Artigo Geral 6

A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais

Renato F. da Silva

A difração de raios X (XRD) é uma poderosa técnica não destrutiva de caracterização de materiais cristalinos. Ela fornece informações a respeito das estruturas, das fases, da orientação dos cristais em uma amostra, além de outros parâmetros estruturais, como tamanho médio de grão, cristalinidade, tensão e defeitos do cristal. Os picos de difração de raios X são produzidos pela interferência construtiva de um feixe monocromático de raios X espalhados em ângulos específicos, a partir do conjunto de planos atômicos em uma dada rede cristalina na amostra. O padrão de difração de raios X obtido (difratograma) é a impressão digital dos arranjos atômicos periódicos em um determinado material. Este artigo abordará um resumo sobre a técnica de difração de raios X, a instrumentação utilizada, a preparação de amostras e algumas aplicações industriais atuais, relacionadas às áreas de fármacos, aplicações geológicas, microeletrônica e análise de corrosão.

Palavras-chave: difração de raios X; estrutura cristalina; instrumentação; aplicações.

X-ray diffraction (XRD) is a powerful non-destructive technique for crystalline materials characterization. It provides information about the structures, phases, crystal orientation in a sample, as well as other structural parameters, such as average size of the grain, crystallinity, tension and crystal defects. The X-ray diffraction peaks are produced by the constructive interference of a monochromatic X-ray beam scattered at specific angles, from the set of atomic planes in a given crystal lattice in the sample. The X-ray diffraction pattern (diffractogram) achieved is the fingerprint of the periodic atomic arrangements on a given material. This article will focus a summary of the X-ray diffraction technique, the instrumentation used, the sample preparation and some current industrial applications, related to the areas of drugs, geological applications, microelectronics and corrosion analysis.

Keywords: X-ray diffraction; crystalline structure; instrumentation; applications.

Introdução

A descoberta dos raios X por Wilhelm Conrad Roentgen em 1895 permitiu importantes revoluções na área científica, uma vez que tornou possível o desenvolvimento de aplicações médicas até investigações de natureza mais profunda da matéria. De modo particular, a pesquisa em difração de raios X (do inglês *X-ray diffraction, XRD*) por cristais, desenvolvida por von Laue em 1912 abriu novas possibilidades no estudo das estruturas cristalinas. De modo geral, métodos que utilizavam os raios X passando através de objetos e formando imagens, finalmente foram capazes de serem difratados por cristais, em uma característica única, permitindo o estudo das estruturas de fases cristalinas. ¹

A difração de raios X é, portanto, uma técnica comum para o estudo de estruturas cristalinas e do espaçamento atômico em diversos materiais. Ela baseia-se na interferência construtiva entre os raios X monocromáticos e uma amostra cristalina. Esses raios X são gerados por um tubo de raios catódicos (tubos de raios X), filtrados para produzir uma radiação monocromática, colimados e direcionados para a amostra. Quando um cristal com uma distância interplanar d é irradiado pelos feixes de raios X com um determinado comprimento de onda X, a difração de raios X ou a interferência construtiva entre feixes de raios X elasticamente espalhados, pode ser observada a ângulos específicos 2θ (Figura 1), quando satisfizer a Lei de Bragg:

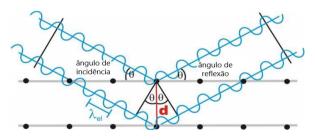


Figura 1. O Fenômeno da difração de raios X em um cristal

$$n\lambda = 2 d sen\theta \tag{1}$$

onde n é uma integral, λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distância interplanar que irá gerar a difração e θ é o ângulo de difração. ²

74

A Lei de Bragg relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética ao ângulo de difração e ao espacamento do retículo cristalino em uma dada amostra. Os rajos X difratados são então detectados, processados e contados. Realizando-se uma varredura da amostra em um intervalo de ângulos 20, todas as possíveis direções de difração da rede cristalina deverão ser alcançadas devido à orientação aleatória dos cristais no material em pó. A conversão dos picos de difração para espaçamentos d permite a identificação do composto, uma vez que cada composto possui um conjunto de espaçamentos d específicos. Tipicamente, isso é obtido pela comparação de espaçamentos d com padrões de referência, tais como padrões gerados pelo COD (Crystallographic Opened Database)3, um banco de dados aberto e gratuito ou pelo PDF (Powder Diffraction File), um banco de dados pago, obtido junto ao ICDD (International Centre for Diffraction Data)4.

O equipamento que realiza a medida por difração de raios X chama-se Difratômetro de raios X. De modo geral, um difratômetro de raios X consiste em 3 elementos básicos: uma fonte ou tubo de raios X, um local para a amostra e um detector de raios X. Intermediando esses componentes, pode-se acoplar inúmeros acessórios e diferentes ópticas, de maneira a atingir a aplicação desejada para esta técnica.

Os raios X são gerados por um tubo de raios catódicos, aquecendo-se um filamento que produz elétrons, os quais são acelerados em direção a um alvo metálico via uma diferença de potencial, os quais bombardeando o material. Quando os elétrons têm suficiente energia para deslocar elétrons da camada interna do alvo do material, espectros de raios X característicos são produzidos. Esses espectros consistem em vários componentes, sendo os mais comuns Kα e Kβ. A radiação Kα consiste em comprimentos de onda Kα1 e Kα2, sendo o Kα1, um comprimento de onda menor, com o dobro da intensidade de Kα2. Os comprimentos de onda específicos são característicos do material alvo (Cu, Fe, Mo, Cr). Filtros específicos são necessários para produzir raios X monocromáticos para difração. As radiações Kα1 e Kα2 são suficientemente próximas em comprimento de onda, de modo que uma média dos dois valores é utilizada por convenção. Cobre é o tubo de raios X mais comumente

utilizado para difração de raios X, com radiação CuK α = 1.5418 Å.5

Uma vez que os raios X são produzidos, eles são colimados e atingem a amostra. A amostra é mantida rotacionada durante todo o tempo de medida, de modo a garantir a estatística de contagem e a homogeneidade do material perante os raios X incidentes. Durante todo o intervalo de medida, o detector também se movimenta, de modo que a intensidade dos raios X refletidos seja registrada. Quando a geometria dos raios X incidentes que colidem com a amostra satisfaz a Lei de Bragg, interferências construtivas ocorrem e picos com uma determinada intensidade aparecem. Um detector registra e processa o sinal dos raios X, convertendo-o a uma determinada taxa de contagem, o qual é enviado ao sistema de processamento de dados do computador, originando um gráfico x por v (onde x é o ângulo 2θ e y é a intensidade dos picos), que chamamos de difratograma de raios X.

Padrões típicos de difração de raios X de pó são coletados de 5 a 70°, 2θ, ângulos que são predefinidos na varredura de raios X. A difração de raios X de pó é a mais amplamente usada para a identificação de materiais cristalinos desconhecidos, como por exemplo, minerais, compostos inorgânicos e orgânicos. A determinação de sólidos desconhecidos é fundamental para estudos em geologia, ciências ambientais, ciência dos materiais, engenharia e biologia. Outras aplicações incluem a caracterização de argilas, a determinação de polimorfos em fármacos, além da determinação das dimensões da célula unitária e grau de cristalinidade em diversos materiais.

O objetivo deste artigo é apresentar alguns conceitos em difração de raios X, algumas características dos instrumentos utilizados, além de informações sobre a preparação de amostras. Finalmente, aplicações típicas em difração de raios X, com especial foco na área industrial, além de exemplos de algumas aplicações avançadas, serão abordados e apresentados neste manuscrito.

Instrumentação

A instrumentação usada nos difratômetros modernos permaneceu basicamente a mesma, desde que os primeiros

foram desenvolvidos a partir dos anos de 1940. Grandes mudanças aconteceram principalmente em relação ao controle, aquisição e processamento de dados, além do desenvolvimento de novos e modernos detectores, que permitiram um avanço significativo na obtenção de dados de altíssima qualidade, no que diz respeito à resolução, intensidade e diminuição do tempo de medida. Isso quer dizer que os modernos difratômetros permitem adquirir dados de elevada qualidade, com pouquíssimo tempo de varredura

A Figura 2 ilustra a geometria básica de um difratômetro de raios X, composta basicamente por uma fonte de raios X, um detector, fendas divergentes e antidivergentes e uma posição para a amostra. Esta geometria típica é conhecida como geometria Bragg-Brentano. Neste tipo de arranjo, um feixe divergente passa por um sistema de fendas, atinge a amostra e é difratado em direção ao detector, passando novamente por um sistema de fendas. As distâncias F1 e F2 são exatamente iguais. ⁶Essa geometria requer uma amostra plana, com espessura virtualmente infinita, de maneira que se tenha a certeza de que a radiação seja completamente refletida em direção ao detector. É o sistema mais usado em equipamentos convencionais de laboratório, com principal aplicação em análises de difração de pó. A figura 3 mostra um equipamento D8 Advance, da Bruker, com uma típica Geometria Bragg-Brentano.

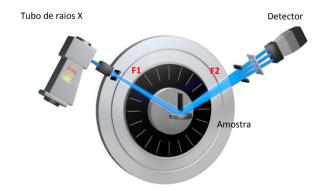


Figura 2. Representação esquemática da geometria Bragg-Brentano

Um segundo tipo de sistema refere-se à geometria de feixe paralelo (Figura 4) Neste tipo de geometria,

um feixe divergente é convertido em um feixe paralelo através de um Espelho de Göebel .Espelhos de Göebel são multicamadas parabolicamente curvadas, que fazem com que o feixe divergente atinja o espelho em diferentes locais e ângulos, produzindo um feixe paralelo e monocromático, de alta intensidade e livre de radiação Kβ. Para amostras totalmente irregulares ou não paralelas ou ainda, amostras sob condições não ambientes, a utilização do feixe paralelo é altamente vantajoso e benéfico em termos de análise. Aplicações típicas que utilizam feixe paralelo são denominadas Aplicações Avançadas, como por exemplo, GID (do inglês Grazing Incidence Diffraction), empregada na determinação de estruturas cristalinas em filmes finos, XRR (do inglês X-ray Reflectometry), utilizada para determinação de espessura e rugosidade de filmes finos cristalinos e amorfos, HRXRD (do inglês, High Resolution X-Ray Diffraction), usada, por exemplo, na determinação de heteroestruturas complexas em filmes finos de semicondutores de diversos elementos (Ga, In, N), entre outras inúmeras aplicações de ordem mais avançada.



Figura 3. Difratômetro de raios X D8 ADVANCE da Bruker configurado com típica Geometria Bragg-Brentano.

Em relação à configuração instrumental, destacam-se os detectores, partes fundamentais do difratômetro de raios

X, uma vez que influenciam diretamente na velocidade de análise e na qualidade da medida. Os detectores podem ser classificados como puntuais, lineares ou de área, dependendo se eles registram o padrão de difração em zero (0D), uma (1D) ou duas dimensões (2D) espaciais.⁶ A Figura 5 mostra uma representação no espaço da atuação destes detectores.

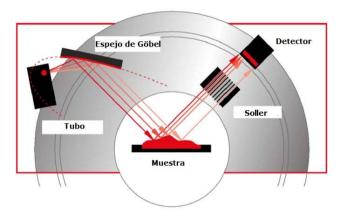


Figura 4. Representação esquemática da geometria Paralela

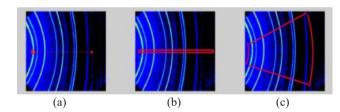


Figura 5. Detector puntual (0D) (a), linear (1D) (b) e de área (2D) (c).

Especialmente os detectores lineares, também chamados de Detectores Sensíveis à Posição (PSD, do inglês *Position Sensitive Detector*), são os mais difundidos hoje em dia, graças à tecnologia de canais de Silício que permite tempos curtos de medida e uma excelente precisão. Além disso, sua tecnologia aprimorada possibilita a completa remoção da radiação Kβ e da fluorescência de raios X, eliminando, portanto, a utilização de monocromadores secundários e filtros metálicos. Um exemplo desse tipo de detector de alta tecnologia, totalmente patenteada pela Bruker é o LYNXEYE XE-T (Figura 6).



Figura 6. Detector Linear LYNXEYE XE-T da Bruker

Preparação da Amostra

A preparação da amostra é um dos mais importantes requisitos em qualquer medida, pois é a principal fonte de erro, principalmente tratando-se em análise por difração de raios X. A mais alta tecnologia empregada em um equipamento de difração de raios X não substitui um bom preparo de amostra. Isso porque, a preparação não inclui somente eliminar interferentes ou substâncias indesejadas, mas deve, principalmente, dispor de uma metodologia de preparo adequada que leve em consideração propriedades como tamanho de cristalito, orientação preferencial, granulometria, espessura da amostra, entre outros fatores. Muitas referências de técnicas de preparação podem ser encontradas em excelentes livros, como por exemplo, Bish and Post, 1989; Iyengar et al., 1997; Jackson, 1979; Moore and Reynolds, 1989. 7-10

A análise de materiais em pó por XRD requer uma granulação extremamente fina de maneira a obter-se uma ótima relação sinal-ruído, evitando, dessa forma, flutuações na intensidade, efeitos de "spottiness", além de minimizar a orientação preferencial. A redução dos cristais à finas partículas também deve promover um número de

grãos suficientemente difratantes no processo de análise por difração de raios X. O intervalo de tamanho de grão recomendado é em torno de 1-5 μ m, especialmente se a análise quantitativa de fases for um dos objetivos da medida. 5 Para avaliação qualitativa de fases de rotina, as amostras são geralmente moídas em uma granulometria passante em malha 325 mesh de peneira (45 μ m). A trituração pode ser realizada manualmente (em gral de ágata ou porcelana) ou em moinho mecânico (de bolas ou de discos). Há que se ter especial cuidado com a moagem, pois uma trituração excessiva pode levar à efeitos que incluem desde a distorção da rede cristalina até a possível amorfização do material (conteúdo amorfo) , com a destruição dos grãos.

Alguns fatores importantes devem ser levados em consideração durante a preparação das amostras:

- As propriedades da amostra influenciam a qualidade do padrão de difração de pó, reduzindo ou distorcendo as intensidades;
- Orientação preferencial ou textura: este efeito significa que as partículas do pó não têm uma forma arbitrária, mas uma forma anisotrópica fortemente regular, normalmente lamelas ou agulhas. Durante a preparação, estas são preferencialmente orientadas ao longo da superfície da amostra mudando consideravelmente a intensidade dos picos difratados. Muitas técnicas podem ser empregadas para minimizar este efeito. Entre elas, estão preparações em ambientes líquidos altamente viscosos (que mantém a orientação das partículas mesmo após a secagem), até a utilização de porta-amostras específicos, como o são os do tipo "back-loading", um tipo de porta-amostras cujo carregamento da amostra se dá pela parte posterior, minimizando os efeitos de orientação preferencial;¹¹
- Tamanho e deformação do cristalito: o alargamento do pico de difração corresponde ao tamanho médio do cristalito. Quanto menor o tamanho médio do cristalito, mais largas são as reflexões e menores as intensidades absolutas. Este efeito se torna bastante visível abaixo de um cristalito de tamanho médio inferior a 200 nm. Cabe lembrar que compostos com grande tamanho médio de

cristalito fornecem picos de difração estreitos e de alta intensidade;

- Altura da amostra: um dos erros mais sérios durante a
 preparação da amostra é completar o porta-amostras de
 um jeito muito alto ou muito baixo. Ambos resultam em
 uma mudança significativa das posições dos picos, os
 os quais podem dificultar a interpretação dos resultados.
- Rotação da amostra: estágios rotatórios melhoram as estatísticas de medida e, assim, fornecem os melhores resultados.

De modo geral, uma boa análise está entrelaçada com uma boa preparação do material. Seguindo estas orientações básicas, cada usuário terá a capacidade de obter bons resultados analíticos. Em muitos casos, além destas premissas básicas, pode ser necessário que o pesquisador ou usuário desenvolva técnicas ou metodologias próprias de preparação, uma vez que cada amostra é única e possui características inigualáveis em termos de composição e comportamento frente à análise por difração de raios X.

Aplicações Típicas

POLIMORFISMO EM FÁRMACOS

Polimorfismo é a habilidade de determinadas moléculas cristalizarem-se em diferentes formas estruturais.

¹²Polimorfos são fases sólidas cristalinas de um dado composto, resultante da possibilidade de, no mínimo, dois diferentes arranjos da molécula deste composto no estado sólido.

¹³Muitos artigos científicos sobre polimorfos e polimorfismo têm sido produzidos e discutidos na literatura farmacêutica no século 21, especialmente nas últimas duas décadas, quando o número de trabalhos sobre o tema cresceu substancialmente.

¹⁴⁻¹⁷

De modo particular, os sólidos farmacêuticos, chamados de insumos farmacêuticos ativos (IFAs), são classificados como formas cristalinas termodinamicamente estáveis ou formas amorfas instáveis, tomando por base a presença ou ausência de ordem de longo alcance. Os sólidos amorfos não possuem ordem de longo alcance e, portanto, são

química e termicamente menos estáveis que os sólidos cristalinos. Tais diferenças nos arranjos atômicos e moleculares levam a diferenças nas propriedades físico-químicas farmaceuticamente relevantes, como tais como fluidez, compressibilidade, dureza, solubilidade e biodisponibilidade.¹⁸

O estado amorfo é de extrema importância dentro de um sistema farmacêutico e deve criar um alerta, por dois motivos principais: primeiro, porque um material pode tornar-se amorfo propositalmente, de forma que o objeto de interesse científico seja desenvolver estratégias para evitar sua instabilidade físico-química. E, segundo, porque um sólido cristalino pode tornar-se, de maneira inadvertida, um material amorfo durante o processo e, nesse contexto, tentar converter o produto em um material cristalino, mais termodinamicamente estável, a fim de evitar reações indesejadas no processamento, poderá tornar-se o principal objetivo de nossa preocupação e investigação. 19

A compreensão e a caracterização detalhada das estruturas moleculares e do seu dinamismo nos estados cristalino e amorfo é de fundamental importância para o entendimento e a formulação de questões relacionadas à biodisponibilidade, solubilidade, taxas de cristalização, entre outros. A difração de raios X permite a avaliação qualitativa e quantitativa do conteúdo amorfo e cristalino destes materiais (grau de cristalinidade), em misturas físicas, em um limite de detecção de ~1% para materiais cristalinos. O método convencional da difração de raios X de pó também possibilita a diferenciação de polimorfos, visto que, cada substância, em particular, apresenta uma impressão digital própria de sua estrutura cristalina, possibilitando a diferenciação de pequenos detalhes estruturais em fases cristalinas similares.²⁰⁻²¹

Além disso, desde a concepção, descoberta, desenvolvimento e processos de formulação, a difração de raios X de pó pode ajudar a estabelecer uma formulação descobrindo a morfologia e o grau de cristalinidade, fornecendo a identificação e a composição quantitativa de polimorfos em uma dada mistura permitindo assim, determinar a quantidade de cada um no medicamento. Com XRD, análises não-ambiente também podem ser realizadas

em câmaras especiais, para avaliação da influência da umidade e da temperatura, por exemplo, nas propriedades físicas dos fármacos.²²

AMOSTRAS GEOLÓGICAS

A difração de raios X é a ferramenta chave na exploração mineral. Mineralogistas têm estado entre os primeiros no desenvolvimento e promoção do novo campo da cristalografia de raios X após sua descoberta. Assim, o advento da XRD revolucionou literalmente o ambiente geológico e das ciências minerais, a tal ponto que tornaramse impensáveis sem esta ferramenta.

Estudos mineralógicos caracterizam inequivocamente os minerais através de uma identificação padrão única, semelhante a uma "impressão digital" do mineral. Isso permite a rápida identificação de minerais presentes em uma dada amostra de rocha ou de solo.23 Os resultados por XRD podem ser analisados qualitativamente (saber qual espécie mineral há na amostra), bem como, quantitativamente (saber quanto de cada espécie mineral há na amostra). A análise quantitativa de fases é uma metodologia de análise por XRD baseada no conhecido Método de Rietveld, um método matemático que emprega somente as estruturas cristalográficas das substâncias como modelo para os cálculos, dispensando o uso de curvas de calibração ou a necessidade de padrões dos compostos para a determinação de suas concentrações na amostra. Vários são os programas que fazem uso do Método de Rietveld. Um software de Rietveld extremamente conhecido por sua precisão, facilidade de uso, robustez, caráter intuitivo e velocidade de análise é o DIFFRAC.TOPAS, desenvolvido pela Bruker. Com os cálculos envolvidos utilizando a Aproximação por Parâmetros Fundamentais (do inglês FPA, Fundamental Parameters Approach), o programa TOPAS ampliou os horizontes de usuários de indústrias, de alunos e de pesquisadores de Universidades e Centros de Pesquisas, desmistificando a complexidade da realização de análise quantitativa de fases, refinamentos, determinação e solução de estruturas, através de uma abordagem prática, intuitiva, confiável e precisa.

Uma outra aplicação geológica da difração de raios X é a avaliação das argilas presentes no solo. A camada superficial do solo, composta por uma mistura de minerais e matéria orgânica, reflete a natureza e suas propriedades. O intemperismo dos minerais da crosta terrestre derivou a maioria das substâncias presentes, incluindo os nutrientes para as plantas. Entre as várias substâncias, destaca-se a argila, um importante constituinte do solo que controla suas propriedades e também influencia sua gestão e produtividade. Além de aplicações comerciais de minerais de argila, estes compostos têm grande potencial para fixar poluentes, como metais pesados, compostos orgânicos e desempenham um importante papel na limpeza da biosfera, além de melhorarem imensamente a fertilidade do solo. Desta maneira, é importante realizar ensaios quantitativos e qualitativos dos minerais de argila no solo. Nesse quesito, a difração de raios X mostrou ser uma das melhores ferramentas para a identificação e quantificação dos argilominerais presentes no solo.24

APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

Inúmeras são as aplicações industriais que a difração de raios X pode oferecer, seja no controle do processo, da qualidade da matéria-prima ou na avaliação da qualidade final do produto. Um exemplo bastante atual da XRD no controle do processo, refere-se à sua utilização em plantas de cimentos, como técnica aplicada ao controle de matérias-primas, do clinker, da farinha quente e do próprio cimento.

Sabe-se que a resistência inicial do cimento, por exemplo, é regida pela relação dos polimorfos M1 e M3 do C3S (Silicato Tricálcico) presentes no Clinker. ²⁵Somente a difração de raios X pode oferecer estes resultados de uma maneira precisa, rápida e confiável. Inúmeras são as plantas de cimento na Europa e em outros países, incluindo o Brasil, que já controlam totalmente seu processo via XRD. Grupos globais internacionais como LafargeHolcim, Heidelberg Cement e Cemex, bem como, Supremo Cimento, Intercement Ijaci e Brennand Cimentos no Brasil, são algumas referências na utilização desta tecnologia no controle do processo e da qualidade do cimento.

Um outro exemplo de indústria que utiliza XRD é a de microeletrônica. Substratos de Silício e Gálio são usados na produção de circuitos integrados, necessitando-se, portanto, caracterizar totalmente esses materiais. A topografia por XRD pode facilmente detectar e criar imagens da presença de defeitos dentro de um cristal, tornando-a uma excelente análise não destrutiva e uma poderosa ferramenta de avaliação na caracterização industrial de monocristais.²⁶

A engenharia de materiais de semicondutores também é uma área que se beneficia enormemente das análises por XRD. Caracterizações avançadas por HRXRD (do inglês *High Resolution X-Ray Diffraction*), permitem , por exemplo, avaliar defeitos do cristal em semicondutores metálicos formado por elementos como Ga, In, N , constituindo-se um método não-destrutivo de análise que representa um aspecto importante no aprimoramento de dispositivos semicondutores, necessário para as gerações atuais e futuras de tecnologia microeletrônica.

A avaliação da proteção contra corrosão de estruturas de aço é feita por pintura ou revestimentos orgânicos. Informações sobre o nível microscópico de proteção do revestimento é essencial para compreender os determinantes básicos e os requisitos de melhoria. Desta maneira, a difração de raios X pode ajudar a localizar a origem da corrosão com determinada facilidade e, ao mesmo tempo, fornecer soluções para o problema. ²⁷

A investigação da formação de depósitos de incrustações (por exemplo, depósitos de corrosão, materiais de formação, produtos de reação, catalisadores e materiais refratários) em equipamentos de processamento em unidades de recuperação de enxofre é um dos maiores problemas operacionais do setor da indústria de óleo e gás. Depósitos espessos de vários tipos de incrustações minerais podem crescer dentro dessas unidades e, posteriormente, acabarem afetando a taxa de produção e a qualidade do processo.²⁸

O Método de Rietveld encontra uma aplicação extremamente atual na quantificação por XRD de diversos óxidos de ferro (como magnetita e hematita, por exemplo), os quais são produtos de corrosão encontrados em condensadores e sistemas que utilizam vapor no processo. Uma alta porcentagem em peso de hematita,

pode refletir a presença de oxigênio na água de alimentação da caldeira. Em conversores, analogamente, os depósitos acumulados de óxidos de alumínio e de titânio podem indicar o vazamento de um catalisador.²⁸ Tais descobertas, propiciadas exclusivamente pela análise e quantificação de fases por XRD, podem ajudar os engenheiros a superar os problemas, elaborando corretamente os procedimentos de ajuste na produção.

Conclusão

A difração de raios X (XRD) é uma técnica analítica usada para caracterizar fases cristalinas de uma ampla variedade de materiais, normalmente utilizada em análise mineralógica e identificação de materiais desconhecidos. Os dados de difração de pó são derivados fundamentalmente dos arranjos atômicos e moleculares explicados pela física da cristalografia.

Existem várias vantagens das técnicas de XRD em relação às outras técnicas de anaálise em laboratório:

- Preparação de amostra é não destrutiva, rápida e fácil;
- Alta precisão nos cálculos de espaçamento interplanar d;
- Pode ser uma análise feita diretamente no local do usuário;
- Permite caracterizar monocristais, materiais policristalinos e amorfos;
- Os padrões de XRD estão disponíveis para milhares de sistemas de materiais, de uma maneira abrangente em diversos bancos de dados de estruturas cristalinas.

Nos últimos anos, as análises de difração de raios X de pó tornaram-se cada vez mais eficientes para os diversos tipos de indústrias, justamente por causa das inovações e melhorias na tecnologia dos detectores, os quais se tornaram mais sensíveis e rápidos. A difração de raios X, é portanto, uma técnica de análise especialmente significativa para a compreensão atual dos diferentes tipos de materiais, suas relações entre estruturas e propriedades, bem como, suas possíveis aplicações oriundas a partir deste amplo conhecimento.

Referências

- Connolly, J. R. Introduction to X-Ray Powder Diffraction; Spring, 2007.
- Cullity, B. D. Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed.; Addison-Wesley: Menlo Park, CA, 1978.
- 3. www.crystallography.net/cod/
- 4. www.icdd.com
- Klug, H. P.; Alexander, L. E. X-ray Diffraction Procedures; Wiley: New York, 1974
- Dinnebier, R.E., Billinge, S.J.L., Powder Diffraction Theory and Practice; RSCPublishing, Cambridge, 2008.
- Bish, D. L.; Post, J. E., eds. Modern Powder Diffraction; Reviews in Mineralogy, vol. 20; Mineralogical Society of America: Chantilly, VA. 1989.
- Iyengar, S. S.; Buhrke, V. E.; Jenkins, R.; Smith, D. K. Sample Preparation for Clays in Preparation of Specimens for X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Analysis; Wiley-VCH: New York, 1997.
- Jackson, M. L. Soil Chemical Analysis—Advanced Course, 2nd ed.; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1979.
- Moore, D. M.;Reynolds, R. C. X-rayDiffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals;Oxford University Press:Oxford, 1989.
- Pecharsky, V.K; Zavalij, P.Y. Fundamentals of Powder Diffraction And Structural Characterization of Materials; Springer, United States, 2005.
- 12. Bernstein J. Pinching polymorphs. Nat Mater. 2005;4(6):427-8.
- Bernstein J. International Union Of Crystallography. Polymorph Mol Cystals. 2002.
- Desiraju GR. Polymorphism: The same and not quite the same. Cryst Growth Des. 2008;8(1):3–5.
- Bernstein J. Polymorphism A perspective. Cryst Growth Des. 2011;11(3):632–50.
- Brog JP, Chanez CL, Crochet A, Fromm KM. Polymorphism, what it is and how to identify it: A systematic review. RSC Adv. 2013;3(38):16905–31.4.
- Brittain HG. Polymorphism in Pharmaceutical Solids: Second edition. Vol. 192, Polymorphism in Pharmaceutical Solids: Second Edition. 2016. 1–640 p.
- Yu L. Amorphous pharmaceutical solids: Preparation, characterization and stabilization. Adv Drug Deliv Rev. 2001;48(1):27–42.

- Hancock BC, Zografi G. Characteristics and Significance of the Amorphous State in Pharmaceutical Systems. J Pharm Sci. 1997:86(1):1.
- Bunaciu AA, Udriştioiu E gabriela, Aboul-Enein HY. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. Crit Rev Anal Chem. 2015;45(4):289–99.
- Zvirgzdins A, Mishnev A, Actins A. Structure determination of three polymorphs of xylazine from laboratory powder diffraction data. Acta Crystallogr Sect B Struct Sci Cryst Eng Mater. 2014;70(2):342–6
- Ivanisevic, I.; McClurg R. B.; Schields, P. J. Uses of X-ray Powder Diffraction in the Pharmaceutical Industry. In Pharmaceutical Sciences Encyclopedia: Drug Discovery, Development, and Manufacturing; John Wiley: Hoboken, NJ, 2010.
- Andreeva, P.; Stoilov, V.; Petrov, O. Application of X-ray Diffraction Analysis for Sedimentological Investigation of Middle Devonian Dolomites from Northeastern Bulgaria. Geol. Balcanica 2011, 40,31–38.
- Dawson, L. A.; Hillier, S. Measurement of Soil Characteristics for Forensic Applications. Surf. Interface Anal. 2010, 42, 363–377.
- Ludwig H.M; Zhang, W. Research review of cement clinker chemistry, Cement and Concrete Research, 2015, xx, 1-14.
- Murray, C. E.; Ying, A. J.; Polvino, S. M.; Noyan, I. C.; Cai, Z. Nanoscale Strain Characterization in Microelectronic Materials Using X-ray Diffraction. Powder Diffraction 2010, 25, 108–113.
- Guma, T. N.; Madakson, P. B.; Yawas, D. S.; Aku, S. Y. X-ray Diffraction Analysis of the Microscopies of Some Corrosion-Protective Bitumen Coatings. Int. J. Mod. Eng. Res. 2012, 2, 4387–4395.
- Zaidi, S. R.; Sitepu, H.; Al-Yami, N. M. Application of X-ray Powder Diffraction Techniques in Identification of Unknown Materials Formed in Equipment Parts of Sulfur Recovery Unit Plants. Saudi Aramco J. Technol. Winter 2012, 2–12.

Renato F. da Silva

¹Universidade Federal do ABC, UFABC, São Paulo, Brasil ²Bruker do Brasil, Atibaia, São Paulo, Brasil

*E-mail: renato.silva@bruker.com