

CAPÍTULO III - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

1. PRINCÍPIOS

A difração de raios-X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (equação 1). A teoria da difração é detalhada por Cullity (1967).

Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg, tem-se:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

onde, θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, “d” é a distância entre os planos de átomos e “n” a ordem de difração. A Figura 3.1 representa a lei de Bragg.

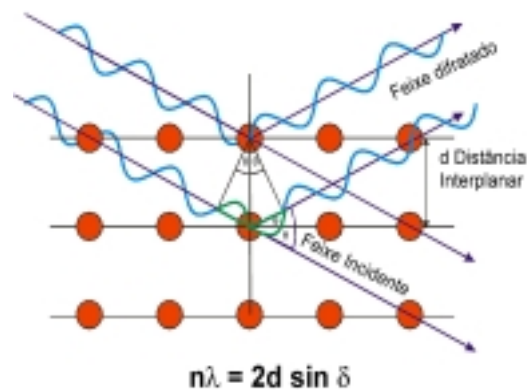


Figura 3.1: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg).

Os instrumentos tradicionais de medida são o difratômetro (método do pó) e as câmaras de monocristais, estas últimas atualmente com seu uso restrito a situações específicas para determinação de parâmetros cristalográficos. No difratômetro tradicional a captação do eixo difratado é feita por meio de um detector, segundo um arranjo geométrico conhecido como a geometria Bragg-Brentano (Figura 3.2), que habilita a obtenção do ângulo 2θ .

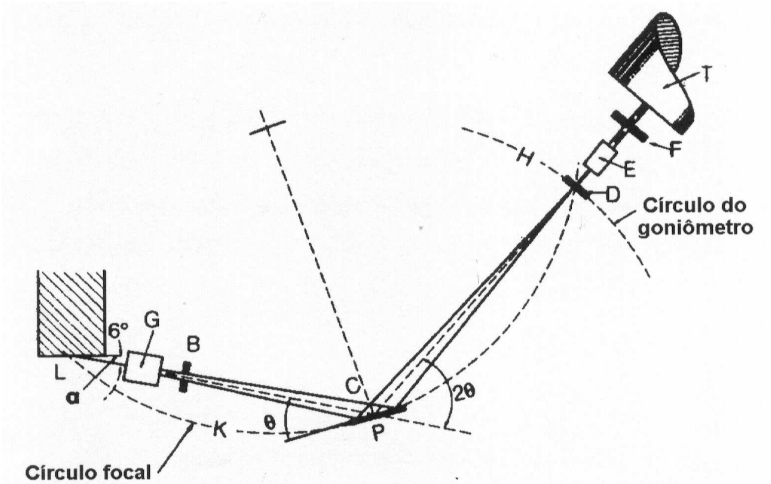


Figura 3.2: Geometria parafocal Bragg-Brentano (Jenkins, 1989)

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam do *background* (ou linha de base), registrados num espectro de intensidade versus o ângulo 2θ (ou d), constituindo o padrão difratométrico ou difratograma.

As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller hkl (reflexões hkl). O padrão difratométrico representa uma coleção de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg, I_{hkl} .

As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular (2θ) ou distância interplanar (d) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados.

No estudo de agregados policristalinos através do método do pó, a amostra é pulverizada, fixada a um porta-amostra por prensagem e/ou colagem e submetida a um feixe de raios-X monocromático. Cada partícula deste pó vai se comportar como um pequeno cristal, com orientação aleatória em relação ao feixe de raios-X incidente. O inconveniente da técnica se deve à sobreposição de reflexões dos componentes, misturando as informações contidas na intensidade e dificultando a análise de um agregado com número excessivo de compostos cristalinos. Sendo constituído por vários componentes com composição química similar, o clínquer portland apresenta sobreposição de picos difratados.

No método do pó a identificação das substâncias cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*, antigo JCPDS-*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*), sendo possível também calcular os parâmetros de cela unitária, avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar fases presentes. A quantificação de fases a partir da difração de raios-X se apóia nas intensidades dos picos do difratograma, as quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem a proporção das fases na amostra.

Atualmente os difratômetros permitem a coleta de difratogramas, que são armazenados no computador, permitindo a aplicação da difração ao refinamento de estruturas cristalinas e quantificação em compostos polifásicos.

1.1 Fatores que interferem na medida de intensidade, posição e perfil de pico

As informações que geram os difratogramas são afetadas não só por sobreposições dos planos de reflexão como também por efeitos físicos, instrumentais e por características de cada amostra, bem como de efeitos de preparação da amostra analisada, levando a modificações principalmente na intensidade e perfil dos picos. Esses fatores são vastamente discutidos por Cullity (1967) e Klug e Alexander (1974).

O fator de polarização (fator de Lorentz) é de natureza física, causado pela passagem dos raios-X na amostra, em que a onda incidente no cristal divide-se em duas direções privilegiadas tendo a causa atribuída à falta de paralelismo entre o feixe incidente e os planos de reflexão. Este fator provoca na onda difratada um decréscimo na intensidade em função do ângulo de incidência.

O zero do goniômetro, valor determinado durante a calibração do equipamento de difração, deve apresentar valor abaixo de $0,02^\circ 2\theta$, visando reduzir os efeitos de deslocamento de picos, bem como seu alinhamento, que interfere na linha de base.

As radiações K_α e K_β , geradas no tubo de raios-X têm comprimentos de onda definidos, sendo que a K_α é de interesse na difração de raios-X, enquanto a radiação K_β , de menor comprimento de onda deve ser eliminada, através de um monocromador ou um filtro específico. O dubleto K_α é formado por $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ têm comprimentos de onda muito próximos e nem sempre são individualizados em picos separados, especialmente em baixos ângulos, sendo responsáveis pela assimetria dos picos.

Associada à natureza dos átomos constituintes e também à radiação utilizada, a fluorescência secundária emitida pelos componentes da amostra pode ser minimizada com o uso do monocromador ou com utilização de outro tipo de radiação. Com o uso de radiação de cobre, cujo comprimento de onda é $1,542\text{\AA}$, a fluorescência secundária do $\text{Fe}_{k\alpha}$ produz alta intensidade de background, distorcendo a relação pico/linha de base.

A presença de quantidades significativas de materiais amorfos modifica a linha de base dos difratogramas, o que a torna não linear.

Fatores relacionados à preparação de amostras são considerados as maiores fontes de erro para as três informações fundamentais de cada reflexão: posição angular, intensidade e perfil do pico. A orientação preferencial corresponde à tendência dos cristálitos de apresentarem planos preferencialmente paralelos à superfície do porta-amostras, efeito comum aos compostos tabulares, fibrosos ou laminados (filossilicatos). Para minimizar este efeito, a pulverização da amostra deve ser eficiente e cuidados devem ser tomados na fixação (prensagem) do material no porta-amostras. A orientação preferencial pode interferir nos resultados do ponto de vista estrutural e influenciar nos resultados quantitativos por afetar inadequadamente a intensidade dos picos.

O deslocamento da amostra devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro pode ocorrer devido à dificuldade de prensagem do pó na altura dos suportes compatíveis com o arranjo geométrico do equipamento (geometria de Bragg), provocando um deslocamento na posição dos picos e um alargamento assimétrico dos perfis.

Assim, os efeitos de natureza física do fenômeno de difração e decorrentes de condições do difratômetro podem ser controlados por meio de configurações do equipamento e de sua calibração, minimizando seu efeito nas intensidades de picos do difratograma. Por outro lado, deve-se cuidar do controle dos desvios de intensidades decorrentes de preparação de amostras para análises, sejam das qualitativas ou, principalmente, quantitativas.

2. ANÁLISE QUANTITATIVA

Diversos métodos são utilizados na análise quantitativa através da difração de raios-X, tendo como premissa básica o fato de considerarem os efeitos da absorção sobre as intensidades e utilizarem as intensidades integradas através das comparações entre picos arbitrariamente.

O método do padrão interno (Klug e Alexander, 1974) é o mais utilizado dentro da difração de raios-X. Nele as intensidades de picos característicos das fases componentes da amostra são relacionadas com picos do padrão interno, sendo generalizado em um sistema de equações

lineares que permitem usar picos sobrepostos e vínculos com as proporções das fases. A análise é realizada através da adição de um padrão interno, necessitando a presença de um ou mais picos individualizados, sem sobreposições com quaisquer outros picos e sem apresentar microabsorção, sendo comum o uso de material cristalizado no sistema cúbico por apresentar estrutura simples e poucos picos difratados.

Grande parte dos outros métodos utilizados deriva deste, inclusive o de RIR (*Reference Intensity Ratio* - Razão das Intensidades de Referência) ou de Chung (1974). São também conhecidos os métodos da adição e do padrão externo, com sobreposição de picos (Klug e Alexander, 1974). Uma revisão dos métodos quantitativos é apresentada por Fronzaglia (1999).

Através do avanço da informática, com acesso a computadores mais potentes, o método de Rietveld (1967, 1969), que tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas das fases componentes de uma amostra, permitiu que maiores informações pudessem ser extraídas dos difratogramas. Analisando todo o padrão difratométrico e utilizando as intensidades individuais de cada passo angular, o método permitiu o refinamento de estruturas cristalinas complexas, sendo posteriormente aplicado ao fornecimento de dados quantitativos com precisão reconhecida.

Na indústria brasileira de cimento é rara a utilização de difração de raios-X para análises quantitativas dos compostos do clínquer ou do cimento, recorrendo ao método da curva de calibração, ficando o método de Rietveld restrito a laboratórios dos institutos de pesquisa. Na seqüência é apresentada uma descrição da quantificação pelo método da curva de calibração e pelo método de Rietveld.

2.1 Curva de calibração

Para a análise difratométrica através da curva de calibração são necessárias amostras-padrão de calibração, contendo fases idênticas ou muito similares àquelas das amostras a serem analisadas com proporções conhecidas e variadas. O método requer que ao menos um pico característico para cada fase seja bem isolado, e que o número de amostras de calibração seja igual ou exceda o número de fases envolvidas.

Existem várias metodologias de quantificação aplicáveis para análises rotineiras a partir de curvas de calibração, que podem ser agrupadas em: método de padrão interno e método de proporcionalidade direta. O padrão interno é fundamental para situações em que varie o coeficiente de absorção de massa de uma amostra para outra decorrente de diferentes assembléias de fases componentes. O método da proporcionalidade direta é o mais indicado para casos em que não existam grandes variações das fases componentes de amostras ou que a assembléia de fases seja a mesma apenas com diferentes proporções entre elas.

No primeiro caso, as amostras, tanto de calibração como para análise, devem ser homogêneas com um padrão interno de proporção sabida. A seguinte relação deve ser conhecida:

$$C_{ij} = K_j I_{ij}$$

em que C_{ij} é a porcentagem em peso da fase j na amostra i , I_{ij} é a intensidade relativa (relativa ao padrão interno) da fase j na amostra i e K_j uma constante característica da fase j e o padrão interno aplicado.

Se o número de fases é “ m ” e o número de amostras “ n ” ($n \geq m$), e se as fases conhecidas perfazem um total de 100% das existentes, algumas equações podem ser facilmente relacionadas:

$$100 = K_1 I_{11} + K_2 I_{12} + \dots + K_m I_{1m}$$

$$100 = K_1 I_{21} + K_2 I_{22} + \dots + K_m I_{2m}$$

$$\vdots$$

$$100 = K_1 I_{n1} + K_2 I_{n2} + \dots + K_m I_{nm}$$

Quando não há a necessidade de padrão interno, as curvas de calibração obtidas se compõem da direta correlação de contagem de pulsos no pico característico com a proporção da fase na amostra. Neste caso, cresce exponencialmente em importância a preparação cuidadosa e padronizada das amostras para análise, para minimização de efeitos secundários tais como granulometria da amostra, prensagem, etc.

2.2 Método de Rietveld

Ao contrário dos outros métodos baseados na integração da intensidade de picos característicos de fases, o método desenvolvido por Hugo Rietveld se baseia na simulação de todo o difratograma. O procedimento permite refinar não só os parâmetros geométricos das fases presentes (parâmetros de cela e de perfil), como nos métodos precedentes, mas também considera as características cristalográficas, dando ao método do pó aplicação semelhante à difração de monocristal (câmeras).

2.2.1 Princípios do método

A maneira encontrada por Rietveld para quantificações é por comparação do espectro real de uma amostra com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases. A

comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados.

Para poder aplicar este método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade. O método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros de cela unitária e vários outros processos que envolvem muitas variáveis.

Uma vez obtido o difratograma, procede-se com o ajuste pelo método de Rietveld. A quantidade minimizada no refinamento é a função residual S_y dada por:

$$S_y = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2$$

em que:

$W_i = 1/y_i$ = intensidade observada no i ésimo passo,

Y_{ci} = intensidade calculada no i ésimo passo, e

i é a soma sobre todos os pontos.

O melhor ajuste será conseguido através dos mínimos quadrados para todos os y_i simultaneamente.

Apesar de estabelecido desde o final da década de 60, o método de Rietveld passou a ser uma opção viável com a evolução das facilidades computacionais. O difratograma é tratado em forma digital, representado por uma coleção de milhares de pontos (em uma faixa limitada), sendo que cada ponto tem sua intensidade y_i (medida diretamente do detector) e uma posição angular $2\theta_i$. A variação de um ponto para outro é feita em passos "i", determinados pelo operador.

Um espectro de difração de pó de um material cristalino pode ser construído através de uma coleção de picos de reflexões individuais, cada qual com uma altura, uma posição, uma largura, bordas e uma área integrada, que é proporcional à intensidade de Bragg, I_K , em que K representa os índices de Miller, h , k e λ de um determinado plano cristalino de uma dada fase. I_K é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura, $|FK|^2$, da referida fase.

Muitas reflexões de Bragg contribuem para a intensidade Y_i , que é observada em qualquer ponto arbitrário i no padrão. As intensidades calculadas Y_{ic} são determinadas pelos valores de $|FK|^2$ calculados por um modelo estrutural e constituem a soma das contribuições calculadas das vizinhanças das reflexões de Bragg mais sua linha de base (background).

2.2.2 Principais parâmetros de refinamento

Durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma. Os referidos parâmetros são descritos por Carvalho (1996) como apresentado abaixo:

a) Fator de escala: corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e o observado.

b) Linha de base (background): é corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma e da interpolação entre estes pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas.

c) Perfil de pico: conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados ao perfil. Algumas equações analíticas são propostas para corrigir estes efeitos, como o caso da equação Gaussiana, Lorentziana e a equação que corrige a assimetria.

d) Parâmetros de cela: os parâmetros de cela podem ser corrigidos pela Lei de Bragg ($n\lambda=2d.\text{sen}\theta$), onde o espaçamento d está relacionado aos índices de Miller e, portanto, aos parâmetros de cela ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros da cela e a intensidade calculada, o que mostra certa vantagem em relação a técnicas convencionais, pois todos os parâmetros que influenciam na discrepância dos valores de “ d ”, são manipulados conjuntamente com os das intensidades.

e) Fator de estrutura: os parâmetros variáveis deste fator são: posições atômicas, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação.

f) Deslocamento: parâmetros de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro.

g) Orientação preferencial: correção de problemas gerados na preparação de amostra. Segundo Carvalho (1996) trabalhos da literatura mostram que a redução computacional da orientação preferencial tem eficiência limitada, daí a preocupação em controlar este efeito durante a preparação da amostra.

2.2.3 Programas Computacionais

No decorrer das últimas três décadas, a versão computacional do programa originalmente desenvolvido por Rietveld (1967, 1969) foi extensamente modificada. O programa DBW (Wiles e Young, 1981) provavelmente foi o mais amplamente distribuído para o método de Rietveld

até 1995. Segundo Post e Bish (1989) e Young, (1995), o programa GSAS (*General Structure Analysis System*), desenvolvido por Larson e Von Dreele (1988) no *Los Alamos National Laboratory*, apresenta grande flexibilidade, tanto para dados de monocristal, difração de pó, como para difração de nêutrons, sendo amplamente difundido na comunidade científica internacional e com constante atualização.

Young (1995) lista os programas disponíveis mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld, conforme a Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Programas mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld (Young, 1995).

Programa Computacional	Referência
Rietveld	Rietveld (1969)
Rietveld	Hewat (1973)
PFLS	Toraya e Marumo (1980)
DBW	Wiles e Young (1981)
X-ray Rietveld System	Baerlocher (1982)
LHPM1	Hill e Howard (1986)
GSAS	Larson e Von Dreele (1988)

2.2.4 Metodologia de Refinamento

Post e Bish (1989) apresentam uma sugestão para etapas de um refinamento de estrutura cristalina para uma amostra qualquer. Inicialmente, considera-se a utilização de um difratograma de boa qualidade para iniciar as etapas de refinamento e, em se tratando de um composto polifásico, modelos de estruturas atômicas deverão ser inseridos para cada fase identificada.

Sugere-se que os primeiros ciclos de mínimos quadrados sejam realizados com os coeficientes de linha de base e fator de escala ajustados, e posteriormente, vários ciclos com inclusão de outros parâmetros devem ser executados. Durante o refinamento, é essencial que se observe as diferenças entre os espectros dos padrões calculados e observados, buscando detectar problemas de ajustes de background e também irregularidades do perfil de pico. As diferenças de espectros também são importantes para a verificação de fases que porventura não tenham sido incluídas no refinamento. Young (1995) e Post e Bish (1989) consideram o controle gráfico de refinamento importante para verificação da qualidade do refinamento. Os indicadores numéricos residuais de mínimos quadrados confirmam a qualidade do refinamento, mas nem sempre permitem identificar os problemas, como discutido posteriormente.

Caso os indicadores de refinamento entrem em convergência, o deslocamento ou zero do goniômetro pode ser refinado, dando-se início a refinamento de perfis de picos e assimetria. Em seguida são refinados os parâmetros de cela para cada fase.

Um guia de refinamento pelo método de Rietveld ("*Rietveld refinement guidelines*") foi elaborado por McCusker et al. (1999), no qual são apresentadas as contribuições de cada um dos parâmetros de refinamento. O trabalho apresenta graficamente características das diferenças entre o padrão calculado e o padrão observado, permitindo através de análise visual identificar o tipo de parâmetro mais importante para cada etapa de refinamento. A Figura 3.3 apresenta alguns exemplos de características dos espectros gerados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, segundo McCusker et al (1999).

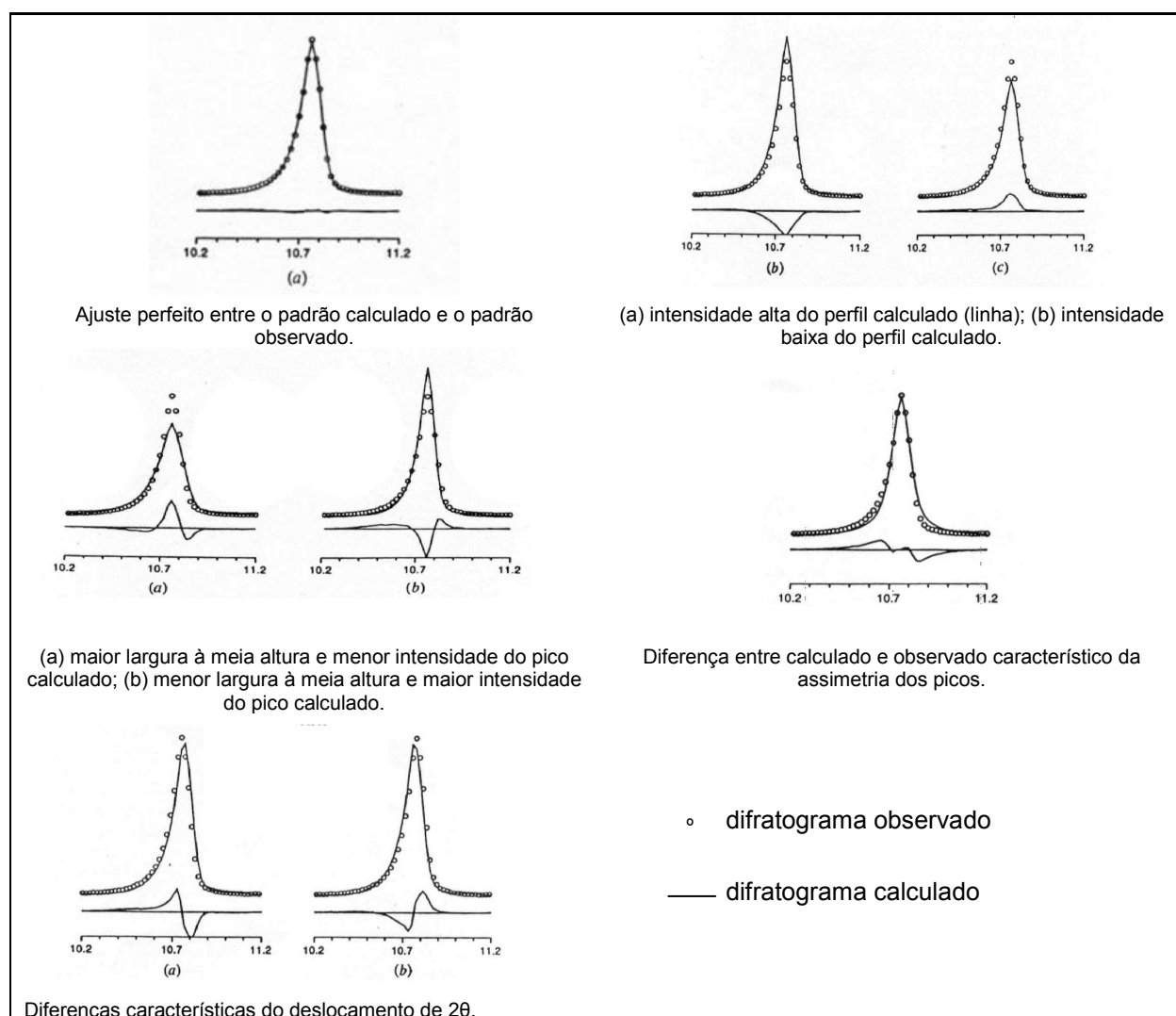


Figura 3.3: Exemplos de características dos espectros refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, segundo McCusker et al (1999), nos quais se observa a diferença entre os padrões calculados e observados.

A avaliação visual do ajuste gráfico dos difratogramas observado e calculado, onde erros grosseiros são visíveis (fator escala, linha de base, fortes contaminações, zero do goniômetro, orientação preferencial) é de grande importância no refinamento. Para que o refinamento seja considerado perfeito, a linha que representa o difratograma calculado deve se sobrepôr à linha que representa o difratograma observado, e a linha de diferença deve equivaler a uma reta. Através da ampliação de partes dos diagramas e do diagrama de diferença, podem-se obter informações mais detalhadas.

2.2.5 Indicadores estatísticos

A qualidade do refinamento é verificada através de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após o término deste, para verificar se o refinamento está se procedendo de modo satisfatório. A Tabela 3.2 apresenta os indicadores estatísticos mais freqüentemente utilizados nos refinamentos através do método de Rietveld (Post e Bish, 1989; Young, 1995).

Tabela 3.2: Indicadores estatísticos mais freqüentemente utilizados nos refinamentos através do método de Rietveld (Post e Bish, 1989; Young, 1995).

Equação	Indicador
$R_F = \frac{\sum I_K(\text{"obs"})^{1/2} - I_K(\text{calc})^{1/2} }{\sum I_K(\text{"obs"})^{1/2}}$	R-fator estrutura
$R_B = \frac{\sum I_K(\text{"obs"}) - I_K(\text{calc}) }{\sum I_K(\text{"obs"})}$	R-Bragg
$R_P = \frac{\sum y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}) }{\sum y_i(\text{obs})}$	R-perfil
$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2} \right\}^{1/2}$	R-perfil ponderado
$S = [S_y / (N-P)]^{1/2} = R_{wp} / R_e$	<i>Goodness of Fit = GOF = S</i>
$R_e = [(N-P) / \sum w_i y_{io}^2]^{1/2}$	R-esperado

- (1) I_K é a intensidade da reflexão de Bragg K no final de cada ciclo de refinamento. Nas expressões para R_f e R_b , o "obs", de observado, é colocado entre aspas pois a I_K é calculado conforme Rietveld (1969);
 (2) N = número de parâmetros sendo refinados; P = número de observações.

Do ponto de vista matemático, R_{wp} é um dos índices que melhor reflete o progresso do refinamento, por ter no numerador o resíduo que é minimizado, e o *goodness-of-fit* (GOF) deve ser equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito. Na prática valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado.

2.2.6 Trabalhos anteriores

Na Universidade de São Paulo o método foi utilizado por Santos (1990) no estudo de cerâmicas piezelétricas, e por Carvalho (1996) no refinamento da estrutura cristalina de quartzo, coríndon e criptomelana. A técnica foi aplicada a difratogramas visando a análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia (Fancio, 1999) e também a análise quantitativa de misturas de quartzo-hematita e quartzo-calcita (Fronzaglia, 1999).

Análises quantitativas do clínquer Portland por DRX-Rietveld vêm sendo desenvolvidas com intensidade desde o início da década de 90. Taylor e Aldridge (1993, 1994) apresentam resultados quantitativos obtidos através do refinamento de 6 amostras de cimento com o programa computacional SIROQUANT (CSIRO, Austrália), onde são utilizadas estruturas conhecidas para alita, belita C_3A , C_4AF , além de gipsita, bassanita e anidrita.

Möller (1995) apresenta a técnica como um método analítico que funciona sem a necessidade de curvas de calibração, recalibração ou estocagem de amostras de referência. Para investigar a aplicabilidade do método, fases puras de clínquer foram sintetizadas e submetidas ao refinamento, sendo ressaltada a importância do uso do modelo estrutural correto para a fase principal (alita), visando garantir uma boa análise quantitativa para as fases presentes em menores concentrações.

Neubauer et al. (1997) e Neubauer e Pöllmann (1997) apresentam estudo no qual o método de Rietveld foi aplicado a análises quantitativas de clínquer portland provenientes de indústrias européias. No estudo, a técnica microscópica foi utilizada bem como cálculos potenciais pelo método de Bogue. A coleta do difratograma foi realizada entre os ângulos 10° e $55^\circ 2\theta$, com passo angular de $0.02^\circ 2\theta$ e 2s por passo angular. Dados estruturais de Nishi e Takéuchi (1985), Jost et al. (1977), Mondal e Jeffery (1975) e Colville e Geller (1971) foram utilizados no refinamento da alita, belita, C_3A e C_4AF respectivamente, sendo realizado no programa de Wiles e Young (1981), modificado por Howard (1986).

Os resultados são coerentes entre o método microscópico e o método de Rietveld. Pöllmann et al. (1997) sugerem controle de qualidade do clínquer através da microscopia e método de DRX-Rietveld conjugados.

Goetz-Neunhoeffler et al (1997) utilizaram compostos sintetizados em laboratório de C_3A cúbico e ortorrômbico no refinamento através do método de Rietveld, visando o conhecimento dos padrões difratométricos das fases isoladas. O estudo apresenta parâmetros de cela das fases submetidas ao refinamento e também análises quantitativas de misturas de fases cúbicas e ortorrômbicas pelo método de Rietveld.

Meyer et al. (1998) realizam os refinamentos através da utilização dos mesmos dados estruturais e utilizam as mesmas características de coleta utilizadas por Neubauer et al. (1997), porém com 1,25s / passo angular. Variáveis como parâmetros de linha de base, escala das seis fases, parâmetros de perfil de pico a meia altura (para alita, belita e C_3A), parâmetros de cela e orientação preferencial da alita foram refinados simultaneamente. Os autores apresentam a técnica como rápida, independente de padrão interno, independente de calibração e precisa nos resultados, possibilitando a determinação simultânea do conteúdo das fases do clínquer além de gesso, anidrita, calcita e quartzo adicionados ao cimento.

Em Feret e Feret (1999), resultados quantitativos pelo método de Rietveld são obtidos pelo programa computacional C^{em}Quant para amostras de cimento portland, e comparados com resultados obtidos pelo método de Bogue. Os resultados são considerados confiáveis para as fases maiores do clínquer, bassanita e gipsita, e adicionalmente são quantificados compostos secundários como arcanita, tenardita, aphitalita, langbeinita, entre outros.

O programa computacional para o método de Rietveld (BGMN[®]), foi utilizado por Plötze (2000) para a quantificação de clínquer portland, sendo apresentado como totalmente automático de análise, com facilidade de operação e sem a necessidade da montagem de estratégia de refinamento.

Schmidt e Kern (2001) comparam análises quantitativas realizadas por difração de raios-X aplicando o método da curva de calibração e o método de Rietveld. Mostram que apesar da técnica por curva de calibração ser precisa para o cálculo do teor de cal livre, o cálculo das outras fases é prejudicado devido a fatores como a sobreposição excessiva de picos, deixando apenas os de baixa intensidade livres e a orientação preferencial, que afeta drasticamente a intensidade relativa dos picos, principalmente entre alita e belita. Por outro lado, apresentam o método de Rietveld como um método independente de padrão interno e calibração, além de corrigir o efeito causado pela orientação preferencial e sobreposição de picos.

No estudo realizado por Schmidt e Kern (2001), foi utilizado o programa computacional *TOPAS* (Bruker AXS GmbH, Alemanha), no qual os refinamentos são apresentados como automatizados sendo realizados em tempo inferior a 30 segundos, mesmo para amostras com mais de 10 fases. Neste estudo, a coleta dos difratogramas foi realizada num difratograma com dois sistemas de detecção, um detector de cintilação convencional (*SC-scintillation counter*) e um detector sensível de posição (*PSD-Position Sensitive Detector*). No método convencional a coleta dos picos de difração levou em torno de 38 minutos, e com o PSD, 4 minutos. Os resultados obtidos pelas duas análises quantitativas apresentaram variações inferiores a 3% em relação às amostras de referência, sendo considerados bastante precisos. Os autores sugerem que o controle de qualidade do clínquer seja realizado de forma mais rápida, através da utilização do PSD e do refinamento automatizado pelo programa computacional *TOPAS*.