



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA PETROLERA

**VALIDACION DE DATOS CRISTALOGRAFICOS PARA APLICACIÓN
A REFINAMIENTO DE RIETVELD EN MATERIAS PRIMAS DE
CEMENTO**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO
PETROLERO**

PRESENTA:

DENISSE MACIAS PADRÓN

**ASESORES: Q. MARÍA INÉS ÁVILA MONTIEL
M. EN C. MIGUEL HESQUIO GARDUÑO**



CIUDAD DE MÉXICO, 2016

T-064-16

Ciudad de México, 12 de mayo del 2016.

 A la C. Pasante:
DENISSE MACIAS PADRÓN

 Boleta:
2012321206

 Carrera:
IQP

 Generación:
2011-2015

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el C. **M. en C. Miguel Hesiquio Garduño** y la C. **Lic. María Inés Ávila Montiel**, sean asesores en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción

Tesis Individual, con el título y contenido siguiente:

"Validación de datos cristalográficos para aplicación a refinamiento de Rietveld en materias primas de cemento".

Resumen
 Introducción.
 I.- Generalidades.
 II.- Desarrollo experimental.
 III.- Análisis de resultados.
 Conclusiones.
 Bibliografía.

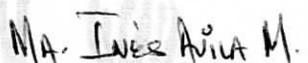
Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.



Dr. José Felipe Sánchez Minero
 Presidente de la Academia de
 Conocimientos Científicos.



M. en C. Miguel Hesiquio Garduño
 Director Interno de Tesis
 Ced. Prof. 2901155



Lic. María Inés Ávila Montiel
 Directora Externa de Tesis
 Ced. Prof. 867652



Ing. César Rodríguez Guerrero
 Jefe del Departamento de Evaluación y
 Seguimiento Académico.



Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
 Subdirector Académico

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



1936-2016
ANOS IPN

T-064-16

Ciudad de México, a 10 de junio de 2016

A la C. Pasante:
DENISSE MACIAS PADRÓN
PRESENTE

Boleta:
2012321206

Carrera:
IQP

Generación:
2011-2015

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

“Validación de datos cristalográficos para aplicación a refinamiento de Rietveld en materias primas de cemento”.

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente
JURADO

Ing. Estelio R. Baltazar Cadena
Presidente

M. en C. René Hernández Mendoza
Secretario

M. en C. Miguel Hesiquio Garduño
1er. Vocal

Dr. Edgar Ramírez Jiménez
2º Vocal

Lic. María Inés Ávila Montiel
3er. Vocal

c.c.p.- Expediente
CRG/rcr

DEDICATORIA

Agradezco a dios por haberme rodeado de gente tan maravillosa, la cual siempre me ha alentado a cumplir mis sueños.

A Mis padres.

Por todo el amor, trabajo, apoyo y sacrificios en todos los momentos de mi vida, gracias a ustedes que nunca me han dejado sola he logrado llegar hasta aquí para convertirme en la persona que soy. Es un privilegio ser su hija, son los mejores padres que puedo tener.

Juana Angélica Padrón Gámez: Gracias por estar siempre a mi lado y enseñarme el valor de la vida. Te amo.

Delfino Macías Castillo: Gracias por todos tus consejos y apoyo en los peores momentos. Te amo.

A mis tíos,

Guadalupe Díaz López y Sara Nereida Padrón Gamez: Por siempre estar presentes en mi vida, preocuparse y apoyarme para seguir adelante. Sara dios no te otorgo una hija directa pero te dio una sobrina que agradece tener otra madre, a ti.

A mis amigos.

Kikey Castro Tamayo: Por brídamme tu amistad, paciencia y visión para mirar hacia delante y aprender lo mejor de las derrotas.

Iris Anahí Morales Robles: Por confiar siempre en mí, por tu amor y amistad incondicional.

David Sánchez Estévez: Por aparecer en el momento exacto y permanecer a mi lado a pesar de todos los obstáculos enseñándome a nunca olvidar, para aprender el valor del camino andado.

Lic. en Psicología. Nancy Sánchez: Porque sin su apoyo hubiera olvidado el valor de mi esfuerzo renunciando a mis metas.

A todos aquellos que en el transcurso de mi carrera siempre confiaron en mí persona, les dedico este trabajo, ya que el esfuerzo fue gracias al aliento de cada uno de ustedes.

AGRADECIMIENTOS

Al M. en C. Miguel Hesiquio Garduño y la Lic. Química María Inés Ávila Montiel por su apoyo incondicional durante todo mi trayecto y sobre todo compartir sus conocimientos y enseñanzas que hicieron posible mi titulación.

A la Cruz Azul, S.C.L., por haber confiado a mi persona este trabajo, además de otorgarme todo su apoyo para la experimentación y estancia en la empresa.

A el Dr. Edgar Ramírez Jiménez, Ing. Estelio Rafael Baltazar Cadena, la Lic. Química María Inés Ávila Montiel, M. en C. Miguel Hesiquio Garduño y el M. en C. Rene Hernández por aceptar dedicar su valioso tiempo a la revisión de la tesis.

INDICE

	Página
RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
I. GENERALIDADES	4
1.1 CEMENTO	4
1.1.1 CRITERIOS PARA LA PRODUCCION DE CEMENTO	5
1.2 CRISTALOGRAFIA	7
1.2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA	8
1.2.2 REDES ESPACIALES DE BRAVAIS	9
1.3 DIFRACCION DE RAYOS X	10
1.3.1 ECUACION DE BRAGG	11
1.4 CUANTIFICACION DE FASES	13
1.4.1 ANÁLISIS CUANTITATIVO DE FASES POR DRX	13
1.4.2 METODOS BASADOS EN LA INTENSIDAD INTEGRADA	15
1.4.2.1 METODO DE COMPARACION DIRECTA	15
1.4.2.2 METODO DEL ESTANDAR EXTERNO	15
1.4.2.3 METODO DEL ESTANDAR INTERNO	16
1.4.2.4 METODO BASADO EN EL USO DE PATRON COMPLETO	16
1.5 METODO DE RIETVELD	17
1.5.1 FUNCIONES DE PERFIL DE FORMA EN REFINAMIENTO RIETVELD	19
1.5.2 ESTIMACION DE LOS CRITERIOS DE AJUSTE POR EL METODO RIETVELD	20
II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
2.1 OBTENCION DE DIFRACTOGRAMAS	23
2.2 IDENTIFICACION DE FASES	24
2.3 FULLPROF	25
2.4 TOPAS® DE BRUKER	27
III. ANALISIS DE RESULTADOS	32
3.1 IDENTIFICACION	32
3.2 PREPARACION DE TARJETA DE DATOS CRISTALOGRAFICOS	34
3.2.1 PASOS PARA CREAR BASES DE DATOS EN FULLPROF	34
3.2.2 REFINAMIENTO EN FULLPROF	37
3.2.3 PASOS PARA CREAR BASES DE DATOS EN TOPAS® DE BRUKER	37

3.2.4 REFINAMIENTO EN TOPAS® DE BRUKER	40
3.3 SISTEMA CALCITA EN FULLPROF	40
3.4 SISTEMA CALCITA EN TOPAS® DE BRUKER	42
3.5 DISCUSION DE RESULTADOS CALCITA FULLPROF VS TOPAS® DE BRUKER	43
3.6 SISTEMA HEMATITA EN FULLPROF	44
3.7 SISTEMA HEMATITA EN TOPAS® DE BRUKER	45
3.8 DISCUSION DE RESULTADOS SISTEMA HEMATITA FULLPROF VS TOPAS® DE BRUKER	47
CONCLUSIONES	48
BIBLIOGRAFIA	49
ANEXO DEFINICIONES	51

RESUMEN

La industria cementera busca mejorar sus procesos por medio del consumo de combustible, en el proceso de fabricación de cemento lo primero en producirse es una harina cruda formada por la mezcla y cocción de materias primas, la cual es nombrada clínquer, dicha composición es fundamental del cemento, es por ello que es necesaria la caracterización de materias primas por medio del desarrollo de una metodología para buscar y validar datos cristalográficos que permitan caracterizar adecuadamente las materias primas. Con esto es posible mejorar la calidad del cemento, además de determinar la cantidad y tipo de combustible necesario para la producción.

En la cuantificación se utilizan técnicas químicas pero incompletas, la única que ofrece un resultado confiable es la difracción de rayos X (DRX), en el modo clásico ya se ha usado pero restringido a pocos picos. Hoy en día se tiene acceso y se requieren métodos de cuantificación de fases por DRX más robustos como el método de Rietveld por lo cual se usan “software”, entre ellos Fullprof y TOPAS® de Bruker.

Es necesaria la creación de tarjetas para la integración de materias primas a las bases de datos de dichos programas, generando con esto una cuantificación adecuada en cada muestra, es por esto que se buscan los datos cristalográficos para las muestras necesarias por medio de la revisión de datos en la página webmineral.com y se validan en las tablas internacionales de cristalografía, con esto se generan las tarjetas para las bases de datos en Fullprof y TOPAS® de Bruker.

Al realizar las cuantificaciones ambos programas consiguen resultados aproximados en los errores de ajuste que son: R_{wp} , R_p y la bondad de ajuste, que se encuentran dentro de los intervalos permitidos, con lo cual se observa que las cuantificaciones realizadas con los programas basados en el método de Rietveld son válidas, en consecuencia las tarjetas de bases de datos cristalográficos son validadas.

INTRODUCCION

El cemento se fabrica mediante un proceso en el que, primero se mezclan materias primas como: caliza, arcillas y hematita para con esto formar una mezcla llamada clínquer, después es necesario que esta mezcla se caliente y se mezcle con yeso, esto finalmente es llamado cemento.

Cada una de las materias primas debe ser analizada debido a que su concentración debe estar regulada para evitar la formación de contaminantes que puedan afectar la calidad del cemento.

La cuantificación de los componentes de las materias prima, se ha desarrollado desde los métodos de química de vía húmeda hasta los métodos de difracción de rayos X, con ello se busca mejorar la producción del cemento, ya que al controlar la calidad desde el inicio del proceso, no se tiene la necesidad de gastar mayor cantidad de energía ni materia prima. Uno de los métodos más avanzados para cuantificar las fases es la aplicación de un programa especializado en método de Rietveld, que conlleva entre otras actividades el tener los datos cristalográficos de las fases cristalinas a caracterizar.

En la actualidad la mayoría de las empresas cementeras se dedican sólo a mejorar el clínquer, sin embargo es necesario cuantificar las materias primas por separado para tener mejores resultados en la calidad, para esto se deben obtener los resultados de muestras en diferentes yacimientos y someterlos a pruebas de difracción de rayos X.

Fullprof y TOPAS® de Bruker son programas que por medio de bases de datos creadas con los resultados de difracción de rayos X y tablas cristalográficas, son basados en el método de Rietveld, generan simulaciones de difractogramas, que deben ser comparados con los experimentales para obtener los mejores resultados posibles en la calidad de las mezclas.

Aunque estos programas requieren de actualizaciones y algunas adaptaciones en sus bases de datos, ya que carecen de fases; existe la necesidad de preparar

tarjetas de datos cristalográficos para probar e igualar los picos de difracción en ambos programas y conseguir los resultados deseados.

Por lo anterior el objetivo del presente trabajo es apoyar en un segmento a mejorar los procesos de producción que finalmente son influidos por medio del consumo de combustible, por lo que es necesario el desarrollo de la metodología para la creación de tarjetas que contengan los datos cristalográficos de las materias primas que contiene el clínquer, buscar estos datos en sitios de internet como webmineral.com para descargar un archivo con el que crearán las tarjetas de datos cristalográficos que se validarán con las tablas cristalográficas para después ingresarlos en los programas Fullprof y TOPAS, los cuales realizarán por el método de Rietveld una cuantificación de fases y por medio de sus resultados validaremos que los datos cristalográficos ingresados son correctos.

Para lograr una cuantificación adecuada por medio del método Rietveld, aplicarla a la creación de las tarjetas de datos cristalográficos y hacer uso de los “software” es necesario conocer los siguientes conceptos:

Cristalografía, difracción de rayos X, Método Rietveld y tipos de Software para cuantificación de fases: Fullprof y TOPAS® de Bruker.

I. GENERALIDADES

1.1 CEMENTO Y SU FABRICACIÓN

Cemento: es un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente molido que amasado con agua, forma una pasta que fragua a través de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua.

El cemento dosificado apropiadamente con agua y arena debe producir un mezclado que conserve su revenido durante un tiempo suficiente, alcanzar unos niveles de resistencias preestablecido y presentar una estabilidad de volumen a largo plazo.

Los cementos están compuestos de diferentes materiales (componentes) que adecuadamente dosificadas mediante un proceso de producción controlado, le dan al cemento las cualidades físicas, químicas y resistencias adecuadas al uso deseado.

Existen, desde el punto de vista de composición normalizada, dos tipos de componentes:

- **Componente principal:** Material inorgánico, especialmente seleccionado, usado en proporción superior al 5% en masa respecto de la suma de todos los componentes principales y minoritarios.
- **Componente minoritario:** Cualquier componente principal, usado en proporción inferior al 5% en masa respecto de la suma de todos los componentes principales y minoritarios.

Caliza: La piedra caliza es una roca sedimentaria de la clase conocida como roca sedimentaria química. Se compone principalmente de carbonato de calcio (CaCO_3), calcita, y constituye aproximadamente el 10 por ciento de todas las rocas sedimentarias. La piedra caliza se puede formar por proceso inorgánico o

bioquímico. Hay muchos tipos de piedra caliza debido a la variedad de condiciones en las que se produce.

Arcillas: Las arcillas son un grupo de minerales constituidos principalmente por silicatos de aluminio hidratado con cationes de Na, K, Mg, entre otros. Son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayoría, productos finales de la intemperización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan.

Hematita: La hematita también llamada oligisto, es un óxido de hierro que cristaliza en el sistema trigonal, y que puede encontrarse en diferentes formas, desde cristales con un intenso brillo metálico o a formas terrosas opacas.

Es uno de los principales minerales de hierro y se emplea para la extracción de este metal [1].

1.1.1 CRITERIOS PARA LA PRODUCCION DE CEMENTO

Las materias primas se mezclan por separado, para garantizar la uniformidad de cada una de ellas y minimizar la variabilidad en su composición química de cada una de ellas. A esta materia se le llama harina cruda.

El diseño de la harina cruda permite el manejo de recursos, como combustible, materiales correctivos (puzolanas que ayudan a mejorar la calidad del cemento) y yeso.

El material dosificado de las tolvas es transportado al molino vertical, donde el material se muele mediante la presión que ejercen cinco rodillos sobre una mesa giratoria hasta pulverizarlo. El material molido es transportado al filtro de mangas mediante la succión de gases calientes provenientes del horno, donde se separa el material del aire y es transportado al silo de la homogenización.

En el silo se homogeniza la harina, mediante un sistema de fluidificación que permite el continuo movimiento de la harina, garantizando una mayor uniformidad en su composición química y así proporcionarle al horno una harina de mayor calidad.

El material molido y homogenizado se transporta a un sistema de torre precalentador para alimentar el horno. El material se recibe en un enfriador rotatorio, (Fig. 1).

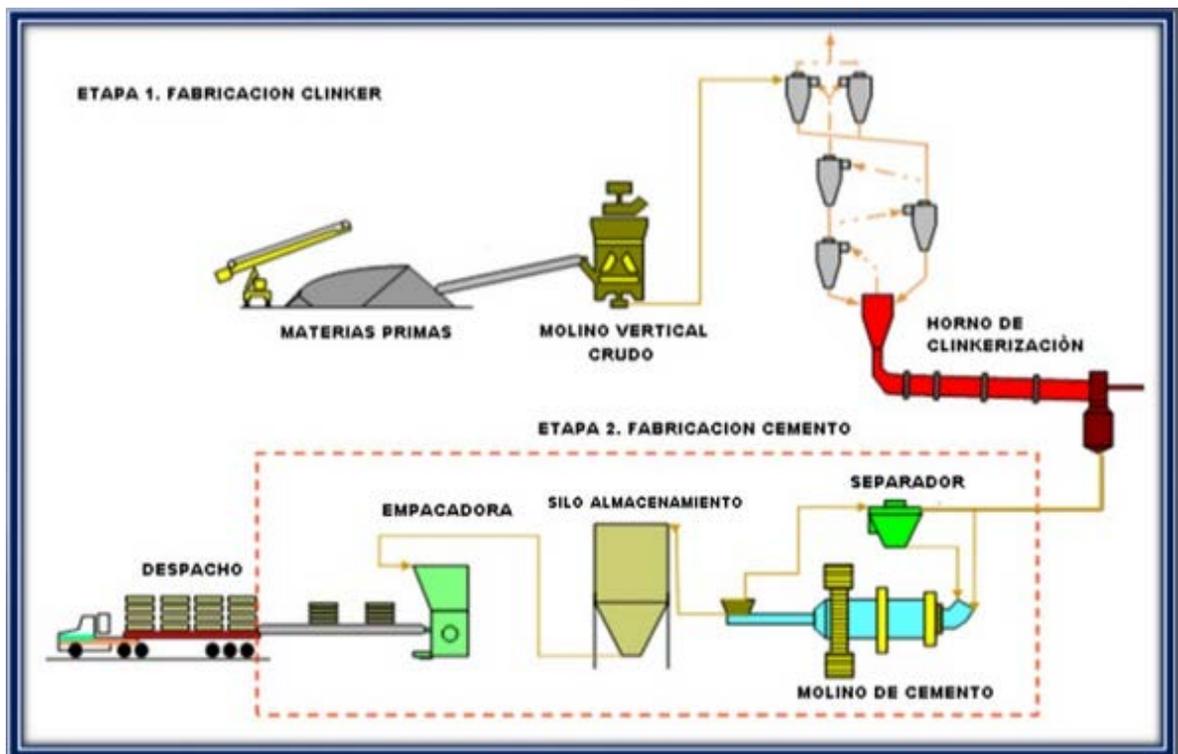


Figura 1. Diagrama general de la fabricación de cemento.

Existen diferentes factores que afectan la calidad del clínker:

- Composición mineralógica de calizas, arcillas y correctivos.
- Composición química y granulométrica de la harina.
- Tratamiento térmico: Temperatura de combustión, velocidad de calentamiento.
- Formación de la fase líquida
- Atmosfera del horno: Oxidante y reductora.
- Cantidad de harina alimentada

- Cantidad y tipo de combustible alimentado
- Cenizas, según el tipo de combustible utilizado.

Un obstáculo importante es la falta de técnicas rápidas, confiables y precisas para determinar las cantidades de las diferentes fases presentes en el cemento. La difracción de rayos X y la aplicación del método de Rietveld permiten abordar este problema que es conocido como cuantificación de fases.

1.2 CRISTALOGRAFIA

Cristalografía es la ciencia que concierne a la forma externa, forma interna, crecimiento y propiedades físicas de los cristales. La palabra “cristal” proviene del griego *krystallos* y significa “solidificado por enfriamiento”. Los griegos pensaban que el cuarzo era formado a través de la transformación del hielo por enfriamiento [2].

Originalmente, la cristalografía era puramente descriptiva y fue considerada como una rama de la mineralogía. Hacia mediados del siglo XIX la cristalografía llegó a ser una ciencia consolidada.

Por un largo tiempo se ha pensado que la apariencia externa de un cristal refleja algún orden interno regular de la materia. Las primeras referencias de esto se encuentran en el trabajo de Johannes Kepler en 1677, Robert Hooke en 1665 y Cristian Huygens en 1690.

La primera ley cuantitativa de cristalografía (ley de ángulos constantes) fue estudiada en 1669 por Nicolás Steno con las mediciones realizadas de los ángulos entre caras de un cristal de cuarzo. La ley fue formalmente expresada en 1772 por Jean Baptiste Romé de l'Isle en su “Ensayo de Cristalografía”.

La segunda ley (ley de índices racionales o simple truncado) fue establecida en 1774 por Abbé René-Just Haüy. Él se dio cuenta que cuando un cristal de calcita se rompía, las piezas obtenidas tenían formas idénticas a las del cristal original. Asumió que los cristales estaban hechos de paralelepípedos idénticos que él llamó “moléculas integrantes”. Esta proposición lleva al hecho de que la posición en el

espacio de cada cara de un cristal puede ser descrita por tres números enteros. Las ideas de Haüy fueron refinadas por W.H. Miller, quien introdujo los métodos de geometría analítica en la cristalografía y quien además propuso el sistema de notación que actualmente se usa.

La contribución de Auguste Bravais a la cristalografía es particularmente importante. En su trabajo de 1849 “Estructura reticular de los cristales” estableció el postulado de Bravais: “Dado un punto P en un cristal, existen un número infinito de puntos discretos, sin límite en las tres direcciones del espacio, alrededor de los cuales el arreglo de la materia es el mismo que alrededor del punto P”.

De este postulado se desprende la noción de un cristal tridimensional entrelazado y todas las consideraciones simétricas involucradas. A la par del trabajo teórico los ingenieros desarrollaban los instrumentos de medición cristalográfica.

En los inicios del siglo XX, la cristalografía era puramente axiomática. Los primeros experimentos de difracción de rayos X fueron realizados en 1912 por W. Friederich y P. Knipping, siguiendo las ideas de M. Von Laue. El trabajo de los Bragg (padre e hijo) confirmó la precisión del postulado de Bravais. Las medidas de difracción daban pruebas experimentales directas del arreglo regular dentro del cristal.

1.2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

Las estructuras cristalinas son diagramas tridimensionales regulares de átomos en el espacio.

Estas estructuras observadas son descritas en términos de un concepto geométrico idealizado llamado *red espacial* y pueden ser racionalizadas en función de la manera en que se acomodan los átomos para minimizar la energía del sólido [3].

Si se tratara de predecir las estructuras cristalinas a partir de lo que se conoce actualmente sobre la manera en que los átomos determinados se unen bajo todas las condiciones, probablemente se entraría en errores en la mayor parte de los casos. Sin embargo, se pueden establecer algunas reglas simples que describen cuales son los factores que se deben considerar importantes en la determinación del ordenamiento de los átomos en tres dimensiones.

La ordenación más estable de los átomos en un cristal es la que:

- Preserve su neutralidad eléctrica
- Satisfaga la direccionalidad y el carácter discreto de todas las uniones covalentes.
- Minimice la repulsión entre iones.
- Apile los átomos tan compactamente como sea posible.

1.2.2 REDES ESPACIALES DE BRAVAIS

Una red espacial es una ordenación tridimensional infinita de puntos en la que cada uno de ellos tiene un entorno idéntico a los demás y se denominan puntos de la red. Estos se ordenan de catorce formas diferentes llamadas *redes de Bravais*; por cada átomo o grupo de átomos en un punto de la red debe haber un átomo o grupo de átomos idénticos, con la misma orientación, en todo otro punto de la red para satisfacer la definición de red espacial [4].

Puesto que la estructura de un cristal perfecto es un diagrama regular de átomos, distribuidos en una red espacial, los ordenamientos atómicos pueden describirse totalmente especificando las posiciones atómicas de alguna unidad repetitiva de la red espacial. Esta unidad se denomina celda unitaria y si se especifican las posiciones atómicas dentro de la misma, se llamará celda unitaria de la estructura cristalina y sus aristas deben ser translaciones de red (vectores que conectan dos puntos reticulares cualesquiera), las celdas unitarias idénticas de una red espacial particular llenarán el espacio y generarán la red espacial cuando se las apile cara a cara, (Fig. 2).

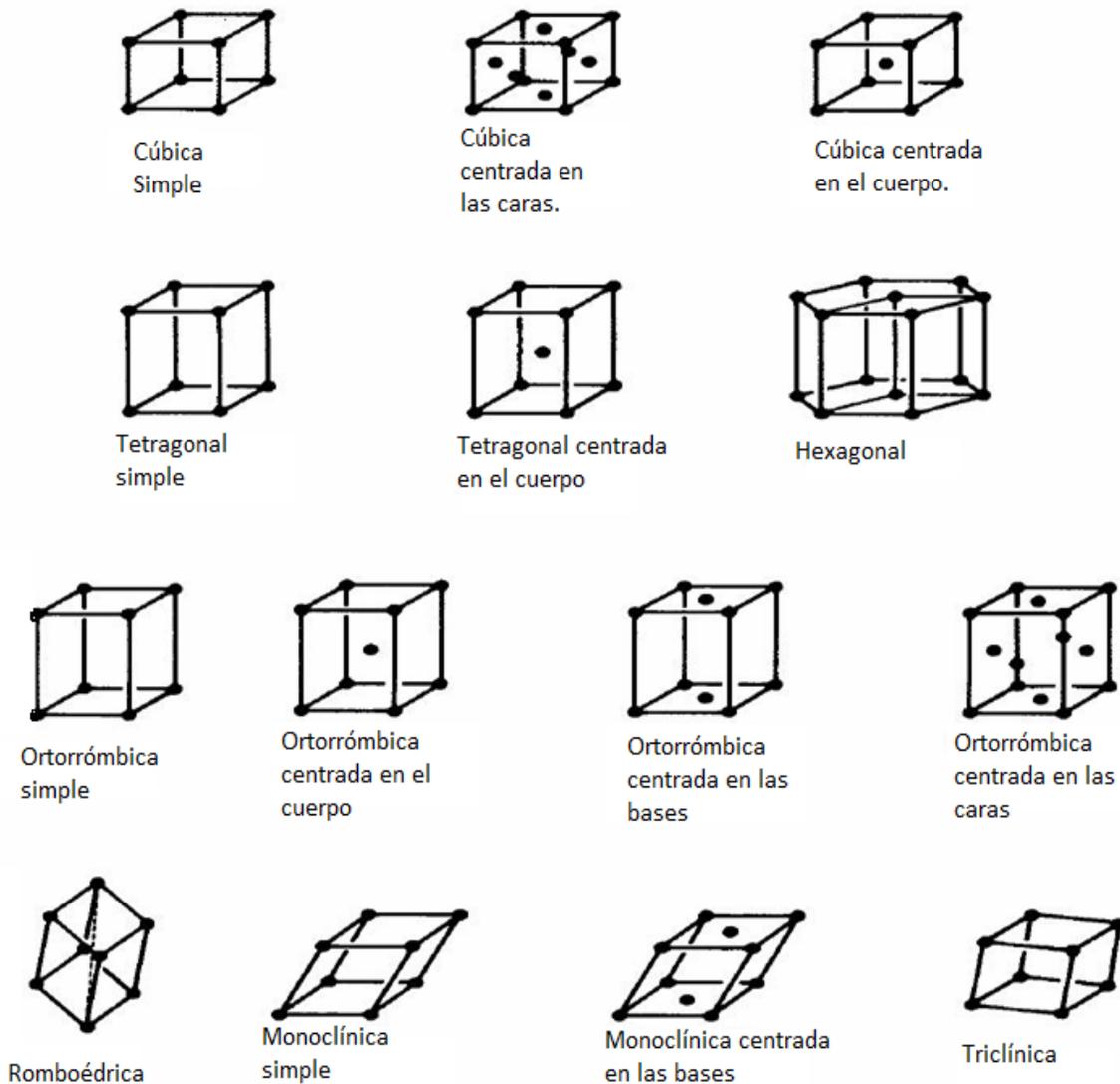


Figura 2. Redes de Bravais

1.2 DIFRACCION DE RAYOS X

Se basa en la interacción del haz de rayos X con la nube electrónica de los átomos que están acomodados periódicamente en el espacio.

El método de difracción de polvos, mediante el uso de fuentes de rayos X convencionales, fue ideado de forma independiente en 1916 por Debye y Scherrer en Alemania y en 1917 por Hull en los Estados Unidos. La técnica fue desarrollada de manera constante y sistemática, por lo que medio siglo después, las

aplicaciones "tradicionales", como la identificación de fases, la determinación de las dimensiones exactas de celda unitaria y el análisis de las imperfecciones estructurales, fueron correctamente establecidas. Los datos de las fases se han utilizado para la identificación de materiales desconocidos o mezclas de fases desde finales de 1930. Muchos de los avances sobre la comprensión del estado sólido se han basado en la difracción de polvos y se ha convertido en una de las técnicas disponibles más utilizadas por los científicos especializados en materiales para el estudio de la estructura y microestructura de los sólidos cristalinos [5].

1.3.1 ECUACION DE BRAGG

W.H. y W.L. Bragg, al estudiar la reflexión de los rayos X sobre caras exfoliadas de halita (NaCl) y al usar radiación monocromática comprobaron que:

- La reflexión de los rayos X tenía lugar al llegar sobre sólidos cristalinos, esto es: a un ángulo de incidencia θ correspondía otro ángulo θ de reflexión.
- A diferencia con el fenómeno de la reflexión de la luz, los rayos X se reflejaban en solo una mínima proporción.
- La reflexión tenía lugar únicamente a valores discretos de θ que dependían:

De la longitud de onda (λ) de los rayos X utilizados, del tipo de cristal empleado, y de la orientación del cristal [6].

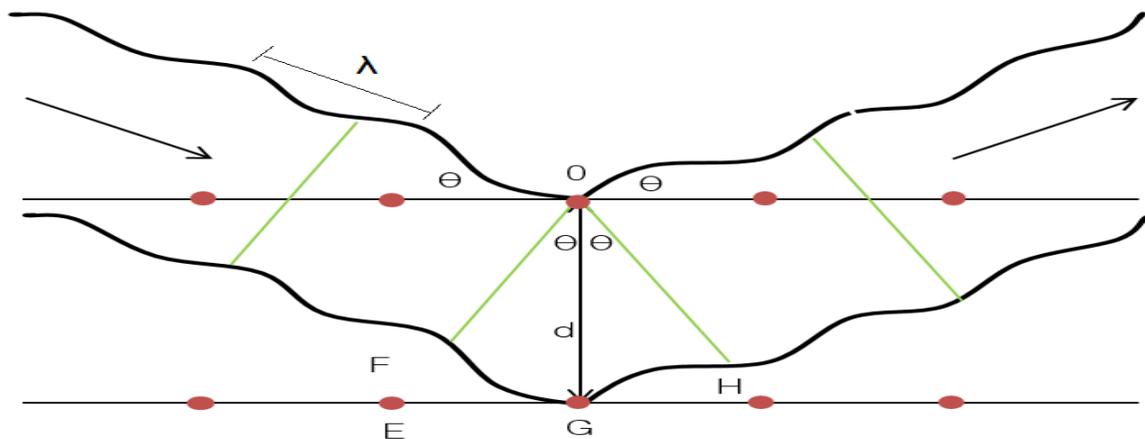


Figura 3. Representación de la Ley de Bragg.

Esta hipótesis consiste en imaginar la difracción como una reflexión de los rayos X originada por “espejos” imaginarios formados por planos de átomos de la red cristalina. Mostrados como líneas horizontales que pasan por los centros dispersores, es decir, por los átomos que se muestran como círculos rojos en la Figura 3. Debido a la naturaleza repetitiva del cristal, estos planos estarían separados entre sí por distancias constantes, denominadas distancias interplanares (d).

Los dos haces de rayos X, de longitud de onda λ , inciden en fase sobre los planos imaginarios, con un ángulo de incidencia θ , y forman un frente de ondas (primera línea verde de la izquierda).

Para que exista reflexión cooperativa es necesario que tras la reflexión ambos haces sigan estando en fase (última línea verde de la derecha), situación que sólo ocurrirá si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda OF y OH es un número entero de veces la longitud de onda.

Esa condición equivale a decir, que la suma de los segmentos FG y GH corresponde a un número (n) entero de veces la longitud de onda λ (Ec.1):

$$FG + GH = n \lambda \quad (1)$$

$$FG = GH \quad (2)$$

$$\sin \theta = \frac{FG}{d} \quad (3)$$

con lo que la expresión se convierte en:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (4)$$

1.4 CUANTIFICACION DE FASES

La presencia importante de un contenido amorfo en un clínquer y cemento suele pasarse por alto cuando se estudia la composición. Esto en gran parte debido a la dificultad para determinar experimentalmente contenido amorfo. A pesar de esta dificultad, el estudio del contenido amorfo y la composición en estos materiales tiene gran importancia debido a los posibles efectos sobre la reactividad del cemento resultante.

La industria del cemento utiliza una serie de técnicas para caracterizar su clínquer y la mezcla final clínquer con yeso y materiales correctivos, llamada cemento.

El refinamiento de Rietveld se convirtió en el mejor método para determinar cuantitativamente las fases cristalinas presentes debido a su velocidad y simplicidad comprobada. Sin embargo, en los inicios del método, este análisis ignoraba el contenido amorfo, lo que podría tener efectos importantes sobre las propiedades minerales e hidratación del cemento.

La producción actual de clínquer se hace disminuyendo las altas temperaturas con un enfriamiento forzado por medio de aire frío para desactivar el horno; sin embargo, esto provoca que el material resultante tenga un contenido amorfo significativo.

La técnica de análisis Rietveld hoy en día se ha desarrollado en su mayor alcance hasta la etapa en que se pueden hacer análisis cuantitativos exactos de mezclas complejas de fases cristalinas y amorfas usando un difractómetro de rayos X.

Una aplicación común de esta técnica es el análisis cuantitativo en la línea de producción de cementos para fines de control de calidad [6].

1.4.1 ANÁLISIS CUANTITATIVO DE FASES POR DRX.

El análisis de fases por la técnica de difracción de rayos X consiste en dos grandes etapas: la identificación de las fases presentes, es decir, el análisis cualitativo y la

determinación de cantidades en masa o volumen de las fases que se denomina análisis cuantitativo.

La primera etapa se lleva a cabo rutinariamente, sin embargo la segunda es poco empleada debido a la complejidad de los cálculos, además de que se ha dependido de la disponibilidad de estándares y de que los traslapes de picos reducen el número de datos con lo cual puede reducirse la precisión de los cálculos.

La intensidad de los picos de una fase en una mezcla particular depende de la concentración en la mezcla. La relación entre la intensidad y la concentración no es lineal [7].

Los métodos de trabajo se pueden agrupar en dos grandes categorías: los basados en la intensidad integrada (uso de algunas reflexiones) y los basados en el patrón completo (uso de todos los máximos y todos los puntos obtenidos, que es el caso del método de Rietveld). Ambas categorías pueden emplear datos digitalizados (especialmente los que ocupan el patrón completo).

La intensidad integrada es el área bajo el máximo k, de la cual ya se ha restado la contribución del fondo, su expresión correspondiente es, (Ec.5):

$$I_k = \int_{2\theta_{inc}}^{2\theta_{fin}} (y_i - y_{b,i}) d(2\theta_i) \quad (5)$$

Dicha intensidad es debida a la interacción del haz de rayos X con la muestra, pudiéndose escribir para una muestra monofásica de un policristal orientado aleatoriamente la siguiente expresión, (Ec.6):

$$I_k = \left(\frac{I_0 \lambda^3 A_0}{32\pi R} \right) \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{1}{2\mu_1} \frac{1}{V_c^2} F_K^2 p_K L_K \quad (6)$$

Donde

K = es la reflexión (hkl) , es decir, el máximo de difracción, I_0 = Intensidad del haz incidente, λ = Longitud de onda de la radiación utilizada, e , m_e = carga y masa del electrón, c = Velocidad de la luz, A_0 = Sección Transversal del haz incidente, R = radio del difractómetro, p = factor de multiplicidad de la reflexión, L = factor de Lorentz polarización, F = factor de estructura del máximo k incluyendo los efectos térmicos, V_c = volumen de la celda unitaria, μ_l = coeficiente de absorción lineal de la muestra [8-9].

1.4.2 MÉTODOS BASADOS EN LA INTENSIDAD INTEGRADA

Este conjunto de métodos permite determinar las fracciones de masa o volumen de cada fase a partir del uso de las intensidades integradas de las reflexiones. Una de las condiciones fundamentales es que se deben evitar traslapes entre las reflexiones de las fases.

Los métodos de trabajo basados en intensidad integrada son los siguientes [10]: Comparación directa (entre máximos de diferentes fases en la misma muestra), Estándar externo (usando como referencia una muestra de uno de los componentes puro), Estándar interno (adicionar cantidades conocidas de un estándar).

1.4.2.1 MÉTODO DE COMPARACIÓN DIRECTA

No se requiere adicionar estándares, debido a que el pico o máximo de referencia pertenece a otra de las fases de la mezcla. Puede hacerse extensivo a más de dos fases, se basa en despreciar la contribución a la intensidad por la absorción, por lo que su uso se restringe a fases con coeficientes de absorción (μ) semejantes, su desventaja es la cantidad de datos y cálculos a realizar cuando se trata de más de dos fases.

1.4.2.2 MÉTODO DEL ESTÁNDAR EXTERNO.

Este método ofrece la ventaja de utilizar un estándar de intensidad fija para la fase de interés, sin considerar la naturaleza y número de fases. Se obtienen relaciones de intensidades entre una reflexión de la fase de interés en la mezcla y una muestra de fase pura de dicho componente. Aun cuando el cálculo es menos complicado

que en el caso del método de comparación directa su desventaja se halla en que está condicionado a la disponibilidad de muestras de fase pura de los componentes de la mezcla. Las fracciones volumen de los componentes de la muestra se calculan de manera independiente.

1.4.2.3 MÉTODO DEL ESTÁNDAR INTERNO

El uso de este método permite eliminar el problema de los coeficientes de absorción desconocidos a través del cálculo de relaciones entre los picos de diferentes fases en una muestra.

La intensidad integrada del pico *i*-ésimo de una fase se compara con la del pico *j*-ésimo de un material estándar para la que una fracción de peso se añade a la mezcla de polvo desconocido. El pico más intenso del material estándar se mide y se compara con el pico más intenso de la fase de interés. Es decir, que se utilizarán los picos más intensos de cada fase y que la muestra que se mide es una mezcla 50/50 del polvo desconocido y del material estándar.

1.4.2.4 MÉTODO BASADO EN EL USO DE PATRÓN COMPLETO.

La idea básica del llamado método Rietveld es que un patrón teórico, se calcula y se monta en un difractograma, hasta que en el cálculo se describe el patrón observado en la mayor medida posible. Como el cálculo de un patrón de polvo teórico requiere tanto información de la estructura de cristal sobre las fases de ser cuantificadas, así como información sobre el instrumento particular usado para adquisición de datos, la exactitud de la cuantificación depende directamente de la calidad de los parámetros estructurales e instrumentales.

Este método ofrece algunas características notables, que hacen que sea muy importante para el análisis de fase cuantitativo:

- Es un método con menor estándar no es laborioso y no requiere una calibración exacta de funciones.
- Determinación directa de un mayor número de parámetros cristalográficos que proporcionan información adicional útil sobre las muestras, como se ha demostrado por diferentes autores. Por ejemplo, información sobre el tamaño

de cristalita y micro-deformación, para todas las fases del clínquer, predice actividad hidráulica y la fuerza de clínquer de cemento, parámetros de red y la información cuantitativa acerca de la sustitución atómica, predice las propiedades mecánicas e hidráulicas.

1.5 METODO RIETVELD

El método Rietveld es una técnica de ajuste global del difractograma de polvo que necesita modelar la totalidad de la radiación dispersada.

El método desarrollado por Rietveld permite una determinación estructural precisa de cualquier material en polvo. El método se presentó por primera vez en el séptimo Congreso de la Unión Internacional de Cristalografía (IUCr) de Moscú en 1966. Este método supuso una pequeña revolución en la ciencia de los materiales, ya que abrió las puertas a la posibilidad de estudiar estructuralmente una elevada cantidad de nuevos materiales hasta el momento imposibles de abordar. El crecimiento del número de publicaciones donde el método de Rietveld ha sido utilizado, ha ido incrementándose exponencialmente desde su desarrollo inicial hasta la actualidad [11].

Actualmente es la técnica más potente para estudiar el comportamiento térmico y composicional de los materiales.

En reconocimiento de la importancia del método de Rietveld en el campo de la cristalografía y la Ciencia de los Materiales, la Academia de Ciencias Sueca le otorgó al Dr. Hugo M. Rietveld el premio Aminoff de Cristalografía en 1995.

Método de Rietveld

El método de Rietveld permite calcular la intensidad de cada punto del difractograma, apoyándose en un modelo estructural completo (incluyendo posiciones atómicas)

$$y_{ci} = \sum_j y_{ci,j} = \sum_j s_j \sum_k L_{k,j} |F_{k,j}|^2 \phi_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{bi} \quad (7)$$

Donde

s = factor de escala, K = representa los índices de Miller (hkl), L_K = Contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad, ϕ = Función del perfil de reflexión, P_K = Modelo de orientación preferencial, A = Factor de Absorción, F_K = factor de estructura, y_{bi} = Intensidad del fondo en el punto i-ésimo.

Es hasta la década de los 80's en que se aplica como herramienta en la cuantificación de fases [12].

- La fracción relativa en masa para cada fase se determina partir de los factores de escala, (Ec.9):

$$W_j = \frac{s_j (Z_j M_j V_{c_j})}{\sum_i^N s_i (Z_i M_i V_{c_i})} \quad (8)$$

Donde

Z = número de unidades fórmula en la celda, M = masa molecular de la unidad fórmula y V = volumen de la celda unitaria, la mayor ventaja es que al ocupar todos los datos disponibles se tiene mayor precisión y mayor sensibilidad en la cuantificación de fases.

En la actualidad, el desarrollo de las técnicas de computación, así como el aumento de la potencia de cálculo en las computadoras personales, ha convertido al método de Rietveld en una técnica accesible para cualquier investigador interesado en la estructura de los materiales. Programas libres como Fullprof o de licencia con costo como TOPAS han permitido su uso extensivo dentro de la comunidad científica, ampliando y extendiendo las aplicaciones del método a la resolución de los más diversos problemas en la ciencia de materiales.

Los programas clásicos de refinamiento como Fullprof requieren el uso de funciones para modelar el perfil de difracción, por lo cual se describirán a continuación algunas de las funciones de perfil [13].

1.5.1 FUNCIONES DE PERFIL DE FORMA EN REFINAMIENTO RIETVELD (FPF)

Varios autores han realizado estudios comparativos de subconjuntos de las cuatro funciones analíticas, Gaussiana (G), de Lorentz (L), pseudo-Voigt (PV) y Pearson VII (pVII), se muestran en la Tabla 1.

La función de Gauss represento el desempeño más bajo, mientras que la pseudo-Voigt (PV) y Pearson VII (PVII) eran los mejores. Por razones de simplicidad, la pseudo-Voigt se identifica como la función predilecta entre estas cuatro.

"Perfil" aquí se refiere a una representación de los máximos de difracción a partir de una función analítica.

Tabla 1. Funciones de perfil.

Función	Nombre
$\frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp\left(-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2\right)$	Gaussiana (G)
$\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_k} \frac{1}{\left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]}$	Lorentziana (L)
$\eta \mathbf{L} + (1 - \eta) \mathbf{G}$ $\eta = \mathbf{Na} + \mathbf{Nb} \cdot (2\theta)$	Pseudo-Voigt (p-V)

$\frac{C_2^{1/2}}{\pi H_k} \left[1 + 4 * \left(2^{1/m} - 1 \right) \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-m}$ $m = Na + Nb / 2\theta + Nc / (2\theta)^2$	Pearson VII (P-VII)
---	---------------------

En la mayoría de los programas de refinamiento de Rietveld, con los datos de rayos X, los parámetros de red se refinan simultáneamente con los parámetros del instrumento y de la muestra. Como resultado al propósito principal del refinamiento, se obtienen parámetros precisos especialmente en lo relativo a dimensiones de la celda y cuantificación de fases.

Los mejores parámetros de red requieren de FPF que representan correctamente el perfil de asimetría.

Otro beneficio incidental que se podría obtener, si el FPF es el adecuado, es una información confiable sobre el tamaño de las cristalitas y la microtensión.

Los tipos de datos experimentales de difracción de polvo que se utilizan en el método de Rietveld pueden ser clasificados como ángulo fijo (dispersión de energía) o longitud de onda fija (dispersiva de ángulo) y empleando cualquiera de rayos X o los datos de neutrones.

Para los casos de dispersión de energía de los neutrones, todos los cuales utilizan pulsos de neutrones, las FPF exigidas varían con la fuente, es por ello que se tiene que recurrir a diferentes funciones Gaussianas, con diversa anchura total a la mitad del máximo [14].

1.5.2 ESTIMACION DE LOS CRITERIOS DE AJUSTE POR EL METODO RIETVELD

A continuación se describen algunos de los criterios numéricos utilizados en el método de Rietveld para estimar la validez de un ajuste:

$$R_B = \frac{\sum |I_k(obs) - I_i(calc)|}{\sum |I_k(obs)|} \quad (9)$$

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum |y_i(obs)|} \quad (10)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum |w_i(y_i(obs) - y_i(calc))|^2}{\sum w_i |y_i(obs)|} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Donde

I_k = intensidad asignada a la K -ésima reflexión de Bragg, (Ec.9), al final de los ciclos de refinamiento. En la expresión para R_B el observado, es resaltado porque la intensidad de Bragg I_k , es raramente observada directamente; más bien los valores de I_k son obtenidos del total de intensidades observadas en una mezcla de reflexiones superpuestas de las individuales, de acuerdo a las razones de éstas en el patrón calculado, k es la abreviación para los índices de Miller (hkl).

R_p , es la función, (Ec.10), que refleja la diferencia numérica que existe entre las pulsaciones calculadas y experimentales.

Desde un punto de vista puramente matemático, R_{wp} , (Ec.11), es la función que mejor refleja la evolución del refinamiento, ya que el numerador es la función residuo que está siendo minimizada. Por otra parte, este parámetro se ve muy influenciado por la función elegida para el ajuste del perfil del pico. Otro parámetro a tener en cuenta es la bondad de ajuste X , (Ec.12):

$$X = \left[\frac{S_y}{(N-P)} \right]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (12)$$

Donde

$$R_e = \left[\frac{(N-P)}{w_i y_i^2 (obs)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Donde N es el número de datos y P el número de parámetros. Un valor de $X \leq 1.3$ se considera normalmente como satisfactorio. De todas formas se debe tener en cuenta que un valor muy pequeño de X puede deberse a un alto valor de R_e , (Ec.13), debido a un tiempo de toma de datos insuficiente, o a un valor muy bajo de R_{wp} , que puede aparecer cuando se tiene un fondo muy grande. Por lo tanto, los valores obtenidos para esos factores constituyen una guía al momento de decidir si un ajuste es o no satisfactorio, estos valores de R 's deben estar dentro de un intervalo no mayor a 10% pero en ningún caso deben sustituir al juicio crítico de una persona familiarizada con este tipo de ajustes [15].

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo y validación de las tarjetas de información cristalográfica se requiere de la comparación de perfiles calculados con perfiles experimentales (difractogramas), para esta etapa se requiere hacer mediciones en materiales problema de los cuales se hace una identificación de fases y posteriormente se busca la información cristalográfica de dichas fases, esta información se corrobora con las Tablas Cristalográficas y se prueba en el refinamiento y cuantificación de fases realizado en dos programas: Fullprof y TOPAS.

2.1 OBTENCIÓN DE DIFRACTOGRAMAS

Se analizaron dos muestras de materia prima para cemento: calcita (CaCO_3) y hematita (Fe_2O_3), (Fig.4), en un difractómetro Bruker D8 Advance con detector rápido LynxEye, utilizando un tamaño de paso de 0.02 y un tiempo de cuenta de 1 seg por paso, dicho equipo se encuentra instalado en la Fábrica de Cementos La Cruz Azul S.C.L., (Fig.5).

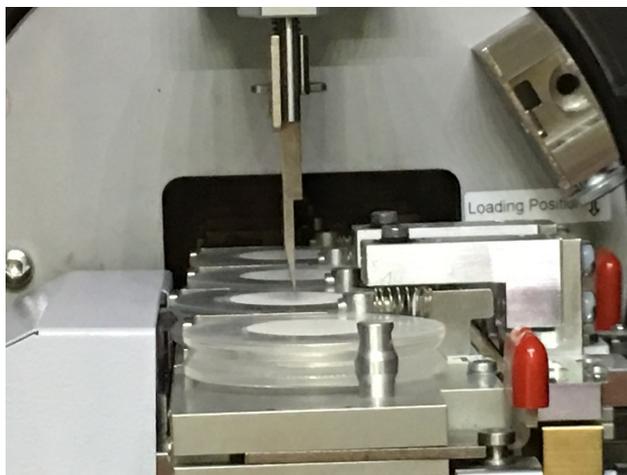


Figura 4. Muestras dentro del difractómetro.

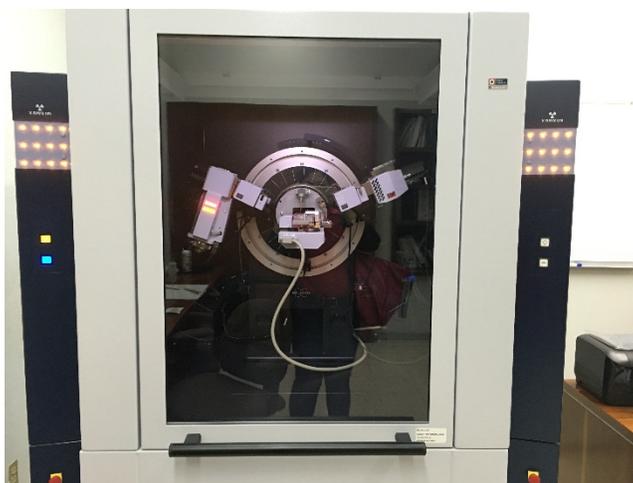


Figura 5. Difractómetro Bruker D8 Advance.

2.2 IDENTIFICACIÓN DE FASES

Por medio del programa Eva de Bruker [16] se realizó la identificación de fases en las muestras, el cual dispone de un motor de búsqueda en conjunto con una base de datos a partir de la cual hace la búsqueda basado en una correlación de intensidad y posición angular para las fases.

Para el refinamiento y cuantificación se utilizan dos variantes de programas: Fullprof y TOPAS® de Bruker.

Empleando modelos tomados de las bases de datos cristalográficas webmineral (www.webmineral.com) y a partir de la cual se crearon las tarjetas de información utilizadas específicamente para cada programa.

2.3 FULLPROF

Fullprof ha sido desarrollado fundamentalmente para el análisis por el método de Rietveld de datos de difracción de rayos X recogido con paso constante o variable en el ángulo de difracción 2θ [17].

Los pasos para la creación de bases de datos cristalográficos y su prueba en Fullprof se encuentran esquematizados en la (Fig.6).

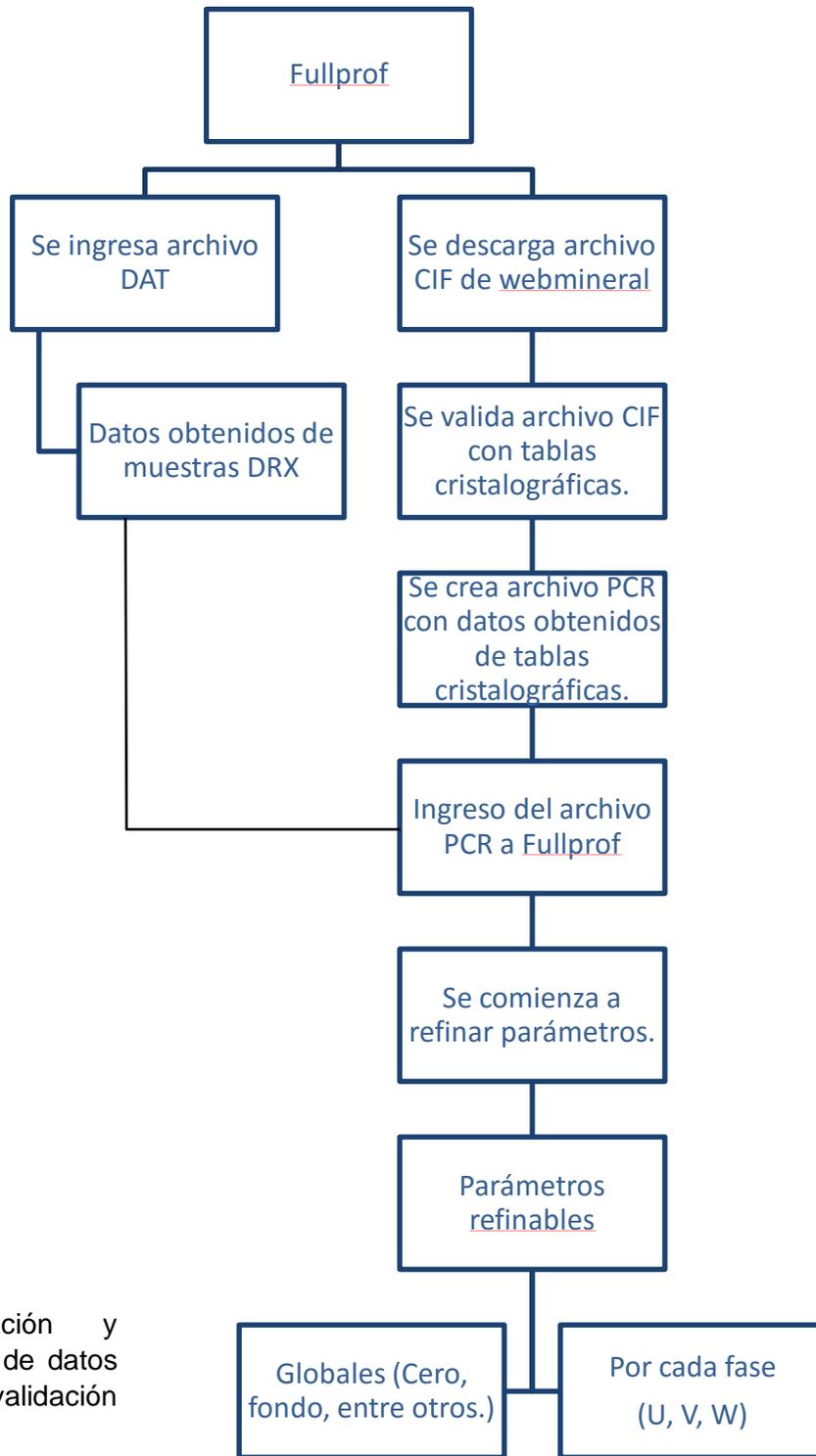
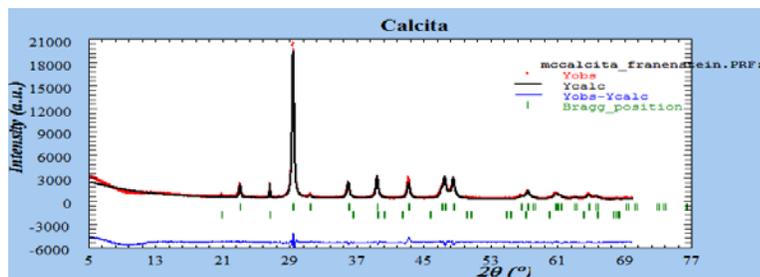


Figura 6. Creación y validación de bases de datos cristalográficos y su validación en Fullprof.



2.4 TOPAS® de Bruker

TOPAS® de Bruker es un sistema completamente nuevo programado con Rietveld que se ha desarrollado con especial énfasis en la mejora de la velocidad, estabilidad y convergencia.

Una característica importante de este software es la aplicación del llamado método de parámetros fundamentales.

Los datos del instrumento se calculan a través de funciones para cada pieza del difractómetro no sólo perfil basado en la realidad física, también la determinación sin estándar de los parámetros de la microestructura como el tamaño de cristalita y microdeformación.

Otra característica única es que no hay necesidad de modificar el archivo de entrada. Como resultado de ello, el análisis cuantitativo es obtenido directamente del suministro de los datos de DRX y datos cristalográficos de las fases identificadas, por lo que es posible sin ninguna entrada del usuario y se puede utilizar en un entorno totalmente automatizado.

TOPAS® de Bruker ha sido desarrollado expresamente para su aplicación en dos ambientes diferentes: para fines de investigación y desarrollo, así como para el control de procesos [18].

Para el desarrollo y la investigación está disponible una base de datos de estructura, que incluye todas las fases de cemento hidráulico. Esto no sólo comprende silicatos de calcio, ferritas y aluminatos de calcio, también sulfatos, productos de hidratación y otros.

Desde la introducción del método de Rietveld, uno de los problemas más difíciles en el perfil apropiado ha sido la caracterización precisa de la forma del pico y su variación con 2θ . Sin embargo, en TOPAS con el método de parámetros fundamentales los perfiles son generados por un proceso en que se implementan

diversas funciones para producir la forma del perfil observado. Para una convolución de n funciones de este proceso se puede escribir como (Ec.14):

$$Y(2\theta) = W * Fn(2\theta) \quad (14)$$

Donde:

-Y Es el perfil de forma de la línea observada

-W Es el perfil de emisión de la fuente y (*) denota los de primer proceso de convolución.

En DRX las funciones Fn se pueden interpretar como las piezas que componen a un difractómetro.

El perfil basado en convolución es asociado con el análisis de la microestructura, donde la contribución por espécimen se separa de la contribución por instrumento. Sin embargo también se pueden utilizar de una manera empírica para proporcionar una mayor variedad de formas de perfil que resulta en mejores ajustes. Las dos áreas generales de aplicación son:

- La parametrización puramente empírica de perfiles de línea por convolución de funciones adecuadas $Fn(2\theta)$; un esquema de los cuales se muestra en la (Fig.5).
- La discriminación explícita de los instrumentos y contribuciones de especímenes, (Ec.15).

$$Y(2\theta) = (W * G) * S \quad (15)$$

donde G y S son los instrumentos y la muestra respectivamente, las contribuciones que se modelan por separado utilizando varias funciones $Fn(2\theta)$. Este proceso se muestra de manera simplificada en la (Fig.7).

En general, se considera un sistema de destino en particular o configuración instrumental ($W * G$) como una entidad llamada la función del instrumento $I(2\theta)$, el cual puede ser medido (enfoque convencional) o se calcula a partir de primeros principios basados en la geometría del difractómetro (enfoque de parámetros fundamentales).

El funcionamiento del equipo se convoluciona con funciones de muestras relacionadas para representar las propiedades de muestras "reales".

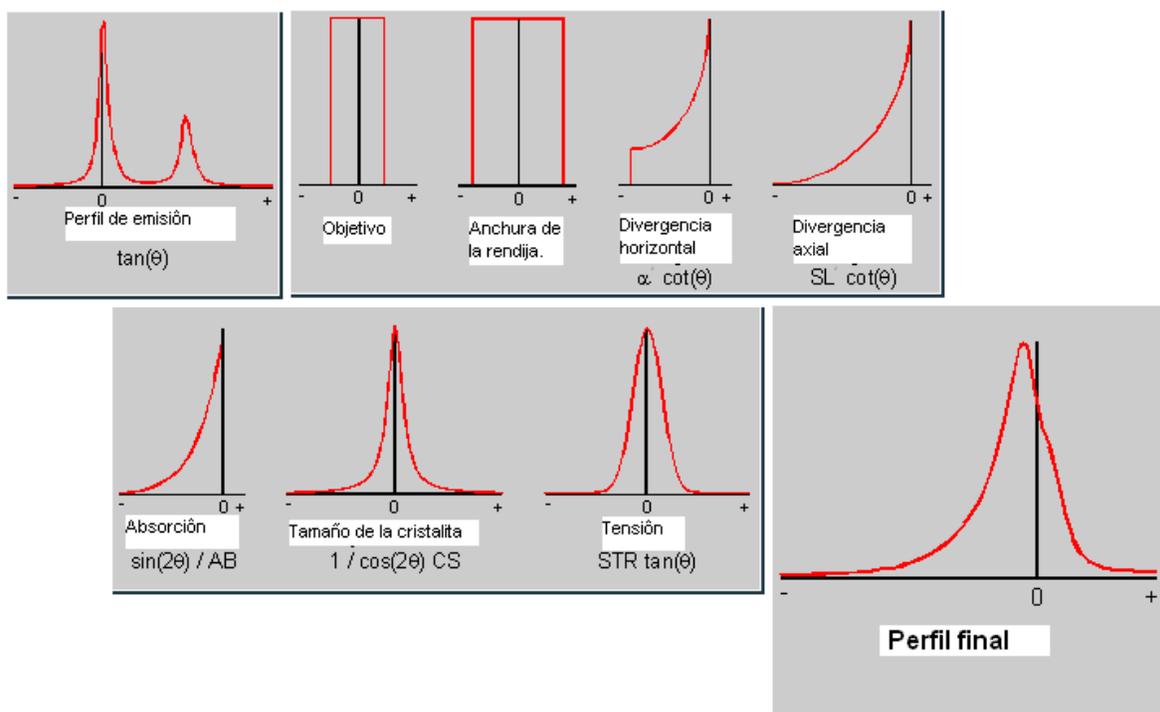


Figura 7. Representación esquemática de la convolución de las funciones que generan el perfil de difracción.

Los pasos para la creación de bases de datos cristalográficos en TOPAS® de Bruker se encuentran esquematizados (Fig.8).

En la Fig.9 se muestra el diagrama esquemático de trabajo de Fullprof y en la Fig.10 se muestra el esquema de trabajo de TOPAS® de Bruker.

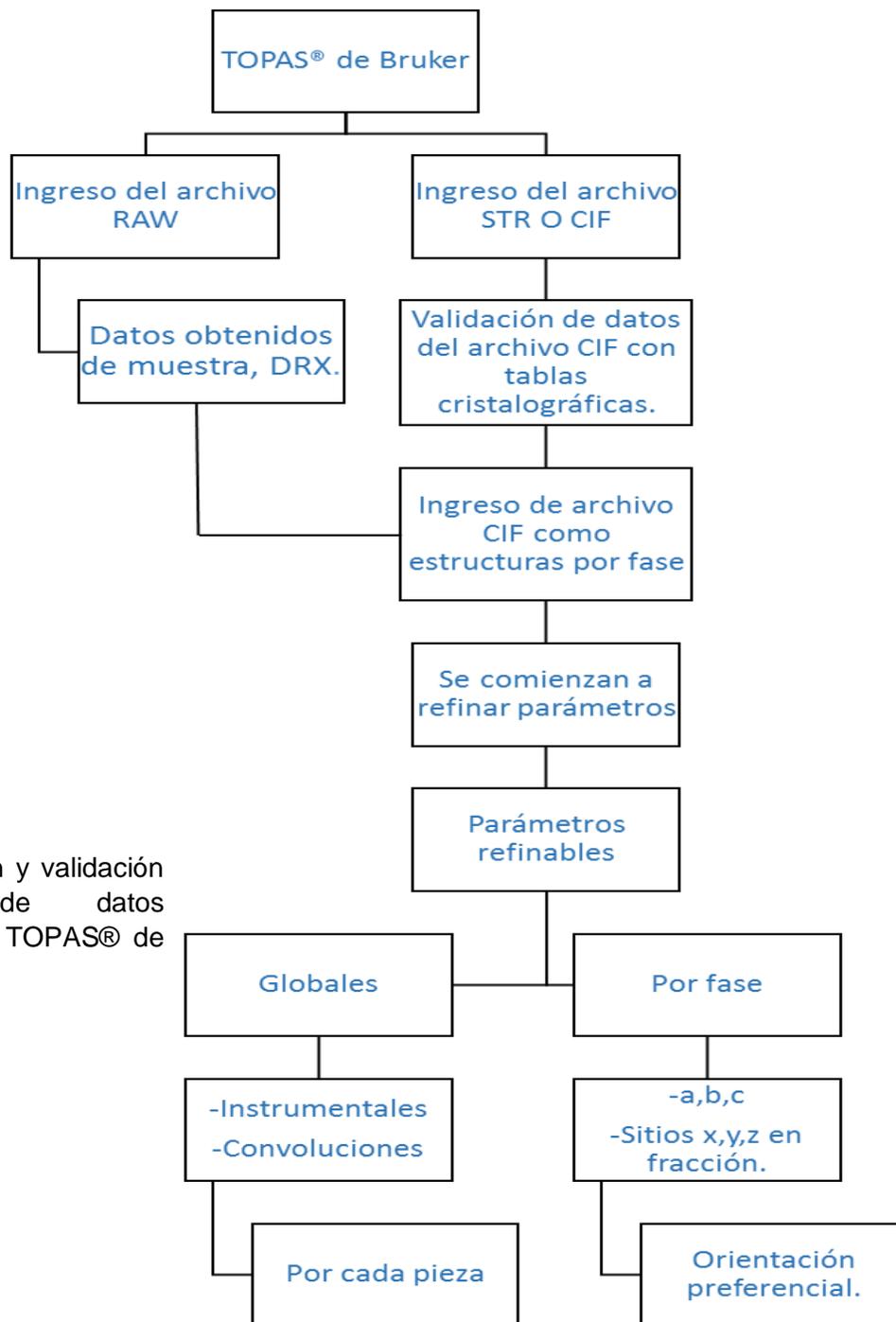
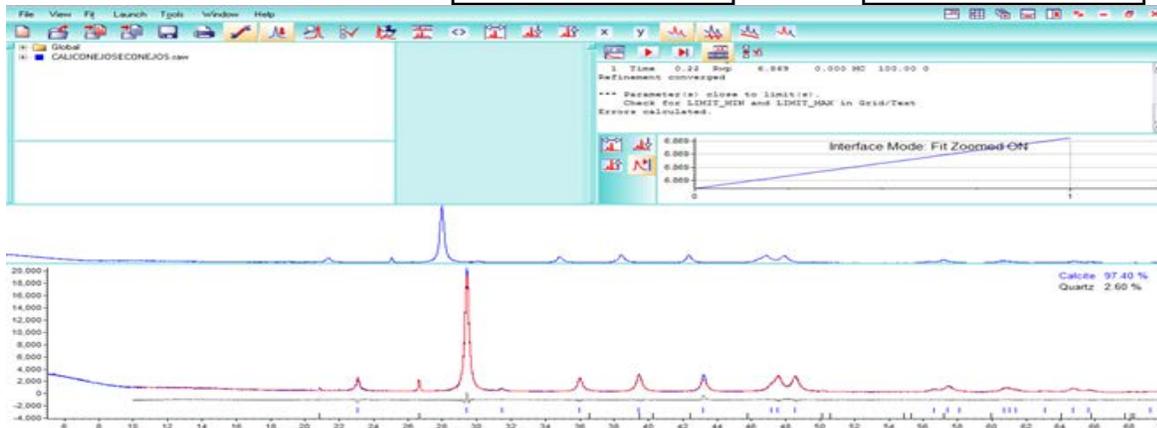


Figura 8. Creación y validación de bases de datos cristalográficos en TOPAS® de Bruker.



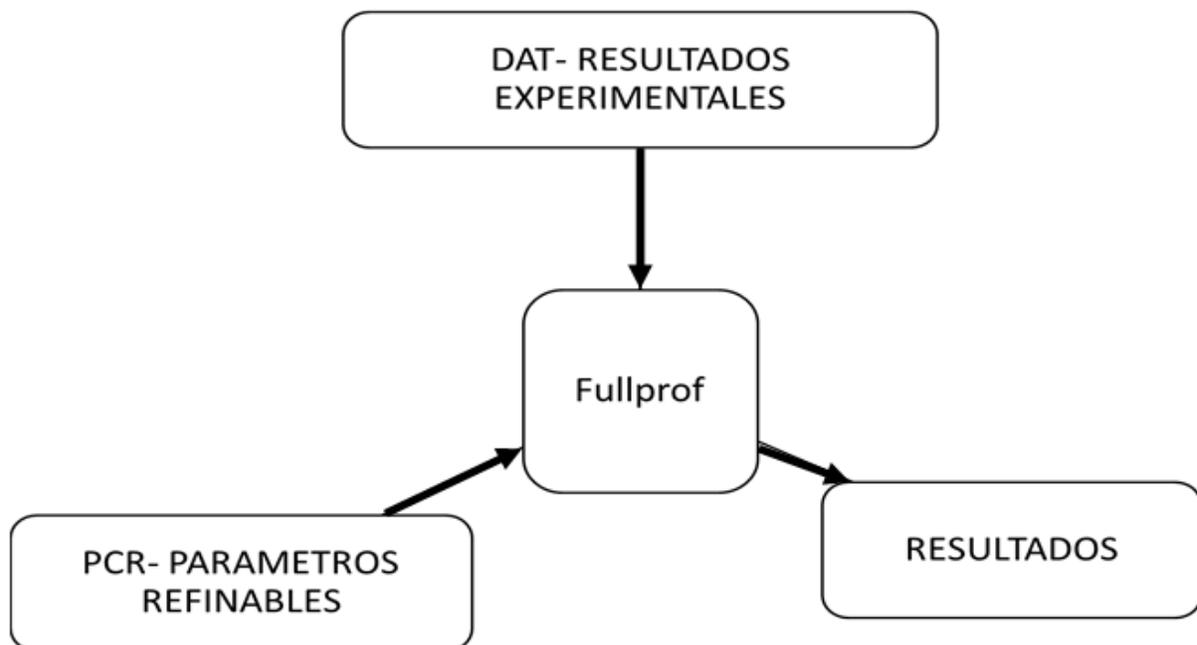


Figura 9. Diagrama Esquemático de trabajo en Fullprof.

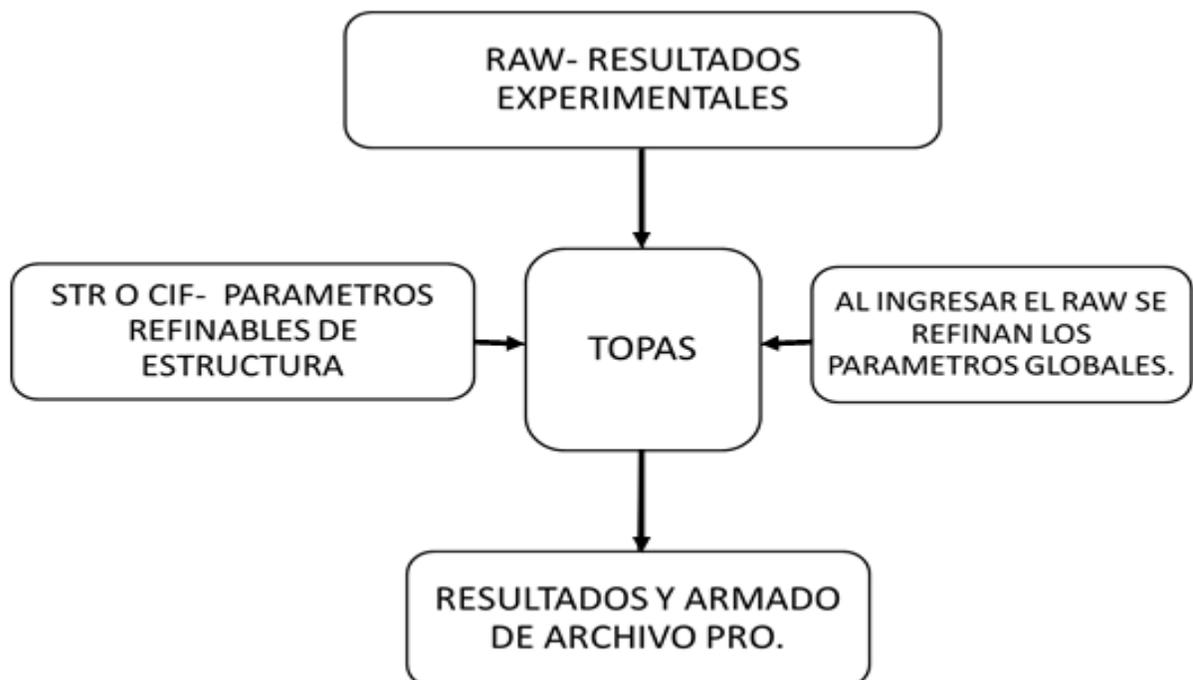


Figura 10. Diagrama esquemático de trabajo en TOPAS® de Bruker.

III. ANALISIS DE RESULTADOS

3.1 IDENTIFICACIÓN

Los difractogramas obtenidos se muestran en las figuras 8 y 9, se realizó la identificación mediante el software EVA , el proceso de identificación de fases con EVA se lleva a cabo de la siguiente manera.

- 1.- Se ingresa el archivo de extensión RAW, del difractograma de la muestra.
- 2.-Se seleccionan de la base de datos los elementos de más interés en buscar, Fig.11.

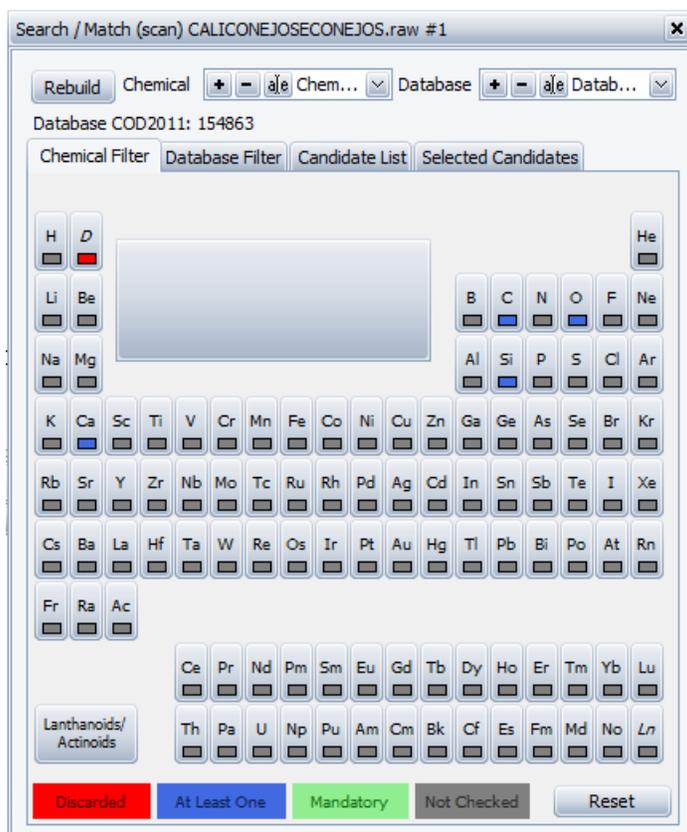


Figura 11. Método de Búsqueda de EVA.

- 3.-El programa realiza la búsqueda de compatibilidad de estructura según la posición e intensidad de los picos y el material.

4.-Se seleccionan las fases para realizar la cuantificación, Fig.12.

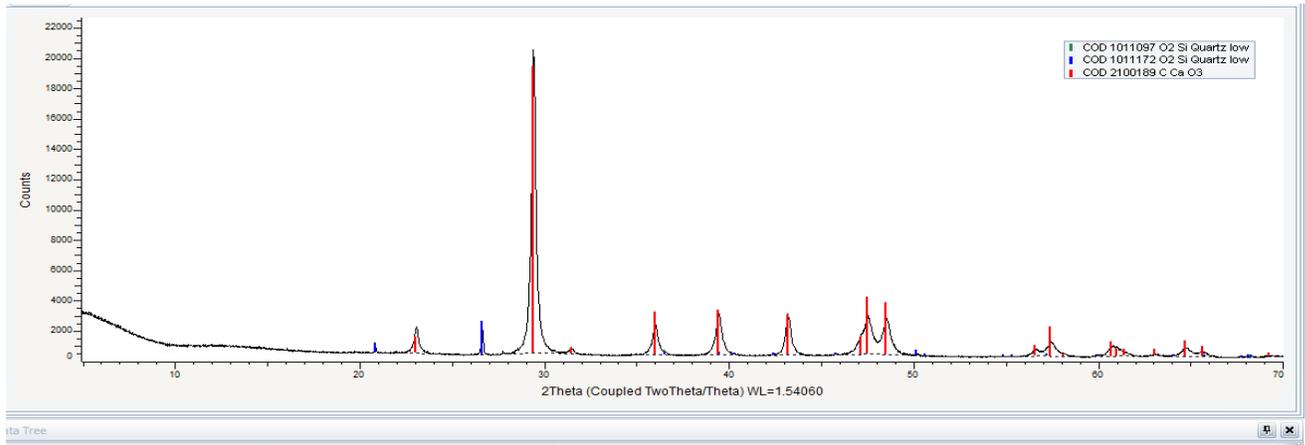


Figura 12. Difractograma con identificación de fases del EVA.

En la muestra de Calcita Se identifican las fases de calcita y cuarzo.

En la muestra denominada como Hematita se identifican magnetita, hematita, cuarzo, fluororichterita y calcio,

Una vez identificadas las fases se hace la búsqueda de datos cristalográficos en webmineral.com

Posteriormente se validan con las tablas internacionales y aplican los programas TOPAS® de Bruker y Fullprof, para realizar la cuantificación de fases

Se muestra en la Fig.13 el resultado de identificación de fases calcita y cuarzo, mientras que en la Fig.14 el resultado de la identificación de fases hematita, magnetita, cuarzo, calcita y fluororichterita.

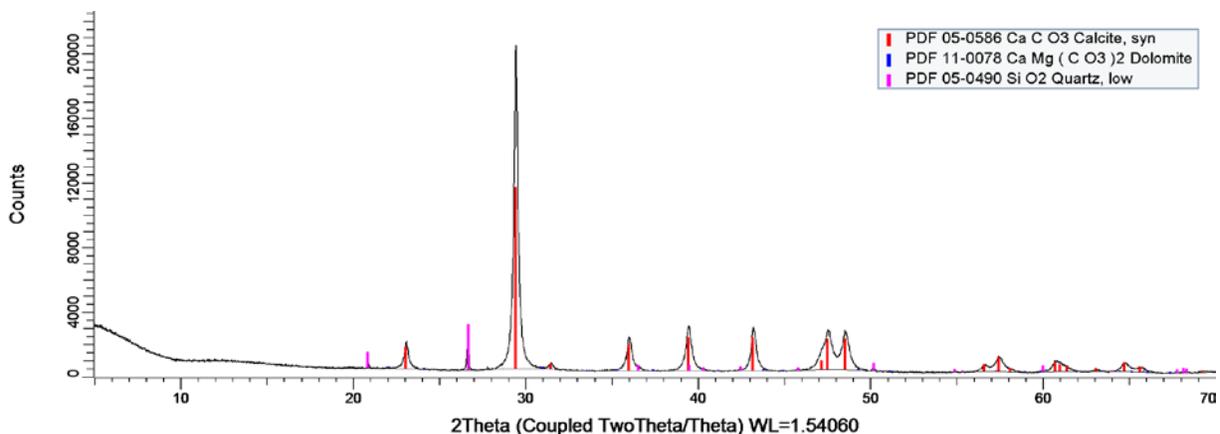


Figura 13. Difractograma de la muestra Calcita con identificación de fases calcita-cuarzo.

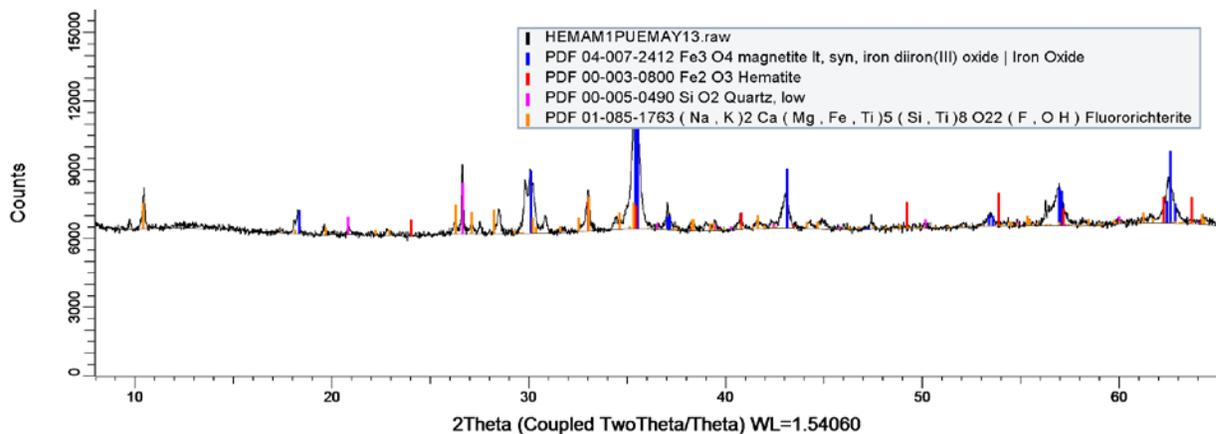


Figura 14. Difractograma de la muestra denominada hematita con identificación de fases hematita, magnetita, cuarzo, calcita y fluororichterita.

3.2 PREPARACIÓN DE TARJETA DE DATOS CRISTALOGRÁFICOS

Para realizar el refinamiento en cualquier programa se requiere un conjunto de datos, del instrumento, y de las fases cristalográficas. En este caso se requieren pasos distintos en detalle para el caso de fullprof y TOPAS® de Bruker, los cuales se realizaron y se detallan a continuación.

3.2.1 PASOS PARA CREAR BASES DE DATOS EN FULLPROF

Una vez identificadas las fases por medio de DRX.

1.- Se buscan en webmineral.com los archivos CIF de las fases necesarias y se descarga el archivo CIF, Fig.15.

4.- Se ingresan los archivos DAT Y PCR, ya validados con los datos de las tablas cristalográficas. Se obtienen tarjetas de validación de datos, Fig.18.

CALCITA R3c							
SpG=167		N. Atómico=3					G.P.=36f
a=4.9930	b=4.9930	c=16.9170		$\alpha=90$	$\beta=90$	$\gamma=120$	
Atm	Posición	X	y	z	Occ	B	Occ FP
Ca +2	6b	0.00	0.00	0.00	1	0	0.1666
C +1	6 a	0.00	0.00	0.25	1	0	0.1666
O +1	18e	0.257	0.00	0.25	1	0	0.5

Figura 18. Tarjeta de validación de datos Fullprof.

3.2.2 REFINAMIENTO EN FULLPROF

5.- Se comienza el refinamiento de los parámetros:

- Globales: Cero, fondo, elección función de perfil.
- Por cada fase: U,V,W, a,b,c.

6.- Al finalizar el refinamiento los valores de R_{wp} deben encontrarse en un intervalo de error entre $R's \leq 10$.

3.2.3 PASOS PARA CREAR BASES DE DATOS EN TOPAS® DE BRUKER.

Una vez identificadas las fases que se tienen en la muestra por medio de DRX.

1.- Se buscan en la web los archivos CIF de las fases necesarias y se descarga el archivo CIF, Fig.19.

American Mineralogist Crystal Structure Database

41 matching records for this search.

- Calcite
- Graf D L
- American Mineralogist 46 (1961) 1283-1316
- Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates
- _database_code_amcsd 0000098
- 4.9900 4.9900 17.0615 90 90 120 R-3c

atom	x	y	z
Ca	0	0	0
C	0	0	.25
O	.2578	0	.25

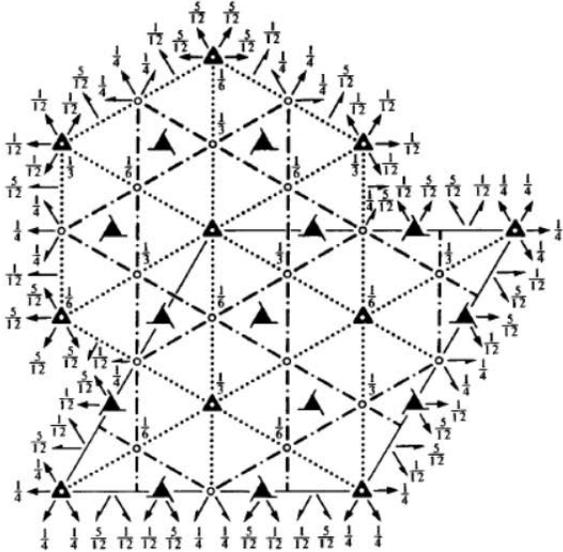
- [Download AMC data \(View Text File\)](#)
- [Download CIF data \(View Text File\)](#)
- [Download diffraction data \(View Text File\)](#)
- [View JMOL 3-D Structure \(permalink\)](#)

Figura 19. Búsqueda del archivo CIF.

2.-Se buscan las fases en las Tablas Internacionales de Cristalografía, Fig.20, y se valida la información del archivo CIF.

International Tables for Crystallography (2006). Vol. A, Space group 167, pp. 548–551.

$R\bar{3}c$	D_{3d}^6	$\bar{3}m$	Trigonal
No. 167	$R\bar{3}2/c$		Patterson symmetry $R\bar{3}m$
HEXAGONAL AXES			



Positions		Coordinates		Reflection conditions					
Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry		$(0,0,0)+ (\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})+ (\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})+$							
36	<i>f</i> 1	(1) x,y,z (4) $y,x,\bar{z}+\frac{1}{2}$ (7) \bar{x},\bar{y},\bar{z} (10) $\bar{y},\bar{x},z+\frac{1}{2}$	(2) $\bar{y},x-y,z$ (5) $x-y,\bar{y},\bar{z}+\frac{1}{2}$ (8) $y,\bar{x}+y,\bar{z}$ (11) $\bar{x}+y,y,z+\frac{1}{2}$	(3) $\bar{x}+y,\bar{x},z$ (6) $\bar{x},\bar{x}+y,\bar{z}+\frac{1}{2}$ (9) $x-y,x,\bar{z}$ (12) $x,x-y,z+\frac{1}{2}$	General: $hkil : -h+k+l=3n$ $hki0 : -h+k=3n$ $hh2hl : l=3n$ $h\bar{h}0l : h+l=3n, l=2n$ $000l : l=6n$ $h\bar{h}00 : h=3n$ Special: as above, plus no extra conditions				
18	<i>e</i> .2	$x,0,\frac{1}{2}$	$0,x,\frac{1}{2}$	$\bar{x},\bar{x},\frac{1}{2}$	$\bar{x},0,\frac{3}{4}$	$0,\bar{x},\frac{3}{4}$	$x,x,\frac{3}{4}$		
18	<i>d</i> I	$\frac{1}{2},0,0$	$0,\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$hkil : l=2n$	
12	<i>c</i> 3.	$0,0,z$	$0,0,\bar{z}+\frac{1}{2}$	$0,0,\bar{z}$	$0,0,z+\frac{1}{2}$		$hkil : l=2n$		
6	<i>b</i> 3.	$0,0,0$	$0,0,\frac{1}{2}$					$hkil : l=2n$	
6	<i>a</i> 32	$0,0,\frac{1}{2}$	$0,0,\frac{3}{4}$					$hkil : l=2n$	

Figura 20. Tablas Internacionales de Cristalografía.

3.-Se obtienen los datos necesarios para crear un archivo STR: átomos, posiciones, factor térmico, ocupación y se escriben las ecuaciones en fracción racional, para sitios especiales y en número decimal para los sitios generales, (Fig.21).

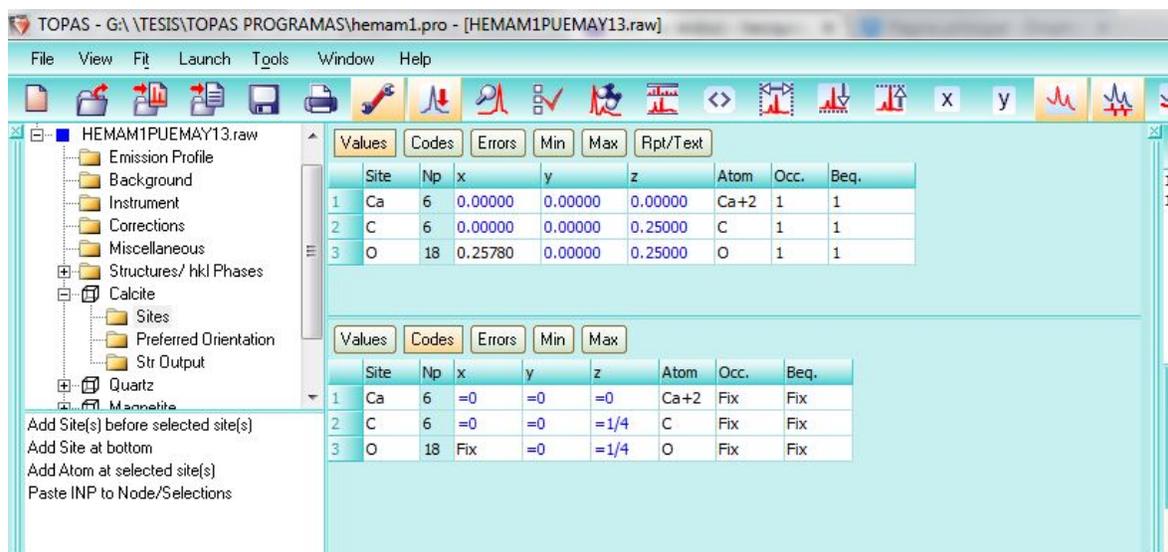


Figura 21. Ingreso de sitios para la creación del archivo STR.

4.- Se ingresan los archivos RAW y STR o CIF, ya validados con los datos de las tablas cristalográficas, (Fig.22).

CALCITA R3c						
SpG=167		N. Atómico=3			G.P.=36f	
a=4.9930	b=4.9930	C=16.9170		$\alpha=90$	$\beta=90$	$\gamma=120$
Atm	Posición	X	y	z	Occ	B
Ca +2	6b	0.00	0.00	0.00	1	0
C +1	6 a	0.00	0.00	=1/4	1	0
O +1	18e	=0.257	0.00	=1/4	1	0

Figura 22. Tarjeta de validación de datos TOPAS® de Bruker.

3.2.4 REFINAMIENTO EN TOPAS® DE BRUKER

5.- Se comienza el refinamiento de los parámetros:

- Globales: Instrumentales, convoluciones por cada pieza del instrumento
- Por cada fase: a,b,c, orientación preferencial (hkl).

6.- Al finalizar el refinamiento los valores de R_{wp} deben encontrarse en un intervalo de error entre $R's \leq 10$.

En los párrafos siguientes se reportan y discuten los resultados del refinamiento de Rietveld mediante Fullprof y TOPAS® de Bruker.

3.3 SISTEMA CALCITA EN FULLPROF

En la Fig. 23 se tiene el resultado grafico del refinamiento en Fullprof.

Las intensidades calculadas se ajustan a los puntos experimentales, lo cual se puede ver en primera instancia con el hecho de que la curva residual (en azul) es lineal de 13° en adelante.

El patrón calculado no se ajusta en ángulos bajos con este programa, sin embargo la aproximación en general cumple parámetros necesarios para lograr un refinamiento muy cercano al aceptable con un parámetro $R_{wp}= 11$.

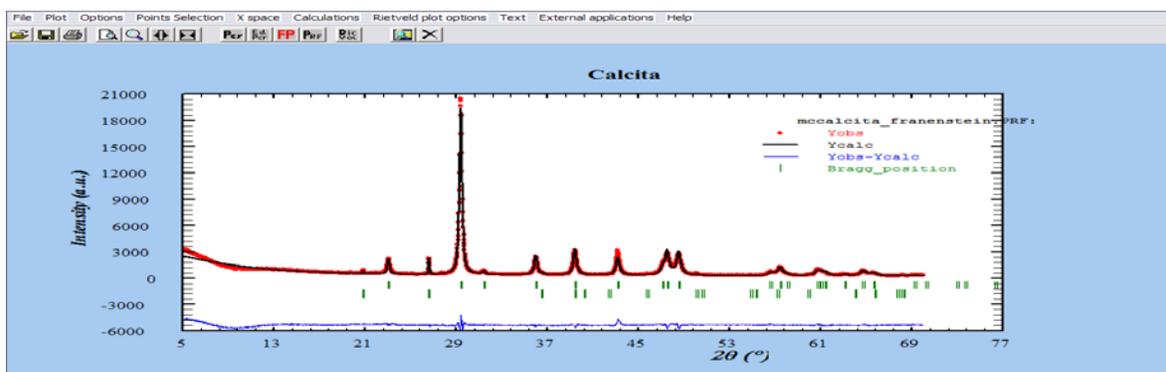


Figura 23. Cuantificación de fases calcita-cuarzo en Fullprof.

En la Tabla 2 se muestran los valores numéricos del refinamiento en el sistema calcita obtenidos del programa Fullprof.

Tabla 2. Resultados numéricos del refinamiento en el sistema calcita obtenidos del programa Fullprof.

	Calcita	Cuarzo
Cantidad %	96.32	3.68
Cero	0.0044	
Desplazamiento	0	
Parámetros de red		
a	4.9930	4.9134
b	4.9930	4.9134
c	16.9170	5.4053
R_p	6.33	
R_{wp}	11.2	
Bondad de ajuste	2.3	

El R_p es bajo lo cual implica que el ajuste de los puntos calculados es muy cercano al de los puntos experimentales, R_{wp} está arriba del límite admisible de 10% lo cual implicaría que la minimización aún requiere más parámetros para su ajuste.

3.4 SISTEMA CALCITA EN TOPAS® DE BRUKER

En la Fig. 24 se tiene el resultado grafico del refinamiento en TOPAS® de Bruker. El ajuste en todo el difractograma presenta mejores resultados que en el caso de Fullprof ya que aún en valores bajos de posición angular, la línea asociada al fondo se ajusta a los datos.

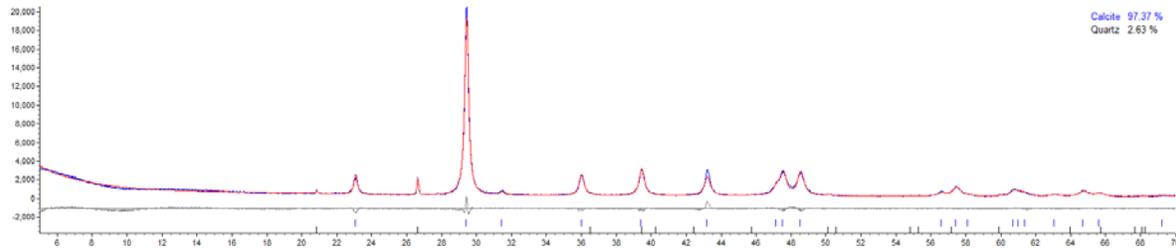


Figura 24. Cuantificación de fases calcita-cuarzo en TOPAS® de Bruker.

Es de notar la facilidad para mover regiones para ajustar el fondo, empezando los cálculos del refinamiento a partir de la posición angular de 10°, en la Fig.25 se observa este ajuste.

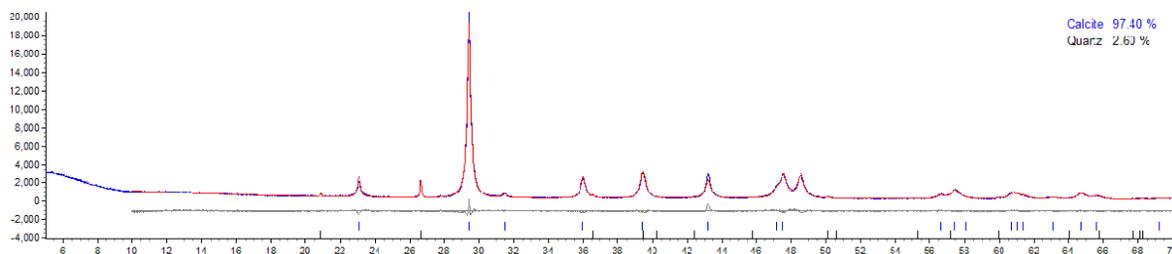


Figura 25. Cuantificación de fases calcita-cuarzo con reajuste de fondo en TOPAS® de Bruker.

En la Tabla 3 están los valores numéricos del refinamiento en el sistema calcita obtenidos del programa TOPAS® de Bruker.

Tabla 3. Resultados numéricos del refinamiento en el sistema calcita obtenidos del programa TOPAS® de Bruker.

	Calcita	Cuarzo
Cantidad%	97.40	2.60
Cero	0	
Desplazamiento	0.00394	
Parámetros de red		
a	4.9864994	4.9147495
b	4.9864994	4.9147495
c	17.0533657	5.4067038
R _p	5.3991798	
R _{wp}	6.869	
Bondad de ajuste	1.8845	

El R_p es más bajo que en Fullprof, lo cual implica que el ajuste de los puntos calculados es mayor y más cercano al de los puntos experimentales, R_{wp} es menor al 10% lo cual implicaría que la minimización es aceptable.

3.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS CALCITA FULLPROF VS TOPAS® DE BRUKER.

Al analizar los resultados numéricos en esta muestra de dos fases, se puede observar que la cuantificación en las fases muestra una diferencia de 1.08% en ambos programas, en los parámetros de red la variación de resultados es mínima, lo cual manifiesta que la simulación ha sido realizada de la manera correcta y los modelos estructurales son adecuados, con lo que se demuestra que los datos cristalográficos ingresados a partir de las tarjetas desarrolladas son válidos para trabajar el refinamiento, con el R_{wp} se observa que la minimización se lleva a cabo de mejor manera con TOPAS® de Bruker.

El trabajo de refinamiento y cuantificación usando TOPAS® de Bruker es rápido y usa pocos pasos, mientras que Fullprof requiere: revisar el archivo PCR, que no se vayan líneas vacías, ya que puede ocurrir inversión de matriz con ceros y esto crear un error de falsos mínimos, por lo tanto, la rapidez es mayor en TOPAS® de Bruker. TOPAS® de Bruker permite refinar el desplazamiento de la muestra, lo cual es físicamente más realista que refinar el cero, porque los valores del cero del equipo normalmente no cambian durante la operación del equipo, sin embargo por facilidad de cálculo es que se procede a refinar el cero en Fullprof en lugar del desplazamiento de la muestra.

3.6 SISTEMA HEMATITA EN FULLPROF.

Una vez determinados los datos cristalográficos a trabajar para cada fase, se ingresaron en el programa correspondiente (Fullprof y TOPAS® de Bruker) y se llevó a cabo la secuencia de refinamiento, hasta llegar a la convergencia.

En la Fig. 26 se tiene el resultado gráfico del refinamiento en Fullprof.

Las intensidades calculadas no se ajustan a los puntos experimentales completamente, lo cual implica que el programa está generando errores excesivos, ya que el refinamiento requiere de mucho cuidado, tiempo al emplear más de dos fases y establecer límites para los valores de los diversos parámetros refinados.

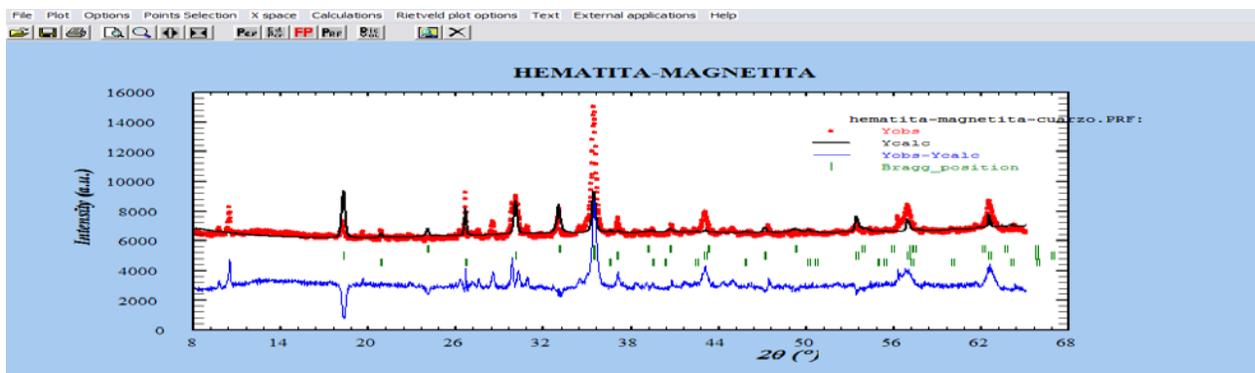


Figura 26. Cuantificación de fases sistema hematita en Fullprof.

En la Tabla 4 están los valores numéricos del refinamiento en el sistema hematita obtenidos del programa Fullprof.

Tabla 4. Resultados numéricos del refinamiento en el sistema hematita obtenidos del programa Fullprof.

	Magnetita	Hematita	Cuarzo
Cantidad%	61	5.12	33.88
Cero	-0.0281		
Desplazamiento	0		
Parámetros de red			
a	8.3962	5.0578	4.9134
b	8.3962	5.0578	4.9134
c	8.3962	13.7964	5.4053
R_p	172		
R_{wp}	78.7		
Bondad de ajuste	867.833		

El R_p es muy elevado, lo cual implica que los puntos calculados están muy alejados de los puntos experimentales, R_{wp} es alto lo cual muestra que la minimización no se ha realizado correctamente.

3.7 SISTEMA HEMATITA TOPAS® DE BRUKER.

En la Fig.27 se tiene el resultado grafico del refinamiento en TOPAS® de Bruker. El ajuste en todo el difractograma presenta mejores resultados, a pesar de presentar fases más complejas y reflexiones traslapadas, a diferencia de Fullprof que no realizo el ajuste de manera correcta.

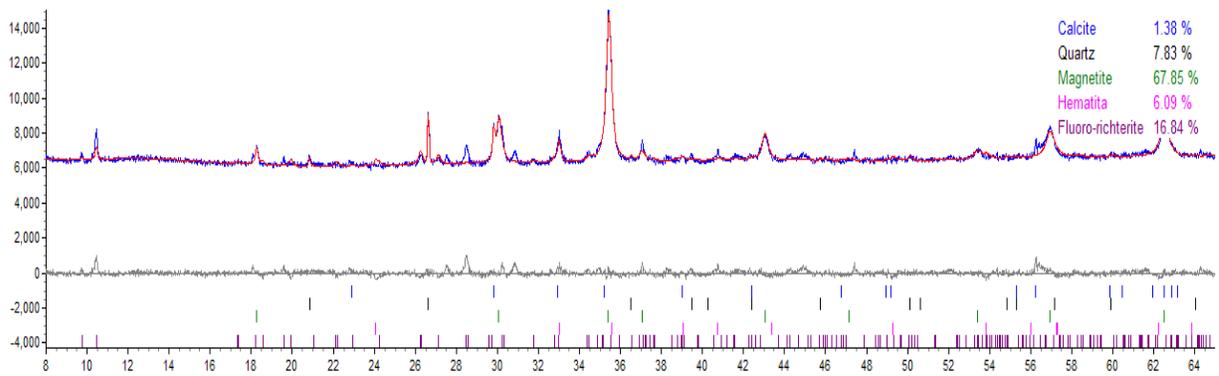


Figura 27. Cuantificación de fases hematita en TOPAS® de Bruker.

En la Tabla 5 están los valores numéricos del refinamiento en el sistema hematita obtenidos del programa TOPAS® de Bruker.

Tabla 5. Resultados numéricos del refinamiento en el sistema hematita obtenidos del programa TOPAS® de Bruker.

	Magnetita	Hematita	Cuarzo	Fluororichterita	Calcio
Cantidad%	67.85	6.09	7.83	16.84	1.38
Cero	0				
Desplazamiento	0.0131				
Parámetros de red					
a	8.3993182	5.0456156	4.9168429	9.95903	5.0953038
b	8.3993182	5.0456156	4.9168429	18.1120201	5.0953038
c	8.3993182	13.8292552	5.4038827	5.2683759	16.3046660
R _p	1.50487				
R _{wp}	2.08306				
Bondad de Ajuste	1.7089				

El R_p es muy bajo lo cual demuestra que los puntos calculados están a muy poco de encontrarse igualados a los experimentales, el R_{wp} también es muy bajo lo que implica que la minimización se ha realizado de la manera correcta.

3.8 DISCUSIÓN DE RESULTADOS HEMATITA FULLPROF VS TOPAS® DE BRUKER

En Fullprof, la manera de calcular y llevar a la convergencia numérica en esta muestra de cinco fases, se puede observar que la cuantificación en las tres primeras fases muestran diferencias muy elevadas: magnetita 6.85%, hematita 0.97%, cuarzo 26.05%, las últimas dos fases no están siendo cuantificadas en Fullprof, en los parámetros de red la variación de resultados es mínima, lo cual, nos demuestra que la simulación ha sido realizada de la manera correcta, sin embargo fue interrumpida debido a que mientras más fases son refinadas es mayor el cuidado que se debe tener, ya que el programa es sensible a errores.

TOPAS® de Bruker muestra un R_{wp} del 2.083 con lo que se puede ver que se ha realizado una cuantificación lo más cercana y exacta posible, mientras que Fullprof demuestra que mientras más fases existan en la muestra el error se va incrementando haciendo más complicada la cuantificación y la secuencia de refinamiento.

El modelo de la estructura es adecuado, lo cual se observa en los valores numéricos semejantes obtenidos en los parámetros de red de la magnetita, hematita y cuarzo, no así la parte instrumental, dado que en primer lugar, además de la complejidad por las fases, el equipo usa un detector de ojo de lince, el cual no es posible modelarlo en Fullprof con las herramientas instaladas en la hoja de cálculo del PCR.

CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolló la secuencia para preparar tarjetas de información cristalográfica y se probó su validez en función de las tablas cristalográficas, su ejecución en el análisis cuantitativo de muestras problema de materias primas que componen a la caliza, componente mayoritario del cemento y la hematita, componente minoritario necesario para mejorar la calidad del clínquer.

Mediante el software de EVA se identificaron las fases de la calcita y la hematita. Se probaron las tarjetas de datos cristalográficos en los programas Fullprof y TOPAS® de Bruker aproximando los picos de difracción para comparar resultados, los datos suministrados en las tarjetas preparadas fueron validados, dado que se obtuvieron resultados semejantes en parámetros de red, y en cantidad de fase para el sistema calcita, en el caso de la hematita, con Fullprof la validez del modelo estructural se observa en los parámetros de red semejantes a los obtenidos con TOPAS y las iteraciones no llevaron a convergencia alguna; sin embargo se mantiene la validez del modelo estructural, ya que TOPAS® de Bruker realizó una aproximación de picos de difracción y la cuantificación con valores de R_{wp} debajo del 10%.

En el caso de un sistema bifásico como la muestra de calcita ambos programas reportan resultados similares, por lo que se considera que los datos cristalográficos son los correctos.

Sin embargo cuando se trata de muestras con más fases TOPAS® de Bruker resulta ser un programa más eficiente ya que sigue arrojando valores aceptables de refinamiento y cuantificación por lo que se confirma que los datos cristalográfico son correctos.

BIBLIOGRAFIA

1. - F. Sorrentino., "Cement and Concrete Research", vol.41, pages 616-623, (2011).
2. - Dauter, Zbaniw., "Data-collection strategies". Acta crystallographyca, vol.D55, pages 1703-1717, (2006)
- 3.- W.G. Moffat. "Estructura", Colección Ciencia de los materiales, 1ra Ed., Edit. John Wiley, USA, 1986.
- 4.- W. Borchardt. "Crystallography", 1ra Ed., Edit. Springer, Berlin, 1995.
- 5.- R. Gallego. "La difracción de los Rayos X", 1ra Ed., Edit. Claudio Coello, Madrid, 1892.
6. - J.I. Langford and D. Louêr,"Powder diffraction", vol.59, pages 131-234, (1996).
7. - P. Whitfield and L.Mitchell, "Quantitative Rietveld analysis of the amorphous content in cements and clinkers", vol.38, pages 415-421, (2003).
8. - H.P, Klug, L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures", 2nd Ed., Edit. Jhon Wiley, USA, 1974.
9. - A.D. Krawitz, "Introduction to Diffraction in Materials Science and Engineering", 1ra Ed., Edit. John Wiley, USA, 2001.
10. - F.H. Chung, D.K. Smith, "Industrial Applications of X ray Diffraction",1ra Ed, Edit. Marcel Dekker, USA, 2001.
11. - R.A. Young," The Rietveld Method", 1ra Ed., Edit. Oxford, USA, 1995.

12. - H.M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinement" Acta Cryst., vol. 22, page 151, (1967).

13. - H.M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures" Acta Cryst, vol. 2, pages 65-71, (1969).

14.- R.A. Young and D.B. Wiles," Profile shape functions in Rietveld refinements" J. App. Cryst., vol.15, pages 430-438, (1982).

15. - R.A. Young and D.B. Wiles, "A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns" J. App. Cryst., vol.14, pages 149-151,(1981).

16. - Bruker AXS, "DIFFRAC.EVA: General software to evaluate X-ray diffraction data". User's Manual, Bruker AXS, Edit. Karlsruhe, Germany, 2008.

17. - J. Rodríguez-Carvajal, "FullProf Program", 1ra Ed., Edit. Saclay, France, 2005.

18. - Bruker AXS, "TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data". User's Manual, Bruker AXS,Edit. Karlsruhe, Germany, 2008.

ANEXO DEFINICIONES

Archivo CIF.- Archivo necesario para la obtención de los sitios (x,y,z) de cada fase en Fullprof y TOPAS.

Archivo DAT.- Archivo de datos experimentales obtenido de la difracción de rayos X para Fullprof.

Archivo PCR.- Archivo de entrada con los datos cristalográficos de cada fase para corrimiento del programa Fullprof.

Archivo RAW.- Archivo de entrada de datos experimentales obtenido de la difracción de rayos X para TOPAS.

Archivo STR.- Archivo necesario para el ingreso de los sitios (x,y,z) de cada fase en TOPAS.

Caracterizar.- Identificar las principales características de los sólidos para poder definir, planificar y/o implementar mejoras.

Difracción.- Fenómeno por el cual se produce una desviación de los rayos luminosos cuando pasan a través de un cuerpo o por una abertura de diámetro menor o igual que la longitud de onda.

Fases.- Porción de la materia con propiedades homogéneas.

Longitud de onda.- Distancia entre dos puntos sucesivos situados en la misma fase de un movimiento ondulatorio.

Máximo K.- Máximo punto de intensidad registrado en el difractograma asociado a una reflexión específica (hkl).

Tarjeta de datos cristalográficos.- Conjunto de datos cristalográficos de una fase; nombre, grupo espacial, número atómico, parámetros de red, posiciones, sitios(x,y,z) y ocupaciones, compilados en un documento.

y_i .- Intensidad experimental asociada a un punto i-ésimo.