

# COMPARAÇÃO ENTRE O MÉTODO DO PADRÃO INTERNO E O MÉTODO DE RIETVELD PARA ANÁLISE DO TEOR DE ALUMÍNIO EM UMA DROSSE BRANCA DE ALUMÍNIO

Adriana Gómez Gómez<sup>1</sup>  
Nelson Batista de Lima<sup>2</sup>  
Jorge Alberto Soares Tenório<sup>3</sup>

## Resumo

As drosses, resíduo inevitável da fusão de alumínio, são formadas devido à reação do alumínio com o oxigênio. A quantificação do alumínio nas drosses é complicada, devido a que as partículas de alumínio são relativamente pequenas, além de acharem-se dispersas entre os óxidos. O objetivo de este trabalho é comparar dois métodos de quantificação de alumínio em uma drossa branca mediante difração de raios-x: o método do padrão interno, e o método de Rietveld. O método do padrão interno consiste em comparar a intensidade de um pico de difração do alumínio, com um pico de uma substância padrão, adicionada à amostra em quantidades conhecidas. A análise mediante o método de Rietveld, compreende o ajuste entre os difratogramas experimental e teórico, através do método dos mínimos quadrados. O difratograma teórico é calculado a partir dos dados de estrutura cristalina das fases presentes na amostra. Foi achado o teor de alumínio com cada método, e calculados os tempos utilizados na preparação e análises das amostras.

**Palavras-chave:** Drossa de alumínio; Difração de raios-X; Caracterização.

60º Congresso Anual ABM, 25 a 28 de Julho de 2005, Belo Horizonte/MG.

<sup>1</sup> Estudante de doutorado PMT – USP

<sup>2</sup> Prof. Associado PMT – USP

<sup>3</sup> Pesquisador Doutor IPEN

## DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-x é talvez a técnica mais usada para análises quantitativa em materiais com varias fases<sup>(3)</sup>.

Os raios-x são radiação eletromagnética da mesma natureza da luz, mas com muito menor comprimento de onda. Ocupam a região entre os raios gama e os ultravioleta do espectro eletromagnético. São produzidos quando uma partícula carregada eletricamente com a suficiente energia cinética é decelerada, por exemplo, um elétron que colide com a matéria.

A geração dos raios-x é feita num tubo de raios-x, que geralmente está constituído por uma fonte de elétrons (cátodo), um acelerador de alta voltagem, e um alvo metálico (ânodo). Os ânodos mais usados são de cobre, ferro, molibdênio e outros metais que produzem comprimentos de onda entre 0,5 Å e 2,5 Å.

Um raio difratado pode ser definido como um raio composto de um grande número de raios espalhados mutuamente reforçando um ao outro.

A difração é essencialmente um fenômeno de interação entre o feixe de raios-x incidente (radiação eletromagnética) e os elétrons dos átomos do material. É necessário para a ocorrência da difração que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado, ou seja, da ordem de Å.

Quando um raio-x, incide sobre um átomo produz espalhamento de radiação em todas as direções, a interferência construtiva dos raios-x espalhados, que provem de vários átomos caracteriza a difração. O espalhamento coerente dos raios-x (mesma energia da radiação incidente) por um conjunto de planos cristalinos ocorre em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg. A condição de difração é estabelecida pela lei de Bragg:

### Lei de Bragg

Onde  $n$  é a ordem de difração e normalmente é considerada  $n=1$ ,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  a distancia interplanar e  $\theta$  o semi- ângulo de difração medido em relação aos raios x incidentes.

Existem vários métodos para quantificar fases mediante difração de raios-x, os mais usados são: o método do padrão interno, e o método de Rietveld.

## MÉTODO DO PADRÃO INTERNO

O método do “Padrão Interno” é um dos métodos de difração de raios-x mais utilizados para quantificação de fases. Aplica-se quando o coeficiente de absorção de massa do material a ser quantificado é diferente daquele da matriz, e só pode ser usado para amostras em pó.

Este método consiste em comparar a intensidade de um pico de difração da fase a ser quantificada, com um pico de uma substancia padrão, misturada com a amostra em quantidades conhecidas. Os picos escolhidos não devem apresentar

sobreposição com picos de outras fases presentes na mistura.

Quer-se determinar o teor de A, em uma mistura de fases A, B, C, D,.... As quantidades relativas das fases presentes podem variar em cada amostra. Misturando uma quantidade conhecida da amostra original com a substancia padrão S, obtendo assim uma nova amostra composta. Do padrão de difração da amostra composta tem-se que para a fase A <sup>(4)</sup>:

$$I_A = \frac{K_3 c'_A}{\mu_m} \quad (1)$$

e para o padrão S:

$$I_S = \frac{K_4 c_S}{\mu_m} \quad (2)$$

Onde:

$I_A, I_S$ : São as intensidades dos picos escolhidos de A e S, respectivamente.

$c'_A$ : é a fração em volume da fase A.

$c_S$ : é a fração em volume de S.

$\mu_m$ : coeficiente de absorção de massa da mistura.

Dividindo a equação (1) entre a equação (2), tem-se:

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{K_3 c'_A}{K_4 c_S} \quad (3)$$

Onde:

$$c'_A = \frac{w'_A / \rho_A}{w'_A / \rho_A + w'_B / \rho_B + w'_C / \rho_C + \dots + w'_S / \rho_S}$$

$$c_S = \frac{w_S / \rho_S}{w'_A / \rho_A + w'_B / \rho_B + w'_C / \rho_C + \dots + w'_S / \rho_S}$$

Note-se que o coeficiente  $\mu_m$  some da equação ao ser dividido.

Substituindo  $c'_A$  e  $c_S$ , em (3):

$$\frac{I_A}{I_C} = K \frac{w_A}{w_C} \quad (4)$$

sabendo que  $w'_A = w_A(1-w_S)$ , onde  $w_A$  é fração em peso de A na amostra original, tem-se:

$$K_6 \frac{w_A}{w_S} = \frac{I_A}{I_S} \quad (5)$$

Usando valores fixos de substancia padrão,  $w_S$  faz-se constante, e a relação (5) fica:

$$\frac{I_A}{I_S} = K_7 w_A \quad (6)$$

A relação de intensidades é, portanto, função linear da fração em peso da fase A, na amostra original. A curva de calibração pode ser feita com amostras sintéticas, e uma vez estabelecida, medindo as intensidades dos picos de A e S na amostra preparada com o padrão, pode ser achada a fração em peso de A na amostra original.

As equações anteriores são válidas para intensidades integradas (área abaixo da curva), sendo possível usar o valor de intensidade máxima com boa aproximação, mas isto é possível só quando a largura das intensidades é constante em todas as amostras, o que geralmente não acontece.

## MÉTODO DE RIETVELD

Nos últimos anos, o método de Rietveld tem sido muito usado para a caracterização quantitativa devido a que tem em conta os fatores que afetam a reprodutibilidade da medida de intensidade: superposição de picos, presença das fases amorfas e a orientação preferencial de cristalitos<sup>(5)</sup>.

O método de Rietveld consiste em refinar estruturas cristalinas mediante mínimos quadrados, o refinamento é feito até obter o melhor ajuste entre o padrão de difração inteiro observado (como um todo), e o padrão inteiro calculado baseado no refinamento simultâneo do modelo para a estrutura cristalina, efeitos ópticos de difração, fatores instrumentais e outras características da amostra<sup>(6)</sup>. O residual  $S_y$  é a quantidade minimizada no refinamento dos mínimos quadrados:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (7)$$

Onde  $w_i = 1/y_i$ ,  
 $y_i$  = intensidade observada no passo  $i$ ,  
 $y_{ci}$  = intensidade calculada no passo  $i$ ,

Muitas reflexões de Bragg contribuem à intensidade  $y_i$  observada num ponto do padrão. As intensidades calculadas  $y_{ci}$  são determinadas a partir dos valores de  $|F_k|^2$  obtidos do modelo estrutural mais o background:

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (8)$$

Onde:

$s$  é o fator de escala,

$K$  representa os índices de Miller,  $h k l$ , para uma reflexão de Bragg,

$L_K$  contem os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade,

$\phi$  é a função do perfil de reflexão,

$P_K$  é a função de orientação preferencial,

$A$  é um fator de absorção que muda com a geometria do instrumento,

$F_K$  é o fator de estrutura para a reflexão  $K^{\text{ésima}}$  de Bragg, e

$y_{bi}$  é a intensidade de Bragg no passo  $i$ .

Os procedimentos dos mínimos-quadrados levam a um conjunto de equações que envolvem a derivação de todas as intensidades calculadas,  $y_{ci}$ , com respeito a cada parâmetro e tem solução pelo inverso da matriz com elementos  $M_{jk}$ , dados por:

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[ (y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left( \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left( \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (9)$$

Onde os parâmetros  $x_j$ ,  $x_k$  são os parâmetros ajustáveis. Devido a que a função residual não é linear, a solução deve ser achada com um procedimento iterativo no qual os intervalos  $\Delta x_k$  são:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (10)$$

A relação entre os parâmetros ajustáveis e as intensidades não é linear, portanto o modelo inicial deve ser muito parecido como o modelo certo, para que o processo não linear dos mínimos quadrados, leve a um mínimo global. Caso contrário, haverá divergência ou um falso mínimo será obtido.

Os parâmetros refináveis<sup>(6)</sup> para cada fase são:

$x_j$   $y_j$   $z_j$ : posições atômicas para o  $j^{\text{ésimo}}$  átomo da cela unitária

$B_j$ : parâmetro térmico isotrópico para o  $j^{\text{ésimo}}$  átomo da cela unitária

$N_j$ : multiplicador de ocupação para o  $j^{\text{ésimo}}$  átomo da cela unitária

Fator de escala

Parâmetros de largura do perfil de picos relacionados às características da amostra - U, V, W

Parâmetros de rede

Parâmetro de temperatura total

Parâmetro térmico anisotrópico individual

Orientação preferencial

Tamanho cristalino e micro-tensões

Extinção

Os parâmetros globais<sup>(6)</sup> que podem ser refinados são:

2 $\theta$ -zero

Perfil instrumental

Background (linha de base)

Comprimento de onda

Deslocamento da amostra

Transparência da amostra

Absorção

## MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Foi tomada uma fração fina de drossa branca de alumínio, com tamanho de partícula entre 1,68mm e 3,35mm. Para fazer análise quantitativa por difração de raios-x, o tamanho de partícula deve ser menor do que  $45\mu\text{m}^{(4)}$ , por tanto foi feita a moagem do material num moinho bolas de ágata, varias vezes durante 10 minutos, grandes tempos de moagem devem ser evitados com a finalidade de não introduzir

mudanças na estrutura do material<sup>(7)</sup>. Uma vez finalizada a moagem, o material foi passado por uma peneira para separar o material menor de 45 $\mu$ m (malha 325 mesh). O material maior desse tamanho não foi usado para as análises.

Foi feita análise química por fluorescência de raios-x para conhecer os elementos presentes na amostra. A determinação das fases cristalinas foi feita mediante difração de raios-x.

#### Método do padrão interno

Os difratogramas para este método foram feitos utilizando um difratômetro Rigaku Multiflex, radiação  $k_{\alpha}$  de cobre, um passo de 0,02°, tempo de 2 segundos por passo.

Foi escolhido como padrão interno CaCO<sub>3</sub> (carbonato de cálcio). Os picos usados para a curva de calibração e posteriormente para o cálculo da relação de intensidades foram:  $2\theta = 29,40^{\circ}$  para o CaCO<sub>3</sub> e  $2\theta = 38,47^{\circ}$  para o alumínio. As amostras foram homogeneizadas durante 18 horas, a composição das amostras usadas para fazer a curva de calibração é mostrada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição das amostras da curva de calibração.

% Al	30	50	65	75	84	88	90
% CaCO <sub>3</sub>	70	50	35	25	16	12	10

Foram feitas medições em três pontos diferentes de cada amostra, tomando como resultado a média aritmética. Para a relação de intensidades foi tomada a intensidade integrada, entre os ângulos  $2\theta = 29,1^{\circ}$  e  $29,7^{\circ}$  para o carbonato de cálcio, e entre os ângulos  $2\theta = 38,2^{\circ}$  e  $38,8^{\circ}$  para o alumínio.

A verificação do método foi feito com amostras sintéticas<sup>(8)</sup>, finalmente as amostras de drossel foram misturadas com o carbonato de cálcio, seguindo os mesmos procedimentos descritos acima.

#### Método de Rietveld

Os difratogramas para este método foram feitos utilizando um difratômetro Rigaku Multiflex, radiação  $k_{\alpha}$  de cobre. Com a finalidade de ter um bom padrão de difração, o passo típico usado no método de Rietveld está entre 0,01° e 0,05° para comprimentos de onda fixos<sup>(7)</sup>, por tanto foi usado passo de 0,02°, e um tempo de 8 segundos por passo. A faixa angular usada foi de  $2\theta = 6-110^{\circ}$ .

## **RESULTADOS**

#### Método do padrão interno

Teor de alumínio: 42%  $\pm$  4

Os tempos utilizados para fazer a curva de calibração são mostrados a continuação:

- Tempo de homogeneização de cada amostra: 64.800 seg
- Número de amostras preparadas: 7

- Tempo total de homogeneização = 453.600 seg
- Tempo de montagem da amostra na cela de difração = 300 seg.
- Tempo total de montagem das amostras na cela = 2100 seg
- Tempo total de preparação das amostras = 455.700 seg
- Tempo de uso do equipamento por amostra analisada = 360 seg
- Tempo de uso do equipamento para todas as amostras analisadas = 2520 seg

Os tempos usados para fazer a análise pelo método do padrão interno de cada amostra foram:

- Tempo de homogeneização de cada amostra = 64.800 seg
- Tempo de montagem da amostra na cela de difração = 300 seg
- Tempo total de preparação = 65.100 seg
- Tempo de uso do equipamento por amostra = 360 seg
  
- Tempo total de preparação de amostras (curva de calibração + amostra analisada) = 520800 seg ( 144,7 hr)
- Tempo total de uso do equipamento (curva de calibração + amostra analisada) = 2880 seg

### Método de Rietveld

Teor de alumínio: 48,8% ± 0,1

Calculo dos tempos:

- Como a amostra não é misturada com um padrão não se precisa de homogeneização adicional.
- Tempo de montagem de uma amostra na cela de difração: 300 seg
- Tempo total de uso do equipamento por amostra: 41.600 seg

O tempo utilizado na moagem e peneiramento das amostras de drosse de alumínio, não foi tomado em conta, já que é o mesmo para os dois métodos. O tempo de análise posterior dos resultados também não foi estimado.

### **CONCLUSÕES**

O tempo necessário para a preparação das amostras foi muito maior para o método do padrão interno, já que precisou de longos tempos de homogeneização do material, além de necessitar mais amostras para realizar a curva de calibração. O tempo de uso do difratômetro é muito maior no método de Rietveld, mas não é requerida a homogeneização das amostras, além só precisa de uma amostra para as análises.

Apesar de precisar mais tempo de equipamento com o método de Rietveld, a preparação das amostras para fazer o método do padrão interno é demorada e dispendiosa, enquanto que o método de Rietveld só precisa da preparação de uma amostra. Além o método de Rietveld é mais exato e varias fases podem ser quantificadas ao mesmo tempo, sem necessidade de fazer uma curva de calibração para cada fase. Concluindo tanto pela precisão do método, assim como pela economia de tempo é mas recomendavel usar o método de Rietveld.

Outra vantagem do método de Rietveld é que tem em conta os fatores como: superposição de picos, presença das fases amorfas e a orientação preferencial de cristalitos, que afetam a reprodutibilidade da medida de intensidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 A. Filleti. Minimização da Perda de Fusão, na Fundição de Alumínio e suas Ligas. IV Seminário da Associação Brasileira do Alumínio – ABAL. Tecnologia da Indústria do Alumínio (1993). São Paulo – SP. 103 – 116.
- 2 G. J. Kulik, J. C. Daley. Aluminum Dross Processing in the 90's. Second International Symposium – Recycling of Metals and Engineered Materials. Edited by Jan H. L. Van Linden, Donald L. Stewart, Jr., and Yogeshwar Sahai. The Minerals, Metals & Materials Society, 1990. 427 – 437.
- 3 H.P Klug,. & L.P. Alexander. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2. Ed. John Wiley & Sons, 1974, 966p.
- 4 B. D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction. Second Edition. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. United States of America, 1978. 415 – 419.
- 5 Guirado, S. Gali, S. Chinchón,. Quantitative Rietveld analysis of aluminous cement clinker phases. Cement and Concrete Research, 30 (2000), 1023-1029.
- 6 Young, R. A. The Rietveld Method. International Union of Crystallography, 1995. 1 – 38.
- 7 F. R. Feret, D. Roy, and C. Boulanger. Determination of alpha and beta alumina in ceramic alumina by X-ray diffraction, Spectrochimica, Acta Part B, 55 (2000), 1051-1061.
- 8 Gómez, A., De Lima, N. B., Tenório, J. S. Determination of the amount content in aluminum dross through X-ray diffraction. Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, REWAS'2004, vol 1, 929-935.



# COMPARATION BETWEEN THE INTERNAL STANDARD AND THE RIETVELD METHOD FOR THE ALUMINUM AMOUNT QUANTIFICATION IN A ALUMINUM WHITE DROSS

*Adriana Gómez Gómez<sup>1</sup>  
Nelson Batista de Lima<sup>2</sup>  
Jorge Alberto Soares Tenório<sup>3</sup>*

## **Abstract**

In the aluminum smelting occurs the formation of drosses, due to reaction of aluminum with oxygen. In drosses, the quantitative characterization of metallic aluminum is complicated, because the aluminum particles are very small, and they are retained between the oxides. The main of this work, is comparing two methods to quantify aluminum in a white dross by means of x-ray diffraction: the internal standard method, and the Rietveld method. In the internal standard method a diffraction line from aluminum is compared with a line from the standard, in known quantities. In the Rietveld method, the fit between the observed powder diffraction and the calculated pattern is done by means of least squares. The calculated pattern is calculated from the crystal structures data of phases present in the sample.

**Key-words:** Aluminum dross; X-ray diffraction; Characterization.

*60<sup>th</sup> Annual Congress ABM, July 25<sup>th</sup> to 28<sup>th</sup>, Belo Horizonte/MG.*

- <sup>1</sup> *Doctorate Student PMT – USP*
- <sup>2</sup> *Professor PMT – USP*
- <sup>3</sup> *Doctor researcher IPEN*