

Capítulo 11

Difração de raios X com incidência rasante (GIXRD)

Ruth Hinrichs^{1,2}

¹ Instituto de Geociências, UFRGS

² Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS

ruth.hinrichs@ufrgs.br

Resumo

A difração de raios X com ângulo de incidência rasante apresenta vantagens na análise de amostras policristalinas, que não podem ser sujeitas à moagem para análise por difratometria convencional de amostras em pó. A técnica foi desenvolvida para a análise de filmes finos, mas pode ser utilizada em outros materiais, como é exemplificado neste capítulo em opala, ágata e em uma amostra poliminerálica (meteorito Putinga).

Palavras chave: Difração de raios X em ângulo rasante, opala, ágata

1 | Introdução à GIXRD

A técnica mais tradicional para analisar fases minerais é a difração de raios X (DRX), que determina um conjunto de picos com os quais podem ser calculadas as distâncias interplanares do mineral [1]. Este conjunto é uma espécie de “impressão digital” do mineral, e existe um banco de dados denominado de PDF (*powder diffraction file*) [2] que permite identificar por semelhança centenas de milhares de fases minerais. Na figura 1 estão mostradas as distâncias interplanares em diferentes direções cristalográficas de um monocristal. Dependendo da orientação, a distância entre os planos identificados pelos índices de Miller (hkl) é diferente.

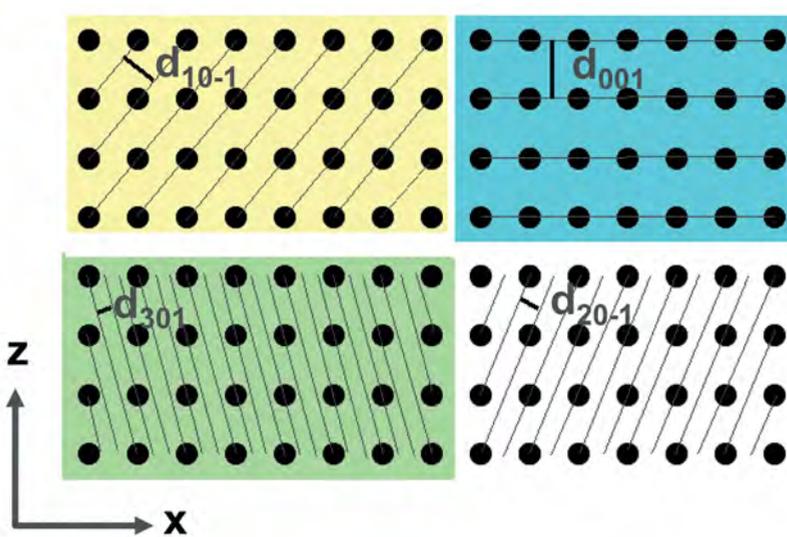


Figura 1

Esquema da projeção de uma rede cristalina (um único monocristal) em que estão indicadas as distâncias interplanares d_{10-1} no campo amarelo, d_{001} no azul, d_{301} no verde e d_{20-1} no branco.

Para poder ilustrar a diferença entre a DRX convencional e a difração de raios X com incidência rasante ou GIXRD (do inglês *grazing incidence x-ray diffraction*), as duas técnicas serão esquematizadas a seguir.

A DRX convencional consiste em iluminar amostras planas e policristalinas com um feixe monocromático de raios X em diferentes ângulos

de incidência (θ) e constatar a presença ou não destes raios X em um detector colocado em uma posição angular equivalente à da iluminação (θ em relação à superfície da amostra, 2θ em relação ao feixe incidente). Na medida em que se varia o ângulo de incidência e simultaneamente o ângulo do detector, apenas os planos cristalográficos dos grãos que estão paralelos à superfície contribuem para o difratograma. Produzem picos nos ângulos em que a distância interplanar obedece à condição de Bragg, conforme a equação 1:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad (1)$$

onde d é a distância inter-planar, θ o ângulo de difração, λ o comprimento de onda dos raios X e n a ordem de difração (em geral 1).

Para obter um difratograma com picos referentes a todas as distâncias interplanares é necessário que a amostra seja policristalina e que todas as orientações cristalográficas estejam representadas nos grãos da superfície da amostra [1, 3, 4].

A figura 2 apresenta o esquema de uma amostra policristalina e monomineralica, em que os grãos estão em diferentes orientações. Nos grãos azuis o plano (001) é paralelo à superfície, nos grãos amarelos o plano (10-1) e nos grãos verdes o plano (301). A incidência dos raios X é a partir da esquerda e o tubo é movimentado em relação à amostra da posição 1 até a posição 3, ao mesmo tempo em que o detector, que se encontra na direita da amostra, é movimentado para as posições equivalentes. O ângulo de incidência em relação à superfície da amostra é θ e o detector é colocado na mesma posição angular à direita. Os ângulos de incidência e de detecção são aumentados no decorrer da medida, e, sempre que se verifica a condição de Bragg, aparece um pico no difratograma (apresentados em relação a 2θ). Para simplificar o exemplo, a amostra da figura 2 está texturizada, isto é, apenas três direções cristalográficas estão representadas. Quando o tubo de raios X e o detector estão na posição 1, apenas os grãos azuis estão na condição de Bragg e contribuem para o pico d_{001} no difratograma, na posição 2 são os grãos amarelos que geram o pico d_{10-1} e na posição 3 os grãos verdes difratam e produzem o pico d_{301} .

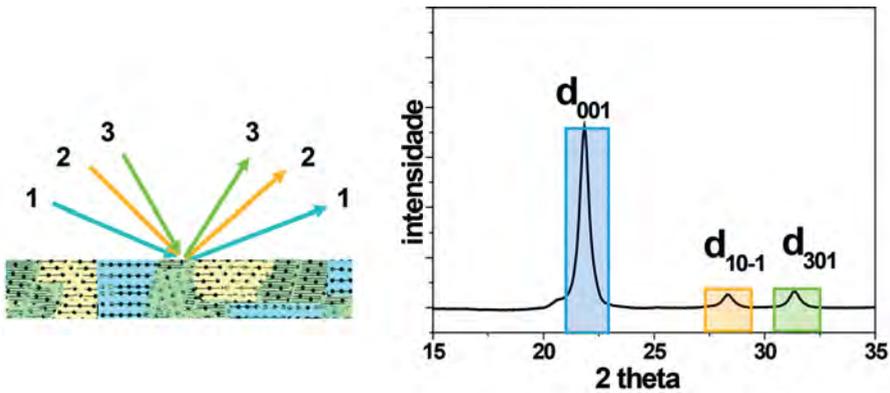


Figura 2

Amostra com grãos de diferentes orientações que contribuem para os picos do difratograma à direita. As orientações dos grãos estão com o mesmo código de cores utilizado na figura 1.

Diferentemente da DRX convencional, na GIXRD o feixe incidente é mantido fixo em um ângulo rasante α , e o detector é movimentado pela faixa angular a ser analisada. Nesta configuração as amostras apresentam picos de difração quando a condição de difração se verifica para determinados grãos, cujos planos de difração não são paralelos à superfície da amostra, como está mostrado na figura 3. Os planos (001) (grão azul), (10-1) (grão amarelo) e (301) (grão verde) estão na condição de difração em relação ao feixe de raios X incidente quando o detector se encontra nas posições 1, 2 e 3, respectivamente. O detector é movimentado em relação à superfície da amostra por um ângulo β , que corresponde a $2\theta - \alpha$, mas o difratograma obtido é apresentado como o convencional, com 2θ na abscissa, para poder ser facilmente comparado a difratogramas convencionais.

Pode-se perceber que em relação a cada conjunto de planos (os grãos indicados na figura 3), a geometria é a mesma daquela da DRX convencional, o ângulo θ de incidência e o ângulo de difração são iguais. Para constatar a condição de Bragg na GIXRD, a referência para o ângulo de difração não é mais a superfície da amostra, mas sim o próprio conjunto de planos que dá origem ao pico.

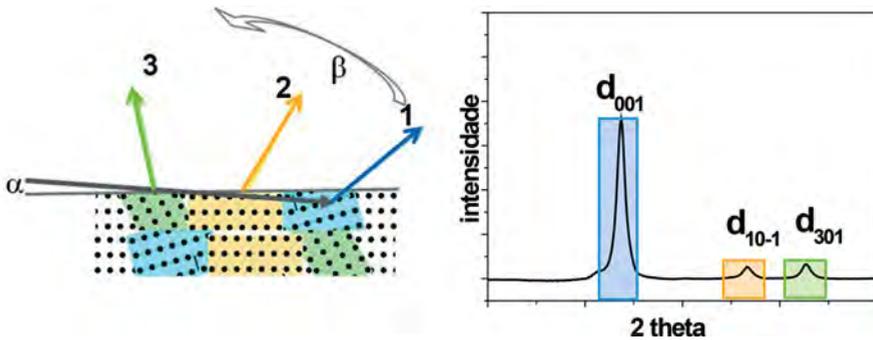


Figura 3

Incidência em ângulo rasante (α) e difração dos grãos azul, amarelo e verde quando o detector se encontra nas posições 1, 2 e 3, respectivamente. O detector é movimentado em $\beta = 2\theta - \alpha$.

O ângulo de incidência para GIXRD deve ficar entre $0,5$ e 5° . Quanto mais rasante for o ângulo de incidência, menor será a profundidade alcançada na amostra. A profundidade da amostra em que é produzido o sinal difratado pode ser calculada pela equação 2:

$$G_x = 1 - e^{-\mu x [1/\text{sen } \alpha + 1/\text{sen}(2\theta - \alpha)]} \quad (2)$$

onde G_x é a fração do pico proveniente de uma profundidade “ x ”, μ é o coeficiente de absorção dos raios X na amostra e α é o ângulo de incidência [1].

O gráfico da figura 4 mostra a profundidade de onde provém a fração percentual cumulativa do sinal. Onde a linha horizontal em 95% intercepta as curvas, pode-se ver a profundidade da região que gerou 95% do pico de difração em uma amostra de quartzo, quando tiverem sido utilizados os ângulos de incidência indicados no gráfico.

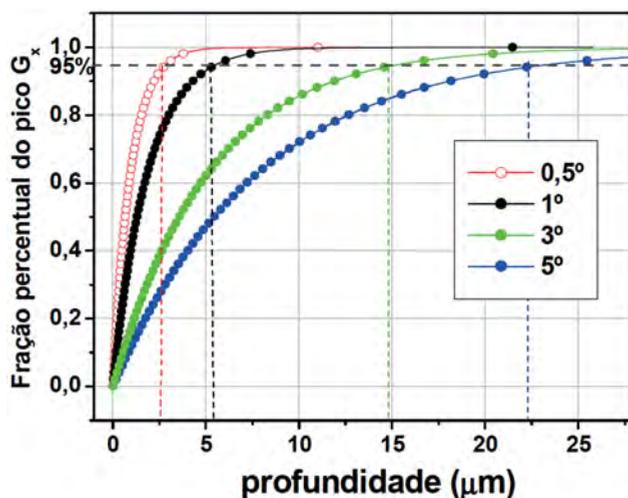


Figura 4

A intersecção da linha tracejada horizontal com as curvas indica a profundidade que gerou 95% do pico difratado em amostra de quartzo analisada com GIXRD com ângulos de incidência de 0,5° (vermelho), 1° (preto), 3° (verde) e 5° (azul).

As linhas verticais tracejadas na figura 4 mostram que em uma amostra de quartzo 95% da intensidade do pico é proveniente de grãos que estejam em uma profundidade menor que 2,5 μm quando o ângulo de incidência é 0,5°, 5,5 μm quando é de 1°, 15 μm quando é de 3° e 22 μm quando é de 5°.

Para exemplificar a vantagem de utilizar a GIXRD em amostras policristalinas que não possam ser moídas, a figura 5 mostra os difratogramas da mesma opala, obtidos na geometria da DRX convencional e na geometria de GIXRD. Como a GIXRD provoca a difração mais próximo da superfície, os picos em ângulos 2θ mais altos não perdem tanta intensidade, por não terem caminhos de absorção tão longos como na DRX convencional. Adicionalmente a relação entre o *background* e a altura dos picos é mais vantajosa na GIXRD.

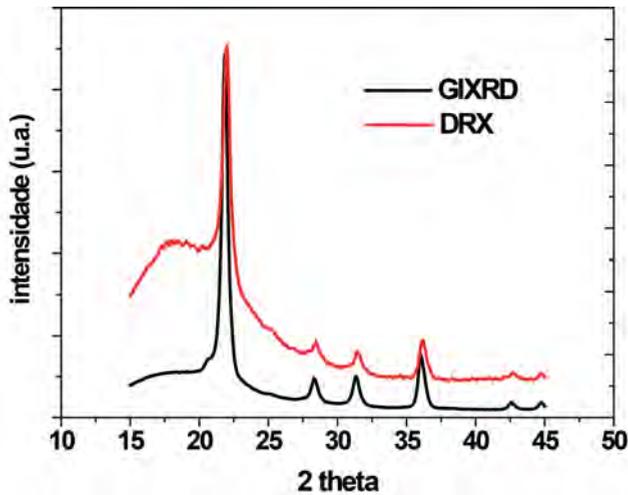


Figura 5

Difratogramas obtidos no modo de incidência rasante (GIXRD – linha preta) e na geometria convencional (DRX – linha vermelha).

2 | Instrumentação necessária

Para realização da medida de GIXRD é necessário que o difratômetro possa ser controlado em uma configuração denominada “geometria de Seemann-Bohlin”, diferente da geometria convencional, denominada de “Bragg-Brentano”. Na geometria Seemann-Bohlin, a amostra fica fixa em relação ao tubo de raios X e apenas o braço do detector é movimentado para obter o difratograma. No braço do detector devem estar montados uma fenda Soller horizontal e um monocromador plano de grafite (figura 6a). O porta-amostras (figura 6b) acomoda amostras de diferentes espessuras e a altura da amostra é regulada até que sua superfície bloqueie 50% da intensidade do feixe quando este se encontra alinhado com o detector ($2\theta = 0$). O porta-amostras também permite randomizar a posição da amostra em relação ao feixe incidente, rotacionando-a em torno de um eixo perpendicular a sua superfície.

Como os dados são apresentados em 2θ , a interpretação dos difratogramas se dá por comparação com as fichas do arquivo PDF. É de grande au-

xílio para a identificação dos difratogramas, quando o equipamento dispõe de um *software* de identificação de fases que tenha acesso ao banco de dados.

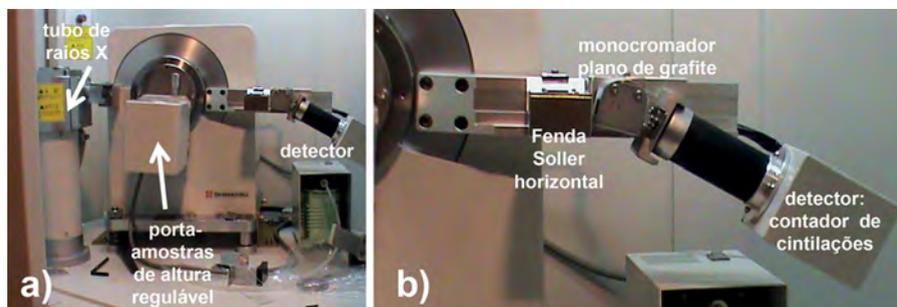


Figura 6

a) Fotografia do difratômetro com o porta-amostras de altura regulável; b) detalhes da montagem do braço do detector para medidas de GIXRD.

O equipamento utilizado nas análises deste capítulo foi um difratômetro Shimadzu XRD6000, com tubo de cobre, ângulo de incidência de 3° , passo de $0,05^\circ$ em 2θ e fenda de divergência de $0,3$ mm. Trata-se de um equipamento simples, se comparado com os difratômetros de alta tecnologia que estão disponíveis para pesquisa atualmente. Importante, porém, é o porta-amostras de altura regulável com a possibilidade de rotacionar a amostra, porque com este processo se aumenta muito o número de grãos que podem contribuir para determinando pico de difração.

3 | Exemplos de aplicação

3.1 | Amostras utilizadas

Foram obtidos difratogramas GIXRD de várias fragmentos de opala embutidos em resina e polidos e amostras com acabamento bruto de serra diamantada. As quatro amostras de opala foram apresentadas na figura 3 (a-d) do capítulo 9. Adicionalmente foram utilizadas a amostra de ágata da figura 7a, uma placa cortada e polida, como adquirida na feira de minerais em Soledade, RS. Tem dimensões de aproximadamente 6 cm x 10 cm e uma espessura de 4 mm, o que permitiu sua acomodação no porta-amostras

sem preparação adicional. O fragmento do meteorito Putinga (figura 7b) foi serrado para apresentar uma face plana, e montado sobre uma lâmina de microscópio (com auxílio de massa de modelar), de modo a ficar plano-paralelo com o porta-amostras de altura regulável.

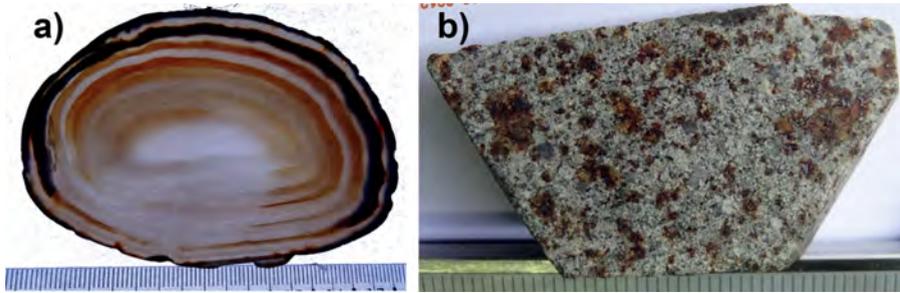


Figura 7

a) Placa polida de calcedônia (variedade ágata); b) fragmento do meteorito Putinga (face cortada com serra diamantada). Escalas em mm.

3.2 | Resultados

Os difratogramas das quatro amostras de opala mostraram diferenças importantes, como pode ser visto na figura 8 (a-d). As barras verticais indicam as posições dos picos das fases cristobalita (barra preta, PDF 39-1425), tridimita (barra verde, PDF 18-1170) e quartzo (barra azul, PDF 86-1628). A opala 1 (figura 8a), de coloração amarelada e translúcida, apresenta as fases cristobalita e tridimita, sendo portanto uma opala-CT. A opala 2 (figura 8b), azulada translúcida, apresenta apenas os picos da fase cristobalita, caracterizando uma opala-C. A opala 3 (figura 8c), vermelho vivo com regiões esbranquiçadas, apresenta as fases cristobalita, tridimita e quartzo. A opala 4 (figura 8d), que apresenta bandas branco-leitosas alternando com bandas translúcidas, mostra também a presença de cristobalita e tridimita como a opala 1, porém com relação de intensidade de picos diferente da opala 1, contendo uma proporção menor de tridimita.

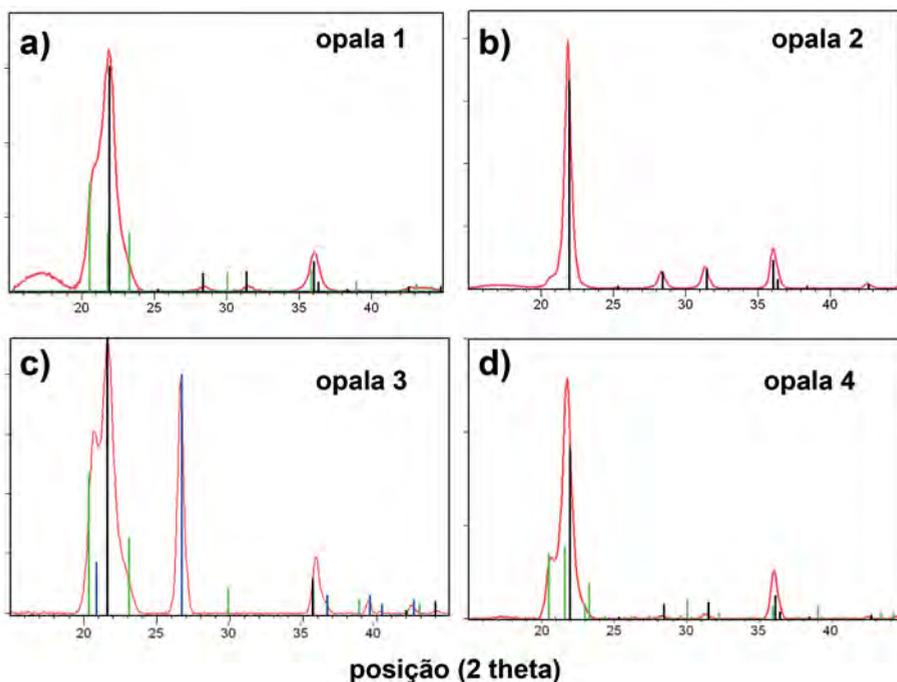


Figura 8

GIXRD dos fragmentos de opala polidos. As barras verdes correspondem aos picos da tridimita, as pretas da cristobalita e as azuis do quartzo.

Considerando a presença significativa de quartzo na opala 3, foram obtidos difratogramas de suas regiões vermelhas e brancas encobrendo a superfície da outra cor com fita adesiva. A comparação dos dois difratogramas está mostrada na figura 9, que evidencia que a presença de quartzo é muito maior na região vermelha que na branca. Os difratogramas foram normalizados pelo pico principal da tridimita.

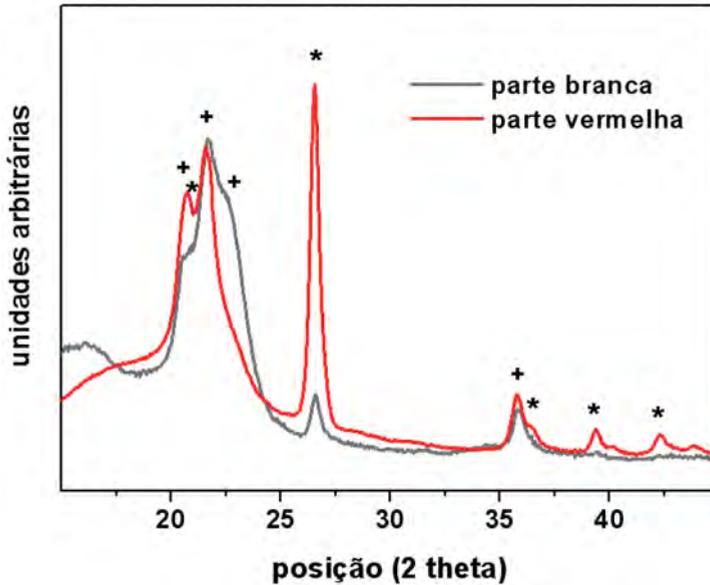


Figura 9

Difratogramas das regiões branca e vermelha da opala 3. As posições dos picos de quartzo (*) e tridimita (+) estão indicadas. A presença do quartzo na parte vermelha é marcadamente maior.

No difratograma da placa de ágata apenas se verifica a presença de quartzo (barras azuis, PDF 86-1628), como é esperado em uma amostra de calcedônia, independente de ser a variedade bandada (ágata) ou não (figura 10). Apesar de a placa inteira ter sido inserida no difratômetro, a região exposta aos raios X foi a parte mais central. Devido ao processo de randomização, em que a amostra é rotacionada, a área analisada é circular, e devido ao ângulo de incidência e da fenda utilizados (3° e 0,3 mm), o diâmetro do círculo é de aproximadamente 3 cm.

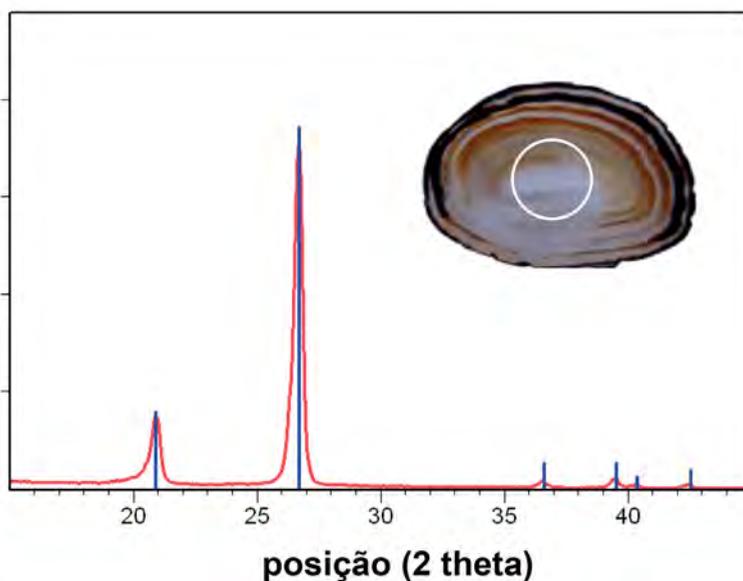


Figura 10

Difratograma do GIXRD da placa de ágata polida, indicando as posições dos picos de quartzo com barras azuis. A imagem inserida indica o círculo de análise, com 3 cm de diâmetro.

O difratograma do meteorito Putinga (figura 11) é muito mais complexo que das amostras de opala e ágata, por se tratar de uma amostra composta por um grande número de minerais distintos. As fases principais detectadas estão identificadas com barras de diferentes cores no difratograma:

- I) olivina magnésiana forsterita (verde escuro, PDF 80-1632),
- II) ortopiroxênio enstatita-ferrosilita (cinza, PDF 86-0163),
- III) sulfeto de ferro (troilita, marrom escuro, PDF 37-0477) e
- IV) kamacita (liga de ferro-níquel, vermelho, PDF 37-0474).

A complexidade do difratograma reflete a complexidade da amostra. O exemplo demonstra que é possível obter um difratograma representativo e significativo sem moer a amostra poliminerálica, preservando um exemplar de coleção maciço. A amostra foi apenas randomizada, isto é, rotacionada a uma velocidade de 20 rpm, para que em cada passo de leitura de 3 segundos tivesse uma rotação completa em torno do eixo perpendicular à superfície da amostra.

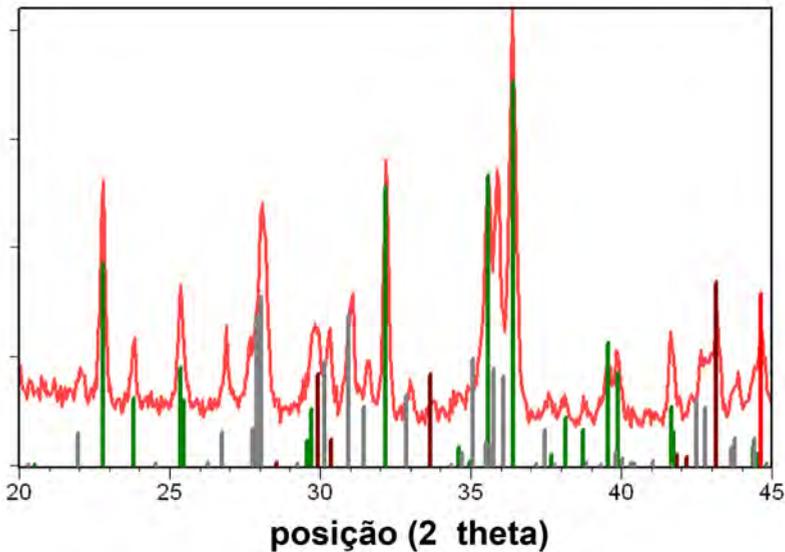


Figura 11

Faixa de 20-45° (2 theta) do difratograma GIXRD do fragmento do meteorito Putinga (fases indicadas: forsterita (verde), ortopiroxênio (cinza) e troilita (marrom)).

4 | Discussão e conclusões

Foram obtidos os difratogramas de raios X por incidência rasante em amostras policristalinas de diferentes tipos, que tinham em comum a necessidade de preservação da integridade da amostra. Mostrou-se que é possível diferenciar opala-C de opala-CT sem ser necessário moer o material. Foi obtido o padrão de difração de uma placa polida de ágata sem destruí-la e igualmente foi possível determinar as fases minerais do fragmento do meteorito condrítico sem reduzi-lo a pó.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da FAPERGS, FINEP e CNPq para a aquisição e manutenção do equipamento. Agradecem também a cessão de amostras de opala da professora Tania M.M. de Brum do Labogem/UFRGS e do fragmento do meteorito Putinga, cedido pelo Museu de Mineralogia Luiz Englert do IG-UFRGS.

Referências bibliográficas

- [1] CULLITY, B.D.; Elements of x-ray diffraction, 3rd edition; Addison Wesley, Reading MA USA, 1972.
- [2] ICDD (2010). PDF 2011 (Database), edited by Dr. Soorya Kabekkodu, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.
- [3] OZALAS, K., HAJEK, B.F.; X-ray diffraction analysis of thin clay films from dilute suspensions using glancing incidence diffraction; Clays and Clay Minerals 44 (6): 811–817, 1996.
- [4] BIRKHOLZ, M.; Thin Film Analysis and Technology; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2006.