

# Difração de raios X aplicada à caracterização de bens de patrimônio cultural

Rafael Henrique Lazzari Garcia

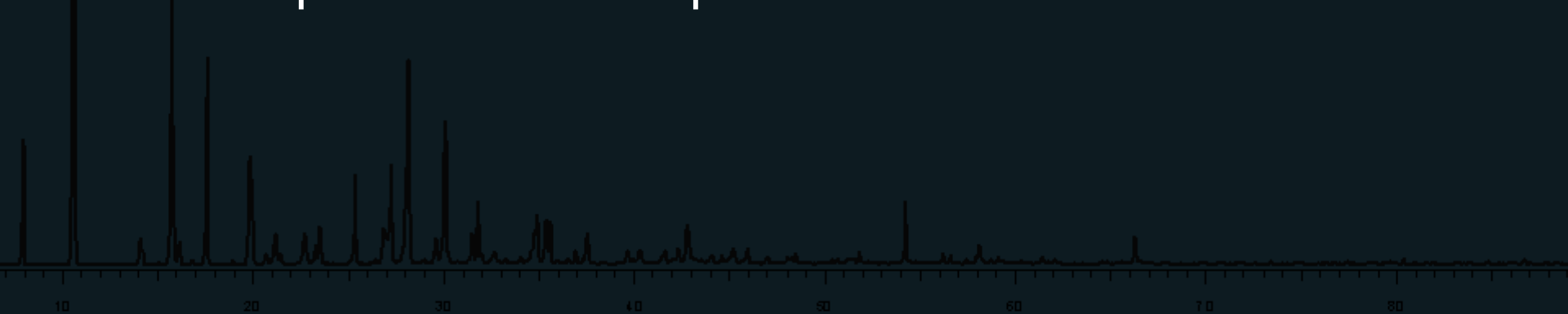
[rlgarcia@ipen.br](mailto:rlgarcia@ipen.br)

Centro do Combustível Nuclear



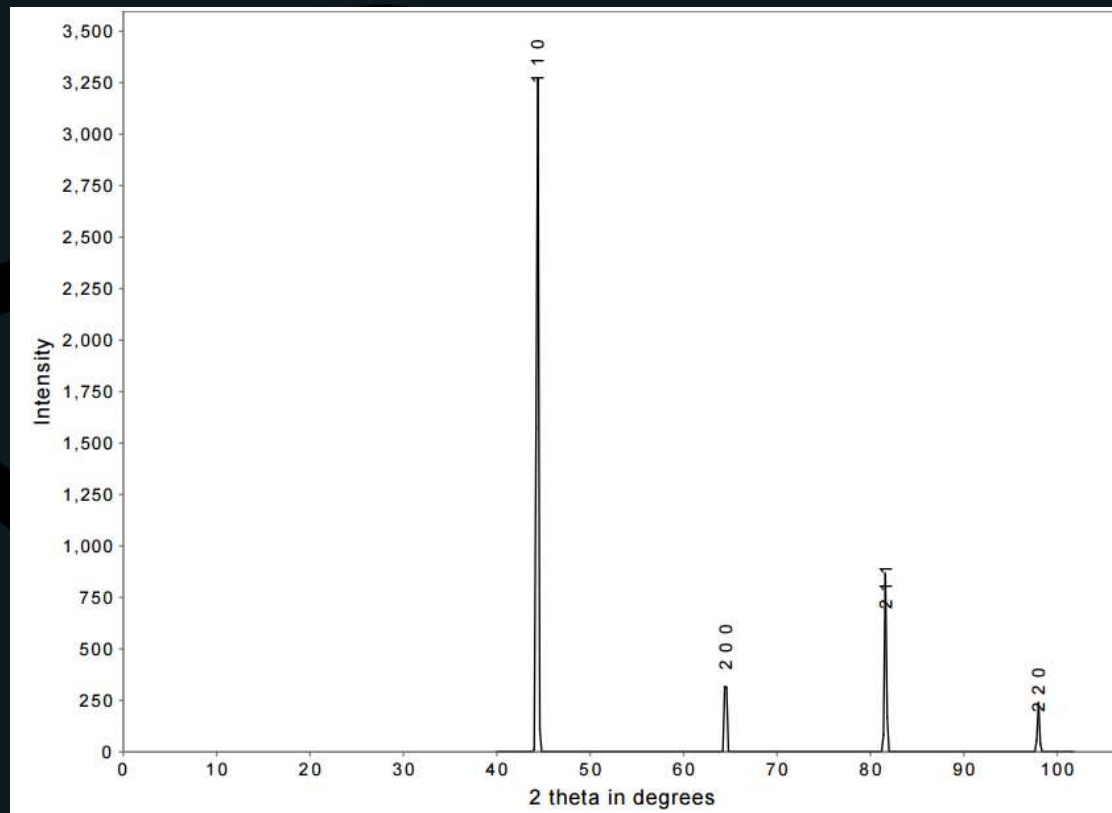
# Conteúdo

- Introdução
- Materiais Cristalinos
- Raios X
- Difração de raios X
- Identificação e quantificação de fases
- Método de Rietveld
- Exemplos em bens de patrimônio cultural



# Difração de raios X (DRX)

Técnica analítica que permite a obtenção de um padrão de difração de um material, a partir do espalhamento coerente de raio X por átomos organizados.



# Resultados obtidos por DRX

- Identificação de fases cristalinas
- Quantificação das fases cristalinas e amorfa
- Determinação de estrutura cristalina
- Tamanho cristalito
- Microdeformação
- Tensão residual
- Textura



# Por que utilizar DRX para caracterização de materiais de patrimônio cultural?

- Caracterização precisa e de mais propriedades dos materiais.
- Interpretação dos processos de manufatura, transformação e uso desses materiais no passado humano.
- Estabelecer bases para interpretação e contextualização de materiais de patrimônio cultural que não seriam possíveis de outro modo.
- Diagnóstico do estado e processo de degradação.
- Otimização de processos de conservação desses materiais.
- A DRX é o método mais simples, barato e rápido para identificar fases cristalinas. “Não destrutivo”.



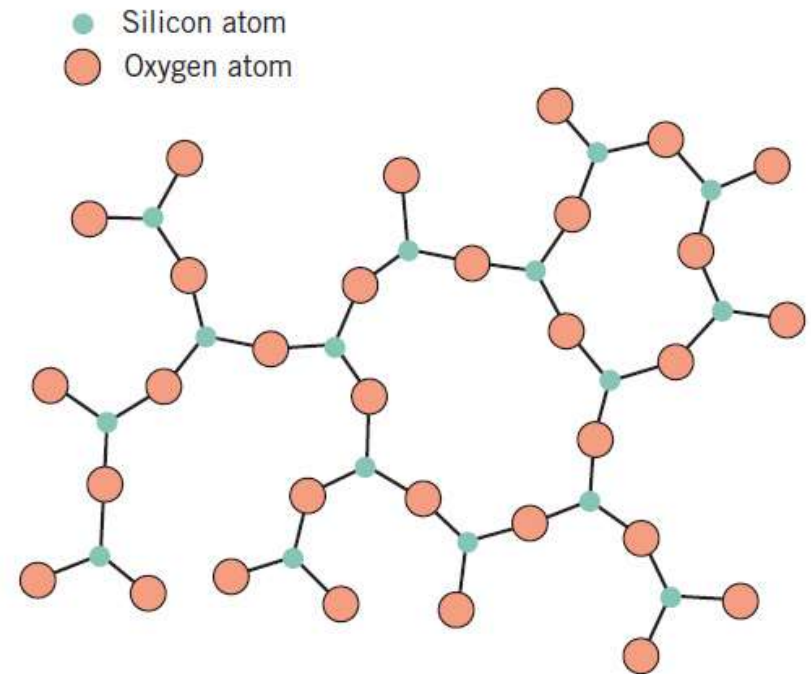
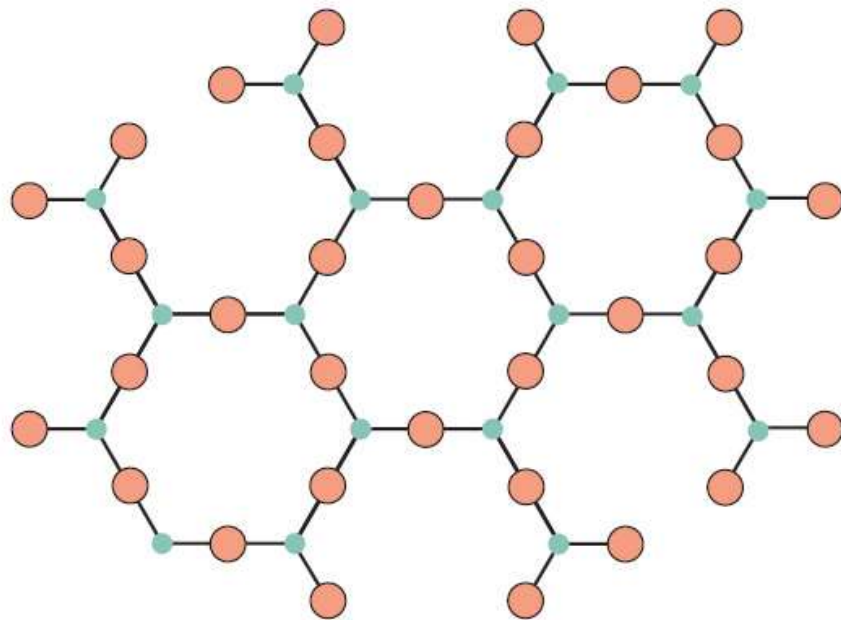
# Que respostas a DRX pode trazer?

- Identificação do material (fases cristalinas  $\neq$  composição elementar)
  - Matérias primas
  - Origem
  - Falsificação
  - Cerâmica, metal, produtos de corrosão
  - Contaminações
- Quanto de cada material numa mistura (quantificação de fases)
  - Processo de produção
  - Estado e cinética de degradação
- Propriedades de microestrutura do material
  - Processo de produção
  - Uso e finalidade
  - Estado de degradação



# Materials Cristalinos

- Materiais cristalinos x materiais amorfos



# Materiais Cristalinos

- A grande maioria da matéria sólida é cristalina (cerâmicas, metais, polímeros, proteínas)



ceramicanorio.com



www.ioelscoins.com



widestock.com.br

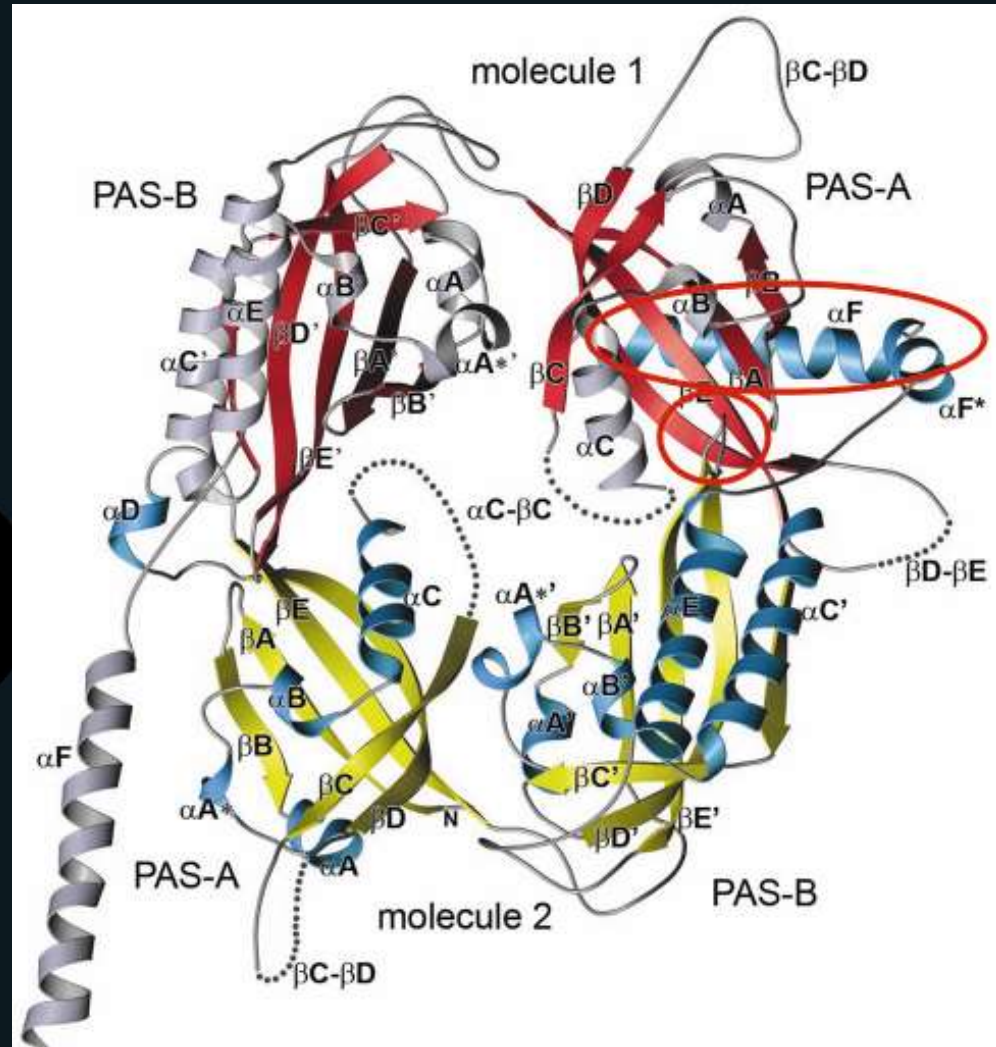






AMCP Photo

mineralman.net

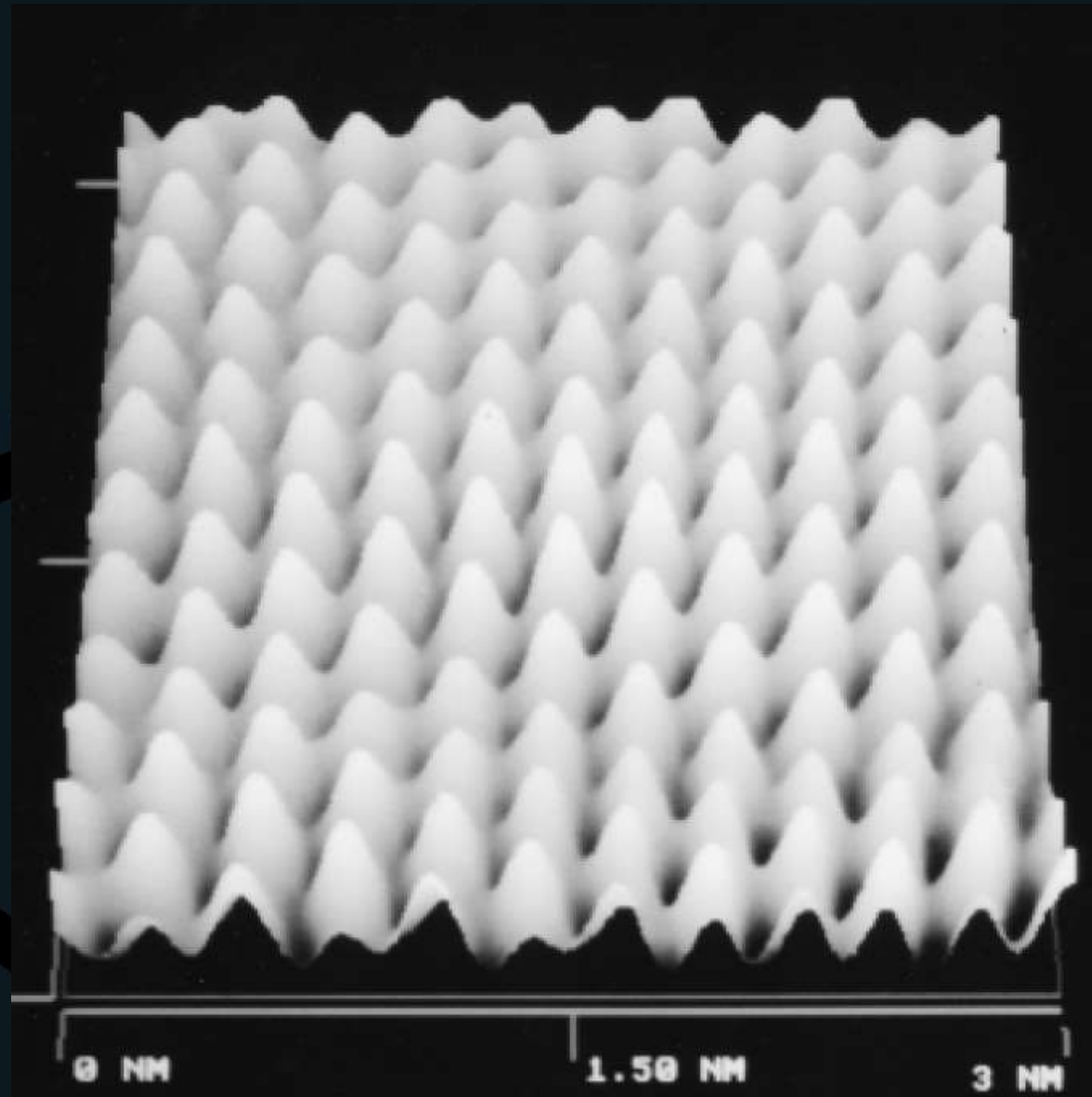


Crystal structure of the *Drosophila* Period (dPER) dimer - esrf.eu



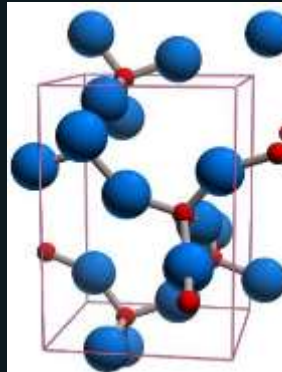
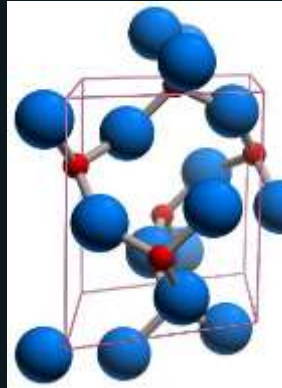
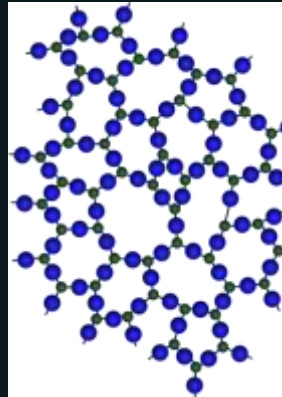
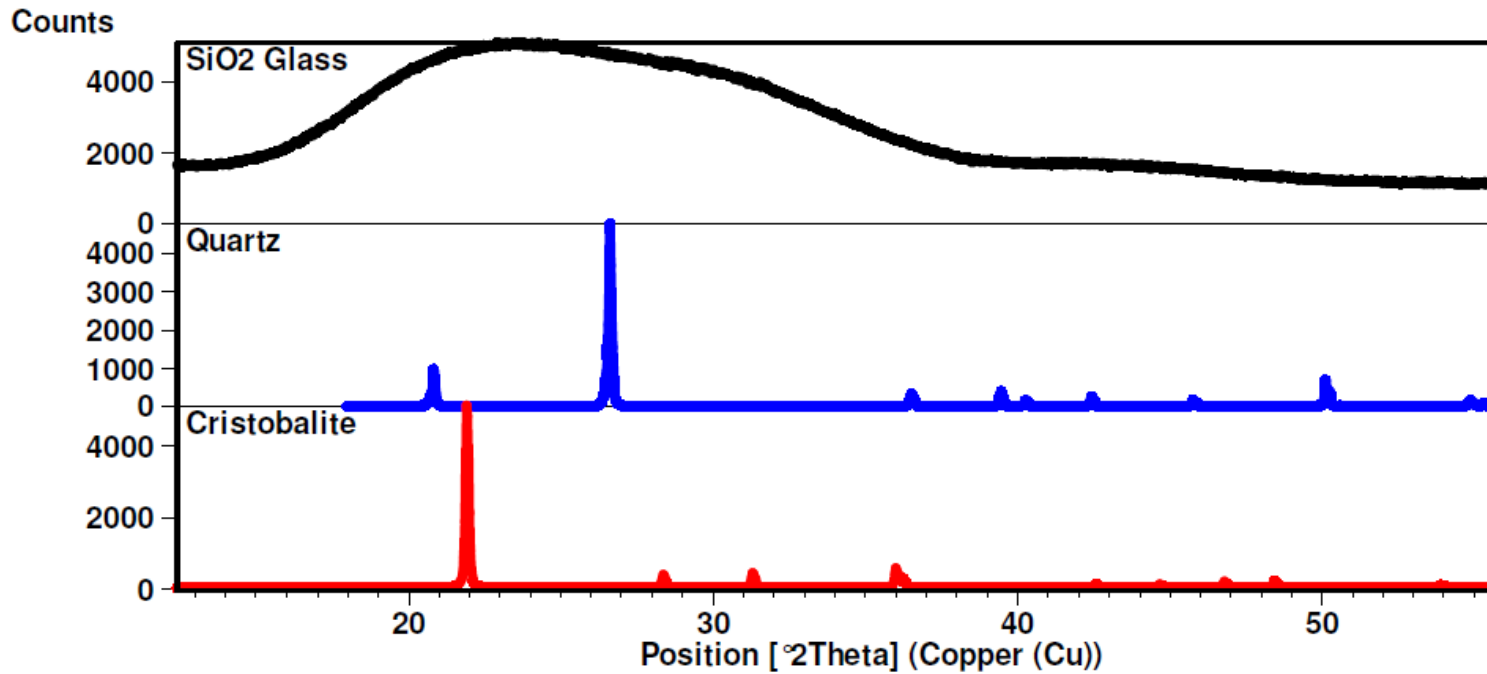
# Materiais Cristalinos

- Átomos de Au



# Materials Cristalinos

- $\text{SiO}_2$



# Materiais Cristalinos

- Sistemas cristalinos (7)
  - Reticulados de Bravais (14)
- Classe de simetria (32)
  - Grupos espaciais (230)



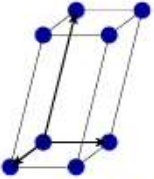
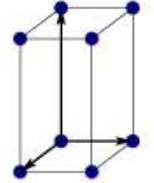
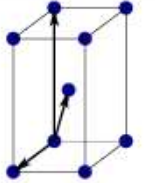
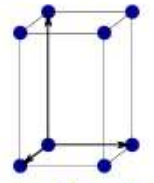
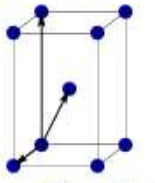
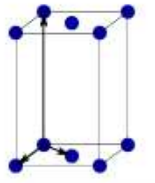
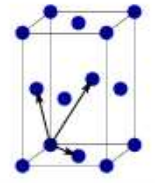
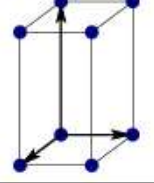
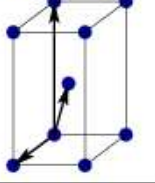
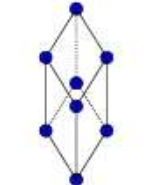
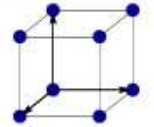
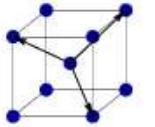
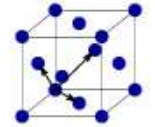
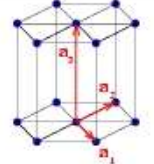
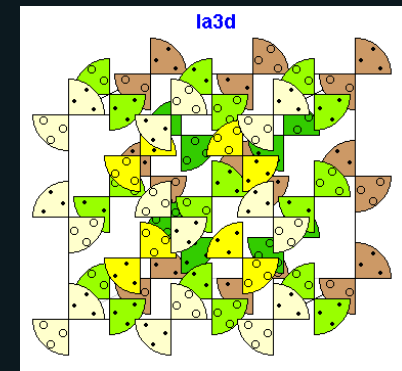
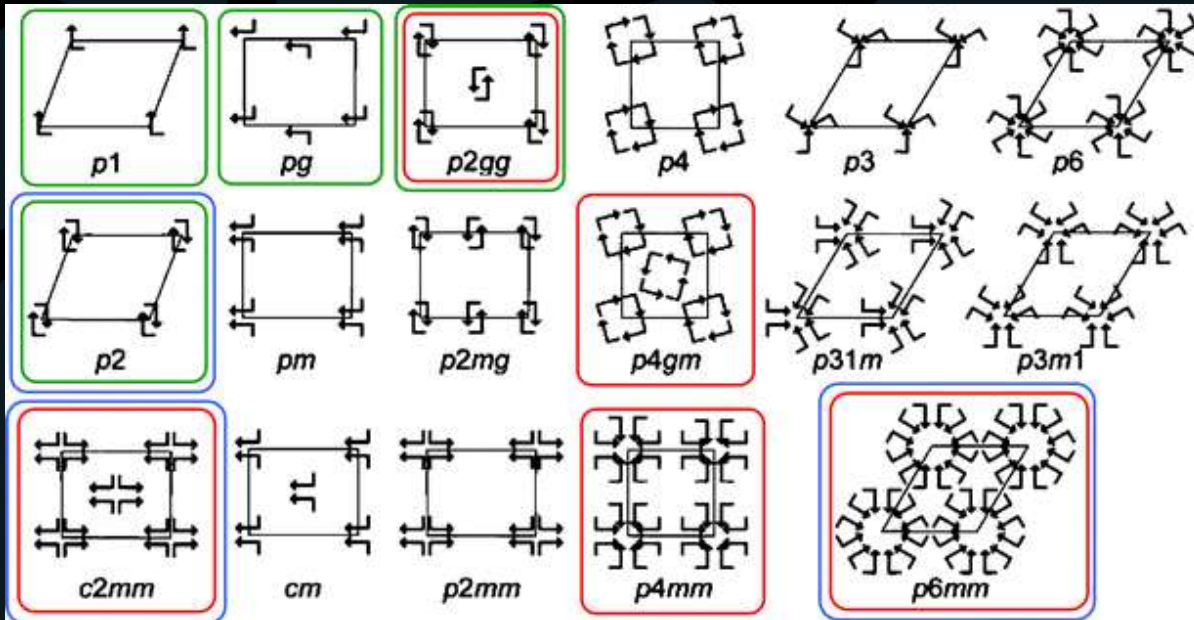
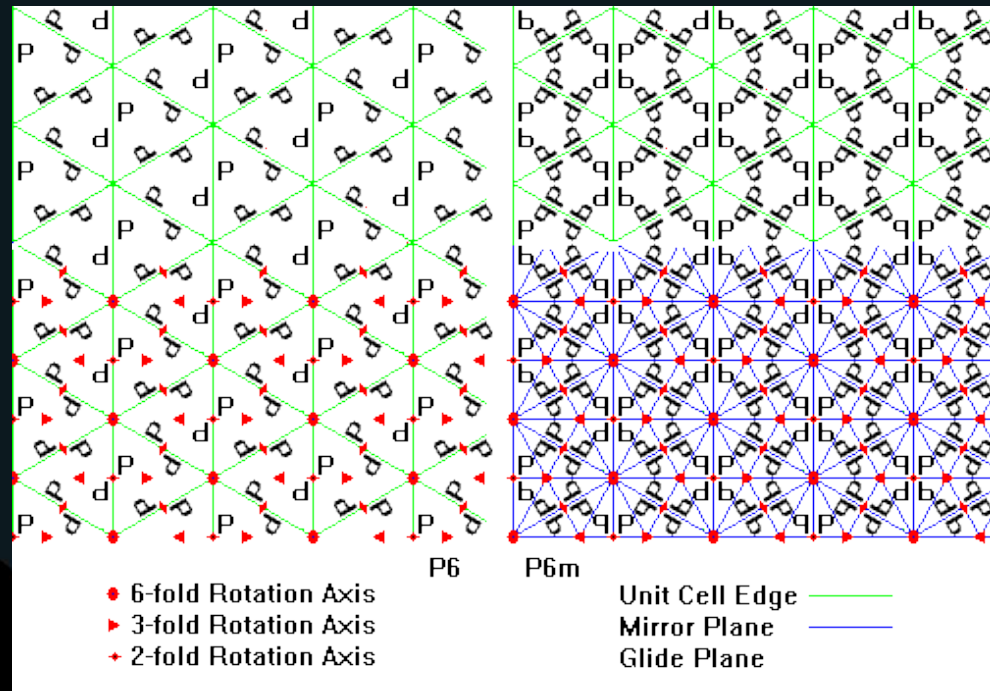
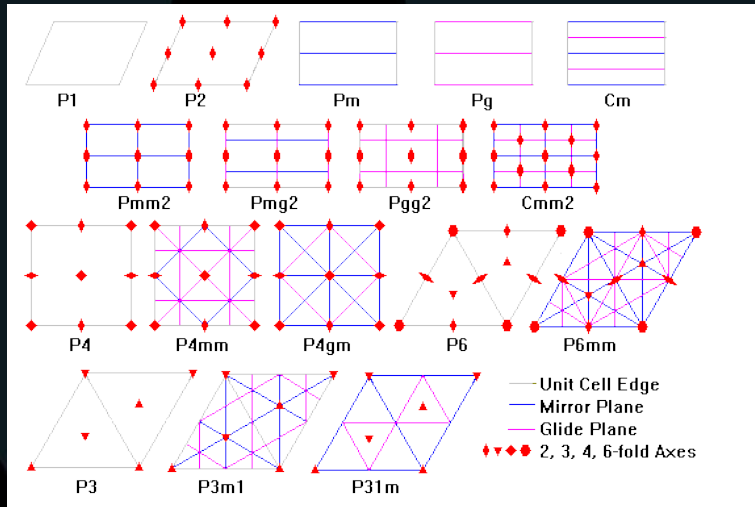
Bravais lattice	Parameters	Simple (P)	Volume centered (I)	Base centered (C)	Face centered (F)
Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ $\alpha_{12} \neq 90^\circ$				
Orthorhombic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120^\circ$				
Cubic	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				

Table 1.1: Bravais lattices in three-dimensions



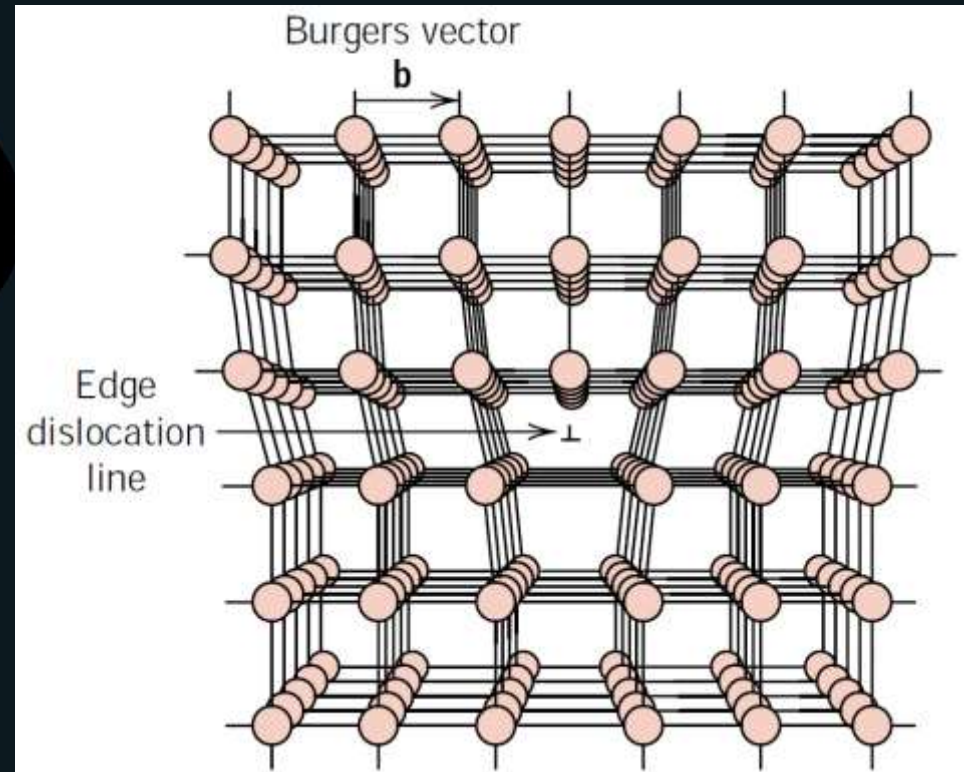
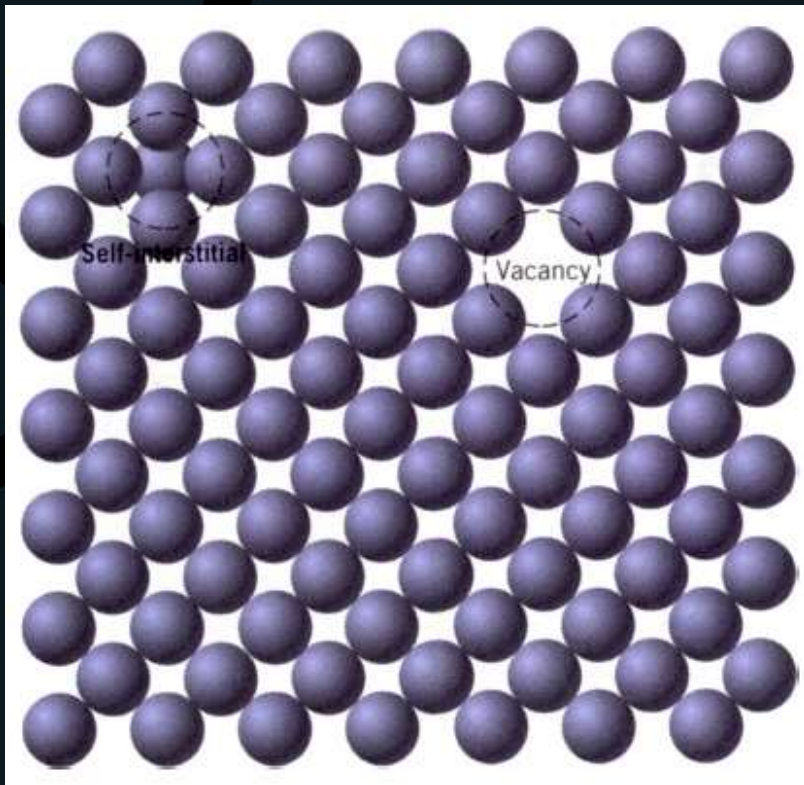


# Grupos espaciais



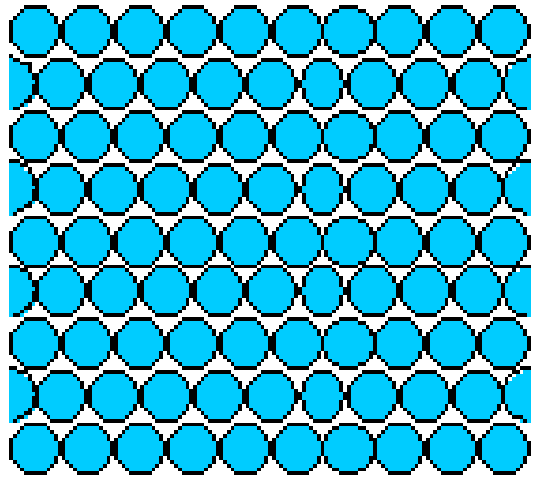
# Materials Cristalinos

- Defeitos pontuais, lineares...

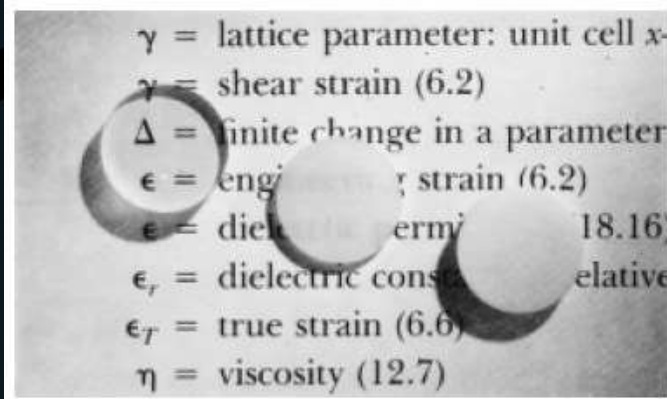


# Materiais Cristalinos

- Materiais monocristalinos x policristalinos

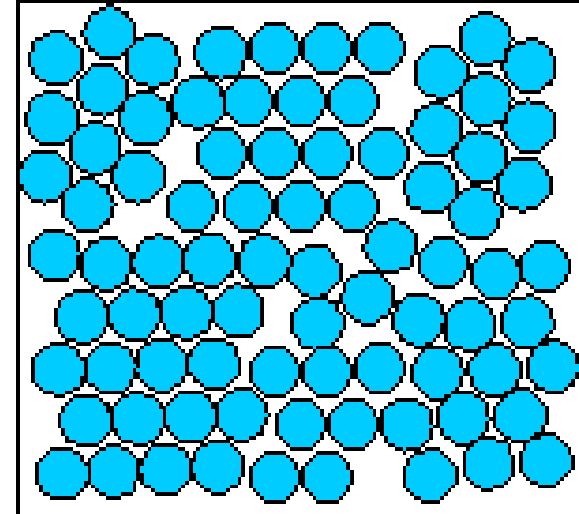


Monocrystal

A photograph of a book page with technical definitions. The text is partially obscured by three white circular markers. The visible text includes:

$\gamma$  = lattice parameter: unit cell  $x$ -  
 $\gamma$  = shear strain (6.2)  
 $\Delta$  = finite change in a parameter  
 $\epsilon$  = engineering strain (6.2)  
 $\epsilon$  = dielectric permittivity (18.16)  
 $\epsilon_r$  = dielectric constant (relative)  
 $\epsilon_T$  = true strain (6.6)  
 $\eta$  = viscosity (12.7)

Calister



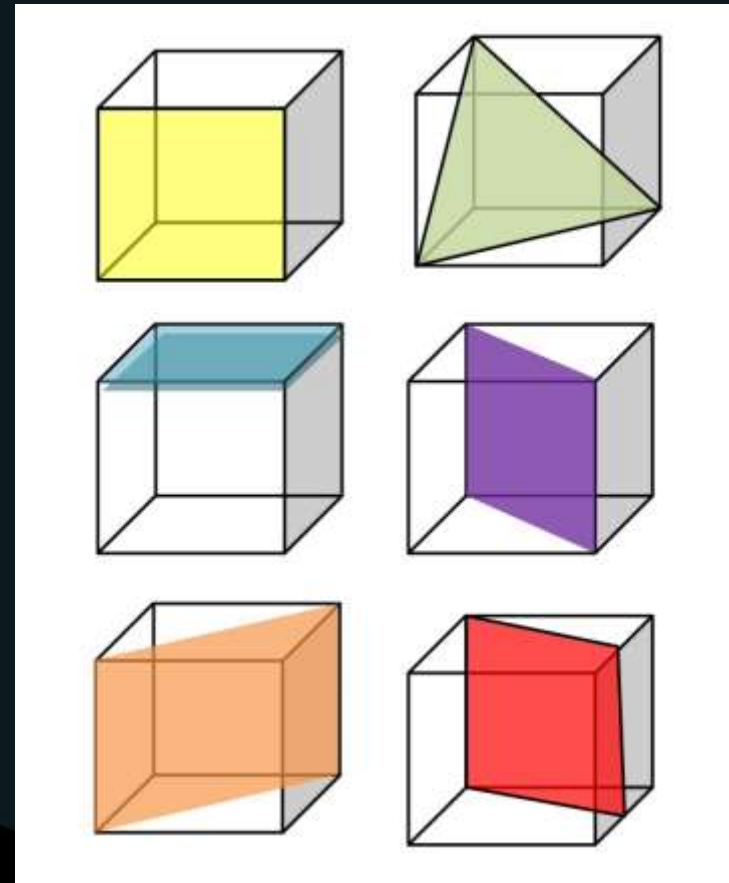
Policristal





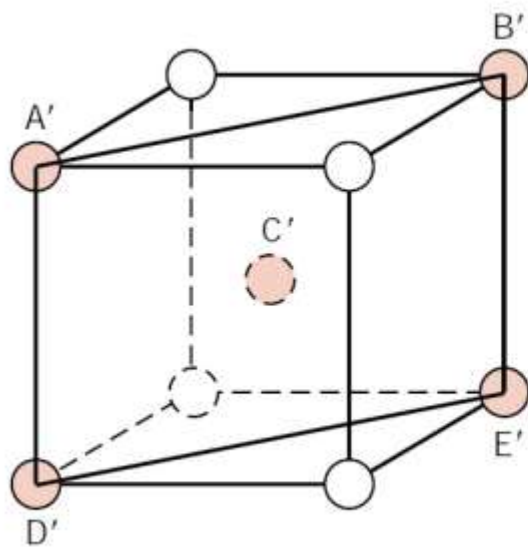
# Materiais Cristalinos

- Planos cristalinos
  - Índices de Miller
    - (100)
    - (001)
    - (110)
    - (111)
    - ( $\bar{1}10$ )
    - ( $\bar{2}10$ )

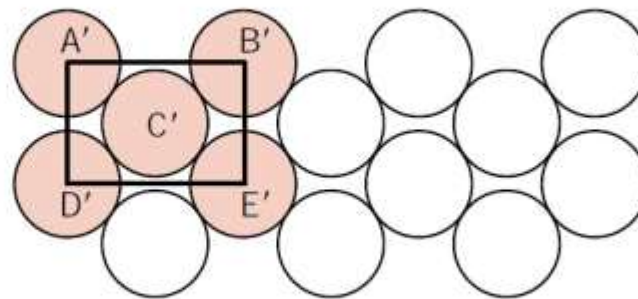


# Materials Cristalinos

- Planos cristalinos



(a)



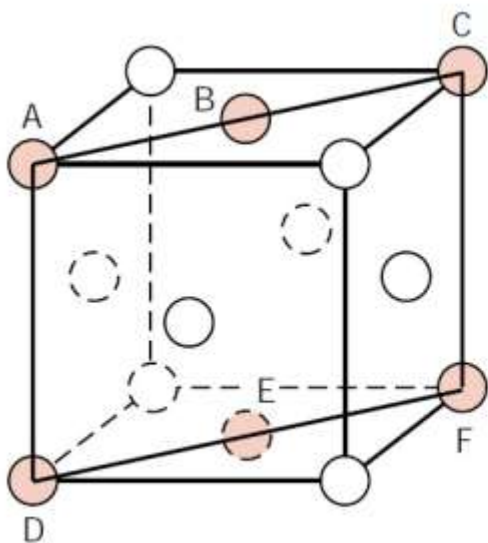
(b)

**FIGURE 3.25** (a) Reduced-sphere BCC unit cell with (110) plane. (b) Atomic packing of a BCC (110) plane. Corresponding atom positions from (a) are indicated.

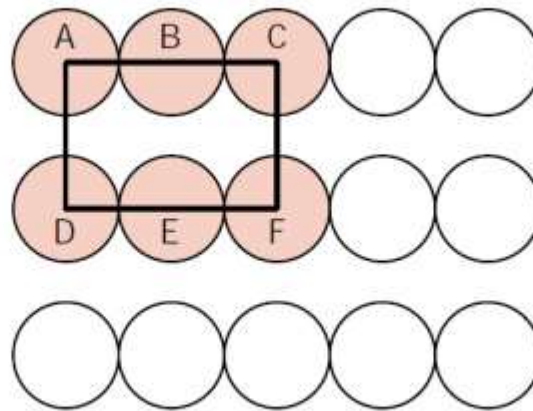


# Materials Cristalinos

- Planos cristalinos



(a)

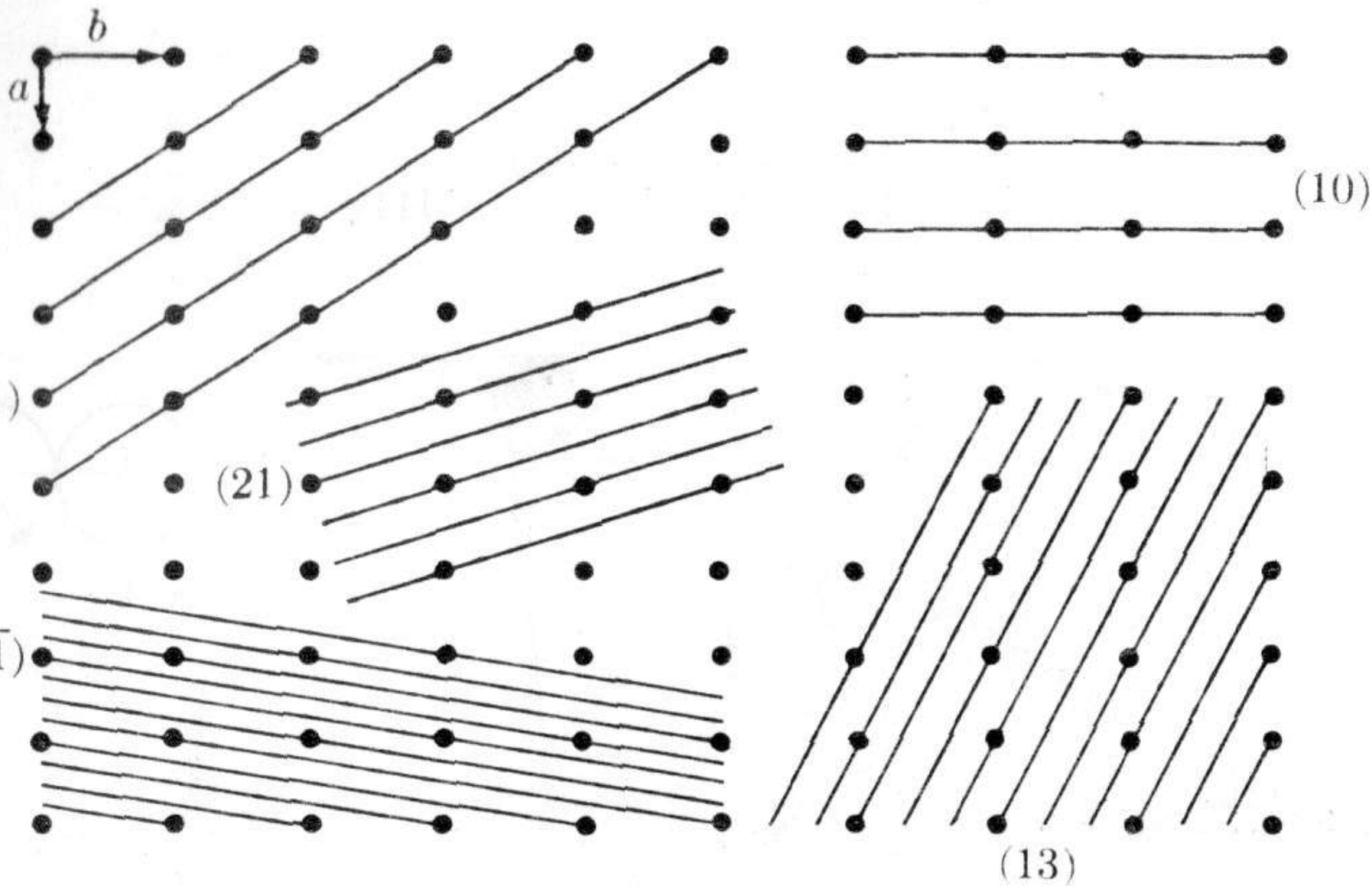


(b)

**FIGURE 3.24** (a) Reduced-sphere FCC unit cell with (110) plane. (b) Atomic packing of an FCC (110) plane. Corresponding atom positions from (a) are indicated.

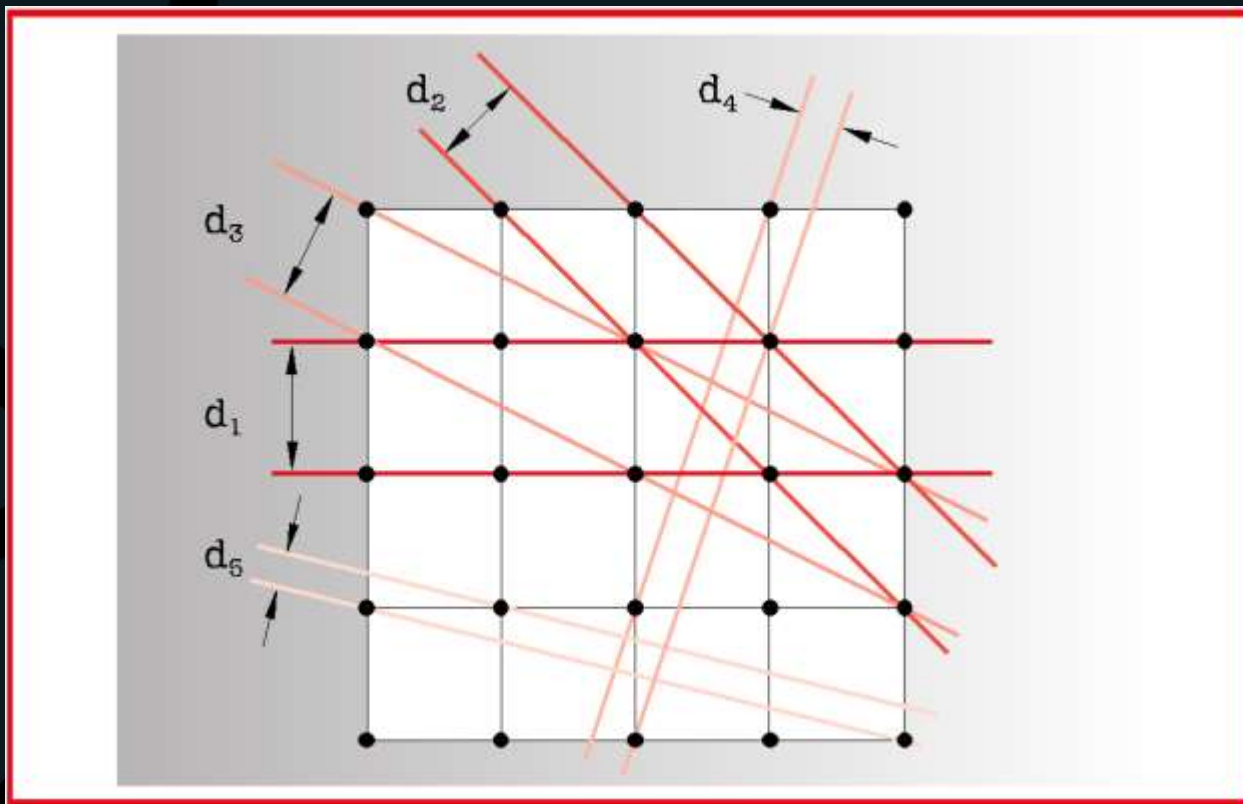


## THE GEOMETRY OF CRYSTALS

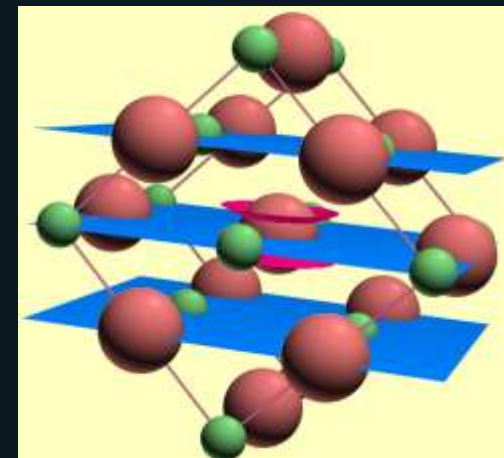


# Materiais Cristalinos

- Planos cristalinos



Furlan



Speakman, MIT



# Materiais Cristalinos

Sistema	Translações axiais	Ângulos axiais	$d_{hkl}$
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\left[ (h^2/a^2) + (k^2/a^2) + (l^2/c^2) \right]^{-1/2}$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\left[ (h^2/a^2) + (k^2/b^2) + (l^2/c^2) \right]^{-1/2}$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$\left[ (4/3a^2) + (h^2 + k^2 + hk) + (l^2/c^2) \right]^{-1/2}$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$	$a \left[ \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \text{sen}^2 \alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha} \right]^{-1/2}$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$	$a \left[ \frac{(h^2/a^2) + (l^2/c^2) - (2hl/ac) \cos \beta}{\text{sen}^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} \right]^{-1/2}$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\left[ \frac{h}{a} \begin{vmatrix} h/a & \cos \gamma & \cos \beta \\ k/b & 1 & \cos \alpha \\ l/c & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} 1 & h/a & \cos \beta \\ \cos \gamma & k/b & \cos \alpha \\ \cos \beta & l/c & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & h/a \\ \cos \gamma & 1 & k/b \\ \cos \beta & \cos \alpha & l/c \end{vmatrix} \right]^{-1/2}$

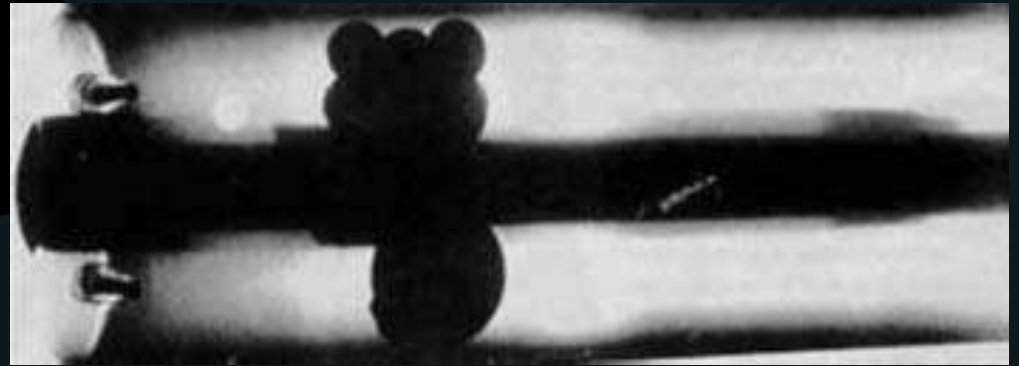


# Raios X

- Descobertos em 1895 por Röntgen (Nobel em 1901)
- 1896: cerca de 50 livros e 1000 artigos sobre o assunto



# Raios X



University of Wurzburg





# Raios X

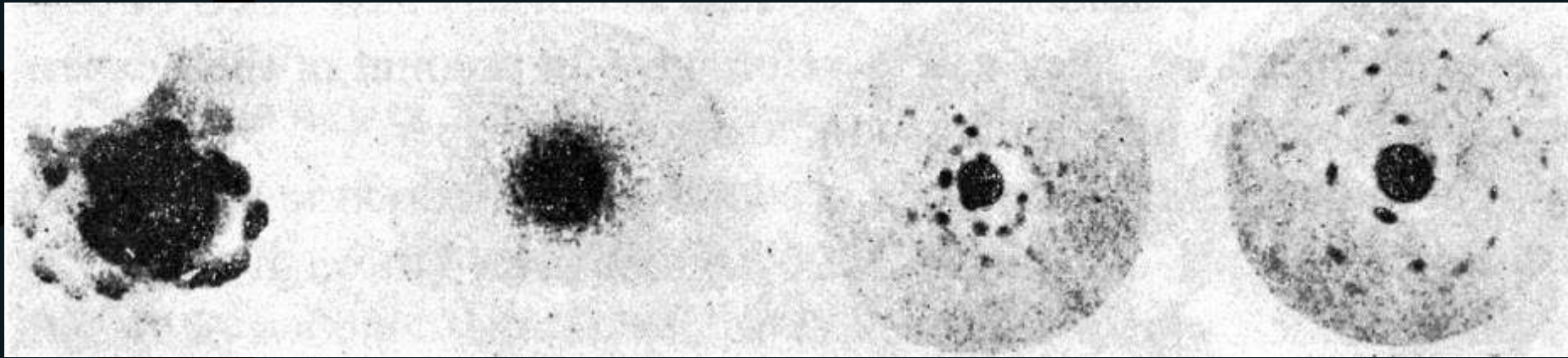


University of Wurzburg

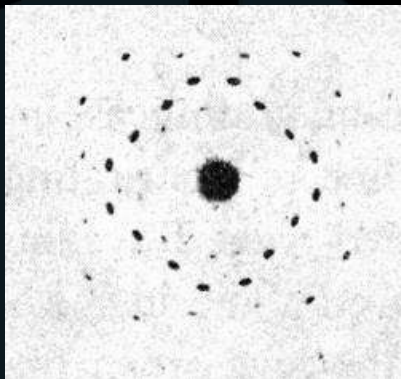


# Raios X

- 1912 – Laue publica a descoberta da difração de raios X (Nobel em 1914)



Padrão de difração do sulfato de cobre. Laue, 1912

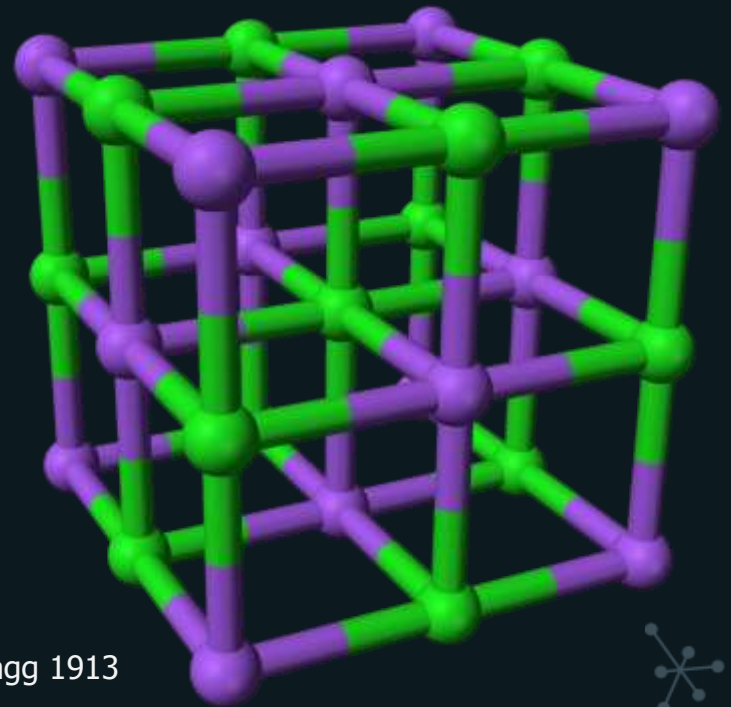


Padrão de difração do ZnS. Laue



# Raios X

- 1913 - Bragg divulga modelo que permite compreender condições para que ocorra difração, e resolve a primeira estrutura cristalina, NaCl. (Nobel em 1915)



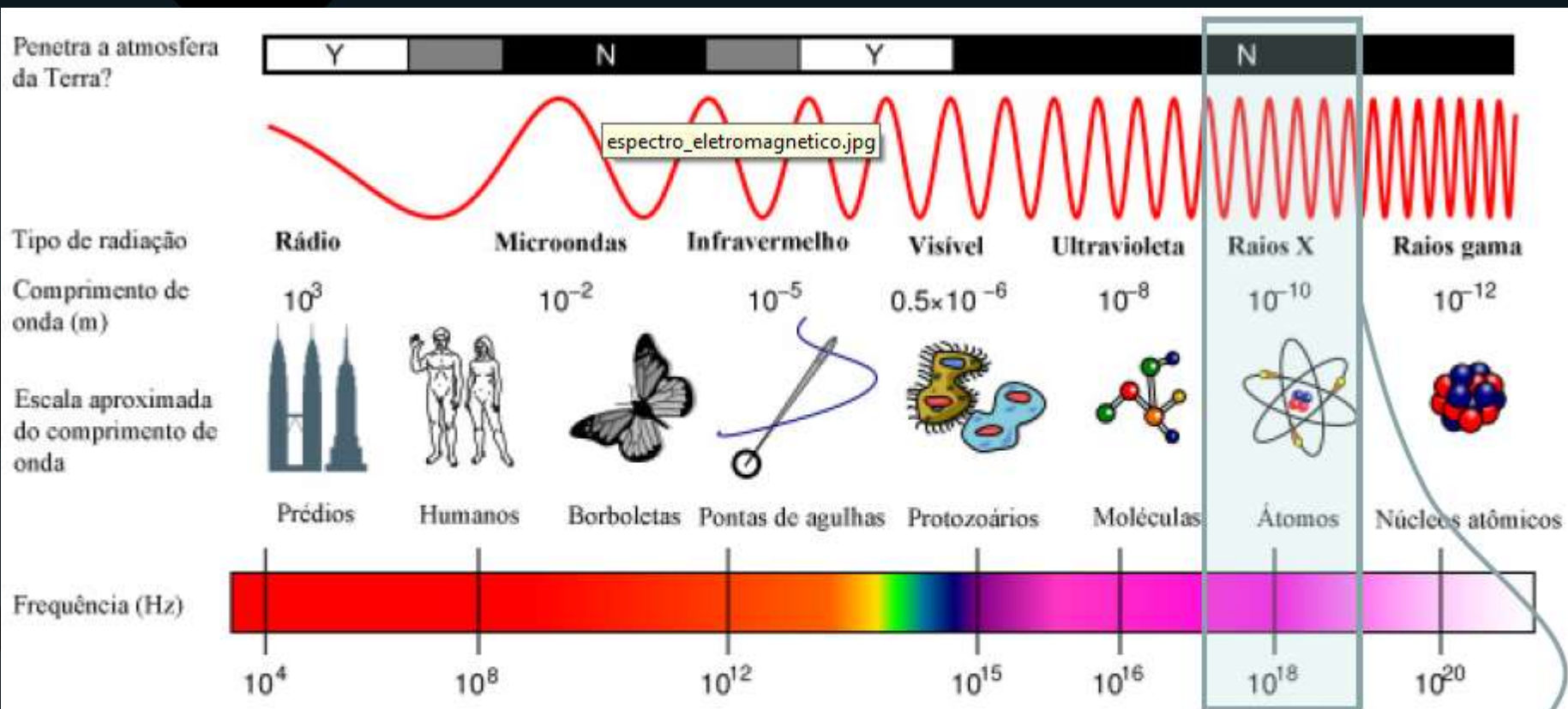
Célula unitária de cloreto de sódio, Bragg 1913





# Raios X

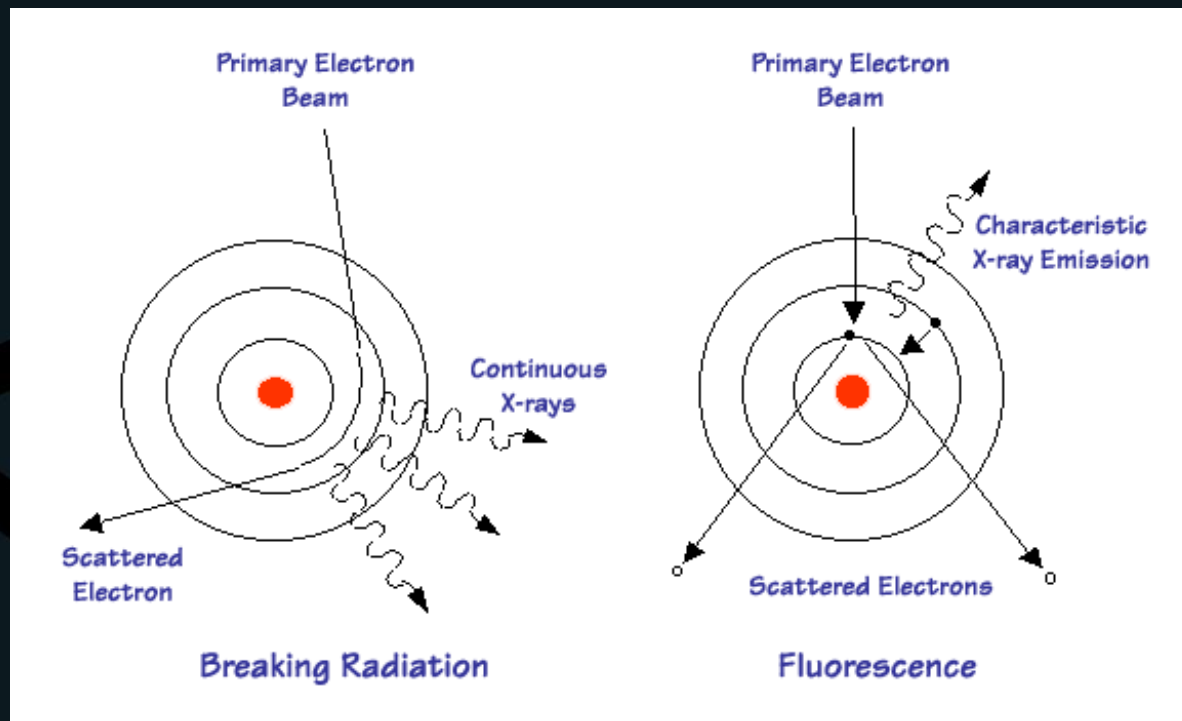
## Espectro eletromagnético



- $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$
- Raios X:  $\sim 0,5 \text{ \AA} - 2,5 \text{ \AA}$
- Luz Visível:  $\sim 4000 - 8000 \text{ \AA}$

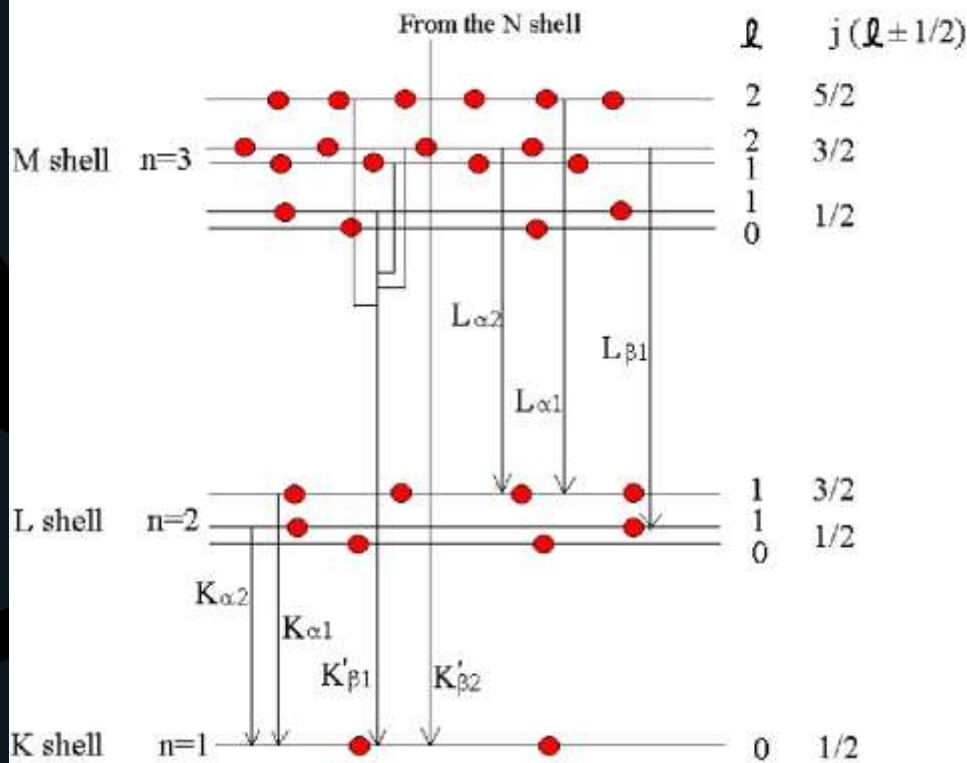
# Raios X

- Geração de raios X

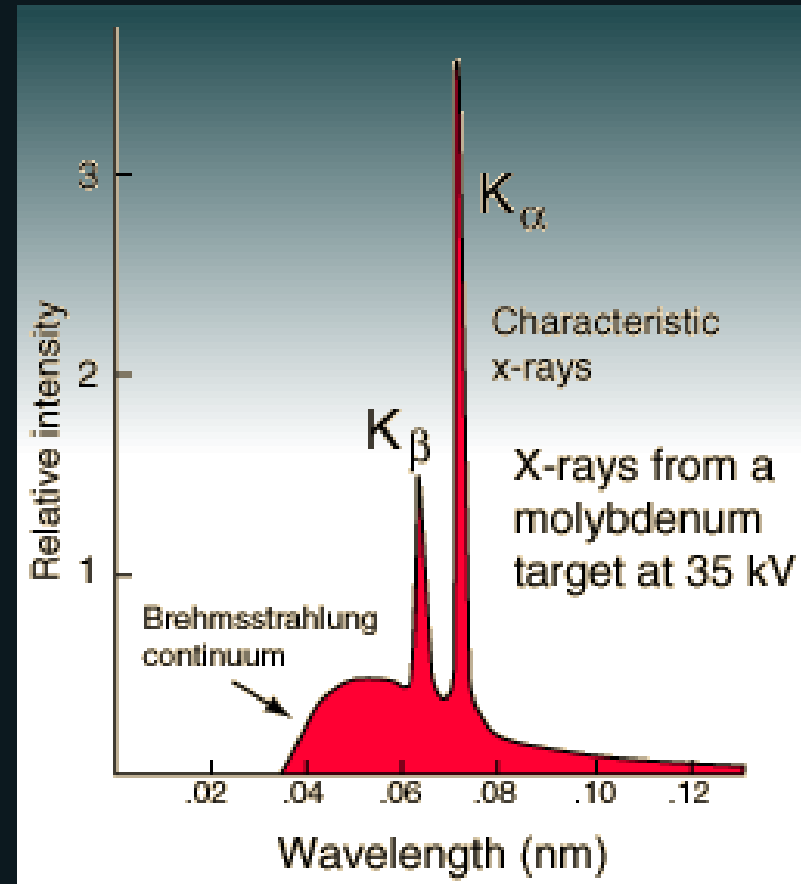


# Raios X

Generic Energy Level Diagram



[www.helmholtz-berlin.de](http://www.helmholtz-berlin.de)



[hyperphysics.phy-astr.gsu.edu](http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu)

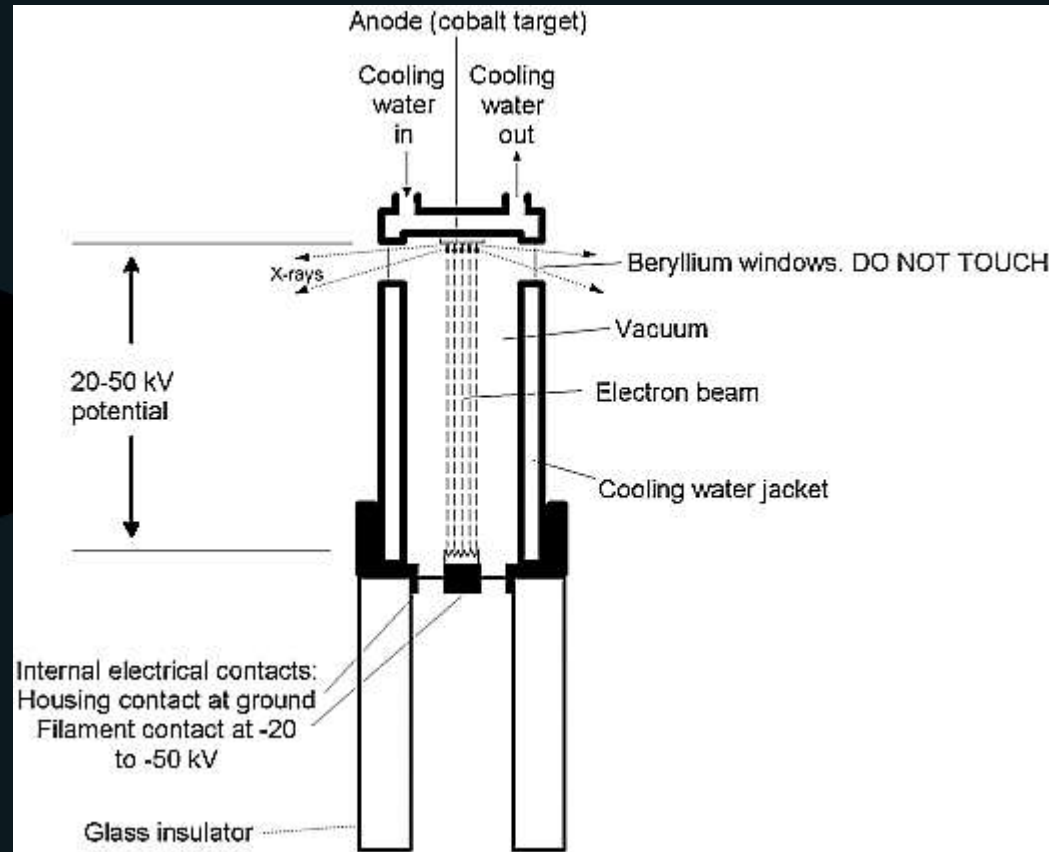


# Raios X

- Geração de raios X



[www.panalytical.com](http://www.panalytical.com)



[minerva.union.edu](http://minerva.union.edu)



# Raios X

- Geração de raios X

Characteristics of anode materials

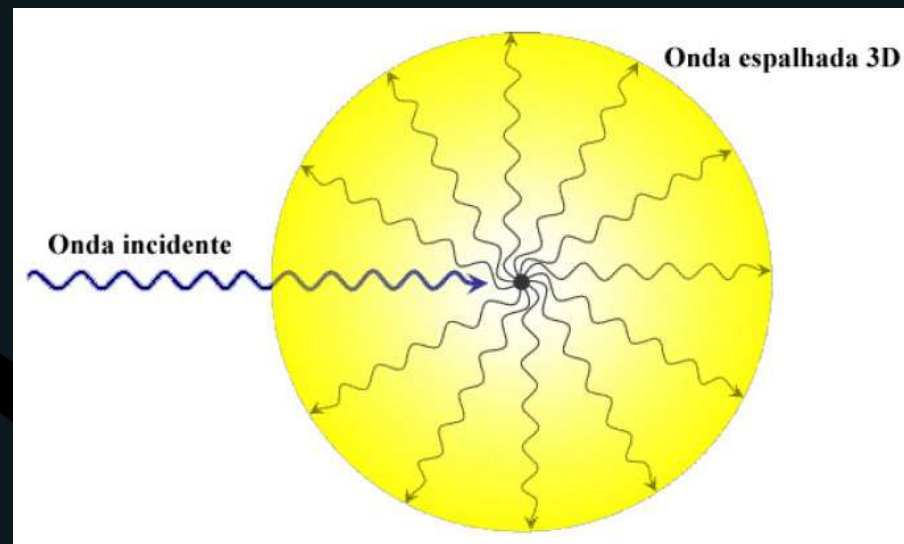
Material	Wavelength $K\alpha$	Applications	Fluorescence radiation from sample
Mo	$\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$	Heavily Absorbing Samples, High Penetration Depth	Y, Sr, Rb
Cu	$\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$	Standard Powder Analysis and HR XRD	Co, Fe, Mn
Co	$\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$	Ferrogenious Samples and/or Stress Analysis	Mn, Cr, V
Fe	$\lambda = 1,93604 \text{ \AA}$	Minerals	Cr, V, Ti
Cr	$\lambda = 2,28970 \text{ \AA}$	Large Lattice Constants and/or Stress Analysis	Ti, Sc, Ca





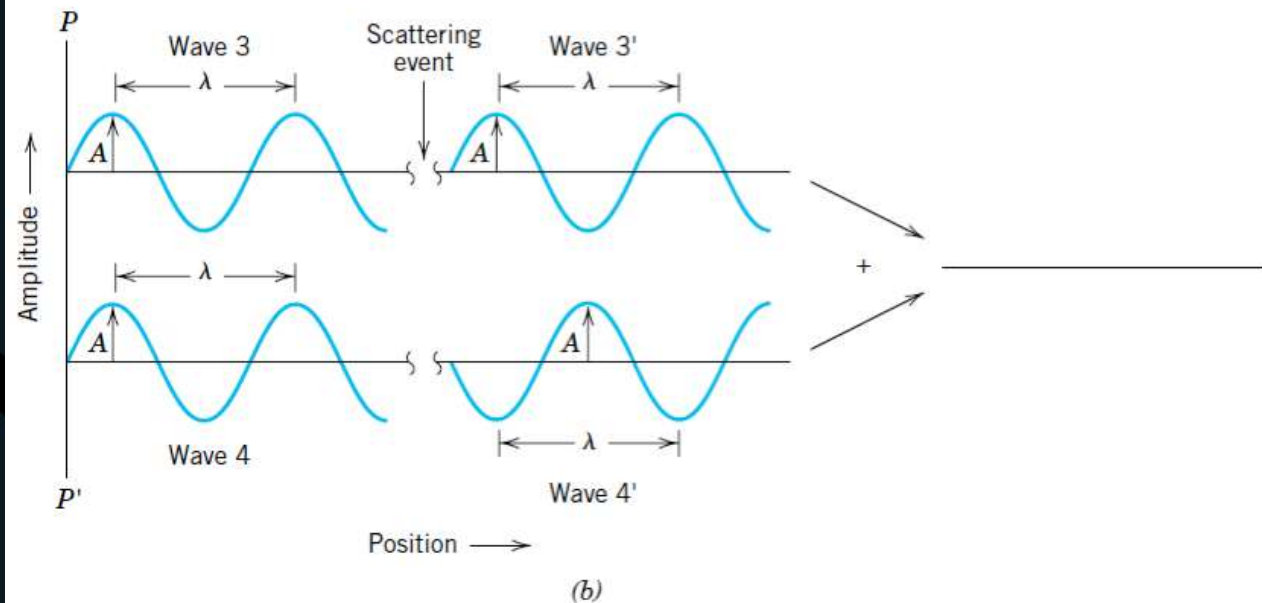
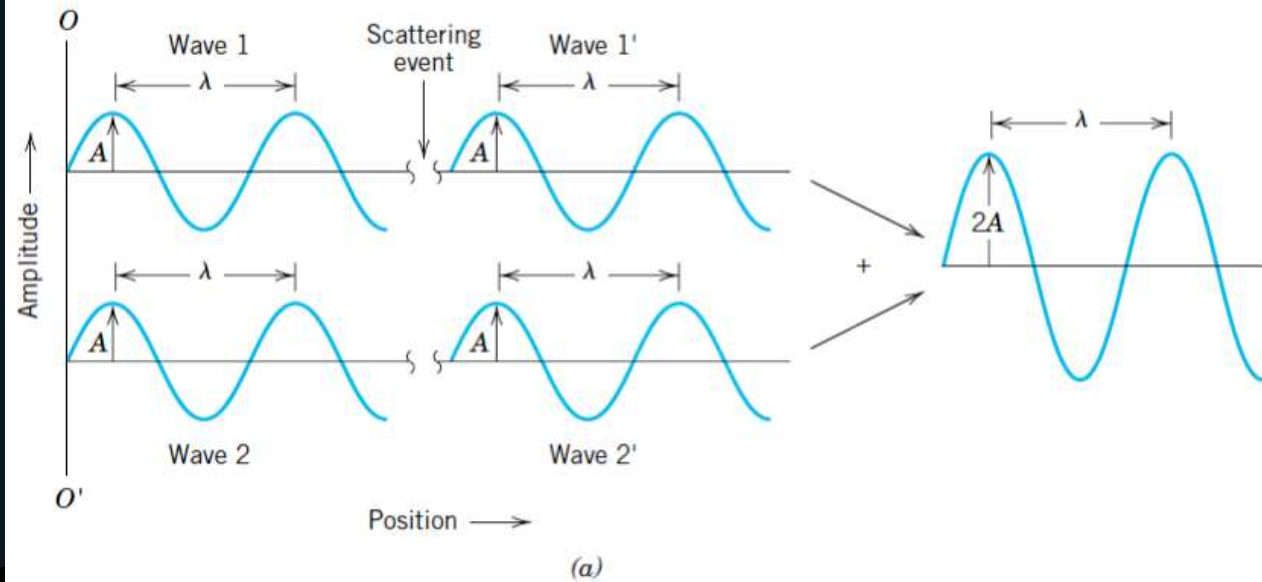
# Raios X

- Espalhamento de ondas
  - Núcleo não é afetado
  - Quanto mais leve o elemento, menor é o espalhamento
  - Gases e líquidos?



# Raios X

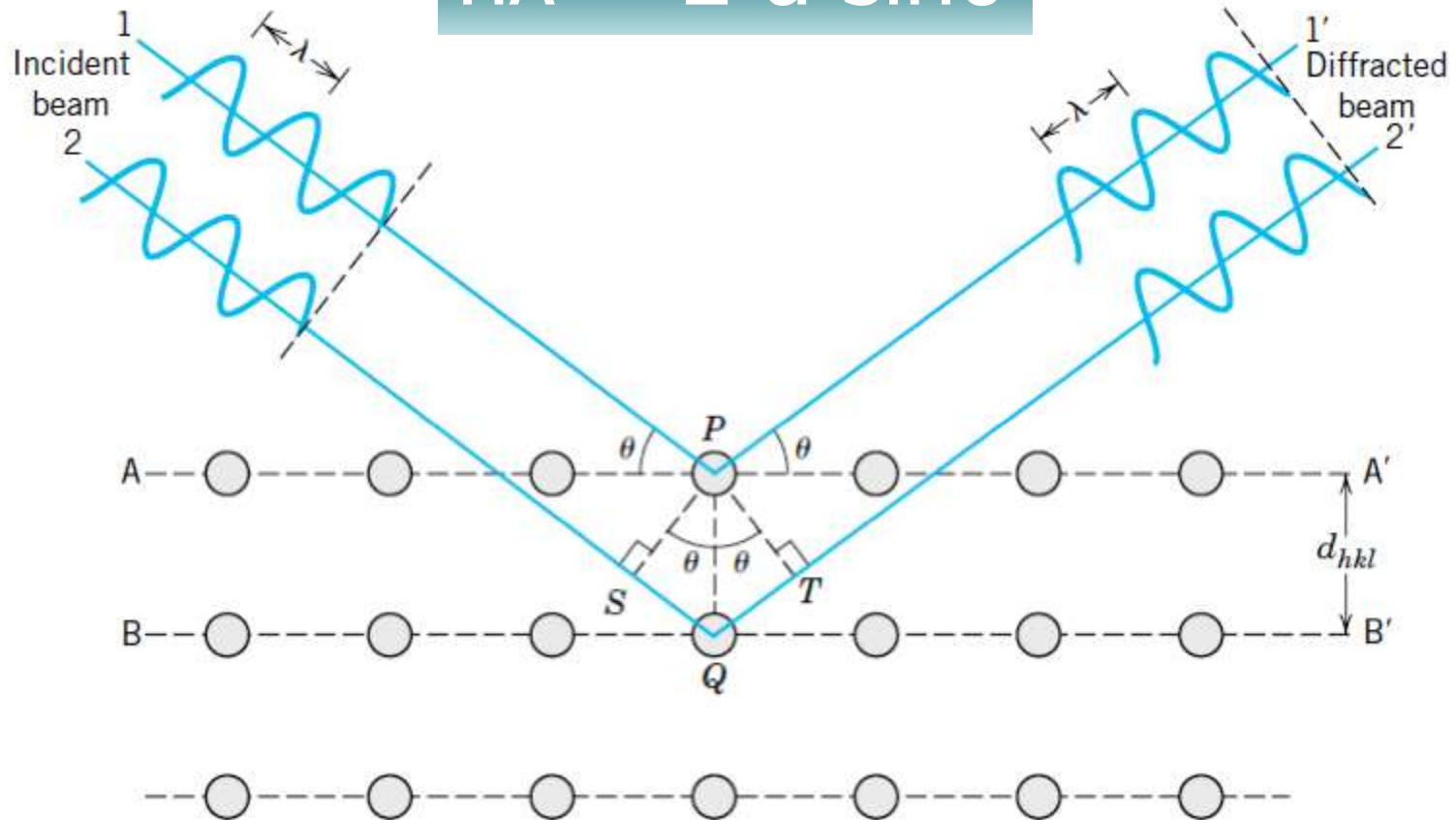
- Ondas
  - construtivas
  - destrutivas



# Difração de Raios X

- Lei de Bragg

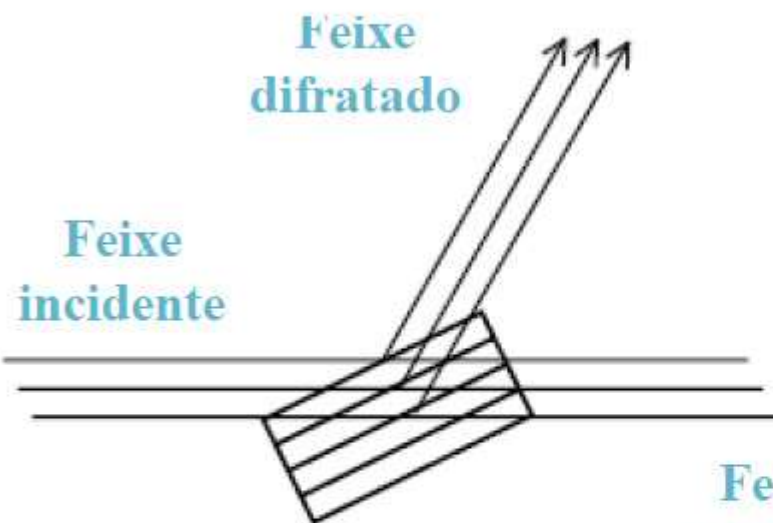
$$n\lambda = 2 d \sin\theta$$



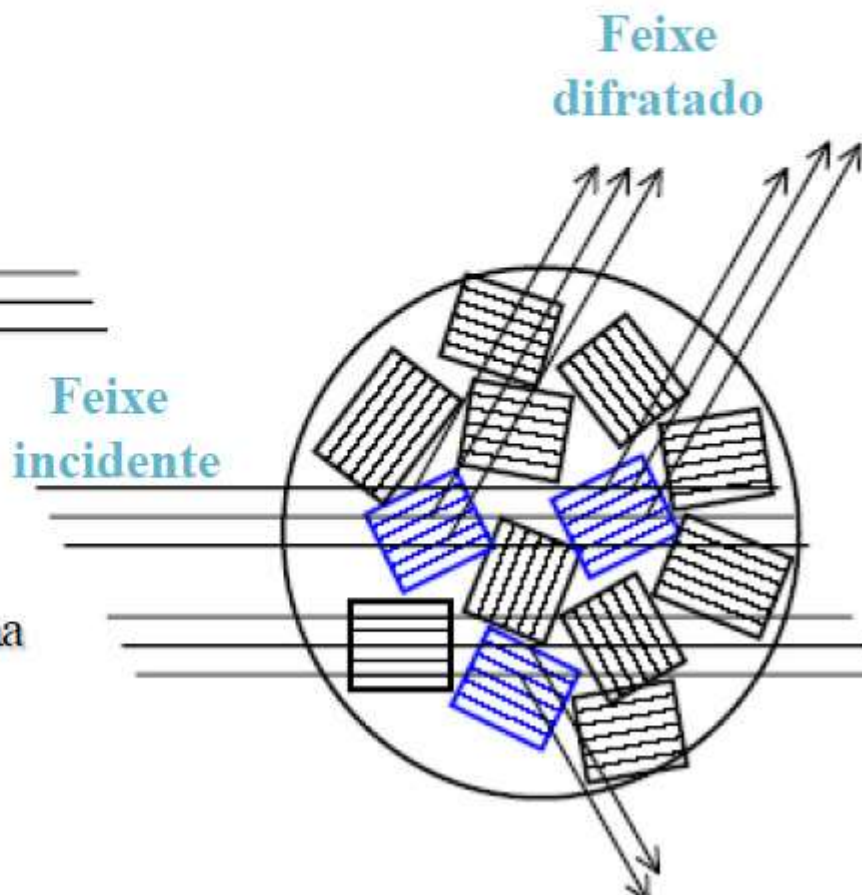
# Difração de Raios X

Furlan

## Difração de monocristais



## Difração de pó



Na difração de pó somente uma pequena fração dos cristais (mostrados em azul) estão corretamente orientados para difratar



# Aspectos de influência no difratograma

- Composição elementar
- Fases cristalinas presentes
- Microestrutura e aspecto da amostra
- Condições instrumentais
  - Geometria
  - Alinhamento
  - Fendas
  - Tubo / radiação
  - Corrente e tensão
  - ...



# Aspectos de influência no difratograma

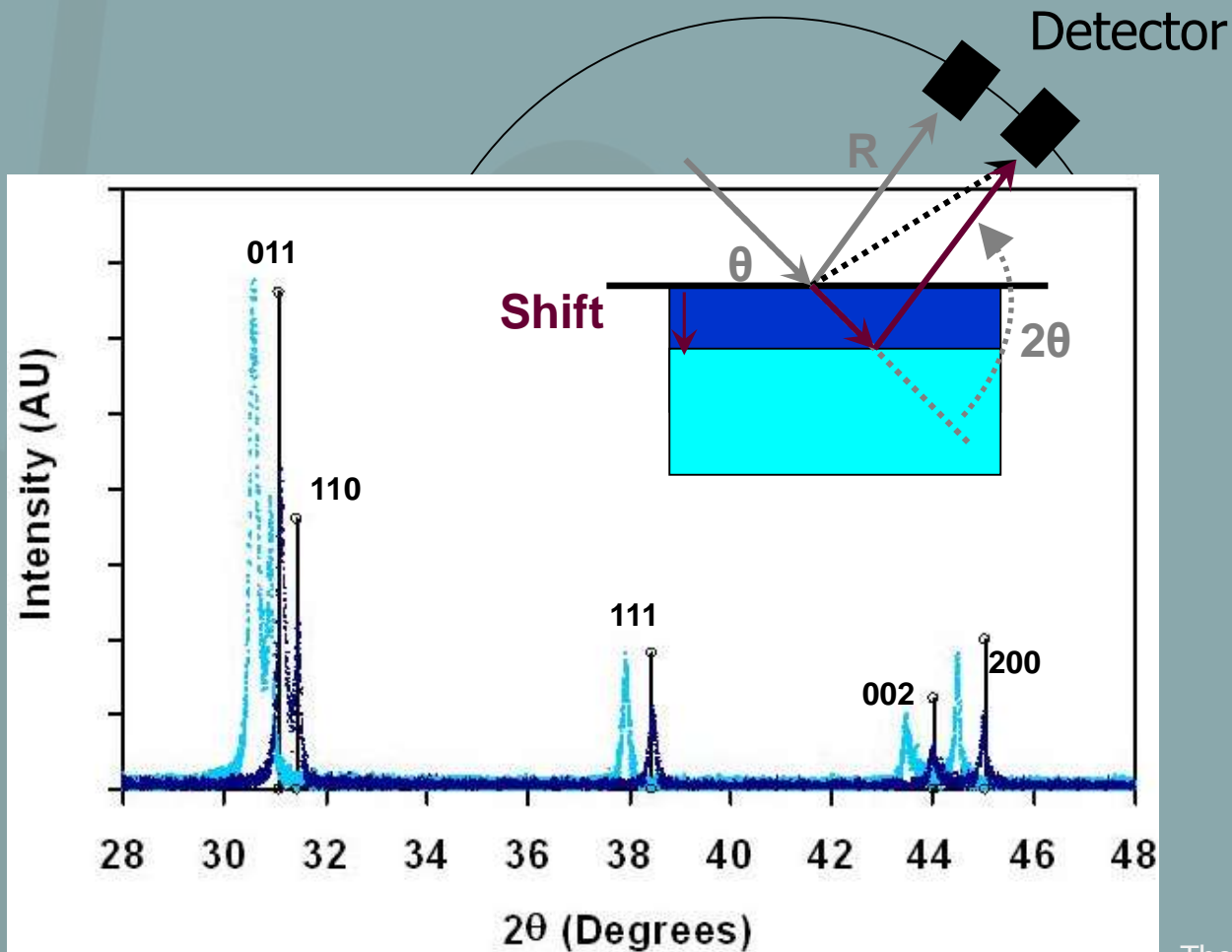
(considerando substâncias de mesma composição, mesmas fases cristalinas e analisadas na mesma condição instrumental)

- Intensidade dos picos
  - Granulometria inadequada
  - Orientação preferencial
  - Rugosidade da superfície
  - Cristalinidade e tamanho dos cristalitos
  - Temperatura análise
- Posição dos picos
  - Posicionamento da amostra
  - Tensão residual (parâmetro de rede)
- Forma e alargamento dos picos
  - Cristalinidade e tamanho dos cristalitos
  - Microtensão
  - Temperatura análise



# Posicionamento amostra

- Deslocamento  $2\theta$  e assimetria

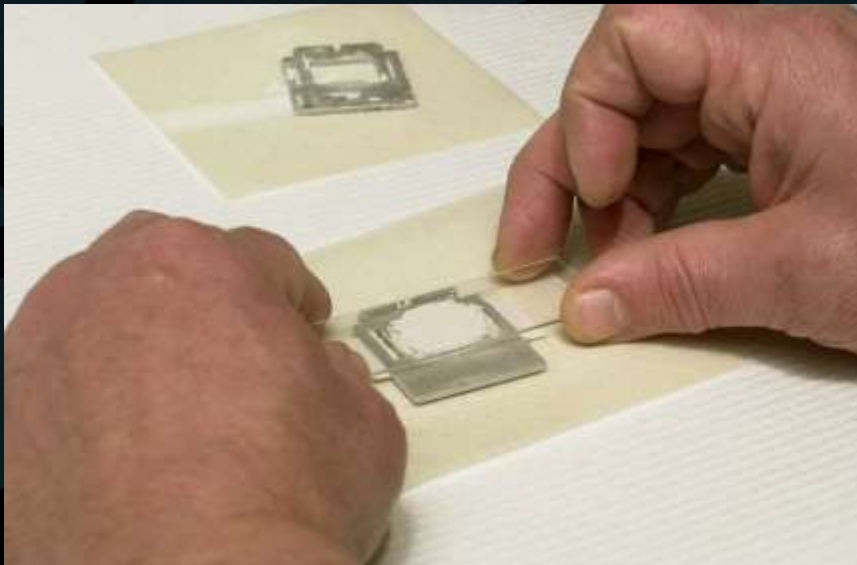


[Transparência da amostra produz efeito similar](#)

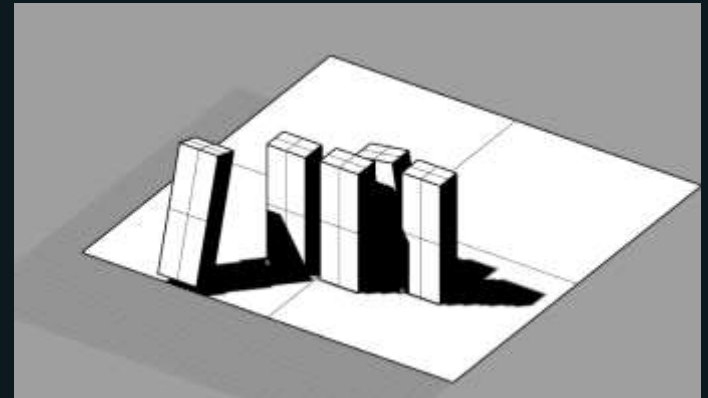


# Rugosidade superfície

- Criação de sombras na superfície da amostra



U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041



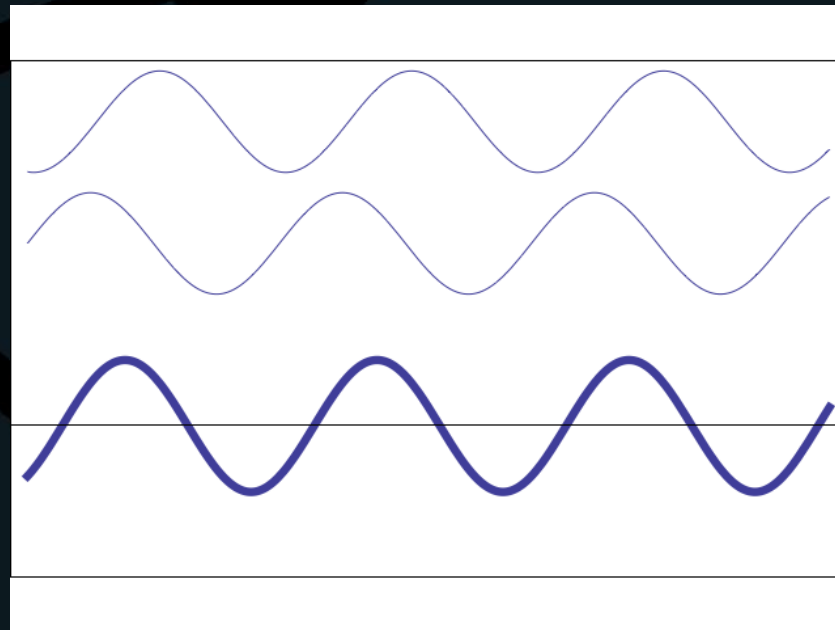
[grasshopper3d.com](http://grasshopper3d.com)





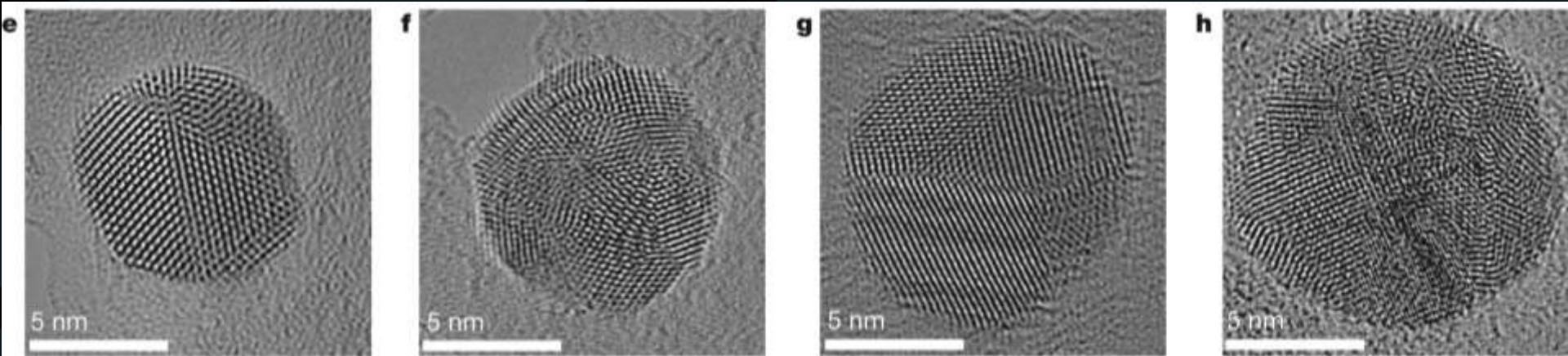
# Alargamento por tamanho de cristalito

- Em geral, maior responsável por alargamento
- Diminui intensidade e aumenta largura dos picos, de acordo com função lorentziana.



# Alargamento por tamanho de cristalito

- Não é sinônimo de baixa cristalinidade!

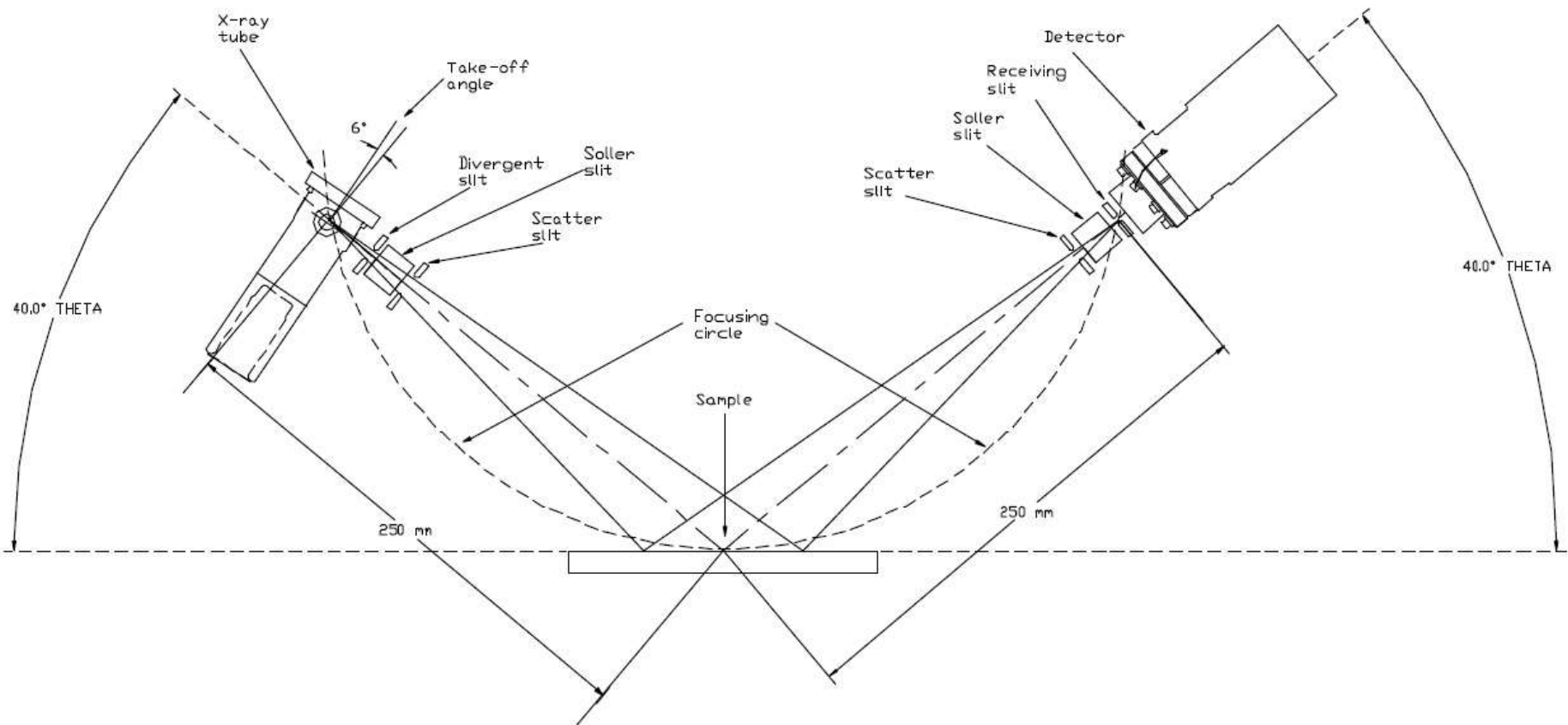


JA Scholl *et al.* Nature



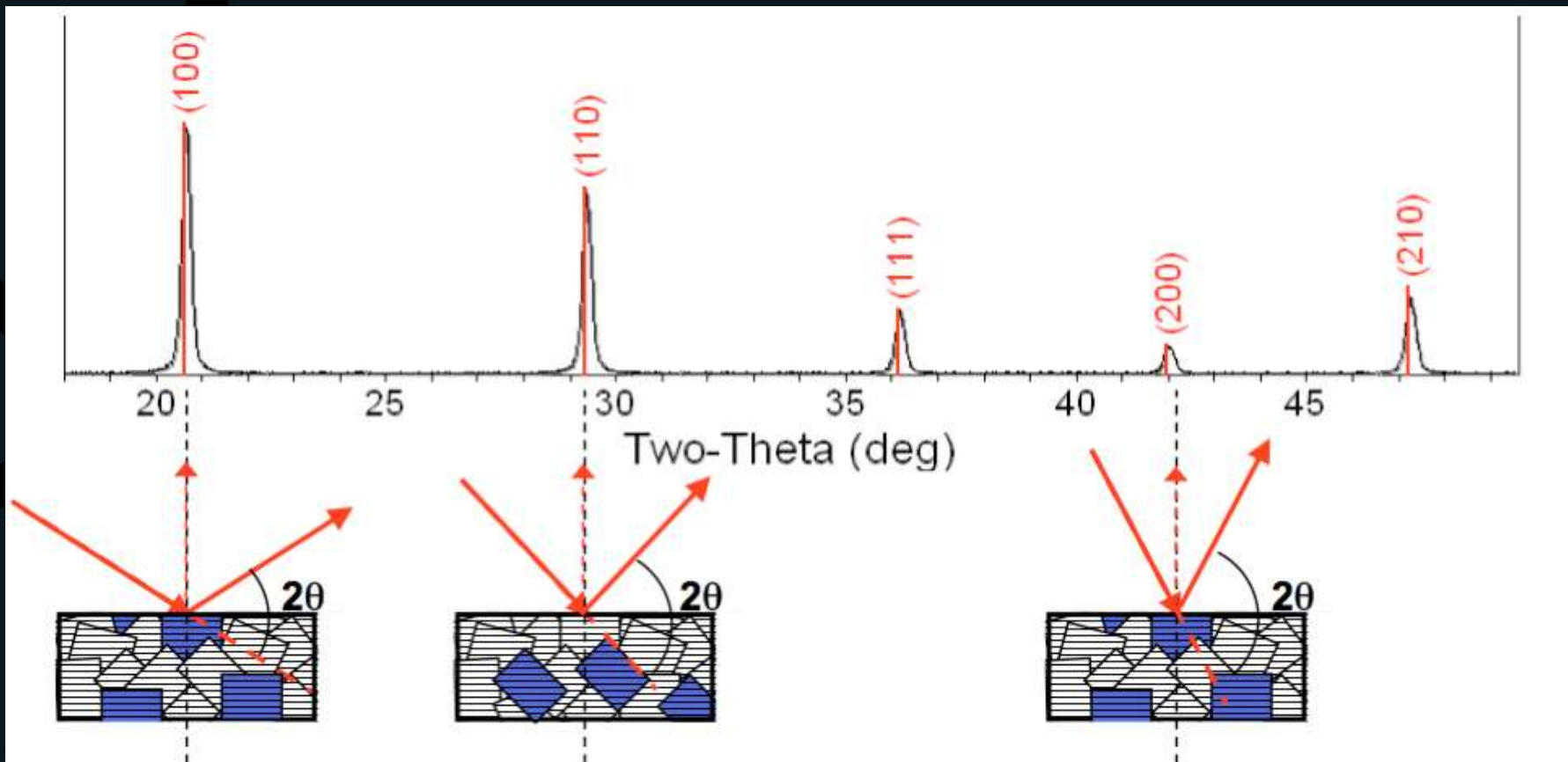
# Orientação preferencial

Bragg Brentano THETA:THETA Setup



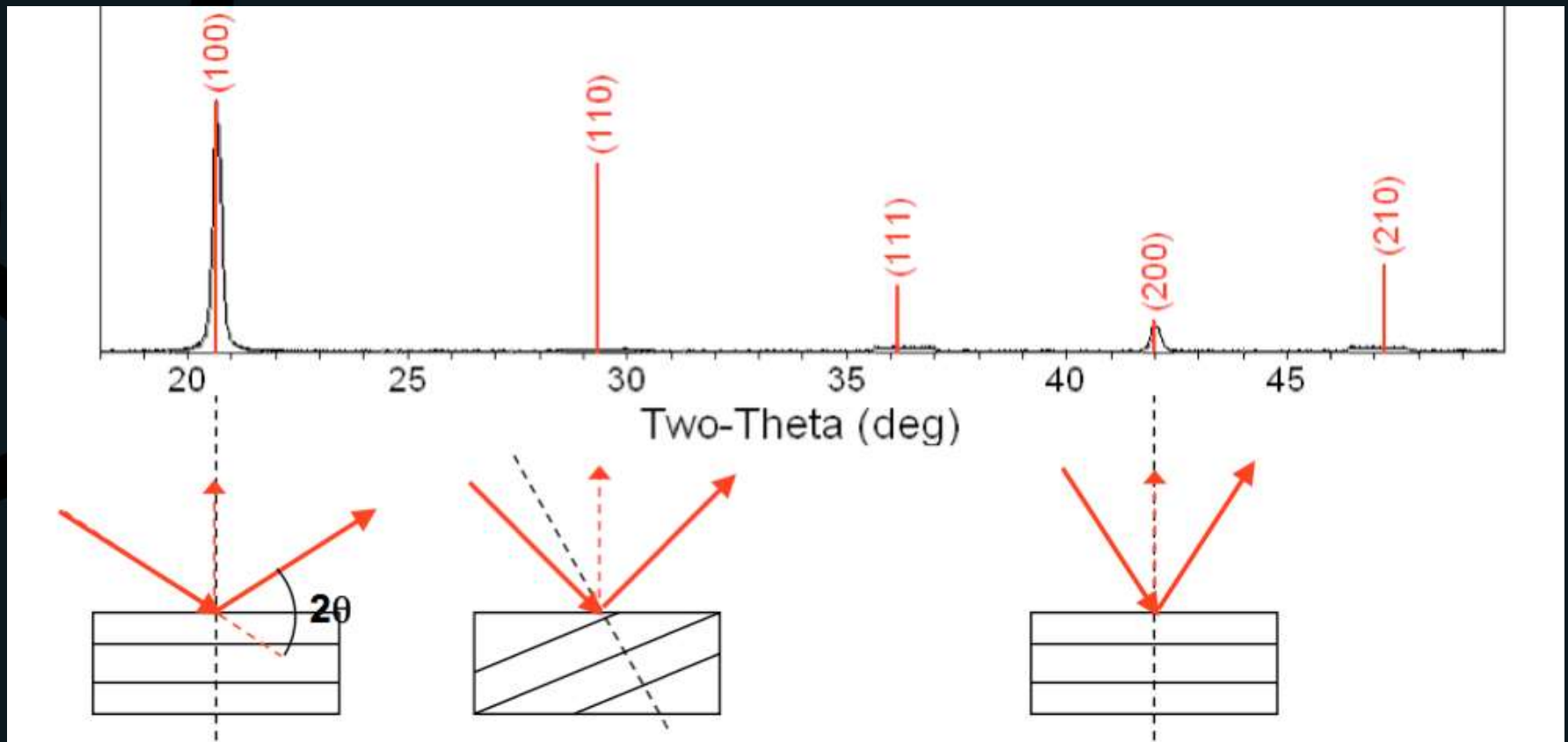
# Orientação Preferencial

- Bragg-Brentano: observação de planos paralelos à superfície



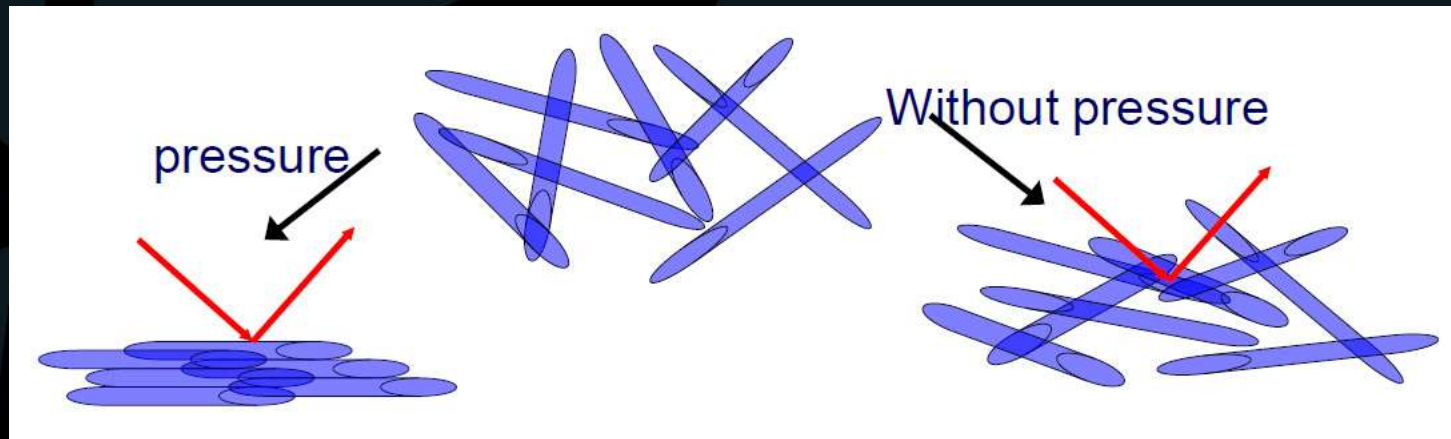
# Orientação Preferencial

- Bragg-Brentano: observação de planos paralelos à superfície



# Orientação preferencial

- Bragg-Brentano: observação de planos paralelos à superfície
  - Quanto menor a aleatoriedade da orientação dos cristalitos, maior o desvio da intensidade dos planos em relação ao padrão
  - Preparação de amostra



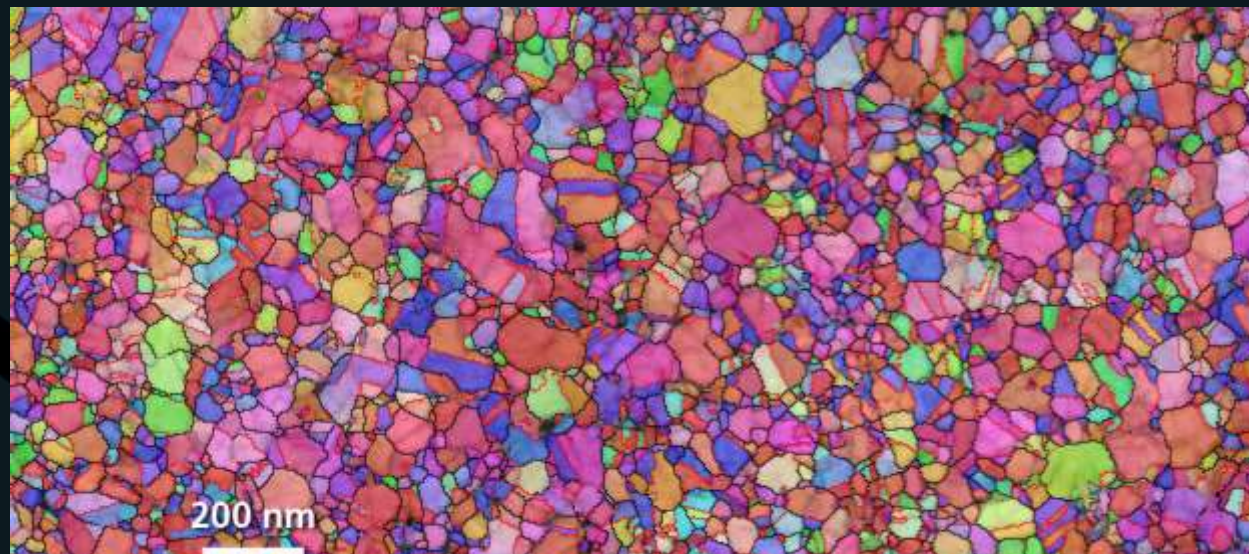
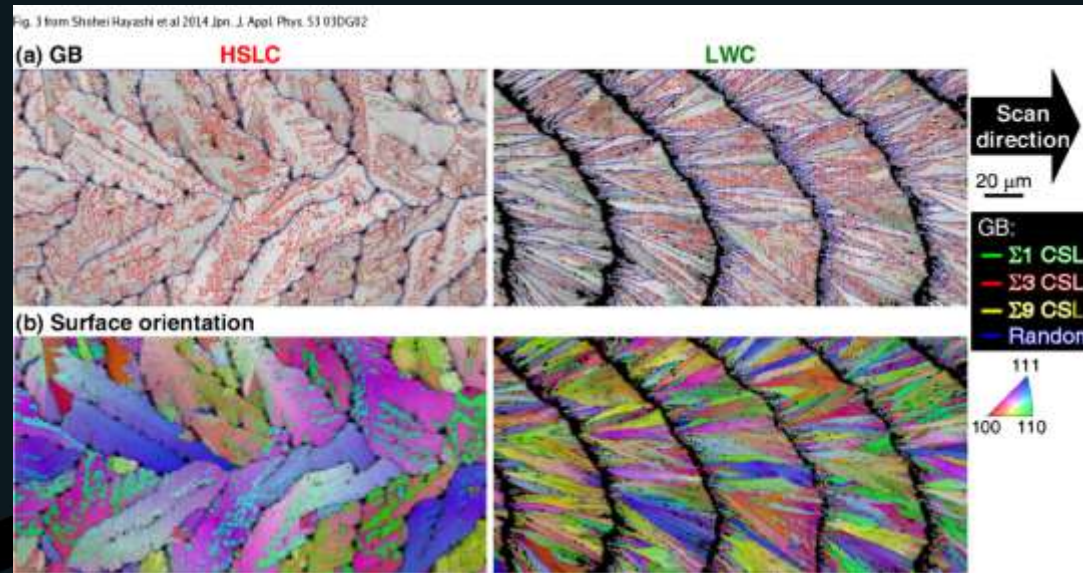
Rigaku





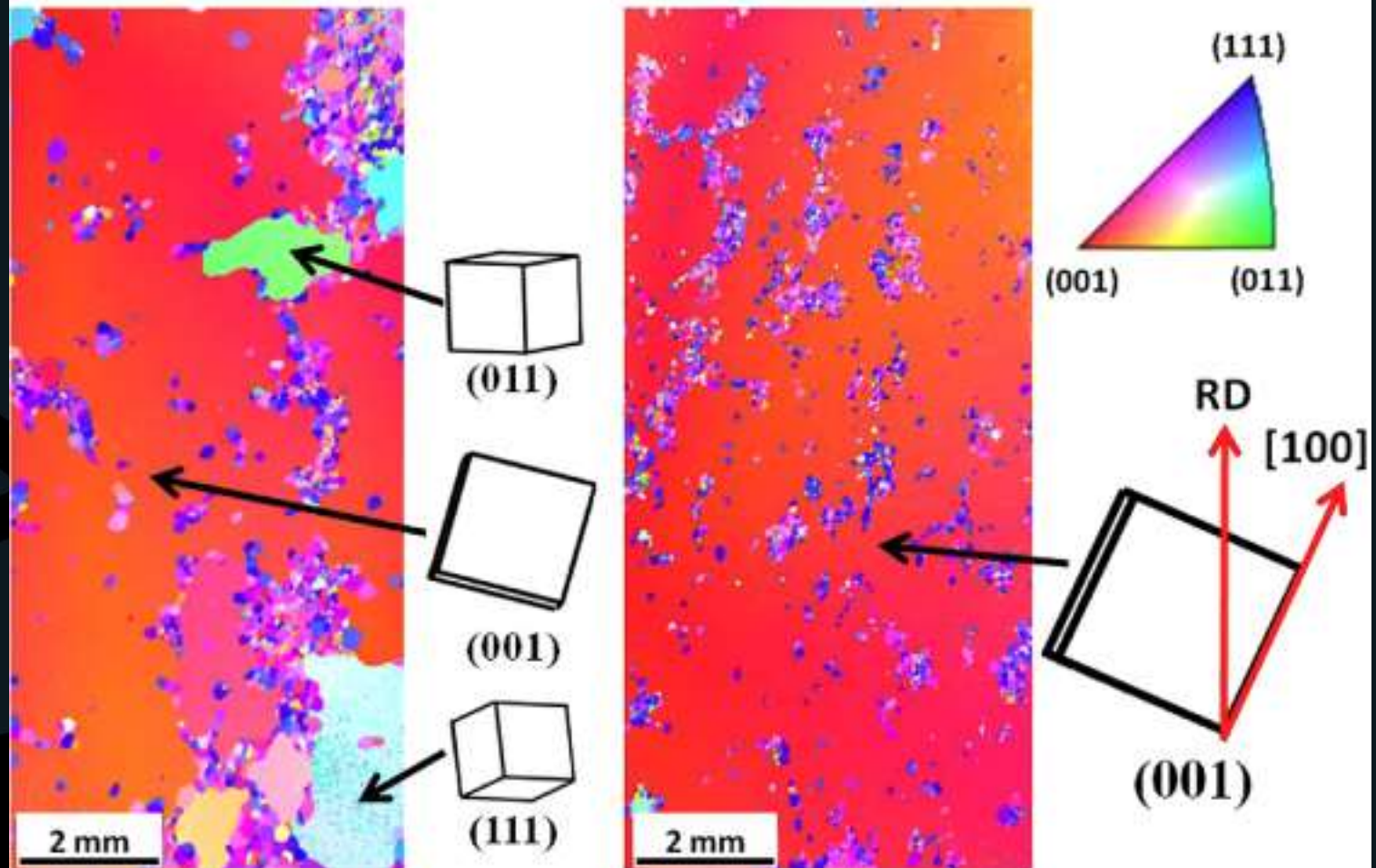
# Orientação preferencial

– EBSD



# Orientação preferencial

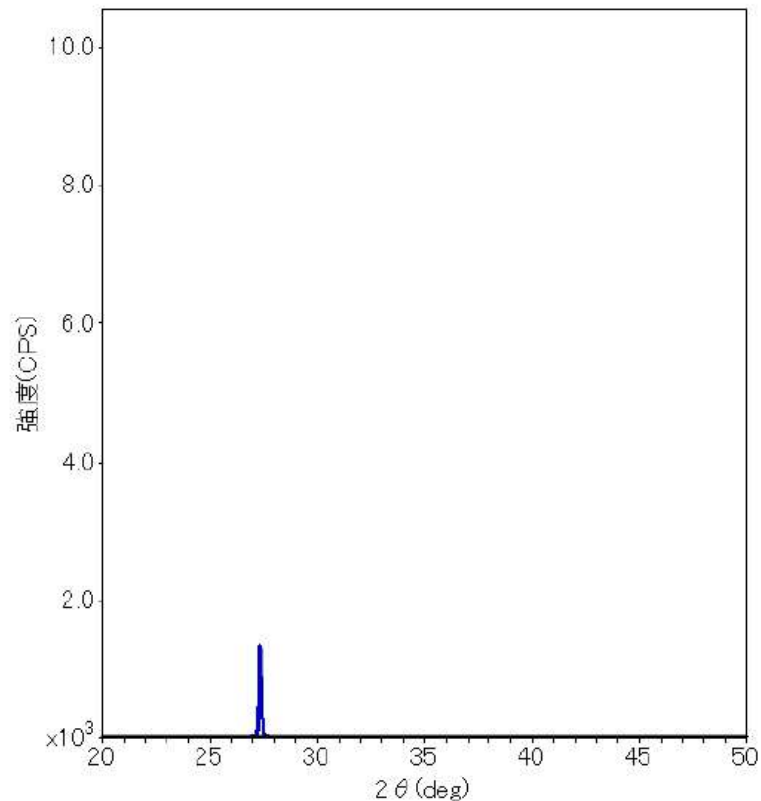
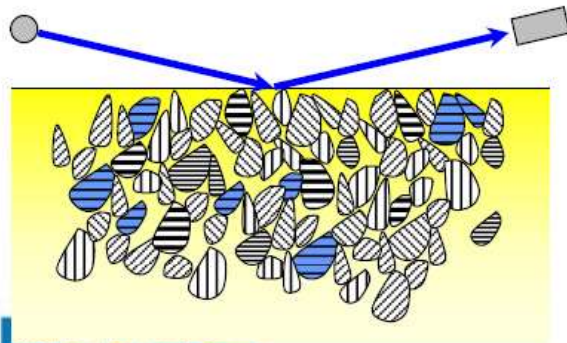
Figure 10 from S M Na and A B Flatau 2012 Smart Mater. Struct. 21 055024





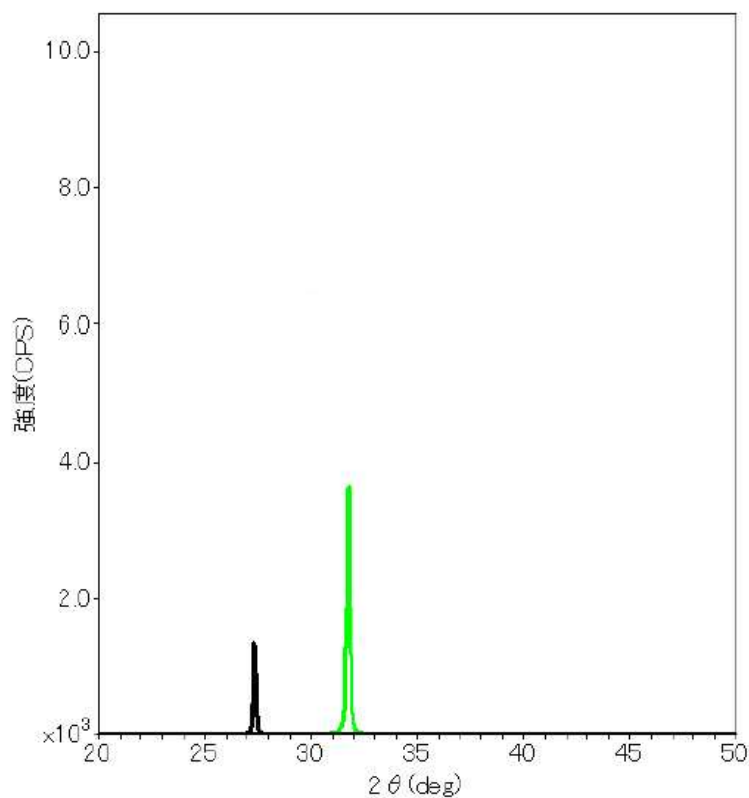
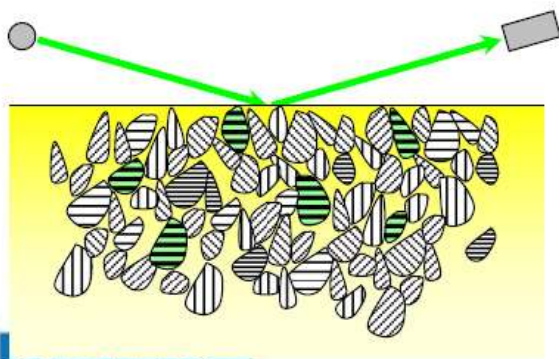
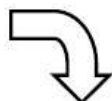
# Granulometria

## Fine particle size specimen case



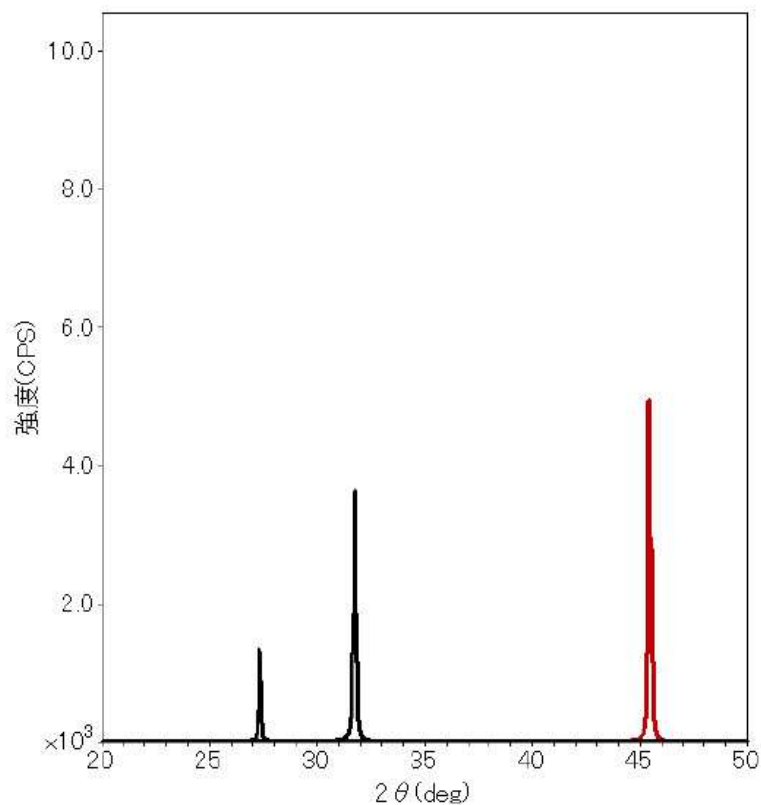
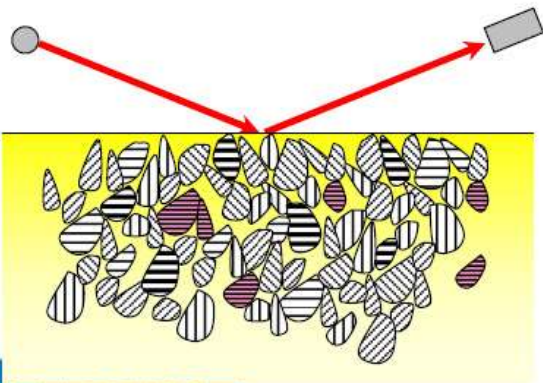
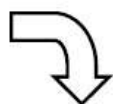
# Granulometria

## Fine particle size specimen case



# Granulometria

## Fine particle size specimen case

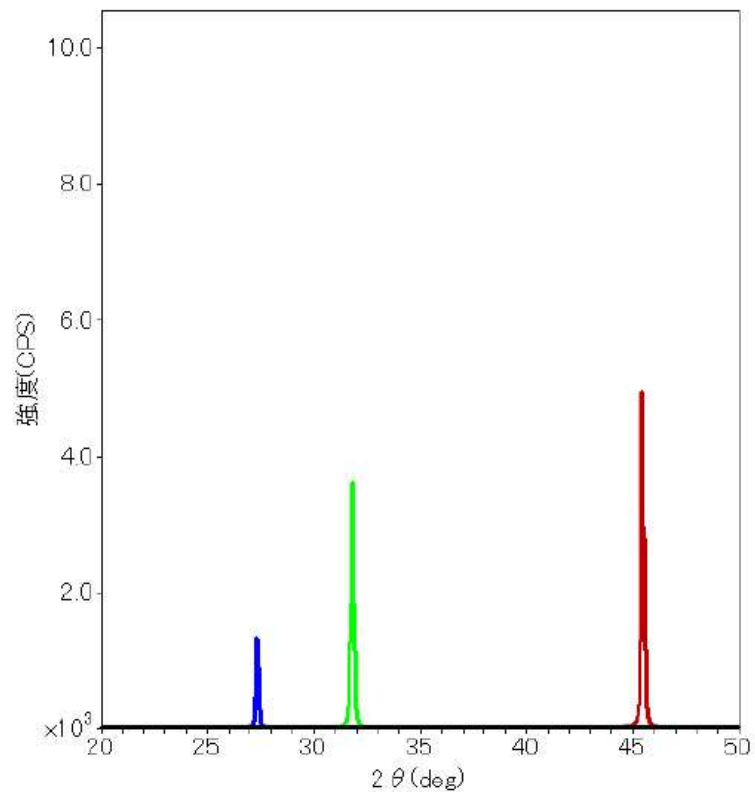
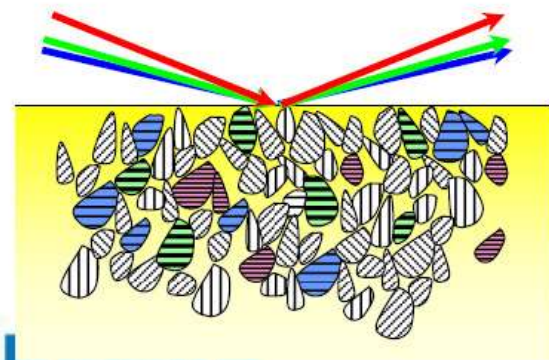
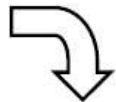


—



# Granulometria

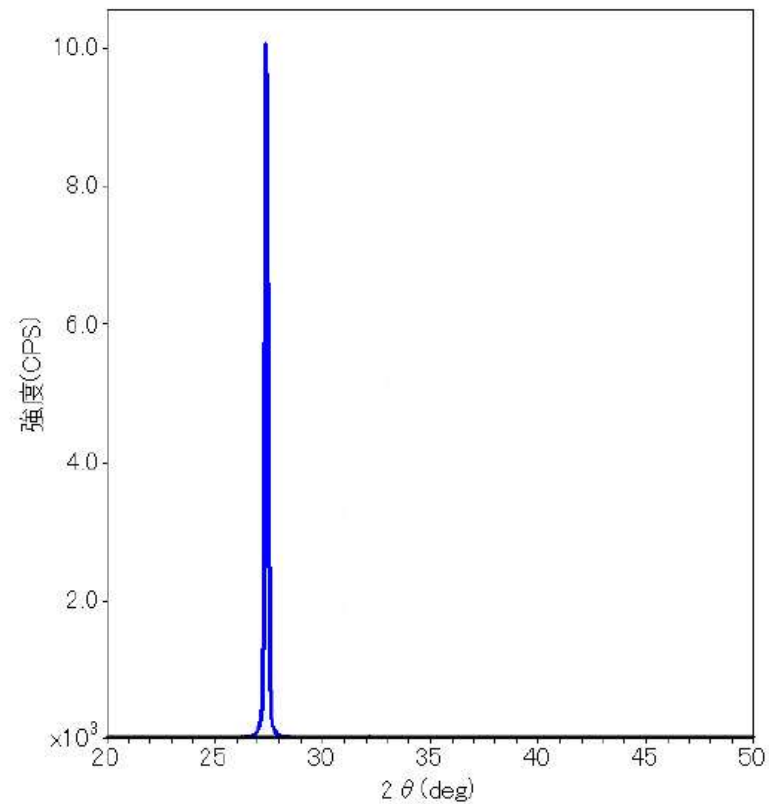
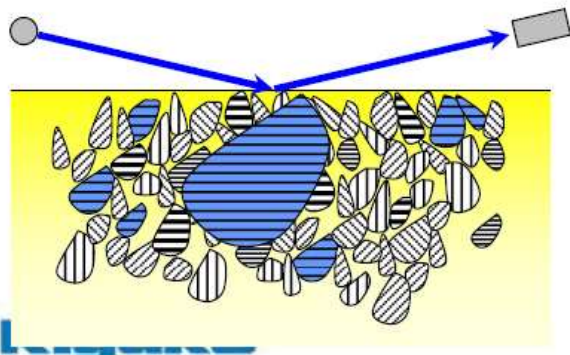
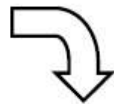
## Fine particle size specimen case





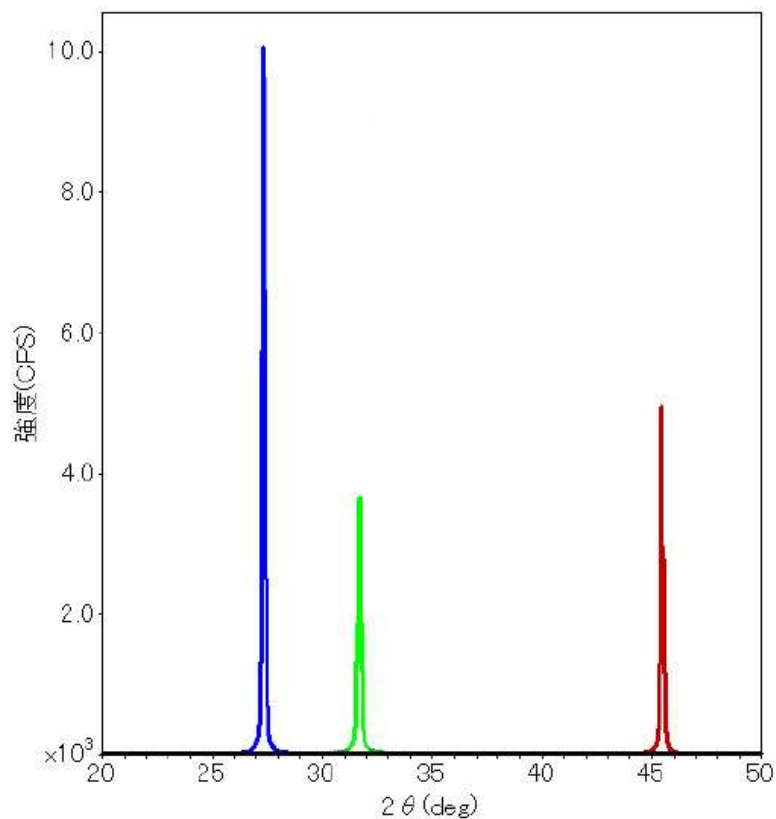
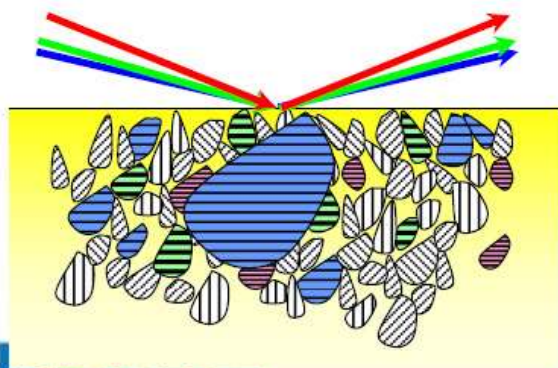
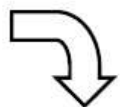
# Granulometria

## When some large particle exists



# Granulometria

## When some large particle exists



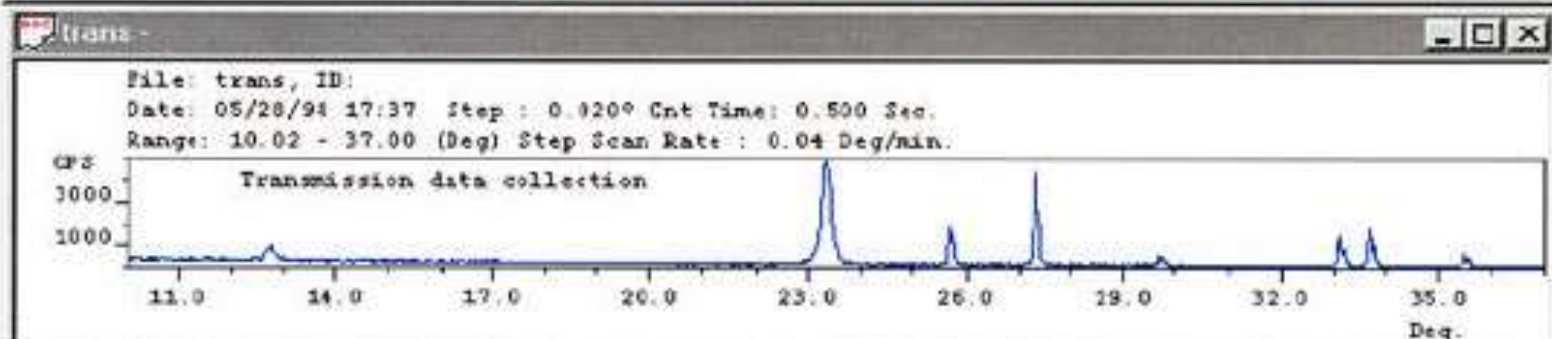
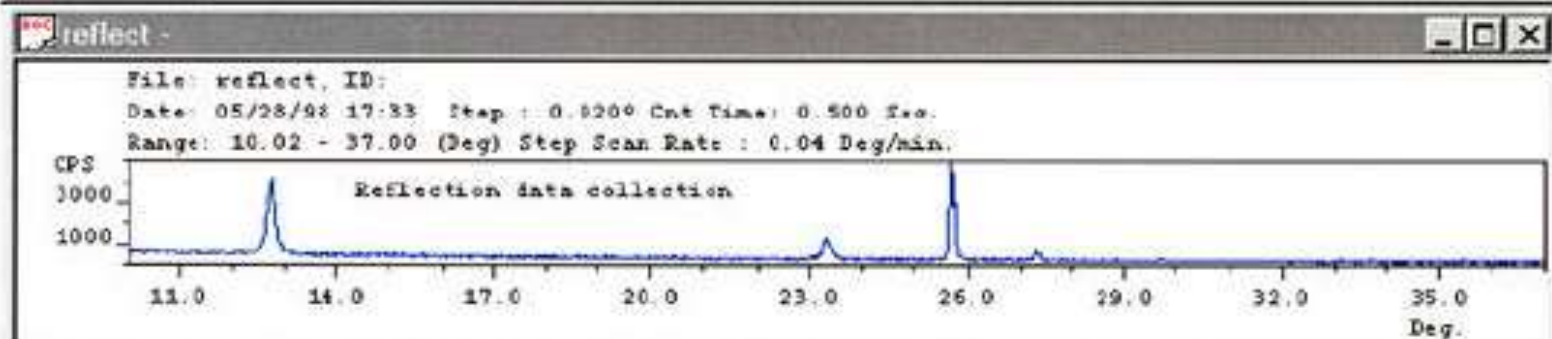
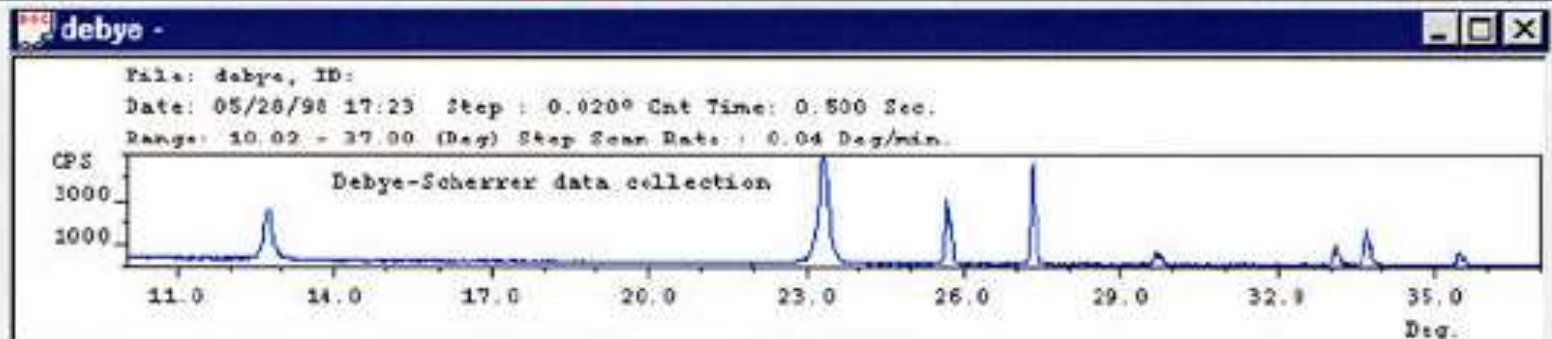
Rigaku



Rigaku

DMSNT - debye -

File Edit View Zoom Analysis ICDD Hardware Window



# Equipamento

## Laboratório



[www.uwec.edu](http://www.uwec.edu)



[www.panalytical.com](http://www.panalytical.com)



[www.rigaku.com](http://www.rigaku.com)



# Equipamento

Portátil



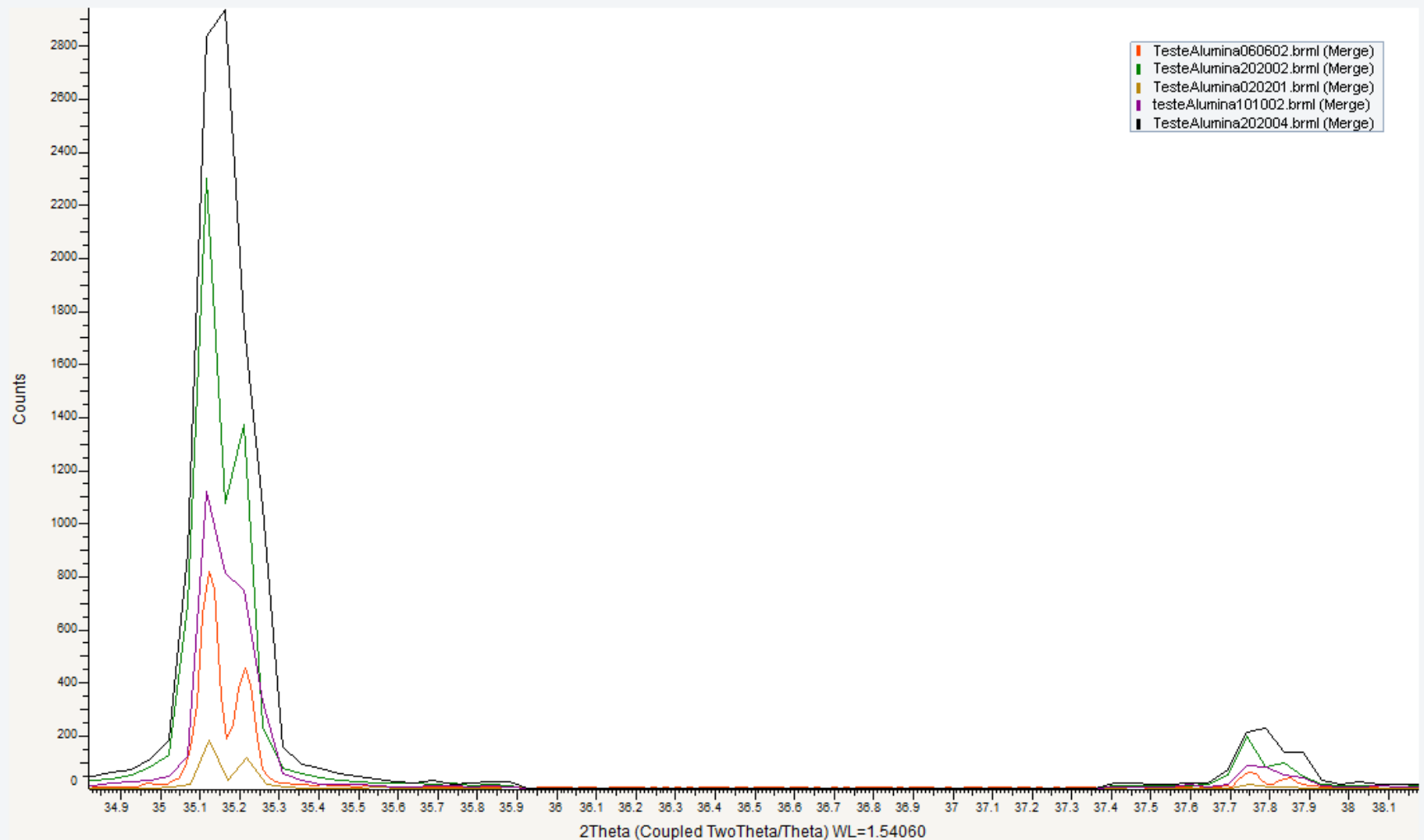
# Não encontrou o que estava procurando?

- Aumentar o tempo por passo = maior intensidade
- Diminuir o tamanho do passo = maior resolução
- Configurações típicas:
  - Identificação: passo de  $0,04^\circ$  graus e 2s por passo
  - Rietveld: passo de  $0,02^\circ$  e 10s por passo





# Efeito fendas



# Ainda não encontrou o que estava procurando?

- Detectores lineares e de área



Rigaku

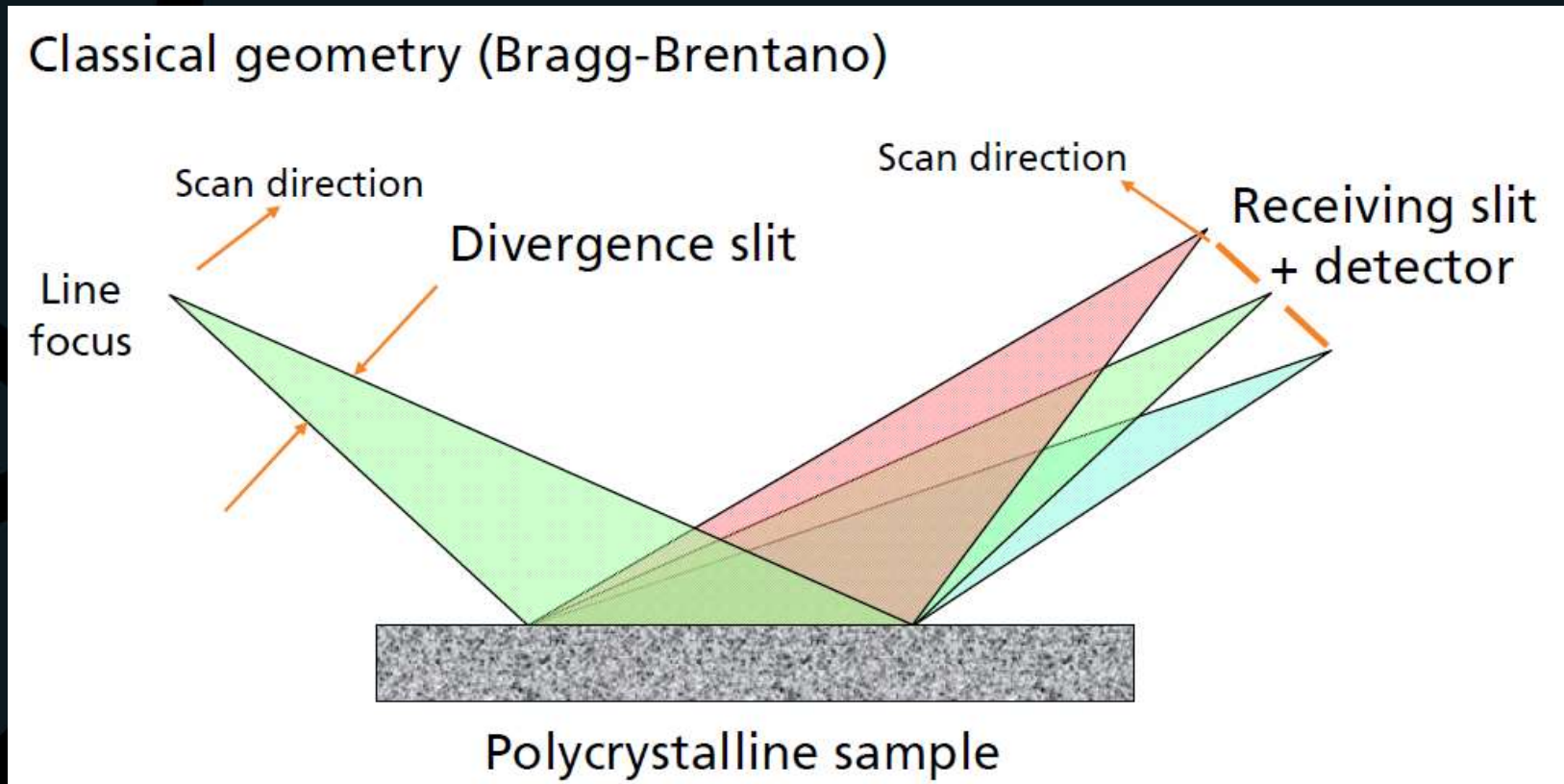


Bruker



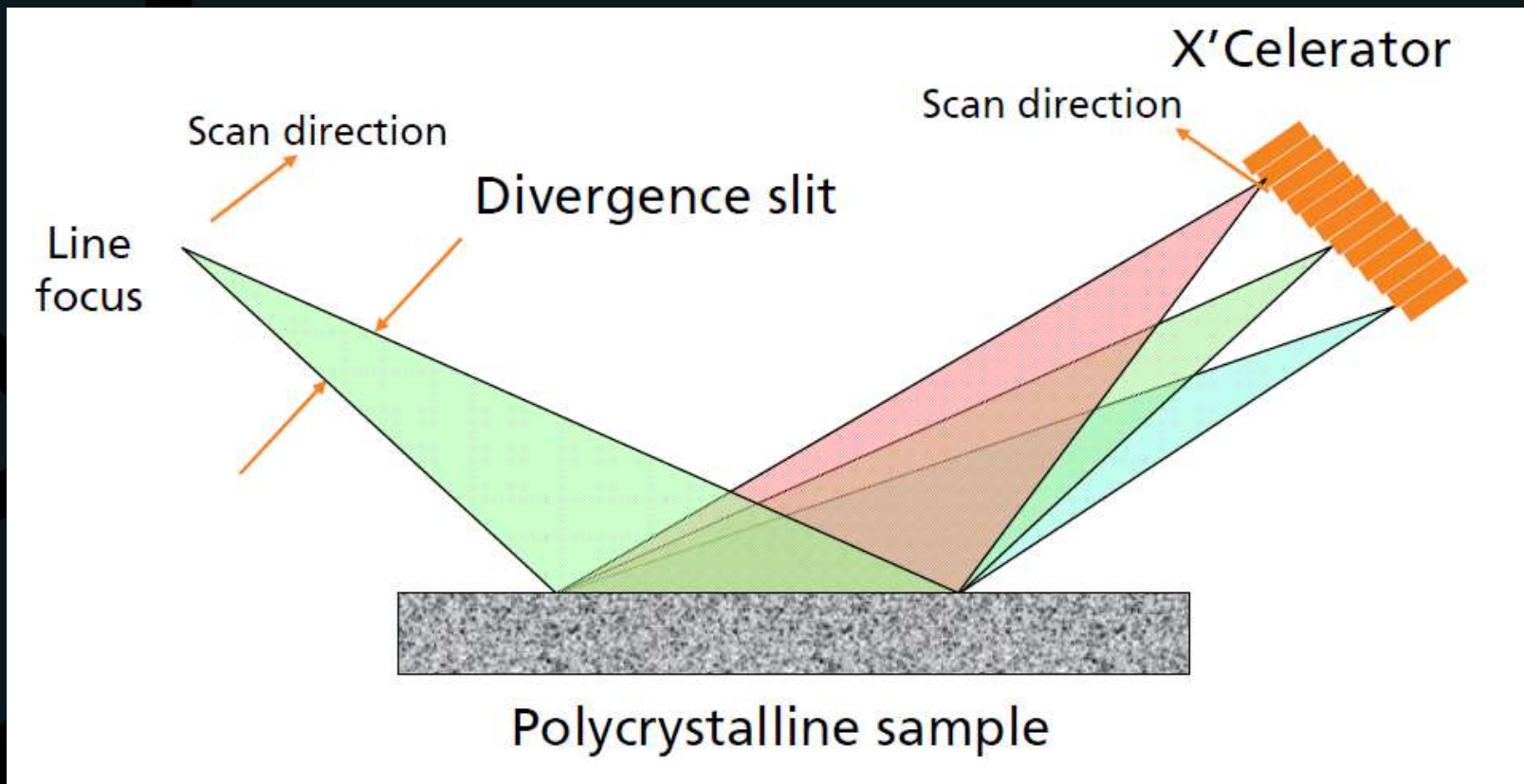
# Ainda não encontrou o que estava procurando?

- Detector cintilação (0D)



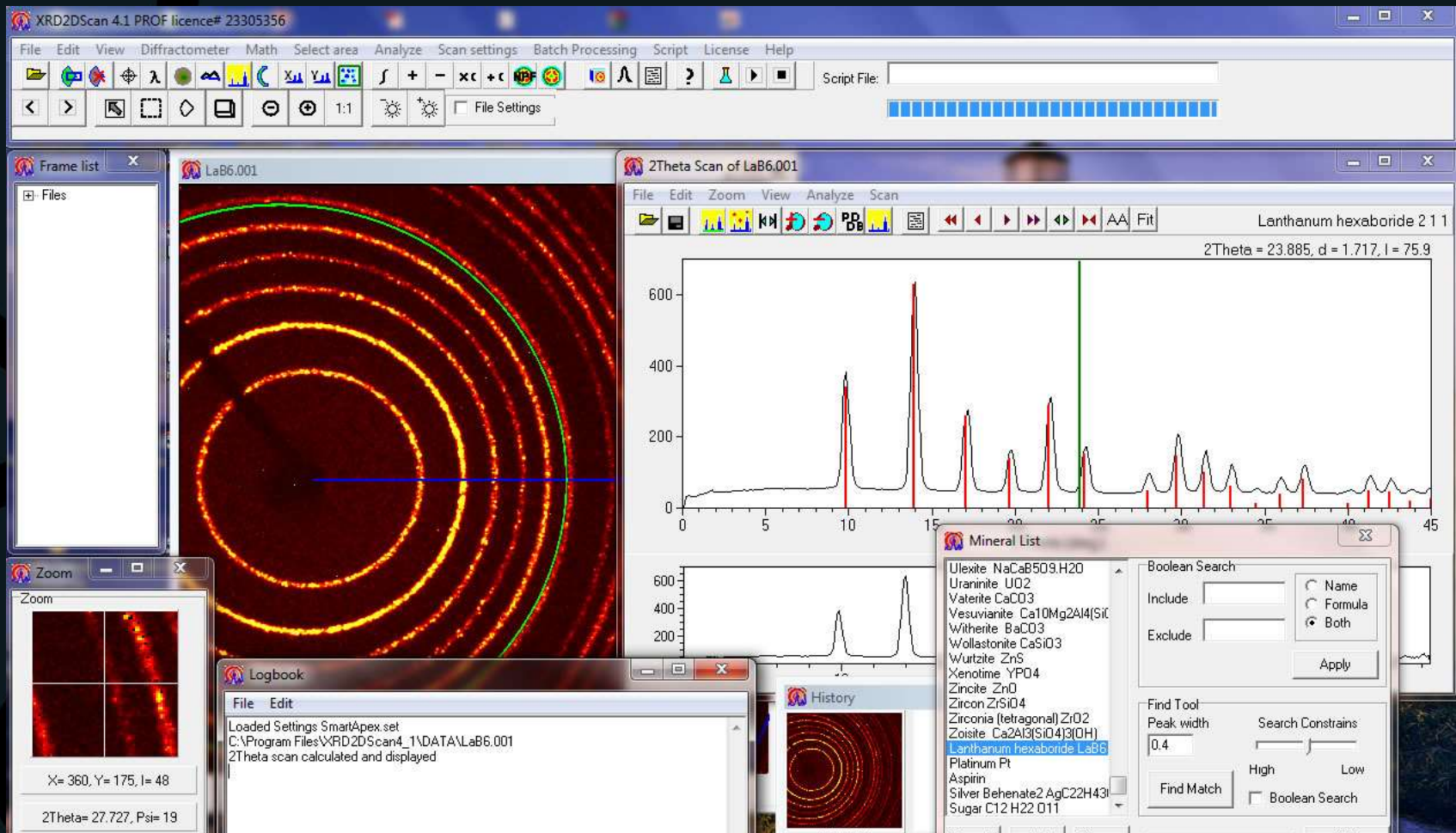
# Ainda não encontrou o que estava procurando?

- Detector linear (1D)



# Ainda não encontrou o que estava procurando?

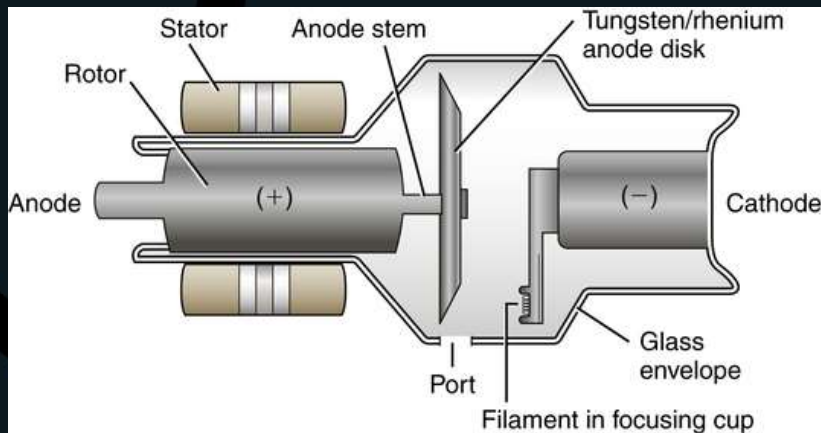
- Detector de área (2D)





# Ainda não encontrou o que estava procurando?

- Tubos de alta potência



Anodo rotatório



GeniX3D Cu High Flux - Xenocs



[Excillum liquid Ga tube](#)



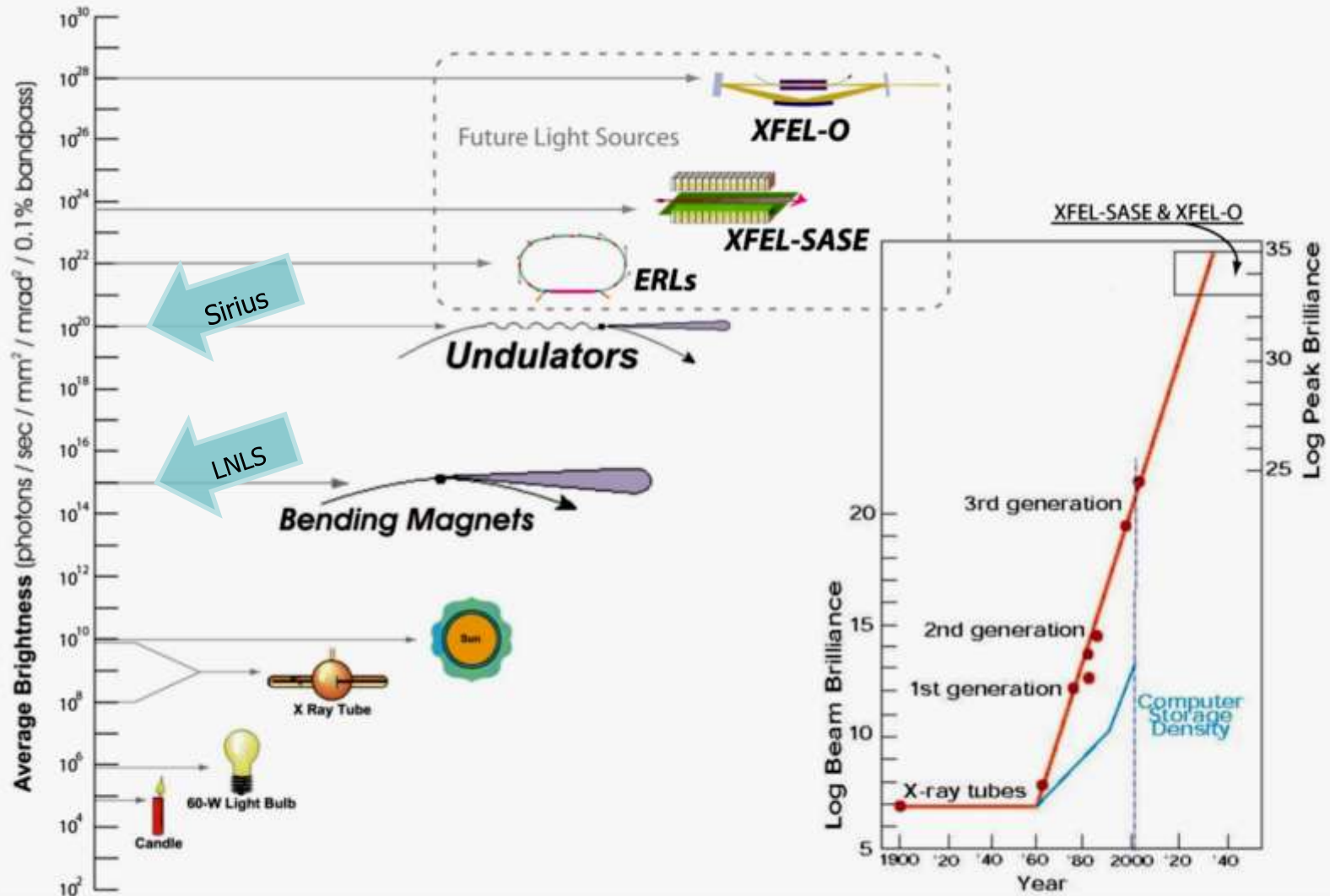


# AINDA não encontrou o que estava procurando?

- Síncroton

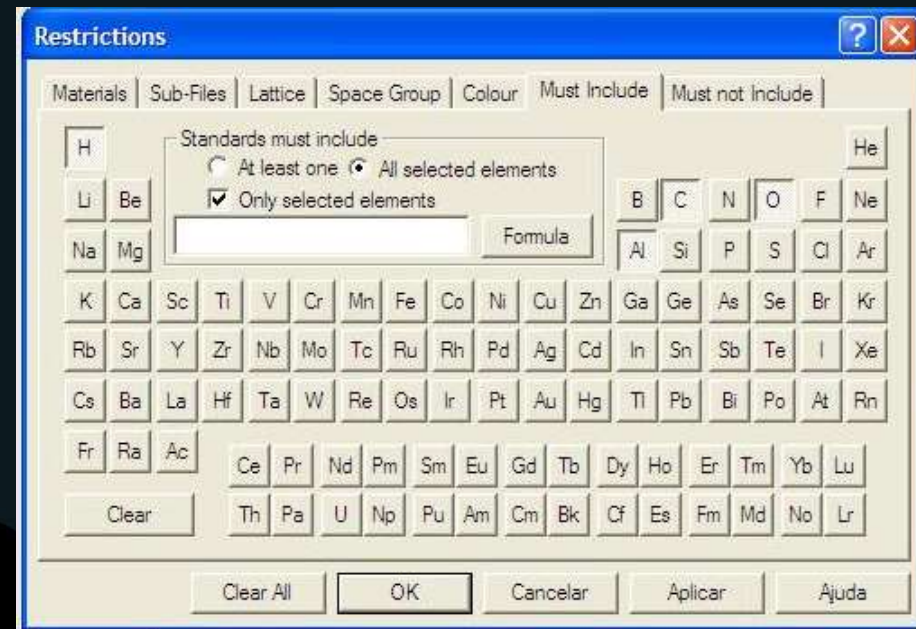
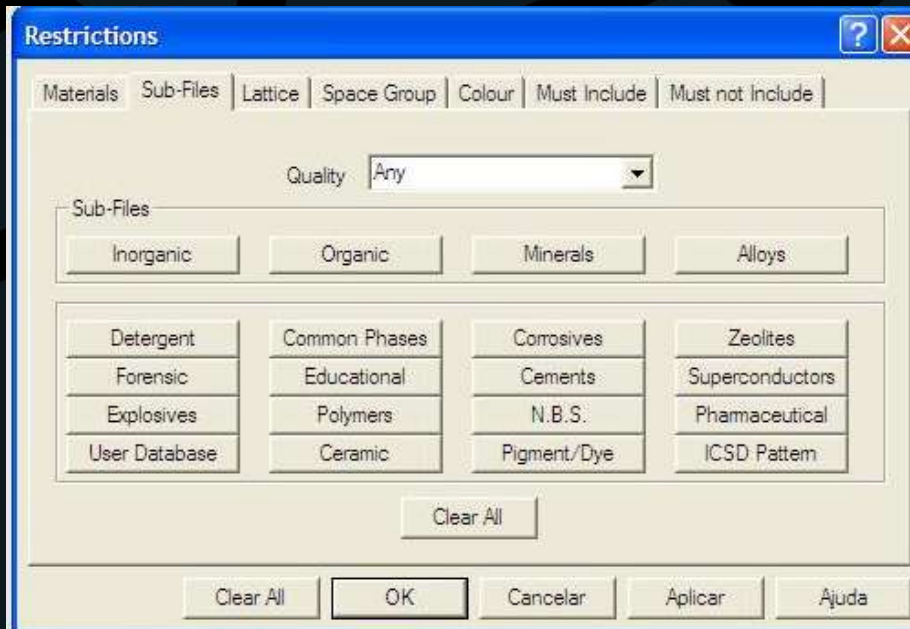


# AINDA não encontrou o que estava procurando?



# Identificação de fases

- Base de dados PDF (powder diffraction data)
- Contém mais de 300.000 materiais catalogados
- Software ajuda a determinar fases presentes de acordo com restrições fornecidas pelo usuário
- Vários picos são necessários para identificação de um material
- Fichas de diversas qualidades





# Identificação de fases

Crystallographica Search-Match - [SearchMatch1]

File Edit View Search-Match Peak List Report Settings Tools Graph Window Help



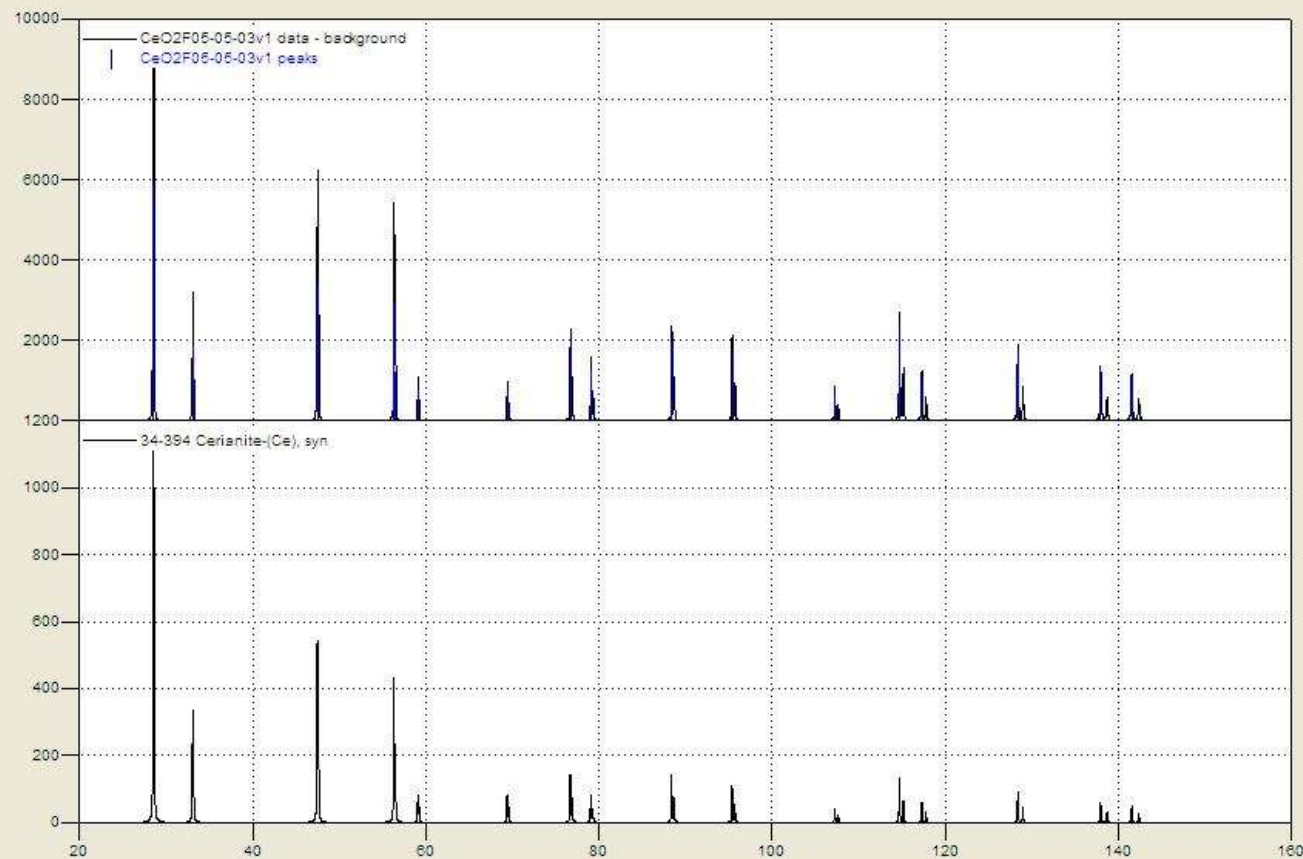
Search Match Peak List Card Retrieval Report

Matched Materials

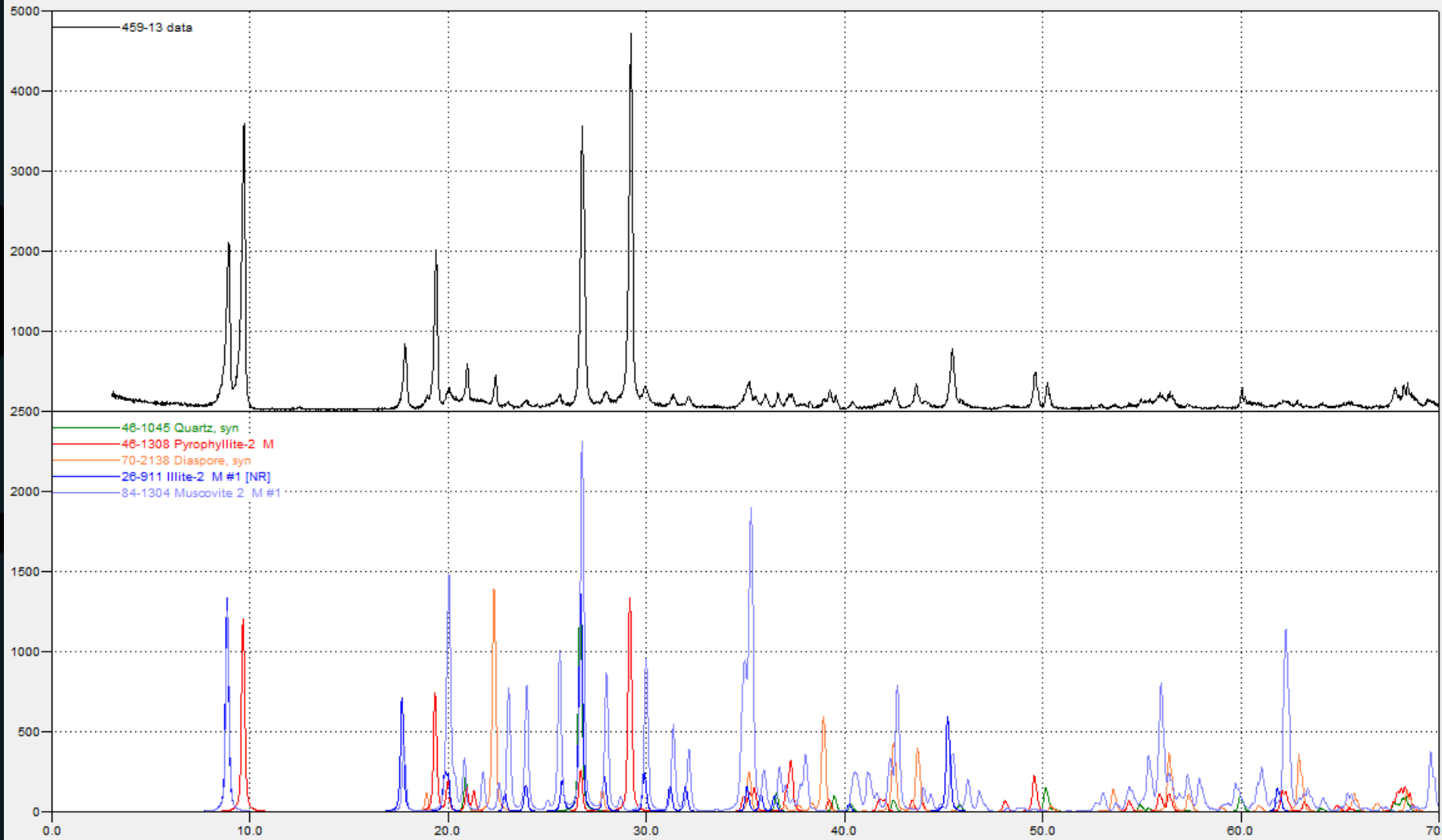
Pdf No.	Name	Formula
---------	------	---------

Candidate Materials

Pdf No.	%	Name	Formula
47-1655	73	Cobalt Zinc Sulfide	Zn <sub>0.975</sub> Co <sub>0.025</sub> S
75-174	72	Yttrium Cerium Oxide	Y <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub> O <sub>1.95</sub>
75-346	72	Lanthanum Zirconium ...	La <sub>5</sub> Zr <sub>5</sub> O <sub>1.75</sub>
75-166	71	Dysprosium Cerium Oxi...	Dy <sub>30</sub> Ce <sub>70</sub> O <sub>1.85</sub>
27-843	70	Neodymium Antimony ...	Nd <sub>6</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>14</sub>
50-675	70	Cerium Antimony Oxide	Ce <sub>3</sub> Sb <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
34-394	67	Cerianite-(Ce), syn	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
51-231	67	Calcium Cerium Oxide	Ce <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> O <sub>1.9</sub>
65-5608	66	Copper Gallium Selenide	GaCuSe <sub>2</sub>
75-167	66	Dysprosium Cerium Oxi...	Dy <sub>40</sub> Ce <sub>60</sub> O <sub>1.80</sub>
89-8436	64	Cerium Oxide	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
65-2975	63	Cerium Oxide	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4-593	63	Cerianite-(Ce), syn	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
43-1002	62	Cerianite-(Ce), syn	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
75-85	62	Neodymium Uranium O...	Nd <sub>3</sub> U <sub>3</sub> O <sub>9.51</sub>
75-456	62	Uranium Oxide	U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
78-405	61	Europium Protactinium ...	Eu <sub>5</sub> Pa <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
78-2500	60	Silicon	Si
75-164	60	Dysprosium Cerium Oxi...	Dy <sub>10</sub> Ce <sub>90</sub> O <sub>1.95</sub>
22-1308	60	Samarium Tungsten O...	Sm <sub>6</sub> W <sub>12</sub> O <sub>12</sub>
75-165	60	Dysprosium Cerium Oxi...	Dy <sub>20</sub> Ce <sub>80</sub> O <sub>1.90</sub>
65-4261	59	Thulium Sulfide	Tm <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
65-4586	59	Nickel Zinc Sulfide	Ni <sub>333.3</sub> Zn <sub>32.3</sub>
65-3195	59	Beryllium Copper	BeCu
89-2157	58	Zinc Sulfide	ZnS
89-2201	58	Zinc Sulfide	ZnS



# Identificação de fases





# Quantificação de fases



Dr. Rietveld, 1987

© julho de 2016



# Quantificação de fases

- 1919 A.W.Hull
  - “Every crystalline substance gives a pattern; the same substance always gives the same pattern; and in a mixture of substances each produces its pattern independently of the others”.
- Parâmetros cristalográficos e até quantitativos já eram realizados por integração de picos individuais
  - Problemas com sobreposição de picos
- 1967 Rietveld divulga resultados considerando todo o difratograma, utilizando trabalho computacional



# Método de Rietveld

- Minimização das somas das diferenças do difratograma calculado e do experimental ao quadrado (mínimos quadrados)

$$M = \sum_i w_i |y_{io} - y_{ic}|^2$$

**M**

- Residual
- Parâmetro a ser minimizado. Idealmente, zero.

**$W_i$**

- Contribuição do desvio padrão e background.

**$Y_{io}$**

- Intensidade medida para cada passo de 2teta

**$Y_{ic}$**

- Intensidade calculada



# Método de Rietveld

$$M = \sum_i w_i |y_{io} - y_{ic}|^2$$

$W_i$

- Fator de ponderação relacionado ao desvio padrão da intensidade e background.
- Evita que pequenos picos sejam “esquecidos”
- **Quanto maior o background, menor o  $W_i$**

$$(w_i)^{-1} = \sigma_i^2 = \sigma_{ip}^2 + \sigma_{ib}^2$$

Intensidade  
background

Desvio padrão  
associado a cada  
intensidade ( $n^{1/2}$ )



# Método de Rietveld

$$M = \sum_i w_i |y_{io} - y_{ic}|^2$$

$Y_{ic}$

- Intensidade calculada para cada fase
- Resulta dos cálculos das de todas as contribuições do modelo para a intensidade do difratograma em determinado 2teta
- Gaussinana: Microtensão / Lorentziana: Tamanho cristalito

$$y_{ic} = s \sum_k m_k L_k |F_k|^2 G(\Delta\theta_{ik}) + y_{ib}$$

Fator de escala

Multiplicidade

Polarização

Fator de estrutura

Ajuste de Perfil (L&G)

Intensidade background





# Método de Rietveld

$$M = \sum_i w_i |y_{io} - y_{ic}|^2$$

$$y_{ic} = s \sum_k m_k L_k |F_k|^2 G(\Delta\theta_{ik}) + y_{ib}$$

$|F_k|$

- Fator de estrutura
- Depende das posições de cada átomo dentro de cada plano de índice hkl

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-B \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2}\right)$$

Para cada átomo j

Ocupação

Fator de espalhamento

Posição do átomo na rede

Oscilação (temperatura)

Theta / lambda<sup>2</sup>



# Método de Rietveld

- Indicadores de qualidade:
  - $R_{wp}$  (weighted profile) soma da diferença entre as intensidades medidas e calculadas, dividida pela soma das intensidades medidas
    - Expresso normalmente em % (\*100)
  - $R_e$  ou  $R_{exp}$  (expected) número de observações (N) dividido pela soma das intensidades observadas

$$R_{wp} = \left[ \sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2 / \sum w_i y_{io}^2 \right]^{1/2}$$

$$R_E = \left[ (N) / (\sum w_i y_{io}^2) \right]^{1/2}$$

# Método de Rietveld

- Indicadores de qualidade:

$$R_{wp} = \left[ \sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2 / \sum w_i y_{io}^2 \right]^{1/2}$$

$$R_E = \left[ (N) / (\sum w_i y_{io}^2) \right]^{1/2}$$

CHI<sup>2</sup> ( $\chi^2$ ) ou GOF (goodness of fit) =  $R_{wp} / R_{exp}$

Idealmente, CHI<sup>2</sup>=1



# Interface software aquisição

DIFFRAC.COMMANDER - User: Lab Manager - Application Type: Powder Diffraction - Instrument: MeasSrv(RLGARCIA-NET3)/IPEN Inst de Pesquisas

File Edit View Commander Help

WIZARD DETECTOR COMMANDER START JOBS JOBLIST DA VINCI TOOLS CONFIGURATION DB MANAGEMENT RESULTS MANAGER LOG

Instrument Components

Load Position 1 Save Rename

Drive	Unit	Actual	Edited	✓	⚙	⚠
Theta	[°]	40.0200	0.0000	✓	⚙	✓
Two Theta	[°]	80.0401	0.0001	☐	⚙	✓
Detector	[°]	40.0201	0.0000	✓	⚙	✓
Phi	[°]	145.7	0	✓	⚙	⚠
Variable rot [1/min]		0.0	0.0	☐	⚙	✓

X-Ray Generator

Voltage [kV] 20 40

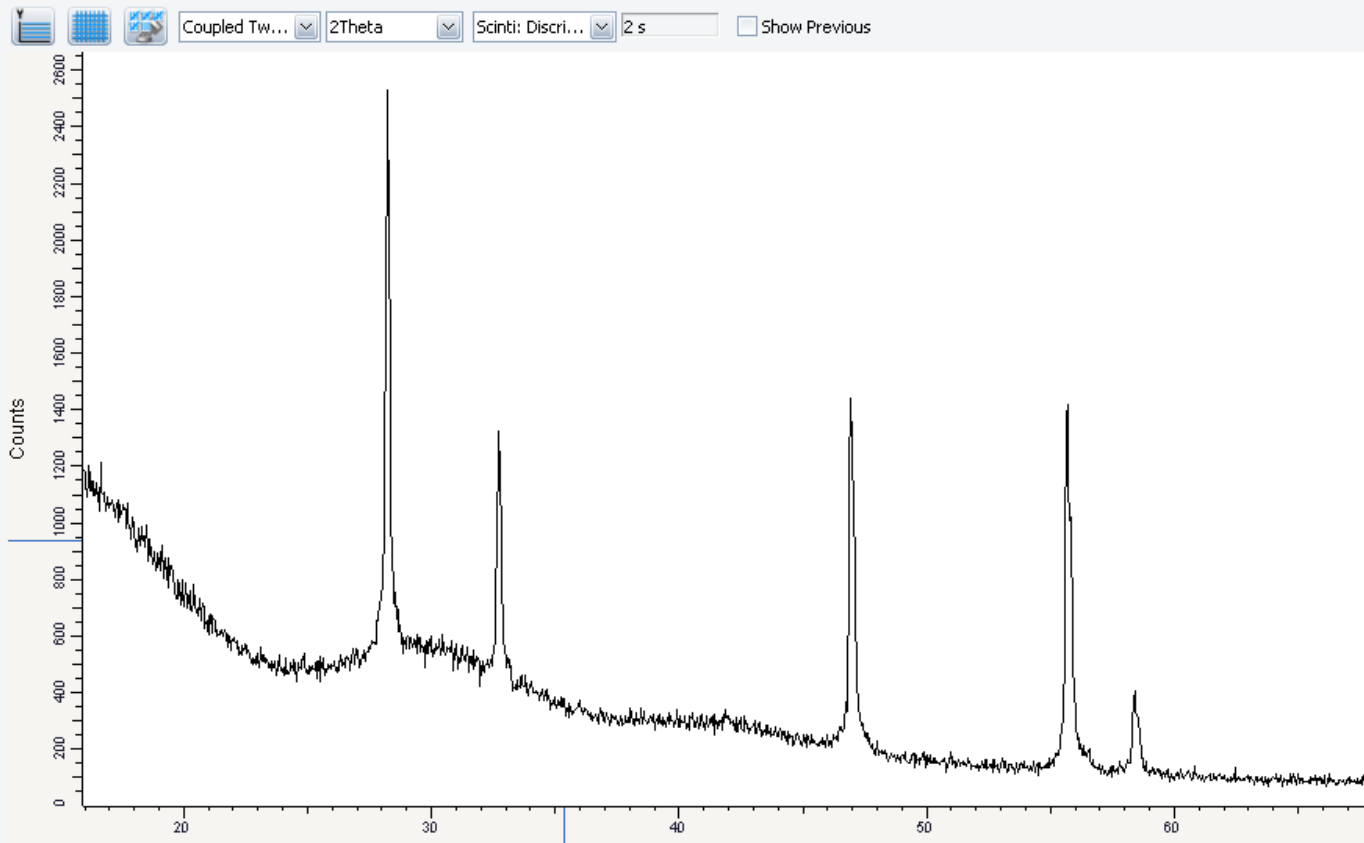
Current [mA] 5 20 [w] 100

X-Ray ON! Set Off

Shutter CLOSE Open

Tube Tube: Cu tube with 1.5418 [Å].

Detector Scinti



Scan type Coupled TwoTheta/Theta Scan mode Continuous Start Resume

Time [s] 2.000 Steps 1601 Application: CommunicationService, View: CommunicationServiceIPEN Inst de Pesquisas STOP Stop Use Zoom

Effective Total Time [s] 3202 1601

Parameter	Start	Increment	Stop	Autorepeat
2Theta [°]	16.0001	0.0400	80.0001	☐
Theta [°]	8.0000	0.0200	40.0000	☐

Scripteditor Script

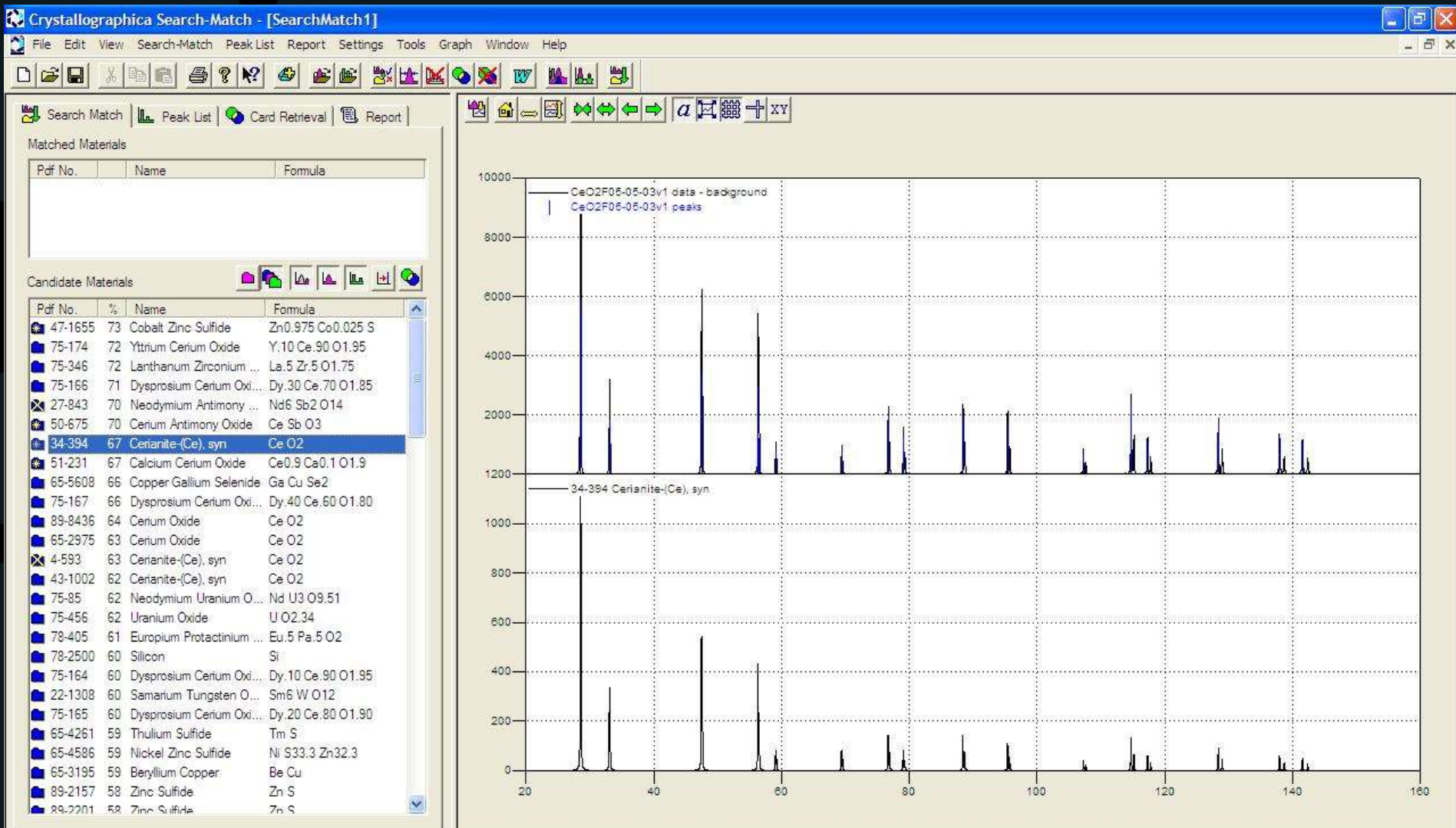
# Conversão de arquivo experimental

- Formatos
  - RAW
  - XY
  - GSAS (ou gsa, ou dat)
- Softwares gratuitos de conversão
  - PowDLL
  - XY2GSAS
  - ConvX





# Search-Match



# Busca ICDD



Home | Contact

Welcome to ICSDWeb. IP authenticated (201.20.17.1). Dot Lib

Close session

LoginId

Password

[Lost password?](#)

Secure Session

- Navigation**
- Basic search & retrieve
  - Advanced search & retrieve
    - Bibliography
    - Cell
    - Chemistry
    - Symmetry
    - Crystal Chemistry
    - Structure Type
    - Experimental Information
    - DB Info
  - Query Management
    - Load/Modify Queries
    - Save Queries
    - Delete Queries

## Basic Search

**Bibliography**

Authors

Title of Journal

Year of Publication

Volume

Page

**Cell & Symmetry**

Cell Parameters

Cell Volume

Space Group Symbol/ Number

Crystal class

Tolerance +/-  %

Crystal System

Pearson Symbol

**Chemistry**

Composition

ANX Formula

Cryst. Comp.

AB Formula

Chem. Comp.

Number of Elements

**Exp. Info & Ref. Data**

New Data Only

Collection Code

Temperature

PDF Number

Pressure

Release Tag

## Search Action

**Search Summary**

Basic Search: -

**Query History**

Number of queries: 0

Clear Basic Search

Count Basic Search

# Busca ICDD

**Navigation**

- Search & Retrieve
- Display
  - List View
  - Detailed View
  - Synoptic View
  - Export Data

**Quality Filter**

- All Data
- High Quality Data only
- Standard Data only

**Results: List View** # of Hits: 81

[Select All](#) | [Deselect All](#) | [Show Detailed View](#) | [Show Synoptic View](#) | [Export Selected Data](#) | [Back to Query](#)

Coll. Code	HMS	Struct. Form.	Struct. Type	Title	Authors	Reference
<input type="checkbox"/> 72155	F m -3 m	Ce O2	CaF2	Rietveld refinement of the structure of CeOCl formed in Pd/CeO2 catalyst: notes on the existence of a stabilized tetragonal phase of La2O3 in La-Pd-O system	Wolczyr, M.; Kepinski, L.	Journal of Solid State Chemistry (1992) 99, p409-p413
<input type="checkbox"/> 156250	F m -3 m	Ce O2	CaF2	Electrical conductivity and defect structure of (Ce O2)-(Zn O) system	Lee Sung Wook; Kim Dojin; Won Huijun; Chung Wonyang	Electronic Materials Letters (2006) 2, (1) p53-p58
<input type="checkbox"/> 165720	F m -3 m	Ce O2	CaF2	Phase transition and structural disorder of ceria-zirconia catalysts	Wakita, T.; Yashima, M.	Report of research and development (Japan) (2008) 37, (12) p23-p32
<input type="checkbox"/> 182988	F m -3 m	Ce O2	CaF2	Atomic displacement parameters of ceria doped with rare-earth oxide Ce0.8 R0.2 O1.9 (R=La, Nd, Sm, Gd, Y and Yb) and correlation with oxide-ion conductivity	Yashima, M.; Takizawa, T.	Journal of Physical Chemistry (2010) 114, (5) p2385-p2392
<input type="checkbox"/> 4113	R -3 H	Ce7 O12	Pr7O12	Neutron diffraction determination of the crystal structure of Ce7 O12	Ray, S.P.; Cox, D.E.	Journal of Solid State Chemistry (1975) 15, p333-p343
<input type="checkbox"/> 26865	P 3 2 1	Ce2 O3	La2O3	Die Kristallstruktur der alpha-Modifikation von den Sesquioxiden der seltenen Erdmetalle. (La2 O3, Ce2 O3, Pr2 O3, Nd2 O3)	Zachariasen, W.H.	Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Leipzig) (1926) 123, p134-p150
<input type="checkbox"/> 28709	F m -3 m	Ce O2	CaF2	Die Oxydsysteme des Cers und des Praseodyms	Brauer, G.; Gradinger, H.	Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie (1950) (DE) (1954) 277, p89-p95
<input type="checkbox"/> 28753	F m -3 m	Ce O2	CaF2	Ueber das Ceruranblau und Mischkristalle im System Ce O2 U O2 - U3 O8	Ruedorff, W.; Valet, G.	Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie (1950) (DE) (1953) 271, p257-p272
<input type="checkbox"/> 29046	F m -3 m	Ce O2	CaF2	Variation in density and colour of cerium oxide	Harwood, M.G.	Nature (London) (1949) 164, p787-p787
<input type="checkbox"/> 52886	F m -3 m	Ce O	NaCl	Synthese des monoxydes de cerium et de praseodyme	Leger, J.M.; Yacoubi, N.; Lories, J.	Materials Research Bulletin (1979) 14, p1431-p1436



# Ficha CIF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#(C) 2014 by Fachinformationszentrum Karlsruhe.  
All rights reserved.

data\_51687-ICSD

[\\_database\\_code\\_ICSD](#) 51687

[\\_audit\\_creation\\_date](#) 2003-10-01

[\\_chemical\\_name\\_systematic](#) 'Aluminium oxide'

[\\_chemical\\_formula\\_structural](#) 'Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>'

[\\_chemical\\_formula\\_sum](#) 'Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>'

[\\_chemical\\_name\\_structure\\_type](#) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

[\\_chemical\\_name\\_mineral](#) Corundum

[\\_exptl\\_crystal\\_density\\_diffm](#) 3.98

[\\_publ\\_section\\_title](#)

E9: [The new high-resolution neutron powder diffractometer at the Berlin](#)

neutron scattering center

loop\_

[\\_citation\\_id](#)

[\\_citation\\_journal\\_full](#)

[\\_citation\\_year](#)

[\\_citation\\_journal\\_volume](#)

[\\_citation\\_page\\_first](#)

[\\_citation\\_page\\_last](#)

[\\_citation\\_journal\\_id\\_ASTM](#)

[primary](#) 'Materials Science Forum' 2001 378 288 293  
MSFOEP

loop\_

[\\_publ\\_author\\_name](#)

'Toebbens, D.M.'

'Stuesser, N.'

'Knorr, K.'

'Mayer, H.M.'

'Lampert, G.'

[\\_cell\\_length\\_a](#) 4.7597(1)

[\\_cell\\_length\\_b](#) 4.7597(1)

[\\_cell\\_length\\_c](#) 12.9935(3)

[\\_cell\\_angle\\_alpha](#) 90

[\\_cell\\_angle\\_beta](#) 90

[\\_cell\\_angle\\_gamma](#) 120

[\\_cell\\_volume](#) 254.93

[\\_cell\\_formula\\_units\\_Z](#) 6

[\\_symmetry\\_space\\_group\\_name\\_H-M](#) 'R -3 c H'

## [\\_symmetry\\_Int\\_Tables\\_](#) **number 167**

[\\_refine\\_ls\\_R\\_factor\\_all](#) 0.033

loop\_

[\\_symmetry\\_equiv\\_pos\\_site\\_id](#)

[\\_symmetry\\_equiv\\_pos\\_as\\_xyz](#)

1 'x-y, -y, -z+1/2'

2 '-x, -x+y, -z+1/2'

3 'y, x, -z+1/2'

4 'x-y, x, -z'

5 'y, -x+y, -z'

6 '-x, -y, -z'

7 '-x+y, y, z+1/2'

8 'x, x-y, z+1/2'

9 '-y, -x, z+1/2'

10 '-x+y, -x, z'

11 '-y, x-y, z'

12 'x, y, z'

13 'x-y+2/3, -y+1/3, -z+5/6'

14 '-x+2/3, -x+y+1/3, -z+5/6'

15 'y+2/3, x+1/3, -z+5/6'

16 'x-y+2/3, x+1/3, -z+1/3'

17 'y+2/3, -x+y+1/3, -z+1/3'

18 '-x+2/3, -y+1/3, -z+1/3'

19 '-x+y+2/3, y+1/3, z+5/6'

20 'x+2/3, x-y+1/3, z+5/6'

21 '-y+2/3, -x+1/3, z+5/6'

22 '-x+y+2/3, -x+1/3, z+1/3'

23 '-y+2/3, x-y+1/3, z+1/3'

24 'x+2/3, y+1/3, z+1/3'

25 'x-y+1/3, -y+2/3, -z+1/6'

26 '-x+1/3, -x+y+2/3, -z+1/6'

27 'y+1/3, x+2/3, -z+1/6'

28 'x-y+1/3, x+2/3, -z+2/3'

29 'y+1/3, -x+y+2/3, -z+2/3'

30 '-x+1/3, -y+2/3, -z+2/3'

31 '-x+y+1/3, y+2/3, z+1/6'

32 'x+1/3, x-y+2/3, z+1/6'

33 '-y+1/3, -x+2/3, z+1/6'

34 '-x+y+1/3, -x+2/3, z+2/3'

35 '-y+1/3, x-y+2/3, z+2/3'

36 'x+1/3, y+2/3, z+2/3',,

loop\_

[\\_atom\\_type\\_symbol](#)

[\\_atom\\_type\\_oxidation\\_](#)  
[number](#)

**Al3+ 3**

**O2- -2**

loop\_

[\\_atom\\_site\\_label](#)

[\\_atom\\_site\\_type\\_symbol](#)

[\\_atom\\_site\\_symmetry\\_multipli](#)  
[ty](#)

[\\_atom\\_site\\_Wyckoff\\_symbol](#)

[\\_atom\\_site\\_fract\\_x](#)

[\\_atom\\_site\\_fract\\_y](#)

[\\_atom\\_site\\_fract\\_z](#)

[\\_atom\\_site\\_B\\_iso\\_or\\_equiv](#)

[\\_atom\\_site\\_occupancy](#)

[\\_atom\\_site\\_attached\\_hydrogen](#)  
[s](#)

Al1 Al3+ 12 c 0. 0. 0.3523(1)  
0.21(2) 1. 0

O1 O2- 18 e 0.3065(1) 0. 0.25  
0.29(1) 1. 0

#End of TTdata\_51687-ICSD



# Materiais de patrimônio cultural

- Naturais
- Sintéticos
- Tratados / modificados
  - Contaminados
  - Degradados
  - Tratamentos superficiais
- Geralmente mais de uma fase presente
- Limitação de quantidade de amostra (se for possível amostrar!)
- Potencialmente bastante complexos





# Identificação de fases

- Matérias primas
- Origem
- Falsificação
- Cerâmica, metal, produtos de corrosão
- Contaminações
- DRX e Raman são as técnicas mais utilizadas pra identificação de pigmentos

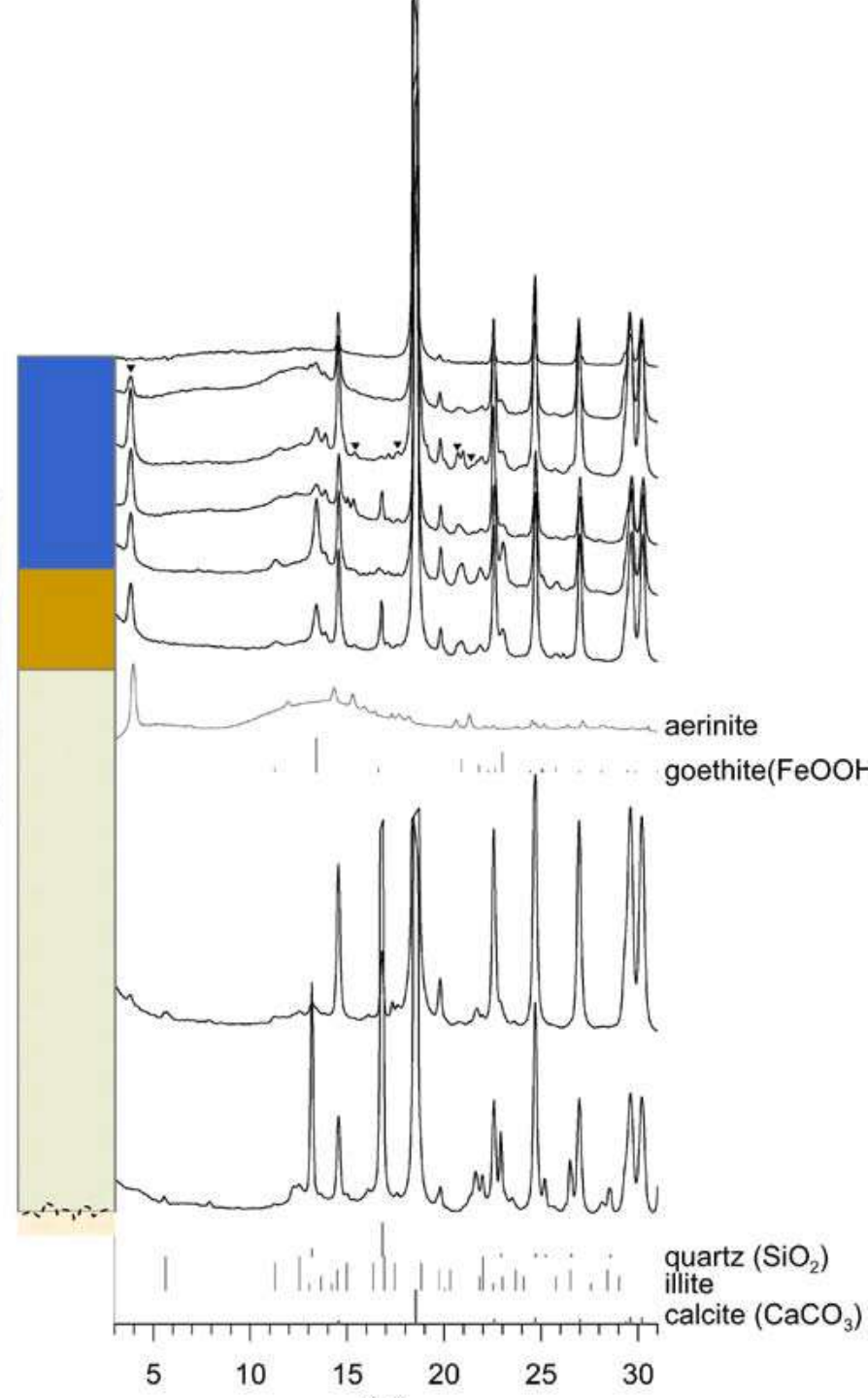
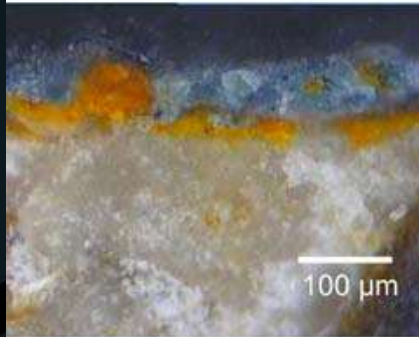


# Caso 1 - Identificação de fases

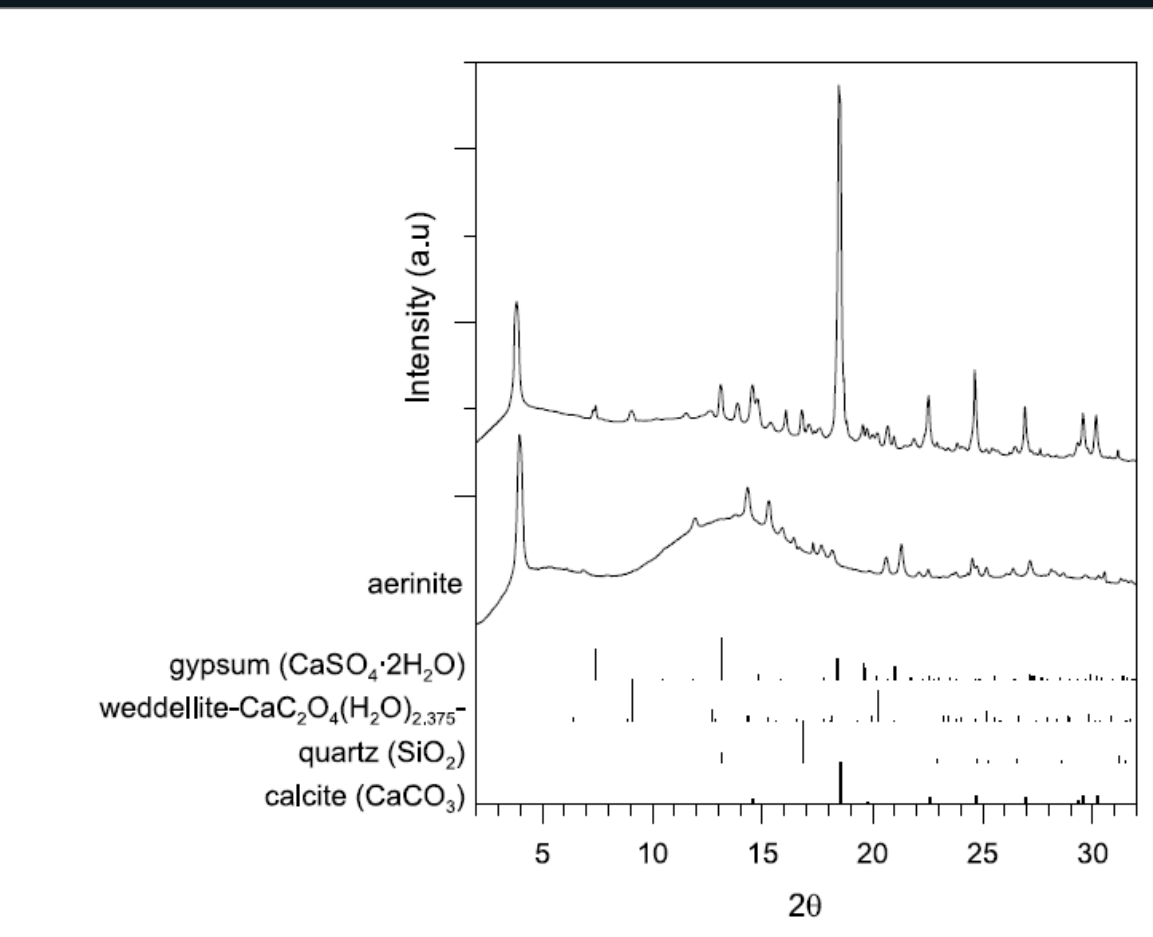
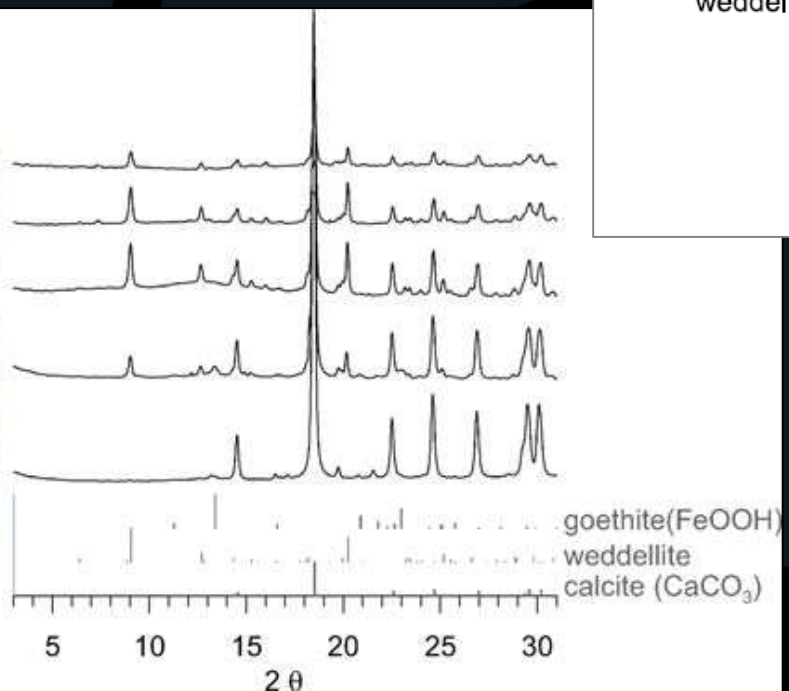
- Pintura romanesca localizada em igreja de Santa Eulàlia d'Unha (Espanha, século XII)
- Objetivo: identificar pigmentos, ligante, suporte e produtos de degradação
- Amostras de 1x1mm foram mecanicamente retiradas
- Análise de  $\mu$ -DRX (spot 30x30 $\mu$ m) realizada em síncroton



# Seção de corte amostra CA3



Seção de corte amostra LL1



# Caso 1 - Identificação de fases

- Conclusões
  - A presença de aerinita como pigmento sugere conexão com pinturas encontradas em pinturas romanescas encontradas à sul dos Pirineus.
  - Presença de oxalato de cálcio (melhora estabilidade da pintura).





# Quantificação de fases

- Composição de misturas
- Teor de contaminantes ou fases minoritárias (>1wt.%)
- Determinar processo de produção
- Origem das matérias primas
- Detalhes do processo de manufatura
- Avaliar estado de degradação do material
- Taxa de oxidação de metais arqueológicos



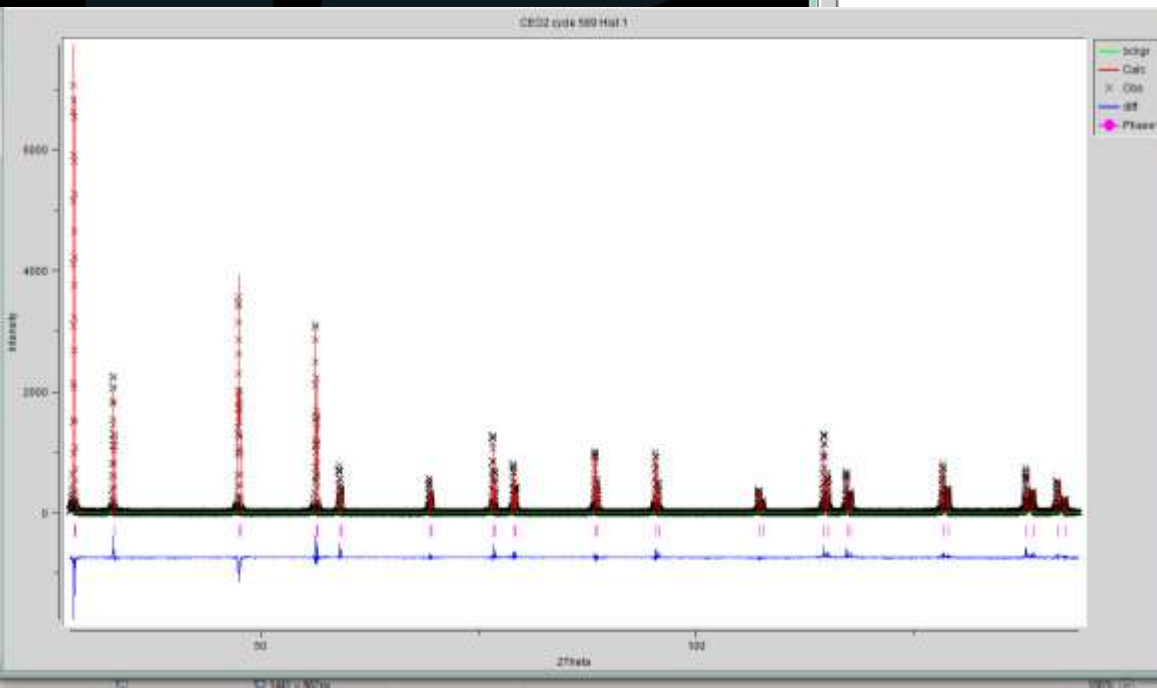
# Método de Rietveld

- Softwares gratuitos
  - GSAS
  - FullProf
  - Maud

The screenshot displays the EXPGUI interface for GSAS, titled "7% EXPGUI interface to GSAS: U3Si2.EXP". The interface includes a menu bar (File, Options, Powder, Xtal, Graphs, Results, Calc, Macro, Import/Export, Help) and a toolbar with various function buttons. A "Select a histogram" table is visible, listing parameters for histogram 1. The main control panel is divided into three sections for "Hist 1 -- Phase 1 (type 4)", "Hist 1 -- Phase 2 (type 4)", and "Hist 1 -- Phase 3 (type 4)". Each section contains a "Damping" field set to 0 and a "Peak cutoff" field set to 0.01000. Below these are rows of parameters with checkboxes and numerical values:

Parameter	Value	Parameter	Value	Parameter	Value
GU	0.000000E+00	GV	0.334796E+01	GW	0.583707E+01
GP	0.000000E+00	LX	0.910459E+01	ptec	0.000000E+00
trns	0.000000E+00	shft	-0.125298E+02	sfec	0.000000E+00
S/L	0.301100E-02	H/L	0.644400E-02	eta	0.750000E+00
S400	0.000000E+00	S004	0.000000E+00	S220	0.000000E+00
S202	0.000000E+00				

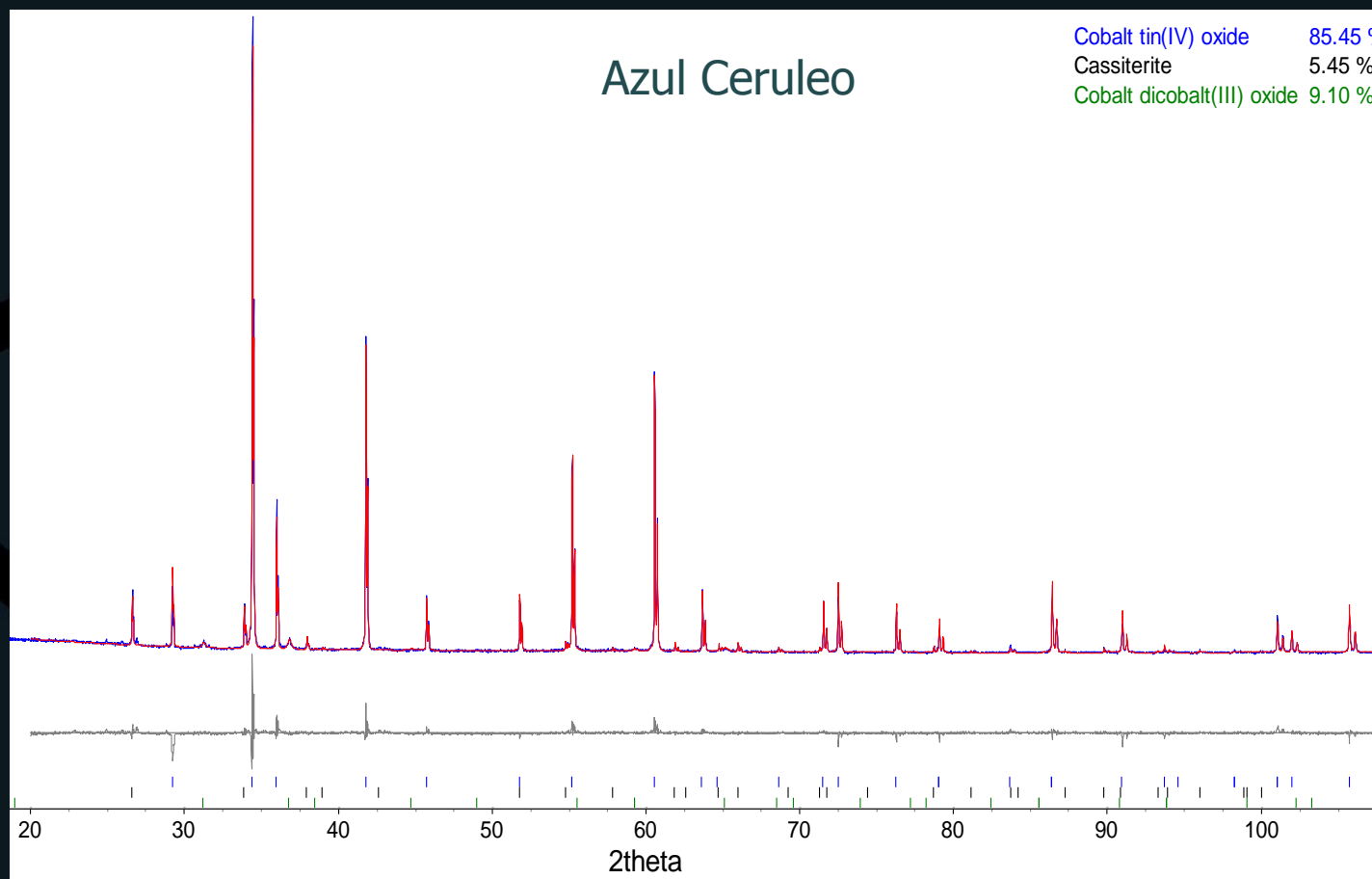
Similar parameter sets are shown for Phase 2 and Phase 3, with the LX parameter value changing to 0.133254E+03 and 0.145857E+03 respectively.



# Caso 2 - Quantificação de fases

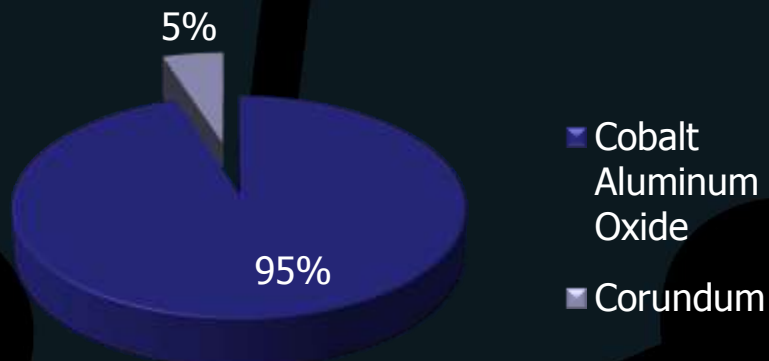
Objetivo: identificar composição de pigmentos para analisar degradação

- Amarelo de Cádmio
- Amarelo de Cromo
- Azul Ceruleo
- Azul de Cobalto

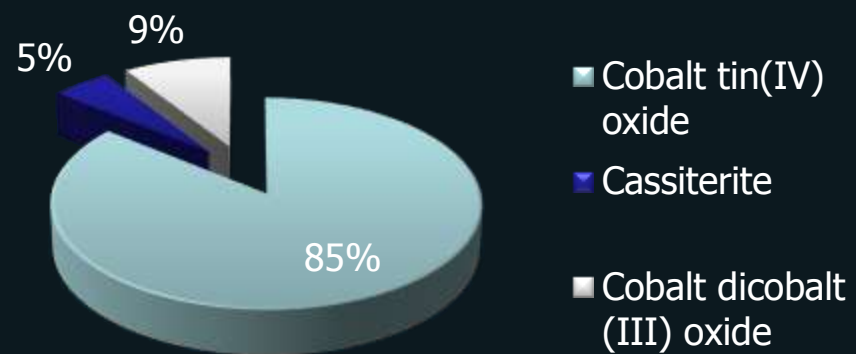


# Caso 2 - Quantificação de fases

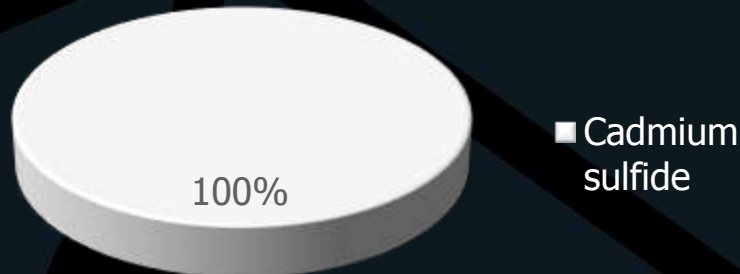
## Azul de Cobalto



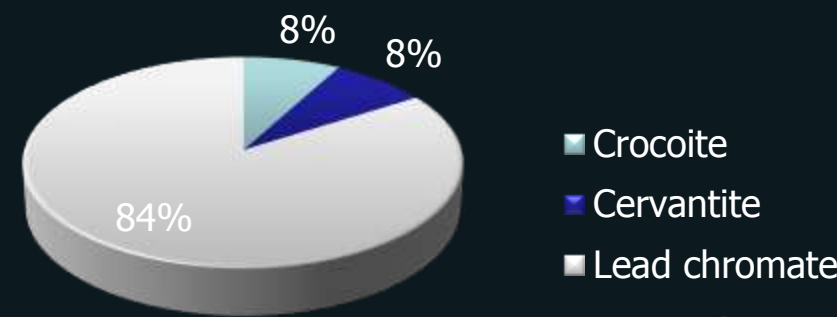
## Azul Ceruleo



## Amarelo de Cádmio

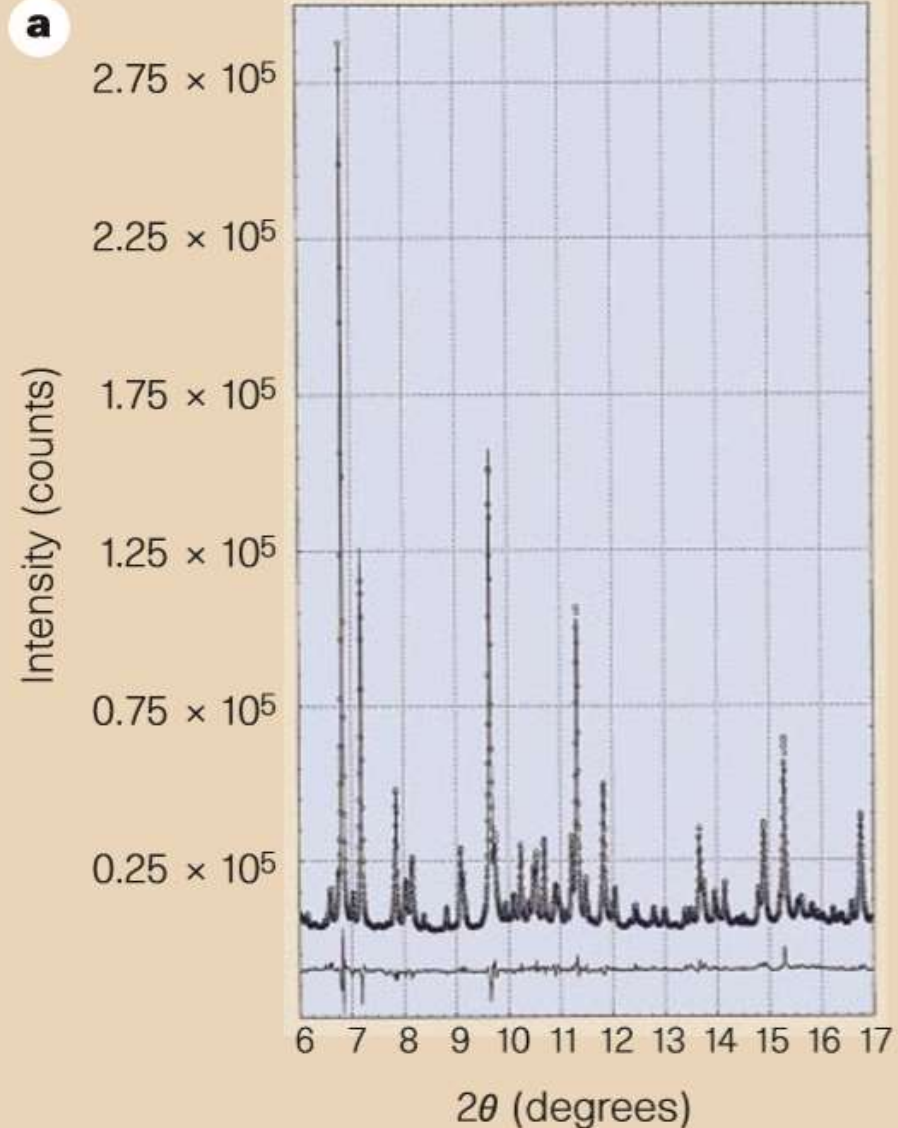


## Amarelo de Cromo



# Caso 3 - Quantificação de fases

- Estudo de cosméticos egípcios fabricados entre 2000 e 1200AC
- Encontrados em excelente estado de conservação





# Caso 3 - Quantificação de fases

- Identificadas as fases naturais da rocha galena triturada ( $\text{PbS}$ ) e cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ).
- No entanto, também foram encontradas as fases laurionita ( $\text{PbOHCl}$ ) e fosgenita ( $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$ ).
- Considerando a baixíssima ocorrência desses materiais na natureza, o estudo sugere que os pigmentos foram sintetizados artificialmente, por meio de processo químico.

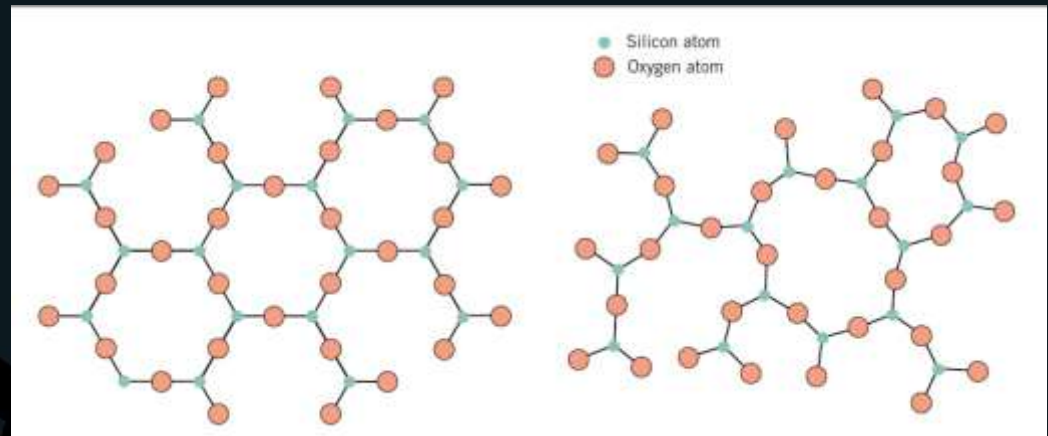
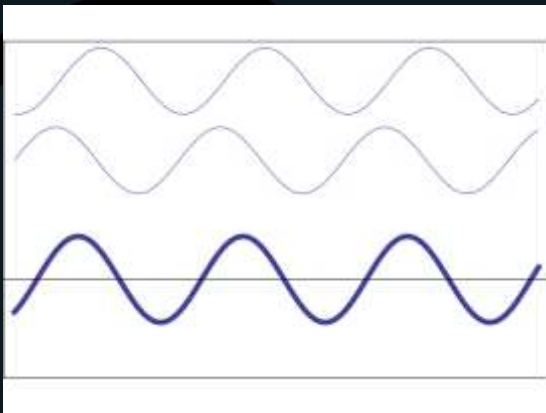
Table 1 **Proportion of the four main mineral phases**

Sample	Galena	Cerussite	Phosgenite	Laurionite
1	100			
2	50	13	37	
3	28	48	24	
4	43	27	29	1
5	12		72	16
6	62	28		10
7	24	25	16	35



# Índice de Cristalinidade (IC)

- Utilizado geralmente em materiais orgânicos como madeira, papel, fibras etc
- Quantificação da fração cristalina e amorfa da amostra
- $$IC = \frac{\text{fração cristalina}}{\text{fração cristalina} + \text{fração amorfa}} \times 100$$
- Reflete mudanças na estrutura da celulose após tratamentos físicos, químicos e biológicos



# Índice de Cristalinidade (IC)

Contribuições no difratograma:



Fração cristalina

Fração amorfa

Radiação de fundo (background)



# Índice de Cristalinidade (IC)

## Métodos para cálculo do IC:

### 1) Correlação entre altura de picos

- Proposto por Segal (1959)
- Baseado na diferença de intensidade entre 002 e vale entre 101 e 002
- O mais simples e mais utilizado (*~64% segundo Ahvenainen, 2016*)

### 2) Ajuste de picos (peak fitting)

- Segundo método mais utilizado (*~25%*)
- Considera vários picos da celulose
- Variação do resultado de acordo com o intervalo  $2\theta$  utilizado

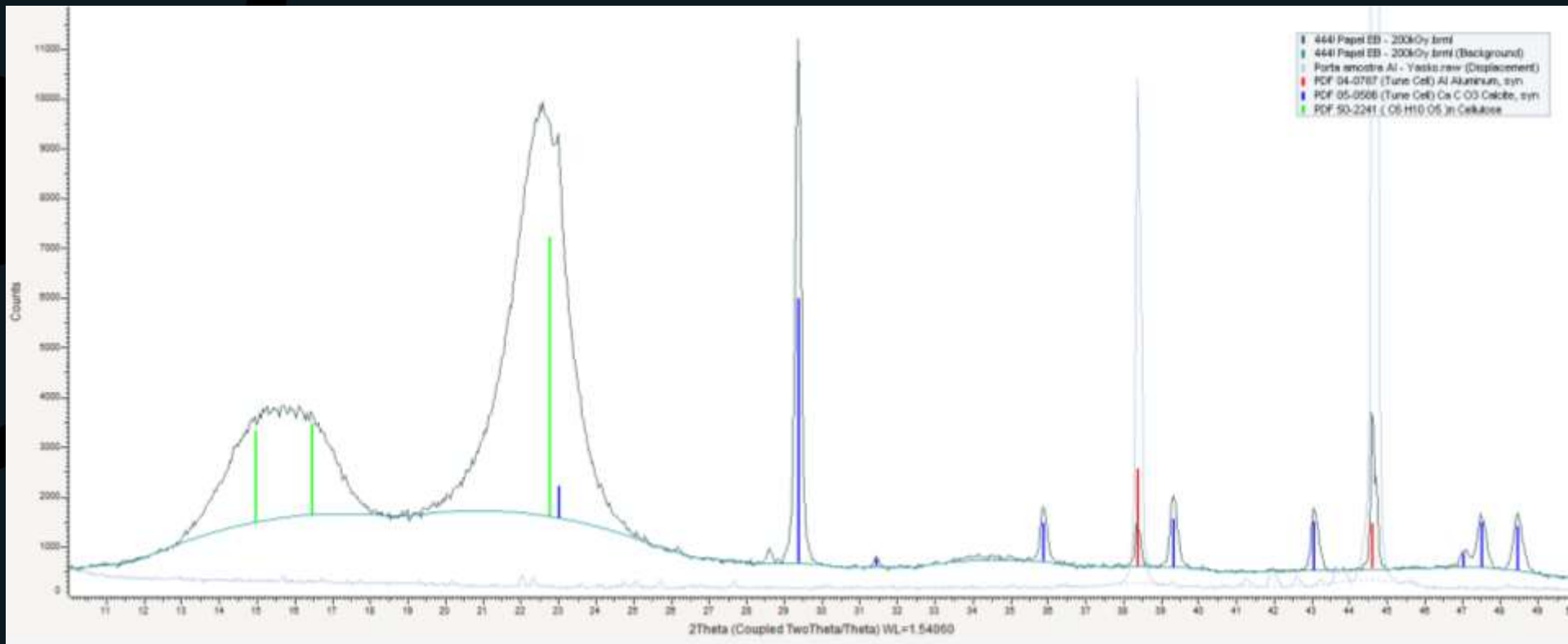
### 3) Subtração fração amorfa

- Obtenção de difratograma da fração amorfa experimentalmente
- Preparação de várias amostras com diversas frações de amorfo
- Mais complicado e trabalhoso
- Difícil obter o material puramente amorfo e idêntico ao da amostra



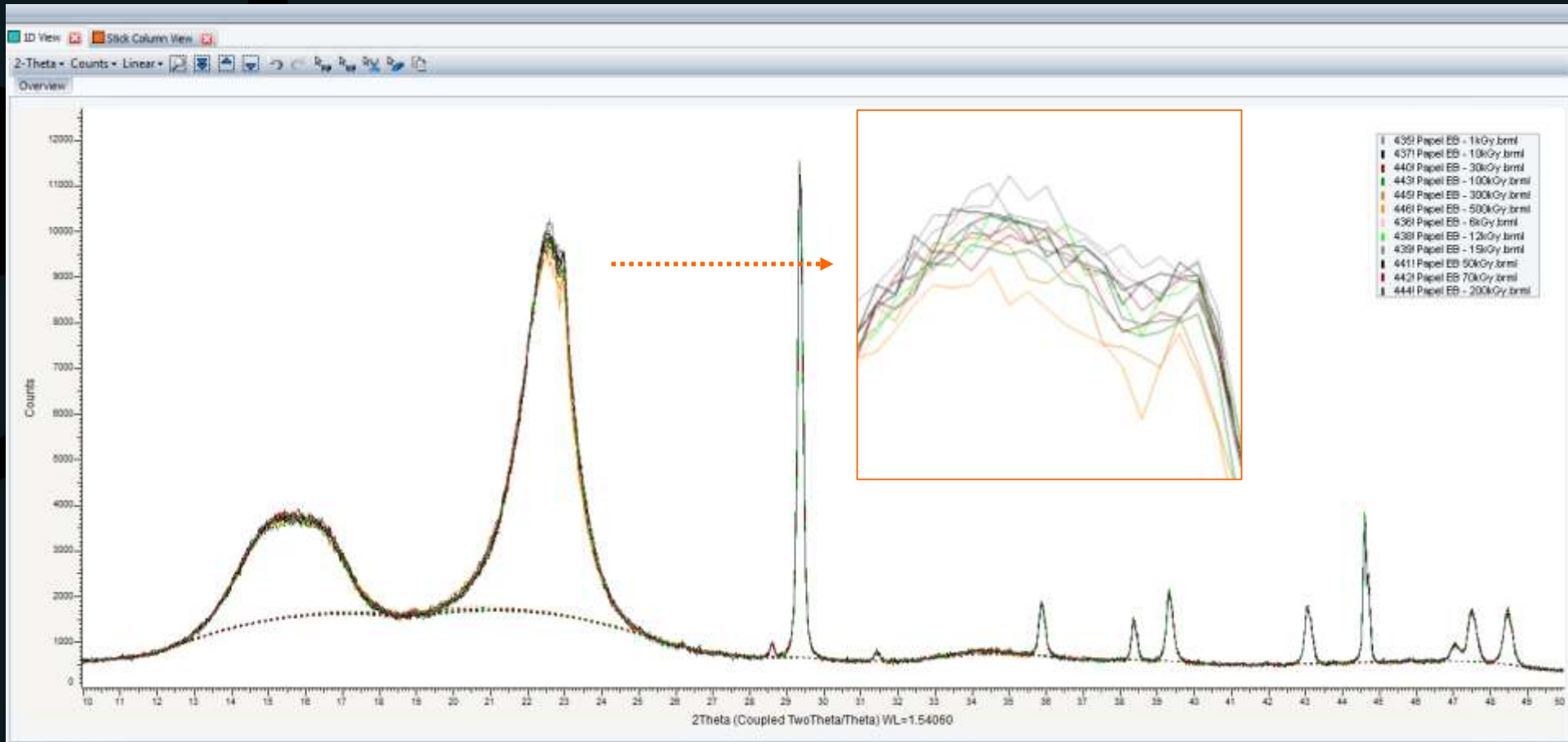
# Caso 4 – IC do papel irradiado

Papel contemporâneo de livro





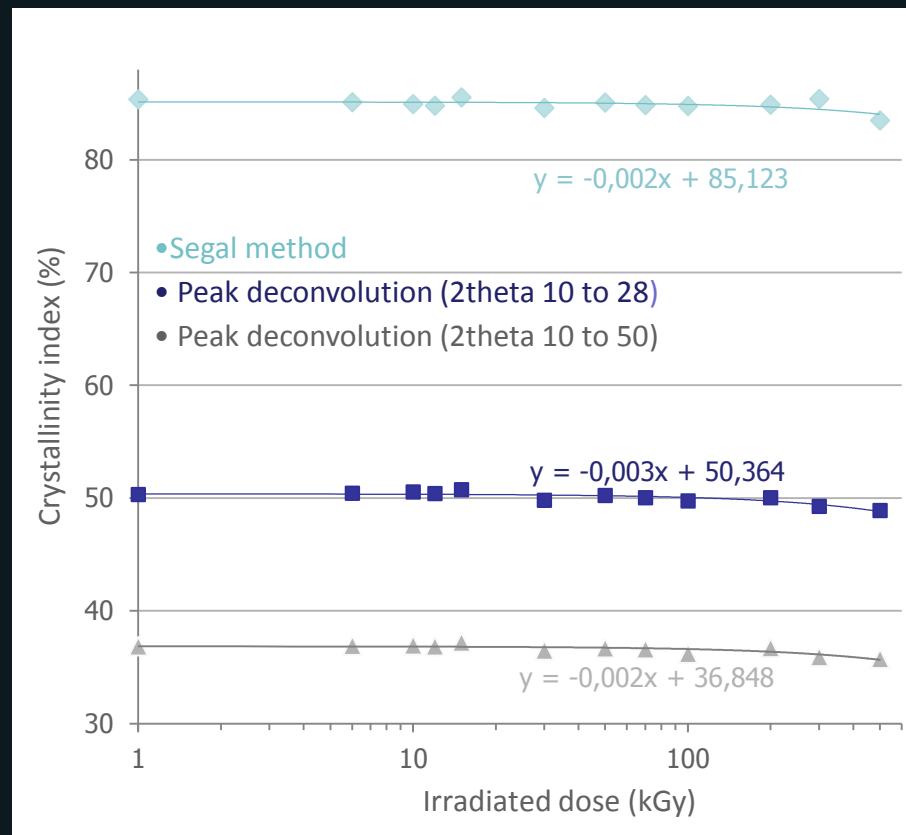
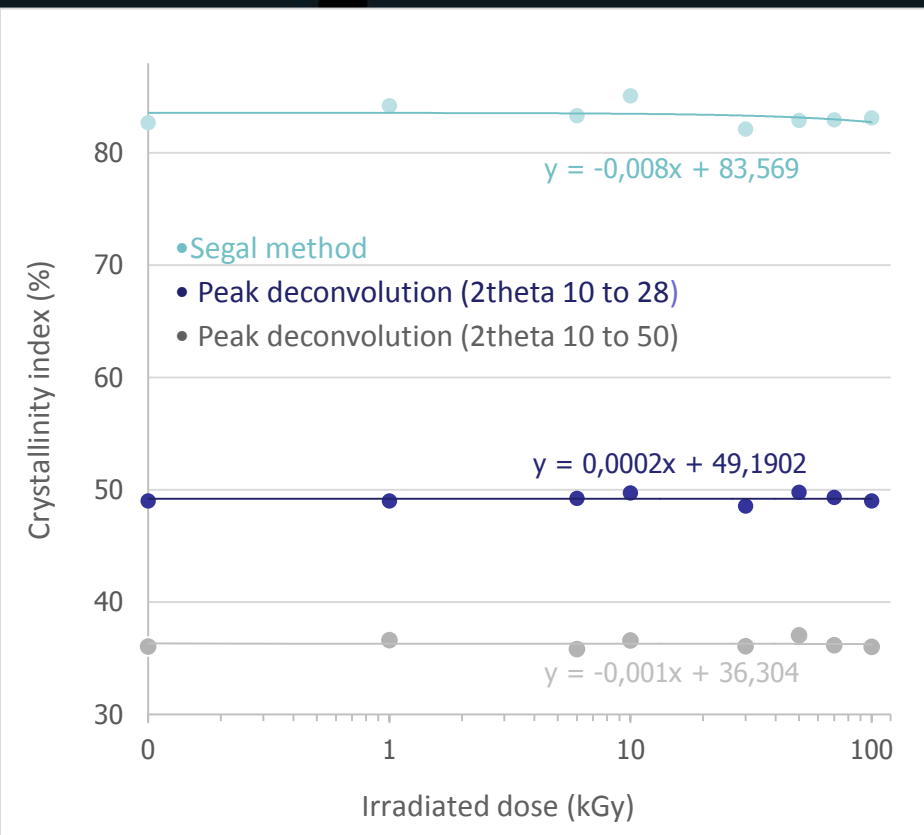
# Caso 4 – IC do papel irradiado



# Caso 4 – IC do papel irradiado

Radiação gama

Feixe de elétrons

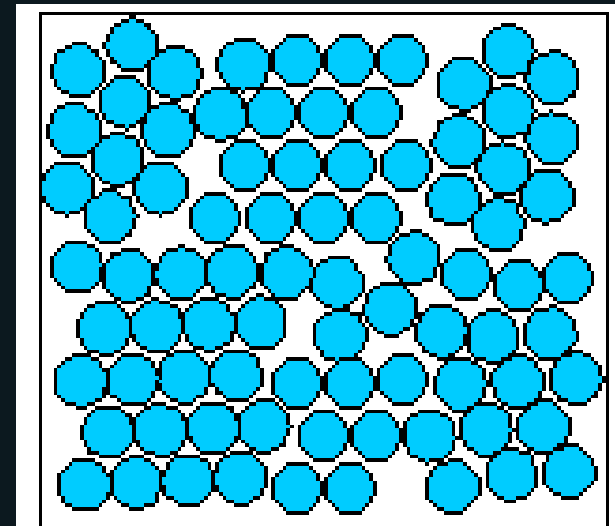


Conclusão: não há alteração significativa da cristalinidade dos papéis mesmo em doses altíssimas (500kGy)



# Textura

- Textura cristalográfica é o nome dado à orientação preferencial de determinada direção de planos em um material policristalino
- Algumas propriedades são fortemente dependentes da textura
  - Mecânicas
  - Magnéticas
  - Resistência à radiação
  - Reatividade química
- Diversos processos metalúrgicos promovem textura no material



Policristal



# Caso 5 – Análise de textura em metais arqueológicos

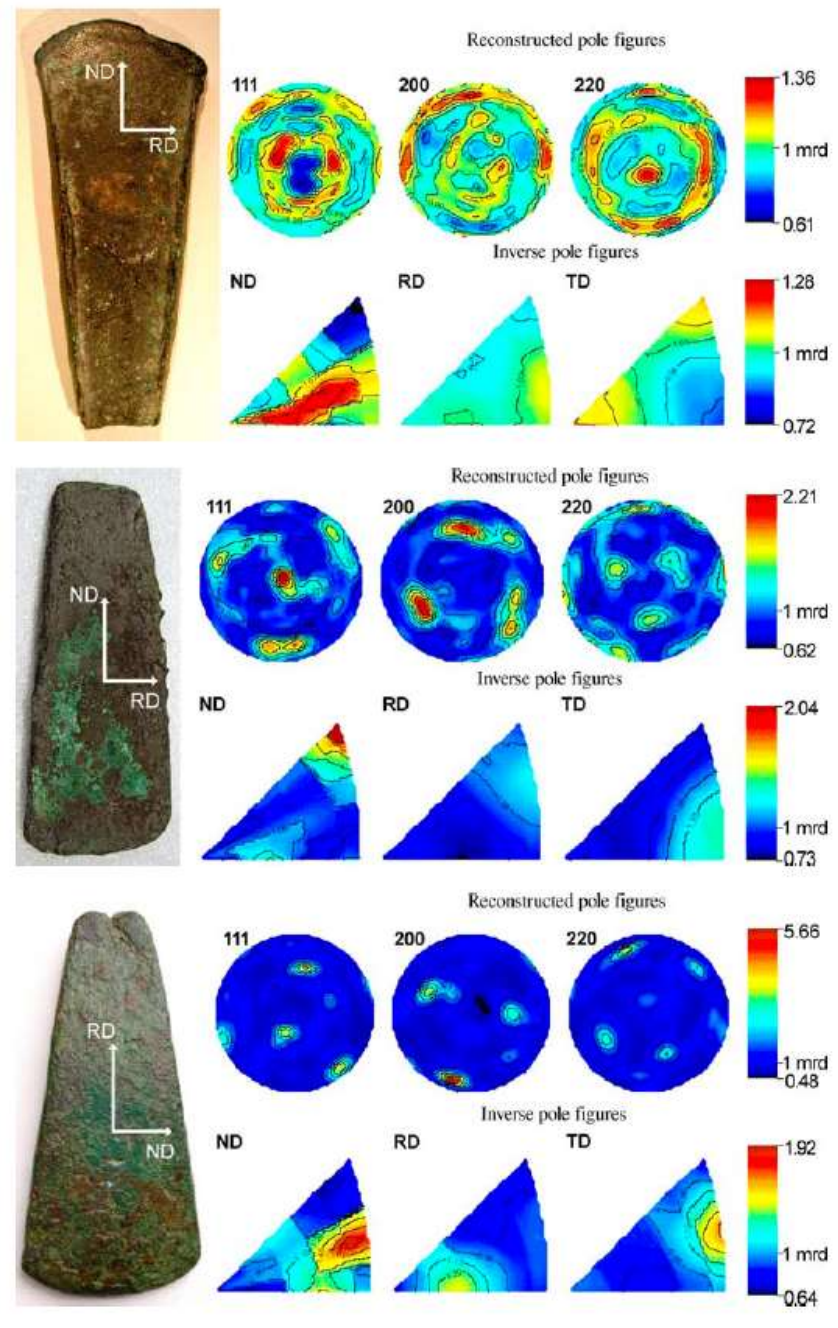
- Objetivo: Determinar o processo de manufatura de machados da idade do cobre e idade do bronze
- Materiais submetidos à difração de nêutrons
  - Penetração muito maior que raios X
  - Necessita de um reator nuclear para gerar nêutrons

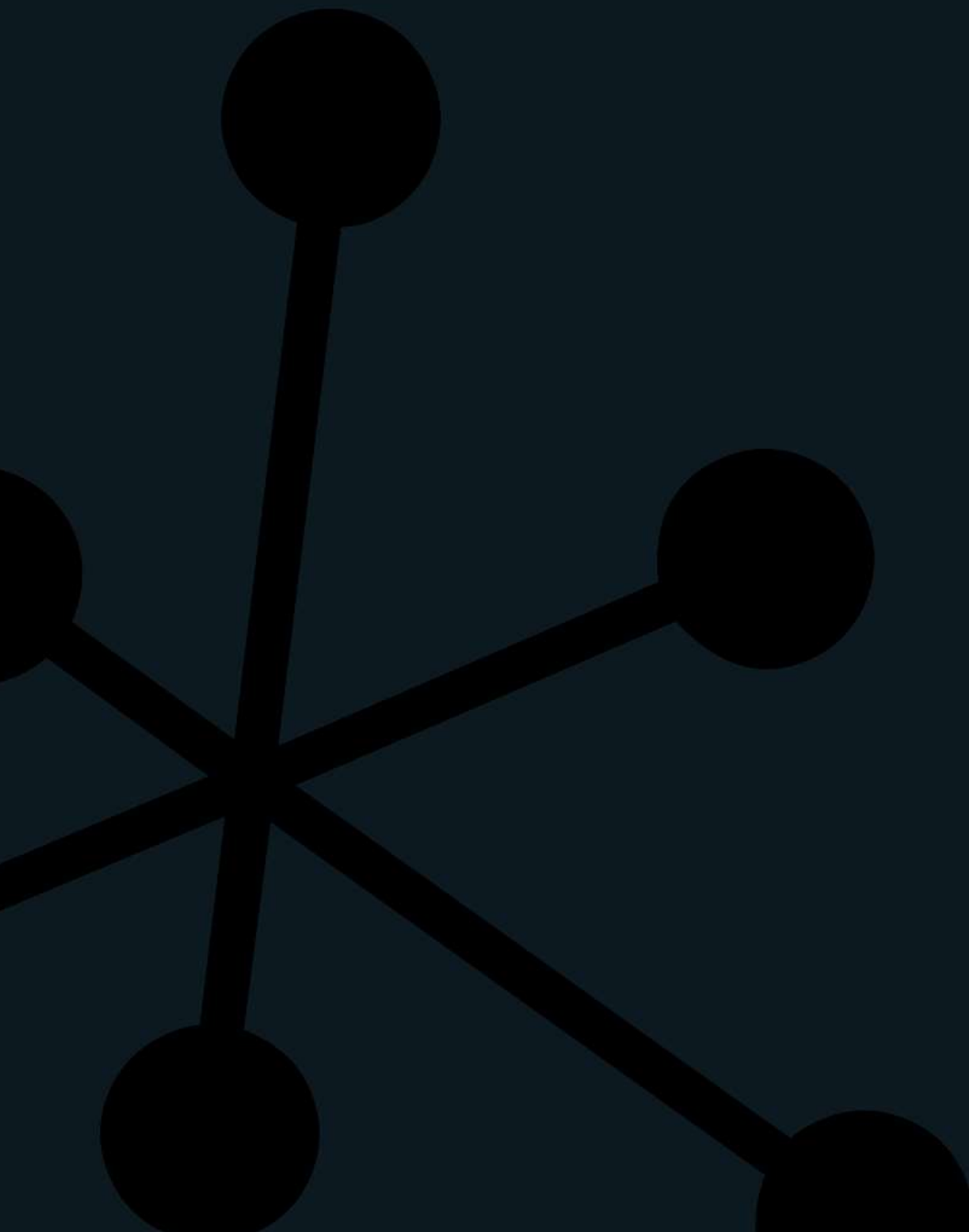


# Caso 5

## Conclusões

- A maioria dos machados da idade do cobre analisados mostram sinais de trabalho mecânico à frio e subsequente recozimento
- O trabalho mecânico era utilizado para endurecer o metal, mas para conformação após a fusão
- Algumas peças não apresentam textura evidente, o que sugere que essas peças não foram submetidas à trabalho mecânico.
- Foram identificadas peças que foram submetidas à resfriamento lento após a fusão.





Obrigado pela atenção!