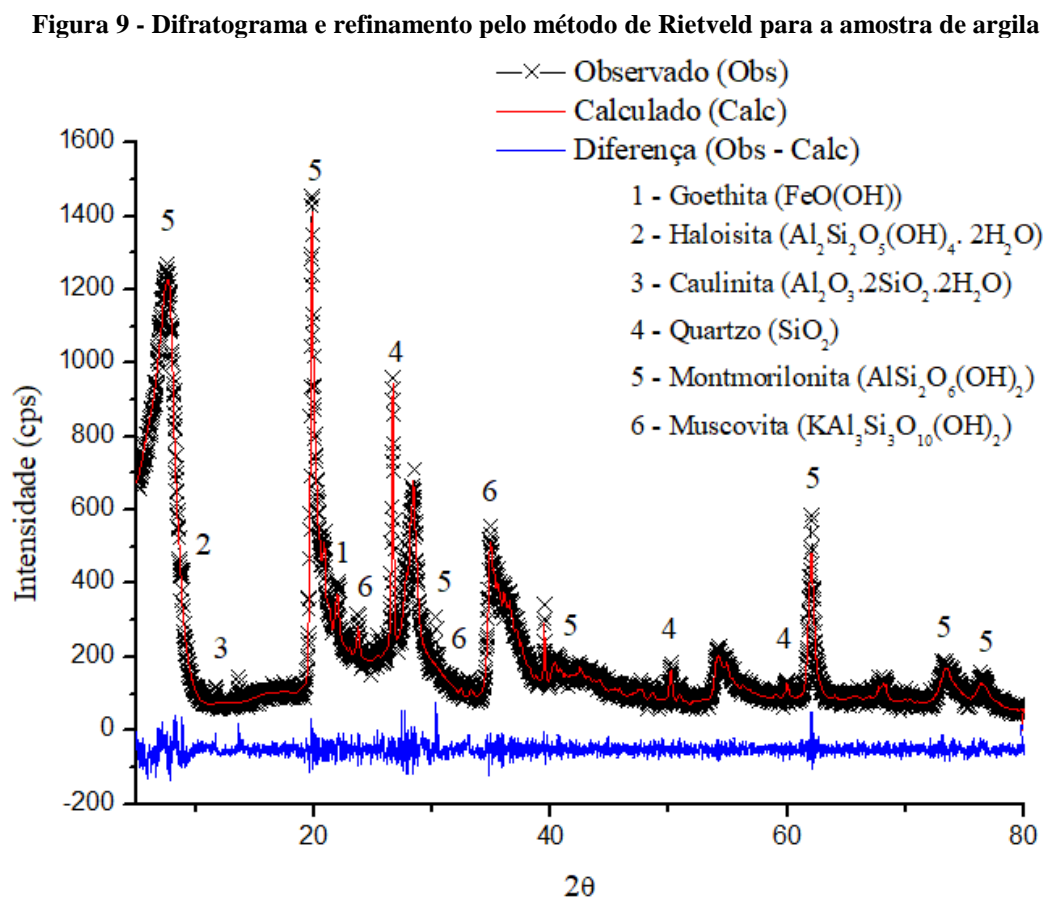


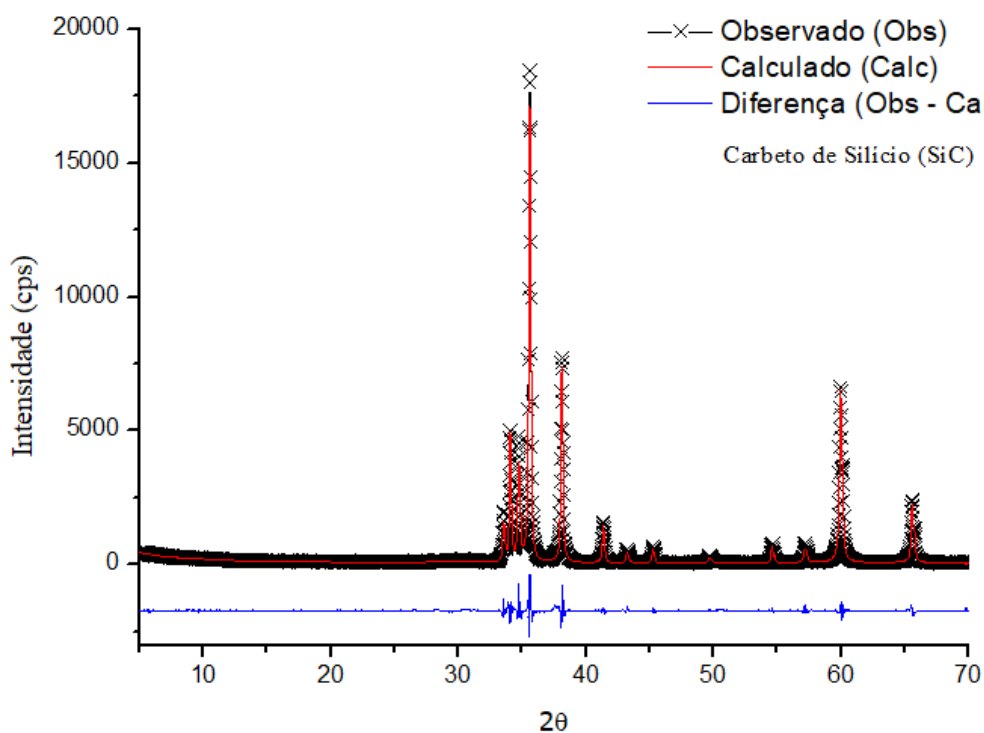
Tabela 7 - Resultados da quantificação de fases para amostra de argila pelo método de Rietveld

Fase	Porcentagem em peso (%)
Goethita	4,8 (0,2)
Haloisita	9,0 (0,1)
Caulinita	12,3 (0,2)
Montmorilonita	12,4 (0,2)
Muscovita	52,6 (0,3)
Quartzo	8,8 (0,2)
Total	99,9

Fonte: Próprio autor, 2022.

O resultado do refinamento pelo método de Rietveld para a amostra de carbetto de silício alcançou valores para os índices de qualidade de  $R_{wp} = 10,4\%$  e  $\chi^2 = 3,5\%$ . Esses valores indicam que houve boa concordância entre os difratogramas observado e calculado, conforme pode ser observado na Figura 10.

Figura 10 - Difratograma e refinamento pelo método de Rietveld para a amostra de carbetto de silício



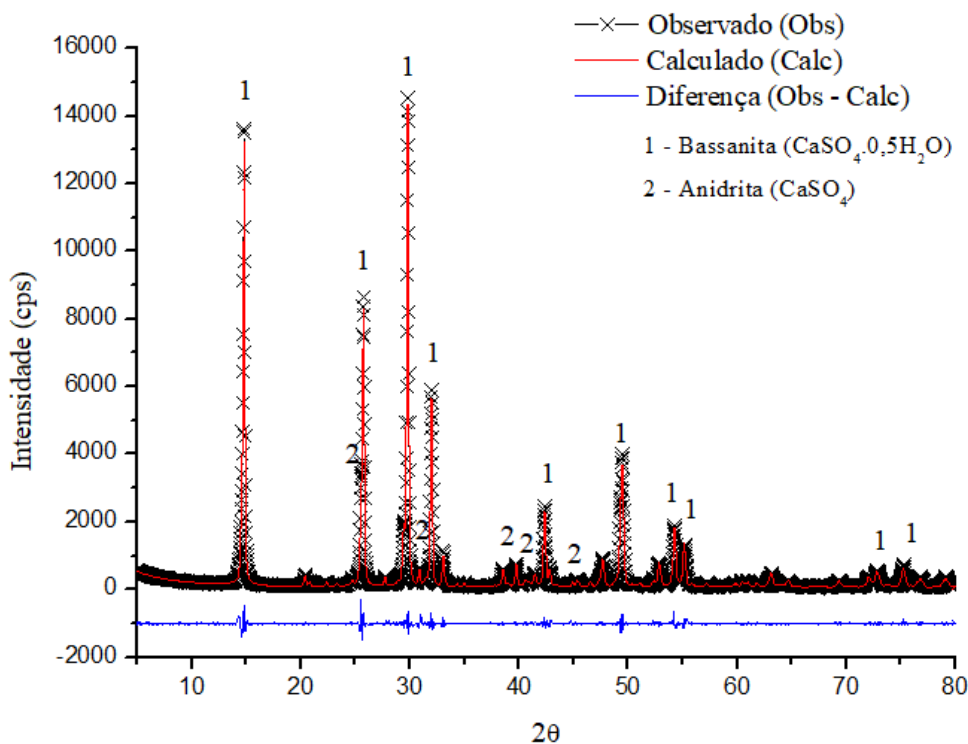
Fonte: Próprio autor, 2022.

Devido à elevada pureza da amostra de carvão de silício, foram observados somente picos característicos da fase  $\alpha$ -SiC (polítipo moissanite 6H – Ficha: ICDD 291128) (MOORE, 2001). Por se tratar de um material alto teor de pureza, conforme indicado pelas análises química e mineralógica, a análise quantitativa da amostra apresentou um teor próximo de 99,9% para a fase carvão de silício.

Para o refinamento da amostra de gesso, obteve-se  $R_{wp} = 8,8\%$  e  $\chi^2 = 3,1\%$ . Os picos identificados por as fases cristalinas e o gráfico de refinamento pelo método de Rietveld para o gesso são apresentados na Figura 11, na qual se observa que a curva de diferença indica que o refinamento realizado foi adequado. Para a amostra de gesso, pode-se identificar a presença de picos característicos de duas fases: a bassanita e anidrita.

Os picos de maior intensidade foram atribuídos à fase da bassanita (Ficha: ICDD 410224) Para a fase anidrita (Ficha: ICDD 862270), as intensidades observadas para os picos característicos foram inferiores aos dos picos da bassanita. As quantidades das fases bassanita e anidrita para a amostra de gesso são apresentadas na Tabela 8. Houve predominância da fase bassanita, correspondendo a 89,1% da composição do gesso.

**Figura 11 - Difratoograma e refinamento pelo método de Rietveld para a amostra de gesso**



Fonte: Próprio autor, 2022.



**Tabela 8 - Resultados da quantificação de fases cristalinas para amostra de gesso pelo método de Rietveld**

Fase	Porcentagem em peso (%)
Bassanita	89,1 (0,1)
Anidrita	10,8 (0,2)
Total	99,9

Fonte: Próprio autor, 2022.

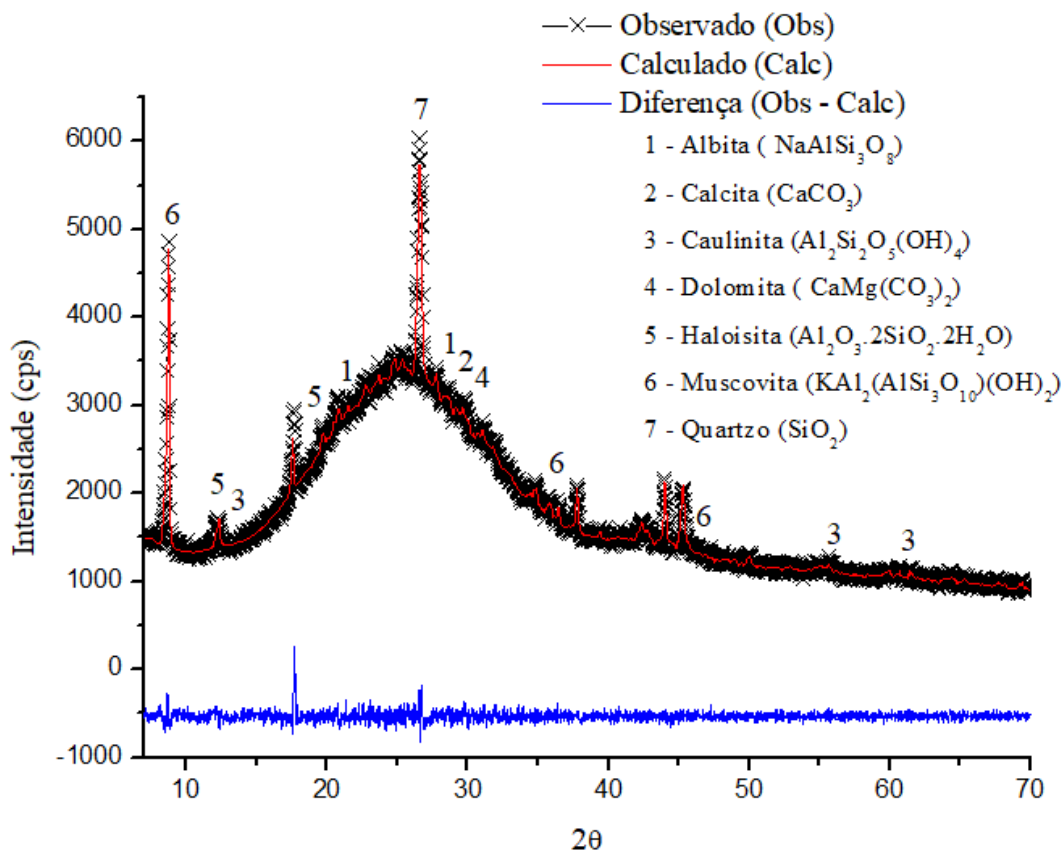
O difratograma com os picos identificados das fases e as curvas do refinamento Rietveld para a amostra de resíduo de rocha são apresentados na Figura 12. Os valores para os parâmetros de ajuste alcançados para a amostra de resíduo de rocha foram  $R_{wp} = 2,9\%$  e  $\chi^2 = 2,3\%$ .

Devido aos teores de óxidos de cálcio, potássio e sódio indicados na composição química, observou-se a presença das fases calcita (Ficha: ICDD 050586), dolomita (Ficha: ICDD 110078), albita (Ficha: ICDD 711150) e muscovita (Ficha: ICDD 060263) na amostra de resíduo de rocha, assim como a presença dos silicatos de alumínio (caulinita – Ficha: ICDD 140164 e haloisita – Ficha: ICDD 291487) e do quartzo (Ficha: ICDD 331161).

A ausência de mais picos característicos das fases se deve a presença de uma banda na linha de base, modificando o comportamento do difratograma (GOBBO, 2003; 2009), o que dificultou uma identificação mais precisa dos constituintes. Condições como a preparação da amostra e possível presença de material amorfo podem ocasionar essa alteração.

A análise quantitativa das fases presentes é mostrada na Tabela 9. Embora poucos picos característicos tenham sido identificados e atribuídos às fases, devido ao comportamento do difratograma, o refinamento confirmou a presença de todas as fases e forneceu os valores quantitativos.

Figura 12 - Difratoograma e refinamento pelo método de Rietveld para a amostra de resíduo de rocha



Fonte: Próprio autor, 2022.

Tabela 9 - Resultados da quantificação de fases cristalinas para amostra de resíduo de rocha pelo método de Rietveld

Fase	Porcentagem em peso (%)
Haloisita	10,0 (0,8)
Muscovita	19,5 (0,2)
Calcita	8,6 (0,2)
Dolomita	40,3 (1,0)
Caulinita	9,0 (0,2)
Albita	9,1 (0,3)
Quartzo	3,4 (0,1)
Total	99,9

Fonte: Próprio autor, 2022.

Para a amostra de resíduo de minério de ferro, o refinamento pelo método de Rietveld alcançou valores dos índices de qualidade do ajuste de  $R_{wp} = 8,4\%$  e  $\chi^2 = 6,4\%$ . Na Figura 13 são apresentados os picos característicos das fases identificados e o ajuste do refinamento Rietveld. Assim como as demais amostras, o refinamento para amostra de resíduo de minério apresentou uma boa aproximação das curvas, indicando um ajuste adequado entre os dados observados e calculados.

A análise da amostra de resíduo de minério de ferro indicou os constituintes goethita (Ficha: ICDD 810462), hematita (Ficha: ICDD 720469) e magnetita (Ficha: ICDD 880315), devido ao alto teor de óxido de ferro presente na análise da composição química. Também foram identificadas as fases caulinita (Ficha: ICDD 781996), quartzo (Ficha: ICDD 331161) e muscovita (Ficha: ICDD 070032). O quartzo detectado no DRX indica o processo de beneficiamento na extração de minério de ferro (PEDROSO, 2020).

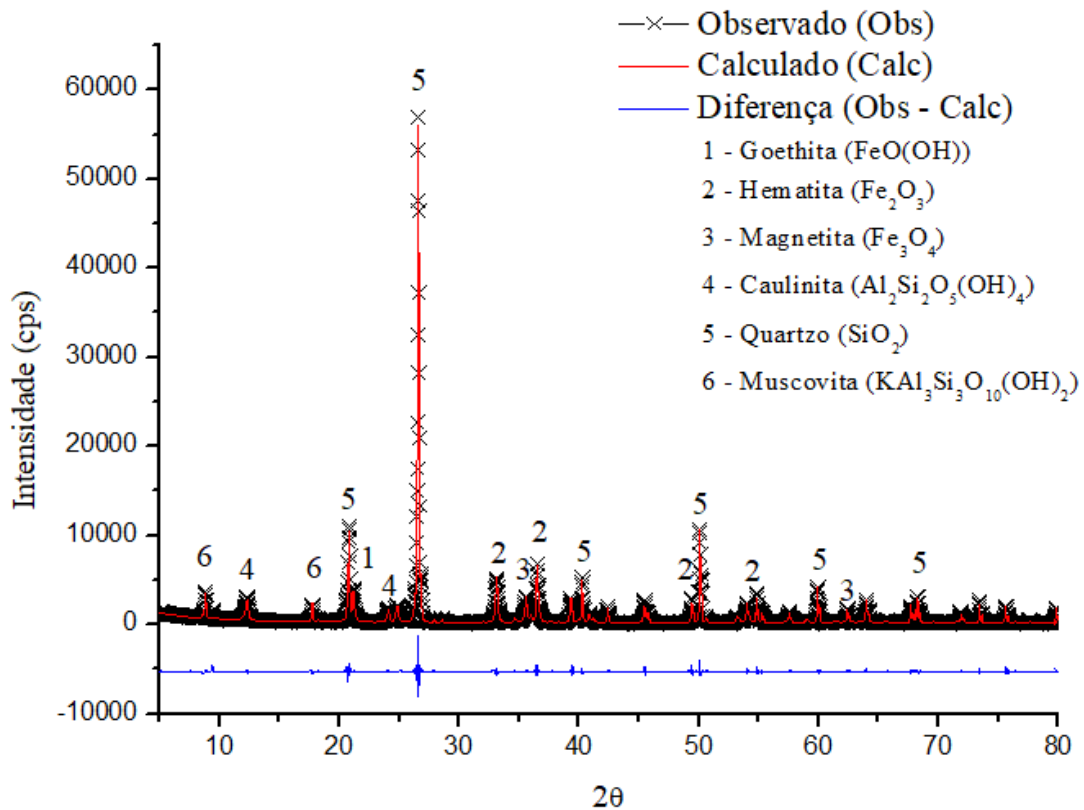
A quantificação das fases cristalinas para o resíduo de minério de ferro é apresentada na Tabela 10. Pode-se confirmar a presença de todas as fases identificadas na análise mineralógica da amostra, porém, a fase haloisita apresentou o menor percentual, o que pode vir a justificar os poucos picos característicos associados durante a identificação. Com exceção da presença de muscovita, as demais fases identificadas estão de acordo com as encontradas na literatura (FREITAS; AMARAL; REIS, 2020; PEDROSO; 2020). As fases caulinita e hematita apresentaram valores de frações próximos, seguidos pelos percentuais das fases goethita e muscovita.

**Tabela 10 - Resultados da quantificação de fases cristalinas para amostra de resíduo de minério de ferro pelo método de Rietveld**

Fase	Porcentagem em peso (%)
Magnetita	0,5 (0,1)
Goethita	8,1 (0,1)
Hematita	11,3 (0,1)
Caulinita	11,7 (0,1)
Muscovita	3,9 (0,1)
Quartzo	64,4 (0,1)
Total	99,9

Fonte: Próprio autor, 2022.

Figura 13 - Difratoograma e refinamento pelo método de Rietveld para a amostra de resíduo de minério de ferro



Fonte: Próprio autor, 2022.

O desajuste observado para as amostras de argila, resíduos de rocha e de minério de ferro, mostrado pela linha da diferença (azul) nos difratogramas, pode estar associado ao fato de se tratarem de amostras compostas por vários minerais (Figuras 8, 11 e 12). Outra explicação pode ser a presença majoritária das fases quartzo e carbeto de silício (SiC) (Figura 9), devido ao deslocamento de  $2\theta$  e simetria dos picos das fases (WEIDLER *et al.*, 1998). Portanto, a simetria dos picos, quantidade de fases presentes na amostra, parâmetros instrumentais e a complexidade em determinar a quantidade de material amorfo são alguns fatores limitantes do método de Rietveld (McCUSKER *et al.*, 1999; PAIVA *et al.*, 2019).

### 5.2.2 Método Relação de Intensidade de Referência

Para o método da Relação de Intensidade de Referência (RIR), a quantificação das amostras foi realizada no próprio software Xpovder, utilizando as mesmas fichas cristalográficas usadas na identificação das fases para o método de Rietveld. Além da

quantificação das fases cristalinas presentes, o método RIR permite a quantificação do conteúdo amorfo (CHUNG, 1974), ao fornecer uma estimativa, denominado global amorfo.

Para avaliação da qualidade por esse método, um fator residual (também denominado Fator-R) é calculado e otimizado pelo software a partir dos dados das fichas utilizadas. A convergência é verificada quando os valores das intensidades coincidem com os picos dos difratograma e o fator residual é inferior a 0,1 (ICDD, [s.d]; MARTIN, 2008).

Os resultados da quantificação das fases pelo método RIR para a amostra de argila são mostrados na Tabela 11 e na Figura 14. As informações descritas na tabela se referem à fração em peso da fase cristalina (100% cristalina) e a fração em peso considerando a presença da proporção amorfa (global amorfo) na mistura (MARTIN, 2008). A quantificação pelo método RIR indicou a concentração de 52,1% e 33,1% para a fase muscovita, respectivamente, para ambas as situações (amostra 100,0% cristalina e com presença de fase amorfa). Observa-se também que houve uma boa convergência na quantificação, ao obter um fator residual de 0,0.

Ao comparar os dois valores de percentual obtidos, houve uma redução de, aproximadamente, metade do valor para as fases montmorilonita, haloisita, quartzo e caulinita, ao considerar a fase amorfa. A porcentagem elevada de material amorfo (41,7%) na amostra, segundo França e Luz (2002), é justificada pela presença de sílica amorfa na composição química, o que contribuiu com a redução dos percentuais das demais fases.

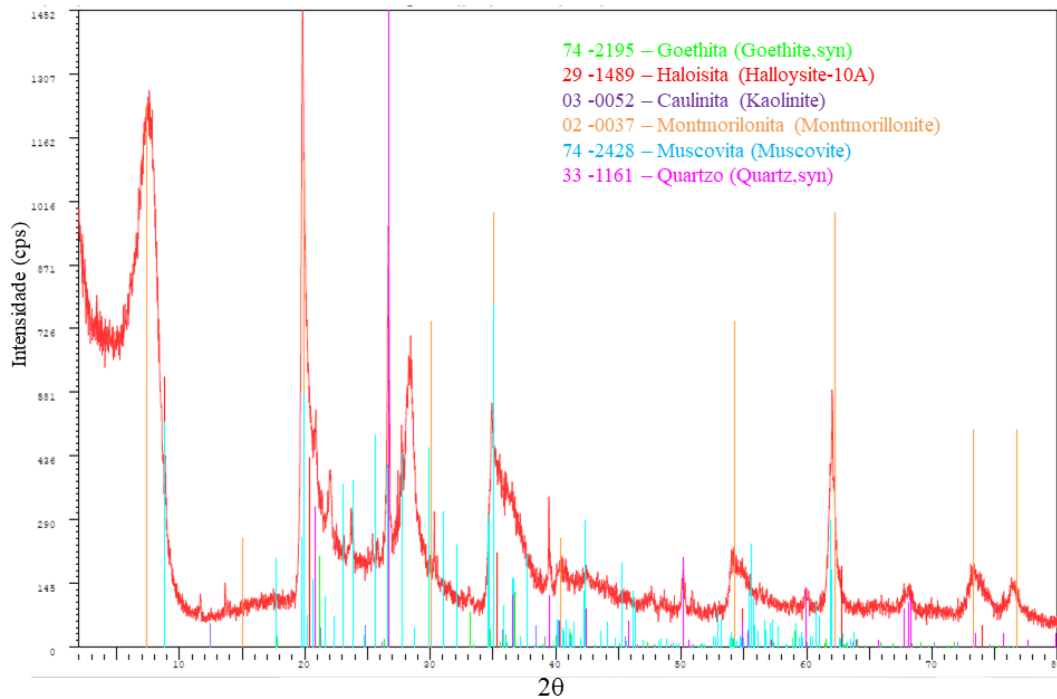
**Tabela 11 - Resultado da quantificação de fases pelo método RIR para amostra de argila**

Ficha	Fase	%Peso	%Peso (+Global amorfo)
74-2195	Goethita	1,6 (0,7)	1,2 (0,5)
29-1489	Haloisita	12,3 (1,3)	6,8 (0,7)
03-0052	Caulinita	1,1 (0,6)	0,6 (0,4)
02-0037	Montmorilonita	24,8 (3,6)	12,0 (1,7)
74-2428	Muscovita	52,1 (1,8)	33,1 (0,9)
33-1161	Quartzo	8,1 (4,6)	4,7 (2,1)
Global amorfo		-	41,7

Fator Residual = 0,0

Fonte: Próprio autor, 2022.

**Figura 14 - Gráfico da quantificação de fases pelo método RIR para a amostra de argila**



Fonte: Próprio autor, 2022.

Para a amostra de carbetto de silício, a quantificação indicou a presença de 100,0% da fase, mesmo ao considerar a fase amorfa. Portanto, pode-se afirmar que a amostra de carbetto de silício é composta por uma fase 100,0% cristalina. Os resultados da quantificação de fases para o carbetto de silício são descritos na Tabela 12.

**Tabela 12 - Resultado da quantificação de fases pelo método RIR para amostra de carbetto de silício**

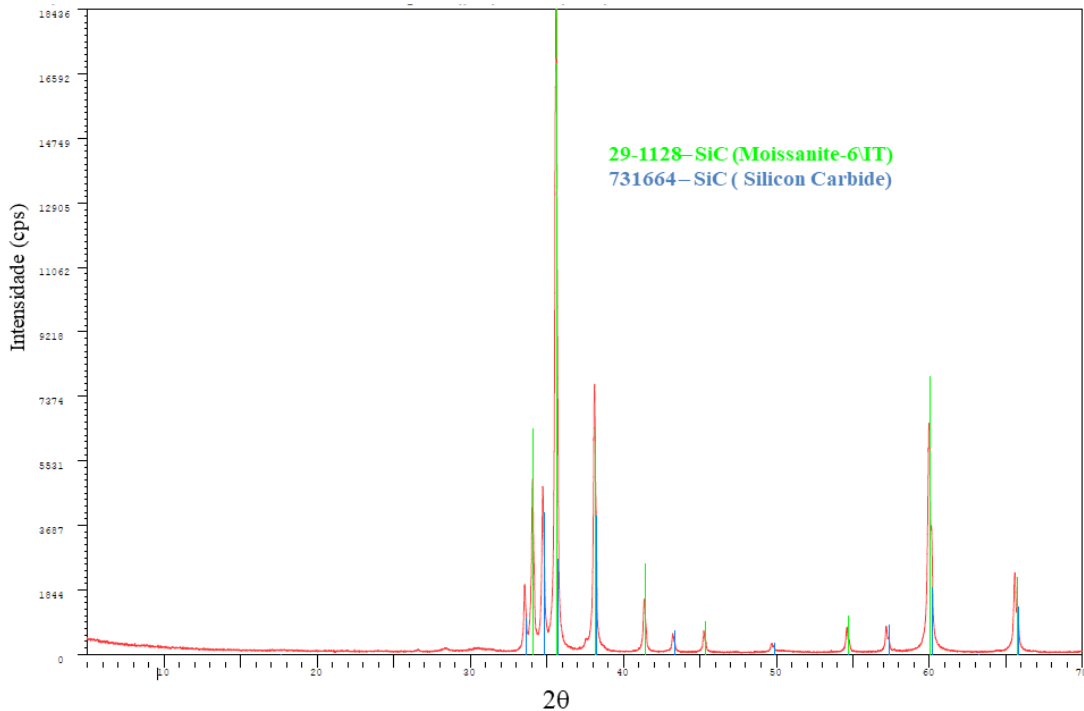
Ficha	Fase	%Peso	%Peso (+Global amorfo)
29-1128	Carbetto de silício	100,0 (9,6)	100,0 (9,3)
Global amorfo		-	0,0
Fator Residual = 0,0			

Fonte: Próprio autor, 2022.

O gráfico de quantificação para o método RIR é apresentado na Figura 15. O fator residual obtido foi de 0,0, indicando boa convergência na quantificação. A amostra de carbetto de silício apresentou uma particularidade, ao necessitar de mais de uma ficha cristalográfica

para que houvesse correspondência com as posições e intensidade dos picos, devido à variação dos valores dos parâmetros de rede.

**Figura 15 - Gráfico da quantificação de fases pelo método RIR para a amostra de carbetto de silício**



Fonte: Próprio autor, 2022.

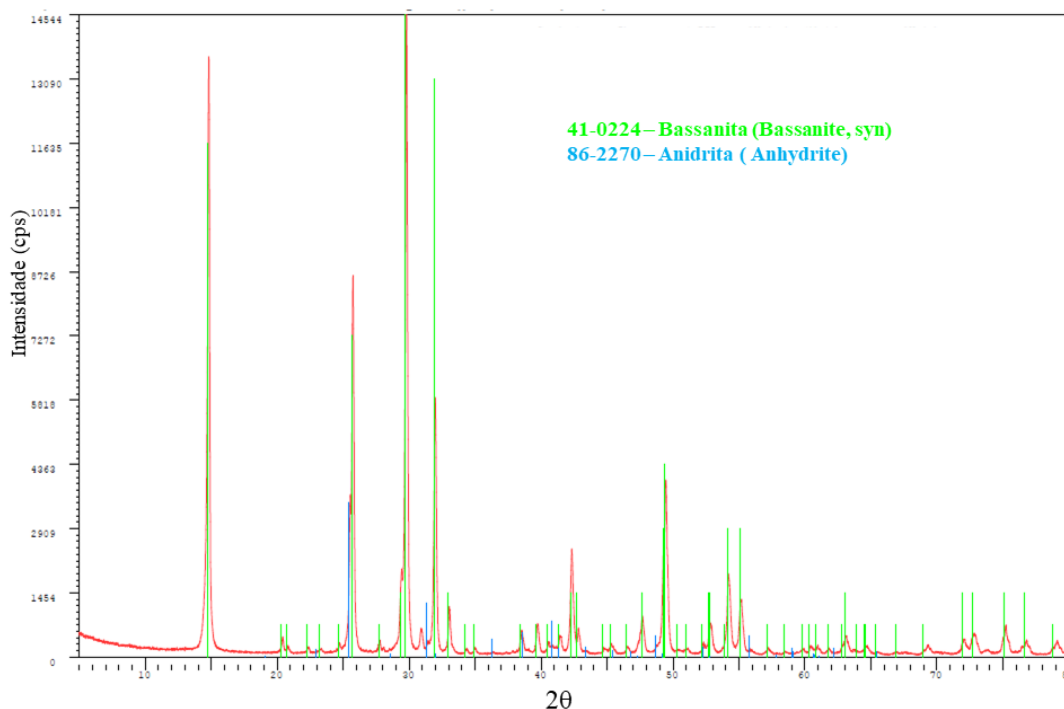
Para a amostra de gesso, a quantificação apresentou uma pequena diferença entre a amostra considerada 100,0% cristalina e com a presença de fase amorfa. O global amorfo foi de 3,4%, havendo maior redução para a fração da fase bassanita de 85,6% para 82,5%. Na Tabela 13 estão os valores de quantificação para a amostra de gesso e na Figura 16 pode-se verificar que ocorreu uma boa convergência, com o fator residual= 0,0.

**Tabela 13 - Resultado da quantificação de fases pelo método RIR para amostra de gesso**

Ficha	Fase	%Peso	%Peso (+Global amorfo)
41-0224	Bassanita	85,6 (9,1)	82,5 (8,1)
41-2270	Anidrita	14,4 (1,1)	14,0 (1,2)
Global amorfo		-	3,4
Fator Residual = 0,0			

Fonte: Próprio autor, 2022.

**Figura 16 - Gráfico da quantificação de fases pelo método RIR para a amostra de gesso**



Fonte: Próprio autor, 2022.

A amostra de resíduo de rocha apresentou a maior variação entre as quantidades das fases para uma amostra considerada 100,0% cristalina e com a presença de fase amorfa, conforme pode ser observado na Tabela 14. Para a situação com a amostra composta somente por fases cristalinas, podem-se verificar os maiores valores de fração em peso para as fases muscovita (35,8%), quartzo (17,3%) e albita (17,1%), seguido das fases caulinita, haloisita, dolomita e calcita.

A quantificação indicou a alta concentração de material amorfo na mistura (97,7%), devido à grande banda de amorfismo observada no difratograma da amostra. A quantidade de fase amorfa quantificada justifica a dificuldade em associar os picos das intensidades das fases cristalinas com os valores disponíveis em literatura e nos bancos de dados (GUALTIERI, 2000). Observa-se no gráfico obtido para a quantificação das fases, apresentado na Figura 17, a diferença entre a curva do difratograma experimental e das intensidades das fases presentes.

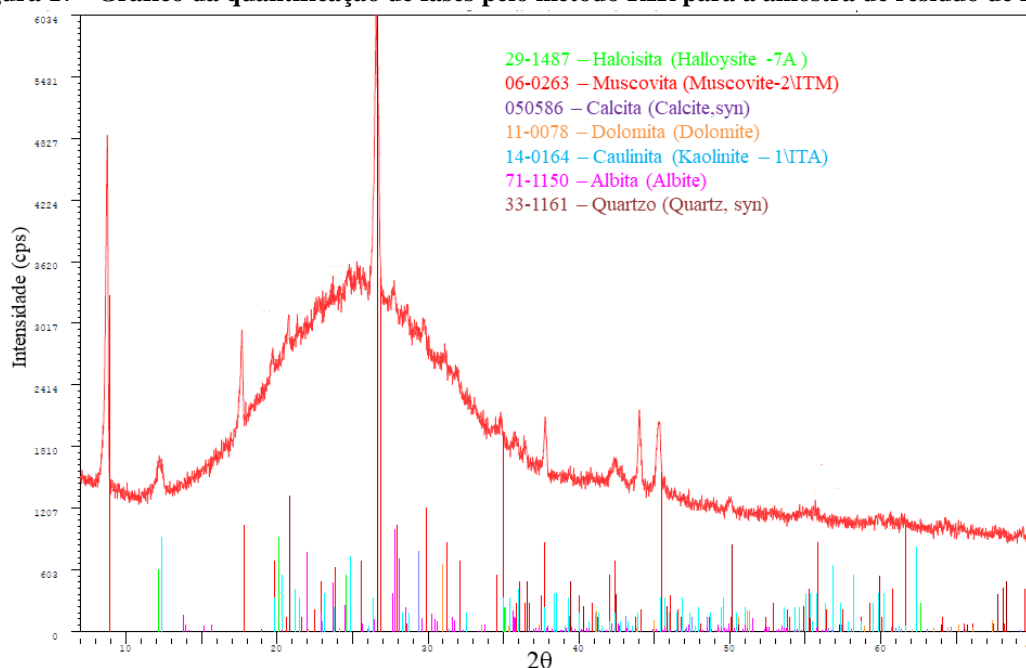


**Tabela 14 - Resultado da quantificação de fases pelo método RIR para amostra de resíduo de rocha**

Ficha	Fase	%Peso	%Peso (+Global amorfo)
29-1187	Haloisita	9,5 (0,7)	0,2 (0,0)
06-0263	Muscovita	35,8 (4,2)	0,9 (0,1)
05-0586	Calcita	4,1 (0,7)	0,1 (0,0)
11-0078	Dolomita	6,8 (0,7)	0,2 (0,0)
14-0164	Caulinita	9,5 (0,7)	0,4 (0,0)
71-1150	Albita	17,1 (0,7)	0,4 (0,0)
33-1161	Quartzo	17,3 (5,4)	0,7 (0,1)
Global amorfo		-	97,7

Fator Residual = 0,0

Fonte: Próprio autor, 2022.

**Figura 17 - Gráfico da quantificação de fases pelo método RIR para a amostra de resíduo de rocha**

Fonte: Próprio autor, 2022.

Para amostra de resíduo de minério de ferro, assim como ocorreu para a amostra de gesso, houve uma pequena variação nos valores entre a amostra 100,0% cristalina e com presença de fase amorfa. Na Tabela 15 são apresentados todos os valores de quantificação pelo método RIR. A fração amorfa quantificada foi de 1,3%.

Ao observar o resultado da quantificação, pode-se afirmar que a amostra de resíduo de minério é composta em sua maioria pelas fases muscovita (54,3%) e quartzo (33,9%),

correspondendo a 88,2% em peso, e menores quantidades das demais fases identificadas. O difratograma para quantificação de fases pelo método RIR para o resíduo de minério é observado na Figura 18.

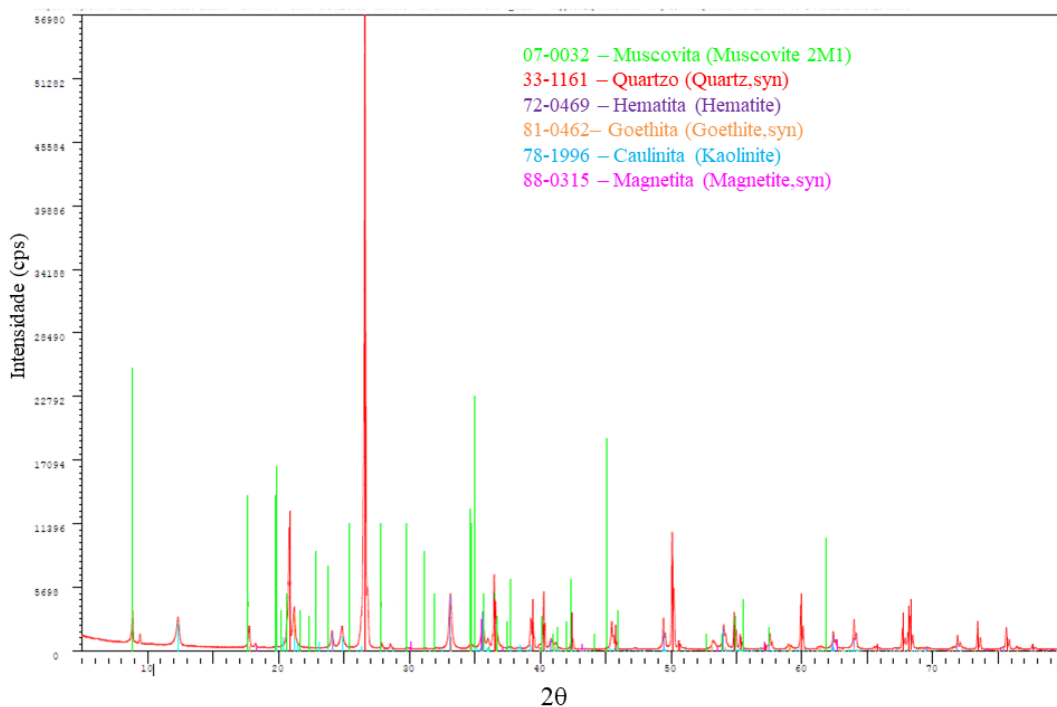
**Tabela 15 - Resultado da quantificação de fases pelo método RIR para amostra de resíduo de minério de ferro**

Ficha	Fase	%Peso	%Peso (+Global amorfo)
07-0032	Muscovita	54,3 (6,2)	53,4 (4,6)
33-1161	Quartzo	33,9 (4,0)	32,4 (3,1)
72-0469	Hematita	3,3 (0,6)	4,0 (0,7)
81-0462	Goethita	2,5 (0,6)	3,0 (0,7)
78-1996	Caulinita	4,8 (0,6)	4,5 (0,7)
88-0315	Magnetita	1,2 (0,6)	1,4 (0,7)
Global amorfo		-	1,3

Fator Residual = 0,0

Fonte: Próprio autor, 2022.

**Figura 18 - Gráfico da quantificação de fases pelo método RIR para a amostra de resíduo de minério de ferro**



Fonte: Próprio autor, 2022.

### 5.3 Análise comparativa das quantificações entre os métodos

Para a amostra de argila, a comparação entre os valores obtidos para a quantificação de fases pelo método de Rietveld e RIR é mostrada na Tabela 16. Ao considerar somente fases cristalinas, o percentual para a fase muscovita pelo método RIR foi próximo do valor encontrado pelo método de Rietveld, com uma diferença de 0,9%. Para as fases goethita, caulinita e quartzo, houve uma redução nos percentuais de 66,7%, 91,1% e 8,0%, respectivamente. Para as fases montmorilonita e haloisita, os percentuais encontrados em RIR foram de 24,8% e 12,3%, havendo um acréscimo superior a 100,0% para a montmorilonita e de 36,7% para a haloisita para o método RIR.

**Tabela 16 - Comparação da quantificação de fases entre os métodos de Rietveld e RIR para a amostra de argila**

Fase	Método de Rietveld %Peso	Método RIR	
		%Peso	%Peso (+ Global amorfo)
Goethita	4,8	1,6	1,2
Haloisita	9,0	12,3	6,8
Caulinita	12,3	1,1	0,6
Montmorilonita	12,4	24,8	12
Muscovita	52,6	52,1	33,1
Quartzo	8,8	8,1	4,7

Fonte: Próprio autor, 2022.

Embora um padrão interno não tenha sido utilizado para a quantificação de fase amorfa pelo método de Rietveld, o método RIR forneceu em sua análise um percentual amorfo, estimado em 41,7%. Observou-se que houve redução nos percentuais de todas as fases, mantendo-se em maior quantidade em relação às demais a fase muscovita. De acordo com Chung (1974), o método RIR possui precisão capaz de detectar frações em peso de até 0,5%, dependendo da natureza da amostra, como pode ser observado para o percentual da fase caulinita.

Na Tabela 17 é apresentada a análise quantitativa das fases para a amostra de resíduo de rocha pelos métodos de Rietveld e RIR. O método de Rietveld indicou maiores concentrações das fases dolomita e muscovita, enquanto que pelo método RIR, as maiores porcentagem em peso foram obtidas para as fases muscovita, quartzo e albita.

**Tabela 17 - Comparação da quantificação de fases entre os métodos de Rietveld e RIR para a amostra de resíduo de rocha**

Fase	Método de Rietveld %Peso	Método RIR	
		%Peso	%Peso (+ Global amorfo)
Haloisita	10,0	9,5	0,2
Muscovita	19,5	35,8	0,9
Calcita	8,6	4,1	0,1
Dolomita	40,3	6,8	0,2
Caulinita	9,0	9,5	0,4
Albita	9,1	17,1	0,4
Quartzo	3,4	17,3	0,7

Fonte: Próprio autor, 2022.

Para o método RIR, houve a redução equivalente a 83,1% para a fase dolomita em de Os acréscimos obtidos nesse método foram de 83,6% para a muscovita, 87,9% para a albita e equivalente ao quádruplo do valor encontrado em Rietveld para o quartzo. O percentual obtido para a fase amorfa pelo método RIR correspondeu a 97,7% da composição da amostra, detectando somente traços das fases cristalinas, com o maior valor para a muscovita de 0,9%.

O conteúdo amorfo está de acordo com o comportamento da linha de base observado no difratograma da amostra (Figura 12). Assim como foi observado por Gobbo (2009), verificou-se que as fases com maiores proporções de fase amorfa (argila e resíduo de rocha) apresentaram os menores valores para o parâmetro de ajuste  $\chi^2$  do método de Rietveld (1,8% e 2,3%, respectivamente).

A amostra de carbetto de silício apresentou valores iguais para ambos os métodos, com 100,0% de fase cristalina identificada. Para o método RIR, observou-se que os picos das fichas escolhidas apresentaram deslocamentos em  $2\theta$  em relação aos picos detectados no difratograma, embora tenha havido uma boa correlação do método. Para o método de Rietveld, a dificuldade encontrada foi em relação aos dados cristalográficos disponíveis nos bancos, havendo divergência entre os valores dos parâmetros da ficha escolhida e dos arquivos cristalográficos.

Para a amostra de gesso, o método RIR apresentou uma redução de 4,0% para a fase bassanita e um aumento de 33,3% para a fase anidrita, ao se comparar com os valores obtidos pelo método de Rietveld, conforme se observa na Tabela 18.

Ao considerar uma presença de 3,4% de conteúdo amorfo na amostra, os percentuais obtidos para o método RIR tiveram uma redução de 3,6% (bassanita) e 2,8% (anidrita). Em amostras com somente duas fases, os valores de RIR obtidos para cada fase da amostra analisada correspondem aos valores da maior intensidade do pico para uma mistura de 50:50 (CHUNG, 1974).

**Tabela 18 - Comparação da quantificação de fases entre os métodos de Rietveld e RIR para a amostra de gesso**

Fase	Método de Rietveld %Peso	Método RIR	
		%Peso	%Peso (+ Global amorfo)
Bassanita	89,1	85,6	82,5
Anidrita	10,8	14,4	14,0

Fonte: Próprio autor, 2022.

A amostra de resíduo de minério apresentou a maior divergência entre os valores de quantificação para os métodos avaliados, conforme apresentado na Tabela 19. O método de Rietveld indicou a predominância da fase quartzo, seguido das fases caulinita e hematita. Para o método RIR, ao considerar somente a presença de fases cristalinas, os maiores percentuais foram obtidos para a muscovita e o quartzo, com percentuais inferiores a 5,0% para as demais fases. Entretanto, a quantidade de magnetita obtida pelo método RIR foi superior ao dobro do valor encontrado em Rietveld.

Para o quartzo, a redução do percentual foi de 47,4%. O conteúdo amorfo obtido foi de 1,3%, gerando pouca variação entre os valores quantificados pelo método RIR. O aumento do percentual da fase muscovita equivaleu a 14 vezes o percentual encontrado pelo método de Rietveld, sendo esse o maior valor de diferença encontrado ao se comparar os métodos.

**Tabela 19 - Comparação da quantificação de fases entre os métodos de Rietveld e RIR para a amostra de resíduo de minério de ferro**

Fase	Método de Rietveld %Peso	Método RIR	
		%Peso	%Peso (+ Global amorfo)
Magnetita	0,5	1,2	1,4
Goethita	8,1	2,5	3,0
Hematita	11,3	3,3	4,0
Caulinita	11,7	4,8	4,5
Muscovita	3,9	54,3	53,4
Quartzo	64,4	33,9	32,4

Fonte: Próprio autor, 2022.

Ao avaliar a composição química, percebe-se que esse percentual para a fase muscovita não está de acordo com o resultado obtido, visto a baixa fração de óxido de potássio (0,3%) na amostra. De acordo com Hillier (2000), o valor de RIR utilizado para a fase muscovita não é obtido a partir do pico de maior intensidade, sendo somente um valor conveniente para a realização dos cálculos. Essa afirmação pode explicar a divergência dos percentuais encontrados pelos métodos Rietveld e RIR.

Verifica-se que, para a quantificação das fases cristalinas, o método de Rietveld se mostrou mais adequado, com percentuais que corroboram com as composições químicas de cada amostra. Segundo Gualtieri (2000), o ajuste entre os padrões experimental e calculado pelo método de Rietveld é válido para estruturas cristalinas simples, como as da dolomita, calcita, hematita e quartzo, pois para as estruturas complexas há a compensação pelos fatores de escala, superestimando a quantidade da fase na mistura.

Esse método fornece mais informações sobre o material analisado, como dados sobre a quantificação de fases, refinamentos da estrutura cristalina e célula unitária, análise da microestrutura e da orientação preferencial (BISH; HOWARD, 1988; PAIVA-SANTOS, 2009). Entretanto, sem a utilização de um padrão interno, a sua aplicação é limitada a misturas com múltiplas fases cristalinas e baixa proporção de amorfo, como foi observado para as amostras de carbetto de silício, gesso e resíduo de minério de ferro. Para amostras com alta proporção de amorfo, como as amostra de argila e resíduo de rocha, ao utilizar esse método deve-se adicionar uma quantidade de um padrão interno conhecido, para assim, ser

possível determinar a quantidade de fração amorfa. A adição desse padrão torna o método extremamente complexo (GOBBO, 2009; WALENTA; FÜLLMANN, 2004).

A interface EXPGUI utilizada possui fácil manuseio, sendo preciso pouco tempo de prática para compreender o seu funcionamento. O refinamento pode ser aplicado para até nove fases simultaneamente, podendo refinar os parâmetros e fatores de cada fase de forma individual. Entretanto, o método de Rietveld requer um maior tempo de dedicação e estudo (PAIVA-SANTOS, 2009) para que haja completo entendimento da coerência dos resultados obtidos.

Em relação ao método RIR, verificam-se vantagens como não serem necessários conhecimentos prévios sobre a estrutura cristalina da amostra, não ser preciso uma curva de calibração e possibilidade de quantificar a fase amorfa. O método é comumente utilizado para sistemas puros ou com duas fases, nos quais apresenta melhor precisão de análise, porém também pode ser aplicado para amostras múltiplas fases contanto que não haja sobreposição dos picos e que as amostras não possuam orientação preferencial (CHUNG, 1974; HUBBARD; SNYDER, 1988). O método RIR permitiu confirmar e estimar a quantidade de material amorfo presente nas amostras de argila e resíduo de rocha, favorecendo a sua utilização em amostras desconhecidas ou com possível presença de amorfismo.

O software utilizado mostrou-se de fácil manuseio e praticidade, não sendo necessária a migração para outro programa ou busca dos dados cristalográficos em bancos externos, assim como foi para o método de Rietveld. Entretanto, o método RIR está suscetível a erros devido à sobreposição de picos de intensidade e uso de valores de RIR tabelados ao invés dos experimentais, gerando menor precisão dos resultados. Outra limitação para este método se refere às quantidades de fases utilizadas nos padrões dos softwares (50% da fase pura) serem diferentes das quantidades presentes nas amostras, o que interfere na exatidão dos valores.

## 6 CONCLUSÃO

A realização da avaliação entre os métodos de Rietveld e RIR na quantificação de fases mineralógicas trouxe observações sobre o tema que possibilitaram que os objetivos deste trabalho fossem atingidos. Foi possível identificar as fases cristalinas presentes nas amostras pela técnica de difração de raios X, ao atribuir os picos com maiores intensidades aos picos característicos das fases encontradas na literatura. Ao comparar os gráficos dos métodos de Rietveld e RIR para as amostras analisadas, percebe-se que ambos confirmaram a presença de todas as fases identificadas por meio das intensidades dos picos característicos. Porém, o método de Rietveld apresentou um melhor ajuste para o perfil dos picos, indicado pela linha de diferença.

Conseguiu-se quantificar os teores de todas as fases cristalinas presentes tanto pelo método de Rietveld, quanto pelo método RIR. Verificou-se que o método de Rietveld apresentou melhor precisão dos resultados de quantificação, estando de acordo com as análises químicas. Observou-se que para as amostras de carvão de silício e gesso as análises quantitativas por ambos os métodos alcançaram valores de percentuais aproximados, sendo indicados para esses tipos de amostras.

Houve significativa divergência entre os percentuais encontrados para as amostras de argila, resíduo de rocha e resíduo de minério de ferro, sendo que para essa última amostra foi obtida a maior diferença entre as fases cristalinas. Percebeu-se que, embora os métodos apresentem vantagens e limitações, o método de Rietveld é o método mais indicado e confiável para a análise quantitativa de fases cristalinas, como pode ser observado para a amostra de resíduo de minério de ferro, ao corroborar com os resultados de análises complementares (FRX).

Entretanto, caso não haja informações sobre a estrutura cristalina ou exista a possibilidade de presença de material amorfo (amostras de argila e resíduo de rocha), esse método torna-se muito complexo. Assim, pode-se optar por utilizar o método RIR para estimar a quantidade de amorfo, contanto que haja o cuidado e controle durante a preparação das amostras para evitar orientações preferenciais e sobreposição de picos. Para as amostras de argila e resíduo de rocha, a combinação dos métodos Rietveld-RIR é uma alternativa viável para análise, visto que a sua combinação acarreta na compensação das limitações, ao permitir estimar a composição cristalina e amorfa dos materiais, contribuindo para maior confiabilidade dos resultados.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARBOSA, A. A; FERRAZ, A.V.; SANTOS, G.A. Caracterização química, mecânica e morfológica do gesso  $\beta$  obtido do polo do araripe. **Cerâmica**, v. 60, p. 501-508, 2014. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/sBfG5vkZscNKqDcQmJLpWTv/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 22 jan. 2022.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-X em cristais**. Universidade Federal do Ceará, 2000. Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>. Acesso em: 08 dez.2021.
- BISH, D.L; HOWARD,S.A. Quantitative phase analysis using the rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v.21, p. 86-91, 1988.
- BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Microestrutura e propriedades de porcelanas (Porcelain microstructure and technical properties). **Cerâmica**, v. 50, p. 291–299, 2004.
- CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais : uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002.
- CASTRO, A.C. **Determinação quantitativa de fases em ZrO<sub>2</sub> – MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando o método de Rietveld**. 2007. 94f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: [http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Antonio%20Carlos%20de%20Castro\\_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Antonio%20Carlos%20de%20Castro_M.pdf). Acesso em: 17 fev. 2021.
- CONNOLLY,J.R. **Introduction to Quantitative X-Ray Diffraction Methods**, Introduction to X-ray Powder Diffraction, 2012.
- CULLITY,B.D. **Elements of X-ray diffraction**. 2 ed. New York: Addison – Wesley Publishing Company Inc, 1978.
- CHUNG. F.H. Quantitative interpretation of x-ray Diffraction patterns of mixtures.I.matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v.7, p. 519-525, 1974.
- DAVIS, B. L; KATH, R.; SPILDE, M. The reference intensity ratio: its measurement and significance. **Powder Diffraction**, v.5, p.76-78, 1990.
- FONSECA, H.T.C. **Quantificação de fases por difração de raios x dum cerâmico**. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2011.
- FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. Beneficiamento de diatomita da bahia. Série **Rochas e Minerais Industriais**, n.7, 52p. CETEM/MCT, 2002.
- FREITAS, S.O.; AMARAL, I.B.C.; REIS, A.B. Processo de beneficiamento de rejeitos de minério de ferro por meio de flotação em diferentes concentrações. **Revista Tecnológica**, v.29, n. 1, p.217-226, 2020. Disponível em:

<https://periodicos.uem.br/ojs/index.php/RevTecnol/article/view/50859>. Acesso em 25 jan. 2022.

GUALTIERI, A.F. Accuracy of xrpd qpa using the combined rietveld-rir method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, p.267-278, 2000.

GOBBO, L.A. **Aplicação da difração de raios-x e método de rietveld no estudo do cimento portland**. 2009. 273f. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44137/tde-23072009-144653/publico/LAG.pdf>. Acesso em: 15 dez. 2021.

GOBBO, L.A. **Os compostos de clínquer portland: sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento rietveld**. 2003. 157f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. Disponível em <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44133/tde-09102003-112552/publico/CAPITULOIII-DifracaoDeRaios-X.pdf>. Acesso em: 17 fev.2021.

HILLIER, S. Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. **Clay Minerals**, v. 35, n. 1, p. 291–302, 2000.

HUBBARD, C. R.; SNYDER, R. L. RIR – measurement and use in quantitative xrd. **Powder Diffraction**, v. 3, n. 2, p. 74–77, 1988.

INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). **Quantitative analysis reference intensity ratio (rir)**. [s.d]. Disponível em: <https://www.icdd.com/assets/tutorials/Quantitative-Analysis-RIR.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2022.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-Ray Powder Diffractometry**. New York: John Wiley & sons, Inc. 1996.

KINAST, E.J. **Refinamento Estrutural com o Método Rietveld: implementação e ensaios com o programa FullProf**. 2000. 95f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/77765>. Acesso em: 06 fev.2021.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General structure analysis system (GSAS). **Los Alamos: National Laboratory**, 2001.

LIMA, D.A. **Quantificação de fases cristalinas de incrustações em colunas de produção de petróleo pelo método Rietveld**. 2010. 109f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo)- Centro de Ciências exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010. Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2012/06/Daniel-UFRN-2010.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2021.

MARTIN, J. D. **A Software Package For Powder X-Ray Diffraction Analysis**, 2008.

McCUSKER, L.B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p.36-50, 1999.

MOORE, F. **Processamento de refratários de carbetos de silício ligado com sialon**. 2001.113f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001. Disponível em: <https://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/teses/2001/98--89/file>. Acesso em: 22 jan. 2022

MOTA, E.V. **Análise quantitativa e refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld para minerais presentes em solo argiloso e suas frações**. 2008. 115f. Dissertação (Mestrado em Ciências naturais) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2008. Disponível em: [https://ead.uenf.br/moodle/pluginfile.php/9406/mod\\_resource/content/2/versao%20final.pdf](https://ead.uenf.br/moodle/pluginfile.php/9406/mod_resource/content/2/versao%20final.pdf). Acesso em: 02 dez. 2021.

MOTTA, J.F.M. et al. As matérias-primas cerâmicas. Parte I. o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. **Cerâmica Industrial**, v.6, n.2, p. 28-39, 2001.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Mathematical methods to correct spectral interferences and interelemental effects in x-ray fluorescence quantitative analysis. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 531–539, 2001.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (ed-xrf) e por reflexão total (txrf)**. p. 1–32, 1999.

PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedades**, Hemus, 2000.

PAIVA, P.R.P. et al. Evaluation of the rietveld method for the mineralogical characterization of airborne dust in a mining area. **REM – International Engineering Journal**, v.71, n.2, p. 329-334, 2019.

PAIVA-SANTOS, C.O. **Estudos de cerâmicas piezelétricas pelo método de rietveld com dados de difração de raios X**. 1990.183f. Tese (Doutorado em Ciência Física Aplicada) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/54/54132/tde-20082014-112301/publico/CarlosdeOliveiraPaivaSantosD.pdf>. Acesso em: 02 dez. 2021.

PAIVA-SANTOS, C.O. **Aplicações do método de rietveld e potencialidades do método de scarlett-madsen**. 2009. 42f. Instituto de Química, Universidade Estadual paulista, São Paulo, 2009. Disponível em: [http://noxconsultoria.com.br/labacc/aulas/textos/Aplicacoes\\_do\\_metodo\\_de\\_Rietveld.pdf](http://noxconsultoria.com.br/labacc/aulas/textos/Aplicacoes_do_metodo_de_Rietveld.pdf). Acesso em: 22 jan. 2022.

PEDROSO, D.E. **Aproveitamento do rejeito de minério de ferro em compósitos para construção civil**. 2020. 116f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica federal do Paraná, Curitiba, 2020. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/4941/2/rejeitominerioconstrucaocivil.pdf>. Acesso em: 21 jan.2022

PERALTA-SÁNCHEZ, M.G. et al. Viabilidade do uso de argilas cauliníticas do quadrilátero ferrífero para a indústria cerâmica. **Cerâmica**, v.57, p.254-262, 2011.

POPA, N. C. Texture in Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v.25, n.5, p.611 - 616, 1992.

QUEIROZ, A; KUROSAWA, R; BARRETO, R. **Difração de Raios X**. São Paulo [s.d]; Laboratório Avançado de Física Computacional, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. Disponível em: [http://www.ifsc.usp.br/~lavfis/images/BDAPostilas/ApRaios-X/Manual\\_RX\\_v2.pdf](http://www.ifsc.usp.br/~lavfis/images/BDAPostilas/ApRaios-X/Manual_RX_v2.pdf). Acesso em: 17 fev.2021.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron power-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, p. 151-152, 1967.

RIETVELD, H.M. The rietveld method: a retrospection. **Z. Kristallogr**, v.225, p. 545-547, 2010.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1989.

SANTOS, C. M. F. **Quantificação de fases argilominerais em materiais primas cerâmicos pelo método de Rietveld**. 2013. 152 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

SANTOS, P.H.T. **Influência da adição de carvão de silício m matriz cerâmica à base de alumina**. Orientador: Paulo Renato Perdigão de Paiva. 2017. 68f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Federal De Educação Tecnológica De Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017. Disponível em: [https://www.demat.cefetmg.br/wp-content/uploads/sites/25/2018/06/TCCII\\_Vers%C3%A3o-corrigida\\_Pedro-Henrique-Thiyamiti-Santos-201312070048.pdf](https://www.demat.cefetmg.br/wp-content/uploads/sites/25/2018/06/TCCII_Vers%C3%A3o-corrigida_Pedro-Henrique-Thiyamiti-Santos-201312070048.pdf). Acesso em: 04 jan.2022.

SHIGAKI, I; SAWADA, M, YOSHIOKA, K. Quantitative Analysis of Crystalline Minerals in Iron Ore Sinter by X-ray Internal Standard Method. **ISIJ International**, v.27, p.539-544, 1987.

SILVA, A.L. **Caracterização mineralógica por Difração de raios x e determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região sul da Bahia**. 2013. 114f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Técnicas Nucleares) – Ciências das Radiações, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013. Disponível em: [https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUBD-97XP2T/1/dissertacao\\_amanda.pdf](https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUBD-97XP2T/1/dissertacao_amanda.pdf). Acesso em: 13 fev.2021

SILVA, C.R.M. **Quantificação de fases mineralógicas e amorfa em solo florestal: aplicação do método de Rietveld**. Orientadora: Carla Semiramis Silveira. 2018. 73f. Monografia (Bacharelado em Química Industrial) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2018. Disponível em:

[https://app.uff.br/riuff/bitstream/handle/1/12463/MFC%202018.1\\_Caio%20Rocha%20de%20Moura%20Silva.pdf.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://app.uff.br/riuff/bitstream/handle/1/12463/MFC%202018.1_Caio%20Rocha%20de%20Moura%20Silva.pdf.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Acesso em: 28 nov. 2021.

SNYDER, R. L. The Use of Reference Intensity Ratios in X-Ray Quantitative Analysis. **Powder Diffraction**, v. 7, n. 4, p. 186–193, 1992.

SOUZA, C.C. et al. Alterações microestruturais de cerâmicas argilosas incorporadas com rejeito de minério de ferro. **Revista Matéria**, v.13, n.1, p.194-202, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/wNKCyfs53J95DWJR4pL3c8g/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 21 jan.2022.

TOBY B. H. Expgui, a graphical user interface for gsas. **Journal Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.

VAN VLACK: L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1970.

WALENTA, G.; FÜLLMANN, T. **Advances in quantitative xrd analysis for clinker, cements, and cementitious additions**. In: HUANG, T. et al (Eds). *Advances In X-ray Analysis*. 1.ed. Denver, CO, USA: Springer, p.287- 296, 2004.

WEIDLER, P.G., LUSTER, J., SCHNEIDER, J., STICHER, H., GEHRING, A.U. The Rietveld method applied to the quantitative mineralogical and chemical analysis of a ferralitic soil. **European Journal of Soil Science**, v.49, p.95–105, 1998.

WILLES, B. D.; YOUNG, R. A. New computer program for rietveld analysis of x ray powder diffraction patterns. **Journal Applied Crystallography**, v.14, p. 149-151, 1981.

YOUNG, R. A; WILES, D. B. Application of the rietveld method for structure refinement with powder diffraction data. **Advances in X-Ray Analysis**, v.24, p.1–23, 1980.