

ANÁLISE QUANTITATIVA DE PIGMENTOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X<sup>(1)</sup>Marcelo Marracos de Araujo<sup>(2)</sup>

T.06

RESUMO

aplicados os métodos do "padrão interno" e do "princípio adiabático" de quantitativa por difração de raios-x de misturas de pigmentos e frequentemente utilizados pela indústria de tintas. Os resultados mostram a utilidade da técnica, sendo necessário, entretanto, o da precisão dos resultados.

## QUANTITATIVE X-RAY ANALYSIS OF PIGMENTS

ABSTRACT

atrix-flushing" and the "adiabatic principle" methods have been for the quantitative analysis through x-ray diffraction patterns extenders mixtures, frequently used in paint industry. The obtained have shown the usefulness of these methods, but still ask owing their accuracy.

PRODUÇÃO

se de uma tinta inclui, dentre outras medições, a determinação qualitativa quanto quantitativa dos pigmentos e das cargas nela es. Neste contexto a difração de raios-x tem se mostrado uma valiosa para a análise qualitativa de pigmentos e cargas as, já sendo largamente utilizada pela indústria de tintas. Como are análise quantitativa, entretanto, a difração de raios-x tem lado sérias dificuldades decorrentes, principalmente, da preparação tres, da sensibilidade da aparelhagem, da reprodutibilidade dos os e do cálculo do fator de absorção da radiação pela matriz da

estes problemas a análise quantitativa de pigmentos e cargas é eralmente utilizando-se outros métodos de análise como absorção espectroscopia de ultravioleta, dispersão de energia, via úmida. e determinam o teor de cada elemento e, através de cálculos métricos, permitem o cálculo dos teores dos diversos compostos.

tribuição técnica a ser apresentada no 14º Seminário Nacional de esse — SIMACON de ABRACO, cidade de Aracaju, Sergipe, Departamento de Materiais do CPEL, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, Caixa Postal 2574, 20.001-9 de Jacarema, RJ.

Associação Nacional de Corantes, Saldanha da Gama, 111, Rio de Janeiro, RJ.

Entretanto, a composição complexa de vários pigmentos e o desconhecimento de suas composições estequiométricas precisas são problemas difíceis de serem contornados por estes métodos, acarretando com frequência, resultados imprecisos ou mesmo incorretos.

Atualmente o método de análise quantitativa por difração de raios-x mais utilizado é o do "padrão externo"<sup>(1)</sup> que se baseia no traçado de curvas de calibração de padrões, com diversas concentrações das substâncias que se deseja conhecer na amostra. Este método, apesar de apresentar resultados satisfatórios, é muito demorado, trabalhoso e sujeito a falhas humanas, não sendo adequado para análise quantitativa rotineira de pigmentos.

Em 1974 Frank Chung<sup>(2,3)</sup> publicou dois artigos nos quais dois novos métodos de análise quantitativa foram apresentados: o método do padrão interno ("matrix-flushing") e o método do princípio adiabático ("adiabatic principle"). Ambos os métodos se baseiam em cálculos teóricos que utilizam os valores de intensidade de referência ( $I/I_0$ ) de misturas binárias, feitas com substâncias puras e corídon sintético ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), na relação 1:1 em peso. As intensidades de referência de um grande número de compostos cristalinos têm sido publicadas, desde 1970, pelo "Joint Committee on Powder Diffraction Standards"<sup>(4)</sup>.

O presente trabalho consiste simplesmente na aplicação dos métodos de análise desenvolvidos por Chung à análise quantitativa de pigmentos de tintas em escala industrial, isto é, observando-se a granulometria dos pigmentos, as impurezas por ventura existentes e as diferentes formas cristalográficas de cada substância. O estudo ainda se encontra em fase inicial de desenvolvimento, sendo necessário o aperfeiçoamento dos procedimentos de preparação de amostras e de ajuste da aparelhagem para tornar as técnicas aplicáveis rotineiramente.

## 2 - CONCEITOS TEÓRICOS

Neste item são descritos alguns conceitos teóricos básicos necessários à utilização das técnicas de análise, sem no entanto entrar-se na discussão detalhada dos cálculos matemáticos.

### 2.1 - Método do Padrão Interno

Quando um feixe primário monocromático de raios-x incide sobre um

corpo-de-prova plano, a intensidade do feixe de raios-x difratados em um plano cristalográfico (h, k, l) de uma substância  $j$ , em uma mistura  $i$ , está relacionada com a concentração conforme a seguinte equação simplificada.

$$I_i \cdot \mu_i \frac{x_j}{\rho_j \sigma_j} \quad (1) \text{ onde,}$$

- $F_i$  = constante dependente da aparelhagem, do comprimento de onda e da estrutura da substância  $j$
- $x_j$  = percentagem em peso da substância  $j$
- $\rho_j$  = peso específico da substância  $j$
- $\mu_i$  = coeficiente de absorção da mistura  $i$

O coeficiente de absorção da mistura,  $\mu_i$ , depende da composição da mistura, logo a intensidade absoluta  $I_j$  não é linearmente dependente de  $x_j$ . A determinação de  $\mu$  é muito trabalhosa, mesmo para as substâncias puras. Logo procurou-se um modo de se eliminar o fator da equação. Como somente as concentrações relativas interessam, apenas a razão de cada intensidade para algum pico de referência é desejada. Assim sendo é adicionada outra substância (padrão interno) à amostra e, em relação a esta substância de concentração conhecida, são relacionadas as intensidades das demais substâncias. Denominando-se respectivamente por  $x_f$  e  $x_i$  a fração em peso do padrão interno e dos demais componentes da mistura original temos a equação:

$$x_i \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot \mu_i \quad (2), \text{ que desenvolvida}$$

nos dá a equação para o método do padrão interno que é:

$$x_i \cdot \mu_i \left( \frac{b_f}{b_i} \right) \left( \frac{x_j}{x_f} \right) \quad (3) \text{ onde } b_i = \frac{\mu_i}{\rho_i \sigma_i}$$

Qualquer substância pode ser usada como padrão interno, desde que não faça parte da composição da mistura, e apresente granulometria e coeficiente de absorção adequados. Assim sendo mais uma simplificação pode ser feita. Já que o córdon (c) é usado para o cálculo das intensidades de referência pelo JCPDS é conveniente escolhê-lo também para padrão interno. Deste modo

$k_f = k_c = 1$  e a equação anterior pode ser expressa da seguinte maneira:

$$s_1 = \left(\frac{I_1}{I_1}\right) \cdot \left(\frac{I_1}{I_1}\right) \quad (4)$$

O método do padrão interno pode ainda ser usado para se determinar a presença de alguma substância na mistura que não tenha sido identificada por algum motivo, como a falta de cristalinidade. Considerando que o somatório dos teores de todas as substâncias seja igual a 1, então a seguinte equação deve ser obedecida:

$$\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{I_1} \cdot \left(\frac{I_1}{I_c}\right) I_c \quad (5) \quad \text{onde} \quad s_1 = \sum_{i=1}^n s_i$$

Entretanto, se o primeiro fator da equação for sensivelmente menor do que segundo, isto indica que há presença de alguma substância amorfa não identificada.

Para uma mistura binária as equações mostradas anteriormente podem ser simplificadas se considerarmos cada componente da mistura como padrão do outro, não sendo necessária a adição de qualquer substância de referência. Neste caso a equação de trabalho é a seguinte:

$$s_1 = \frac{1}{1 + \left(\frac{I_1}{I_2}\right) \cdot \frac{I_2}{I_1}} \quad (6)$$

Este método de análise é denominado de "auto-flushing".

## 2.2 - Método do Princípio Adiabático

Chung desenvolveu, a partir do método do padrão interno, o método do princípio adiabático que se baseia em cálculos teóricos exatos e que elimina a adição de substâncias estranhas à mistura.

Como vimos anteriormente, para um dado difratômetro e amostra, as posições absolutas dos picos ( $I_i$ ) são função do coeficiente de refração ( $n_2$ ) e do teor da substância  $\lambda$ .

Assim, para cada substância,  $I_i = k_i X_i$ , onde  $k_i$  engloba o fator de

sendo que o somatório das  $n$  substâncias da mistura é igual a 1. Para resolver um sistema de equações com  $n$  incógnitas e  $n \pm 1$  equações a equação é:

$$n_1 = \left( \frac{b_1}{I_1} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{b_i} \right)^{-1} \quad (7)$$

Esta equação em outra forma mais simples temos a seguinte expressão de trabalho para método do princípio adiabático.

$$n_1 = \frac{1}{1 + \frac{b_1}{I_1} \left( \frac{I_1}{b_1} + \frac{I_2}{b_2} + \dots + \frac{I_n}{b_n} \right)} \quad (8)$$

Os valores de  $k$  podem ser calculados a partir de misturas conhecidas das substâncias presentes na amostra com uma substância de referência, como o corante (c), observando-se a equação  $\frac{I_{1 \rightarrow c}}{b_c} = \frac{I_{1 \rightarrow a}}{I_c} \frac{a_c}{a_{1 \rightarrow a}}$

Assim que este método, apesar de fazer uso dos  $k$ 's obtidos em relação ao padrão ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), não necessita da adição de substâncias estranhas à amostra original.

#### PROCEDIMENTO DE ENSAIO

Procedimento de análise: das diferentes misturas de pigmentos foi a

Prepararam-se padrões de cada um dos pigmentos misturando-os com o padrão ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) em proporções próximas de 1:1. Com o espectro de raios-x do padrão escolhiam-se dois picos característicos, um próximo ao pico do pigmento em questão.

Na Figura 1 é mostrado o difratograma de um padrão de barita e córidon, com os picos escolhidos.

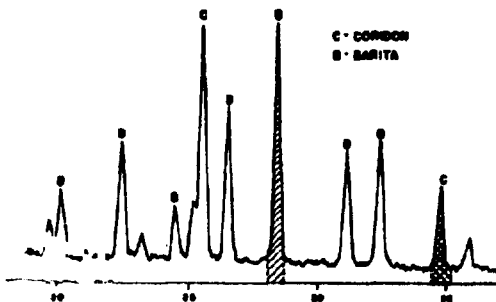


Figura 1 - Espectro de difração de raios-x de uma amostra de barita (B) e córidon (C)

b) Determinavam-se os fatores de absorção ( $k$ ) para cada pigmento segundo a fórmula  $k_i = (I_i/I_C)(X_C/X_i)$ , sendo que as intensidades eram calculadas integrando-se a área sob o pico escolhido.

Após o cálculo das intensidades descontava-se o "background" do espectro, calculado de maneira idêntica.

c) No caso de se utilizar o método do padrão interno adicionava-se uma quantidade conhecida de córidon e traçava-se o espectro de difração da mistura. Aplicava-se então a equação 4 e calculava-se o teor de cada pigmento.

A aplicação da fórmula 5 permitia a verificação da presença de substâncias não cristalinas, ou não identificadas.

d) No caso de se utilizar os métodos do auto-flushing, para misturas binárias, ou do princípio adiabático traçava-se apenas o espectro da mistura e aplicavam-se as fórmulas 6 ou 8, respectivamente.

Em todos os ensaios utilizou-se um difratômetro de raios-x - DIAMO - modelo 8545, com tubo de cobre ( $\lambda_C = 1,5405 \text{ \AA}$ ) e filtro de níquel.

#### 4 - ENSAIOS REALIZADOS

Devido ao caráter ilustrativo deste trabalho são apresentados os resultados das análises quantitativas conduzidas em apenas três misturas de pigmentos distintos, aplicando-se em cada uma os métodos do padrão interno, do princípio adiabático ou do "auto-flushing".

##### 4.1 - Mistura A (50,5% de calcita; 19,3% de rutilo e 30,2% de zircita, em peso)

Para o cálculo quantitativo do teor de cada componente desta mistura foi utilizado o método do padrão interno e para tal foi adicionado uma certa quantidade de córidon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) à mistura. O teor adicionado foi de 19,2% em peso.

Os padrões foram preparados adicionando-se córidon aos pigmentos puros na proporção de 1:1.

Os picos do difratograma escolhidos como referência para cálculo, correspondiam às seguintes distâncias interplanares:

zircita ( $\text{ZnO}$ )	- d = 3,63 $\text{Å}^\circ$
calcita ( $\text{CaCO}_3$ )	- d = 3,07 $\text{Å}^\circ$
rutilo ( $\text{TiO}_2$ )	- d = 3,30 $\text{Å}^\circ$
córidon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	- d = 2,58 $\text{Å}^\circ$

Os valores de intensidade integrada de cada pico foram obtidos medindo-se cumulativamente a contagem entre o início e o fim de cada pico no padrão e na amostra. As contagens foram feitas três vezes e calculada a média entre os valores, descontando o "background". A Tabela I mostra as intensidades medidas nos padrões e na mistura A.

Tabela I - Contagens feitas nos padrões e na mistura A

Pigmentos	Padrão (1:1)		Mistura A
	I pigmento	I coridon	
ZnO	19046	6573	4392
$\text{CaCO}_3$	23449	4699	13371
$\text{TiO}_2$	12436	2819	3590
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	1202

Calculando-se as constantes de absorção ( $k = I_{pig}/I_c$ ) tem-se

$$k_{ZnO} = 2,90, k_{CaCO_3} = 4,99, k_{TiO_2} = 4,41 \text{ e } k_c = 1,00$$

Aplicando-se a equação de trabalho do método do padrão interno (equação 4) tem-se:

$$x_{ZnO} \cdot \left( \frac{k_c}{k_{ZnO}} \right) \left( \frac{I_{ZnO}}{I_c} \right) = \frac{19,8}{2,90} \cdot \left( \frac{4398}{3802} \right) = 24,2\%$$

$$x_{CaCO_3} = 42,0\%; x_{TiO_2} = 13,0\% \text{ e } x_c = 19,2\%$$

Considerando-se que a mistura original era composta apenas de zinco, calcita e rutilo, calculam-se os seguintes teores iniciais dos componentes na mistura

$$x_{ZnO} = 30,0\% \quad x_{CaCO_3} = 53,0\% \quad x_{TiO_2} = 16,1\%$$

A obediência da equação 5 permite comprovar a correção dos cálculos e a inexistência de material amorfo em concentrações expressivas.

4.2 - Mistura II (53,71 de talco; 21,31 de cromato de zinco e potássio e 23,0% de córidon, em peso)

Neste caso foi utilizado o método do princípio abebático. O córidon presente na mistura não foi adicionado em um teor conhecido sendo simplesmente mais um componente da mistura e conseqüentemente calculado como os demais. A constante de absorção do córidon não será, entretanto, calculada pois ela tem obviamente o valor 1.

Os picos escolhidos para referência foram os seguintes:

talco ( $2MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ) - d	= 15,22 A°
cromato de zinco e potássio ( $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$ ) - d	= 3,34 A°
córidon ( $\alpha-Al_2O_3$ ) - d	= 2,11 A°

A Tabela II apresenta as intensidades medidas nos padrões e na mistura B



Tabela II - Contagens feitas nos padrões e na mistura B

Pigmentos	Padrão (1:1)		Mistura B
	I pigmento	I córidon	
2MgO.4SiO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O(T)	11528	14858	10818
4ZnO.4CrO <sub>3</sub> .8H <sub>2</sub> O.(Z)	8279	8240	6153
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	-	-	5680

do-se as constantes de absorção tem-se

$$k_T = 0,77; \quad k_Z = 1,00 \quad \text{e} \quad k_C = 1,00$$

do-se a equação de trabalho do método do princípio adiabático  
 de B) tem-se:

$$1 \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_T}{k_Z} \left( \frac{I_T}{I_Z} + \frac{I_C}{k_C} \right)} = \frac{1}{1 + 0,77 \left( \frac{11528}{8279} + \frac{5680}{1} \right)} = 84,1\%$$

23,7% e  $X_C = 21,91$ , valores estes próximos aos reais da mistura.

Mistura C (49,8% de rutilo e 50,2% de barita, em peso)

Cálculo quantitativo dos componentes desta mistura binária foi  
 feito o método de "auto-flushing" no qual cada componente funciona  
 para o outro, não sendo necessária a adição de córidon à

escolhidos para referência foram os seguintes:

rutilo (TiO<sub>2</sub>) -  $d = 3,29 \text{ \AA}^\circ$

barita (BaSO<sub>4</sub>) -  $d = 3,12 \text{ \AA}^\circ$

córidon ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) -  $d = 2,56 \text{ \AA}^\circ$

III apresenta as intensidades medidas nos padrões e na mistura C.

Tabela III - Contagens feitas nos padrões e na mistura C

Pigmentos	Padrão (1:1)		Mistura C
	I pigmento	I: córidon	
TiO <sub>2</sub>	14298	4174	6624
BaSO <sub>4</sub>	6713	2681	5294
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	-	-	-

Calculando-se as constantes de absorção tem-se

$$k_{TiO_2} = 3.42 \quad , \quad k_{BaSO_4} = 2.50 \quad e \quad k_C = 1.00$$

Aplicando-se a equação do "auto-flushing" (equação 6) tem-se

$$x_{TiO_2} = \frac{1}{1 + \left( \frac{k_{TiO_2}}{k_{BaSO_4}} \right) \left( \frac{I_{BaSO_4}}{I_{TiO_2}} \right)} = \frac{1}{1 + \left( \frac{3.42}{2.50} \right) \left( \frac{5294}{6624} \right)} = 47.0\%$$

e  $x_{BaSO_4} = 52.2\%$ , valores estes próximos aos reais da mistura.

## 5 - DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos ensaios mostraram que, para as misturas analisadas, os teores de pigmentos calculados eram bastante próximos aos reais. Apesar da precisão dos resultados não ter atingido o nível desejado para uma técnica de análise quantitativa, a difração de raios-x mostrou-se uma ferramenta importante para a análise semi-quantitativa rápida de pigmentos utilizados em tintas. Esta técnica se torna ainda mais útil se levarmos em conta que a análise química também não apresenta resultados muito precisos decorrentes da existência de impurezas nos pigmentos e da falta de conhecimento exato da fórmula estequiométrica de vários pigmentos utilizados comercialmente, em especial as cargas.

O método do princípio adiabático foi o que apresentou resultados mais rápidos e confiáveis, visto que não é necessária a adição de compostos à mistura, o que na maioria dos casos causa problemas de homogeneização e resolução dos difratogramas. O método do "auto-flushing" nada mais é do que a aplicação do método do princípio adiabático a uma mistura de dois componentes, apresentando consequentemente as mesmas vantagens e desvantagens.

O método do princípio adiabático, apesar de ser bastante prático, não elimina entretanto a utilidade do método do padrão interno, pois este permite determinar a presença do material não cristalino na amostra, o que não pode ser feito pelo método do princípio adiabático. Além disto o método do padrão interno pode ser aplicado à amostras que possuem componentes não identificados, analisando apenas as substâncias conhecidas.

O erro de até 31 observado entre os valores reais e os calculados podem, no entanto, serem diminuídos desde que algumas condições de preparação da amostra, controle da aparelhagem e característica dos pigmentos sejam atendidas.

Os pigmentos e cargas normalmente utilizados na fabricação de tintas não são substâncias puras, contendo impurezas que podem afetar o seu difratograma de raios-x. O tamanho das partículas também pode causar imprecisões nas medições. Se os cristais forem menores do que  $100 \text{ \AA}$  os picos de difração se espalham a ponto de tornar impossível a sua caracterização. Caso contrário, se os cristais forem maiores que  $100 \text{ \mu m}$ , a precisão diminui devido a impossibilidade de uma distribuição randômica no feixe de raios-x. Além disto é comum o emprego de pigmentos lamelares como a mica e o alumínio que apresentam orientação preferencial dos planos no suporte influenciando os difratogramas.

A preparação das amostras também tem uma influência grande na precisão dos resultados sendo recomendado seguir as instruções constantes na publicação "Standard X-Ray Diffraction Procedures"<sup>(5)</sup>, o que nem sempre é possível em virtude da aparelhagem e pigmento analisado.

Apesar das dificuldades inerentes a esta técnica de análise ela se mostrou de grande utilidade pois alia dois fatores de primordial importância no controle semi-quantitativo de pigmentos em tintas, simplicidade e rapidez.

## 6 - CONCLUSÕES

Os métodos de análise por difração de raios-x desenvolvidos por Chung apresentaram um grande potencial de utilização na análise semi-quantitativa de diversas misturas de pigmentos e cargas sendo entretanto conveniente a realização de estudos que permitam melhorar a precisão dos resultados.

## 7 - BIBLIOGRAPHIA

- 1 - ALFANDEZ, L.A. & KLUG, H.P. - Basic aspects of X-ray absorption, i quantitative diffraction analysis of powder mixtures, Anal Chem., 20(10):889-889, 1948.
- 2 - CHUNG, F.H. - Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis, J. Appl. Cryst., (7):519-525, 1974.
- 3 - CHUNG, F.H. - Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures, J. Appl. Cryst., (7):526-531, 1974.
- 4 - BERRY, C. - Inorganic index to the powder diffraction file, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania, 1970.
- 5 - NBS - Standard X-ray diffraction powder patterns, Monograph 25, National Bureau of Standards, Washington D.C., 1971.