

**DESARROLLO DE UN PROTOCOLO
PARA LA APLICACIÓN DEL MÉTODO DE RIETVELD Y DEL ESTÁNDAR INTERNO
EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS
CON CONTENIDO DE AMORFOS**

DANIELA JARAMILLO RAQUEJO

ESCUELA DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD EAFIT
MEDELLÍN, 2015

**DESARROLLO DE UN PROTOCOLO
PARA LA APLICACIÓN DEL MÉTODO DE RIETVELD Y DEL ESTÁNDAR INTERNO
EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS
CON CONTENIDO DE AMORFOS**

DANIELA JARAMILLO RAQUEJO

Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Físico

ASESOR: CLAUDIA CONSTANZA PALACIO ESPINOSA
MÁSTER EN CIENCIA DE MATERIALES – UNIVERSIDAD DE LIMOGES (FRANCIA)
CDT. DOCTOR EN CIENCIAS – UNIVERSIDAD DE LIMOGES (FRANCIA)

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FÍSICAS
ESCUELA DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD EAFIT
MEDELLÍN, 2015

Dedico este trabajo
a mis padres, Adriana y Darío,
a mi hermana, Valentina y
a mi Marco.

AGRADECIMIENTOS

A la empresa Cementos Argos S.A., en especial al Centro I&D, por posibilitar la realización de este trabajo por medio del suministro de las muestras y de la ejecución de todos los ensayos de difracción y espectroscopia de fluorescencia de rayos X.

Al técnico de laboratorio del Centro I&D, Jaime Querubín Orlas, por la orientación, dedicación y fundamental participación en la ejecución del trabajo.

A la jefe del Centro I&D, Ruby Estela Cardona López, por la confianza depositada en mí al proponerme el proyecto y por todo el apoyo brindado.

Al practicante en el Centro I&D, Bryan Dávila Ortiz, por la atención en la ejecución de los ensayos.

Al Ing. Gabriel Grisales, por su ayuda para llevar a cabo los análisis metrológicos.

A la Universidad Eafit, por el soporte institucional brindado y en especial a la línea de procesamiento de materiales por plasma del Grupo de Electromagnetismo Avanzado del Departamento de Ciencias Físicas por el apoyo al proyecto.

A mis profesores de carrera, que me han aportado tanto para formarme como profesional y persona.

A mi asesora Claudia Constanza Palacio Espinosa, por su acompañamiento, soporte y dirección en el trabajo, así como por la amistad que me ha brindado.

A mi compañera Tatiana Tabares Medina, por compartirme tantas cosas útiles.

A la Beca Fondo Social ANDI - Eafit, por el apoyo económico recibido.

Finalmente, agradezco padres, Adriana y Darío, porque les debo lo que soy, gracias por todo; a mi hermana, Valentina, por ponerme caritas en el computador y a Marco, también por alegrarme.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	3
1. PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO	6
1.1 OBJETIVO GENERAL	6
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
1.3 JUSTIFICACIÓN	6
2. ESTADO DEL ARTE	8
2.1 CRISTALINIDAD Y AMORFICIDAD	8
2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	9
2.2.1 Técnica de difracción de rayos X	10
2.2.1.1 Red cristalina recíproca y esfera de Ewald	12
2.2.2 Método de análisis de polvo por difracción de rayos X	15
2.3 CUANTIFICACIÓN DE FASES	16
2.4 CUANTIFICACIÓN DE AMORFOS	17
2.5 ANÁLISIS CUALITATIVO O IDENTIFICACIÓN POR EL MÉTODO DE HANAWALT	18
2.6 ANÁLISIS CUANTITATIVO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	18
2.6.1 Método de Rietveld	19
2.6.1.1 El modelo	19
2.6.1.2 Criterios de ajuste	21
2.6.1.3 Parámetros a ajustar	24
2.6.1.4 Análisis cuantitativo por el método de Rietveld	27
2.6.1.5 Ventajas del método de Rietveld	28

2.6.2	Método del estándar interno de cuantificación del contenido de amorfos	28
2.6.2.1	Porcentaje en peso de estándar a añadir óptimo en función del contenido de amorfos en la muestra: expresión propuesta por Westphal et al.....	30
2.6.2.2	Precisión e incertidumbre en función del porcentaje en peso de estándar añadido y contenido de amorfo en la muestra	31
2.6.2.3	Porcentaje en peso de estándar a añadir óptimo con base en el MAC: expresión propuesta por L. S. Zevin.....	34
2.6.2.4	Consideraciones respecto al porcentaje en peso de estándar a añadir.....	34
2.6.2.5	Ventajas del método del estándar interno	35
2.7	FACTORES QUE INTERFIEREN EN EL PATRÓN DE DIFRACCIÓN	35
2.7.1	Orientación preferencial	36
2.7.2	Microabsorción.....	38
2.7.3	Consideraciones respecto al tipo de estándar a añadir	40
3.	METODOLOGÍA.....	41
3.1	ESTUDIO DEL ESTADO DE LA TÉCNICA.....	41
3.2	ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS	41
3.2.1	Equipos, programas y procedimientos.....	42
3.3	OBTENCIÓN DEL PROTOCOLO DE CUANTIFICACIÓN	43
3.4	VALIDACIÓN DEL PROTOCOLO.....	45
3.4.1	Componentes y porcentajes en peso en las muestras de la validación	45
3.4.2	Metodología de aplicación del protocolo basado en la expresión de Westphal et al.	46
3.4.3	Metodología para la evaluación del rango y límites del protocolo basado en la expresión de L. S. Zevin	46
3.5	APLICACIÓN DEL PROTOCOLO.....	47
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49

4.1 ESTUDIO DEL ESTADO DE LA TÉCNICA.....	49
4.2 ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS	54
4.2.1 Contraste de algunos de los resultados del análisis de los parámetros del estándar interno con la teoría del porcentaje en peso de estándar a añadir óptimo en función del contenido de amorfos en la muestra: Westphal et al.....	54
4.2.2 Contraste de los resultados del análisis de los parámetros con la teoría del porcentaje óptimo y tipo de estándar a añadir con base en el MAC.....	55
4.3 PROTOCOLO DE CUANTIFICACIÓN OBTENIDO.....	58
4.3.1 Protocolo para el análisis cualitativo.....	59
4.3.1.1 Preparación del difractograma de la muestra	59
4.3.1.2 Identificación con las funciones del programa	60
4.3.1.3 Método analítico de identificación de fases propuesto	62
4.3.2 Protocolo para la aplicación del método del estándar interno	63
4.3.2.1 Verificar si el estándar a utilizar es compatible con la muestra.....	63
4.3.2.2 Obtener el porcentaje en peso óptimo a añadir a la muestra	64
4.3.3 Protocolo para el análisis cuantitativo.....	64
4.3.3.1 Ejecución del método de refinamiento de Rietveld	65
4.3.3.2 Corrección de la orientación preferencial	68
4.3.3.3 Aplicación del método del estándar interno	69
4.4 VALIDACIÓN DEL PROTOCOLO.....	70
4.4.1 Rango y límites de detección y de cuantificación: barrido de muestras con contenido de amorfos diferente.....	72
4.4.2 Incertidumbre de una estimación con el protocolo del proyecto.....	75
4.4.3 Repetibilidad y reproducibilidad: rangos y promedios	79
5. CONCLUSIONES	81

6. RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO 84

7. BIBLIOGRAFÍA..... 85

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Esquema del trabajo global.....	3
Figura 2. Dispersión de la radiación por un átomo.....	9
Figura 3. Reflexión de un haz de rayos X por los planos (hkl) de un cristal.....	11
Figura 4. Difractograma de rayos X de un sólido cristalino.	11
Figura 5. Difractograma de rayos X de un sólido amorfo.	11
Figura 6. Representación de la red recíproca.	13
Figura 7. Vectores de onda incidentes y difractados en la red recíproca.	13
Figura 8. Intersecciones de algunos vectores d^* con la esfera de Ewald.	14
Figura 9. Anillos de Debye e ilustración acerca de la información que contienen.....	14
Figura 10. Un difractómetro de rayos X, al que se le han retirado los escudos contra la radiación X.....	15
Figura 11. Esquema del método de difracción de rayos X y de las condiciones necesarias para la difracción.	15
Figura 12. Patrón de difracción observado, calculado y su diferencia de una mezcla de circonio cubica y tetragonal.	23
Figura 13. Forma de pico tipo Gaussiano.	25
Figura 14. Forma de pico tipo Lorentziano.....	26
Figura 15. Forma de pico tipo Pseudo-Voight.....	26
Figura 16. Efectos no lineales de la fórmula de cálculo de la porción de amorfos en la incertidumbre de la cuantificación de porciones de amorfo.....	31
Figura 17. Pendiente de la fórmula de cálculo de la porción en muestras con diferentes porcentajes de amorfo.....	32
Figura 18. Casos de orientación preferencial de partículas en forma de plaquetas y agujas.....	37
Figura 19. Anillos de Debye de especímenes con y sin orientación preferencial.....	37

Figura 20. Metodología de obtención del protocolo de cuantificación de fases.....	43
Figura 21. Dendrograma del análisis cluster a las muestras con las que se aplicó el protocolo.....	48
Figura 22. Ilustración <i>Search Peaks</i>	60
Figura 23. Ilustración <i>Search-Match</i>	61
Figura 24. Esquema protocolo de cuantificación por el método de Rietveld.....	64

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Algunas propiedades de los métodos de cuantificación de amorfos.....	17
Tabla 2. Valores de incertidumbre de algunas medidas de la porción de amorfo en una muestra.	33
Tabla 3. Patrón de difracción en función de algunos parámetros.	36
Tabla 4. Experimento de Brindley ilustrativo del efecto de microabsorción.	39
Tabla 5. Datos obtenidos acerca de los parámetros globales del método de Rietveld.	51
Tabla 6. Datos obtenidos acerca de los parámetros de las fases del método de Rietveld.	51
Tabla 7. Datos obtenidos acerca de los parámetros de ajuste del método de Rietveld. ...	52
Tabla 8. Datos obtenidos acerca de las condiciones operacionales, experimentales y programas más utilizados.	53
Tabla 9. Datos obtenidos acerca de los parámetros del método del estándar interno.	53
Tabla 10. Ilustración porcentajes de estándar añadido: precisión.	55
Tabla 11. Ilustración porcentajes y tipo de estándar añadido: MACs.	56
Tabla 12. Comparación entre los PPOE _w esperados y estimados de las muestras de la validación y los porcentajes en peso de amorfos cuantificados al agregar 50 % p/p de CaF ₂	71
Tabla 13. Mezclas de las que se obtuvieron los resultados de la validación.	71
Tabla 14. MACs de las muestras de la validación y sus respectivos PPOE _z de CaF ₂	72
Tabla 15. Porcentajes en peso de amorfos cuantificados con tres porcentajes en peso diferentes de estándar interno añadido.	73
Tabla 16. Medidas de la incertidumbre de la cuantificación cuando se usa 15 y 20 % p/p de estándar, el PPOE _z de CaF ₂ y el PPOE _w en las muestras de la validación.	74
Tabla 17. Rangos y límites de detección y cuantificación del protocolo del proyecto.	75
Tabla 18. Magnitudes de entrada en análisis de la incertidumbre de una medición con el protocolo del proyecto.	76

Tabla 19. Resumen incertidumbre de la medición con el protocolo.	79
Tabla 20. Datos de entrada en la evaluación de la repetibilidad y reproducibilidad.	80
Tabla 21. Parámetros y valores en la evaluación de la repetibilidad y reproducibilidad....	80

LISTA DE ANEXOS

pág.

Anexo A. Instructivo de cuantificación de fases y amorfos con el programa X'Pert Highscore Plus® v3.0 de Panalytical®.....	94
--	----

RESUMEN

La técnica de difracción de rayos X de muestras en polvo se ha convertido en una de las herramientas más útiles en el ámbito internacional para el análisis mineralógico cuantitativo de materiales. Con base en esta técnica se han desarrollado diversos métodos con los cuales no solo es posible obtener información cualitativa y cuantitativa de las fases cristalinas en un material, sino también del contenido de amorfos si el material es semicristalino. Los métodos de este tipo más difundidos son el método de cuantificación de fases de Rietveld y el método del estándar interno de cuantificación del contenido de amorfos. En el método de Rietveld se modela todo el perfil de difracción observado a partir de parámetros estructurales de las fases constituyentes, lo que permite refinar parámetros de naturaleza instrumental y cristalográfica, se compara el difractograma calculado y el observado, se reducen las diferencias a través del método de mínimos cuadrados y se obtiene a partir de esto los resultados cuantitativos. En el método del estándar interno se obtiene un estimativo del contenido de amorfos mezclando con la muestra una cantidad conocida de un estándar interno apropiado y con base en esto, se corrige el contenido de fases en la mezcla cuantificado por el método de Rietveld.

El trabajo consistió en el estudio y evaluación del método de Rietveld y del estándar interno, para lo cual se indagó acerca del efecto en el contenido de amorfos cuantificado al variar el tipo de estándar interno utilizado y su cantidad añadida. Se estudiaron los factores de distorsión relacionados con la orientación preferencial, la microabsorción y el efecto en los resultados del tipo de parámetros refinados en el modelamiento del perfil de difracción, con el objeto de proponer un protocolo validado de cuantificación del contenido de amorfos en materiales cerámicos con base en los métodos de Rietveld y del estándar interno usando el programa X'Pert High Score Plus® v3.0e de PANalytical®, así como de aplicarlo en la caracterización de ciertos materiales seleccionados.

Palabras clave: difracción de rayos X, método de Rietveld, método del estándar interno, análisis cuantitativo, material semicristalino, X'Pert High Score Plus®.

ABSTRACT

The X-ray diffraction technique has become one of the most useful tools in the international scope for quantitative mineralogical analysis of materials. Based on this technique there have been developed diverse methods with which it is not only possible to obtain qualitative and quantitative information of the crystalline phases in a material, but also of the content of amorphous if the material is semicrystalline. The most widely used methods of this type are the method of phase quantification of Rietveld and the internal standard method of quantification of the content of amorphous. In the Rietveld method the whole spectrum is modeled from the components structural data, what allows to refine instrumental and crystallographic parameters, the calculated and actual diffractograms are compared, the differences are minimizing through the least squares method and the quantitative results are obtained from this. In the internal standard method an estimate of the amorphous content is obtained by introducing in the sample a known amount of an appropriate internal standard and based on this, correcting the phase content in the mixture quantified by the Rietveld method.

The work consisted in the study and evaluation of the Rietveld and internal standard method, therefore the effect on the content of amorphous quantified when varying the type of internal standard used and its amount added was studied. The distortion factors related to the preferential orientation, microabsorption and the effect on the results of the type of parameters refined in the modeling of the diffraction profile were studied; in order to propose a validated quantification protocol of amorphous content of ceramic materials based on the Rietveld and internal standard methods using the X'Pert High Score Plus® v3.0e software package by PANalytical®, as well as to apply it in the characterization of certain chosen materials.

Keywords: X-ray diffraction, Rietveld method, internal standard method, quantitative analysis, semicrystalline material, X'Pert High Score Plus®.

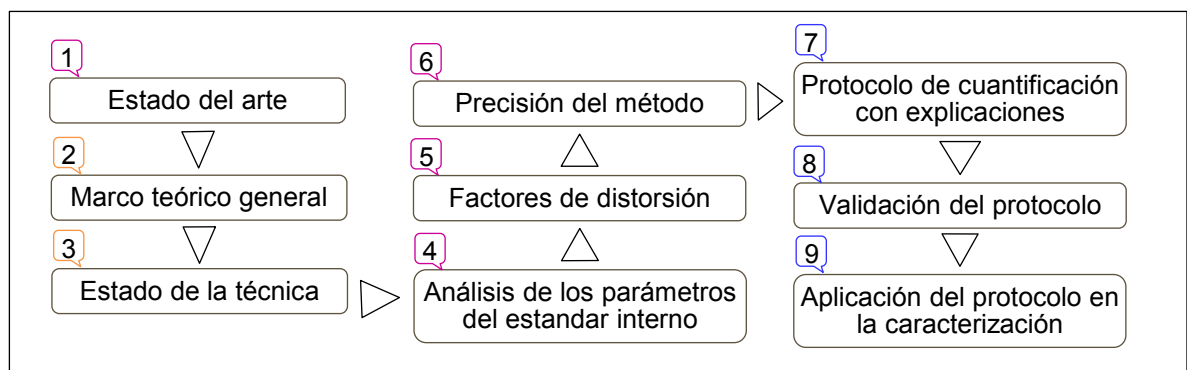
INTRODUCCIÓN

El Proyecto de Grado para optar al título de Ingeniero Físico estuvo dirigido al estudio y evaluación del método de Rietveld y del estándar interno, para proponer un protocolo validado de cuantificación del contenido de amorfos en materiales cerámicos y aplicarlo en la caracterización de ciertos materiales seleccionados. La motivación para la ejecución del proyecto surgió del interés en indagar acerca de uno de los métodos de caracterización de materiales de mayor uso en la actualidad y al cual se tuvo acceso durante el periodo de práctica profesional en el Centro de Investigación y Desarrollo de la empresa Cementos Argos S.A..

El Proyecto de Grado se ejecutó a partir de conclusiones de análisis previos llevados a cabo en las materias Práctica Profesional y Proyecto Avanzado II; el marco teórico básico y el análisis del estado de las técnicas de cuantificación (ítems 2 y 3 en la Figura 1) consistieron en los alcances del Proyecto Especial de Práctica y la evaluación teórico - práctica de la cuantificación del contenido de amorfos (ítem 1 y del 4 al 6 en la Figura 1) constituyó el Proyecto Avanzado II. El Proyecto de Grado, desarrollado en el marco de la materia Trabajo de Grado, consistió finalmente en: i) la evaluación de la cuantificación del contenido de fases y generación de un protocolo o procedimiento para la cuantificación del contenido de fases y amorfos en materiales cerámicos (ítem 7), ii) validación del protocolo propuesto (ítem 8) y iii) implementación del protocolo validado en la caracterización de ciertos materiales seleccionados (ítem 9).

Generalmente los protocolos de cuantificación del contenido de amorfos en muestras cerámicas más utilizados emplean un método para las fases cristalinas y posteriormente, con base en los resultados obtenidos, aplican un método de cuantificación del contenido de amorfos. Los métodos en los cuales se basa el protocolo de cuantificación del proyecto son el método de cuantificación de fases denominado método de refinamiento de Rietveld y el método de cuantificación de amorfos denominado método del estándar interno, los cuales se seleccionaron con base en la revisión del estado del arte acerca de los métodos de cuantificación de fases y contenido de amorfos en muestras, que se presenta en los ítems 2.3 y 2.4 del documento. Seleccionados los métodos, se estudió la teoría básica subyacente (parte de lo que se expone en el documento en el Capítulo 2) y se realizó un

Figura 1. Esquema del trabajo global.



estudio del estado de las técnicas seleccionadas con los objetivos de: i) identificar los parámetros mayormente utilizados por los investigadores que realizan cuantificación de amorfos por el método del patrón interno y el método de Rietveld, así como los parámetros que mayormente influyen los resultados y ii) encontrar fuentes bibliográficas que aportaran información relevante a la revisión teórica de fondo de los métodos en los que se basaría el protocolo y de los parámetros que se encontró influyen en mayor medida los porcentajes en peso a obtener. Parte de los resultados de este estudio se expone en el ítem 4.1 del documento.

Identificados los parámetros, se procedió a evaluar su efecto en el contenido de amorfos final cuantificado mediante la aplicación de técnicas estadísticas, lo que requirió la realización de una serie de ensayos de prueba. Hasta este punto se había evaluado experimentalmente el efecto en el contenido de amorfos cuantificado de la variación de los parámetros propios del método del estándar interno, el siguiente paso consistió en analizar aquellas características que exhiben por sí mismas las muestras y que pueden llegar a modificar la intensidad de los picos de difracción y por ende los resultados finales obtenidos. Con base en las consideraciones de los autores, extraídas del estudio del estado de las técnicas, se identificaron los factores de distorsión propios de las muestras que ocurren con más frecuencia y que tienen mayor influencia y con base en esto se realizó un estudio teórico acerca de estos factores; conforme se realizó ese estudio se indagó acerca de las expresiones reportadas en la literatura que permitieran la aplicación óptima (respecto a la precisión) del método del estándar interno y que tomaran en cuenta las características intrínsecas de las muestras, se complementó lo anterior con una revisión adicional acerca de todas las consideraciones reportadas en la literatura relacionadas con la repetibilidad y reproducibilidad de los resultados que se obtienen al aplicar los métodos considerados en el proyecto y concluido lo anterior, se corroboró la pertinencia de lo encontrado en la literatura, mediante comparación con algunos de los resultados obtenidos de la evaluación del efecto de la variación de los parámetros llevada a cabo. Parte de los resultados de este análisis se expone en el ítem 4.2 del documento.

Lo novedoso del Trabajo de Grado radicó en la generación de un protocolo único de cuantificación del contenido de amorfos, que permitiera obtener resultados válidos para cualquier tipo de muestra cerámica a analizar y suficientemente documentado sobre el tipo y forma de selección de los parámetros de cuantificación; lo anterior se consiguió con base en: i) las apreciaciones de los autores de las publicaciones revisadas en el estudio del estado del arte y del estado de las técnicas del método de Rietveld y del estándar interno, ii) consideraciones fundadas en la revisión teórica de los métodos y parámetros involucrados y iii) los resultados del estudio sobre la estabilidad de los algoritmos del programa al aplicar el método de Rietveld y el tipo de resultados a obtener al combinar ciertos parámetros del método, para lo cual se realizaron al menos 400 cuantificaciones de prueba sobre muestras reales. El protocolo de cuantificación de proyecto se expone en el ítem 4.3.

Con el objetivo de validar el protocolo del proyecto se realizaron los siguientes análisis metrológicos: i) evaluación del rango y límites de detección y de cuantificación del método, con base en el seguimiento de la precisión y veracidad de los resultados de las muestras de la validación y ii) evaluación de la incertidumbre y la repetibilidad y reproducibilidad del método, con base en la definición de la Guía para la expresión de la incertidumbre de la medida (GUM) [6] y el método de determinación de los componentes

de la precisión denominado r&R o de rangos y promedios [9], respectivamente. Los resultados de la validación se exponen en el ítem 4.4.

Adicional a lo que se ha mencionado, en el Capítulo 1 se presentan los objetivos general y específicos, así como la justificación del proyecto y el Capítulo 3 contiene las descripciones acerca de la metodología con la cual se desarrolló el análisis del efecto de la variación de los parámetros, la obtención del protocolo de cuantificación del proyecto y la validación y aplicación del mismo.

GLOSARIO

ANÁLISIS CLUSTER O DE AGRUPAMIENTO: se lleva a cabo para simplificar el análisis de grandes lotes de datos, en éste se agrupan patrones de difracción observados estrechamente relacionados en *clusters* y se marcan o diferencian los difractogramas más representativos de cada grupo, así como los patrones disimilares del lote. Cada conjunto de datos representa un grupo o *cluster* diferente y en cada paso del análisis, los *clusters* que cumplan con el grado de semejanza requerido al momento son combinados dentro de un mismo *cluster*. Las distancias respecto al grado de semejanza entre todos los objetos combinados son registradas en orden para construir un dendrograma en forma de diagrama de árbol [1].

BACKGROUND: intensidades en el espectro de difracción que son causadas por dispersión incoherente, fluorescencia y reflexión de los rayos X con otras longitudes de onda que no contribuyen a la información difractada [2].

CELDA UNITARIA: es el grupo más pequeño de átomos o partículas que conserva las características generales de toda la red y que mediante traslación repetida en las tres direcciones del espacio, constituyen la totalidad del cristal [3].

ESTIMACIÓN PUNTUAL: el objetivo de la estimación puntual consiste en usar estadísticos, los cuales son variables aleatorias cuyo valor se calcula a partir de los datos de la muestra, para estimar el valor del parámetro poblacional de interés, el número resultante se denomina estimación puntual [4].

EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE TIPO A: la incertidumbre de una magnitud de entrada X_i obtenida a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad, se estima con base en la dispersión de los resultados individuales. Si X_i se determina por n mediciones independientes, resultando en valores q_1, q_2, \dots, q_n , el mejor estimado x_i para el valor de X_i es la media de los resultados individuales. La incertidumbre estándar $u(x_i)$ de X_i se obtiene finalmente mediante el cálculo de la desviación estándar experimental de la media [5].

EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE TIPO B: la evaluación tipo B de la incertidumbre típica se utiliza cuando la estimación x_i de una magnitud de entrada X_i no ha sido obtenida a partir de observaciones repetidas. La incertidumbre típica $u(x_i)$ se obtiene entonces, mediante decisiones científicas basadas en la información disponible acerca de la variabilidad posible de X_i . El conjunto de la información puede comprender: resultados de medidas anteriores, la experiencia o el conocimiento general del comportamiento y propiedades de los materiales y los instrumentos utilizados, los datos suministrados por certificados de calibración, la incertidumbre asignada a valores de referencia procedentes de libros y manuales, el juicio profesional, normas o literatura, etc. Según la fuente de la que se obtiene esa incertidumbre tipo B, ésta se estimará de distinta manera [5].

INCERTIDUMBRE: una medida sin una indicación cuantitativa de la calidad del resultado es inservible, esta indicación es lo que se denomina incertidumbre. Según la definición de la Guía para la expresión de la incertidumbre de la medida (GUM) [6], la incertidumbre es

el parámetro asociado al resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente pueden ser atribuidos al mensurando o medida.

INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR COMBINADA: la incertidumbre estándar combinada, $u_c(y)$, consiste en la raíz positiva de la varianza del valor estimado de Y a partir de la suma de varianzas, denominada en este caso ley de propagación de incertidumbre [7]. Su expresión incluye: coeficientes de sensibilidad, $c_i = \partial y / \partial x_i$, que describen como varía la magnitud a medir Y (mensurando) en función de las variaciones en los valores de X_i , las incertidumbres individuales de las variables y el coeficiente de correlación, $r(x_i, x_j)$, entre las variables de entrada X_i . El coeficiente de sensibilidad es igual para todas las fuentes de incertidumbre relacionadas con la misma magnitud de entrada X_i [5], [7].

INCERTIDUMBRE EXPANDIDA: la incertidumbre expandida viene dada por $U(y) = k \cdot u_c(y) = t_p(v_{ef}) \cdot u_c(y)$, donde $t_p(v_{ef})$ es el factor derivado de la distribución t a un nivel de confianza p (por ejemplo 95 %) y v_{ef} es el número efectivo de grados de libertad considerados para la situación cuya incertidumbre se está obteniendo a partir de evaluaciones tipo A o B [7].

INTERVALOS ESTADÍSTICOS: una estimación puntual al ser solo un número, no es capaz de proporcionar información acerca la precisión y confiabilidad de la estimación. Una forma proporcionada por la estadística para informar acerca de lo anterior, consiste en reportar no un único valor sino un intervalo completo de valores posibles, una estimación de intervalo o intervalo de confianza (IC) [4].

MÉTODO: medio utilizado para llegar a un fin, del informe algunos ejemplos de método, el de Rietveld o el método del estándar interno [8].

MÉTODO DE PROMEDIOS Y RANGOS: Este método permite descomponer la variabilidad de un sistema en dos componentes independientes: la repetibilidad y la reproducibilidad a partir de la evaluación estadística de las dispersiones de los resultados en forma de rangos y promedios [9].

METROLOGÍA: la metrología es la ciencia que tiene por objeto el estudio de las propiedades medibles, las escalas de medida, los sistemas de unidades, los métodos y técnicas de medición, así como la evolución de lo anterior, la valoración de la calidad de las mediciones y su mejora constante [10].

NIVEL DE CONFIANZA: es una medida del grado de confiabilidad de un intervalo de confianza. Un nivel de confianza de 95 % indica que un 95 % de las muestras darían un intervalo que incluye μ_x , o cualquier parámetro que este siendo estimado y solo 5 % producirían un intervalo erróneo [4].

NÚMERO EFECTIVO DE GRADOS DE LIBERTAD: la ecuación de Welch – Satterthwaite es utilizada para calcular el valor de v_{ef} basada en los grados de libertad v_i de las incertidumbres estándar individuales de las magnitudes de entrada y la incertidumbre combinada obtenida. Los grados de libertad v_i para contribuciones obtenidas por evaluaciones tipo A tienen $n - 1$ grados de libertad; los grados de libertad v_i de contribuciones tipo B pueden tomarse como infinitos (∞), debido a que como provienen

del criterio del metrólogo soportado por la experiencia, son conocidos con un valor de certeza muy alto [5], [7].

PARÁMETROS DE RED: la celda unidad se define geoméricamente por 6 parámetros: tres ejes cristalográficos (a , b y c) y tres ángulos interaxiales (α , β y γ), en conjunto estos constituyen los parámetros de red de la celda unitaria [11].

PLANOS DE LA RED: son planos ficticios definidos por tres átomos no alineados que unen nodos de la red, los planos cristalográficos se identifican por tres índices, denominados índices de Miller, la notación de los planos es (hkl) y de una familia de planos $\{hkl\}$ [11].

REPETIBILIDAD Y CONDICIONES DE REPETIBILIDAD: la repetibilidad de los resultados de las mediciones es la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas de la misma magnitud por medir, efectuadas en las mismas condiciones de medición, estas condiciones, denominadas condiciones de repetibilidad, consisten en: mismo procedimiento de medición, mismo observador, mismo instrumento de medición utilizado en las mismas condiciones, mismo lugar y repetición dentro de un período de tiempo corto (NTC-2194) [12].

REPRODUCIBILIDAD: la reproducibilidad de los resultados de mediciones es una medida acerca de la cercanía entre los resultados de las mediciones de la misma magnitud por medir, efectuada bajo condiciones de medición diferentes; para que una expresión de la reproducibilidad sea válida, es necesario especificar las condiciones que cambian, estas condiciones pueden ser: el principio de medición, el método de medición, el observador, el instrumento de medición, el patrón de referencia, el lugar, las condiciones de uso y el tiempo (NTC-2194) [12].

TÉCNICA: consiste en las acciones precisas para llevar a cabo un método, en el informe sinónimo de procedimiento y protocolo [13].

1. PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO

1.1 OBJETIVO GENERAL

Aplicar la técnica de difracción de rayos X, el método de refinamiento de Rietveld y el método del estándar interno en la creación de un protocolo validado para la caracterización de materiales cerámicos policristalinos con contenido de amorfos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Producir un protocolo de cuantificación del contenido de amorfos en muestras que sea aplicable mediante el programa X'Pert High Score Plus® v3.0e de PANalytical® y que esté basado en los métodos de Rietveld y del estándar interno.
- Vincular al protocolo de cuantificación propuesto explicaciones teóricas y prácticas acerca de la selección y uso de los parámetros de análisis involucrados.
- Validar el protocolo propuesto mediante la realización de ensayos de difracción de rayos X de muestras previamente seleccionadas.
- Probar mediante métodos estadísticos que el protocolo de cuantificación del contenido de amorfos que se propuso ha sido validado satisfactoriamente.
- Ejecutar los análisis cuantitativos a los materiales cerámicos policristalinos con contenido de amorfos seleccionados para la validación y caracterización.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Los métodos involucrados en la ejecución del proyecto consisten en métodos de caracterización de materiales, que permiten determinar las fracciones en peso absolutas, es decir, la proporción de amorfos y fases cristalinas, de un espécimen. Lo anterior, es crítico en industrias como la farmacéutica, minera, de materiales cerámicos de alto desempeño y de cementos ya que estos métodos les permiten llevar un control cuantitativo del contenido de fases y amorfos en sus especímenes. Por otra parte, investigaciones acerca de los modelos de correlación entre las características de un material y sus variables microestructurales, como el contenido de fases y amorfos, se pueden realizar con base en caracterizaciones mineralógicas como las propuestas en el proyecto [14].

El presente proyecto se ha desarrollado gracias al interés mutuo del Centro I&D de la empresa Cementos Argos S.A. y la línea de procesamiento de materiales por plasma que pertenece al Grupo de Electromagnetismo Avanzado del Departamento de Ciencias Físicas de la Universidad Eafit, quienes previamente habían adelantado desarrollos

tendientes a implementar el mejor protocolo de cuantificación tanto de fases cristalinas como de amorfos en muestras de materiales cerámicos. No obstante, dichos protocolos eran variables, no se habían unificado ni validado por lo cual surge la necesidad y el interés de aunar esfuerzos para desarrollar los protocolos necesarios que permitan ofrecer una mayor confiabilidad, reproducibilidad y repetibilidad de los resultados, redundando esto en un mayor aprovechamiento de los recursos de conocimiento que posee la empresa Cementos Argos S.A. y la Universidad Eafit e incrementando así la calidad que se puede ofrecer con los resultados de las investigaciones.

El proyecto está enmarcado dentro de los conceptos de la ciencia de materiales, la cual estudia la relación entre la estructura de los materiales a escala atómica o molecular y sus propiedades macroscópicas, describiendo su comportamiento desde un punto de vista que combina la visión de la química, de la física y de la ingeniería y la cual juega un papel preponderante en el futuro desarrollo científico y tecnológico del país. La ejecución del proyecto exige que: i) se conozca sobre la estructura interna de los materiales, sus características y propiedades; ii) se comprendan los fenómenos y leyes de las áreas de la física involucrados en las técnicas de las que hace uso el proyecto, entre los que se destacan: la técnica de espectrometría de fluorescencia y difracción de rayos X; iii) se tengan bases en la modelación de fenómenos físicos, bases que se aplican al utilizar los métodos de Rietveld y del estándar interno en el proyecto y iv) se apliquen las bases para la ejecución de proyectos que combinan la ciencia y la ingeniería. La integración de los cuatro puntos mencionados hace que el proyecto cuente con el alcance y nivel suficiente para ser abordado como un Proyecto de Grado para optar al título de Ingeniero Físico.

2. ESTADO DEL ARTE

Se presenta en este capítulo: i) en qué consiste la microestructura cristalina y no cristalina de los materiales, ii) el fenómeno de difracción de rayos X, la técnica de difracción de rayos X, los modelos que permiten entender la técnica, el método de análisis de polvo por difracción de rayos X, iii) una clasificación tanto de los métodos de cuantificación de fases cristalinas, como de los métodos de cuantificación del contenido de amorfos en muestras semicristalinas, exponiendo en general, los principios en los que se basan los métodos, comparaciones entre estos, las ventajas y desventajas de unos sobre los otros, en específico las ventajas respecto a los métodos expuestos, de los métodos seleccionados para el protocolo de cuantificación del proyecto, dadas las necesidades particulares de los grupos involucrados en la ejecución del proyecto y iv) una descripción acerca de las técnicas, métodos, teorías y modelos involucrados en la ejecución del proyecto, en qué consiste el método de identificación de Hanawalt en el que se basa el análisis cualitativo anterior a la aplicación del protocolo de cuantificación del proyecto, los principios y modelos encontrados en la literatura en los que se basa el protocolo de cuantificación del proyecto, el método de Rietveld y del estándar interno, en qué consisten los factores de distorsión más frecuentes y con mayor influencia en los resultados finales a obtener de un análisis cuantitativo, resúmenes de las consideraciones rescatadas de la literatura acerca de las estrategias para utilizar los métodos del proyecto de la manera más adecuada.

2.1 CRISTALINIDAD Y AMORFICIDAD

Las diferencias de intensidad en la fuerza de cohesión que une átomos, iones, moléculas o conjuntos de moléculas, determina el estado del cuerpo: sólido, líquido o gaseoso. En los cuerpos sólidos la fuerza es suficientemente elevada para que se conserven la forma y el volumen. En rigor físico, los sólidos son aquellos que presentan una ordenación regular de las partículas en estructura cristalina. Pese a ello, también se consideran sólidos a otros cuerpos de estructura vítrea o amorfa, por contraposición a líquidos y gases. El orden cristalino sirve para distinguir la mayor o menor regularidad de las disposiciones atómicas. Esto permite establecer una clasificación general de las estructuras de los cuerpos sólidos:

- Monocristales: con orden de largo alcance. Cada átomo se encuentra en una misma posición respecto a los demás, por lo que la regularidad o "perfección" de la estructura es muy elevada. Su organización se aprecia a simple vista. Son característicos de algunos minerales y piedras preciosas.

- Policristales: su orden de cristalización alcanza hasta 0,1 mm, por lo que no se aprecia a simple vista. Son clásicos de los metales, aleaciones, piedras naturales y algunas cerámicas. Están formados por superposición de granos orientados aleatoriamente, pero dentro de cada uno existe orden cristalino perfecto. Se llama fase a toda porción homogénea de la materia, con estructura física y química diferenciada de las otras fases. Es homogénea pues todos sus puntos poseen la misma composición química y el mismo estado físico. Es diferenciada de otras cuando está separada por superficies llamadas interfaces, al otro lado de las cuales la estructura y propiedades cambian bruscamente.

En los materiales, las diferentes fases pueden estar simplemente mezcladas o reunidas (hormigón o materiales compuestos). Pero también pueden encontrarse formando lo que se denomina sistema, como en las aleaciones polifásicas (acero).

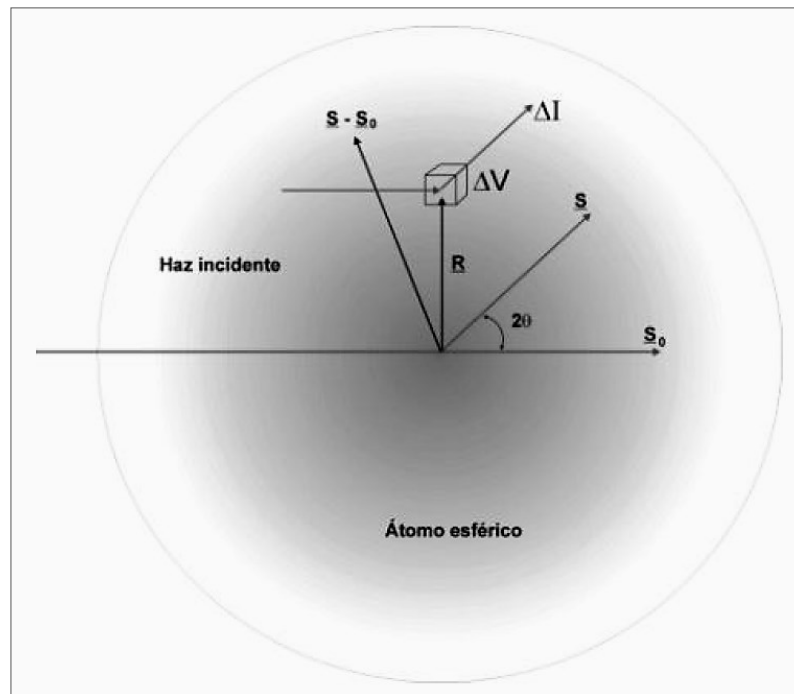
- Amorfos: su orden es de corto alcance y solo llega a unos cuantos átomos, pueden proceder de condensación de líquidos por enfriamiento rápido y son característicos de vidrios, cerámicas y algunos polímeros orgánicos.

Una explicación acerca de los sólidos no cristalinos se basa en la movilidad limitada que tienen los átomos a la temperatura de solidificación, de modo que pueden quedar atrapados e inmóviles antes de alcanzar configuraciones de energía mínima, si dicha solidificación se produce bruscamente. En los materiales amorfos, la organización se debe a las leyes de crecimiento, caso de la madera, o al proceso de fabricación, como en los geles rígidos para edificación (conglomerados) o los materiales compuestos (*composites*) [3].

2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción es un fenómeno netamente ondulatorio que conlleva la generación de interferencias constructivas entre las ondas dispersadas por un medio luego de producirse la interacción de las ondas incidentes con ese medio. La interacción puede ocurrir a través de dos procesos diferentes: el primero, es cuando un haz de rayos X incide sobre

Figura 1. Dispersión de la radiación por un átomo.



Fuente: J. A. Pinilla Arismendy [15].

un átomo y sus electrones son puestos a oscilar alrededor del núcleo como resultado de la perturbación ocasionada por el campo eléctrico oscilante de los rayos X. El dipolo formado por la oscilación de los electrones actúa, en acuerdo con la teoría electromagnética, como fuente de radiación de la misma frecuencia que la radiación incidente. A este tipo de dispersión se le llama comúnmente dispersión coherente ya que la radiación al chocar con la materia, se desvía sin pérdida de energía. Un caso particular de dispersión coherente es precisamente la difracción, fenómeno en el que se funda la difracción de rayos X. En la Figura 1 se puede observar este tipo de fenómeno, en el cual, la diferencia entre los vectores del haz incidente (S_0) y difractado (S) se conoce como vector de dispersión ($S-S_0$).

El vector de dispersión tiene una importancia trascendente en difracción de rayos X ya que representa el cambio de dirección que experimenta el rayo incidente sobre el cristal al producirse el fenómeno. Ahora, si hay pérdida de energía durante la interacción rayos X – materia y un cambio en la longitud de onda de la radiación, al fenómeno se conoce como dispersión incoherente, dentro de esta categoría de fenómeno se encuentra la dispersión de Compton. El segundo proceso de interacción entre un medio y ondas incidentes, es la absorción de la radiación, los fotones son absorbidos por los átomos y aumentan su temperatura. Las discontinuidades que se observan en las curvas de absorción, son atribuidas al fenómeno fotoeléctrico mediante el cual el fotón absorbido remueve uno de los electrones internos del elemento absorbente [15].

2.2.1 Técnica de difracción de rayos X

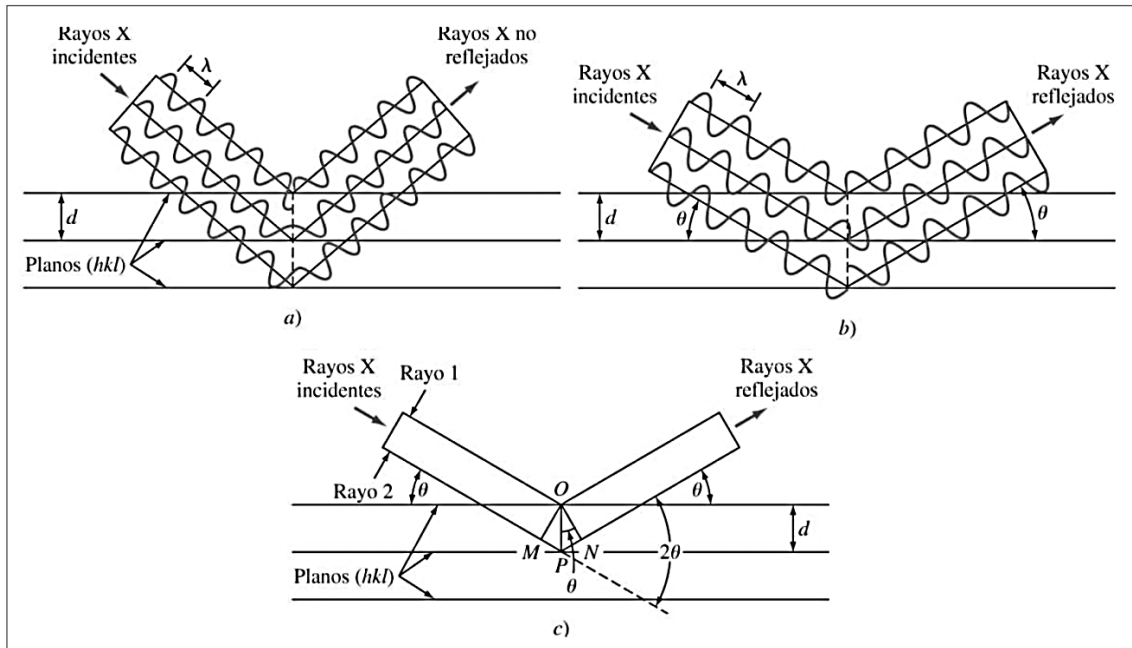
La técnica de difracción de rayos X se funda en el hecho de que algunos rayos X tienen longitudes de onda aproximadamente iguales a la distancia entre planos de los átomos en los sólidos cristalinos, de 0.05 a 0.25 nm (0.5 a 2.5 Å) y que pueden generarse picos de difracción reforzados de intensidad variable debida a la interferencia constructiva cuando un haz de rayos X choca con un sólido cristalino. Para describir las condiciones geométricas necesarias para que se produzcan rayos difractados o reforzados de los rayos X reflejados, considérese un haz de rayos X monocromático que incide en un cristal (véase la Figura 2). Para simplificar, se sustituyen los planos cristalinos de los centros atómicos de dispersión por los planos cristalinos que actúan como espejos reflejando el haz incidente de rayos X. En la Figura 2 las líneas horizontales representan un conjunto de planos cristalinos paralelos con índices de Miller (hkl). Cuando un haz de rayos X monocromático de longitud de onda λ incide en este conjunto de planos con un ángulo tal que las trayectorias de las ondas que abandonan los diferentes planos no están en fase, no se producirá reforzamiento del haz (Figura 2.a), debido a la interferencia destructiva que tiene lugar. Si las trayectorias de las ondas reflejadas por los diferentes planos están en fase, tiene lugar un reforzamiento del haz o bien se da una interferencia constructiva (Figura 2.b).

Considere ahora los rayos X incidentes 1 y 2 como se indica en la Figura 2.c. Para que estos rayos estén en fase, la distancia adicional recorrida por el rayo 2 que es igual a $MP + PN$, debe ser igual a un número entero de longitudes de onda λ . Así:

$$n\lambda = MP + PN \quad (1)$$

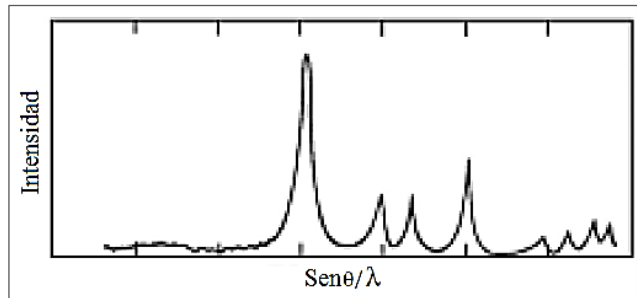
Donde $n = 1, 2, 3, \dots$ y se llama orden de difracción. Dado que MP y PN son equivalentes

Figura 2. Reflexión de un haz de rayos X por los planos (hkl) de un cristal.



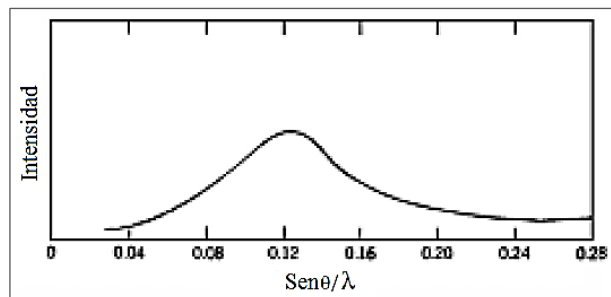
Fuente: W. F. Smith y J. Hasheml [16].

Figura 3. Difractograma de rayos X de un sólido cristalino.



Fuente: M. E. Reyes Melo y M. Hinojosa Rivera [17].

Figura 4. Difractograma de rayos X de un sólido amorfo.



Fuente: M. E. Reyes Melo y M. Hinojosa Rivera [17].

a $d_{hkl} \cdot \sin\theta$, donde d_{hkl} es el espaciado interplanar o distancia entre los planos del cristal de índices (hkl), la condición para la generación de interferencia constructiva o pico de difracción de radiación intensa debe ser:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2)$$

Esta ecuación, conocida como la ley de Bragg, da la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados reforzados en función de la longitud de onda λ de la radiación de rayos X incidente y del espaciado interplanar d_{hkl} de los planos cristalinos [16].

La Figura 4 expone un diagrama de rayos X de un polvo cristalino, presenta líneas nítidas, cada una corresponde a un plano cristalográfico. La Figura 4 corresponde a un material amorfo y muestra solamente una curva difusa, indicando la ausencia de planos cristalográficos. En ocasiones aparecen dos o tres protuberancias difusas en el gráfico, lo que es evidencia de ordenamiento de corto alcance [17].

2.2.1.1 Red cristalina recíproca y esfera de Ewald

Para describir una red cristalina es necesario considerar tres vectores no coplanares. Estos vectores (a, b, c) coinciden con los tres ejes independientes de la celda unidad. Así cualquier punto en la red cristalina puede estar descrito por un vector q , $q = ua + vb + wc$, donde u , v y w son números enteros. Los tres vectores base (a, b, c) y todos los derivados (q) representan traslaciones en la red, que trasladan la celda unidad, incluyendo cada átomo o molécula dentro de ella, en las tres dimensiones. Ahora, sean a , b y c las traslaciones elementales en una red cristalina tridimensional, denominada red directa. Una segunda red, recíproca a la red directa, está definida por tres traslaciones elementales a^* , b^* y c^* , tal que:

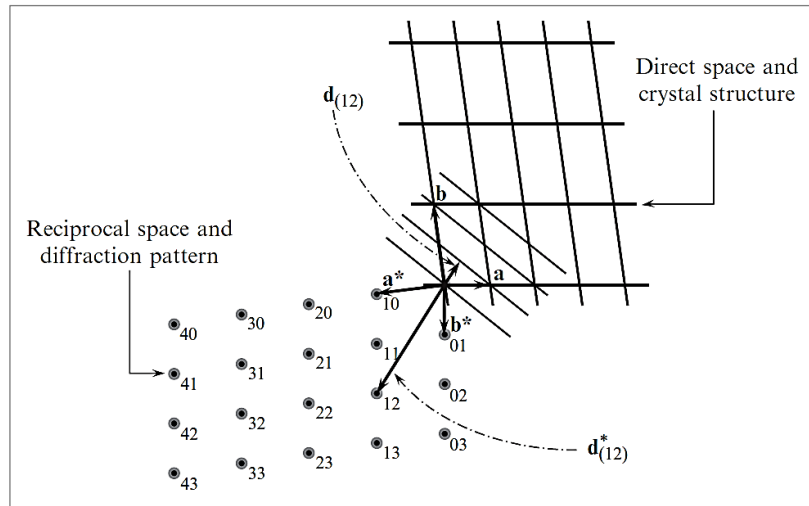
$$a^* \cdot b = a^* \cdot c = b^* \cdot a = b^* \cdot c = c^* \cdot a = c^* \cdot b = 0 \quad (3)$$

$$a^* \cdot a = b^* \cdot b = c^* \cdot c = 1 \quad (4)$$

con los productos en estas ecuaciones, productos escalares. En este concepto de red recíproca se cumple además que: a^* es perpendicular a b y c ; b^* es perpendicular a a y c y c^* es perpendicular a a y b . En términos de las distancias interplanares, d^* es perpendicular a los planos cristalográficos correspondientes y su longitud es inversamente proporcional a la distancia interplanar d , de la ecuación 2. Una consecuencia importante de lo anterior, es que el conjunto infinito de planos cristalográficos de la red directa, está representado por un solo vector o un punto al final del vector en la red recíproca.

En la representación de Ewald (véase la Figura 5) en el espacio directo, los átomos pueden estar localizados en cualquier parte, mientras que los picos de difracción están representados únicamente por puntos en la red recíproca. En esto se basa la mejor representación visual del fenómeno de difracción. Considérese una onda incidente con un vector de propagación k_o y una longitud de onda λ . Si la longitud de k_o es seleccionada como el inverso de la longitud de onda, $|k_o|=1/\lambda$, entonces la onda está caracterizada y k_o es su vector de onda. Cuando la longitud de onda es dispersada elásticamente, la

Figura 5. Representación de la red recíproca.

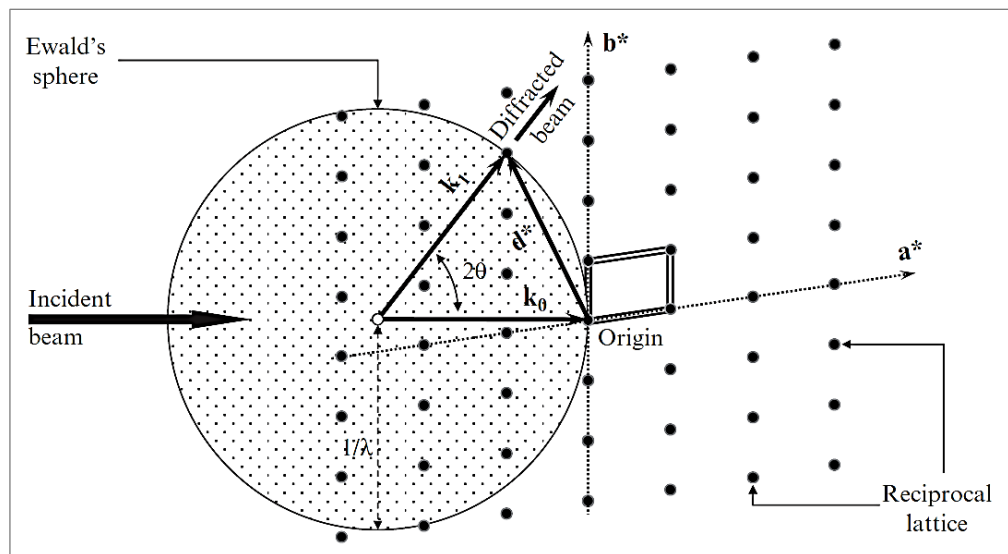


Fuente: V. K. Pecharsky y P. Y. Zavalij [18].

longitud de onda permanece constante. Así, la onda dispersada es caracterizada por un vector de onda, k_1 , el cual tiene la misma longitud de k_0 , $|k_1|=|k_0|=1/\lambda$. El ángulo entre k_0 y k_1 es 2θ (ver la Figura 2 y la Figura 6).

Ahora, se solapan estos dos vectores de onda con la red recíproca en la Figura 6, de tal forma que sea el origen el punto final de k_0 . En la representación de Ewald, difracción en la dirección de k_1 ocurre solo cuando su punto final coincide con un punto en la red recíproca. De la Figura 6 es evidente que k_1 es la suma de los vectores k_0 y d_{hkl}^* , donde $|d^*|=1/d$; con esto y un tanto de geometría ($\sin\theta = (d/2)/k_0$), es posible llegar a la ley de

Figura 6. Vectores de onda incidentes y difractados en la red recíproca.



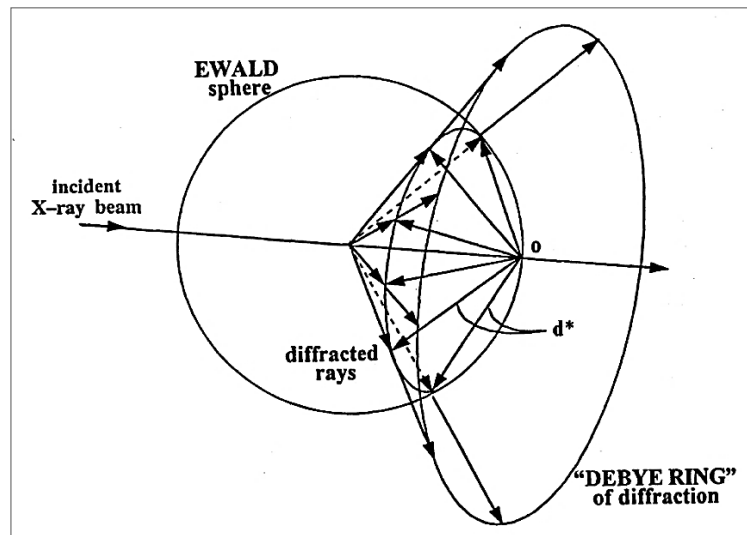
Fuente: V. K. Pecharsky y P. Y. Zavalij [18].

Bragg ya que se conoce la longitud de k_1 ($1/\lambda$) y su orientación respecto al vector de onda incidente, que es θ :

$$|k_1| \sin\theta = |k_o| \sin\theta = \frac{1}{2} |d^*| \Rightarrow 2d \sin\theta = \lambda \quad (5)$$

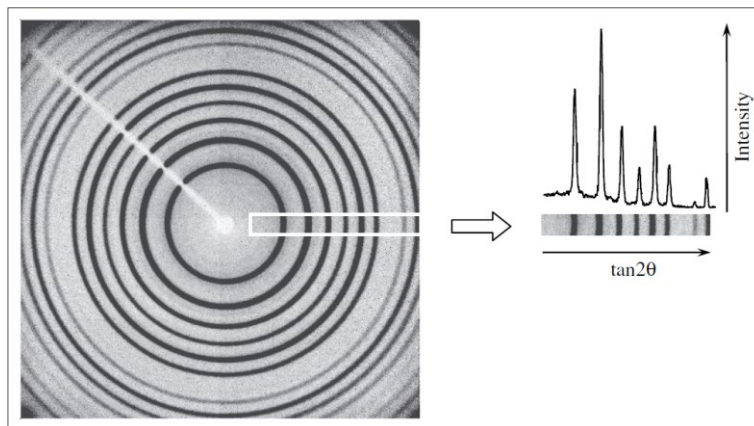
Considerando que k_o y k_1 tienen la misma longitud a pesar de la dirección de k_1 (la dirección de k_o está fijado en el origen de la red recíproca), sus puntos finales equidistan de un punto común y por lo tanto, todas las orientaciones de k_1 delinean una esfera, esta esfera es llamada la esfera de Ewald [18]. Ahora, todos vectores d^* que intersectan la esfera de Ewald crean unos conos, denominados de difracción (ver Figura 7), los cuales si intersectaran una película, puesta normal al rayo incidente, se producirían un conjunto de

Figura 7. Intersecciones de algunos vectores d^* con la esfera de Ewald.



Fuente: V. K. Pecharsky y P. Y. Zavalij [19].

Figura 8. Anillos de Debye e ilustración acerca de la información que contienen.



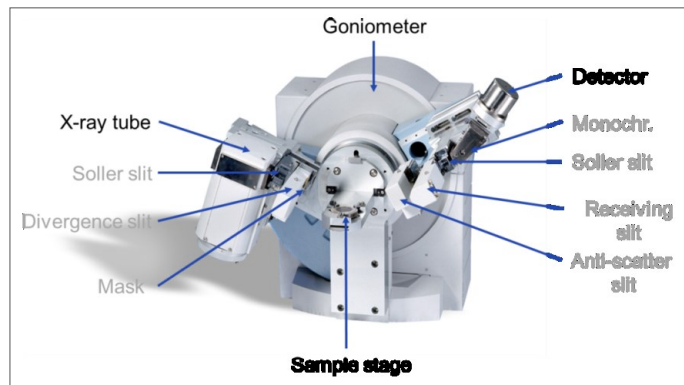
Fuente: V. K. Pecharsky y P. Y. Zavalij [18].

círculos concéntricos; círculos conocidos como los anillos de Debye (véase la Figura 8) [19]. En un difractómetro típico, como el de Debye – Scherrer o del tipo goniómetro (se expondrán más adelante), solo una franja estrecha de los anillos de Debye es escaneada ya que contiene suficiente información, como se ilustra en la Figura 8 a la derecha [18].

2.2.2 Método de análisis de polvo por difracción de rayos X

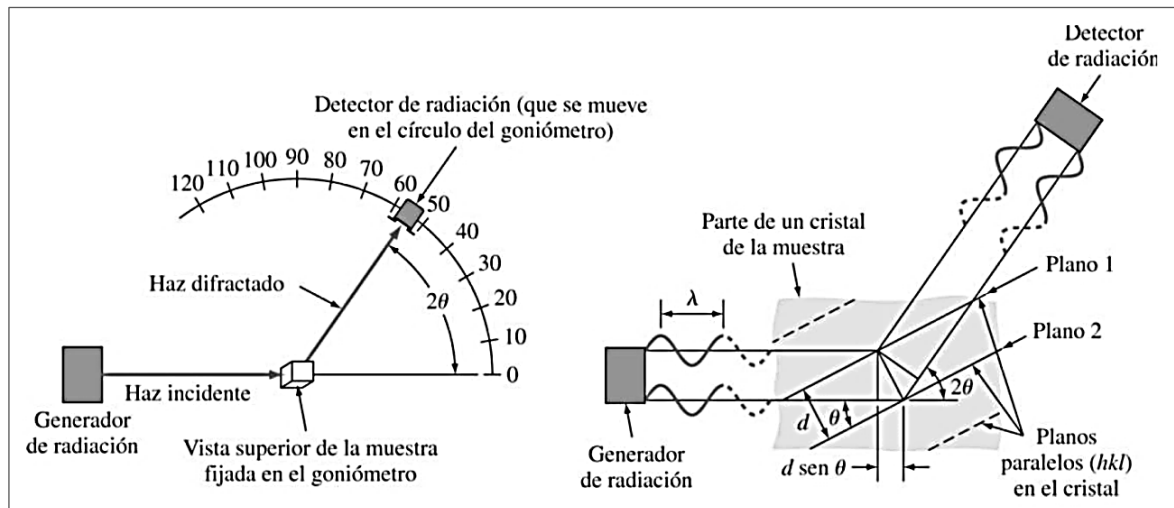
El método de análisis por difracción de rayos X más difundido es el método del difractómetro o goniómetro. En esta técnica se utiliza una muestra pulverizada de muchos cristales para que tenga lugar una orientación al azar y asegurar que algunas partículas estarán orientadas en el haz de rayos X para que cumplan las condiciones de difracción de la ley de Bragg. En los análisis modernos de cristales se utiliza un difractómetro de

Figura 9. Un difractómetro de rayos X, al que se le han retirado los escudos contra la radiación X.



Fuente: L. Gobbo [20].

Figura 10. Esquema del método de difracción de rayos X y de las condiciones necesarias para la difracción.



Fuente: W. F. Smith y J. Hashemi [16].

rayos X de geometría Bragg-Brentano como el de la Figura 9, el cual tiene un contador de radiación que detecta el ángulo y la intensidad del haz difractado. Un registro se encarga de graficar automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se desplaza por un goniómetro circular (Figura 10) que está sincronizado con la muestra en un intervalo de valores 2θ [16].

2.3 CUANTIFICACIÓN DE FASES

Los métodos de cuantificación de fases cristalinas pueden clasificarse en dos grupos, los métodos indirectos y los directos. Los métodos indirectos consisten en métodos de cuantificación basados en datos químicos, exigiendo un conocimiento previo de algunas de las características de la muestra, entre estos se encuentran los denominados métodos racionales o métodos de estimativa mineral y en específico entre estos, el método del cálculo de los potenciales de Bogue, creado específicamente en la industria del cemento Portland, para obtener las composiciones de las fases del clinker.

Los métodos directos se basan en la medida de propiedades inherentes de las fases, entre estos se encuentran: los métodos magnéticos, que utilizan el ferri o ferromagnetismo de algunas de las fases del material y su susceptibilidad magnética para determinar su abundancia; el método denominado de disolución selectiva, que para cuantificar usa la velocidad de disolución de las fases en ácidos o bases; el método de medidas de densidad, que separa físicamente las fases en una muestra para cuantificarlas y además permite hacer medidas sobre la cristalinidad; los métodos que hacen uso de la microscopía óptica y los que hacen uso de la microscopía electrónica de barrido; los métodos basados en análisis térmicos, que analizan las transiciones que se dan en el calentamiento y son específicas de cada fase y los métodos que hacen uso de los difractogramas de rayos X de la muestra, que basa sus medidas directamente sobre la estructura cristalina de las fases presentes y entrega picos de difracción que se relacionan con la abundancia de la fase en la muestra [21].

De lo anterior, se tiene que la difracción de rayos X de muestras en polvo es la técnica analítica más directa, la única verdaderamente sensible a las fases y la más usada para la cuantificación de fases en muestras [22]. Los métodos basados en esta técnica pueden ser de dos tipos. En el primer grupo, los métodos hacen uso de las relaciones de intensidad de los picos y áreas del difractograma, dentro de estos se encuentran: el método de difracción-absorción, el método RIR (Relación de intensidad de Referencia) y los métodos basados en curvas de calibración: método de adición de estándar, del estándar interno y el método del estándar externo. Estos últimos son diferentes al método del estándar interno que se expone en el ítem 2.6.2 y que se utiliza en el presente proyecto para cuantificar el contenido de amorfos en materiales semicristalinos. En el segundo grupo, se hace un modelamiento del patrón de difracción en su totalidad, mediante la implementación de programas analíticos especializados, el método de este tipo más difundido es el método de refinamiento de Rietveld [15], [23]. Este método de cuantificación de fases es en el que se basa el protocolo de cuantificación de fases del proyecto, por lo que en el ítem 2.6.1 se presentan sus principios, grados de precisión o criterios de ajuste, así como sus ventajas respecto a los métodos de cuantificación de fases que se mencionan en el presente ítem.

2.4 CUANTIFICACIÓN DE AMORFOS

Métodos de cuantificación como el método de refinamiento de Rietveld, se vuelven inaplicables cuando la muestra a estudiar tiene contenido de amorfos considerable, o en el mejor de los casos, la precisión de estos métodos se ve reducida. Pero conocer las fracciones en peso absolutas de un espécimen, es decir, la proporción de amorfos y fases cristalinas, es crítico en industrias como la farmacéutica, de polímeros y cementos [18]. Es por esto, que se han desarrollado métodos específicos para la cuantificación de amorfos, basados en diferentes aproximaciones y técnicas, dentro de estas se encuentran: la técnica de difracción de rayos X (DRX), la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS), la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la resistividad eléctrica y susceptibilidad a.c., análisis de estructura fina de absorción de rayos X (EXAFS) y análisis térmicos (TA). La difracción de rayos X, según se mencionó más atrás, es la técnica analítica más directa, la única verdaderamente sensible a las fases y además, más utilizada para el análisis cuantitativo de fases, pero también, es la más utilizada para la determinación del contenido de amorfos en muestras semicristalinas. Los métodos de cuantificación de amorfos basados en esta técnica están clasificados en dos categorías, los métodos indirectos y los métodos directos. Se presenta en la Tabla 1 un resumen acerca de las propiedades más importantes de estos los métodos.

Los métodos directos proveen una medida del componente amorfo mediante análisis de la contribución en intensidad del amorfo al patrón de difracción. Fases individuales no identificadas y el material amorfo pueden ser distinguidas y algunas aproximaciones permiten la cuantificación de más de un material amorfo si la calidad de los datos es suficiente. Los métodos indirectos están basados en el uso de estándares internos o externos. Solo los componentes cristalinos son analizados y subsecuentemente puestos en una escala absoluta. La fracción de amorfos es entonces calculada por la diferencia, eso es indirectamente. Algo importante acerca de estos métodos es que las fases indefinidas y el material amorfo no pueden ser distinguidas, solo la suma de ambos puede ser estimada. Los métodos que pertenecen a esta clasificación son: i) el método del

Tabla 1. Algunas propiedades de los métodos de cuantificación de amorfos.

Método	Tipo de cálculo	Requiere grupo de calibración o estándar	Puede corregir micro-absorción	Diferencia entre fases amorfas
Método de un solo pico	Directo	Grupo de calibración	Sí	Sí
Método de Rietveld	Directo	No	No	Sí
Estándar interno	Indirecto	Estándar interno	No	No
Estándar externo	Indirecto	Estándar externo	No	No
PONKCS	Directo	Solo una mezcla	Sí	Sí
LCM	Directo	Grupo de calibración	Sí	Sí
DOC	Directo	Caso dependiente	Sí	Sí

Fuente: Arnt KERN, Ian C. MADSENC. y Nicola V. Y. SCARLETT [22]

estándar externo, el cual es diferente al tipo de estándar externo usado en el método de difracción – absorción y ii) el método del estándar interno; este último es método de cuantificación de fases en el que se basa el protocolo de cuantificación de amorfos del proyecto, por lo que se presentan sus principios y modelos en el ítem 2.6.2 y sus ventajas, respecto a los demás métodos de cuantificación de amorfos, en el ítem 2.6.2.5 [22].

2.5 ANÁLISIS CUALITATIVO O IDENTIFICACIÓN POR EL MÉTODO DE HANAWALT

El patrón de polvo de una sustancia es característico de esa sustancia y forma una especie de huella digital por la cual la sustancia puede ser identificada. Si se cuenta con una colección de patrones de difracción de una gran cantidad de sustancias, se puede identificar una sustancia desconocida obteniendo su patrón de difracción y luego localizar en el archivo de patrones conocidos uno de los cuales corresponda exactamente al patrón de la sustancia desconocida. Lo que se necesita es un sistema de clasificación de los patrones conocidos de tal forma que uno de los que corresponda al desconocido pueda ser localizado rápidamente. Este sistema fue desarrollado por Hanawalt en 1936. Cualquier patrón de polvo es caracterizado por un conjunto de líneas de posiciones 2θ y un conjunto de líneas de intensidad relativa I . Pero las posiciones angulares de las líneas dependen de la longitud de onda usada y el espaciado d de los planos de la red. Hanawalt decidió describir cada patrón listando los valores de d e I de sus líneas de difracción y arreglar los patrones conocidos en valores decrecientes de d para la línea más intensa en el patrón. Puesto que más de una sustancia puede tener los mismos, o casi los mismos, valores de d para sus líneas más intensas e incluso sus segundas líneas más intensas, Hanawalt caracterizó cada sustancia por los valores d de sus tres líneas más intensas, llamadas d_1 , d_2 y d_3 para la línea más intensa, la segunda línea más intensa y la tercera línea más intensa, respectivamente. Los valores de d_1 , d_2 y d_3 , junto con las intensidades relativas, son generalmente suficientes para caracterizar el patrón de una sustancia desconocida y hacer posible que sea localizado el patrón correspondiente en el archivo [24].

2.6 ANÁLISIS CUANTITATIVO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El análisis cuantitativo por DRX normalmente se refiere a la determinación de las proporciones de las fases con una precisión numérica confiable a partir de los datos experimentales en muestras de multifases. Una precisa y exacta determinación del patrón de difracción de la muestra se realiza en términos de las posiciones e intensidades de los picos, pero la mayor parte del éxito de un análisis cuantitativo involucra una cuidadosa preparación de la muestra, una buena calidad de los datos, una completa información del material de trabajo y de las posibles fuentes de error en los experimentos. Los principales métodos cuantitativos basados en esta técnica se mencionan en los ítems 2.3 y 2.4, a continuación se presenta en qué consiste el método de refinamiento del patrón total denominado método de Rietveld y el método de cuantificación de amorfos denominado el método del estándar interno, los cuales son los métodos en los que se basa el protocolo de cuantificación del proyecto, la descripción del método de Rietveld se extrajo del trabajo

de Pinilla Arismendy, J. A., 2005 [15] y la descripción del método del estándar interno del artículo de Westphal et al., 2009 [25].

2.6.1 Método de Rietveld

La forma tradicional de refinar datos de difracción de rayos X de muestras en polvo, ha sido la reducción del perfil de difracción a un conjunto de intensidades integradas, las cuales se comparan con los cuadrados de los factores de estructura que se obtienen de un modelo inicial propuesto. Un problema serio lo constituye la pérdida de información debida a la superposición de reflexiones cercanas en el perfil de difracción, aun cuando es posible incluir en los programas computacionales algoritmos que den cuenta del grupo de reflexiones superpuestas. Para estructuras con simetría baja, sin embargo, las superposiciones de reflexiones aumentan rápidamente y el refinamiento se vuelve impracticable.

Es por ello, que en 1969 Hugo Rietveld, introduce la técnica de “Refinamiento de Perfiles”. La idea de Rietveld fue ajustar los parámetros estructurales obtenidos a partir de un modelo, al perfil completo de difracción observado, suponiendo que éste es la suma de un número de reflexiones de Bragg que tienen un perfil Gaussiano, centradas en sus posiciones angulares de Bragg respectivas. El ajuste es llevado a cabo punto a punto en todo el perfil de difracción mediante un refinamiento por el método de mínimos cuadrados de las cuentas de intensidad. De esta forma se obtiene una representación más precisa de los datos de intensidad y además, permite una recuperación de la información contenida en las reflexiones superpuestas en el perfil. Con estas fundamentaciones introducidas por Rietveld, se hizo posible la extracción de información estructural tridimensional a partir de los patrones de difracción unidimensionales obtenidos experimentalmente. Este formulismo, generó un extraordinario interés en las técnicas de difracción en muestras policristalinas al hacer posible la caracterización estructural de materiales que difícilmente pueden ser obtenidos en forma de monocristal e igualmente contribuyó al desarrollo de una metodología para el análisis cuantitativo de multifases [15].

2.6.1.1 El modelo

El método de Rietveld propone representar las intensidades observadas de las reflexiones en un perfil de difracción, mediante un modelo teórico que pretende incluir todos los efectos que influyen en la obtención de dicho perfil, cuyos constituyentes son la posición, intensidad y forma de los máximos de difracción del perfil, dejando el modelado del ruido de fondo a una función de ajuste empírico. Considerando que se tiene un conjunto de datos $(2\theta_i, y_{oi})$ donde $2\theta_i$ representa la posición en unidades de 2θ , θ , etc., el modelo matemático que se implementa para determinar la intensidad calculada (y_{ci}) es:

$$y_{ci} = s \sum_l L_{(hkl)} |F_{(hkl)}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)}) T_{(hkl)} A + y_{bi} \quad (6)$$

Donde (hkl) representa a los índices de Miller hkl correspondientes al vector de dispersión s , y_{bi} la intensidad del *background* en el punto $2\theta_i$, s es el factor de escala, $L_{(hkl)}$ contiene los factores de corrección de Lorentz, Polarización y Multiplicidad, $\phi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$ es la función que representa la forma del pico, $T_{(hkl)}$ es la función de orientación

preferencial de la muestra, A es el factor de absorción y fenómenos asociados y $F_{(hkl)}$ es el factor de estructura correspondiente al pico con vector de dispersión s . Usualmente expresado como:

$$F_{(hkl)} = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i h_r r_j] \exp[-B_j \text{sen}^2 \theta / \lambda^2] \quad (7)$$

Donde h_r es una matriz representando los índices de Miller, r_j es una matriz representando las coordenadas atómicas fraccionales del j -ésimo átomo en el modelo, N_j es el multiplicador del factor de ocupación (considera a los átomos en sus posiciones especiales, desorden atómico, o los dos), f_j es el factor de dispersión atómica (corregido para términos reales e imaginarios) del j -ésimo átomo y B_j es una matriz con los parámetros de temperatura atómica del j -ésimo átomo. Cada uno de los términos de la ecuación 7 podrá contener dentro de sí uno o más parámetros ajustables x_j ($j=1, \dots, m$), como son las posiciones atómicas r_j en $F_{(hkl)}$ o los anchos de pico $H_{(hkl)}$ en $\phi(2\theta)_i - 2\theta_{(hkl)}$, los cuales están organizados en matrices.

En el método de Rietveld se ajustan intensidades calculadas, a partir del modelo, al patrón de difracción de la muestra y con base en esto se determina el contenido de las fases en la muestra. El primer paso consiste entonces en encontrar el conjunto de m parámetros (x_1, \dots, x_m) que permitan ajustar los y_{ci} a los y_{oi} para todo i . Este problema carece en general de una solución exacta, debido a que los valores experimentales y_{oi} están afectados de errores aleatorios. Uno de los métodos más utilizados para resolver este problema es el de Mínimos Cuadrados Lineal [26]. Empleando este método se minimiza la función:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (8)$$

mediante procesos de iteración, en donde se hace necesario incluir valores de x_j de partida para todo j . Si los valores de partida $(x_1, \dots, x_m)_0$ no son próximos a los valores finales, el proceso de refinamiento puede converger hacia un mínimo relativo, o directamente no converger en absoluto. Por lo tanto, dado a que los valores de partida no pueden tomarse a partir de los valores observados, se hace uso de distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, tomados de diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la ICSD (*International Centre Structural Database*) o la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge (*The Cambridge Structural Database System*).

Antes de realizar ajustes y comparaciones teniendo en cuenta todos los parámetros que definen las intensidades, las intensidades calculadas, tomadas de las bases de datos, las cuales están normalizadas a la dispersión de un solo átomo, son escaladas en intensidad respecto a las intensidades observadas, obteniéndose las primeras estimaciones de los denominados factores de escala.

Procediendo según el método de mínimos cuadrados con el objetivo de alcanzar los mejores valores de los parámetros (x_1, \dots, x_m) , que hacen parte de cada uno de los factores

de la ecuación de y_{ci} , de forma que se ajusten las intensidades calculadas y observadas, se llega a que la solución del problema requiere de la inversión de una matriz de $m \times m$ elementos, llamada matriz normal que tiene la forma:

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

La complejidad de la matriz normal, es pues, mayor a medida que el modelo incluye un número mayor de variables ya sean del mismo (más parámetros atómicos) o de distinto tipo (funciones de pico más complejas con más parámetros ajustables). Para simplificar en algo el cálculo de la matriz normal (y hacer posible su programación), se asume que el primer término dentro de los corchetes es nulo. Este término solo se anula si la relación y_{ci} y cada uno de los x_j es lineal. Esto no sucede ni siquiera en los modelos estructurales más sencillos ya que la relación entre $F_{(hkl)}$ y el vector r_j que está inevitablemente presente en la parte estructural del modelo, es de tipo exponencial. Pero es esta simplificación la que permite realizar el cálculo. Al linealizar el sistema, invirtiendo la matriz normal es posible determinar los cambios en x_j según:

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

El proceso de cálculo de M_{jk} con los nuevos valores $x_j = x_{j0} + \Delta x_j$, la inversión de M y el cálculo de Δx_j se repite varias veces hasta alcanzar un conjunto de valores x_j que no cambien de un ciclo al siguiente, es decir representen un mínimo de la función S_y . (Nótese que M_{jk}^{-1} no es el inverso de M_{jk} sino el elemento jk de la matriz inversa de M).

Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cuya complejidad se aumenta gradualmente, donde una serie de valores razonables $(x_1, \dots, x_{m-n})_0$ de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al subconjunto (x_{m-n+1}, \dots, x_m) variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va ampliando a medida que el ajuste va mejorando y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres de variar simultáneamente de forma estable [15], [23].

2.6.1.2 Criterios de ajuste

Para lograr un ajuste preciso de las intensidades medidas es necesario que el modelo utilizado tenga en cuenta la totalidad de factores que intervienen en la formación del perfil de difracción. La utilización de un modelo incompleto llevará inevitablemente a obtener parámetros (x_1, \dots, x_m) incorrectos. Sin embargo, aun contando con un modelo adecuado, los errores experimentales en la medida producen desajustes que no pueden ser evitados. Para asesorarse sobre el grado de ajuste del modelo a los datos, es necesario utilizar una serie de números que indican distintas relaciones entre las intensidades observadas (y_{oi}) y las calculadas (y_{ci}). Esta serie de números reciben el nombre de criterios de ajuste del refinamiento y se calculan a partir de los valores residuales R_p (R-

patrón), R_{wp} (R-patrón pesado), R_e (R-esperado) y el χ^2 o *GOF* cuyas expresiones se muestran a continuación:

$$R_p = \frac{\sum |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum |y_{oi}|} \quad (11)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (12)$$

$$R_e = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (13)$$

$$\chi^2 = GOF = \left[\frac{S_y}{(N - P)} \right]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (14)$$

El R-patrón representa la relación directa entre las intensidades observadas y las experimentales sin ninguna clase de peso entre ellas. Es un parámetro muy fiable de observar durante el proceso de minimización ya que responde a pequeños cambios en el grado de ajuste tanto en el *background* como en los máximos, sin embargo su valor es siempre bajo ya que al no estar ponderado suele representar más al *background*.

El R-patrón pesado es el principal parámetro de ajuste a observar ya que en su numerador se encuentra la función que es minimizada por el método de mínimos cuadrados. A diferencia del R_p incluye una función de peso sobre las intensidades que da mayor importancia a los desajustes en las intensidades altas (los picos de difracción) que en las bajas (el *background*). Es el parámetro más significativo que suele informarse al publicar los resultados ya que da un indicio de que tan bueno es el refinamiento del patrón de difracción en su conjunto.

El R-esperado, es el cociente entre los grados de libertad del sistema, la diferencia del número de observaciones (N) y el número de parámetros ajustados (P) y la suma de las desviaciones estándar de las intensidades. Es una cota inferior de R_{wp} cuando la calidad de los datos de difracción es buena.

χ^2 es el parámetro utilizado para realizar el test de bondad de ajuste (*GOF*: goodness of fit). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de S_y dividido entre los grados de libertad del sistema. Su expresión está relacionada con los parámetros R_{wp} y R_e . Este valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se está intentando ajustar.

Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el R_B (Factor R-Bragg) y el R_F (Factor R-estructura) que se calculan para asesorar al experimentador sobre el ajuste de las intensidades calculadas I_c (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas I_o (determinadas mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

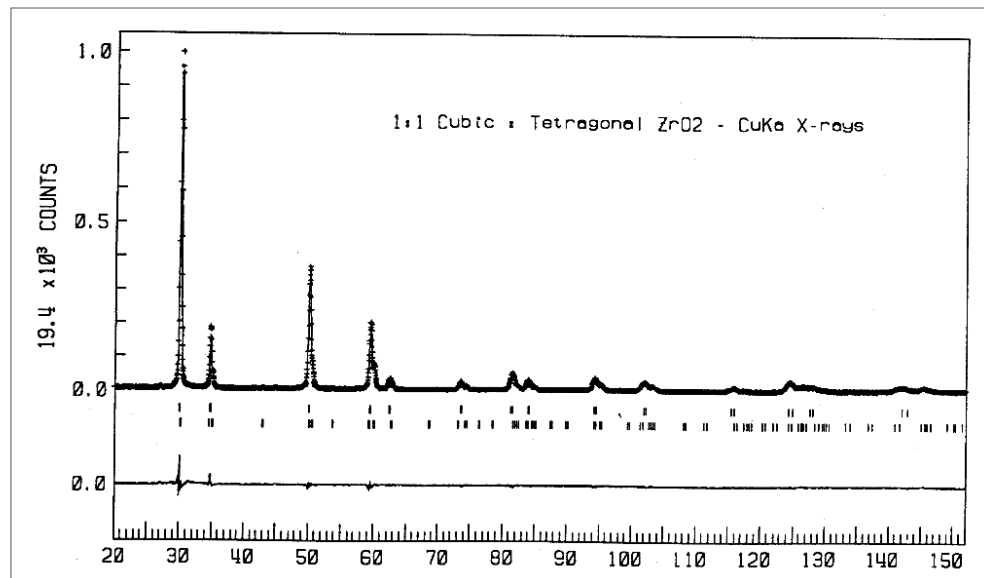
$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad (15)$$

$$R_F = \frac{\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum |I_o^{1/2}|} \quad (16)$$

Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, da un indicio de si el modelo escogido ha sido el correcto.

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva y_{oi} vs. 2θ cuando es representada junto con la curva y_{ci} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar además en la misma figura, la curva de diferencia de intensidades $(y_{oi} - y_{ci})$ vs. 2θ . En ésta última, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el

Figura 11. Patrón de difracción observado, calculado y su diferencia de una mezcla de circonio cubica y tetragonal.



Fuente: R. A. Young [23].

background, etc.; en regiones puntuales del perfil de difracción que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con un programa gráfico que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática.

En la Figura 11 se expone el resultado del refinamiento de una mezcla de circonio cúbico y tetragonal, utilizando el método de Rietveld. Las intensidades y_{oi} observadas se grafican como guiones, las intensidades calculadas y_{ci} representan como una línea continua, la posición 2θ calculada para los máximos del circonio cúbico (arriba) y del tetragonal (abajo) se muestran mediante pequeñas líneas debajo del patrón y la diferencia entre el patrón calculado y observado se muestra en la parte inferior de la Figura 11 [15], [23].

2.6.1.3 Parámetros a ajustar

El modelo teórico que se ajusta al perfil de difracción está compuesto por varias funciones, cada una conteniendo información diferente y que debe ser analizada en forma independiente a la hora de seleccionar los parámetros de ajuste. Pero también debe considerarse el modelo globalmente para analizar las correlaciones entre parámetros. En las siguientes secciones se describen los parámetros de interés agrupados en función de su contribución al perfil de difracción.

2.6.1.3.1 Parámetros globales del perfil de difracción

El factor de escala, la longitud de onda, el *background*, el error del 2θ cero de referencia y la absorción de la muestra son los parámetros globales no estructurales de mayor importancia en un perfil de difracción. El desajuste de alguno de ellos (excepto la absorción) respecto al valor real suele impedir que el refinamiento sea estable.

Los factores de escala son usados para proporcionar la escala total del patrón calculado al observado y modelar el efecto de la orientación preferida. No tienen ningún significado físico, salvo en caso de que se estén refinando múltiples fases en un mismo perfil de difracción, es decir, durante un análisis cuantitativo. En estos casos el factor de escala es un componente fundamental para determinar la proporción de cada uno de las fases presentes en una muestra. El 2θ cero desplaza los máximos calculados una cantidad constante en 2θ y es frecuentemente muy pequeño.

La radiación de fondo alcanza al detector generando un *background* uniforme en todo el perfil de difracción. La representación correcta del *background* es imprescindible para poder describir correctamente los máximos de difracción más pequeños del difractograma y la forma de pico de los máximos de tipo Lorentziano que presentan largas colas alrededor del máximo (ver Figura 13).

Todos los programas presentan la posibilidad de modelar el *background* mediante una función con parámetros que se refinan, mientras que algunos presentan además la posibilidad de fijar puntos de *background* e interpolar en forma lineal o polinómica para describir el total del *background*. Las Funciones típicas que se utilizan para refinar el *background* en rangos de 2θ entre 10° y 170° son: Polinomios de Chebyshev ortogonalizados y Series de Fourier de Cosenos. Dependiendo de la forma del *background* y el rango de 2θ barrido por el perfil de difracción se suelen refinar entre 3 y

10 parámetros simultáneamente. Es frecuente observar si cambia el valor de R_{wp} al agregar o quitar un parámetro de *background*.

La absorción de la muestra depende del arreglo experimental utilizado para obtener el perfil de difracción. En geometría de reflexión (Bragg-Brentano) la absorción produce una caída constante de intensidad a lo largo del perfil de difracción, por lo que queda incluida en el factor de escala. En esta geometría el efecto de baja absorción (transparencia de la muestra) causa distorsiones fundamentalmente en la forma de pico [27].

Los parámetros de pico describen el ancho y forma de los picos de difracción y son usados para confinar las intensidades de los picos calculados en el perfil de difracción observado. La forma de pico es un factor de importancia a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El correcto refinamiento de la forma de pico es fundamental no solo para un ajuste visual razonable entre la intensidad calculada y la observada, sino para que los valores de los parámetros estructurales de la muestra, dependientes de la intensidad integrada, tengan sentido físico. Si bien en un perfil de difracción se observa que H (el ancho máximo a la altura media del pico) es función del módulo del vector de dispersión, en ausencia de anisotropía por tamaño de cristales o tensiones reticulares, la función H puede modelarse empíricamente. Esto hace que el parámetro H de cada pico no sea una de las variables en el ajuste sino que se ajustan coeficientes de las ecuaciones que describen la variación del ancho máximo a la altura media del pico con 2θ . Ejemplo de esto es la ecuación de Cagliotti, Pauletti y Ricci que describe la variación de H con θ para perfiles Gaussianos:

$$(FWHM)_G = H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (17)$$

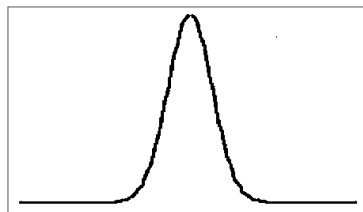
o perfiles Lorentzianos:

$$(FWHM)_L = H_k = X \tan \theta_k + Y / \cos \theta_k \quad (18)$$

Donde U, V, W y X y son los parámetros de resolución del ancho medio, que son independientes de θ , estos se ajustan durante el refinamiento [28]. De acuerdo con esto, son varias las funciones para analizar la forma del pico, algunas de ellas con su respectivo gráfico son la forma de pico tipo Gaussiano:

$$G_{ik} = \frac{2}{H_k} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(\Delta 2\theta_{ik})^2}{H_k^2} \right] \quad (19)$$

Figura 12. Forma de pico tipo Gaussiano.

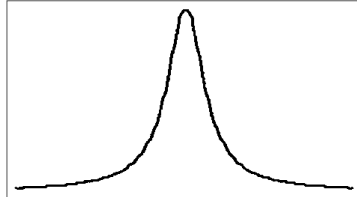


Fuente: J. A. Pinilla Arismendy [15].

La forma de pico tipo Lorentziano:

$$G_{ik} = \frac{2}{\pi H_k} \left[1 + 4 \left(\frac{\Delta 2\theta_{ik}}{H_k} \right)^2 \right]^{-1} \quad (20)$$

Figura 13. Forma de pico tipo Lorentziano.

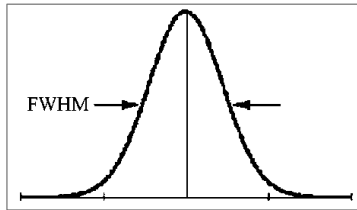


Fuente: J. A. Pinilla Arismendy [15].

Y la forma de pico tipo Pseudo-Voigt:

$$G_{ik} = \frac{2\gamma}{\pi H_k} \left[1 + 4 \left(\frac{\Delta 2\theta_{ik}}{H_k} \right)^2 \right]^{-1} + (1 - \gamma) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} H_k} \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(\Delta 2\theta_{ik})^2}{H_k^2} \right] \quad (21)$$

Figura 14. Forma de pico tipo Pseudo-Voigt.



Fuente: J. A. Pinilla Arismendy [15].

Donde $2\theta_i$ es el ángulo de barrido en el i -ésimo punto, $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 2\theta + \gamma_3 (2\theta)^2$ es un parámetro que define la fracción de carácter Lorentziano en el perfil Pseudo-Voigt y γ_1, γ_2 y γ_3 son parámetros que pueden ajustarse durante el refinamiento [1].

Finalmente, aunque no estrictamente relacionado con la forma de pico, se encuentra la orientación preferencial de la muestra. Toda muestra policristalina presenta este efecto en menor o mayor grado, pero es particularmente pronunciado en materiales que poseen planos de ruptura, o una morfología de plaquetas o en forma de agujas (véase el ítem 2.7.1). Estas orientaciones pueden ser modeladas análogamente a la estructura, introduciendo funciones con parámetros refinables que se refieren a las direcciones preferenciales de la muestra con respecto a la del vector de dispersión.

2.6.1.3.2 Parámetros estructurales o de las fases

El modelo estructural es el que determina las posiciones e intensidades de los máximos de difracción calculados. Estos describen las dimensiones de la celda unidad y sus contenidos, a saber, el tipo de átomo, coordenadas atómicas, parámetros de vibración térmica y factores de ocupación. Ellos son usados para calcular las intensidades y las posiciones de los picos y son los comúnmente más utilizados. La simetría de la red limita el número de ellos, variando desde uno en estructuras cúbicas hasta seis en triclinicas con el consecuente grado de dificultad asociado al número de parámetros refinables. El modelo estructural en sí, conteniendo variables estructurales como posición, factor de temperatura (isotrópico o anisotrópico), factor de ocupación de uno o más átomos, aporta un gran número de variables a refinar, provenientes de ecuaciones no lineales y frecuentemente correlacionadas entre sí (normalmente el factor de ocupación y los factores de temperatura del mismo átomo) [15], [23], [29].

2.6.1.4 Análisis cuantitativo por el método de Rietveld

El principio básico del método de Rietveld se basa en que las intensidades calculadas a partir de los datos cristalográficos, las cuales están normalizadas al contenido de una sola celda unidad de cada fase, son escaladas, para que concuerden con las correspondientes intensidades observadas, mediante los factores de escala de cada fase.

Así, los factores de escala de las fases individuales son representativos del número total de celdas unidad de cada fase presentes en el volumen irradiado de la muestra [18], por lo tanto, estos pueden ser fácilmente convertidos a peso, volumen o fracciones molares de las respectivas fases. La información acerca de la fracción de peso relativa W mediante el método de análisis cuantitativo por Rietveld para una fase p presente en una mezcla de n fases, se obtiene empleando el algoritmo de Hill y Howard:

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^n (S_i(ZMV)_i)} \quad (22)$$

Donde S es el factor de escala obtenido en el último ciclo del refinamiento de Rietveld, Z es el número de unidades fórmula por celda unidad, M es la masa de la fórmula unidad (en unidades de masa atómica) y V es el volumen de la celda unidad (en \AA^3). La sumatoria en i se extiende a todas las fases incluidas en el modelo. Ahora, si una fase amorfa llegase a estar presente en la muestra, los valores de las fracciones de peso podrían ser sobreestimadas. El problema normalmente es resuelto usando el método del estándar interno que se expondrá más adelante [23].

En resumen, el análisis cuantitativo por el método de Rietveld consta de cuatro etapas: i) generación de un patrón de DRX calculado usando datos estructurales de un modelo; ii) comparación punto a punto del patrón de DRX obtenido experimentalmente con el patrón DRX calculado; iii) la minimización de las diferencias entre los dos patrones de difracción mediante el ajuste por mínimos cuadrados [30] y iv) la determinación cuantitativa de cada una de las fases presentes a partir de los factores de escala refinados [15].

2.6.1.5 Ventajas del método de Rietveld

Antes de indicar las ventajas del método de Rietveld respecto a los demás métodos de cuantificación de fases, se considera importante resaltar que ya sean métodos directos o indirectos, cuando se comparan las fracciones en masa obtenidas por los métodos y se indaga acerca de la precisión de estos, se encuentra que dependiendo del tipo de material y fases a cuantificar, un método puede subestimar las fracciones en masa de ciertas fases y sobreestimar otras, mientras otros métodos sobrestiman las primeras y subestiman las segundas. Así, la correlación de los resultados obtenidos con los diferentes métodos y sus respectivos niveles de precisión, varían dependiendo del grupo de materiales que se usen para hacer los análisis de correlación y precisión, además de los demás factores experimentales e instrumentales. Análisis acerca de la correlación entre los resultados obtenidos por algunos de los métodos expuestos aquí, se exponen en el trabajo de: J. Livi Antoniassi, 2010 [31], aplicado a muestras de bauxitas; en el trabajo de M. A. Gómez de la Torre, 2003 [21], en cementos y materiales relacionados y en los trabajos de L. A. Gobbo en sus estudios acerca del cemento Portland, 2003 y 2009 [32], [33]. Finalmente, las principales ventajas de este método de Rietveld son:

- ◇ Resuelve el problema de superposición de picos al no depender de picos o áreas seleccionadas, todas las reflexiones correspondientes a las diferentes fases se incluyen explícitamente en el refinamiento, reduciendo así la incertidumbre en los valores de las fracciones en peso.
- ◇ El proceso de ajuste permite contemplar la existencia de efectos de orientación preferencial y de microabsorción.
- ◇ Es ampliamente usado en el análisis cuantitativo de fases.
- ◇ Permite análisis cuantitativos rápidos y a bajo costo.
- ◇ Permite la automatización de los análisis a escala industrial.
- ◇ No requiere de curvas de calibración o uso de estándares.
- ◇ Se basa en la técnica analítica más directa y verdaderamente sensible a las fases, la técnica de difracción de rayos X.
- ◇ No se limita a muestras cuyas fases tengan composición diferente, ni a muestras que tengan contenido de hierro.

2.6.2 Método del estándar interno de cuantificación del contenido de amorfos

Con el objetivo de exponer en que consiste el método del estándar interno de cuantificación del contenido de amorfos en muestras, se recurre a las descripciones de Westphal et al., 2009 [25]. La composición de una muestra con contenido de amorfos puede expresarse como la suma de las porciones cristalinas (C) y amorfas (A), siendo la suma igual a 100 %:

$$100\% = C + A \quad (23)$$

La composición de la mezcla de la muestra y del estándar interno, del que hace uso el método, puede ser expresada como la suma de las porciones de estándar interno (R), las fases cristalinas (C_M) y amorfos (A_M), así:

$$100\% = R + C_M + A_M \quad (24)$$

El método de Rietveld permite cuantificar el contenido de las fases cristalinas. La suma de las fracciones de los componentes cristalinos es usualmente normalizada a 100 % por los softwares modernos. El resultado de la cuantificación de Rietveld puede ser expresado como la suma de las proporciones de las fases cristalinas calculadas (C_R) y del estándar interno calculado (R_R), siendo la suma igual a 100 %:

$$100\% = C_R + R_R \quad (25)$$

Aunque las cantidades absolutas de la composición de la mezcla y los resultados de Rietveld son diferentes, las proporciones de porción cristalina y estándar interno son iguales:

$$\frac{R}{C_M} = \frac{R_R}{C_R} \quad (26)$$

Esta es la base del método del estándar interno. En la práctica la aplicación del método es relativamente sencilla ya que la mayoría de programas que aplican el método de Rietveld, tienen incorporados los algoritmos, que permiten aplicar el método del estándar interno para cuantificar el contenido de amorfos en una muestra, esto, al permitir modificar y fijar por el usuario la fracción en peso de la fase utilizada como estándar (R); lo cual es una ventaja que presenta el método. Algunas limitaciones consisten en que la aproximación depende de la obtención de un estándar con contraste de absorción adecuado para prevenir la introducción de errores de microabsorción, que solo la suma de todas las fases amorfas y fases indefinidas pueden ser reportadas sin ninguna distinción, que el proceso de adición del estándar es laborioso y no factible a escala industrial; además de que la muestra es contaminada [18].

Añadir un estándar interno a la muestra implica una disolución de la muestra por el estándar. Por lo tanto, la cantidad o porción de amorfos en la muestra es igual a la porción de amorfos en la mezcla multiplicada por un coeficiente de disolución:

$$A = \frac{100\%}{100\% - R} \cdot A_M \quad (27)$$

Considerando que la porción de amorfos en la muestra puede ser expresada como la diferencia 100 % menos la cantidad de componentes cristalinos, se tiene:

$$A = \frac{100\%}{100\% - R} \cdot (100\% - C_M - R) \quad (28)$$

A partir de las ecuaciones 26 y 25, el término de la porción cristalina en la muestra puede ser sustituida y la porción de fases cristalinas calculada por el método de Rietveld puede ser expresada como la diferencia 100 % menos la cantidad calculada de estándar interno:

$$A = \frac{100\%}{100\% - R} \cdot \left[100\% - \frac{R}{R_R} \cdot (100\% - R_R) - R \right] \quad (29)$$

Simplificando esta expresión se llega a la formula final de obtención de la porción de fases amorfas en la muestra [25]:

$$A = \frac{100\%}{100\% - R} \cdot 100\% \cdot \left(1 - \frac{R}{R_R} \right) \quad (30)$$

2.6.2.1 Porcentaje en peso de estándar a añadir óptimo en función del contenido de amorfos en la muestra: expresión propuesta por Westphal et al.

En la expresión para la obtención de la porción de fases amorfas en una muestra (ecuación 30), la cantidad real de estándar interno R es un parámetro, la cantidad de estándar interno calculado por el método de Rietveld es la variable y la porción de amorfos es el resultado, lo anterior puede expresarse como:

$$y = P_1 \cdot \left(1 - \frac{P_2}{x} \right) \quad (31)$$

La pendiente de una función puede ser calculada a partir de la primera derivada de esta función, aplicando esto a la ecuación 31, reemplazando x de la ecuación 31 en su derivada y simplificando, se tiene:

$$y' = \frac{(y - P_1)^2}{P_1 P_2} \quad (32)$$

Notando y' cómo " S ", re-substituyendo de acuerdo con la ecuación 31 y simplificando, se tiene que la pendiente de la fórmula de cálculo de la porción de amorfos en una muestra es:

$$S = \frac{[(100\% - R) \cdot A - (100\%)^2]}{(100\% - R) \cdot (100\%)^2 \cdot R} \quad (33)$$

La cantidad óptima de un estándar puede obtenerse del límite mínimo de la pendiente S . Este límite puede ser calculado derivando la ecuación de la pendiente en función de la cantidad de estándar en la mezcla e igualando esta expresión a cero, simplificando se tiene:

$$0 = \left[\frac{(100\%)^2 - (100\% - R) \cdot A}{(100\% - R) \cdot R} - \frac{A}{100\% - 2 \cdot R} \right]^2 - \left(\frac{A}{100\% - 2 \cdot R} \right)^2 \quad (34)$$

Ahora, resolviendo esta ecuación para la cantidad de estándar en la mezcla, se obtiene que la fórmula de obtención del porcentaje en peso de la muestra óptimo de estándar, propuesta por Westphal et al. (PPOE_W) es:

$$\text{PPOE}_W = R = 100\% \cdot \frac{100\% - A}{2 \cdot 100\% - A} \quad (35)$$

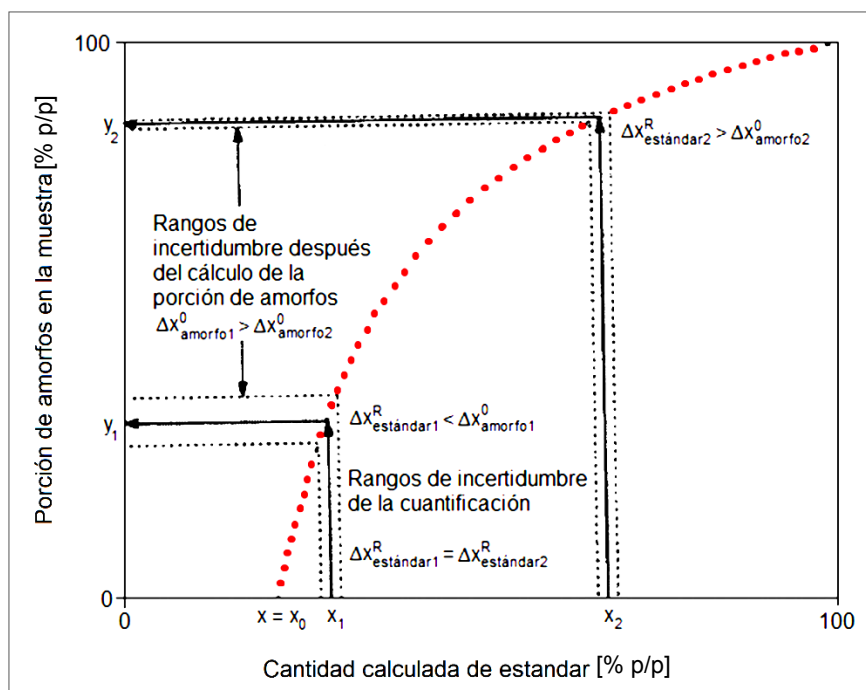
Y a partir de las ecuaciones 33 y 35 es posible calcular las pendientes mínimas para cantidades óptimas de estándar, reemplazando la ecuación 35 en la 33 y simplificando [25]:

$$S = 4 \cdot \left(1 - \frac{A}{100\%}\right) \quad (36)$$

2.6.2.2 Precisión e incertidumbre en función del porcentaje en peso de estándar añadido y contenido de amorfo en la muestra

El cálculo de la porción de amorfos como se describió, siguiendo el desarrollo de Westphal et al., 2009 [25], tiene efectos en la precisión y reproducibilidad pero no en la exactitud de la medición. Más la exactitud de los resultados del método de Rietveld tiene efectos en la precisión y reproducibilidad de los cálculos de la porción de amorfos. En adelante, se usa el término incertidumbre como la falta de precisión o dispersión grande del conjunto de valores obtenidos de mediciones repetidas.

Figura 15. Efectos no lineales de la fórmula de cálculo de la porción de amorfos en la incertidumbre de la cuantificación de porciones de amorfo.



Fuente: T. Westphal, T. Füllmann y H. Pöllmann [25].

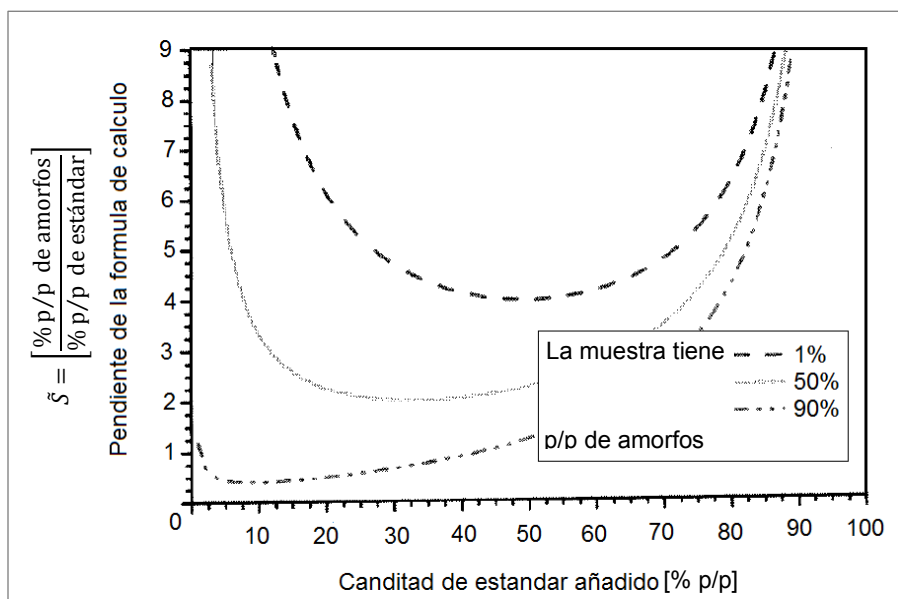
En la Figura 15 la línea punteada roja corresponde a la fórmula de obtención de la porción de fases amorfas en una muestra por el método del estándar interno (ecuación 30). En esta gráfica se ilustra igualmente el efecto no lineal de la fórmula en la incertidumbre del resultado final; asumiendo que la incertidumbre de la cuantificación de la cantidad de estándar interno permanece constante e independiente del valor actual (x_0). Si la pendiente es mayor a 1 (x_1), la incertidumbre analítica del resultado ($\Delta_{amorf01}^0$) aumenta comparado con la incertidumbre del cálculo de la cantidad de estándar de Rietveld ($\Delta_{estándar1}^0$), mientras que cuando la pendiente es menor a 1 (x_2), la incertidumbre analítica del resultado disminuye ($\Delta_{amorf01}^0$) y es menor que la incertidumbre del cálculo de Rietveld ($\Delta_{estándar2}^0$). También es claro que, existe un mayor grado de incertidumbre cuando el contenido de amorfo en la muestra es menor.

La estimación de la significancia de los efectos no lineales puede describirse con base en la pendiente de la fórmula de cálculo de la porción de amorfos en una muestra. La Figura 16 ilustra la gráfica de la pendiente (ecuación 33) para diferentes cantidades de amorfos en la muestra. Esta gráfica ilustra dos efectos: i) el mínimo de la pendiente, que corresponde a la cantidad óptima de estándar, es diferente para cada tipo de material y ii) este valor aumenta conforme disminuye el contenido de amorfos en la muestra.

Acerca de las deducciones matemáticas expuestas, otras consecuencias o efectos que pueden extraerse son:

- De acuerdo con la ecuación 35, los valores extremos de la cantidad de estándar óptimo son 0 % cuando la muestra es 100 % amorfos y 50 % cuando no hay amorfos en la muestra. Usar más de 50 % de estándar no tiene ningún efecto positivo.

Figura 16. Pendiente de la fórmula de cálculo de la porción en muestras con diferentes porcentajes de amorfo.



Fuente: T. Westphal, T. Füllmann y H. Pöllmann [25].

- Usar siempre la cantidad de estándar óptimo, asegura que la pendiente de la fórmula de cálculo del contenido de amorfos este entre 0 y 4. Lo que quiere decir que el valor de la incertidumbre va a ser máximo 4 veces la incertidumbre de la cantidad de estándar calculado por el método de Rietveld.

- Usar cantidades pequeñas de estándar que no son óptimas, hacen la pendiente crecer infinitamente, haciendo que la cuantificación de la porción de amorfos no tenga sentido.

- Añadir 50% de estándar a las muestras, hace que la pendiente este siempre entre 0 y 4, sea cual sea el porcentaje de amorfos en la muestra (ecuación 11), los cuales son los mismos limites obtenidos al usar siempre la cantidad óptima de estándar.

- De acuerdo con la ecuación 36, la pendiente del cálculo de la porción de amorfos puede ser menor que 1, si se usa la cantidad de estándar óptimo, si el contenido de amorfos es más grande que 75 %. Lo que en teoría significa que para porciones de amorfos altos, la incertidumbre del cálculo de la porción de amorfos puede ser inferior a la incertidumbre propia del cálculo de la porción de estándar por el método de Rietveld.

- En el caso de usar 10 % de estándar interno, la pendiente de la ecuación 30 es mayor que 1 para porciones de amorfos menores que aproximadamente 78 % y la pendiente aumenta significativamente conforme disminuye la porción de amorfos. Esto hace el uso de 10 % de estándar una opción pobre si la muestra no contiene alto contenido de amorfos.

Un porcentaje de 10 % de estándar añadido ha sido aceptado como norma empírica, pero añadir 50 % de estándar teóricamente parece una mejor opción. Esta discrepancia resulta de dos diferentes intenciones: añadir pequeñas cantidades de estándar busca mejorar la exactitud del método de refinamiento de Rietveld, mas añadir una cantidad grande de estándar busca mejorar la precisión y reproducibilidad de la cuantificación de la porción de amorfos.

Los efectos de solapamiento de picos y cambios en las propiedades de la matriz de la muestra no pueden ser reducidos añadiendo pequeñas cantidades de estándar. Estos pueden ser reducidos eligiendo de forma adecuada el tipo de estándar a utilizar.

Tabla 2. Valores de incertidumbre de algunas medidas de la porción de amorfo en una muestra.

Porción de amorfos en la muestra	Porción de estándar en la muestra		
	1 % p/p	10 % p/p	50 % p/p
1 % p/p	± 99.0 % p/p	± 10.9 % p/p	± 4.0 % p/p
10 % p/p	± 82.0 % p/p	± 9.2 % p/p	± 3.6 % p/p
50 % p/p	± 25.8 % p/p	± 3.4 % p/p	± 2.3 % p/p
90 % p/p	± 1.2 % p/p	± 0.4 % p/p	± 1.2 % p/p
99 % p/p	± 0.04 % p/p	± 0.1 % p/p	± 1.0 % p/p

Fuente: T. Westphal, T. Füllmann y H. Pöllmann [25].

La Tabla 2 contiene los valores de incertidumbre de la cuantificación de la porción de amorfos, para diferentes cantidades de estándar añadido y diferentes cantidades de amorfos en la muestra. Los valores de incertidumbre son calculados como la incertidumbre de la cuantificación de Rietveld multiplicado por la pendiente de la ecuación 30, que es una medida de la incertidumbre de la fórmula de cuantificación de amorfos en función de la cantidad calculada de estándar por el método de Rietveld. La incertidumbre de la cuantificación de Rietveld se asumió de $\pm 1\%$ p/p [25].

2.6.2.3 Porcentaje en peso de estándar a añadir óptimo con base en el MAC: expresión propuesta por L. S. Zevin

Un segundo método reportado en la literatura para determinar la cantidad de estándar óptimo a añadir, se basa en los coeficientes de absorción másicos (MACs) de la muestra y del estándar a añadir. En este método, L. S. Zevin [34], propone que la porción de estándar interno para el cual el error analítico es el mínimo, viene dado por la siguiente expresión:

$$PPOE_Z = R = \frac{1}{1 + 2\mu_s/\mu_m} \cdot 100\% \quad (37)$$

Donde $PPOE_Z$ es el porcentaje en peso de la muestra óptimo de estándar a añadir con base en la expresión de L. S. Zevin, μ_s es el coeficiente de absorción másico del estándar a añadir y μ_m es el coeficiente de absorción másico de la muestra.

El coeficiente de absorción másico (cm^2/g) está definido como el coeficiente de absorción lineal μ , que es igual a la sumatoria de las fracciones de masa de los elementos químicos en el material por el coeficiente de absorción másico elemental de los presentes, dividido la densidad ρ del material. Este se puede calcular a partir de la siguiente ecuación, que es válida para cualquier material:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_m = \sum_{j=1}^n X_a \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j \quad (38)$$

Donde $(\mu/\rho)_j$ es el coeficiente de absorción másico elemental de los elementos químicos presentes y ρ_m es la densidad del material. Los coeficientes de absorción elemental dependen de la longitud de onda así como de la composición química, en cualquier libro dedicado a la difracción de rayos X existen tablas en las que se exponen los valores de estos coeficientes [18].

2.6.2.4 Consideraciones respecto al porcentaje en peso de estándar a añadir

Para alcanzar la máxima precisión, la cantidad de estándar interno a añadir tiene que ser optimizado para cada muestra.

1. La precisión y reproducibilidad de la porción de amorfo cuantificada mejora conforme aumenta la porción de amorfos en la muestra. Es posible determinar grandes cantidades de amorfos (cercaos a 100 %) con precisión extraordinaria.

2. En el caso de usar 10 % de estándar interno, la pendiente de la fórmula de cálculo de la porción de amorfos es mayor que 1 para porciones de amorfos menores que aproximadamente 78 % y la pendiente aumenta significativamente conforme disminuye la porción de amorfos. Esto hace el uso de 10 % de estándar una opción pobre si la muestra no contiene alto contenido de amorfos. En el caso de usar 15 % la pendiente es mayor que 1 para porciones de amorfos menores que aproximadamente 76 %.

3. Para optimizar la cantidad de estándar, la cantidad de amorfos debe conocerse. En la práctica, al menos dos lecturas son necesarias, la primera para estimar el porcentaje de amorfo y la segunda para conseguir un resultado más preciso.

4. Al usar una cantidad de estándar de 50 %, la pendiente de la fórmula de cálculo de la porción de amorfos esta entre 1 y 4. Para cantidades pequeñas de estándar la pendiente aumenta a infinito. Por lo tanto usar 50 % de estándar parece ser razonable para muestras desconocidas y como punto de partida para posterior optimización [25].

2.6.2.5 Ventajas del método del estándar interno

Las principales ventajas del método del estándar interno respecto a los demás métodos de cuantificación de amorfos son:

- ◇ No requiere de estructuras del amorfo o que modelen el amorfo para añadirlas como fases en un refinamiento por el método de Rietveld.
- ◇ No requiere de estándares puros de las fases de la muestra.
- ◇ No se limita a mezclas similares a las del grupo de calibración.
- ◇ Los errores por cambios en la configuración del instrumento son en su mayoría incluidos.
- ◇ No requiere de mezclas estándar con cantidad conocida del amorfo a cuantificar.
- ◇ Es indiferente a los problemas de solapamiento, al no depender de un solo pico o áreas seleccionadas.
- ◇ No se limita a muestras cuya fase cristalina tenga la misma composición química de toda la muestra.
- ◇ La precisión del método no depende en fuerte medida de datos relativamente difíciles de conseguir como son los coeficientes de absorción másicos.

2.7 FACTORES QUE INTERFIEREN EN EL PATRÓN DE DIFRACCIÓN

La mejor forma de entender cómo está codificada la información en un perfil de difracción es considerándolo como un conjunto discreto de picos de difracción superpuestos en un

Tabla 3. Patrón de difracción en función de algunos parámetros.

Componente del patrón	Estructura cristalina	Propiedades de la muestra	Parámetros instrumentales
Posición de los picos	Parámetros de la celda unitaria ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)	Absorción Porosidad	Radiación (longitud de onda) Alineación de la muestra Divergencia axial del rayo
Intensidad de los picos	Parámetros atómicos (x, y, z, \dots)	Orientación preferencial Absorción Porosidad	Geometría y configuración Radiación (Lorentz, polarización)
Forma de los picos	Cristalinidad Desorden Defectos	Tamaño de grano Estrés Presión	Radiación (pureza del espectro) Geometría

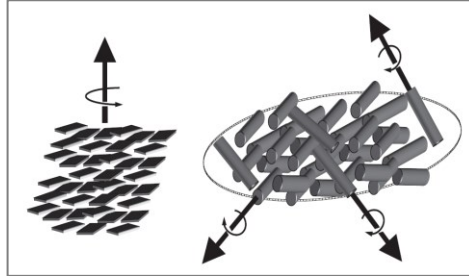
Fuente: V. K. Pecharsky y P. Y. Zavalij [18].

background. A parte del *background*, la estructura de un patrón típico de difracción puede ser descrito por los siguientes componentes: posición, intensidad y formas de las reflexiones de Bragg; estos componentes contienen información acerca de la estructura cristalina del material, las propiedades de la muestra y los parámetros instrumentales, como se ilustra en la Tabla 3 [18]. La ecuación 6, que describe el componente de intensidad en los patrones de difracción, según se expuso en el ítem 2.6.1.1, incluye en el modelo los parámetros estructurales, el factor de Lorentz, el factor de polarización, el factor de absorción y el factor de orientación preferencial (tercera fila de la Tabla 3). A simple vista, en el modelo están contenidos todos los parámetros para describir este componente, pero las muestras pueden exhibir otras características que pueden llevar a modificar la intensidad de los picos de difracción. A continuación se presentan dos de los factores que afectan más frecuentemente y en mayor medida la intensidad de los picos y que son considerados de relevancia al elegir entre uno u otro estándar en la cuantificación de fases y contenido de amorfo en muestras.

2.7.1 Orientación preferencial

Aun cuando el número de cristalitos en una muestra en polvo para difracción se acerque a infinito, no necesariamente los cristalitos están orientados completamente al azar, como lo asume la teoría convencional de difracción de muestras en polvo (véase el ítem 2.2.2). La forma externa de los cristalitos juega un papel importante. Cuando los cristalitos son isotrópicos, la orientación no es un problema, pero casi siempre, las formas son anisotrópicas. Las formas más severas de orientación no aleatoria se esperan cuando al moler se producen partículas en forma de plaquetas (generalmente en los minerales y metales) o de agujas (en los materiales fibrosos como los orgánicos) (véase la Figura 17 izquierda y derecha respectivamente). La orientación no aleatoria es llamada orientación preferencial y puede causar distorsiones considerables a la intensidad dispersada. Los efectos de orientación preferencial son abordados, según se ha mencionado, mediante la introducción del factor de orientación preferencial en la ecuación 6 y/o mediante la atención en la preparación de las muestras en polvo.

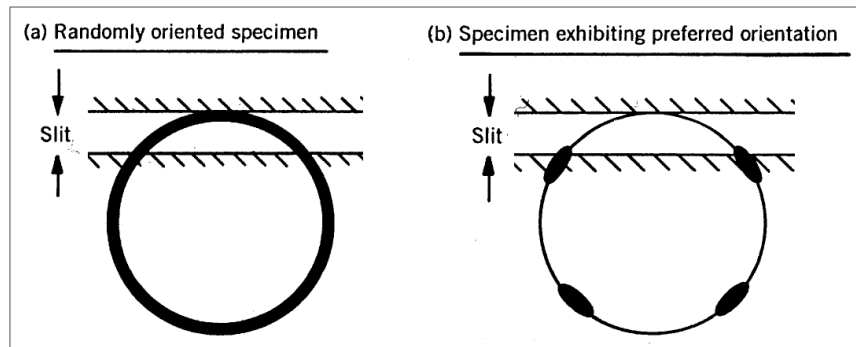
Figura 17. Casos de orientación preferencial de partículas en forma de plaquetas y agujas.



Fuente: V. K. Pecharsky y P. Y. Zavalij [18].

Para entender cómo puede producirse el efecto, considérese unas partículas con forma de plaquetas. Las plaquetas, al ser empaquetadas en un portamuestra plano, tienden a alinearse paralelas, entonces la cantidad de plaquetas que están casi paralelas a la superficie es mayor que la cantidad de plaquetas que están casi perpendiculares. En este caso, una dirección específica que es casi perpendicular a los lados planos del cristalito es llamado eje de orientación preferencial. Este coincide con el vector de la red recíproca d_{hkl}^{*T} que es normal al lado plano de cada cristalito. Así, la intensidad de las reflexiones de los puntos de la red recíproca con vectores paralelos a d_{hkl}^{*T} es mayor que la intensidad de las reflexiones producidas por cualquier otro punto en la red recíproca (mínima intensidad de aquellos con vectores de red recíproca perpendiculares a d_{hkl}^{*T}). La orientación preferencial en casos como estos es denominada uniaxial y el eje de orientación preferencial es perpendicular a la superficie del lado plano del espécimen. En el caso de las partículas en forma de agua, estas tienden a acostarse paralelas a la superficie y el eje de orientación preferencial coincide con los ejes alargados de las agujas. Si el eje alargado de las partículas coincide con el vector d_{hkl}^{*T} , entonces las reflexiones de los puntos de la red recíproca con vectores paralelos a d_{hkl}^{*T} son suprimidos en mayor medida que las reflexiones de los puntos con vectores perpendiculares a d_{hkl}^{*T} , los cuales son fuertemente aumentados. Este tipo de casos, son descritos como orientación preferencial en plano. Tanto en la orientación preferencial axial como en la en plano, las reflexiones más afectadas son las correspondientes a los vectores paralelos o perpendiculares a d_{hkl}^{*T} , mientras que el efecto en intensidad de los otros picos de Bragg es intermedia.

Figura 18. Anillos de Debye de especímenes con y sin orientación preferencial.



Fuente: R. Jenkins y R. L. Snyder [35].

Una forma visual de ver el efecto de lo descrito es considerando los anillos de Debye de un espécimen exhibiendo orientación preferencial. A causa de la orientación, según se describió, la distribución de intensidad de los picos de reflexión no es constante, lo que se traduce en anillos de Debye no homogéneos como se ilustra en la Figura 18 [35].

2.7.2 Microabsorción

La microabsorción es un efecto que causan dos o más fases en una mezcla modificando las intensidades de difracción que están relacionadas tanto con las proporciones relativas de ambas como con sus coeficientes de absorción másico [36]. El coeficiente de absorción másico (cm^2/g) está definido como el coeficiente de absorción lineal μ , que es igual a la sumatoria de las fracciones de masa de los elementos químicos en el material por el coeficiente de absorción másico elemental de los presentes, dividido la densidad ρ del material (véase ecuación 38 en el ítem 2.6.2.3) [18].

La microabsorción ocurre en polvos gruesos si los constituyentes tienen muy diferentes coeficientes de absorción másicos y causa la subestimación de los constituyentes más absorbentes. El efecto decrece tanto el tamaño de partícula decrezca. Una mezcla en polvo se comporta idealmente si el tamaño de partícula es menor que el valor crítico dictado por la fase con el coeficiente más alto [36].

Los coeficientes de absorción dependen de la longitud de onda así como de la composición química, en cualquier libro dedicado a la difracción de rayos X existen tablas en las que se dan valores del coeficiente de absorción elemental, factor que define el coeficiente de absorción másico de un espécimen, en función de la longitud de onda usada [21].

Para entender lo anterior, considérese un polvo que contiene granos gruesos de dos fases diferentes, uno con alto y otro con bajo coeficiente de absorción másico (μ^*). La ecuación 39 relaciona la intensidad de difracción con μ^* y g ; g definido como la masa del material, en g por cm^2 de la muestra, atravesada por un rayo incidente. Si $g\mu^*$ es grande por grano grueso, I es proporcional a $1/\mu^*$ porque el exponente de la ecuación se aproxima a cero. Una mezcla de granos gruesos produce intensidades de difracción que son proporcionales a g_j/μ_j^* para cada una de las fases j presentes.

$$I = \left(\frac{I_0 \text{sen}\theta}{2\mu^*} \right) 1 - e^{-\frac{2\mu^* g}{\text{sen}\theta}} \quad (39)$$

Supóngase ahora que los dos constituyentes son muy finos y la ecuación 39 se aplica a las intensidades relativas que cada uno produce cuando por ellos pasa el rayo X incidente. Si $g\mu^*$ es muy pequeño para cada uno, entonces por el teorema del límite: $\lim_{x \rightarrow 0} (1 - e^{-x}) = x$. La ecuación 39, puede ser escrita como:

$$I = \left(\frac{I_0 \text{sen}\theta}{2\mu^*} \right) \cdot \left(\frac{2g\mu^*}{\text{sen}\theta} \right) = I_0 g \quad (40)$$

El coeficiente de absorción se cancela y las intensidades relativas producidas por las dos fases son proporcionales a sus relativas masas.

La Tabla 4 expone la concentración aparente calculada de varios minerales, que se asumieron fueron mezclados con cuarzo en proporciones iguales en un experimento para ilustrar el efecto de microabsorción, efectuado por G.W. Brindley, la primera persona que esbozo el efecto de microabsorción [18]. La radiación Cu K_{α} y un tamaño uniforme de partícula de 10 μm se asumieron en el experimento. Es evidente el efecto de microabsorción, cuando la concentración aparente disminuye debajo de 50 % a medida que el coeficiente de absorción del mineral es mayor que el coeficiente de absorción másico del cuarzo ($\mu_{\text{cuarzo}}^* = 36.4 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$) [36]. Brindley expuso también, que el factor de corrección a implementar en el método de Rietveld del efecto de microabsorción para una fase i puede ser expresado como:

$$\tau_i = \frac{1}{V_i} \int_0^{V_i} \exp[-(\mu_i - \mu_s)l] dv \quad (41)$$

Donde V_i es el volumen de la partícula i , v es la fracción de volumen en orientación correcta para difracción, l es la longitud del camino en la partícula del rayo, μ_i y μ_s son los coeficientes de absorción lineal de la fase i y la muestra, respectivamente. Las fracciones en peso calculadas corregidas, w_c , son entonces calculadas mediante la re-normalización de las fracciones obtenidas del refinamiento de Rietveld así:

$$w_i^c = \frac{w_i}{\tau_i} / \sum_{j=1}^N \frac{w_j}{\tau_j} \quad (42)$$

El mayor problema en aplicar esta aproximación es el obtener el tamaño promedio de partícula (no de grano) l para cada fase, que debería ser medido experimentalmente, usando por ejemplo, microscopia electrónica de barrido. La corrección es precisa si se tiene este dato, pero si el dato ingresado es incorrecto los resultados son peores que los iniciales [32].

Los valores de τ_i fueron calculados y tabulados por Brindley en función de $(\mu_i - \mu_s)D$ y el ángulo de Bragg, donde D es el tamaño de partícula [18]. Según los cálculos de Brindley se estableció una clasificación en función del coeficiente de absorción de cada fase: muestra en polvo fina cuando $\mu_i D_j \leq 0.01$, muestra en polvo nivel medio cuando $0.01 \leq \mu_i D_j \leq 0.1$, muestra en polvo gruesa cuando $0.1 \leq \mu_i D_j \leq 1$ y muestra en polvo muy gruesa cuando $\mu_i D_j > 1$.

Tabla 4. Experimento de Brindley ilustrativo del efecto de microabsorción.

Mineral	μ^* (cm^2g^{-1} , Cu K_{α})	Concentración aparente
Feldespato potásico	50.6	50
Calcita	73.4	47
Siderita	151.5	39
Pirita	190.0	32

Fuente: D. L. Bish y J. E. Post [36].

La utilización de longitudes de onda menores (por ejemplo radiación de Mo versus Cu) es sumamente beneficioso a la hora de reducir los efectos de microabsorción ya que reduce en general la absorción significativamente [18]. Usar radiación sincrotrón de alta energía minimiza el efecto de forma considerable [21].

2.7.3 Consideraciones respecto al tipo de estándar a añadir

En general, se recomienda lo siguiente, respecto a la forma de proceder al aplicar los métodos de cuantificación de amorfos como el del estándar interno y en especial con la elección de los estándares a utilizar [18]:

- Tanto la muestra como el estándar deben ser preparados muy cuidadosamente, para evitar una mala distribución de las partículas y minimizar efectos como el de orientación preferencial, el cual se describe en el ítem 2.7.1.
- El tamaño de partícula para todos los componentes de la muestra debe ser minimizado u optimizado. El μD (donde D es el tamaño de partícula) debe corresponder a “fino” y “medio” en la clasificación de Brindley, que se expone en el ítem 2.7.2.
- El estándar debe ser seleccionado de forma que su absorción coincida con la absorción de la muestra tanto como sea posible, para evitar efectos de microabsorción o la difícil obtención de los datos necesarios para llevar a cabo la corrección del efecto, véase el ítem 2.7.2.
- No debe haber superposición entre los picos de Bragg del estándar y de la muestra y la cantidad de picos del estándar superpuestos con el halo del amorfo en el difractograma debe ser la menor posible.
- El estándar utilizado en el método del estándar interno, preferiblemente, debe tener una estructura simple y picos de Bragg con formas bien definidas, además de que debe tener lo mínimo de amorfos posible [21], [33].

3. METODOLOGÍA

Se describe en este capítulo el conjunto de procedimientos que se siguieron para ejecutar los análisis en el proyecto, las razones por las cuales era importante ejecutar tales análisis y por qué era pertinente ejecutar los análisis con los procedimientos seleccionados. Se describe la metodología con la cual se desarrolló el estudio del estado de las técnicas, el análisis del efecto de la variación de los parámetros, la obtención del protocolo de cuantificación del proyecto y la validación y aplicación del mismo, exponiendo detalles acerca de la conformación de las muestras de prueba para el análisis de los efectos y de la validación y los equipos, programas y técnicas involucrados en la ejecución del proyecto.

3.1 ESTUDIO DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

El estudio del estado de las técnicas de cuantificación de fases y amorfos en las que se basa el protocolo de cuantificación del proyecto se ejecutó para: i) identificar los parámetros mayormente utilizados por los investigadores que realizan cuantificación de amorfos por el método del patrón interno y el método de Rietveld, así como los parámetros que mayormente influyen los resultados y ii) encontrar fuentes bibliográficas que aportaran información relevante a la revisión teórica de los métodos del estándar interno y de los parámetros, que se encontraron, influyen en mayor medida el contenido de amorfos cuantificado.

3.2 ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS

Una vez identificados del estudio del estado de las técnicas los parámetros de mayor relevancia en la aplicación del método de Rietveld y del estándar interno, la metodología que se siguió para evaluarlos, consistió en la ejecución de algunos ensayos con los cuales se buscó determinar el efecto en los resultados finales de variar tales parámetros. Se determinó en primera instancia los componentes en la muestra y los porcentajes en peso que serían utilizados, los componentes de la muestra debían, según los propósitos, aportar parte amorfa a la muestra y parte con fases cristalinas claras y definidas, por lo que se eligió como constituyente vidrio proveniente de una botella transparente, 100 % p/p amorfo (SiO_2 en estado amorfo) y como constituyentes cristalinos: arena de Ottawa (SiO_2 en estado cristalino) y yeso español ($\text{H}_4\text{CaO}_6\text{S}$) en concentración: 75 % p/p vidrio, 12.5 % p/p arena y 12.5 % p/p yeso. Los porcentajes, que serían los porcentajes en peso referencia para las cuantificaciones de las fases de los componentes, fueron elegidos con el objetivo de que la contribución amorfa en el patrón de difracción fuera considerablemente alta y las demás proporciones de forma arbitraria.

Los estándares internos a añadir a la muestra de prueba con el objetivo de probar su influencia en el contenido final de amorfo cuantificado fueron Rutilo (TiO_2) y Fluoruro de Calcio (CaF_2). En la preparación de la mezcla para la aplicación del método del estándar interno se varió de a 5 % p/p entre 5 y 30 % p/p el porcentaje en peso de estándar a

añadir, es decir, de 5 % p/p de estándar CaF_2 o TiO_2 y 95 % p/p de la muestra de prueba hasta 30 % p/p de estándar y 70 % p/p de muestra en la mezcla para la aplicación del método del estándar interno. Estas variaciones del porcentaje en peso añadido y de tipo de estándar interno utilizado se llevaron a cabo con el objetivo de evaluar si estos parámetros del método del estándar interno, identificados en el estudio del estado de la técnica como relevantes, afectan el valor del contenido de amorfos cuantificado y en tal caso estudiar cómo es el efecto en el resultado final.

Los cálculos que entregaron información acerca del efecto en el porcentaje de amorfo cuantificado de la variación de parámetros como: el porcentaje en peso añadido de estándar interno y tipo de estándar, aplicaron: i) conceptos de estadística descriptiva: relacionados con las medidas de localización como la media y la mediana y medidas de variabilidad como el rango, la varianza y la desviación estándar; ii) estadística inferencial: intervalos de confianza, test de hipótesis, regresión lineal y correlación y iii) diseño de experimentos. Los métodos estadísticos se implementaron con el programa R® versión 2.13.1.

3.2.1 Equipos, programas y procedimientos

La preparación de muestras consistió en todos los casos en la molienda de los componentes y mezclado de estos. La molienda se llevó a cabo con un molino de anillos de la serie HERZOG® disminuyendo el tamaño de partícula hasta máximo 100 μm y el mezclado de los componentes con un vortex FINEPCR® a velocidad media.

En el trabajo se hizo uso de un difractómetro de rayos X y adicionalmente un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, que proporcionó información relevante para el proceso de identificación de las fases presentes en las muestras a caracterizar. Los datos de difracción de rayos X de todas las muestras examinadas fueron colectados con un difractómetro X'Pert Powder® de PANalytical® con geometría Bragg–Brentano θ - 2θ con un radio de 240 mm, equipado con un tubo de rayos X con radiación Cu K_α usando condiciones operacionales de 45 kV y 40 mA. Se usó un detector de posición sensible X'Celerator con una longitud de $2.122^\circ 2\theta$ para la adquisición de los datos. Todos difractogramas fueron medidos bajo un rango angular de 5 a $90^\circ 2\theta$ con una magnitud del paso de $0.017^\circ 2\theta$ y un tiempo acumulado por paso de 40 s. La medición de cada muestra se repitió siete veces para obtener suficientes datos para los cálculos estadísticos que permiten concluir acerca del efecto de las variaciones de los parámetros del patrón interno y de la línea base en el contenido de amorfos cuantificado. El espectrómetro de fluorescencia de rayos X es un espectrómetro AXIOS® de PANalytical®, su goniómetro es el tipo DOPS: sistema de posicionamiento óptico directo y es capaz de operar a 20-60 kV y de 10-50 mA, lo que lo convierte en el espectrómetro de 1 kW.

La identificación de las fases y la cuantificación por el método de Rietveld fueron llevadas a cabo usando el paquete de software X'Pert High Score Plus® v3.0e de PANalytical®. Las estructuras utilizadas como las fases presentes en las muestras de prueba fueron: Quartz low 98-006-2406, Gypsum 98-016-1625, Fluorite 98-006-0371 y Rutile 98-016-5492 de la base de datos *Inorganic Crystal Structure Database*® (ICSD).

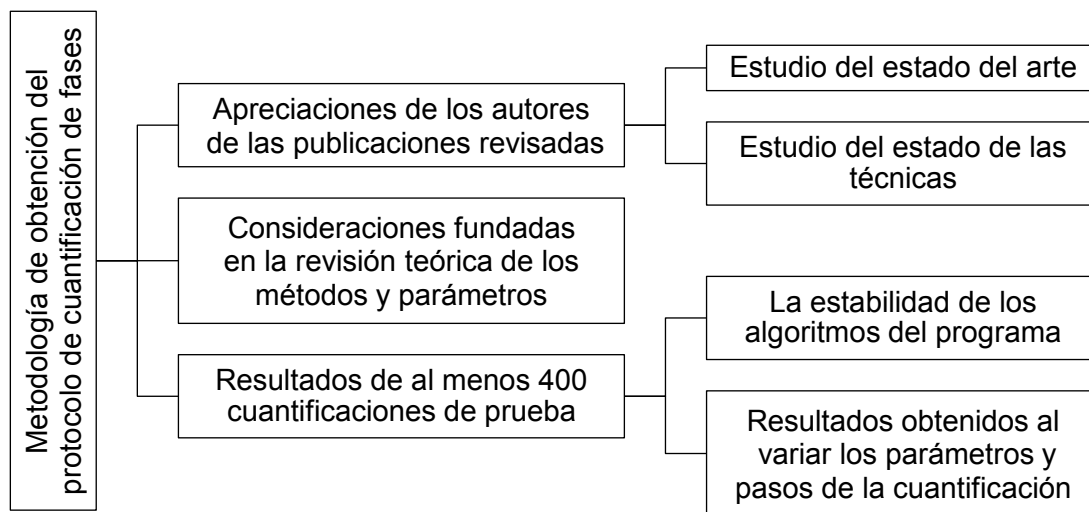
El protocolo de cuantificación utilizado, el cual fue el mismo para cada una de las muestras, con el objetivo de que el único efecto expresado fuera precisamente el de los

parámetros a estudiar, consistió en el protocolo refinado en el presente trabajo que se presenta en el ítem 4.3.1 al 4.3.3.3. Los parámetros refinados fueron 4 coeficientes del *background* polinomial (se varió el número de coeficientes cuando se quería evaluar este efecto), el coeficiente $1/x$ y *flat background*, los factores de escala de las fases, el desplazamiento en el cero y de la muestra, las constantes de red, el parámetro W del perfil de los picos modelados con una función pseudo-Voigt, los parámetros γ_1 y γ_2 del parámetro que define la fracción de carácter Lorentziano en el perfil Pseudo-Voigt, los parámetros de asimetría de los picos y generalmente la orientación preferencial del yeso y el fluoruro de calcio, cuando a la muestra se le había añadido CaF_2 .

3.3 OBTENCIÓN DEL PROTOCOLO DE CUANTIFICACIÓN

Parte de la metodología mediante la cual se obtuvo el procedimiento o protocolo fijo de cuantificación del contenido de fases y amorfos en muestras cristalinas y semicristalinas por el método de Rietveld y del estándar interno, que se describe en el ítem 4.3, se resume en la Figura 19. Con base en las conclusiones obtenidas del estudio del estado del arte de la cuantificación de fases y amorfos, acerca de los métodos encontrados y las ventajas y desventajas de unos respecto a los otros, se identificó que el método de cuantificación del contenido de amorfos basado en el método del estándar interno y el método de cuantificación del contenido de fases de Rietveld, en el que se basa el método del estándar interno, eran los métodos más apropiados para la ejecución del proyecto. Definidos los métodos, con base en la revisión del estado de las técnicas del estándar interno y de Rietveld, se identificó aproximadamente como se utilizan estos en ámbito académico, cuáles son los parámetros más utilizados, los porcentajes de estándar interno más utilizados, entre otros (véase el ítem 4.1) y se identificó con base en las

Figura 19. Metodología de obtención del protocolo de cuantificación de fases.



apreciaciones de los autores de las publicaciones revisadas, qué factores tienen una mayor influencia en el contenido de amorfos final cuantificado (véase el ítem 4.1). Hasta este punto, fue posible plantear con base en la revisión del estado del arte, revisión de los estados de las técnicas y demás consideraciones fundadas en la revisión teórica de los métodos y parámetros realizada al momento, un protocolo base de aplicación del método de Rietveld, el cual posteriormente se refinaría mediante la realización de algunas cuantificaciones de prueba con el programa X'Pert High Score Plus® v3.0e de PANalytical®.

Con relación a la configuración o protocolo acerca de la preparación de la muestra para la aplicación del método del estándar interno, cuál y cuánto de un estándar añadir a una muestra, se realizó una revisión teórica más profunda, considerando, entre otras publicaciones, aquellas a las que no se tuvo acceso cuando se realizó el estudio del estado de las técnicas, esto mediante la utilización de la aplicación CelsiusNT® del servicio de conmutación bibliográfica. Las teorías encontradas (ítems del 2.6.2.1 al 2.6.2.4) se pusieron a prueba en un estudio en el proyecto global denominado: análisis del efecto de la variación de los parámetros, mediante la realización de algunos ensayos de prueba, en los que se evaluó el efecto en los resultados finales de la variación del porcentaje de estándar añadido y del tipo de estándar utilizado (véase el ítem 4.2), para que corroboradas las teorías, estas pudieran considerarse totalmente en la formulación del protocolo de cuantificación de amorfos a obtener, que finalmente optó por aplicar una u otra teoría.

Ahora, respecto a las cuantificaciones de prueba, realizadas a partir de los difractogramas de las muestras del análisis del efecto de la variación de los parámetros (ítem 3.2), para que los efectos de las variaciones fueran más evidentes y solo a causa de los parámetros a estudiar, se evaluaron: i) los resultados obtenidos de por lo menos 100 cuantificaciones, en las cuales se varió el tipo de parámetros utilizados, el aplicar y no aplicar los parámetros, emplearlos de forma separada y/o simultánea, el orden de aplicación, entre otros y ii) la estabilidad de los algoritmos con la realización de al menos 300 cuantificaciones de prueba a difractogramas de diferentes tipos de muestras, utilizando cierta cantidad y tipo de parámetros, entre otros. Los parámetros evaluados fueron: el modo de ajuste del perfil (ajuste de Le Bail o de Pawley), agregar de 4 a 0 picos una vez se ha realizado la búsqueda de picos en el programa, utilizar el *background* de Sonneveld y Visser, con funciones polinomiales o de Chebichsov, utilizar de 2 a 22 coeficientes en el *background*, el factor de escala, el desplazamiento en el cero, desplazamiento de la muestra, parámetros de red, factores de ocupación, coordenadas atómicas, parámetros de orientación preferencial, de temperatura, de porosidad, textura, parámetros de forma del perfil de pico, asimetría y ensanchamiento anisotrópico. Las pruebas no se rigieron por un diseño de experimentos, se realizaron independientemente con el objetivo de evaluar en las cuantificaciones de prueba los porcentajes en peso obtenidos tanto del contenido de amorfos como de las fases y el comportamiento de los valores residuales principales durante los refinamientos, los cuales permiten conocer el grado de ajuste que se obtiene en la aplicación del método de Rietveld, entre estos, el R_{wp} , R_e , GOF y la gráfica de diferencia entre el patrón calculado y observado.

3.4 VALIDACIÓN DEL PROTOCOLO

Si los laboratorios de ensayo y de calibración desean demostrar que poseen un sistema de gestión, son técnicamente competentes y son capaces de generar resultados técnicamente válidos, tienen que cumplir con los requisitos de la norma técnica NTC-ISO/IEC 17025 [37]. Los parámetros típicos de validación en el marco de la norma son: selectividad (especificidad), linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, precisión (repetibilidad y reproducibilidad), veracidad (exactitud), rango, robustez y la incertidumbre de medición. Los métodos a validar se clasifican en métodos normalizados, métodos normalizados modificados y métodos internos, estos últimos, los métodos desarrollados internamente o los métodos obtenidos de bibliografía que no presenten valores de referencia declarados, deberán ser validados completamente y el grado de validación y los parámetros a evaluar dependerán de cada método, según la Guía para la Validación de Métodos de Ensayo (DC-LE-05) del Organismo Argentino de Acreditación (OAA) [38]. El protocolo de cuantificación de amorfos basado en el método de Rietveld y del estándar interno del proyecto consiste en un método interno y para proceder en pos de su validación se evaluó:

i) el rango y límites de detección y de cuantificación, mediante la revisión en particular, de la precisión y veracidad de los resultados obtenidos al utilizar el protocolo del proyecto, cuya aplicación del método del estándar interno se basa en la expresión del porcentaje óptimo de estándar de L. S. Zevin [34] (ítem 4.3); en el proceso llevado a cabo se evaluó también el rango y límites del protocolo basado en la expresión de Westphal et al. [25] (ítem 3.4.2), con fines comparativos; y

ii) en cierta medida, dada la naturaleza del método del proyecto, la incertidumbre, repetibilidad y reproducibilidad, con base en los análisis metrológicos de la definición de la Guía para la expresión de la incertidumbre de la medida (GUM) [6] y el método de determinación de los componentes de la precisión denominado r&R o de rangos y promedios [9].

3.4.1 Componentes y porcentajes en peso en las muestras de la validación

Los componentes de las muestras de la validación debían según los propósitos de la validación, aportar parte amorfa a las muestras y parte con fases cristalinas claras y definidas, por lo que se tomaron como constituyentes los mismos tipos de materiales de las muestras de prueba para el análisis de los parámetros del ítem 3.2, vidrio proveniente de una botella transparente, 100 % p/p amorfo (SiO_2 en estado amorfo) y como constituyentes cristalinos no arena de Ottawa, pero sí óxido de Sílice puro (SiO_2 en estado cristalino) y yeso español ($\text{H}_4\text{CaO}_6\text{S}$). El porcentaje en peso de vidrio añadido o de amorfos en las muestras de la validación fue variado de a 10 % p/p entre 0 y 90 % p/p y las fases cristalinas constituían en partes iguales el resto del porcentaje en peso de las muestras.

Las diez muestras de la validación se utilizaron tanto en la evaluación de los rangos y límites de detección y de cuantificación del protocolo cuya aplicación del método del estándar interno se basa en la expresión de L. S. Zevin [34] (ítem 4.3.2), como en la evaluación al protocolo que utiliza la expresión de Westphal et al. [25] (ítem 3.4.2); una de

las muestras de la validación se utilizó en la evaluación de la incertidumbre de la medición y tres de las muestras se utilizaron en la evaluación de la repetibilidad y reproducibilidad que puede alcanzarse con el método. En particular, para la aplicación del método de promedios y rangos en el análisis acerca de la precisión del método, un segundo operador se encargó de cuantificar, siguiendo el paso a paso del ítem 4.3.1 al 4.3.3.3, el contenido de amorfos de las muestras utilizadas en tal análisis metrológico.

3.4.2 Metodología de aplicación del protocolo basado en la expresión de Westphal et al.

Todos los datos que se utilizaron en la validación a partir de la aplicación a las muestras del método del estándar interno basado en la expresión de obtención de la porción óptima de estándar a añadir a la muestra de Westphal et al., se obtuvieron de las muestras, ensayos de DRX y cuantificaciones cuya ejecución se describe a continuación y con el uso de los equipos, preparación de las muestras y programas expuestos en el ítem 3.2.1:

1. determinados los porcentajes en peso y los componentes, que en conjunto constituirían las muestras de la validación,
2. con el objetivo precisamente de aplicar y evaluar el protocolo del basado en la expresión de Westphal et al.:
 - i) se verifico, de acuerdo a lo descrito en el ítem 4.3.2.1, que el estándar CaF_2 era compatible con las muestras de la validación y que podía utilizarse como estándar interno en las muestras (véase que es compatible en el ítem 4.2.2) y,
 - ii) se obtuvieron los porcentajes en peso óptimos de estándar estimados con base en la expresión propuesta por Westphal et al. (PPOE_w , véase el ítem 2.6.2.2), para cada una de las muestras de la validación (véase la Tabla 12 en el ítem 4.4);
3. finalmente, los resultados de aplicar el protocolo basado en la expresión de Westphal et al. se obtuvieron:
 - i) mezclando 100 % p/p menos el PPOE_w , de cada una de las diez muestras de la validación, con su respectivo PPOE_w de CaF_2 (véase la Tabla 13),
 - ii) leyendo en el DRX cada una de estas mezclas siete veces y
 - iii) cuantificando con el protocolo de cuantificación del proyecto basado en el método de Rietveld (paso a paso del ítem 4.3.1 al 4.3.3.3), el contenido de amorfos en las muestras de la validación de la forma más precisa posible, según Westphal et al., pues las mezclas contienen el PPOE_w estimado (véase el porqué de esta afirmación en el ítem 2.6.2.2).

3.4.3 Metodología para la evaluación del rango y límites del protocolo basado en la expresión de L. S. Zevin

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos al aplicar el método del estándar interno con base en el la expresión de Westphal et al. con los resultados de aplicar el método con base en la expresión de L. S. Zevin y estimar el rango y límites de detección y

cuantificación del protocolo del proyecto, se se llevó a cabo el siguiente procedimiento a partir de las muestras de la validación y de los equipos, preparación de las muestras y programas expuestos en el ítem 3.2.1:

1. se calculó el MAC de cada una de las muestras, utilizando la herramienta *MAC Calculator* del programa X'Pert High Score Plus® v3.0e de PANalytical®, considerando los porcentajes en peso de los componentes en las muestras de la validación. Los MACs estimados se exponen en la Tabla 14 del ítem 4.4.

2. Verificado de acuerdo a lo descrito en el ítem 4.3.2.1, que el estándar CaF_2 era compatible con las muestras de la validación y que podía utilizarse como estándar interno en las muestras (véase que es compatible en el ítem 4.2.2),

i) se estimaron los porcentajes en peso óptimos de estándar con base en la expresión propuesta por L. S. Zevin (PPOE_z , ecuación 37) para cada una de las muestras de la validación (se exponen los PPOE_z en la Tabla 14, ítem 4.4), reemplazando en la expresión los MACs estimados de las muestras y del estándar CaF_2 ($91,95 \text{ cm}^2/\text{g}$).

3. Debido a que los PPOE_z de las muestras de la validación varían alrededor de 15 y 20 % p/p de CaF_2 y además de que se buscaba evaluar el rango y límites del protocolo basado en la expresión de L. S. Zevin, se buscaba también comparar los resultados a obtener del ítem 3.4.2, con los resultados de añadir a las muestras de la validación 15 y 20 % p/p de estándar ya que estos son valores típicos usados normalmente en el Centro I&D de Cementos Argos (donde se han realizado todos los ensayos del proyecto), se prepararon las siguientes 20 mezclas,

i) 80 % p/p de cada una de las diez muestras de la validación con 20 % p/p de CaF_2 ,

ii) 85 % p/p de cada una de las muestras de la validación con 15 % p/p de CaF_2 .

4. Se realizaron 2 ensayos de DRX a cada una de las 20 mezclas,

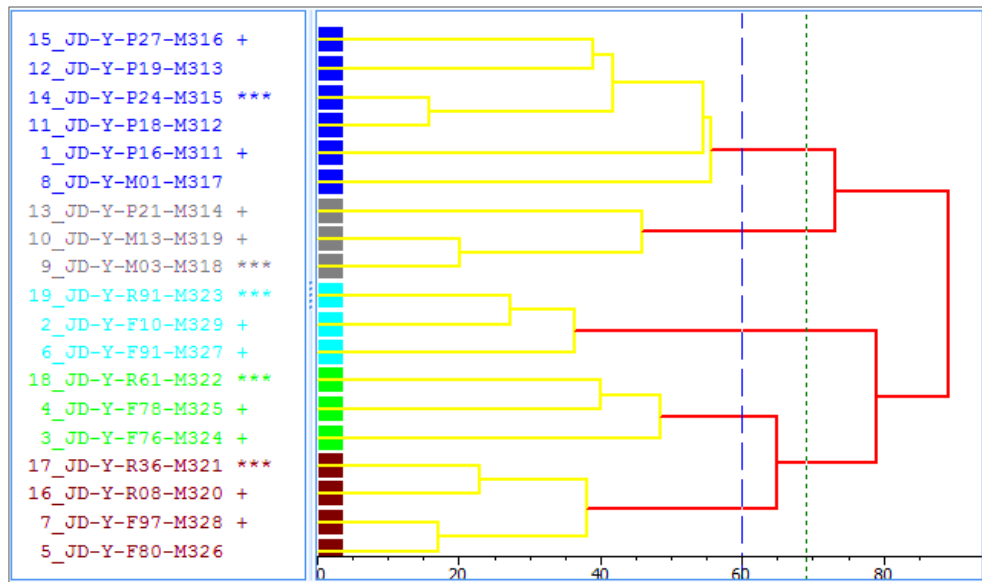
5. y se cuantifico con el protocolo de cuantificación del proyecto basado en el método de Rietveld (paso a paso del ítem 4.3.1 al 4.3.3.3), el contenido de amorfos en las muestras de la validación a partir de las 20 mezclas descritas.

3.5 APLICACIÓN DEL PROTOCOLO

La metodología que se siguió para cumplir con el objetivo de aplicar el protocolo de cuantificación del proyecto consistió primeramente en identificar cuáles de las materias primas de la empresa Cementos Argos S.A. era de interés para ellos caracterizar con el protocolo; con este objeto se coordinó una reunión con la dependencia de Geología y Materias Primas de la empresa y en esta se identificaron el tipo de materiales que serían enviados al laboratorio del Centro I&D de Cementos Argos S.A. para la caracterización. En total se recibieron y prepararon diecinueve muestras, dentro de los que se suponían se encontraban tobas, diabasas, tefras, estéril, y diatomeas con contenido de amorfos variable entre 50 y 90 % p/p. La Figura 20 es un dendrograma acerca de las muestras

para la aplicación del protocolo y es el resultado de un análisis *cluster* sobre el lote de muestras recibido. En este análisis se utilizaron los difractogramas de las muestras puras (sin estándar interno añadido) y se llevó a cabo para identificar los grupos de muestras del mismo tipo de material.

Figura 20. Dendrograma del análisis *cluster* a las muestras con las que se aplicó el protocolo.



A la izquierda de la figura se exponen los conjuntos de datos en una columna. El número que precede el nombre de la muestra es una identificación numérica. Los asteriscos después de algunos nombres indican que esa es la muestra más representativa del grupo. El signo más después de algunos nombres indica los dos difractogramas más diferentes del *cluster*. A la derecha de la figura se encuentra la estructura de árbol. La longitud horizontal de las barras es proporcional a la disimilitud. La línea vertical azul es el valor de disimilitud aceptado y la verde un valor de detención propuesto por el algoritmo del programa.

Identificados los grupos de muestras del mismo tipo y muestras más representativas por grupo, se aplicó el protocolo de cuantificación del proyecto que se describe en el ítem 4.3 a las diecinueve muestras y se obtuvieron los resultados de caracterización del tipo cualitativo y cuantitativo de las materias primas. Estos resultados hacen parte de la base de datos de los recursos de la empresa Cementos Argos S.A. como parte de su programa de monitoreo y control y no se exponen en este documento.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se exponen en este capítulo tanto los resultados del Proyecto de Grado como algunas de las conclusiones extraídas de los resultados del Proyecto Avanzado II y Proyecto Especial de Práctica, que contribuyeron a la obtención del protocolo de cuantificación del proyecto. En general, las conclusiones del trabajo previo mencionado están relacionadas con: i) la selección de los métodos en los que se basaría el protocolo de cuantificación del proyecto, esto a partir de la revisión del estado del arte de las técnicas de cuantificación, ii) los resultados relacionados con la identificación de los parámetros que son más utilizados por los investigadores que aplican el método de Rietveld y el método del estándar interno, así como de los parámetros que afectan en mayor medida el contenido de amorfos cuantificado, lo anterior con base en el estudio del estado de las técnicas seleccionadas; iii) los resultados de los análisis acerca de los efectos en los resultados a obtener, de la variación de los parámetros de los métodos, que se identificó afectan en cierta medida los resultados y iv) el estudio y verificación de las expresiones y modelos encontrados en la literatura acerca de las formas óptimas, respecto a la precisión de los resultados de aplicar los métodos seleccionados. Se presenta en este apartado las conclusiones de los puntos ii y iv mencionados, se describen los resultados de la aplicación de las técnicas metrológicas aplicadas en pos de la validación del protocolo del proyecto y se describe el protocolo de cuantificación de proyecto, el cual está compuesto de:

- El protocolo para la aplicación del método el estándar interno.
- Dos protocolos para realizar el análisis cualitativo.
- El protocolo para ejecutar el análisis cuantitativo con base en el método de Rietveld y el programa X'Pert High Score Plus® v3.0e de PANalytical®.

En el Anexo A se encuentra el instructivo en versión completa y contiene las explicaciones teóricas y prácticas acerca del uso de los parámetros involucrados en el paso a paso tanto del análisis tanto cualitativo como del cuantitativo.

4.1 ESTUDIO DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

Del estudio del estado de la técnica [21], [31], [33], [39]–[95], fue posible: i) tener acceso a diferentes métodos llevados a cabo para la cuantificación del contenido de amorfos en muestras, ii) identificar de los grupos de parámetros existentes en la cuantificación de amorfos por el método de Rietveld y el estándar interno mayormente usados en el ámbito académico y iii) obtener las fuentes bibliográficas con teoría acerca de la cuantificación por estos métodos. Algunas de las conclusiones extraídas del segundo grupo de resultados del estudio del estado de la técnica se describen brevemente a continuación.

Los principales parámetros de los programas basados en el método de Rietveld, pueden ser divididos en dos grupos: i) “Parámetros globales del perfil de difracción”, algunos de estos definidos en el ítem 2.6.1.3.1 y ii) “Parámetros estructurales o de las fases”, véase ítem 2.6.1.3.2. La Tabla 5 resume los datos extraídos en el estudio del estado de las técnicas acerca del primer grupo de parámetros, más a la izquierda en la tabla se ubican los parámetros cuyo refinamiento fue más reportado y más arriba en la tabla se muestra la

configuración acerca de un parámetro más utilizada o reportada, c. se refiere a coeficientes, p. a polinomios, n% PR. a que n% de las publicaciones reporto refinar tal parámetro y m% PNR. que m% de las publicaciones reporto en específico no refinar el parámetro. Por ejemplo, acerca de la función para modelar el perfil de los picos en el difractograma, éste es el segundo parámetro cuyo refinamiento se reportó más en las publicaciones revisadas y en específico la función Pseudo Voight es el tipo de función con este fin más empleada (82% de las publicaciones reportaron su uso), seguido por la función Pearson-VII y la función Lorentziana. Acerca del parámetro de desplazamiento de la muestra, éste es el cuarto parámetro más reportado de los parámetros reportados de este grupo, 1% de las publicaciones reporto no refinar este parámetro y 16% de las publicaciones reportaron su uso.

Ahora, antes indicar las conclusiones obtenidas acerca de los parámetros estructurales del método de Rietveld, es importante destacar que en una muestra multifásica se asigna un conjunto de parámetros globales a cada fase, es decir, cada fase tiene sus parámetros de forma de picos, corrección de orientación preferente, etc., mencionados en el ítem 2.6.1.3.1 "Parámetros globales del perfil de difracción", por lo cual algunos parámetros globales se combinan en la Tabla 6, que es el informe de los datos colectados acerca de los parámetros estructurales mayormente usados. Esta tabla de resultados, al igual que las subsecuentes, se interpreta de la misma forma que se interpretó la Tabla 5.

En la Tabla 7 se resumen los datos obtenidos acerca de los criterios de ajuste del método de Rietveld, algunos de los cuales se describieron en el ítem 2.6.1.2, esta tabla se interpreta de la misma forma que se interpretaron las tablas anteriores, en los comentarios se indican rangos que contienen los valores reportados acerca de los criterios y n% PRe. se refiere a que n% de las publicaciones revisadas reporto este criterio de ajuste. Por ejemplo, el criterio de ajuste R_{wp} fue el criterio de ajuste más reportado, se indicó en 50% de las publicaciones revisadas, su valor en mayoría estuvo dentro del rango 3.8 - 15.8,

La Tabla 8 reporta las condiciones operacionales, experimentales y programas más utilizados y se interpreta de la misma forma que se interpretan las tablas anteriores, n% PRC. se refiere a que n% de las publicaciones reportaron la condición y en los comentarios se indica cuantas de las publicaciones reportaron cada una de las condiciones.

La Tabla 9 es un resumen acerca de los datos colectados acerca de los parámetros del método del estándar interno, esta se interpreta de la misma forma que se interpretan las tablas anteriores. Por ejemplo, una interpretación de la Tabla 9 es, que 23% de las publicaciones que reportaron el estándar interno utilizado (55% de las publicaciones revisadas), reportaron añadir óxido de zinc.

Aparte de la identificación de los parámetros mayormente utilizados en la aplicación del método de Rietveld y del estándar interno, la variabilidad de algunos de estos y las consideraciones de los autores acerca de su uso, se tiene del estudio del estado de las técnicas, que en específico los aspectos, pasos críticos y parámetros que influyen mayormente en el porcentaje de amorfo cuantificado son:

Tabla 5. Datos obtenidos acerca de los parámetros globales del método de Rietveld.

Subgrupo del parámetro	Propiedades generales	Refinamiento del perfil	<i>Background</i>	Propiedades generales	<i>Background</i>	Refinamiento del perfil
Parámetro	2 θ cero [° 2 θ]	Función del perfil	Orden del polinomio	Desplazamiento de la muestra	Método	Ancho base del perfil
Comentario	28% PR.	28% PR.	26% PR.	16% PR.	14% PR.	5% PR.
		82% usaron la función Pseudo Voigt			33% usaron 5 c.	
		12% usaron la función Pearson-VII	20% usaron más de 15 c.		37% Polynomial	
		6% usaron la función Lorentziana	26% cantidad de c. variable.	13% usaron series de cosenos		
				1% PNR. [62].	12% usaron p. de Legendre	

Tabla 6. Datos obtenidos acerca de los parámetros de las fases del método de Rietveld.

Subgrupo del parámetro	Celda unidad	Parámetros globales	Información de la fase	Perfil de la fase	Información de la fase	Celda unidad
Parámetro	Parámetros de red (a, b, c, α , β , γ)	Factor de escala	Coordenadas atómicas	U,V,W, 1,2,3	Sitios de ocupación	Volumen
Comentario	66% PR.	45% PR.	35% PR.	35% PR.	19% PR.	19% PR.
	7% PNR. [54], [60], [62], [75].		5% PNR. [58], [59], [86].		8% PNR. [46], [55], [62], [83], [86].	5% PNR. [54], [60], [75].

CONTINÚA

Tabla 6. (Continuación)

Subgrupo del parámetro	Parámetros térmicos	Parámetros térmicos	Parámetros globales	Perfil de la fase	Parámetros globales	Perfil de la fase
Parámetro	Parámetros térmicos	Parámetro isotrópico	Orientación preferencial	Asimetría del perfil	Absorción	Ensanchamiento anisotrópico
Comentario	17% PR.	21% PR.	17% PR.	17% PR.	12% PR.	7% PR.
	7% PNR. [40], [58], [59].	3% PNR. [59], [60].	5% PNR. [40], [62], [66].		3% PNR. [49], [53], [74].	1% PNR.[62].

Tabla 7. Datos obtenidos acerca de los parámetros de ajuste del método de Rietveld.

Factor	R_{wp}	GOF	R_{exp}	R_p
Comentario	50% PRe.	33% PRe.	25% PRe.	21% PRe.
	72% en 3.8 - 15.8	48% en 1 - 1.93	51% en 3.8 -7.45	51% en 5.4 - 9
	14% en 18.02 - 30	31% en 3.26 - 18.78	42% en 8 - 12.862	33% en 11.6 - 17.4
	14% <0.17	21% otros valores.	7% otros valores.	16% en 0.124 -2.9

CONTINÚA

Tabla 7. (Continuación)

Factor	R_f	Desviación o ζ	R_{Bragg}	Gráfica $y_{obs} - y_{calc}$
Comentario	16% PRe.	12% PRe.	10% PRe.	7% PRe.
	44% en 0.01 - 0.049		83% en 2.49 - 5.31	
	44% en 1.34 - 6.11			
	11% otros valores.			

Tabla 8. Datos obtenidos acerca de las condiciones operacionales, experimentales y programas más utilizados.

Factor	Programa	Paso de lectura	Tiempo por paso	Tamaño de partícula	Condición operacional
Comentario	91% PRc.	57% PRc.	41% PRc.	26% PRc.	23% PRc.
	26% usaron GSAS®	45% - 0.02°	22% - 2 s	27% - < 0.3-2 µm	62% - 40 kV-30 mA
	18% usaron Fullprof®		13% - 3 s	20% - 5 µm	
	13% usaron TOPAS®	13% - 10 s	20% - <10-20 µm		
	7% usaron DBW®	17% - 0.05°	9% - 8 s	13% - <45-50 µm	23% - 40 kV con diferentes amperajes.
	7% el programa de Rietveld	7% - 0.04°	9% - 14 s	13% - del orden de mm	
	6% usaron RIETAN®	7% - 0.01°	9% - 15 s	7% - < 2-3 µm	15% - 45 kV con diferentes amperajes.
	6% usaron SIROQUANT®		4% - 20 s		
	4% X'Pert High Score Plus ®	24% - otros valores.	4% - 75 s		
	2% usaron MAUD®		17% - otros valores.		
11% usaron otros programas.					

Tabla 9. Datos obtenidos acerca de los parámetros del método del estándar interno.

Factor	Estándar interno	Porcentaje en peso añadido
Comentario	55% PRc.	32% PRc.
	23% - ZnO	62% - 10 % p/p
	19% - CaF ₂	13% - 15 % p/p
	19% - Al ₂ O ₃	13% - 20 % p/p
	7% - LiF	6% - 30 % p/p
	7% - KCl	6% - 50 % p/p
	25% otros variados.	

1. El ajuste de la línea base o *background*, que influye directamente en la definición del 100 % al que se le resta el porcentaje en peso de las fases cristalinas en el material para obtener el contenido de amorfos, con base en el método del estándar interno
2. La identificación de las fases presentes en la muestra, una incorrecta selección de las fases presentes puede conllevar a una cuantificación con menos picos identificados de los debidos, conduciendo al cálculo de un valor menor del porcentaje en peso de las fases cristalinas y consecuentemente un valor mayor del contenido de amorfo.
3. El porcentaje en peso correspondiente a las fases cristalinas, lo que se resta del 100 %, debe estar bien cuantificado mediante la aplicación más adecuada del método de Rietveld
4. El estándar interno debe ser muy cristalino con picos bien definidos, preferiblemente la muestra y el estándar deben tener coeficientes de absorción másicos similares y no tener fases en común y se debe añadir el porcentaje en peso de estándar más adecuado, lo anterior con el objetivo de i) no añadir más amorfo a la muestra, con un estándar poco cristalino, ii) evitar al máximo posibles errores a corregir debidos a la superposición y iii) evitar problemas como el de microabsorción.

A partir de los aspectos mencionados se planeó el tipo de análisis que se llevarían a cabo para determinar el protocolo de cuantificación de fases y amorfos del proyecto. El análisis del efecto en los resultados finales de variar los parámetros del método del estándar interno: el porcentaje en peso de estándar interno añadido y tipo de estándar, se llevó a cabo como Proyecto Avanzado II y el análisis acerca del efecto en los resultados finales de variar los parámetros del método de Rietveld se llevó a cabo como Proyecto de Grado, junto con la producción del protocolo general de cuantificación de fases y amorfos y validación y aplicación de este.

4.2 ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS

Se exponen en el presente apartado las conclusiones consideradas en la configuración del protocolo de cuantificación de fases y amorfos del proyecto, relacionados con la comparación de algunos de los resultados del análisis del efecto de la variación de los parámetros del estándar interno con las teorías y modelos encontrados acerca de los factores de distorsión y parámetros del método del estándar interno.

4.2.1 Contraste de algunos de los resultados del análisis de los parámetros del estándar interno con la teoría del porcentaje en peso de estándar a añadir óptimo en función del contenido de amorfos en la muestra: Westphal et al.

Se encontró en el análisis de los parámetros del estándar interno que la longitud de los intervalos de confianza de los resultados de las muestras de prueba con CaF_2 , disminuía conforme aumentaba el porcentaje de CaF_2 añadido a la muestra, para indagar acerca de lo anterior se considera que: i) existe un efecto no lineal de la fórmula de obtención de la porción de amorfos del método del estándar interno en la incertidumbre del resultado final, ii) la estimación de la significancia de los efectos no lineales puede describirse con base en la pendiente de la fórmula de cálculo de la porción de amorfos en una muestra y iii) el

Tabla 10. Ilustración porcentajes de estándar añadido: precisión.

Variable	Valor
Porcentaje de amorfos [% p/p]	75
Cantidad de estándar a añadir óptimo (Westphal et al.) [% p/p]	20
Pendiente mínima para la cantidad óptima de estándar	1,000
Otra cantidad de estándar añadido 1 [% p/p]	5
Pendiente al usar otra cantidad de estándar añadido 1 [% p/p]	1,740
Otra cantidad de estándar añadido 2 [% p/p]	30
Pendiente al usar otra cantidad de estándar añadido 2 [% p/p]	1,074

mínimo de la pendiente, que corresponde a la cantidad óptima de estándar, es diferente para cada tipo de material [25], en detalle lo anterior en el ítem 2.6.2.2 “Precisión e incertidumbre en función del porcentaje en peso de estándar añadido y contenido de amorfo en la muestra”.

Cuando la cantidad de amorfos en la muestra es 75 % p/p, caso de todas las muestras de prueba para el análisis de los parámetros, según la ecuación 35 y la ecuación 33, la cantidad óptima de estándar a añadir (R) es 20 % p/p de estándar y la pendiente mínima posible (S) tiene magnitud 1,000, como se presenta en la Tabla 10. Partiendo de esto, cuando se agrega a la muestra una cantidad de estándar diferente a la óptima como 5 % p/p de estándar, la pendiente o incertidumbre del método de cálculo de la porción de amorfos es considerablemente mayor (1,740), según la ecuación 33, que cuando se usa la cantidad de estándar óptimo (1,000) y por tanto la longitud del intervalo de confianza es mayor cuando se usa 5 % de estándar interno CaF_2 (longitud del intervalo = 0,45 % p/p de amorfos cuantificado), que cuando se usa la cantidad óptima de CaF_2 , (longitud del intervalo = 0,21 % p/p de amorfos cuantificado). Aunque esta teoría es indiferente al tipo de estándar interno a añadir, no se evidenció este comportamiento cuando el estándar añadido fue TiO_2 , pues a diferencia del CaF_2 , este estándar y las muestras de prueba no son compatibles (véase el ítem 4.2.2). Ahora, cuando se agregó 30 % p/p de CaF_2 , por el comportamiento de la fórmula de cálculo de la porción de amorfos descrito en el ítem 2.6.2.2, el valor de la pendiente (1,074) es muy cercana al valor de la pendiente mínima para la cantidad óptima de estándar (1,000) y por lo tanto, la longitud del intervalo de confianza cuando se usa 30 % p/p de CaF_2 (0,15 % p/p de amorfos cuantificado), aunque menor, es muy cercana a la longitud del intervalo de confianza de cuando se usa la cantidad de estándar óptimo, 20 % p/p de CaF_2 (longitud del intervalo: 0,21 % p/p de amorfos cuantificado). Inclusive, cuando el porcentaje añadido es 25 % p/p de CaF_2 , la pendiente es tan cercana a 1,000 (1,020), que la longitud de los intervalos resulta igual (0,21 % p/p de amorfos cuantificado).

4.2.2 Contraste de los resultados del análisis de los parámetros con la teoría del porcentaje óptimo y tipo de estándar a añadir con base en el MAC

Se presenta a continuación por qué los estándares CaF_2 y TiO_2 pueden definirse compatible y no compatible, respectivamente, con las muestras de prueba y justificaciones del porqué de algunos de los resultados del análisis de los parámetros del

estándar interno, entre estos: la disminución del porcentaje de amorfos cuantificado y no evidencia del efecto presentado en el ítem anterior, cuando se usa TiO_2 en vez de CaF_2 , ii) la disminución del porcentaje de amorfos cuantificado cuando aumenta el porcentaje de estándar añadido y finalmente iii) cómo concuerdan las dos teorías de determinación del porcentaje de estándar a añadir óptimo encontradas en la literatura, cuando se aplican a las muestras de prueba con un estándar interno compatible como el CaF_2 .

Considere lo siguiente:

i) en el ítem 2.6.2 de la expresión de obtención de la porción de amorfos por el método del estándar interno (ecuación 30), se deduce que si a causa del efecto microabsorción u otro efecto que produzca la subestimación del estándar interno añadido, la porción de estándar interno calculada por el método de Rietveld es menor y por tanto, la porción de amorfos calculada por el método del estándar interno resulta menor que la porción real de amorfos en la muestra. En el caso de las muestras de prueba, partiendo del hecho de que la porción de fases amorfas en las muestras es 75 % p/p, cuando se añade 20 % p/p, la cantidad óptima de estándar interno para esta cantidad de amorfos (ecuación 35), la porción de estándar calculado por el método de Rietveld para que se estime la cantidad de amorfos real en la muestra, cuando no hay subestimaciones, según la ecuación 30, es 50 % p/p; si por efectos de subestimación, la cantidad de estándar calculada por el método de Rietveld no es 50 % p/p sino 40 % p/p, la cantidad de amorfos en la muestra estimada por el método del estándar interno resulta 62,5 % p/p y no 75 % p/p.

ii) en el ítem 2.6.2.3, de la expresión propuesta por L. S. Zevin, se deduce que conforme es mayor el coeficiente de absorción másico (MAC) de un estándar interno a añadir respecto al MAC de la muestra, menor es la cantidad recomendada de estándar a añadir, para evitar los errores a los que conducen los efectos de microabsorción. En la Tabla 11 se presentan, el MAC de las muestras de prueba (calculado con la herramienta *MAC Calculator* del programa X'Pert High Score Plus® v3.0e de PANalytical® con base en los datos de FRX de la muestra), los MACs de los estándares CaF_2 y TiO_2 y los porcentajes óptimos de estándar a añadir, calculados con la expresión de L. S. Zevin.

iii) En el ítem 2.7.2, se describió el efecto de microabsorción, como un efecto que ocurre en polvos gruesos si los constituyentes tienen muy diferentes coeficientes de absorción másicos y que causa la subestimación de los constituyentes más absorbentes, es decir los constituyentes con coeficientes de absorción másico mayores.

Con base en los puntos anteriores, el estándar CaF_2 se considera compatible con las

Tabla 11. Ilustración porcentajes y tipo de estándar añadido: MACs.

Variable	Valor
MAC de las muestras de prueba [cm^2/g]	38,11
MAC del CaF_2 [cm^2/g]	91,95
Cantidad de estándar a añadir óptimo de CaF_2 (L.S. Zevin) [% p/p]	17,17
MAC del TiO_2 [cm^2/g]	121,97
Cantidad de estándar a añadir óptimo de TiO_2 (L.S. Zevin) [% p/p]	13,51

muestras de prueba del proyecto, pues la diferencia entre su MAC y el de las muestras no es tal como para producir efectos tan considerables de microabsorción; al ser mezclado con las muestras de prueba como estándar interno se encontró que produce distorsiones solo de hasta a 2,1 % p/p respecto a la cantidad conocida o esperada de amorfos en las muestras, 75 % p/p, debido a que su MAC es aproximadamente solo el doble del MAC de las muestras de prueba, así como la calcita y el cuarzo en el experimento de Brindley ilustrativo del efecto de microabsorción en el ítem 2.7.2. El estándar TiO_2 es considerado no compatible con las muestras de prueba, pues la diferencia entre su MAC y el de las muestras de prueba es tal que se encontraron desviaciones de hasta 12,13 % p/p respecto a la cantidad conocida de amorfos en la muestras de prueba y por lo tanto, produce distorsiones tan considerables que evita que efectos como el del ítem anterior se evidencien.

El contenido de amorfos cuantificado en las muestras a las que se les añadió como estándar interno TiO_2 es siempre menor al contenido de amorfos que se cuantifica en las muestras con CaF_2 , debido al efecto de microabsorción más pronunciado en las muestras con TiO_2 que con CaF_2 , a causa de que el MAC del TiO_2 está más alejado, que el MAC del CaF_2 , al MAC de las muestras de prueba; conduciendo a que la porción de estándar calculado por el método de Rietveld se subestime en mayor medida y por ende, el contenido de amorfos cuantificado sea menor cuando se usa este tipo de estándar interno.

Considerando lo expuesto por L. S. Zevin, el porcentaje de amorfos disminuye conforme aumenta la cantidad de estándar añadido a la muestra ya sea CaF_2 o TiO_2 , pues a medida que aumenta el porcentaje de estándar en la muestra, los efectos de microabsorción son más evidentes y el error debido a la subestimación de la porción de estándar en la muestra es mayor, lo que directamente se traduce en una disminución de la cantidad de amorfos cuantificado por el método del estándar interno.

Ahora, ¿por qué no corregir los efectos de microabsorción cuando se aplica el método de Rietveld y así poder utilizar cualquier tipo de estándar?, esto se menciona brevemente en el ítem 2.7.2, el mayor problema que presenta aplicar el parámetro de corrección de microabsorción del que dispone el método de Rietveld (ecuación 42), consiste en que es necesario obtener el tamaño promedio de partícula (no de grano) l para cada fase, que debería ser medido experimentalmente, usando por ejemplo, microscopia electrónica de barrido. La corrección es precisa si se tiene este dato, pero si el dato ingresado es aproximado o incorrecto los resultados son peores que los iniciales [32].

Finalmente, se identifica de las Tabla 10 y Tabla 11, que ambas teorías de obtención del porcentaje óptimo de estándar a añadir a una muestra, en vez de proponer cantidades muy diferentes de CaF_2 óptimo a añadir a las muestras de prueba del proyecto, por ejemplo 15 % p/p y 30 % wt, proponen cantidades óptimas similares de CaF_2 a añadir, 20 % p/p y 17,17 % p/p, respectivamente. En la primera teoría, Westphal et al. propone una expresión de la porción óptima de estándar, considerando únicamente las consecuencias en la precisión del resultado final de las ecuaciones en las que se basa el método del estándar interno de cuantificación del contenido de amorfos, dejando fijo todos los demás factores que podrían afectar el resultado, entre estos, supone que no se presentan problemas de microabsorción y que el estándar utilizado es completamente compatible con la muestra a caracterizar. La expresión propuesta por L. S. Zevin, por su parte,

precisamente se basa en las consecuencias de combinar diferentes MACs y los efectos de microabsorción. Por lo tanto, que ambas teorías coincidan en cierta medida en la porción óptima de estándar a añadir cuando el estándar es CaF_2 , indica que este estándar es considerablemente compatible con las muestras de prueba. Por otro lado, que ambas teorías propongan porcentajes muy diferentes de TiO_2 a añadir a las muestras de prueba, confirma que utilizar este compuesto, se aleja de las condiciones que debe cumplir un estándar para que los resultados varíen únicamente por las consecuencias en el resultado final de las ecuaciones en las que se basa el método del estándar interno de cuantificación del contenido de amorfos.

4.3 PROTOCOLO DE CUANTIFICACIÓN OBTENIDO

Según se mencionó en la metodología de obtención del protocolo de cuantificación del proyecto, ítem 3.3, este se obtuvo con base en las conclusiones extraídas de al menos 400 cuantificaciones de prueba en donde se evaluó la estabilidad, criterios de ajuste y resultados obtenidos al variar la aplicación de los parámetros del método de Rietveld. Dentro de las al menos 30 conclusiones obtenidas de las cuantificaciones de prueba, que permitieron, junto con las revisiones del estado de las técnicas, del arte y teóricas, configurar el protocolo final obtenido se encuentran, por ejemplo:

- Ajustar el patrón calculado y el experimental con el método de ajuste Le-Bail antes de realizar la cuantificación por el método de Rietveld, no conduce a diferencias en los porcentajes en peso obtenidos, ni en el valor del R_{wp} , pero reduce el valor del residual GOF.

- Refinar en un protocolo, de los parámetros de la ecuación de Cagliotti, únicamente el parámetro W o que simultáneamente se refine con los parámetros U y V , conduce a que los resultados varíen hasta 0,4 % p/p, se reduzca 0,3 unidades el valor residual GOF y el R_{wp} 0,1 unidades.

- Como primer paso refinar únicamente el *background* de Sonneveld y Visser y en segundo lugar refinar los factores de escala de todas las fases y el desplazamiento del cero del goniómetro de forma simultánea; es la combinación entre estos tres parámetros que conduce a mayores diferencias respecto a los resultados de protocolos iguales en los que se varié el orden de refinamiento de estos. Produce diferencias de hasta 2 % p/p, aumenta el GOF 0,3 unidades y el R_{wp} 0,15 unidades.

- Indicar el refinamiento del parámetro de orientación preferencial de fases que se cree no presentan orientación, respecto a refinar este parámetro solo en las fases en las que se sabe que se presenta orientación, conduce a diferencias en los resultados en la mayoría de las muestras de 0,1 a 0,3 % p/p, cuando la diferencia va a ser mayor de lo que indica este intervalo, puede deshacerse el refinamiento de este parámetro en la fase que producirá esta diferencia mayor, cuando se identifica que la evolución del valor residual R_{Bragg} de tal fase no es normal.

- Aplicar un protocolo de refinamiento de Rietveld de forma automática respecto a aplicar el mismo protocolo al mismo difractograma de forma manual, resulta desventajoso pues

produce variaciones de hasta 15 % p/p y aumentos en el GOF y R_{wp} de 45 y 8 unidades.

Ahora, respecto al protocolo de cuantificación del contenido de fases y amorfos en muestras cristalinas y semicristalinas basado en los métodos de Rietveld y del estándar interno del proyecto, éste comprende no solo: i) los pasos fijos a seguir en la preparación de la muestra para la aplicación del método del estándar interno, que tipo de estándar es compatible y cuanto del estándar es adecuado añadir y ii) los pasos a seguir para la ejecución del análisis cuantitativo por el método de Rietveld en general, sino también iii) recomendaciones para realizar el análisis cualitativo específicamente con el programa X'Pert High Score Plus® v3.0e de PANalytical® y un método de análisis cualitativo analítico.

Los requerimientos que debía cumplir el protocolo de cuantificación a generar, como se mencionó en el ítem 3.4, consistían básicamente en que el protocolo debía cumplir con ciertas condiciones relacionadas con la reproducibilidad y repetibilidad del método, así como debía arrojar resultados técnicamente validos dentro de un rango y límites de detección y de cuantificación; para cumplir con lo anterior, se generó entonces un protocolo paso a paso acerca de la preparación de la muestra a caracterizar y acerca del análisis cuantitativo, el cual no requiere de la modificación subjetiva del valor de ninguno de los parámetros involucrados. A continuación se presenta la configuración establecida para cada una de las partes del protocolo de cuantificación obtenido. Si se va a cuantificar el contenido de fases de una muestra cristalina, el protocolo del proyecto inicia con los pasos del ítem 4.3.1, continua con los pasos del ítem 4.3.3.1 y luego con los del ítem 4.3.3.2; si se va a cuantificar una muestra semicristalina el protocolo del proyecto inicia con el análisis cualitativo del ítem 4.3.1, con base en el difractograma de la muestra pura (sin estándar interno añadido a la muestra), continua con los pasos del ítem 4.3.2 y finaliza con los pasos del ítem 4.3.3.

4.3.1 Protocolo para el análisis cualitativo

Se presentan a continuación dos protocolos para ejecutar análisis cualitativos (paso previo a un análisis cuantitativo), el primero para análisis cotidianos, basado en las funciones del programa X'Pert High Score Plus® v3.0e de PANalytical® y el segundo para cuando se requiera identificar con mayor certeza, cuál de las estructuras candidatas para una misma fase es la que mejor se ajusta al patrón de difracción observado. Explicaciones teóricas y prácticas acerca del uso de los parámetros involucrados en el paso a paso tanto del análisis cualitativo, como cuantitativo, se encuentran en el instructivo en versión completa que constituye el Anexo A.

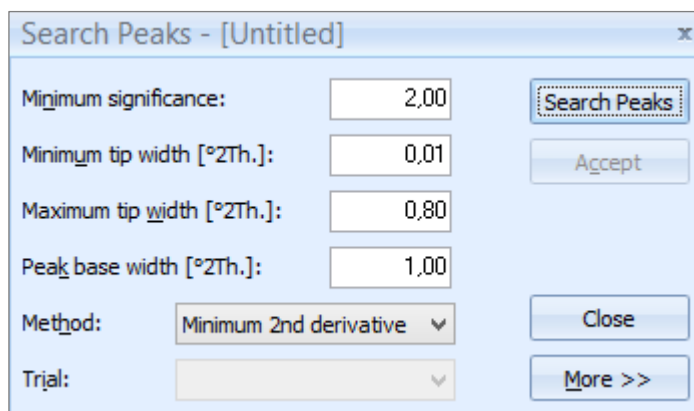
4.3.1.1 Preparación del difractograma de la muestra

Los siguientes son algunos pasos previos a la ejecución de cualquiera de los dos protocolos para el análisis cualitativo que se presentan. Adicionalmente, antes de realizar un análisis cualitativo y por tanto uno cuantitativo, cerciórese de que la configuración por defecto del programa X'Pert High Score Plus® v3.0e de PANalytical®, corresponda a la configuración descrita en el Anexo A.

Ajuste del *background*:

◇ abierto el difractograma, seleccione el menú *Treatment > Determine Background*,

Figura 21. Ilustración *Search Peaks*.



◇ en la pestaña *Automatic*, use un valor de 20 y 4 para los parametros *Granularity* y *Bending factor*, respectivamente;

◇ active la casilla junto a la opción *Use smoothed input data*.

◇ Clic en *Accept* para aceptar este modelo inicial del *background*.

Búsqueda de picos:

◇ Seleccione el menú *Treatment > Search Peaks*.

◇ Verifique que los valores de los parámetros de la función búsqueda de picos correspondan a los de la Figura 21.

◇ Presione el botón *Search Peaks* y después *Accept*.

4.3.1.2 Identificación con las funciones del programa

Ejecutar *Search-Match*.

◇ Seleccione en el menú *Analysis > Search & Match > Execute Search & Match*.

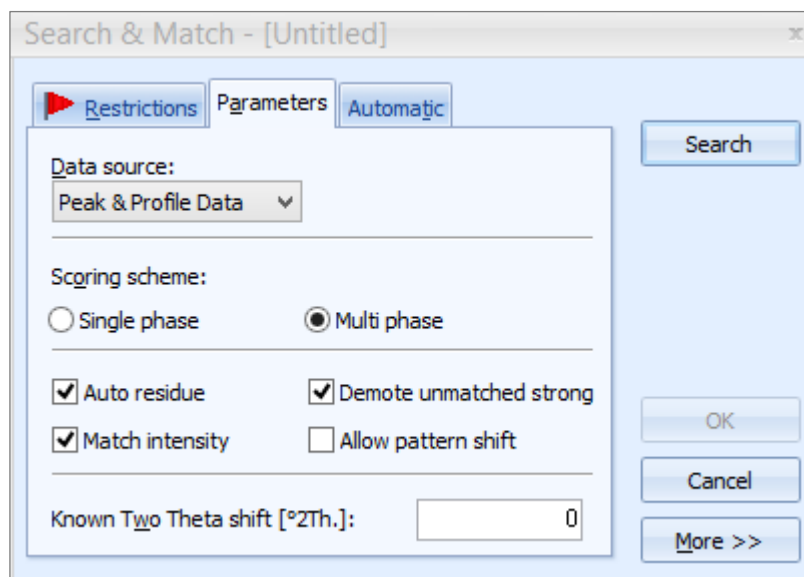
◇ Verifique que la configuración de los parámetros de la pestaña *Parameters* correspondan a los de la Figura 22.

◇ Restrinja la búsqueda de estructuras así:

○ En la ventana *Search-Match* seleccione la pestaña *Restrictions*,

○ marque la casilla junto a *Restriction set*, esto activa el botón *Edit Restriction Sets...*, presione tal botón,

Figura 22. Ilustración Search-Match.



- verifique que no esté configurada alguna restricción,
- seleccione la pestaña *Chemistry*,
- escriba los elementos con una concentración mayor a 0,9% identificados en el análisis químico de la muestra (FRX), además hidrogeno, H y oxígeno, O, en el campo *All of*, presione el botón *Add Rest to None of* y luego borre todo del campo *All of*.
- Una vez se han agregado los elementos en los campos, entonces presione el botón *Close*.
- Lo anterior lo devuelve a la ventana de *Search-Match*, presione el botón *Search*.
- Si por algún motivo desea buscar con otras restricciones, en el Anexo A se presenta en qué consisten las demás pestañas de la ventana *Restrictions*.
- Si no desea buscar más patrones puede cerrar ahora la ventana *Search-Match*, presionando *OK*.
- ◇ Al ejecutar *Search-Match* los patrones de referencia propuestos se ubican en el panel *Lists Pane*, pestaña *Pattern List*, lista *Candidate Reference Patterns*.
- ◇ Con base en lo anterior, realice la identificación de la siguiente forma:
 1. arrastre de la lista en el panel *Lists Pane*, *Candidate Reference Patterns* a la lista *Accepted Reference Patterns* la estructura de referencia con mayor calificación,

2. arrastre la estructura que ahora tiene la mayor calificación y que corresponda a una fase diferente a las que ya acepto,
3. repita el paso 2 hasta que los picos sin identificar, además de que sean pocos, correspondan a picos relativamente poco contribuyentes en el patrón de difracción.

Si conoce de fases en la muestra que aún no se han postulado en la ejecución inicial de *Search-Match*, proceda con base en los cuatro pasos adicionales que se presentan en el Anexo A, sino, las estructuras que ha cargado a la lista *Accepted Reference Patterns* constituyen el resultado del análisis cualitativo a la muestra.

4.3.1.3 Método analítico de identificación de fases propuesto

El siguiente es un método para realizar una identificación exigente, interesada en conocer cuál de las diferentes estructuras de referencia que se presentan en la lista *Candidate Reference Patterns* para una misma fase, es la que mejor se ajusta al patrón de difracción observado [96]:

1. Consiga las posiciones $^{\circ}2\theta$ y relaciones de intensidad entre los picos del patrón observado, lo anterior desde el panel *Lists Pane*, pestaña *Peak List*, columnas *Pos. [2 $^{\circ}$ Th.]* y *Rel.Int. [%]*, respectivamente, después de haber ejecutado la función *Search Peaks* y péguelas en una hoja de Excel.
2. Tenga presente en algún lugar cercano, todas las posiciones $^{\circ}2\theta$ de los picos de las estructuras que se tienen como candidatas para las fases en la muestra con las respectivas relaciones de intensidad.
3. Busque en los picos de la estructura candidata, los que coinciden en cierta medida en las posiciones $^{\circ}2\theta$ con las posiciones $^{\circ}2\theta$ del patrón experimental, esto para cada una de las estructuras a verificar. Lo anterior, comparando las posiciones de los picos de las estructuras con las posiciones de los picos de la muestra.
4. Se anota la posición $^{\circ}2\theta$ y relación de intensidad del pico cercano en posición a uno de los picos de la muestra, en la misma fila que contiene la información del pico de la muestra cercano en posición al pico de la estructura.
5. Todas las posiciones $^{\circ}2\theta$ del patrón experimental deben ser comparados con las posiciones $^{\circ}2\theta$ de las estructuras propuestas (paso 3) y los datos respectivos obtenidos ubicados en el lugar correspondiente (paso 4).
6. Se establece cual es la contribución a la relación de intensidad de los picos del patrón experimental, de cada uno de los picos respectivos de las estructuras candidatas. Para esto, se identifica el pico con relación de intensidad 100 en cada una de las estructuras, se apunta la relación de intensidad del pico del patrón experimental propio del pico en cuestión y se calcula con la siguiente relación, la contribución a los picos del patrón experimental de los demás picos de la estructura candidata:

Contribución en el patrón experimental = (Relación de intensidad del pico en la estructura del cual se quiere conocer la contribución x la relación de intensidad del pico de la

muestra cuya posición coincide con el pico con relación de intensidad 100 de la estructura)/100.

7. Se señala el grado ajuste, según el grado de conformidad que se aplique, entre los picos del patrón experimental y de las estructuras propuestas. Por ejemplo, buen ajuste tanto de la posición $^{\circ}2\theta$ como de la relación de intensidad, celdas en verde; ajuste medio, celdas en amarillo.

8. Todas las contribuciones de los picos de las estructuras candidatas a las relaciones de intensidad de los picos respectivos del patrón experimental deben ser obtenidos y ubicados en la columna correspondiente (paso 6) y señalados los grados de ajuste de los picos de la muestra y de las estructuras (paso 7).

9. Según una muestra posea más correspondencias con los picos de una estructura de referencia, en especial en los picos con relaciones de intensidad más altas, más factible es que la estructura corresponda a la fase presente en la muestra [96].

4.3.2 Protocolo para la aplicación del método del estándar interno

Corroboradas las expresiones y modelos encontrados en la revisión teórica del método del estándar interno (ítems del 2.6.2.1 al 2.6.2.3) y por tanto, las consideraciones de los autores de las publicaciones revisadas (ítems 2.6.2.4 y 2.7.3), mediante el análisis del efecto de la variación de los parámetros, en donde se evaluó el efecto en los resultados finales de la variación del porcentaje de estándar añadido y del tipo de estándar utilizado (véase el ítem 4.2) y elegido el protocolo de aplicación del método del estándar interno, basado en la expresión del porcentaje óptimo de estándar a añadir de L. S. Zevin, con base en los resultados que se exponen en el ítem 4.4.1, se tiene que el paso a paso de esta parte del protocolo de cuantificación del contenido de amorfos es el siguiente:

4.3.2.1 Verificar si el estándar a utilizar es compatible con la muestra

◇ Tome los resultados del ensayo de fluorescencia de rayos X de la muestra a caracterizar y obtenga el MAC de la muestra con la calculadora de MACs del programa X'Pert High Score Plus® v3.0e de PANalytical®, de la forma en que se indica en el Anexo A, apartado 2, o calcúlelo con la ecuación 38 del ítem 2.6.2.3;

◇ compare el MAC de la muestra y el MAC del estándar a utilizar (MAC del $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30,91 \text{ cm}^2/\text{g}$, MAC del $\text{CaF}_2 = 91,95 \text{ cm}^2/\text{g}$, MAC del $\text{TiO}_2 = 121,97 \text{ cm}^2/\text{g}$), dividiendo el coeficiente mayor en el menor, cuando este cociente es uno, el estándar es ideal y es totalmente compatible con la muestra (véase qué es compatible en el ítem 4.2.2).

○ Si este cociente es mayor a 2,60, considere utilizar otro estándar que no haga cumplir esta condición, pues en teoría los resultados de la cuantificación pueden distorsionarse en más de 4 % p/p por el efecto de la microabsorción,

○ si el cociente es menor a 2,60 y es el menor que puede lograr con los estándares de los que dispone, utilícelo como estándar interno.

4.3.2.2 Obtener el porcentaje en peso óptimo a añadir a la muestra

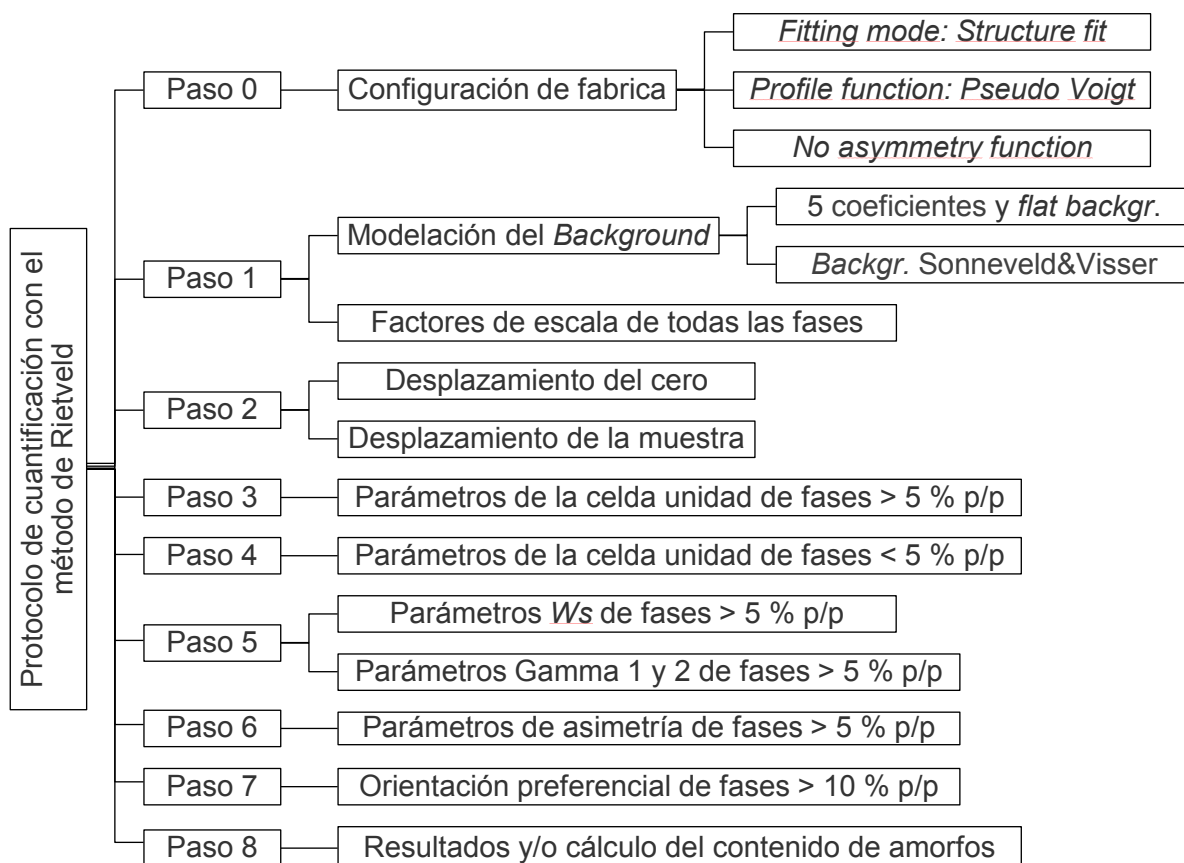
◇ Para estimar el porcentaje en peso óptimo de estándar a añadir a la muestra con base en la teoría de L. S. Zevin ($PPOE_z$), reemplace el MAC de la muestra, que encontró en el ítem anterior y el MAC del estándar interno seleccionado en la ecuación 37.

Cuando la muestra semicristalina esté caracterizada cualitativamente (analizada con base en los pasos del ítem 4.3.1 y el difractograma de la muestra pura, es decir sin estándar interno añadido), solo queda para realizar el análisis cuantitativo de la muestra semicristalina: mezclar 100 % p/p menos el $PPOE_z$, de la muestra que se está caracterizando, con su respectivo $PPOE_z$, del estándar interno seleccionado; homogenizar, leer en el DRX esta mezcla y finalmente cuantificar con base en el difractograma de la mezcla entre la muestra y el estándar a partir de los pasos que se exponen adelante.

4.3.3 Protocolo para el análisis cuantitativo

En la Figura 23 esta esquematizado el protocolo de cuantificación refinado en el proyecto basado en el método de Rietveld, se presenta parte de la configuración básica, orden de

Figura 23. Esquema protocolo de cuantificación por el método de Rietveld.



los pasos de refinamiento, se identifica que parámetros se refinan simultáneamente y las restricciones de aplicación de los parámetros, a parte de las que por defecto se establecen sobre el mínimo y máximo de los valores de cada parámetro en los diferentes programas donde se ejecutan análisis por el método de Rietveld.

Se presenta a continuación el paso a paso acerca del análisis cuantitativo con el programa X'Pert High Score Plus® v3.0e de PANalytical®. Como se mencionó antes, con el objetivo de cumplir con las exigencias al protocolo de cuantificación, este no requiere de la modificación subjetiva del valor de ninguno de los parámetros involucrados y explicaciones teóricas y prácticas acerca del uso de los parámetros de análisis involucrados en el paso a paso, se encuentran en el instructivo en versión completa que constituye el Anexo A del documento.

4.3.3.1 Ejecución del método de refinamiento de Rietveld

Existen diversos pasos involucrados en la determinación cuantitativa de los patrones de referencia identificados con base en lo presentado en el ítem 4.3.1. Si va a analizar cuantitativamente una muestra semicristalina, a la que se le ha añadido un estándar interno, siga los pasos del presente apartado desde el paso 1, por otro lado, si va a analizar cuantitativamente una muestra cristalina, a la cual no se le añadió estándar interno, asegúrese de tener abierto el archivo en el que siguió los pasos del ítem 4.3.1 para identificar las estructuras que modelarán las fases de la muestra que se está caracterizando y continúe con el paso 2 del presente apartado.

Paso 1. Abra el difractograma de la mezcla compuesta por la muestra a caracterizar y el estándar interno (archivo .XRDML) y el archivo .HPF de la muestra sin estándar interno con las fases identificadas con base en el procedimiento del ítem 4.3.1.2:

◇ en el archivo de la mezcla que abrió siga los pasos del ítem 4.3.1.1,

◇ en el archivo de la muestra que abrió (.HPF), el cual tiene las estructuras de referencia identificadas, cargadas en la lista *Accepted Reference Patterns* de la pestaña *Pattern List* del panel *Lists Pane*,

○ seleccione la o las estructuras con *Shift + Clic*,

○ clic derecho en el cuerpo de *Pattern List* y seleccione *Convert Pattern to Phase* del menú emergente.

○ El o los patrones de referencia que ha convertido se encuentran listadas ahora en la pestaña *Refinement Control* del panel *Lists Pane*.

○ Clic derecho en cada una de las fases en *Refinement Control* y seleccione del menú emergente la opción *Copy to* y el nombre del archivo de la mezcla (.XRDML).

○ La o las fases identificadas que ha copiado se encuentran listadas ahora en la pestaña *Refinement Control* del panel *Lists Pane* del archivo de la mezcla.

◇ Ahora, en el archivo de la mezcla, seleccione en el menú *Analysis > Search & Match > Execute Search & Match*,

◇ En la ventana *Search-Match* seleccione la pestaña *Restrictions*,

○ marque la casilla junto a *Restriction set*, esto activa el botón *Edit Restriction Sets...*, presione tal botón.

○ verifique que no esté configurada alguna restricción, es decir, verifique que ninguna pestaña de la ventana *Restrictions* este resaltada con una bandera roja; si alguna pestaña tiene la bandera, borre la configuración de restricción.

○ Seleccione la pestaña *Strings*,

○ escriba en el campo *Mineral Name* el nombre del estándar interno que se añadió a la muestra y presione el botón *Close*.

○ Lo anterior lo devuelve a la ventana de *Search-Match*, presione el botón *Search* y luego *OK*.

◇ De la lista *Candidate Reference Patterns* arrastre a la lista *Accepted Reference Patterns*, la estructura de referencia del estándar interno utilizado, con mayor calificación y continúe con el Paso 2 del presente apartado.

Paso 2. Cargada la estructura o estructuras identificadas, en la lista *Accepted Reference Patterns* de la pestaña *Pattern List* del panel *Lists Pane*,

◇ seleccione las múltiples estructuras, con *shift + clic*,

◇ clic derecho en el cuerpo de *Pattern List* y seleccione *Convert Pattern to Phase* del menú emergente.

◇ El o los patrones de referencia que ha convertido se encuentran listadas ahora en la pestaña *Refinement Control* del panel *Lists Pane*.

◇ Seleccione o verifique que este activo el modo de refinamiento semi-automático en *Analysis > Rietveld > Refinement Mode*,

Si está cuantificando una muestra a la cual no se le añadió estándar interno o simplemente la línea base del difractograma tiene una línea base suave, siga el proceso del paso 2.1, salte el paso 2.2 y retome el procedimiento desde el paso 2.3; si por el contrario, está cuantificando una muestra semicristalina a la cual se le añadió algún estándar interno o simplemente la línea base del difractograma no es relativamente plana con respecto a una línea horizontal, omita el paso 2.1 y continúe con los pasos 2.2 y 2.3 en adelante.

Paso 2.1:

◇ clic en Global Variables, , en la pestaña *Refinement Control*,



◇ verifique en el panel *Object Inspector*, que el método para modelar el *background* seleccionado sea: *Polynomial*.

◇ clic en el signo más junto el grupo de parámetros globales   *Global Variables* o doble-clic en este renglón de la pestaña *Refinement Control*, para abrir este grupo de parámetros refinables,

◇ abra el grupo de parámetros   *Background Polynomial* ,

◇ marque las casillas para refinar el *parámetro Flat background*, *Coefficient 1*, *2*, *3* y *4* y el quinto coeficiente: *1/X Background*,


Paso 2.2:

◇ clic en Global Variables,   *Global Variables* , en la pestaña *Refinement Control*,

◇ seleccione en el panel *Object Inspector* el método para modelar el *background*: *Use available background*, para utilizar en el refinamiento el modelo del *background* de *Sonneveld & Visser [97]*, que ya se tiene para el difractograma en cuestión.

Paso 2.3:

◇ clic derecho en el cuerpo de la lista *Refinement Control* y seleccione *Refine All > Scale Factors*,

◇ clic en el botón  de la barra de herramientas *XRD Toolbox* o en el menú *Analysis > Rietveld > Start Rietveld Refinement*, para correr el método de Rietveld y refinar los parámetros hasta ahora marcados para variar (los parámetros del *background* y los factores de escala de todas las fases),

○ si el *background* calculado y la línea base del difractograma se movieron descontroladamente en *Main Graphics* y finalmente no se ajustaron, haga lo que se indica en el instructivo del Anexo A.

◇ refine los parámetros de red de las fases cuya concentración al momento es superior al 5 % p/p, haga clic derecho en el cuerpo de la lista *Refinement Control* en el panel *List Pane*, seleccione *Refine All > Cells*,

○ si la concentración de todas las fases es mayor a 5 % p/p, siga con el refinamiento de los parámetros de la forma de los picos, cuatro pasos adelante;

○ si la concentración de algunas fases es menor a 5 %p/p haga clic derecho en el cuerpo de la lista *Refinement Control*, seleccione *Refine All > Cells* y posteriormente en la misma pestaña, haga clic en el signo más junto el nombre de las fases con concentración menor a 5 % p/p, o doble-clic en el renglón de estas fases minoritarias, para abrir el grupo de

parámetros refinables de estas fases, abra las carpetas *Unit Cell* y desmarque todas las casillas que estén marcadas dentro de estas carpetas,

◇ clic en el botón 

◇ refine los parámetros de red del resto de las fases,

○ para refinar los parámetros de red del resto de las fases (menores a 5 % p/p), haga clic derecho en el cuerpo de la lista *Refinement Control*, seleccione *Refine All > Cells*,


◇ clic en el botón 

◇ clic derecho en el cuerpo de la lista *Refinement Control*, seleccione *Refine All > Ws*,

◇ clic derecho en el cuerpo de la lista *Refinement Control*, seleccione *Refine All > Peak Shape Parameter 1's*,

◇ clic derecho en el cuerpo de la lista *Refinement Control*, seleccione *Refine All > Peak Shape Parameter 2's*,

◇ abra el grupo de parámetros refinables en la lista *Refinement Control* de cada una de las fases con concentración menor a 5 % p/p, abra las carpetas *Profile Variables* y desmarque todas las casillas que estén marcadas en estas carpetas,

◇ clic en el botón 

◇ clic derecho en el cuerpo de la lista *Refinement Control*, seleccione *Refine All > Asymmetry Parameters*, abra el grupo de parámetros refinables en la lista *Refinement Control* de cada una de las fases con concentración menor a 5 % p/p, abra las carpetas *Profile Variables* y desmarque las casillas que estén marcadas en estas carpetas,

◇ clic en el botón 

Hasta este punto solo falta aplicar correcciones sobre la orientación preferencial de las fases con concentración mayor a 10 % p/p, para terminar el refinamiento del perfil por el método de Rietveld.

4.3.3.2 Corrección de la orientación preferencial

Para utilizar y refinar el parámetro de orientación preferencial de March-Dollase de las fases en la muestra, siga el siguiente procedimiento:


1. en el panel *Lists Pane*, pestaña *Refinement Control*, clic en el signo más junto el nombre de la fase con el mayor porcentaje en peso cuantificado, para abrir el grupo de parámetros refinables de esta fase,

2. marque la casilla para activar el refinamiento del parámetro de orientación preferencial,

3. seleccione la fase, es decir, clic en el renglón de la fase, para acceder a todos los controles y configuraciones de la fase en el panel *Object Inspector*,

4. en el panel *Object Inspector*, clic en el signo más junto *Preferred Orientation*, para modificar la configuración que esta por defecto acerca de la orientación preferencial de la fase,

5. ingrese la dirección de orientación preferencial principal [hkl] de la fase,


6. clic en el botón ,

7. antes de que los ciclos de refinamiento del paso anterior finalice, preste atención a la gráfica de la evolución de los valores residuales, en especial a la línea R-Bragg de la fase cuya orientación se está refinando,

○ si las líneas en la gráfica avanzan aproximadamente paralelas entre sí y por lo tanto también avanza horizontalmente la línea R-Bragg de la fase en cuestión,

▪ repita los pasos 1 al 7, pero a la siguiente fase mayoritaria en porcentaje en peso, hasta que se acaben las fases con porcentaje en peso mayor a 10 % p/p,

○ si identifica que alguna línea no avanza horizontalmente (esta línea siempre corresponderá al R-Bragg de la fase cuyo parámetro de orientación se está refinando) y por el contrario cae, por ejemplo, en forma de recta con pendiente negativa o curva hacia abajo,

▪ en la barra *Standard Toolbar* seleccione la flecha junto al icono deshacer  y seleccione *Rietveld Refinement*,

▪ desmarque la casilla que indica el refinamiento del parámetro de orientación preferencial en el grupo de parámetros refinables de la fase en la pestaña *Refinement Control* en el panel *Lists Pane* y,

▪ repita los pasos 1 al 7, pero a la siguiente fase mayoritaria en porcentaje en peso, hasta que se acaben las fases con porcentaje en peso mayor a 10 % p/p.

Si está cuantificando una muestra sin estándar interno, al finalizar los ciclos de refinamiento del último parámetro de orientación preferencial refinado, se tiene que los porcentajes en peso expuestos en la ventana *Main Graphics*, son los resultados finales del análisis cuantitativo a la muestra. Si está cuantificando una muestra semicristalina a la cual se le añadió cierta cantidad de algún estándar interno, obtenga los resultados finales procediendo como se indica en el siguiente apartado.

4.3.3.3 Aplicación del método del estándar interno

Al momento, los porcentajes en peso de fases cristalinas cuantificados por el método de Rietveld están sobreestimados, pues no se cuenta con la porción de amorfos presente en

la muestra y corresponden a los porcentajes en peso estimados de las fases cristalinas de la muestra actual en análisis, es decir, a la mezcla entre la muestra semicristalina y del estándar interno añadido. Para realizar las correcciones necesarias y obtener el contenido de amorfos y fases cristalinas en la muestra semicristalina original, proceda de la siguiente manera:

1. terminados los ciclos de refinamiento del último parámetro de orientación preferencial refinado; en el panel *Lists Pane*, pestaña *Refinement Control*, seleccione la fase que corresponde al estándar interno utilizado, para acceder a todos los controles y configuraciones de la fase en el panel *Object Inspector*,
2. en el panel *Object Inspector*, clic en el signo más junto *General Phase Info* o doble-clic en este renglón,
3. ingrese el porcentaje en peso de estándar añadido a la muestra en el campo de texto del ítem *Standard Weight Percentage*.

Al ingresar el porcentaje de estándar añadido en el ítem *Standard Weight Percentage*, el programa corrige los porcentajes en peso de las fases cristalinas en la muestra y calcula el porcentaje de amorfos, a partir de las expresiones propias del método del estándar interno y dado a la configuración por defecto que se tiene, en específico, se tiene activa la casilla del ítem *Show Weight Percentages as Received*, en menú *Customize > Program Settings*, el listado de resultados de la cuantificación en la ventana *Main Graphics*, expone ahora solo las concentraciones de las fases cristalinas y el contenido de amorfos en la muestra original, los que en conjunto constituyen los resultados finales del análisis cuantitativo a la muestra semicristalina por el método de Rietveld, del estándar interno y con el protocolo del proyecto.

4.4 VALIDACIÓN DEL PROTOCOLO

En la metodología de la validación del protocolo de cuantificación del proyecto, ítem 3.4, se indicó que se aplicaría el protocolo de cuantificación de amorfos con base tanto en la expresión de Westphal et al. (ítem 3.4.2) como en la expresión de L.S. Zevin (ítem 3.4.3). A continuación se presentan las concentraciones y componentes que se estimó constituirían las mezclas de la validación y que se utilizaran a lo largo de la presente sección.

Respecto al punto 2 - paso ii de la metodología descrita para la aplicación de la expresión de Westphal et al. (ítem 3.4.2), los PPOE_w estimados para cada una de las muestras de la validación, se exponen en la Tabla 12. Según se indica en el ítem 2.6.2.4, para la obtención de los PPOE_w estimados: i) se mezcló 50 % p/p de cada una de las diez muestras de la validación con 50 % p/p de CaF₂, ii) se leyó una vez en el DRX cada una de las 10 mezclas, iii) se cuantifico el contenido de amorfos en las muestras, aplicando el protocolo de cuantificación del proyecto (ítem 4.3.1 al 4.3.3.3) y iv) se reemplazaron los resultados de las cuantificaciones en la expresión de Westphal et al. (ecuación 35). En la Tabla 12, se presentan también, los porcentajes en peso de amorfos cuantificados en las muestras de la validación al agregar 50 % p/p de CaF₂ y los PPOE_w esperados, que se

Tabla 12. Comparación entre los PPOE_w esperados y estimados de las muestras de la validación y los porcentajes en peso de amorfos cuantificados al agregar 50 % p/p de CaF₂.

Nombre de la muestra de la validación	SiO ₂ amorfo esperado [% p/p]	Amorfos cuantificados [% p/p]	PPOE _w esperados [% p/p]	PPOE _w estimado [% p/p]
M0	0,0	6,4	50,00	48,35
M1	10,0	12,2	47,37	46,75
M2	20,0	22,0	44,44	43,82
M3	30,0	33,3	41,18	40,01
M4	40,0	35,0	37,50	39,39
M5	50,0	44,7	33,33	35,61
M6	60,0	55,7	28,57	30,70
M7	70,0	67,7	23,08	24,41
M8	80,0	77,6	16,67	18,30
M9	90,0	86,0	9,09	12,28

obtienen de reemplazar en la expresión de Westphal et al. los porcentajes en peso de amorfos esperados en las muestras.

Con base en lo anterior y respecto al punto 3 - paso i de la metodología descrita (ítem 3.4.2), con el objetivo de conseguir resultados cuya incertidumbre teórica sea menor (véase el porqué de esta afirmación en el ítem 2.6.2.2), se tiene que de aplicar a las muestras de la validación el protocolo basado en la expresión de Westphal et al., las concentraciones óptimas de las 10 mezclas son las que se presentan en la Tabla 13 y que utilizan los respectivos PPOE_w.

Tabla 13. Mezclas de las que se obtuvieron los resultados de la validación.

Muestra a constituir la mezcla	Porcentaje en peso de muestra en la mezcla [% p/p]	Porcentaje en peso de CaF ₂ en la mezcla [% p/p]
M0	51,65	48,35
M1	53,25	46,75
M2	56,18	43,82
M3	59,99	40,01
M4	60,61	39,39
M5	64,39	35,61
M6	69,30	30,70
M7	75,59	24,41
M8	81,70	18,30
M9	87,72	12,28

Tabla 14. MACs de las muestras de la validación y sus respectivos PPOE_Z de CaF₂.

Muestra de la validación	Porcentaje de amorfos [% p/p]	MAC _m [cm ² /g]	PPOE _Z de CaF ₂ [% p/p]
M0	0	47,93	20,67
M1	10	46,63	20,23
M2	20	45,32	19,77
M3	30	44,01	19,31
M4	40	42,70	18,84
M5	50	41,39	18,37
M6	60	40,08	17,89
M7	70	38,77	17,41
M8	80	37,46	16,92
M9	90	36,15	16,43

Ahora, Respecto al punto 2 - paso i de la metodología descrita para la aplicación de la expresión de L.S. Zevin (ítem 3.4.3), se exponen en la Tabla 14 los PPOE_Z estimados al reemplazar en la expresión propuesta por L. S. Zevin (PPOE_Z, ecuación 37), el MAC del estándar interno utilizado en la validación, CaF₂ (91,95 cm²/g) y los MACs estimados de las muestras de la validación, los cuales se exponen también en la Tabla 14.

4.4.1 Rango y límites de detección y de cuantificación: barrido de muestras con contenido de amorfos diferente

Puesto que no existe un criterio unificado con respecto a cómo se determina el rango o intervalo de concentraciones de analito dentro el cual se puede considerar un método validado [98], se consideraron en el proyecto los siguientes datos y análisis para determinar el intervalo de porcentajes en peso de amorfos en las muestras para el cual el protocolo conduce a resultados en cierta medida válidos. En la Tabla 15 se presentan: i) los porcentajes en peso óptimos de estándar estimados para cada una de las diez muestras de la validación con base en la expresión de L. S. Zevin, PPOE_Z (ítem 4.3) y en la expresión y procedimiento de Westphal et al., PPOE_W (ítem 3.4.2), ii) el promedio de los dos porcentajes en peso de amorfos cuantificados para cada una de las muestras de la validación cuando se les añadió 15 y 20 % p/p de estándar interno CaF₂ y iii) el promedio de los siete porcentajes en peso de amorfos cuantificados para cada una de las muestras de la validación cuando se les añadió su respectivo PPOE_W estimado.

Que el promedio de los resultados obtenidos haya sido 17,09 % p/p de amorfos cuando se le añadió 20 % p/p de CaF₂ a la muestra de la validación con 40 % p/p de SiO₂ en estado amorfo, no se debió a un error en la aplicación del protocolo de cuantificación de fases sino algún error experimental, posiblemente en el pesaje de la mezcla, en la colocación de la mezcla en el portamuestra para los ensayos de DRX, entre otras causas de error.

Obsérvese de la Tabla 15 que para todas las muestras de la validación, los resultados obtenidos son más veraces, es decir, existe un grado de concordancia mayor entre el

Tabla 15. Porcentajes en peso de amorfos cuantificados con tres porcentajes en peso diferentes de estándar interno añadido.

Porcentaje de amorfos esperados [% p/p]	PPOE _Z de CaF ₂ [% p/p]	Amorfos cuantificados con 20 % p/p de CaF ₂ [% p/p]	Amorfos cuantificados con 15 % p/p de CaF ₂ [% p/p]	Amorfos cuantificados con PPOE _W de CaF ₂ [% p/p]	PPOE _W estimado [% p/p]
Columna 1	Columna 2	Columna 3	Columna 4	Columna 5	Columna 6
0	20,67	3,29	4,04	7,61	48,35
10	20,23	14,87	15,76	18,20	46,75
20	19,77	23,39	24,57	24,15	43,82
30	19,31	33,39	33,83	34,82	40,01
40	18,84	17,09	41,49	40,61	39,39
50	18,37	50,57	52,40	52,13	35,61
60	17,89	59,89	61,31	61,11	30,70
70	17,41	69,27	69,16	68,99	24,41
80	16,92	78,84	79,27	79,58	18,30
90	16,43	88,26	88,44	87,59	12,28

promedio de los resultados y el porcentaje de amorfos esperado para cada muestra de la validación cuando el porcentaje de estándar interno CaF₂ añadido a la muestra es más cercano al PPOE_Z.

Lo anterior es una de las dos razones por las cuales, más adelante se utilizan los resultados obtenidos de las muestras a las que se les añadió el porcentaje en peso de estándar más cercano al PPOE_Z, para determinar el rango del protocolo del proyecto.

La segunda razón se consigue al examinar las incertidumbres con las que en cierto grado, se obtienen cada una de las estimaciones del contenido de amorfos en las muestras de la validación. Según se indicó en el ítem 2.6.2.2, una medida acerca de la incertidumbre de una estimación del contenido de amorfos por el método del estándar interno, corresponde al valor de la pendiente que se calcule con la ecuación 33, la cual considera tanto un porcentaje inicial de amorfos en la muestra, como el porcentaje en peso de estándar interno añadido en la preparación de la mezcla para la aplicación del método; las pendientes estimadas o grados de incertidumbre con los que se obtienen los resultados de cada una de las mezclas de la validación, se presentan en la Tabla 16, el porcentaje inicial de amorfos en la muestra de cada mezcla que se tomó, fue el porcentaje de amorfos esperados.

Obsérvese en la Tabla 16 lo siguiente: i) los valores de las pendientes o grados de incertidumbre con los que se obtienen los resultados más veraces son los valores más cercanos a los valores de las pendientes que se obtendrían si se usan los PPOE_Z de CaF₂; ii) como se esperaría según la teoría de Westphal et al., los grados de incertidumbre son menores cuando se usan los PPOE_W y iii) a partir de aproximadamente 30 % p/p de amorfos en la muestra, usar el PPOE_Z de CaF₂ conduce a obtener resultados

Tabla 16. Medidas de la incertidumbre de la cuantificación cuando se usa 15 y 20 % p/p de estándar, el PPOE_Z de CaF₂ y el PPOE_W en las muestras de la validación.

Porcentaje de amorfos esperados [% p/p]	Pendiente al usar 15 % p/p de estándar	Pendiente al usar 20 % p/p de estándar	Pendiente al usar el PPOE _Z de CaF ₂	Pendiente al usar el PPOE _W estimado
0,00	7,84	6,25	6,10	4,00
10,00	6,57	5,29	5,25	3,60
20,00	5,40	4,41	4,44	3,20
30,00	4,35	3,61	3,69	2,80
40,00	3,42	2,89	2,98	2,40
50,00	2,59	2,25	2,34	2,01
60,00	1,88	1,69	1,75	1,60
70,00	1,29	1,21	1,24	1,20
80,00	0,80	0,81	0,80	0,80
90,00	0,43	0,49	0,45	0,41

con grados de incertidumbre entre 4 y 0, donde 99 significa incertidumbre total en la medición al utilizar el método del estándar interno.

De lo anterior se tiene que a partir de 30 % p/p de amorfos en la muestra en adelante, el valor de la incertidumbre de las mediciones cuando se use el PPOE_Z de CaF₂ siempre será máximo 4 veces la incertidumbre de la cantidad de estándar calculado por el método de Rietveld, que es el efecto ideal que se busca al usar el PPOE_W.

Que usar el PPOE_Z conduzca a obtener, a partir de cierta cantidad de estándar, el mismo efecto en la incertidumbre de los resultados a obtener, que si se usa el PPOE_W y que los resultados más veraces se obtengan también al usar el PPOE_Z, son en resumen las deducciones de los dos análisis anteriores y asimismo las razones por las cuales se tiene que se escogió por sobre el modelo de Westphal et al., que permite obtener resultados más precisos (véase la Tabla 16), el protocolo basado en la expresión de L. S. Zevin para el protocolo de cuantificación del proyecto.

Con base en todo lo anterior, debido a que los resultados obtenidos de las muestras con el porcentaje de estándar añadido más cercano al PPOE_Z, son representativos de los resultados que se pueden obtener al aplicar el método del estándar interno con base en la expresión de L. S. Zevin, en el que se basa el proyecto, se tiene que el rango y límites de detección y cuantificación del protocolo del proyecto, calculados con base en los resultados de las muestras mencionadas, son los que se exponen en la Tabla 17.

El rango del protocolo del proyecto consiste entonces en los intervalos de porcentajes en peso de amorfos en las muestras para los cuales el protocolo conduce a resultados en cierta medida válidos, desde el punto de vista de la precisión y veracidad de los resultados que se exponen en la Tabla 17: i) veracidad del orden de 0,6 % p/p de amorfos cuantificado cuando la muestra tiene de 90 a 50 % p/p contenido de amorfos, del orden de 3,4 % p/p de amorfos cuando la muestra tiene de 49 a 20 % p/p contenido amorfo y del

Tabla 17. Rangos y límites de detección y cuantificación del protocolo del proyecto.

Rangos del protocolo y sus características		
Rango del contenido de amorfos en la muestra [% p/p]	Veracidad [% p/p] ($\text{máx.} X_{\text{ref}} - X_{\text{obs}} _{\text{rango}}$)	Precisión, \bar{S} [% p/p / % p/p]
90 – 50	0,6	0,0 - 2,5
49 – 20	3,4	2,5 – 4,5
19 – 0	5,0	4,5 - 6,2
Límites de detección y cuantificación del protocolo		
L_D (3·s) [% p/p]		0,42
L_C (10·s) [% p/p]		1,4

orden de 5 % p/p de amorfos cuando la muestra tiene entre 19 y 0 % p/p contenido de amorfos y ii) precisión del orden de 0 a 4,5 de incertidumbre, significando 99 total incertidumbre, cuando la muestra tiene de 90 a 20 % p/p de amorfos y del orden de 4,5 a 6,2 de incertidumbre, significando 99 total incertidumbre, cuando la muestra tiene de 19 a 0 % p/p de amorfos.

Los límites de detección (L_D) y cuantificación (L_C) del protocolo del proyecto, se hallaron con base en las siguientes expresiones: $L_D = 3 \cdot s$ y $L_C = 10 \cdot s$ [99], donde s es la desviación estándar de los resultados de la muestra con menor concentración de analito, es decir, la desviación estándar de los resultados obtenidos de la mezcla con 20 % p/p de estándar interno y 0 % p/p de amorfos, $s = 0,14$ % p/p de amorfos. El límite de detección del protocolo puede entenderse como la menor concentración de amorfos en la muestra a caracterizar que puede ser confiablemente distinguida y el límite de cuantificación como la menor concentración de amorfos en la muestra a caracterizar que puede ser determinada con un aceptable nivel de incertidumbre.

4.4.2 Incertidumbre de una estimación con el protocolo del proyecto

En el presente apartado: i) se expresa uno de los resultados de aplicar el protocolo del proyecto a una de las muestras de la validación junto con la incertidumbre asociada, con un nivel de confianza del 95% y ii) se expone de manera simplificada cómo se estimó la incertidumbre, con el objetivo de presentar un registro de las contribuciones a la incertidumbre que se incluyen en su estimación y de ejemplificar como estimar la incertidumbre de cualquier medición con el protocolo, pues como se ha manifestado acerca del protocolo del proyecto, la incertidumbre asociada va a ser diferente para cada muestra a caracterizar dependiendo del contenido de amorfos en la muestra, del porcentaje en peso de estándar interno añadido y del MAC de la muestra y del estándar (véase por ejemplo, lo relacionado con la Tabla 16 en el ítem 4.4.1).

El resultado que se expresará junto con la incertidumbre asociada corresponde al porcentaje en peso de amorfos que se obtuvo al analizar uno de los siete difractogramas de la mezcla de la validación constituida por la muestra con 80 % p/p de amorfos y su respectivo PPOE_w, el cual es el porcentaje en peso de estándar añadido a las mezclas de esta muestra, más cercano al PPOE_z de CaF₂. Puede utilizarse esta mezcla para ilustrar la incertidumbre de una estimación con el protocolo del proyecto, pues según las razones

expuestas en el 4.4.1, los resultados obtenidos de las muestras con el porcentaje de estándar añadido más cercano al PPOE_Z, son representativos de los resultados que se pueden obtener al aplicar el método del estándar interno con base en la expresión de L. S. Zevin, en el que se basa el proyecto.

Pasos para la expresión del resultado con la incertidumbre asociada:

1. Definición del modelo matemático:

$$A = \frac{100\%}{100\% - R} \cdot 100\% \cdot \left(1 - \frac{R}{R_R}\right) \quad (43)$$

Donde A es el porcentaje en peso de amorfos estimado o resultado de la aplicación del protocolo de cuantificación, R es el porcentaje en peso de estándar añadido en la preparación de la mezcla para la aplicación del método del estándar interno y R_R es el porcentaje de estándar interno calculado por el método de Rietveld.

2. Estimación de las magnitudes de entrada:

Tabla 18. Magnitudes de entrada en análisis de la incertidumbre de una medición con el protocolo del proyecto.

Magnitud de entrada	Valor
R	18,30 % p/p
R _R	52,48 % p/p

3. Estimación del mesurando:

$$A = \frac{100\%}{100\% - R} \cdot 100\% \cdot \left(1 - \frac{R}{R_R}\right) = 79,7180 \%p/p \quad (44)$$

4. Fuentes de incertidumbre:

a) Resolución de la cuantificación: 0,01 % p/p.

b) Balanza con aproximación 0,0001 g.

c) Características de la muestra a caracterizar.

d) Preparación de la muestra para ensayo de DRX.

e) Obtención del difractograma: incertidumbre del goniómetro, incertidumbre relacionada con las condiciones ambientales para la medición...

f) Cuantificación por el método refinamiento de Rietveld y del estándar interno.

5. Evaluación de los componentes de incertidumbre:

a) Evaluación tipo B: la incertidumbre típica debida a la resolución de cualquier instrumento o método viene dada por $u_{resolución} = S/\sqrt{12}$, donde S es la resolución. Considerando que la resolución o número de dígitos para la cuantificación del contenido de amorfos con el programa es $S=0,01$ % p/p, la contribución a la incertidumbre debida a la resolución con la que se calcula R_R es:

$$u_{R_{R1}} = \frac{S}{\sqrt{12}} = 2,8868 \times 10^{-3} \% \text{ p/p} \quad (45)$$

b) Evaluación tipo B: cuando se va a pesar el porcentaje en peso de estándar interno a añadir a la mezcla para la aplicación del método del estándar interno se deben realizar dos lecturas en la balanza, una para verificar que el indicador marque cero y otra para registrar el peso. Por lo tanto, el error debido a la resolución de la balanza, $S/\sqrt{12}$ con $S=0,0001$ g, se duplica. Para duplicar el error se debe utilizar la ley de propagación de los errores, la cual indica que los errores se deben propagar en forma cuadrática; esto es que se elevan al cuadrado, se suman y se obtiene la raíz cuadrada del resultado. Así, la contribución a la incertidumbre debida al pesaje de R en gramos es:

$$u_R = \frac{\sqrt{2} S}{\sqrt{12}} = 4,0825 \times 10^{-5} \text{ g} \quad (46)$$

Para convertir esta contribución a la incertidumbre de gramos a % p/p se utiliza la definición de % p/p (gramos de soluto en 100 g de solución):

$$u_R = \frac{4,0825 \times 10^{-5} \text{ g}}{100 \text{ g}} \cdot 100 \% = 4,0825 \times 10^{-5} \% \text{ p/p} \quad (47)$$

c) Evaluación tipo A: las contribuciones a la incertidumbre de las fuentes de la c) a la f), están cubiertas por una evaluación de la incertidumbre de la magnitud de entrada R_R a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad: mismas características de la muestra, misma preparación, mismo equipo, repetición de la medición en un corto intervalo de tiempo y mismo protocolo de cuantificación por el método de Rietveld y del estándar interno. Para la magnitud de entrada R_{Ri} , determinada a partir de n observaciones repetidas e independientes, la incertidumbre típica de tipo A de su estimación es $u(R_{Ri}) = s(R_{Ri})/\sqrt{n}$, donde $s(R_{Ri})$ es la desviación estándar experimental de las n observaciones. En la evaluación, $s(R_{Ri}) = 0,1655$ % p/p y $n = 7$ y por lo tanto:

$$u_{R_{R2}} = u(R_{Ri}) = \frac{s(R_{Ri})}{\sqrt{n}} = 6,2553 \times 10^{-2} \% \text{ p/p} \quad (48)$$

Los valores utilizados corresponden a la desviación estándar de siete porcentajes en peso de estándar interno cuantificados con el protocolo del proyecto, que se obtuvieron al analizar siete difractogramas de la mezcla de la validación constituida por la muestra con 80 % p/p de amorfos y su respectivo PPOE_w.

6. Determinación de la incertidumbre combinada: la incertidumbre combinada del resultado A es:

$$u_c(A) = \sqrt{c_{R_R}^2 u_{R_{R1}}^2 + c_R^2 u_R^2 + c_{R_R}^2 u_{R_{R2}}^2 + 2c_R c_{R_R} u_R u_{R_R} r(R, R_R)} = 4,7237 \times 10^{-2} \% \text{ p/p} \quad (49)$$

Donde $r(R, R_R) = 0,3875$ es el coeficiente de correlación entre las variables de entrada, u_{R_R} es la incertidumbre de la magnitud de entrada R_R dada por la suma geométrica de las incertidumbres individuales $u_{R_{R1}}$ y $u_{R_{R2}}$:

$$u_{R_R} = \sqrt{u_{R_{R1}}^2 + u_{R_{R2}}^2} = 6,2619 \times 10^{-2} \% \text{ p/p} \quad (50)$$

y los coeficientes de sensibilidad de las magnitudes de entrada vienen dados por:

$$\tilde{c}_R = \frac{\partial A(R, R_R)}{\partial R} = -1,2518 \quad \text{y} \quad \tilde{c}_{R_R} = \frac{\partial A(R, R_R)}{\partial R_R} = 0,7547 \quad (51)$$

7. Determinación de la incertidumbre expandida: para determinar la incertidumbre expandida $U(A)$, es necesario determinar el factor de cobertura K a través del número efectivo de grados de libertad v_{ef} :

$$v_{ef} = \frac{u_c^4(A)}{\sum_{i=1}^n \frac{u_i^4(A)}{v_i}} = \frac{(4,7237 \times 10^{-2})^4}{\frac{(2,8868 \times 10^{-3})^4}{\infty} + \frac{(4,0825 \times 10^{-5})^4}{\infty} + \frac{(6,2553 \times 10^{-2})^4}{6}} \approx 2 \quad (52)$$

Como el valor de v_{ef} es aproximadamente 2, $K_{95} = t_{95}(2) = 4,303$, donde $t_{95}(2)$ es el factor derivado de la distribución t a un nivel de confianza de 95 % y 2 grados de libertad. Finalmente, la incertidumbre expandida es:

$$U(A) = 4,303 \cdot u_c(A) = 0,2033 \% \text{ p/p} \quad (53)$$

8. Expresión del resultado:

$$A = (79,7180 \pm 0,2033) \% \text{ p/p con } k_{95} = 4,303 \quad (54)$$

Concluido el cálculo de la incertidumbre los valores obtenidos se presentan la Tabla 19. Es evidente que la mayor contribución a la incertidumbre se obtiene de la evaluación tipo A de la magnitud de entrada R_R , esto se debe a que esta contribución incluye los efectos de las fuentes de incertidumbre más fuertes: i) características de la muestra a caracterizar, ii) preparación de la muestra para ensayo de DRX, iii) obtención del difractograma: incertidumbre del goniómetro y lo relacionado con las condiciones ambientales para la medición y iv) aplicación del protocolo basado en el método de Rietveld y del estándar interno. Con base en lo anterior, es precisamente esta contribución la que hace diferente la incertidumbre de cada medición con el protocolo, pues conforme sea mayor o menor la desviación estándar con la que se calcule, dependiendo del contenido de amorfos en la muestra, del porcentaje en peso de estándar

Tabla 19. Resumen incertidumbre de la medición con el protocolo.

Magnitud X_i	Valor estimado x_i [% p/p]	Incertidumbre estándar $u(x_i)$ [% p/p]	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad \tilde{c}_i	Contribución a la incertidumbre $\tilde{c}_i \cdot u(x_i)$ [% p/p]	Grados de libertad $\tilde{\nu}_i / \tilde{\nu}_{ef}$
R_{R1}	52,48	$2,8868 \times 10^{-3}$	rectangular	0,7547	$2,1785 \times 10^{-3}$	∞
R_{R2}		$6,2553 \times 10^{-2}$	\approx normal		$4,7207 \times 10^{-2}$	6
R	18,30	$4,0825 \times 10^{-5}$	rectangular	-1,2518	$-5,1103 \times 10^{-5}$	∞
A	79,7180			$u_c(A)$	$4,7237 \times 10^{-2}$	
				U(A)	0,2033	$k_{95}=4,3$

interno añadido, del MAC de la muestra y del estándar (véase por ejemplo, lo relacionado con la Tabla 16 en el ítem 4.4.1), es mayor o menor esta contribución a la incertidumbre del resultado a entregar.

4.4.3 Repetibilidad y reproducibilidad: rangos y promedios

En el presente apartado: i) se exponen los resultados de la evaluación, con base en el método de rangos y promedios, de la repetibilidad y reproducibilidad de algunas de las mediciones a la muestras de la validación y ii) se expone cómo se obtuvieron los componentes de repetibilidad y reproducibilidad, con el objetivo de ejemplificar como estimarlas cuando se estén evaluando diferentes condiciones de medición y conjunto de muestras ya que los valores y conclusiones a obtener al aplicar el método de rangos y promedios, pueden variar no solo al evaluar diferentes condiciones de medición, sino al variar el conjunto de muestras en el que se base la evaluación ya que los rangos y promedios asociados a grupos de muestras diferentes, varían con el contenido de amorfos en las muestras, el porcentaje en peso de estándar interno añadido a las mezclas, el MAC de la muestra y del estándar debido a la naturaleza del mesurando, véase por ejemplo, lo relacionado con la Tabla 16 en el ítem 4.4.1, para comprender cómo varían las incertidumbres de las mediciones, las cuales están relacionadas con los rangos y promedios asociados a un conjunto de muestras.

Los resultados en los que se basó la evaluación de la repetibilidad y reproducibilidad que se expone, corresponden a los porcentajes en peso de amorfos cuantificados bajo las siguientes condiciones de medición: diferentes operadores, equipos en donde está instalado el programa para la cuantificación y algunos pasos menores en el protocolo del proyecto (a que fases se les refino el parámetro de orientación preferencial). Los resultados se exponen en la Tabla 20 y se obtuvieron del análisis hecho por los operadores JQ y DJ de dos difractogramas por mezcla de la validación constituida por las muestras con 30, 60 y 70 % p/p de amorfos y 20 % p/p de CaF_2 , el cual es el porcentaje en peso de estándar añadido a las mezclas de estas muestras en el proyecto, más cercano a sus PPOE_Z de CaF_2 . Pueden utilizarse estas mezclas para ilustrar las componentes de la repetibilidad y reproducibilidad de una estimación con el protocolo del proyecto, pues según las razones expuestas en el 4.4.1, los resultados obtenidos de las muestras con el porcentaje de estándar añadido más cercano al PPOE_Z, son representativos de los resultados que se pueden obtener al aplicar el método del estándar interno con base en la expresión de L. S. Zevin, en el que se basa el proyecto.

Tabla 20. Datos de entrada en la evaluación de la repetibilidad y reproducibilidad.

Operador	Muestras		
	1 [% p/p]	2 [% p/p]	3 [% p/p]
JQ	33,426	59,975	69,211
	33,300	59,931	69,327
R_{JQ}	0,126	0,044	0,116
DJ	33,427	59,855	69,210
	33,444	59,931	69,327
R_{DJ}	0,083	0,076	0,117

Tabla 21. Parámetros y valores en la evaluación de la repetibilidad y reproducibilidad.

Parámetro	Valor	
\bar{R} [% p/p]	$\bar{R}_{JQ} = 0,085$	$\bar{R}_{DJ} = 0,079$
$\bar{\bar{R}}$ [% p/p]	0,082	
% Repetibilidad	12,50	
\bar{x} [% p/p]	$\bar{x}_{JQ} = 54,20$	$\bar{x}_{DJ} = 54,18$
\bar{x}_D	0,013	
% Reproducibilidad	0,00	
% R & R	12,50	

Con base los datos de la Tabla 20 se procede a calcular según el método de rangos y promedios [9]: el rango de cada muestra, R (en la Tabla 20); el rango promedio de cada operador, \bar{R} ; el rango promedio de todos los rangos, $\bar{\bar{R}}$; el porcentaje de la repetibilidad de las mediciones, % Repetibilidad, donde la constante $K_1 = 4,56$ y la tolerancia $T = 3\%$ p/p, el cuál es un valor aceptado en el ámbito académico para los resultados de la cuantificación por el método de Rietveld y del estándar interno, que se conoció en el estudio del estado de las técnicas llevado a cabo en el proyecto; la medición promedio de cada operador \bar{x} ; la diferencia entre el promedio mayor y el promedio menor de los operadores \bar{x}_D ; el porcentaje de la reproducibilidad, % Reproducibilidad, donde $K_2 = 3,65$ y el porcentaje de la relación entre la repetibilidad y la reproducibilidad, % R & R. Estos datos se exponen en la Tabla 21.

El % Reproducibilidad tiene un valor de 0 % ya que el valor dentro de la raíz que describe este parámetro es un número negativo y cuando esto ocurre el valor de la reproducibilidad se asume cero, que este parámetro tenga este valor indica que la reproducibilidad de los resultados de mediciones o cercanía entre los resultados de las mediciones de la misma magnitud por medir, efectuada bajo condiciones de medición diferentes, es muy buena; lo anterior se concluye también del hecho de que la repetibilidad sea mayor a la reproducibilidad, que indica que los operadores están bien entrenados y se han mantenido condiciones de reproducibilidad. Por otra parte, según los criterios con los cuales se interpretan los resultados de la evaluación de la repetibilidad y reproducibilidad por el método de rangos y promedios [9], se tiene que el sistema de medición es aceptable y el sistema operador-instrumento es el apropiado para la aplicación diseñada, dado que $\% R \& R < 15\%$, el cual es el resultado deseado en una evaluación de la repetibilidad y reproducibilidad en pos de una validación.

5. CONCLUSIONES

El protocolo de cuantificación del proyecto consiste en una herramienta crítica para industrias como la farmacéutica, minera, de materiales cerámicos de alto desempeño y de cementos, ya que permite llevar un control cuantitativo del contenido de fases y amorfos en sus especímenes. Por otra parte, se pueden realizar investigaciones acerca de los modelos de correlación entre las características de un material y sus variables microestructurales, como el contenido de fases y amorfos, empleando este protocolo de caracterización mineralógica.

Con base en la revisión bibliográfica se encontró que la técnica de difracción de rayos X de muestras en polvo es la técnica analítica más directa, la única verdaderamente sensible a las fases y además la más utilizada en el análisis cuantitativo de fases y del contenido de amorfos en muestras semicristalinas. Dadas las necesidades particulares de los grupos involucrados en la ejecución del proyecto se identificó que de los métodos basados en la técnica de difracción, el método de cuantificación del contenido de amorfos basado en el método del estándar interno y el método de cuantificación del contenido de fases de Rietveld, en el que se basa el método del estándar interno, eran los métodos indicados para la producción del protocolo de cuantificación.

El desarrollo del protocolo se fundamentó en la evaluación del método de Rietveld y del estándar interno a partir de información disponible en la literatura científica la cual proporcionó información relevante acerca de cuáles son los parámetros del método de Rietveld más usados, cuáles los parámetros que afectan en mayor medida el contenido de amorfos cuantificado y algunas consideraciones acerca de cómo emplear el método de Rietveld y del estándar interno de la forma más óptima respecto a la precisión. Durante este proceso se analizó el efecto en los resultados a obtener al variar los parámetros que se identificaron como los más influyentes; se estudiaron los principales factores de distorsión de los resultados tales como la orientación preferencial y la microabsorción y se corroboró la pertinencia de lo presentado en la literatura, al comparar algunos resultados con las teorías y modelos encontrados notando que existe buena concordancia entre ellos.

El protocolo de cuantificación del proyecto se obtuvo con base en: i) las apreciaciones de los autores de las publicaciones revisadas en el estudio del estado del arte y del estado de las técnicas del método de Rietveld y del estándar interno, ii) consideraciones fundadas en la revisión teórica de los métodos y parámetros involucrados y iii) los resultados del estudio sobre la estabilidad de los algoritmos del programa y combinación de ciertos parámetros de los métodos involucrados, esto mediante la realización de por lo menos 400 cuantificaciones de prueba. Las pruebas no se rigieron por un diseño de experimentos, se realizaron independientemente con el objetivo de evaluar en las cuantificaciones de prueba la precisión de los resultados y el comportamiento de los valores residuales principales, que reportan el grado de ajuste del patrón de difracción observado y calculado en el método de Rietveld. Se consideró entonces: el tipo de parámetros implementados, el aplicar y no aplicar los parámetros, emplearlos de forma separada y simultánea, el orden de aplicación de los mismos, entre otros.

El protocolo de cuantificación del contenido de fases y amorfos en muestras sometidas a análisis por difracción de rayos X del proyecto comprende:

- Un protocolo para la aplicación del método del estándar interno para la cuantificación del contenido de amorfos que se basa en la expresión del porcentaje óptimo de estándar de L. S. Zevin,
- Dos protocolos para realizar el análisis cualitativo (uno basado en el método de Hanawalt y el otro un método analítico) y
- Un protocolo para ejecutar el análisis cuantitativo de fases con base en el método de Rietveld usando el programa X'Pert High Score Plus® v3.0e de PANalytical®.

Específicamente, en el protocolo de cuantificación de fases obtenido no es mandatorio realizar el ajuste del perfil calculado antes del refinamiento por el método de Rietveld, no propone la adición de picos diferentes a los identificados por el programa con la configuración propuesta en la cuantificación, pero requiere realizar los siguientes pasos de refinamiento:

- i) del background junto con los factores de escala de todas las fases,
- ii) del desplazamiento del cero del goniómetro y de la muestra simultáneamente,
- iii) de los parámetros de la celda unitaria de todas las fases identificadas,
- iv) de los parámetros de la forma del pico W de la función de Caglioti y γ 1 y 2 de las fases mayoritarias,
- v) de los parámetros de asimetría de los picos de las fases mayoritarias, y
- vi) de los parámetros de orientación preferencial separadamente de las fases mayoritarias.

El instructivo producto del proyecto, contiene el paso a paso acerca de cómo aplicar el protocolo de cuantificación usando el programa X'Pert HighScore Plus® v3.0 de PANalytical® y presenta:

- i) una perspectiva general acerca del programa con el objeto de que se comprendan las instrucciones de los ítems posteriores en el instructivo,
- ii) el cálculo del coeficiente de absorción másico de una muestra útil para el análisis cualitativo,
- iii) cómo realizar el ajuste del *background*, búsqueda de picos, ejecución de la función de búsqueda de patrones de referencia, *Search-Match* y cómo ejecutar un método analítico para la identificación de las estructuras a incluir en el modelo para el análisis,
- iv) cómo llevar a cabo el análisis cuantitativo de fases y amorfos con base en el método de refinamiento de perfiles de Rietveld y del estándar interno en caso de muestra cristalina o semicristalina, y
- v) explicaciones teóricas y prácticas acerca de los parámetros involucrados en el paso a paso tanto del análisis cualitativo como cuantitativo.

En pos de la validación del protocolo se evaluó su rango y límites de detección y de cuantificación mediante la revisión en particular de la precisión y veracidad de los resultados obtenidos al utilizarlo y la guía GUM para evaluar la incertidumbre y el método r&R para la repetibilidad y reproducibilidad. Se verificó entonces la magnitud de la incertidumbre del laboratorio donde se realizaron los análisis, así como del protocolo, encontrando que para las condiciones experimentales empleadas la incertidumbre fue de $\pm 0,2$ % p/p con un nivel de confianza del 95%, lo cual constituye una incertidumbre relativamente buena respecto al 3 % p/p de tolerancia normalmente aceptada en el ámbito académico ya que se sabe, a partir de la literatura, y se comprobó en el análisis acerca de

los parámetros del método estándar interno, que la incertidumbre de una medición con base en los métodos del protocolo es diferente para cada muestra según su contenido de amorfos, cantidad de estándar interno añadido y coeficientes de absorción de las partes.

Los intervalos de porcentajes en peso de amorfos en las muestras para los cuales el protocolo conduce a resultados válidos, desde el punto de vista de la precisión y veracidad de los resultados, condujeron a la clasificación en tres grupos:

- cuando la muestra tiene de 50 a 90 % p/p de amorfos, el protocolo es bastante veraz y preciso,
- cuando la muestra tiene de 20 a 49 % p/p de amorfos, el protocolo es muy veraz y preciso, y
- cuando la muestra tiene de 0 a 19 % p/p de amorfos, el protocolo es menos veraz y preciso.

Del análisis acerca de las componentes de la precisión se tuvo que el sistema de medición y el sistema operador-instrumento es apropiado para la aplicación diseñada pues se cumplió con las condiciones de repetibilidad y reproducibilidad impuestas.

6. RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

El protocolo del proyecto es útil para la cuantificación de fases en muestras cristalinas y semicristalinas y de amorfos en muestras semicristalinas. El método de cuantificación del contenido de amorfos del protocolo es indirecto, solo los componentes cristalinos son analizados y subsecuentemente son puestos en una escala absoluta. La fracción de amorfos es entonces calculada por la diferencia, es decir, indirectamente. Las fases indefinidas y el material amorfo no pueden ser distinguidas, solo la suma de ambos puede ser estimada. Para distinguir amorfos diferentes o cuantificar más de un material amorfo se recomienda el tipo de métodos de clase directa que proveen una medida del componente amorfo mediante análisis de la contribución en intensidad del amorfo al patrón de difracción, algunos de estos métodos pueden ser: el método de un solo pico, el método de aproximación para el uso del método de Rietveld, el método PONKCS, el método del modelo de calibración lineal y el método del grado de cristalinidad [22].

Como trabajo futuro a corto plazo se tiene la creación de un instructivo de aplicación del protocolo de cuantificación del proyecto que esté basado en un programa de uso libre, en específico en el programa Maud - Materials Analysis Using Diffraction®.

A mediano plazo se propone:

- i) Realizar un estudio similar al de este proyecto, enfocado en los métodos de análisis y caracterización cualitativa, con el objetivo de facilitar el análisis cualitativo previo a la aplicación del protocolo de cuantificación desarrollado en este proyecto.
- ii) Ampliar el estudio de la influencia del tamaño de grano y preparación de las muestras en los resultados de difracción de rayos X.
- iii) Validar el protocolo para su aplicación en materiales como los metálicos.
- iv) Desarrollar un proyecto en torno al diseño de un protocolo que permita la diferenciación de amorfos y su cuantificación en muestras no cristalinas y/o semicristalinas.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] PANALYTICAL B.V., “HighScore Plus help archive.” PANalytical B.V., s.l., p. 880, 2010.
- [2] “X-ray diffraction glossary.” Taylor and Francis Group, LLC., s.l., pp. 403–409, 2010.
- [3] “Estructura de los materiales.” [Online]. Available: https://alojamientos.uva.es/guia_docente/uploads/2012/474/46047/1/Documento1.pdf. [Accessed: 17-May-2015].
- [4] J. L. DEVORE, *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*, 6th ed. Ciudad de México, 2005.
- [5] W. A. SCHMID and J. L. MARTÍNEZ, “Guía para estimar la incertidumbre de la medición.” Centro Nacional de Metrología de México, s.l., p. 27, 2000.
- [6] M. M. P. HERNÁNDEZ, “Estimación de incertidumbres. Guía GUM,” *Rev. Española Metrol.*, pp. 113–130, 2012.
- [7] H. DELGADO ALAMILLA, M. FLORES FLORES, G. E. I. MARTÍNEZ PEÑA, and A. PÉREZ SALAZAR, “Estimación de la incertidumbre en métodos de ensayos de construcción - Publicación Técnica No. 275.” Instituto Mexicano del Transporte, s.l., pp. 3–16, 2005.
- [8] “Definición de método,” *Definición.de*, 2015. [Online]. Available: <http://definicion.de/metodo/#ixzz3LJLCm48X>. [Accessed: 17-May-2015].
- [9] E. LLAMOSA and M. BOTERO, “Promedios y rangos para el aseguramiento de la calidad de los resultados de calibración de acuerdo con la norma técnica NTC-ISO/IEC 17025,” *Scientia et Technica*, no. 35. Universidad Tecnológica de Pereira, s.l., pp. 455–460, 2007.
- [10] CENTRO ESPAÑOL DE METROLOGÍA - CEM, “¿Qué es la metrología?,” 2011. [Online]. Available: http://www.cem.es/preguntas_frecuentes/%C2%BFque-es-la-metrolog%C3%ADa. [Accessed: 17-May-2015].
- [11] “Estructura Interna de los Materiales - Estructura Cristalina y Amorfa,” *Universidad de Cantabria*. [Online]. Available: <http://ocw.unican.es/enseanzas-tecnicas/ciencia-y-tecnologia-de-los-materiales/materiales-de-clase-1/Tema3.pdf>.
- [12] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, “Vocabulario de términos básicos y generales en metrología: NTC 2194.” Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, Bogota, Colombia: ICONTEC, 1997.

- [13] “Definición de técnica,” *Definición.de*, 2015. [Online]. Available: <http://definicion.de/tecnica/>. [Accessed: 17-May-2015].
- [14] H. DELGADO ALAMILLA, M. FLORES FLORES, G. E. I. MARTÍNEZ PEÑA, and A. PÉREZ SALAZAR, *Fundamentos de ciencia de los materiales. Tomo I*. Valencia, 2007.
- [15] J. A. PINILLA ARISMENDY, “Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por difracción de rayos-x de muestras policristalinas.” Trabajo de Grado (Magíster en Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias., p. 169, 2005.
- [16] W. F. SMITH and J. HASHEMI, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, 4th ed. Ciudad de México, 2010.
- [17] M. E. REYES MELO and M. HINOJOSA RIVERA, “Estructura de sólidos amorfos,” *Ingenierías*, vol. 3, no. 9, pp. 7–14, 2000.
- [18] V. K. PECHARSKY and P. Y. ZAVALIJ, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2nd ed. Iowa, 2009.
- [19] V. K. PECHARSKY and P. Y. ZAVALIJ, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. New York, 2005.
- [20] L. de A. GOBBO, “La difracción de rayos X y el difractómetro.” [slides]. PANalytical B.V., s.l., 2015.
- [21] M. de los Á. GÓMEZ de la TORRE, “Estudio de cementos y materiales relacionados por el método de Rietveld.” Tesis Doctoral. Universidad de Málaga. Facultad de Ciencias., Málaga, p. 519, 2003.
- [22] A. KERN, I. C. MADSEN, and N. V. Y. SCARLETT, “Quantifying amorphous phases,” *Springer*, 2012. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-5580-2>.
- [23] R. A. YOUNG, *The Rietveld Method*. New York, 1993.
- [24] “Análisis cualitativo por difracción,” *s.p.i.* [Online]. Available: http://www.unac.edu.pe/documentos/organizacion/vri/cdcitra/Informes_Finales_Investigacion/IF_SETIEMBRE_2012/IF_QUINONES_MONTEVERDE_FCNM/Capitulo_7.pdf. [Accessed: 18-May-2015].
- [25] T. WESTPHAL, T. FÜLLMANN, and H. PÖLLMANN, “Rietveld quantification of amorphous with an internal standard-Mathematical consequences of the experimental approach,” *JCPDS-ICDD. Powder Diffr.*, vol. 24, no. 3, pp. 239–243, 2009.

- [26] C. GIACOVAZZO et al., “Fundamentals of Crystallography,” *IUCR text Crystallogr. Oxford Univ. Press*, 1992.
- [27] N. N. LOBANOV and L. ALTE DA VEIGA, “6th European Powder Diffraction Conference,” 1998, pp. 12–16.
- [28] A. ALBINATI and T. M. . WILLIS, “The Rietveld method in neutron and X-ray powder diffraction,” *J. Appl. Cryst.*, vol. 15, pp. 361–374, 1982.
- [29] P. W. STEPHENS, “No Title,” *J. Appl. Cryst.*, vol. 32. pp. 281–289, 1999.
- [30] J. ANWAR, “Analysis of Time-resolved Powder Diffraction Data using a Pattern decomposition Method with Restraints,” *J. Appl. Cryst.*, vol. 23, p. 413, 1993.
- [31] J. L. ANTONIASSI, “A Difração de Raios x com o Método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA.” Trabajo de Grado (Magíster en Ciencias). Universidad de Sao Paulo. Escuela Politécnica., Sao Paulo, p. 111, 2010.
- [32] L. de A. GOBBO, “Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld.” Trabajo de Grado (Magíster en Recursos Mineros e Hidrología). Universidad de Sao Paulo. Instituto de Geociencias., Sao Paulo, 2003.
- [33] L. de A. GOBBO, “Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland.” Tesis Doctoral. Universidad de Sao Paulo. Instituto de Geociencias., Sao Paulo, p. 273, 2009.
- [34] L. S. ZEVIN, “Methods of mixing in quantitative X-ray phase analysis,” *J. Appl. Cryst.*, vol. 12, pp. 582–584, 1979.
- [35] R. JENKINS and R. L. SNYDER, “Introduction to X-ray Powder Diffractometry,” *Wiley-Interscience Publication*, vol. 410, no. 6827. John Wiley & Sons Inc., New York, p. 415, 2001.
- [36] D. L. BISH and J. E. POST, “Modern powder diffraction,” vol. 20. Mineralogical Society of America, p. 383, 1989.
- [37] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración: NTC-ISO/IEC 17025.” Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, Bogota, Colombia: ICONTEC, 2005.
- [38] ORGANISMO ARGENTINO DE ACREDITACIÓN, “Guía para la Validación de Métodos de Ensayo: DC-LE-05,” 2013. [Online]. Available: <http://www.oaa.org.ar/docs/GUI-LE-03 v1.pdf>. [Accessed: 18-May-2015].

- [39] P. S. WHITFIELD and L. D. MITCHELL, "Quantitative Rietveld analysis of the amorphous content in cements and clinkers," *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 21, pp. 4415–4421, 2003.
- [40] R. SNELLINGS, L. MACHIELS, G. MERTENS, and J. ELSEN, "Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks," *Geol. Belgica*, vol. 13, no. 3, pp. 183–196, 2010.
- [41] C. FERRARIS, T. J. WHITE, J. PLÉVERT, and R. WEGNER, "Nanometric modulation in apatite," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 32, no. 7, pp. 485–492, 2005.
- [42] S. T. MYUNG, S. KOMABA, N. HIROSAKI, H. YASHIRO, and N. KUMAGAI, "Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO₄/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material," *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 24, pp. 4213–4222, 2004.
- [43] M. V. REDDY, S. MADHAVI, G. V. SUBBA RAO, and B. V. R. CHOWDARI, "Metal oxyfluorides TiOF₂ and NbO₂F as anodes for Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 162, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1312–1321, 2006.
- [44] M. TURCO, G. BAGNASCO, U. COSTANTINO, F. MARMOTTINI, T. MONTANARI, G. RAMIS, and G. BUSCA, "Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol. I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor," *J. Catal.*, vol. 228, no. 1, pp. 43–55, 2004.
- [45] X. BOKHIMI, A. MORALES, O. NOVARO, M. PORTILLA, T. LOPEZ, F. TZOMPANTZI, and R. GOMEZ, "Tetragonal Nanophase Stabilization in Nondoped Sol – Gel Zirconia Prepared with Different Hydrolysis Catalysts," *J. Solid State Chem.*, vol. 135, no. 135, pp. 28–35, 1998.
- [46] K. YASUKAWA, Y. TERASHI, and A. NAKAYAMA, "Crystallinity Analysis of Glass-Ceramics by the Rietveld Method," *Glass*, vol. 82, no. 190800, pp. 2978–2982, 1998.
- [47] M. A. KROGH ANDERSEN, P. NORBY, and T. VOGT, "Determination of Formation Regions of Titanium Phosphates; Determination of the Crystal Structure of -Titanium Phosphate, Ti (PO 4)(H 2 PO 4), from Neutron Powder Data," *J. Solid State Chem.*, vol. 271, no. 140, pp. 266–271, 1998.
- [48] H. BREQUEL, J. PARMENTIER, G. D. SORAR, L. SCHIFFINI, and S. ENZO, "Study of the phase separation in amorphous silicon oxycarbide glasses under heat treatment," *Nanostructured Mater.*, vol. 11, no. 6, pp. 721–731, 1999.
- [49] T. WESSELS, L. . MCCUSKER, C. BAERLOCHER, P. REINERT, and J. PATARIN, "Synthesis, characterization and structure determination of a new fluorogallophosphate (Mu-5) prepared in the presence of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 23, no. 1–2, pp. 67–77, 1998.

- [50] X. BOKHIMI, A. MORALES, A. GARCIA-RUIZ, T. D. XIAO, H. CHEN, and P. R. STRUTT, "Transformation of yttrium-doped hydrated zirconium into tetragonal and cubic nanocrystalline zirconia," *J. Solid State Chem.*, vol. 142, no. 2, pp. 409–418, 1999.
- [51] E. SHAM, "Zirconium Titanate from Sol–Gel Synthesis: Thermal Decomposition and Quantitative Phase Analysis," *J. Solid State Chem.*, vol. 139, no. 2, pp. 225–232, 1998.
- [52] J. IBÁÑEZ, O. FONT, N. MORENO, J. J. ELVIRA, S. ALVAREZ, and X. QUEROL, "Quantitative Rietveld analysis of the crystalline and amorphous phases in coal fly ashes," *Fuel*, vol. 105, pp. 314–317, 2013.
- [53] R. SNEELLINGS, A. BAZZONI, and K. SCRIVENER, "The existence of amorphous phase in Portland cements: Physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis," *Cem. Concr. Res.*, vol. 59, pp. 139–146, 2014.
- [54] M. L. GUALTIERI, M. PRUDENZIATI, and A. F. GUALTIERI, "Quantitative determination of the amorphous phase in plasma sprayed alumina coatings using the Rietveld method," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 2984–2989, 2006.
- [55] S. KEMETHMÜLLER, A. ROOSEN, F. GOETZ-NEUNHOEFFER, and J. NEUBAUER, "Quantitative analysis of crystalline and amorphous phases in glass-ceramic composites like LTCC by the rietveld method," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 8, pp. 2632–2637, 2006.
- [56] A. J. MANDILE and A. C. HUTTON, "Quantitative X-ray diffraction analysis of mineral and organic phases in organic-rich rocks," *Int. J. Coal Geol.*, vol. 28, no. 1, pp. 51–69, 1995.
- [57] R. H. MATJIE, Z. LI, C. R. WARD, and D. FRENCH, "Chemical composition of glass and crystalline phases in coarse coal gasification ash," *Fuel*, vol. 87, no. 6, pp. 857–869, 2008.
- [58] M. A. LOPES, J. D. SANTOS, F. J. MONTEIRO, and J. C. KNOWLES, "Glass-reinforced hydroxyapatite: A comprehensive study of the effect of glass composition on the crystallography of the composite," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 39, no. 2, pp. 244–251, 1998.
- [59] A. FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A. G. DE LA TORRE, A. PALOMO, G. LÓPEZ-OLMO, M. M. ALONSO, and M. A. G. ARANDA, "Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity," *Fuel*, vol. 85, no. 5–6, pp. 625–634, 2006.
- [60] T. LEVENTOURI, A. C. KIS, J. R. THOMPSON, and I. M. ANDERSON, "Structure, microstructure, and magnetism in ferrimagnetic bioceramics," *Biomaterials*, vol. 26, no. 24, pp. 4924–4931, 2005.

- [61] L. PAULING, "Magnetic properties and structure of oxyhemoglobin.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 74, no. 7, pp. 2612–3, 1977.
- [62] M. KOBAYASHI, I. HIGASHI, C. BRODHAG, and F. THEVENOT, "Structure of B60 boron-suboxide by Rietveld refinement," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, p. 2129, 1993.
- [63] H. HAN-LIE, F. ZHENG-YI, and M. XIN-MIN, "Quantitative XRD analysis of cement clinker by the multiphase Rietveld method," *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, vol. 18, no. 3, pp. 56–59, 2003.
- [64] P. BALLIRANO, R. CAMINITI, L. D'ILARIO, A. P. MARTINELLI, and A. MARAS, "Influence of crystallization conditions on the structural characteristics of poly (p-phenylene sulfide): Rietveld refinement," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, pp. 3519–3524, 1998.
- [65] A. W. SLEIGHT, "The Rietveld method," *Mater. Res. Bull.*, vol. 29, no. 6, p. 695, 1994.
- [66] R. A. YOUNG, M. L. BARTLETT, S. SPOONER, P. E. MACKIE, and G. BONEL, "Reversible high temperature exchange of carbonate and hydroxyl ions in tooth enamel and synthetic hydroxyapatite," *J. Biol. Phys.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–26, 1981.
- [67] T. M. WILLIS, "Neutron diffraction using an electron linear accelerator," *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, vol. 92, no. 4, pp. 415–420, 1983.
- [68] N. M. RENDTORFF, M. S. CONCONI, E. F. AGLIETTI, C. Y. CHAIN, A. F. PASQUEVICH, P. C. RIVAS, J. A. MARTÍNEZ, and M. C. CARACOCHE, "Phase quantification of mullite-zirconia and zircon commercial powders using PAC and XRD techniques," *Hyperfine Interact.*, vol. 198, no. 1, pp. 211–218, 2010.
- [69] Q. ZHANG and G. YE, "Quantitative analysis of phase transition of heated Portland cement paste," *J. Therm. Anal. Calorim.*, pp. 629–636, 2012.
- [70] R. JADHAV and N. C. DEBNATH, "Computation of X-ray powder diffractograms of cement components and its application to phase analysis and hydration performance of OPC cement," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 5, pp. 1137–1150, 2011.
- [71] L. HONGCHAO and K. CHANGLIN, "Quantitative analysis of SiC polytype distributions by the Rietveld method," *J. Mater. Sci.*, vol. 32, pp. 2661–2664, 1997.
- [72] P. ZHAO, X. LIU, J. WU, and P. WANG, "Rietveld quantification of γ -C2S conversion rate supported by synchrotron X-ray diffraction images," *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, vol. 14, no. 11, pp. 815–821, 2013.
- [73] A. KLUG and L. FARKAS, "Structural investigations of polycrystalline diasporite samples by X-ray powder diffraction," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 7, no. 3, pp. 138–140, 1981.

- [74] A. G. NORD and T. STEFANIDIS, "PHYSICS CHEMISTRY Crystallographic Studies of Some Olivine-Related (Ni , Mg)₃ (PO₄)₂ Solid Solutions," *Can. J. Chem. Rev. Can. Chim.*, vol. 1, pp. 10–15, 1983.
- [75] S. ŠVARCOVÁ, E. KOČÍ, P. BEZDIČKA, D. HRADIL, and J. HRADILOVÁ, "Evaluation of laboratory powder X-ray micro-diffraction for applications in the fields of cultural heritage and forensic science," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 398, no. 2, pp. 1061–1076, 2010.
- [76] M. D. WELCH and B. WUNDER, "A single-crystal X-ray diffraction study of the 3.65 Å-phase MgSi(OH)₆, a high-pressure hydroxide perovskite," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 39, no. 9, pp. 693–697, 2012.
- [77] S. K. DAS, M. PAL, J. GHOSH, K. V. PATHI, and S. MONDAL, "The Effect of Basic Oxygen Furnace Slag and Fly Ash Additions in Triaxial Porcelain Composition: Phase and Micro Structural Evolution," *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 66, no. 3, pp. 213–220, 2013.
- [78] H. YU, H. GUO, M. ZHANG, Y. LIU, M. LIU, and L. ZHAO, "Distribution of Nd³⁺ ions in oxyfluoride glass ceramics," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 275, 2012.
- [79] K. L. AUGHENBAUGH, R. T. CHANCEY, P. STUTZMAN, M. C. JUENGER, and D. W. FOWLER, "An examination of the reactivity of fly ash in cementitious pore solutions," *Mater. Struct.*, pp. 869–880, 2012.
- [80] B. A. LATELLA and B. H. O'CONNOR, "Processing high-purity and liquid-phase-sintered alumina ceramics using locally synthesized alumina powders," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, pp. 877–886, 1998.
- [81] B. NOHEDA, J. A. GONZALO, L. E. CROSS, R. GUO, S.-E. PARK, D. E. COX, and S. G, "Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 13, pp. 8687–8695, 2000.
- [82] J. D. JORGENSEN, B. DABROWSKI, S. PEI, D. R. RICHARDS, and D. G. HINKS, "Structure of the interstitial oxygen defect in La₂NiO₄₊₈," *Phys. Rev. B*, vol. 40, no. 4, 1989.
- [83] A. K. SINGH and D. PANDEY, "Evidence for M_B and M_C phases in the morphotropic phase boundary region of (1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-xPbTiO₃: A Rietveld study," *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 20, 2003.
- [84] A. R. MOODENBAUGH, D. E. COX, C. B. VINING, and C. U. SEGRE, "Neutron-diffraction study of magnetically ordered Er₂Fe₃Si₅," *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 1, pp. 271–277, 1984.
- [85] S. RÄTH, L. WOODALL, M. LEHMANN, M. GERARDS, and W. W. SCHMAHL, "XRD Rietveld-analysis of PBSCCO-2223 precursor powders used in OPIT processing:

- Pb²⁺ solubility in 2212,” *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 11, no. 1 III, pp. 2858–2861, 2001.
- [86] T. SOUMA and M. OHTAKI, “Comparison of structural parameters for Zn_{4-x}Cd_xSb₃ compounds analyzed by the Rietveld method using two crystallographic models,” *ICT 2005. 24th Int. Conf. Thermoelectr.*, pp. 3–6, 2005.
- [87] G. BATDEMBEREL, G. BULGAN, R. E. DINNEBIER, P. MUNKHBAATAR, D. SANGAA, and S. CHADRAABAL, “Rietveld Refinement of Nanostructural LaMnO₃ Pero vs kite- Type Manganite,” *IEEE - IFOST Proc.*, pp. 3–5, 2010.
- [88] R. E. BANAI, H. LEE, S. ZLOTNIKOV, J. R. S. BROWNSON, and M. W. HORN, “Phase identification of RF-sputtered SnS thin films using rietveld analysis of X-ray diffraction patterns,” *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, pp. 2562–2566, 2013.
- [89] L. DOBRESCU, “Dielectric Powders X-Ray Crystallography using Rietveld Refinement,” *Proc. 29th Int. Conf. Microelectron.*, pp. 12–14, 2014.
- [90] T. A REESE, S. B. SCHUJMAN, and R. J. MATYI, “Structure Evolution In n CIGS Deposition : A An X-ray ray Diffraction Analysis With Rietveld Whole Whole-Pattern Refinement,” *Ieee Pvsc 40*, vol. 1976, pp. 3–7, 2014.
- [91] A. ZORKO, O. ADAMOPOULOS, M. KOMELJ, D. ARČON, and A. LAPPAS, “Frustration-induced nanometre-scale inhomogeneity in a triangular antiferromagnet.,” *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 3222, 2014.
- [92] B. SAPAROV, D. J. SINGH, V. O. GARLEA, and A. S. SEFAT, “Crystal, magnetic, and electronic structures, and properties of new BaMnPnF (Pn = As, Sb, Bi).,” *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 2154, 2013.
- [93] M. BINI, S. FERRARI, C. FERRARA, M. C. MOZZATI, D. CAPSONI, A. J. PELL, G. PINTACUDA, P. CANTON, and P. MUSTARELLI, “Polymorphism and magnetic properties of Li₂MSiO₄ (M = Fe, Mn) cathode materials.,” *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 3452, 2013.
- [94] C. M. FERREIRA DOS SANTOS, “Quantificação de fases argilominerais em matérias-primas cerâmicas pelo método de Rietveld.” Tesis Doctoral. Universidad Federal de Santa Catarina. Instituto de Geociencias., Florianópolis, p. 152, 2013.
- [95] L. de N. PINHEIRO CORDEIRO, “Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozoânica.” Trabajo de Grado (Magíster en Ingenierías). Universidade Federal do Rio Grande do Sul., Porto Alegre, pp. 1–98, 2009.
- [96] *COMUNICACIÓN PERSONAL con Fabio Vargas Galvis, Profesor de la Universidad de Antioquia. Medellín, 2014-11-12.*

- [97] E. J. SONNEVELD and J. W. VISSER, "Automatic collection of powder data from photographs," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–7, 1975.
- [98] M. THOMPSON, S. L. R. ELLISON, and R. WOOD, "Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, no. 5, pp. 835–855, 2002.
- [99] P. ÁLVAREZ, "Requerimientos sobre Validación de Métodos en el marco de la Acreditación de Laboratorios según la norma ISO 17025," *Instituto Nacional de Tecnología Industrial. Argentina.* [Online]. Available: <https://www.inti.gob.ar/lacteos/pdf/seminario/apuntes.pdf>. [Accessed: 18-May-2015].

ANEXOS

Anexo A. Instructivo de cuantificación de fases y amorfos con el programa X'Pert HighScore Plus® v3.0 De PANalytical®

El presente documento constituye el instructivo para la implementación de un protocolo de cuantificación de fases cristalinas y contenido de amorfos en muestras sometidas a análisis por difracción de rayos X, que está basado en los métodos de Rietveld y del estándar interno y hace uso del programa X'Pert HighScore Plus® v3.0 de PANalytical®. En el documento se vinculan adicionalmente: explicaciones teóricas y prácticas acerca de la selección y uso de los parámetros involucrados en el análisis cuantitativo y un método analítico para la identificación de las fases a incluir en el modelo para el análisis.

A continuación se presenta la configuración establecida para cada una de las partes del protocolo de cuantificación. Si se va a cuantificar el contenido de fases de una muestra cristalina, el protocolo inicia con los pasos del ítem 3, continúa con los pasos del ítem 4.2, y luego con los del ítem 4.3; si se va a cuantificar una muestra semicristalina el protocolo inicia con el análisis cualitativo del ítem 3, con base en el difractograma de la muestra pura (sin estándar interno añadido a la muestra) y continúa con todos los pasos del ítem 4. Adicionalmente, se presenta en el ítem 1 una perspectiva acerca de las funcionalidades del programa, en el ítem 2 el paso a paso para obtener el coeficiente de absorción másico de la muestra, dato necesario para el análisis cualitativo, y en el ítem 5 las explicaciones teóricas de los parámetros involucrados en el paso a paso tanto del análisis cualitativo como cuantitativo.

1. PERSPECTIVA GENERAL ACERCA DEL PROGRAMA X'PERT HIGHSORE PLUS

1.1 FUNCIONALIDADES DEL PROGRAMA


El software permite ejecutar análisis cuantitativos basados en el método de refinamiento de Rietveld tanto de forma automática como de forma semi-automática o manual, así como [1]:

- ◇ realizar ajustes del patrón modelo al patrón de difracción observado mediante los métodos de Pawley y Le Bail, y mediante la gráfica Williamson-Hall realizar ajustes de perfil para determinar el tamaño de cristalito,
- ◇ preservar la configuración acerca de un análisis para automatizar el análisis de mezclas similares,
- ◇ ejecutar análisis cristalográficos por cuatro métodos (DICVOL, TREOR, ITO y McMaille),
- ◇ refinar la celda unitaria mediante el refinamiento por mínimos cuadrados de los parámetros de red a los picos observados,
- ◇ realizar análisis *cluster* o de agrupamiento, lo que permite clasificar los resultados de grupos de análisis relacionados y diferenciar los resultados más representativos,
- ◇ hacer correcciones a los datos: conversión de la divergencia del tipo de rendija, interpolación por tamaño de paso, corrección de desplazamiento de la muestra o del cero del goniómetro, errores sistemáticos, temperatura/presión y desbordamiento del rayo,
- ◇ estimar matemáticamente picos, reflexiones de Bragg, posiciones K_α y K_β , el coeficiente de absorción másico y profundidad de penetración de los rayos X.

1.2 INTERFAZ GRÁFICA: ESCRITORIOS, MENÚS, DEFAULTS, PANELES, BARRAS DE HERRAMIENTAS

1.2.1 Escritorios. Los escritorios son arreglos de ventanas y barras de herramientas en el programa. Están diseñados para ser óptimos para tareas específicas, como identificación de fases (*Phase ID*) o ajuste del perfil (*Profile fitting*). Si al abrir HighScore Plus el escritorio se presenta de una forma poco familiar, es posible cambiar su configuración.

◇ Para seleccionar un escritorio, vaya al menú *View > Desktop*, y seleccione el escritorio del menú lista, no del menú desplegable.

◇ Para guardar un escritorio personalizado utilice el botón *Save desktop*  del menú *View > Desktop* [1].

1.2.2 Menús. El menú principal contiene los menús que agrupan todos los comandos para ejecutar las funciones del programa, estos son: *File, Edit, View, Treatment, Reference Patterns, Analysis, Reports, Tools, Customize, Window, y Help*. Por defecto, los menús solo presentan los comandos más usados. Para desactivar esta característica y ver todos los comandos en los menús:

◇ vaya al menú *View > Toolbars > Customize*,

○ seleccione la pestaña *Options*,

○ desmarque la casilla junto a *Menus show recently used commands first*,

○ y presione el botón *Close* para cerrar la ventana y guardar los cambios [1].

1.2.3 Configuración por defecto. Si usted comienza a usar HighScore Plus y este se comporta de una manera inusual, usted puede restaurar el comportamiento del programa a la configuración por defecto utilizada en el Centro I&D, así:

◇ vaya al menú *Customize > Program Settings*,

○ clic en el botón *Reset All to Default*;

○ en el Centro I&D una vez se restauró la configuración por defecto, solo debe modificarse lo siguiente:

▪ en la pestaña de *Program Settings: General*, desmarcar en el área *Settings*, la casilla situada junto a *Generate .BAK files*

▪ y en la pestaña de *Program Settings: Rietveld*, marcar la casilla situada junto a *Precalculate Background Coefficients*;

○ luego, clic en el botón *OK* para cerrar la ventana y aceptar los cambios.

○ En la ventana *Program Settings* se encuentran las opciones para modificar la apariencia y comportamiento del programa, por ejemplo: la forma en cómo se presenta la información, el comportamiento durante la simulación de patrones o refinamiento de Rietveld, y tratamientos aplicados automáticamente cuando se abre un archivo.

◇ Vaya al menú *Customize > Defaults...*,

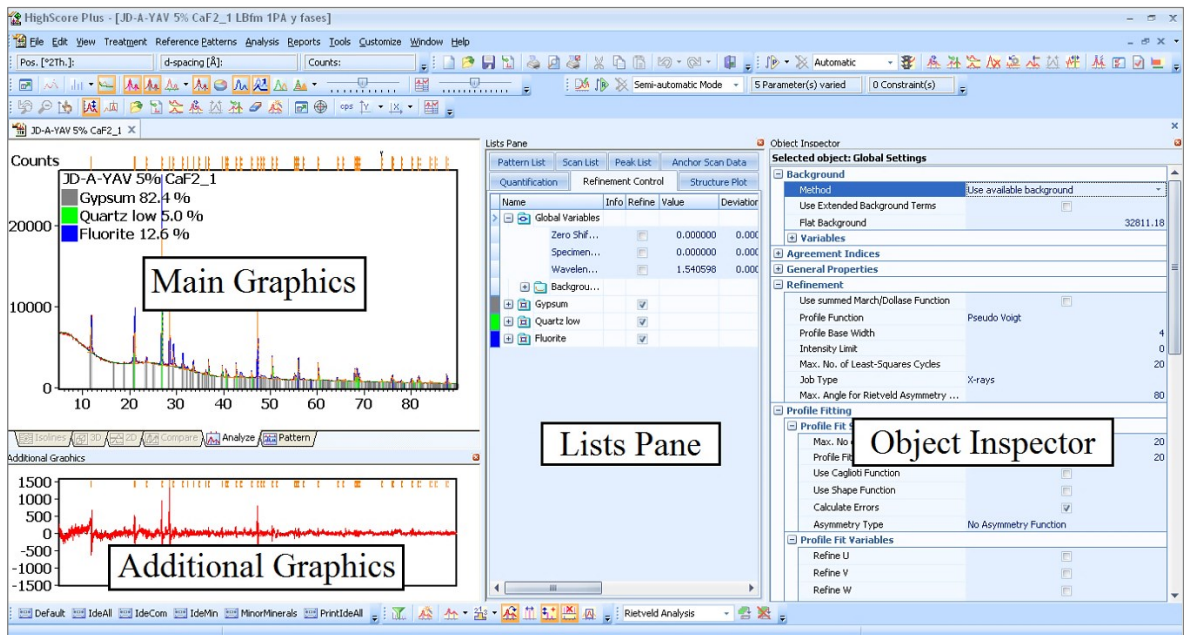
○ clic en el botón *Restore Factory Defaults* en cada una de las tres pestañas de la ventana *Defaults*,

○ en el Centro I&D no se hacen modificaciones en la configuración por defecto,

- clic en el botón *OK* para cerrar la ventana y aceptar los cambios.
- En la ventana *Defaults* se encuentran las opciones para modificar: la configuración del equipo de difracción de rayos X con el que se colectaron los datos, y la configuración por defecto, así como valores por defecto que se quieran dar a parámetros tanto globales como de las fases a utilizar en los análisis con el programa.
- ◇ Vaya al menú *Customize > Document Settings*,
- clic en el botón *Reset All to Default*,
- en el Centro I&D no se hacen modificaciones en la configuración por defecto,
- clic en el botón *OK* para cerrar la ventana y aceptar los cambios.
- Nota: esta ventana solo está disponible después de que se abra un archivo.
- En la ventana *Document Settings* se encuentran las opciones para modificar: la forma en que se presentan las gráficas, la vista de análisis, y las etiquetas de legenda y marcación de picos .

1.2.4 Paneles. Las áreas de trabajo en HighScore Plus son denominadas “Paneles”. Cada panel es una ventana que contiene ciertos elementos de un documento, existen cuatro diferentes paneles (ver Figura A1).

Figura A1. Ilustración escritorio *Rietveld Analysis* y paneles.



I. *Main Graphics*. Expone la gráfica principal de los datos para el análisis y manipulación, tiene 6 pestañas que presentan diferentes vistas de los datos para el análisis:

◇ *Analyze*. Presenta el [patrón de difracción observado](#), patrones de referencia, y cualquier manipulación o análisis de los datos que se haga. La pestaña analizar debe estar activa para realizar la mayoría de los análisis de datos.

◇ *Compare*. Expone el patrón de difracción observado, cualquier patrón adicional y [patrones de referencia](#) todos superpuestos.

◇ *2D, 3D e Isolines*. Son exposiciones diferentes de los datos para comparar múltiples patrones.

◇ *Pattern*. Expone los patrones base de los patrones de referencia que se hayan cargado.

II. *Additional Graphics*. Expone gráficas modificadas de los datos para asistir los análisis, estas son de 5 tipos:

◇ *Zoom overview (default)*. Exhibe el patrón de difracción observado y resalta el rango ampliado. Usted puede usar esto para mover la región visible en el panel de *Main Graphics*, clic izquierdo y arrastrar el área aumentada para moverlo, arrastre las esquinas y bordes para cambiar el tamaño.

◇ *Difference plot*. Exhibe la diferencia entre los datos observados y calculados cuando se está ajustando un perfil o haciendo un refinamiento de Rietveld.

◇ *Halfwidth plot*. Grafica [FWHM](#) vs. [\$2\theta\$](#) para picos cuyo perfil se ha ajustado

◇ *All-in-one*. Complementa la función *Phase ID*, esta muestra todos los picos, las líneas de los patrones de las fases aceptas (identificadas), las líneas de un patrón candidato y las líneas que al momento no concuerdan con ningún patrón aceptado (el residuo).

◇ *Pattern view*. Exhibe solo los patrones de referencia de las fases aceptadas al momento.

III. *Lists Pane*. Contiene tablas de información que proveen una descripción de los datos, resumen de los datos y de los resultados de los análisis; contiene diversas pestañas, y en la lista de cada una de las pestañas es posible personalizar las columnas de información expuestas:

◇ clic derecho en el cuerpo (área que presenta información) del *Lists Pane*,

◇ seleccione *Customize Pattern List*, ubicado en la parte inferior del menú,

◇ en la ventana de dialogo que emerge seleccione el título de la columna que desea añadir a la lista,

◇ arrastre el título de la columna seleccionada al punto entre los títulos de la lista donde desea ubicarlo;

◇ usted puede re-ordenar las columnas arrastrando los títulos al lugar deseado.

A continuación se describe en qué consisten las pestañas o listas más útiles en del *Lists Pane*.

◇ *Anchor Scan Data*. Exhibe los datos reales colectados del patrón de difracción observado.

◇ *Scan List*. Presenta una lista del patrón de difracción observado y todos los patrones adicionales que han sido cargados en el documento.

○ Clic derecho en esta lista proporciona un menú que permite ejecutar acciones como: cambiar el patrón a analizar, sumar múltiples patrones, substraer un [background](#) determinado al patrón a analizar, etc.

◇ *Peak List*. Expone una lista de todos los picos que han sido encontrados a través de la búsqueda de picos y ajuste del perfil. Las columnas pueden presentar información acerca de la posición, intensidad, ancho, etc.

○ Clic derecho en esta lista proporciona un menú que permite ejecutar ciertas acciones como: eliminar picos de la lista, remover numéricamente las [señales \$K_{g2}\$](#) , etc.

○ *Pattern List*. Provee dos listas: la primera *Accepted Reference Patterns* y la segunda *Candidate Reference Patterns*.

▪ Cuando se buscan los patrones de referencia manualmente en bases de datos PDF, todos los patrones son automáticamente cargados a la lista de patrones de referencia aceptados.

▪ Ejecutar la función *Search-Match* carga los patrones de referencia a la lista de candidatos, donde todos son considerados como posibles fases presentes.

○ *Refinement Control*. Provee información y los controles para llevar a cabo un refinamiento por el [método de Rietveld](#).

○ *Structure Plot*. Permite dibujar una representación 3D de la estructura cristalina que se cargó en la lista *Refinement Control*.

○ *Distances and Angles*. Permite calcular distancias de enlace y ángulos para una estructura cristalina que se ha cargado en la lista *Refinement Control*.

IV. *Object Inspector* es una lista dinámica que provee información detallada acerca de cada ítem que se seleccione en HighScore Plus. En algunos escritorios está en un panel separado, en otros hace parte del *Lists Pane*. Por ejemplo:

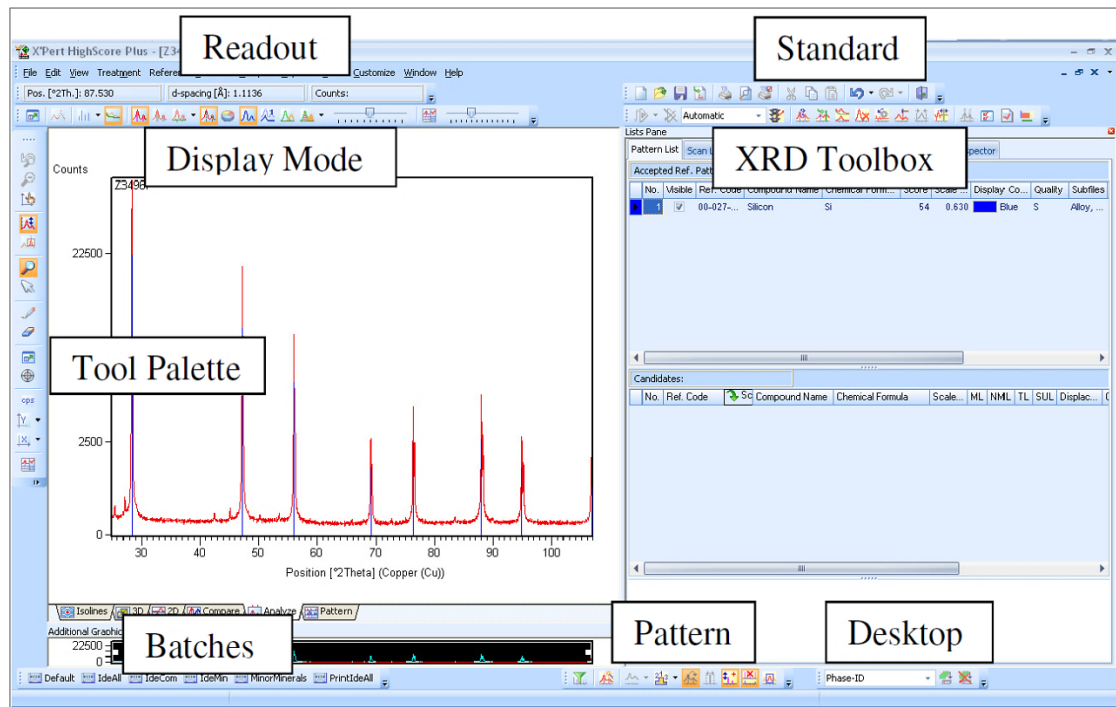
◇ si se hace clic en un conjunto de datos del *Scan List*, entonces el panel *Object Inspector* permite obtener acceso a toda la información incluida en el archivo de datos.

◇ si se ubica el cursor sobre un pico en la ventana *Main Graphics*, el panel *Object Inspector* provee información detallada acerca del pico y la habilidad de controlar características usadas al realizar un ajuste de perfil al pico.

◇ si se selecciona un objeto de la lista *Refinement Control*, el panel *Object Inspector* presentará los valores actuales y dará acceso a todas las configuraciones aplicables, valores, restricciones y otra información y controles relevantes a tal objeto [1].

1.2.5 Barras de herramientas. Cuando se está, por ejemplo, en el escritorio *Phase ID*, las barras de herramientas que se cargan son (ver Figura A2):

Figura A2. Ilustración escritorio *Phase ID* y barras de herramientas.



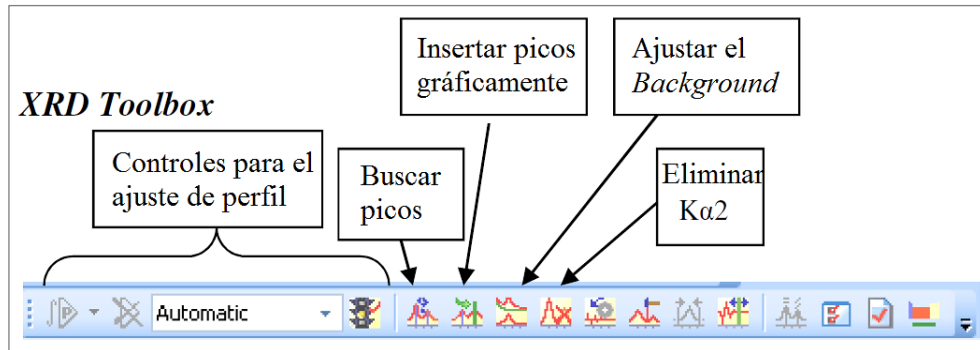
Fuente: S. A. Speakman [1].

◇ *Standard Toolbar*. Provee las funciones normales de Windows: guardar, abrir, cortar, copiar, pegar, deshacer, etc.

◇ *XRD Toolbox*. Contiene iconos de acceso directo a funciones de tratamiento y análisis usados en el procesamiento de datos de DRX (ver Figura A3).

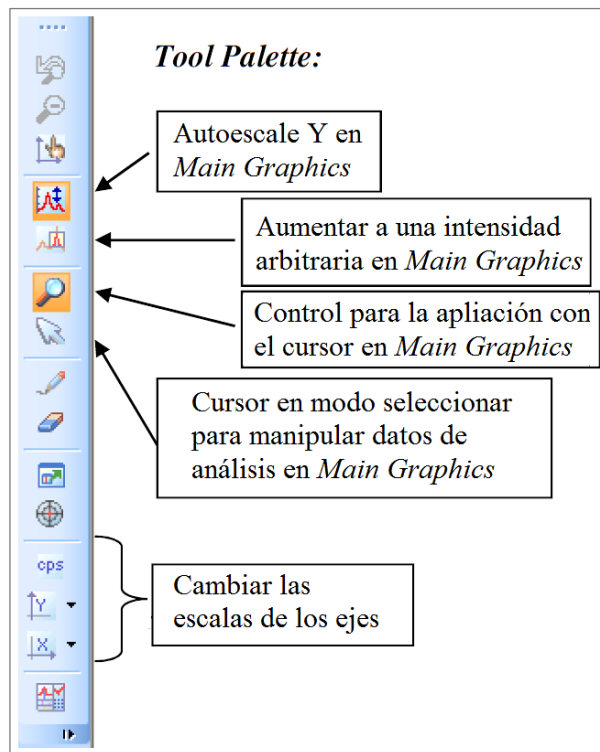
◇ *Tool Palette*. Provee el acceso a funciones relacionadas con el cursor y modos de ampliación, ejes de los gráficos y herramientas de presentación (ver Figura A4).

Figura A3. Ilustración XRD Toolbox.



Fuente: S. A. Speakman [1].

Figura A4. Ilustración Tool Palette.



Fuente: S. A. Speakman [1].

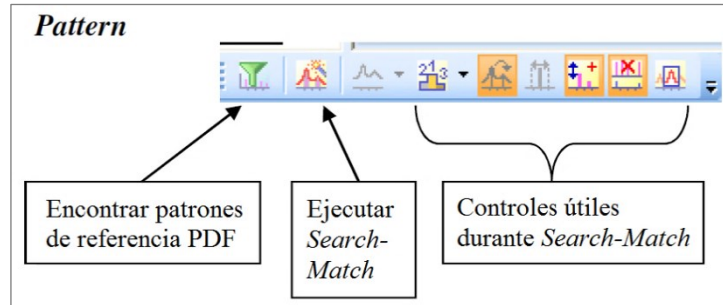
◇ *Batches*. Acceso directo a rutinas para análisis estándar.

◇ *Standard Toolbar*. Provee las funciones normales de Windows: guardar, abrir, cortar, copiar, pegar, deshacer, etc.

◇ *Readout*. Presenta la posición del cursor en términos de 2θ , distancia entre planos d en Å, y la intensidad en conteos, cuando el cursor está sobre el panel *Main Graphics*.

◇ *Pattern*. Provee funciones para recuperar patrones de referencia, ejecutar *Search-Match*, y cambiar el criterio de puntuación de la función *Search-Match* (ver Figura A5).

Figura A5. Ilustración *Pattern*.




Fuente: S. A. Speakman [1].

◇ *Display mode*. Entre otros, contiene funciones para cambiar el tipo de datos que se exponen. Esta barra de herramientas nunca cambia el documento o datos.

◇ *Desktop*. Permite cambiar la configuración de escritorio que se está usando [1].

1.3 VISUALIZACIÓN DE DATOS: CARGA DE ARCHIVOS, VISUALIZACIÓN DE LAS REFLEXIONES (*hkl*)

◇ Abrir archivos. Para cargar un archivo proveniente del equipo de difracción de rayos X de PANalytical®, .XRDML vaya a *File > Open* o el icono del comando  en la barra de herramientas *Standard Toolbar*. Si los datos de difracción están en un archivo de Excel, haga lo siguiente:

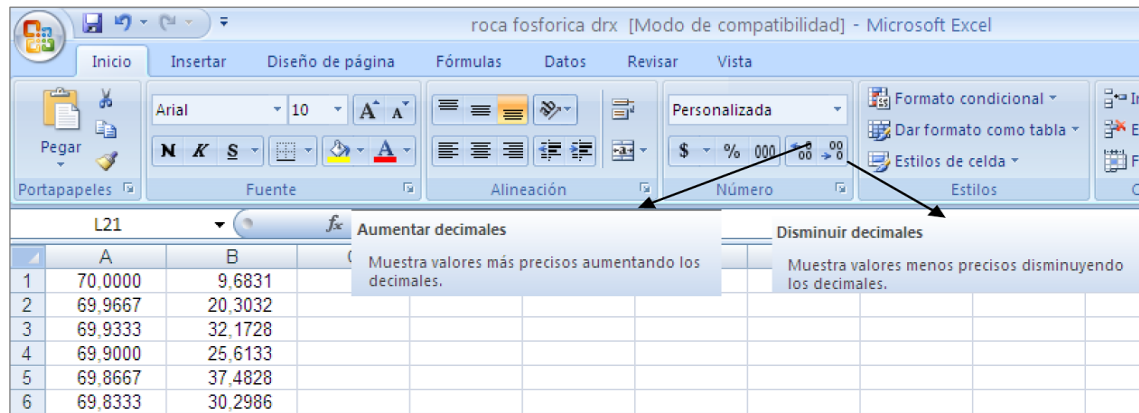
- ordene los datos de menor a mayor,
- complete con la misma cantidad de decimales los datos. Si están en otra aplicación debe realizarse el mismo procedimiento (ver Figura A6).
- seleccione los datos y cópielos en un block de notas, donde se realiza el cambio de comas por puntos con la opción del menú Edición > Reemplazar (Figura A7).
- guarde el archivo con la extensión .ASC, para que lo reconozca HighScore Plus, cuando se valla a cargar con el comando *Open*.

◇ Visualización de las [reflexiones \(*hkl*\)](#). Activación del etiquetado (*hkl*) de los picos:

- clic derecho en el panel *Main Graphics* y seleccione *Label Peaks*,
- en la ventana de dialogo emergente, marque la casilla junto a *hkl* (ver Figura A8),

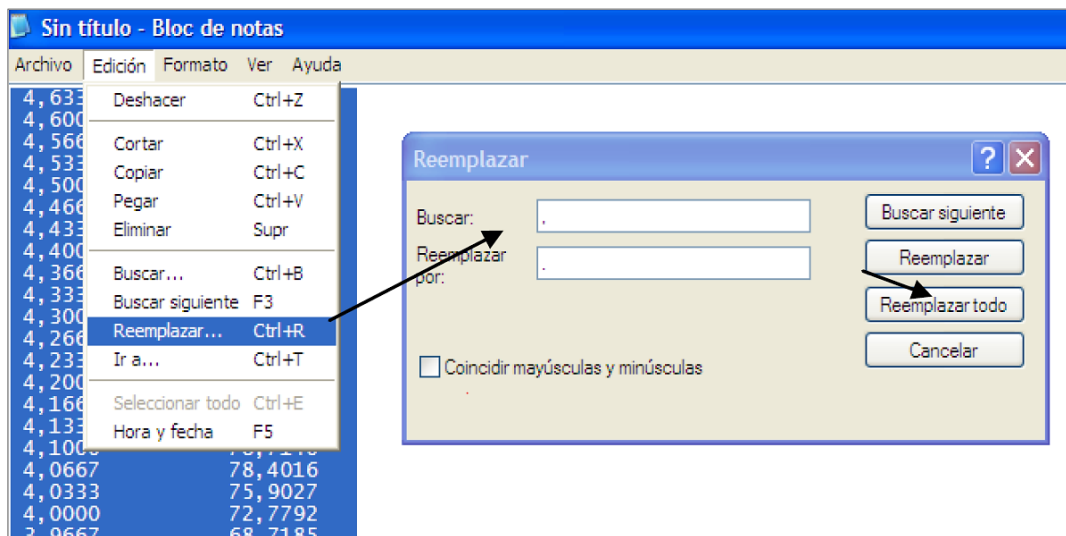
- seleccione *OK* para cerrar la ventana y aceptar los cambios.
- Nota: Esta función sirve si el patrón calculado ha sido simulado o refinado [1].

Figura A6. Ilustración acerca de completar la misma cantidad de decimales.



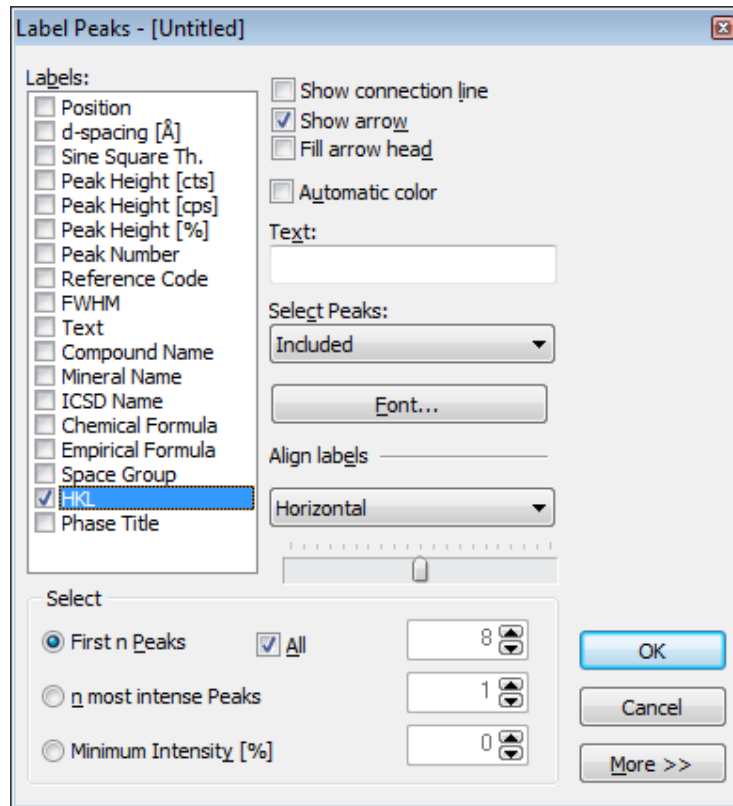
Fuente: J. D. Henao y A. G. González [2].

Figura A7. Ilustración cambio de comas por puntos.



Fuente: J. D. Henao y A. G. González [2].

Figura A8. Ilustración etiquetado (*hkl*) de los picos.



Fuente: S. A. Speakman [3].

2. CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN MÁSIKO

Cuán profundo penetran los rayos X dentro de la muestra depende del [coeficiente de absorción másico](#) (MAC) de la muestra, la densidad de la muestra, y el ángulo del rayo X incidente. Es posible usar HighScore Plus para calcular tanto el MAC de la muestra como la distancia de penetración. Para calcular el MAC:

◇ seleccione el menú *Tools > MAC Calculator*,

◇ ingrese la fórmula química de su muestra en el campo de texto (Figura A9), y presione enter,

Figura A9. Ilustración cálculo del MAC.

No.	Formula	Formula sum	Mol. weight	MAC [cm**2/g]	Weight %
1	TiO2	Ti1.00 O2.00	79.90	121.97	60
2	Fe2O3	Fe2.00 O3.00	159.69	220.77	40

Fuente: S. A. Speakman [1].

○ si tiene una mezcla, ingrese cada fórmula química una a la vez,

○ y luego ingrese el porcentaje en peso (*Weight %*) de cada componente en la mezcla,

◇ presione el botón *Calculate Mixture MAC* [1].

3. ANÁLISIS CUALITATIVO


El análisis cualitativo o identificación de las [fases](#) presentes en una muestra, es un paso muy importante para la posterior cuantificación de estas, o del contenido de [amorfos](#) en una [muestra semicristalina](#); una adecuada identificación, permite que el patrón calculado: i) basado en las [estructuras seleccionadas](#) (identificadas) de las bases de datos, cuya información proviene de resultados experimentales de cristalografía, entre otros; ii) que modela el [patrón experimental](#), y iii) del cual es posible obtener los resultados de la cuantificación; no tenga que ser refinado o modificado en gran medida. Refinar en exceso el patrón calculado para que se parezca a al patrón experimental, puede conducir a que este no modele la muestra real, se aleje de las estructuras seleccionadas, o inclusive que se cambie a estructuras que no existen, conllevando finalmente a desviaciones estándar grandes indeseadas respecto a las estructuras seleccionadas y que los resultados obtenidos sean incorrectos.

Se presentan a continuación dos protocolos para ejecutar análisis cualitativos (paso previo a un análisis cuantitativo), el primero para análisis cotidianos, basado en las funciones del programa y el segundo para cuando se requiera identificar con mayor certeza, cuál de las estructuras candidatas para una misma fase es la que mejor se ajusta al patrón de [difracción observado](#).

3.1 PREPARACIÓN DEL DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA

Los siguientes ítems a y b, corresponden a procedimientos de preparación del difractograma de la muestra, previos a la ejecución de cualquiera de los análisis cualitativos que se presentan. Adicionalmente, antes de realizar un análisis cualitativo, y por tanto uno cuantitativo, cerciórese de que la configuración por defecto corresponda la configuración por defecto utilizada en el Centro I&D.

a. Ajuste del background

◇ Abierto el difractograma, seleccione el menú *Treatment > Determine [Background](#)* o pulse el botón  ya sea en el *XRD Toolbox* o en el menú que emerge al hacer clic derecho en *Main Grapics*,

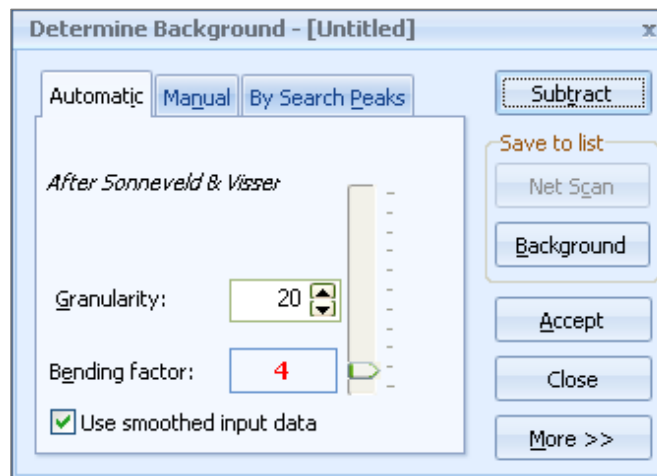
◇ use un valor de 20 y 4 para la [Granularity](#) y el [Bending factor](#), respectivamente (Figura A10).

○ El parámetro *Granularity* cambia el número de intervalos usados para la determinación del *background*.

○ El deslizador del *Bending factor* ajusta la curvatura del *background* [1].

◇ Active la casilla junto a la opción *Use smoothed input data*.

Figura A10. Ilustración determinación del background de Sonneveld & Visser.



○ Se recomienda esta configuración para la mayoría de los patrones ordinarios.

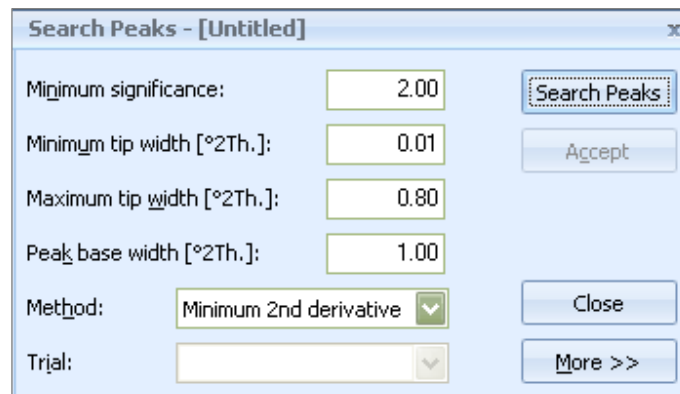
◇ Clic en *Accept* para aceptar este modelo inicial del *background*.

b. Búsqueda de picos

◇ Seleccione el menú *Treatment > Search Peaks* o el icono  en *XRD Toolbox*.



◇ Verifique que los valores de los parámetros de búsqueda de picos correspondan a los de la Figura A11.

Figura A11. Ilustración *Search Peaks*.



◇ Presione el botón *Search Peaks* y después *Accept*.

◇ La significancia es una medida de la probabilidad de que un pico no sea ruido.

- Solo picos con una significancia por encima del valor en *Minimum Significance* son aceptados por el procedimiento de búsqueda de picos.
- Un valor en *Minimum Significance* alto (2 o más) es útil para datos con ruido, sin embargo algunos muy pequeños picos pueden perderse.
- ◇ Los valores en *minimum* y *maximum tip width* son medidas del ancho de los picos a ser encontrados. El *tip width* es el ancho, donde la [2da derivada es < cero](#).
- Los valores 0.00 y 1.00 pueden ser usados para la mayoría de los difractogramas.
- Aumentar el valor en *Maximum tip width* conduce a aceptar picos más anchos.
- Aumentar el valor en *Minimum tip width* puede decrecer el número de picos detectados inducidos por ruido, pero puede aumentar el riesgo de perder picos muy pequeños.
- ◇ Los picos son representados en el panel *Main Graphics* como líneas naranja,
 - los [picos \$K_{\alpha 1}\$](#) se indican por líneas solidas en la marcación de picos,
 - los [picos \$K_{\alpha 2}\$](#) se indican por líneas punteadas en la marcación de picos.
- ◇ Usted puede tener los marcadores de picos dentro del perfil de difracción o sobre este (o ambos). Esto se cambia usando el comando *Set Display of Peaks*, icono  en la barra *Display Mode* y su respectiva lista desplegable con  [1].

3.2 IDENTIFICACIÓN CON LAS FUNCIONES DEL PROGRAMA


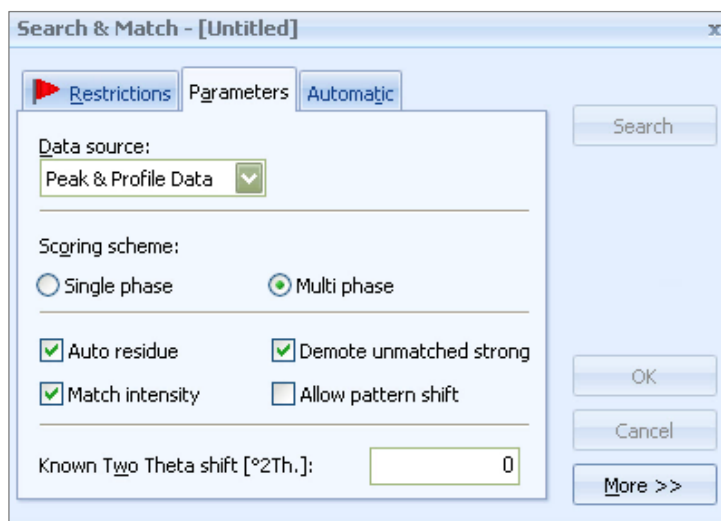
- ◇ Seleccione en el menú *Analysis > Search & Match > Execute Search & Match* o el icono  en la barra de herramientas *Pattern*.
- ◇ Verifique que la configuración de los parámetros de *Search-Match* correspondan a los de la Figura A12.
- ◇ Los parámetros que se ajustan en esta ventana son:
 - *Data source*:
 - *Peak Data* es la lista de picos producida de la búsqueda de picos ejecutada.
 - *Profile Data* es todas las [intensidades observadas](#) sobre el modelo de *background* producido cuando se ajustó el *background*.
 - Los mejores resultados se obtienen cuando se usan ambos *Peak & Profile Data*.

Figura A12. Ilustración Search-Match.



○ *Scoring Scheme*. Este debe ser *Multi-Phase* a menos que se quiera tratar de forzar el programa a encontrar una sola fase que concuerde con todos los datos observados.

○ *Auto Residue*. Cuando este comando está activo, al aceptar un candidato, todos los candidatos restantes serán recalificados basados en cómo estos se ajustan a las características aún no identificadas.

○ *Match Intensity*. Cuando este comando está desactivado, la calidad de la coincidencia está basada solo en el acuerdo entre las posiciones de los picos; si está activo, la calificación refleja igualmente la calidad de la coincidencia de intensidades.

○ *Demote unmatched strong*: Cuando está activo, si un candidato le falta un pico fuerte (>50%) en los datos observados, el candidato es descartado, sin importar cuán bien coincidan los demás picos.

○ *Allow pattern shift*: Cuando está activo, cada [patrón de referencia](#) se modifica para que se ajuste de forma óptima con los datos. La máxima modificación permitida al patrón es $\pm 4 \times \text{FWHM}$.

◇ Para encontrar las estructuras de las fases a analizar la función *Search-Match* permite restringir la búsqueda por química, calidad, sub-archivos, entre otros:

○ En la ventana *Search-Match* seleccione la pestaña *Restrictions*,

○ marque la casilla junto a *Restriction set*, esto activa el botón *Edit Restriction Sets...*, presione tal botón.

▪ En la ventana de dialogo de la ventana *Restrictions* que se abrió, se definen los parámetros para restringir que patrones van a ser propuestos de la bases de datos. Si no

se definen parámetros, entonces todos los parámetros de la base de datos serán propuestos.

- Cada pestaña de la ventana *Restrictions* permite controlar un subconjunto diferente de parámetros de búsqueda.

- Cada pestaña que se use para fijar una restricción a la búsqueda se resalta con una bandera roja.

- La barra de información en la parte inferior de la ventana *Restrictions* da cuenta sobre cuantos patrones van a ser propuestos con las restricciones actuales.

- verifique que no esté configurada alguna restricción, es decir, verifique que ninguna pestaña de la ventana *Restrictions* este resaltada con una bandera roja; si alguna pestaña tiene la bandera, borre la configuración de restricción.

- Seleccione la pestaña *Chemistry*. En esta pestaña se tienen tres campos para especificar que composiciones quieren encontrarse en la base de datos:

- *All of/None of*: todos/ninguno de los elementos en este campo en conjunto deberán estar en cada patrón de referencia propuesto.

- *At least one of*: uno o más de estos elementos deben estar presentes en cada patrón de referencia.

- Si se presiona el botón *Add Rest to None Of*, entonces cada elemento no listado en los campos *All of* o *At least one of* se añade al campo *None of*.

- Los controles *Min* y *Max Number of Elements* controlan cuantos elementos sin restricciones se permite que estén en los patrones propuestos.

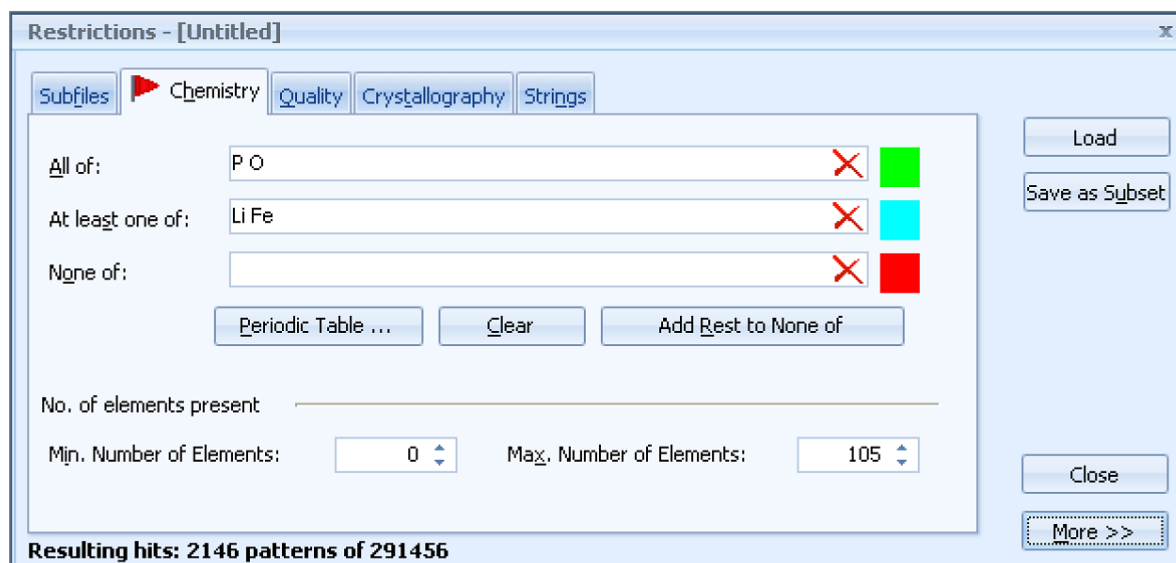
- Escriba los elementos con una concentración mayor a 0,9 % identificados en el análisis químico de la muestra, además hidrogeno, H y oxígeno, O, en el campo *All of*, presione el botón *Add Rest to None of*, y luego borre todo del campo *All of*; el mismo efecto se consigue presionando el botón *Periodic Table* y haciendo la clasificación de los elementos de forma interactiva, dejando todo en rojo y sin ninguna clasificación los elementos identificados, el H y el O.

Ejemplo:

- En el ejemplo de la Figura A13, 2146 patrones van a ser propuestos. Estos patrones van a incluir FePO₄, LiPO₄ y LiFePO₄; pero pueden incluir también cualquier material que contenga P y O, Li o Fe, y cualquier otro elemento, por ejemplo, Fe₂AsP₃O₁₂ o RbFeP₂O₇.

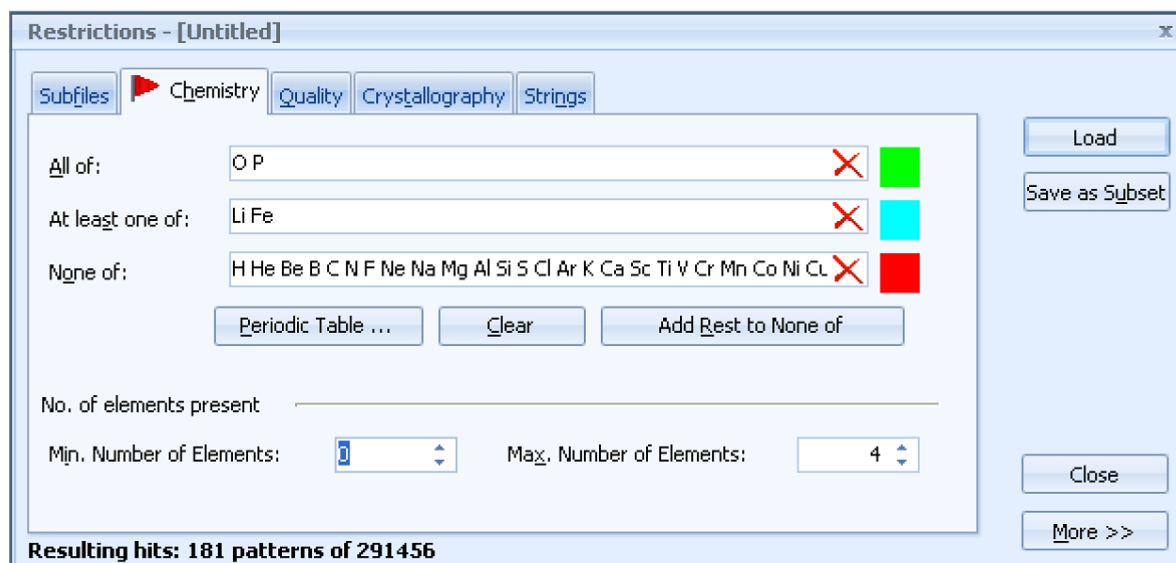
- En el ejemplo de la Figura A14, solo 181 patrones serán candidatos. Todos los elementos excepto Li, Fe, P y O fueron añadidos al campo *None of* al presionar el botón *Add Rest to None of*. Los patrones deberán incluir FePO₄, LiPO₄ y LiFePO₄.

Figura A13. Ilustración primer ejemplo Restrictions en Search-Match.



Fuente: S. A. Speakman [1].

Figura A14. Ilustración segundo ejemplo Restrictions en Search-Match.



Fuente: S. A. Speakman [1].

- Una vez se han agregado los elementos en los campos, entonces presione el botón *Close*.
- Lo anterior lo devuelve a la ventana de *Search-Match*, presione el botón *Search*.
- Los patrones de referencia serán añadidos al panel *Pattern List*, en el área *Candidate Reference Patterns*.

▪ Si usted tiene otros patrones de referencia ya cargados, la ventana de dialogo *Combine Patterns* le preguntará acerca de cómo desea combinar los nuevos patrones con los anteriores. Cuando haga su elección presione *OK*.

○ La ventana *Search-Match* va a permanecer abierta, permitiendo que se propongan más patrones. Si usted hizo juiciosamente lo anterior puede cerrar ahora la ventana, presione *OK*.

○ Si por algún motivo desea buscar con otras restricciones, a continuación se presenta en qué consisten las demás pestañas de la ventana *Restrictions*.

Quality. Este es otro subconjunto de restricciones muy útil. Se utiliza si en el análisis cualitativo se utilizan archivos .PDF, para esta pestaña:

▪ se recomienda marcar la opción *Skip marked as deleted by ICDD*. Algunas estructuras de referencia son eliminadas de las bases de datos y reemplazadas con mejores referencias. Estos patrones de referencia se mantienen en la base de datos electrónica en caso de que se requiera acceso a ellos. Pero normalmente no se desea incluir en los patrones propuestos estas referencias.

▪ En esta pestaña es posible además excluir datos que no fueron colectados a temperatura y presión estándar (*Skip non-ambient temperature* y *Skip non-ambient pressure*)

▪ Usted puede usar la otra configuración para restringir que tipo de cartas de referencia desea buscar. El sistema de marcación de calidad del ICSD se expone en la referencia [1].

Subfile. Esta pestaña es usada para restringir la búsqueda de ciertos sub-archivos. Los datos en las bases de datos provienen de diferentes fuentes. Los datos son organizados dentro de subconjuntos dependiendo de la fuente y sub-archivos dependiendo en las características del material. En HighScore Plus, usted puede buscar por referencias de un solo subgrupo/sub-archivos, una combinación de subconjuntos y sub-archivos, o de todos los subconjuntos.

Crystallography. Esta pestaña de restricciones puede ser usada para especificar parámetros de la estructura cristalina de todas las referencias a proponer, como lo son el [Crystal System](#) (cubic, hexagonal, ...), *Density* (densidad teórica basada en la estructura cristalina), o [parámetros de red](#). Esta restricción no es frecuentemente usada.

Strings. Esta restricción es usada para buscar por texto en la carta de referencia, como nombre específico del mineral (*hematite*, etc.) o nombre de algún compuesto (*polyethylene*, etc.) [1].

◇ Según se mencionó, al ejecutar *Search-Match* los [patrones de referencia](#) propuestos se ubican en el panel *Lists Pane*, pestaña *Pattern List*, lista *Candidate Reference Patterns*. Un puntaje se calcula para cada uno de los candidatos para determinar cuan bien

coinciden con los [datos experimentales](#). Una calificación alta indica una buena coincidencia.

◇ Un candidato se acepta arrastrándolo desde la lista *Candidate Reference Patterns* a la lista *Accepted Reference Patterns*. Cuando se acepta un candidato, según se configuraron los *Defaults* en el programa, las puntuaciones para todos los demás candidatos son recalculados.

◇ Los picos no definidos por un patrón de referencia tienen una pequeña marca “V”, si usted tiene la marcación de picos activa en el panel *Main Graphics*.

◇ Con base en lo anterior, realice la identificación de la siguiente forma:


1. arrastre de la lista en el panel *Lists Pane, Candidate Reference Patterns* a la lista *Accepted Reference Patterns* la estructura de referencia con mayor calificación,
2. arrastre la estructura que ahora tiene la mayor calificación y que corresponda a una fase diferente a las que ya acepto,
3. repita el paso 2 hasta que los picos sin identificar, además de que sean pocos, correspondan a picos relativamente poco contribuyentes en el patrón de difracción.


◇ Si desea visualizar una lista de las líneas en el patrón de referencia e identificar cuales están y cuales no están en los datos observados:


○ clic derecho en el patrón candidato y del menú seleccionar *Analyze Pattern Lines*

Si conoce de fases en la muestra que aún no se han postulado en la ejecución inicial de *Search-Match*, proceda con base en los siguientes cuatro pasos adicionales:

1. Cambie las puntuaciones para encontrar más candidatos de la lista de candidatos existente. Existe una barra de herramientas que puede ser usada para cambiar la puntuación (Figura A5).

○ Cambie la coincidencia en intensidad con el comando *Match Intensity*, botón .

○ Cuando se desee encontrar fases minoritarias, desactive la opción *Demote unmatched strong*, botón .


○ Desactive la opción *Allow pattern shift*, botón , ya que se está lidiando con efectos como los de una incorrecta altura de la muestra.

○ Cambie la opción *Data Source* en *Search-Match*.

2. El próximo paso es repetir la ejecución de *Search-Match*, con diferentes restricciones (y/o diferentes parámetros). Es posible que la fase correcta fuera excluida por las restricciones usadas en la ejecución inicial, muy ajustada. O las restricciones iniciales

fueron muy amplias, permitiendo muchas fases isotrópicas pasar y llenar completamente la lista de candidatos, dejando sin espacio a otros candidatos.

Si es necesario, repita el paso 1, con la nueva lista de candidatos. Muchos problemas de identificación pueden ser resueltos de esta manera.

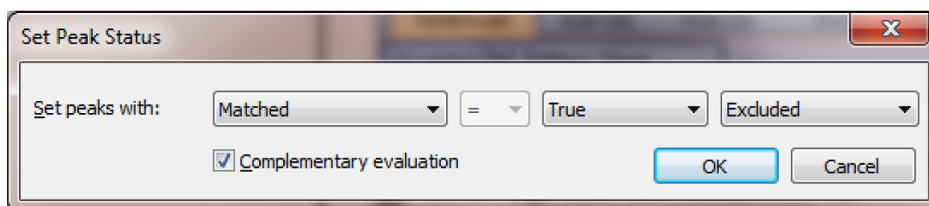
3. Si todavía no tiene éxito, puede activar la función *Track graph*, en el menú *Analysis* o en la barra de herramientas *Pattern*, botón . Ahora amplíe la región a ángulos bajos que contienen picos y/o características no definidas, y revise la lista de candidatos. Solo los picos/características en la región visible (aumentada) son tenidos en cuenta. Si no se añaden candidatos nuevos en la cima de la lista de candidatos, inicie una nueva ejecución de *Search-Macht* usando solo la región ampliada como entrada.

4. Excluya todos los picos que ya coinciden con alguna referencia y ejecute *Search-Match* de nuevo usando solo los picos restantes como datos de entrada. Para excluir picos de la lista de picos:

- Seleccione el menú *Tools > Set Peak Status*,

- Excluya los parámetros que han coincidido configurando la ventana *Set Peak Status* como en la Figura A15.

Figura A15. Ilustración *Set Peak Status*.



Fuente: S. A. Speakman [1].

- Todos los picos que han coincidido mediante patrones aceptados serán excluidos de la lista de picos.

- Ejecute *Search-Match* configurando en *Data Source: Peak Data*.

Repita los pasos 1 y 2 con la nueva lista de candidatos, si es necesario [1].

3.3 MÉTODO ANALÍTICO DE IDENTIFICACIÓN DE FASES PROPUESTO

Un método encontrado para realizar una identificación exigente, interesada en conocer cuál de las diferentes [estructuras de referencia](#) que se presentan en la lista *Candidate Reference Patterns* para una misma fase es la que mejor se ajusta al [patrón de difracción observado](#), que no se basa solo en la calificación que brinda el programa sobre las estructuras de referencia, es el siguiente [4]:

1. Consiga las [posiciones \$^{\circ}2\theta\$](#) y [relaciones de intensidad](#) entre los picos del patrón observado, columnas 1 y 2 en el Tabla A1, respectivamente; lo anterior desde el panel *Lists Pane*, pestaña *Peak List*, columnas *Pos. [2 $^{\circ}$ Th.]* y *Rel.Int. [%]*, respectivamente, después de haber ejecutado la función *Search Peaks*, y péguelas en una hoja de Excel.

2. Tenga presente en algún lugar cercano, todas las posiciones $^{\circ}2\theta$ de los picos de las estructuras que se tienen como candidatas para las fases en la muestra con las respectivas relaciones de intensidad (columnas 8 y 9, para la estructura propuesta 2).

3. Busque en los picos de la estructura candidata, los que coinciden en cierta medida en las posiciones $^{\circ}2\theta$ con las posiciones $^{\circ}2\theta$ del patrón experimental, esto para cada una de las estructuras a verificar. Lo anterior, comparando las posiciones de los picos de las estructuras (columna 8) con las posiciones de los picos de la muestra (columna 1). Por ejemplo, la posición 24,45 $^{\circ}2\theta$ de la estructura 2 (celda azul) es cercana a la posición del segundo pico de la muestra en 24,4723 $^{\circ}2\theta$.

4. Se anota la posición $^{\circ}2\theta$ y relación de intensidad del pico cercano en posición a uno de los picos de la muestra, en la misma fila que contiene la información del pico de la muestra cercano en posición al pico de la estructura. Por ejemplo, en frente al segundo pico de la muestra (24,4723 $^{\circ}2\theta$), y debajo de la columna “Datos de la estructura propuesta 2”, se escribe la posición de la estructura 24,45 $^{\circ}2\theta$ y su relación de intensidad 11,3.

5. Todas las posiciones $^{\circ}2\theta$ del patrón experimental deben ser comparados con las posiciones $^{\circ}2\theta$ de las estructuras propuestas (paso 3), y los datos respectivos obtenidos ubicados en el lugar correspondiente (paso 4).

6. Se establece cual es la contribución a la relación de intensidad de los picos del patrón experimental, de cada uno de los picos respectivos de las estructuras candidatas. Para esto, se identifica el pico con relación de intensidad 100 en cada una de las estructuras, se apunta la relación de intensidad del pico del patrón experimental propio del pico en cuestión, y se calcula con la siguiente ecuación, la contribución a los picos del patrón experimental de los demás picos de la estructura candidata:

Contribución en el patrón experimental = (Relación de intensidad del pico en la estructura del cual se quiere conocer la contribución x la relación de intensidad del pico de la muestra cuya posición coincide con el pico con relación de intensidad 100 de la estructura)/100

Por ejemplo, en la estructura propuesta 1, el pico con relación de intensidad 100 está ubicado en 35,141 $^{\circ}2\theta$, por lo tanto se apunta 23,1, que es la relación de intensidad del pico 35,1667 $^{\circ}2\theta$ de la muestra, o pico en cuestión; si se quiere calcular la contribución en relación de intensidad del pico 25,567 $^{\circ}2\theta$ de la estructura (celda morada) en la muestra, se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Contribución} = \frac{63,6 \times 23,1}{100} = 14,69 \quad (1)$$

Tabla A1. Ilustración del método de identificación de estructuras cristalinas.

Datos de la muestra		Datos de la estructura propuesta 1			Datos de la estructura propuesta 2			
Columna 1	Columna 2	Columna 3	Columna 4	Columna 5	Columna 6	Columna 7	Columna 8	Columna 9
°2θ	Relación	°2θ	Relación	Contribución	°2θ	Relación	°2θ	Relación
24,0817	16,2						28,179	100
24,4723	13,1				24,45	11,3	31,464	69,6
25,589	11,1	25.567	63,6	14,69			50,112	23,5
28,1985	100,0				28,179	100	34,146	21,4
31,496	64,9				31,464	69,6	35,297	15,7
34,1674	18,1				34,146	21,4	40,724	13,5
					34,399	12,8	50,559	12,9
35,1667	23,1	35.141	100,0	23,1	35,297	15,7	34,399	12,8
37,786	6,4	37.760	46,7	10,78			54,073	11,6
38,6019	4,1						62,819	11,5
40,7594	10,2				40,724	13,5	24,45	11,3
41,392	5,8						59,787	9,9
43,3651	16,8	43.337	99,8	23,05			49,252	9,3
44,8613	5,4						57,158	8,7
49,2872	14,4				49,252	9,3	55,905	8,3
50,1322	19,3				50,112	23,5	61,96	7,6
50,6149	12,3				50,559	12,9	60,032	7,5
52,5518	6,2	52.532	50,5	11,66			24,051	7,3
54,0697	8,7				54,073	11,6	44,812	7
55,3843	10,5						45,509	7

Fuente: F. Vargas Galvis [4]

Tabla A1. (Continuación)

Datos de la muestra		Datos de la estructura propuesta 1			Datos de la estructura propuesta 2			
Columna 1	Columna 2	Columna 3	Columna 4	Columna 5	Columna 6	Columna 7	Columna 8	Columna 9
°2θ	Relación	°2θ	Relación	Contribución	°2θ	Relación	°2θ	Relación
57,5064	17,0	57.483	99,9	23,07			55,584	6,8
59,7766	7,5				59,787	9,9	61,336	6,8
61,3651	5,4						51,193	5,8
62,8567	7,3				62,819	11,5	57,878	5,7
64,2582	2,0				64,276	1,8	65,677	5,6
65,7472	5,4				65,677	5,6	17,438	5,4
66,5812	3,8	66.490	39,4	9,10			41,137	4,9
68,2266	7,4	68.177	30,2	6,97			55,362	4,8
71,2356	2,8				71,247	4,4	41,382	4,7
75,1314	2,3				75,085	2,7	55,272	4,4
77,0943	1,9	76.859	17,3	3,99	76,957	0,3	71,247	4,4
88,4288	1,3				88,482	3,7	58,27	4,1

Fuente: F. Vargas Galvis [4]

7. Se señala el grado ajuste, según el grado de conformidad que se aplique, entre los picos del patrón experimental y de las estructuras propuestas. Por ejemplo que el pico en posición 24,4723 °2θ de la muestra coincida el pico en posición 24,45 °2θ de la estructura propuesta 2, y que además el grado de correlación sea 13,1 en la muestra y 11,3 en la estructura, se señala en el ejemplo del Tabla A1 en verde, pues se considera que están bien ajustados tanto las posiciones como las relaciones de intensidad entre la estructura y la muestra, mientras el pico 35,297 °2θ de la estructura propuesta 2, se señala con amarillo pues se considera que tanto la posición °2θ como la relación de intensidad no se ajustan como se espera.

8. Todas las contribuciones de los picos de las estructuras candidatas a las relaciones de intensidad de los picos respectivos del patrón experimental deben ser obtenidos y ubicados en la columna correspondiente (paso 6) y señalados los grados de ajuste de los picos de la muestra y de las estructuras (paso 7).

9. Según una muestra posea más correspondencias con los picos de una estructura de referencia, en especial en los picos con relaciones de intensidad más altas, más factible es que la estructura corresponda a la fase presente en la muestra. Es importante entender que mientras menos relación de intensidad presenten los picos de una estructura, menor es su cantidad de reflexiones, esperándose entonces, que sean capturadas tales reflexiones de la estructura en menor medida en una muestra real, que es menos cristalina, justificando una menor correspondencia de estos últimos picos, como en el ejemplo del Tabla A1, en donde se encontró que la estructura propuesta 2 es la estructura presente en la muestra, decreciendo la correspondencia conforme disminuía la relación de intensidad de la estructura [4].

4. ANÁLISIS CUANTITATIVO

4.1 PROTOCOLO PARA LA APLICACIÓN DEL MÉTODO DEL ESTÁNDAR INTERNO

a. Verificar si el estándar a utilizar es compatible con la muestra

◇ Tome los resultados del ensayo de fluorescencia de rayos X de la muestra a caracterizar (FRX), y obtenga el [MAC](#) de la muestra con la calculadora de MACs, de la forma en que se indica en el ítem 2:

◇ compare el MAC de la muestra y el MAC del estándar a utilizar (MAC del $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30,91 \text{ cm}^2/\text{g}$, MAC del $\text{CaF}_2 = 91,95 \text{ cm}^2/\text{g}$, MAC del $\text{TiO}_2 = 121,97 \text{ cm}^2/\text{g}$), dividiendo el coeficiente mayor en el menor, cuando este cociente es uno, el estándar es ideal y es totalmente compatible con la muestra,

○ si este cociente es mayor a 2,60, considere utilizar otro estándar que no haga cumplir esta condición, pues en teoría los resultados de la cuantificación pueden distorsionarse en más de 4 % p/p por el efecto de la microabsorción,

○ si el cociente es menor a 2,60, y es el menor que puede lograr con los estándares de los que dispone, utilícelo como estándar interno.

b. Obtener el porcentaje en peso óptimo a añadir a la muestra

Para estimar el porcentaje en peso óptimo de estándar a añadir a la muestra con base en la teoría de L. S. Zevin [5] (PPOE_Z), reemplace el MAC de la muestra, que encontró en el ítem anterior, y el MAC del estándar interno seleccionado en la [ecuación 34](#).

Cuando la muestra semicristalina esté caracterizada cualitativamente (analizada con base en los pasos del ítem 3 y el difractograma de la muestra pura, es decir sin estándar interno añadido), solo queda para realizar el análisis cuantitativo de la muestra semicristalina: mezclar 100 % p/p menos el PPOEZ, de la muestra que se está caracterizando, con su respectivo PPOEZ, del estándar interno seleccionado; homogenizar, leer en el DRX esta mezcla y finalmente cuantificar con base en el difractograma de la mezcla entre la muestra y el estándar a partir de los pasos que se exponen adelante.

4.2 EJECUCIÓN DEL MÉTODO DE REFINAMIENTO DE RIETVELD

Si va a analizar cuantitativamente una muestra semicristalina, a la que se le ha añadido un estándar interno, siga los pasos del presente apartado desde el paso 1, por otro lado, si va a analizar cuantitativamente una muestra cristalina, a la cual no se le añadió estándar interno, asegúrese de abrir tener abierto el archivo en el que siguió los pasos del ítem 3 para identificar las estructuras que modelarán las fases de la muestra que se está caracterizando y continúe con el paso 2 del presente apartado.

Paso 1. Abra el difractograma de la mezcla compuesta por la muestra a caracterizar y el estándar interno (archivo .XRDML) y el archivo .HPF de la muestra sin estándar interno con las fases identificadas con base en el procedimiento del ítem 3.2:

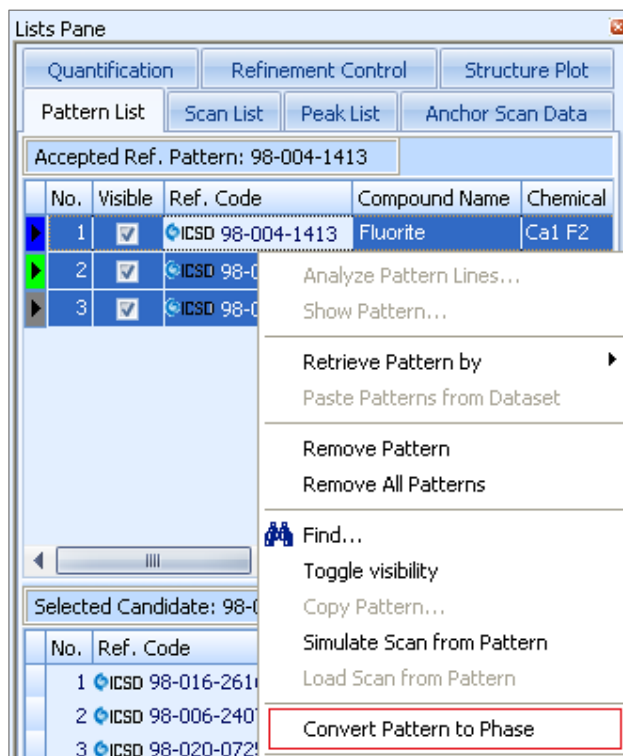
◇ en el archivo de la mezcla que abrió siga los pasos del ítem 3.1,

◇ en el archivo de la muestra que abrió (.HPF), el cual tiene las estructuras de referencia identificadas, cargadas en la lista *Accepted Reference Patterns* de la pestaña *Pattern List* del panel *Lists Pane*,

○ seleccione la o las estructuras con *Shift + Clic*,

○ clic derecho en el cuerpo de *Pattern List* y seleccione *Convert Pattern to Phase* del menú emergente (Figura A16).

Figura A16. Ilustración *Convert Pattern to Phase*.



○ El o los patrones de referencia que ha convertido se encuentran listados ahora en la pestaña *Refinement Control* del panel *Lists Pane*.

○ Clic derecho en cada una de las fases en *Refinement Control* y seleccione del menú emergente la opción *Copy to* y el nombre del archivo de la mezcla (.XRDML).

○ La o las fases identificadas que ha copiado se encuentran listadas ahora en la pestaña *Refinement Control* del panel *Lists Pane* del archivo de la mezcla.

◇ Ahora, en el archivo de la mezcla, seleccione en el menú *Analysis > Search & Match > Execute Search & Match*,

◇ En la ventana *Search-Match* seleccione la pestaña *Restrictions*,

○ marque la casilla junto a *Restriction set*, esto activa el botón *Edit Restriction Sets...*, presione tal botón.

○ verifique que no esté configurada alguna restricción, es decir, verifique que ninguna pestaña de la ventana *Restrictions* este resaltada con una bandera roja; si alguna pestaña tiene la bandera, borre la configuración de restricción.

○ seleccione la pestaña *Strings*,

○ escriba en el campo *Mineral Name* el nombre en inglés del estándar interno que se añadió a la muestra y presione el botón *Close*.

○ Lo anterior lo devuelve a la ventana de *Search-Match*, presione el botón *Search* y luego OK.

◇ De la lista *Candidate Reference Patterns* arrastre a la lista *Accepted Reference Patterns*, la estructura de referencia del estándar interno utilizado, con mayor calificación y continúe con el Paso 2 del presente apartado.

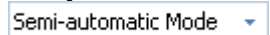
Paso 2. Cargada la estructura o estructuras identificadas, en la lista *Accepted Reference Patterns* de la pestaña *Pattern List* del panel *Lists Pane*,

◇ seleccione la o las estructuras con *Shift + Clic*,

◇ clic derecho en el cuerpo de *Pattern List* y seleccione *Convert Pattern to Phase* del menú emergente (Figura A16).

◇ El o los patrones de referencia que ha convertido se encuentran listadas ahora en la pestaña *Refinement Control* del panel *Lists Pane*.


◇ Seleccione o verifique que este activo el modo de refinamiento semi-automático en *Analysis > Rietveld > Refinement Mode* o en la barra de herramientas *XRD Toolbox*:

Semi-automatic Mode ▾

Si está cuantificando una muestra a la cual no se le añadió estándar interno o simplemente la línea base del difractograma tiene una línea base suave, sin halos (“montañas”) muy protuberantes siga el proceso del paso 2.1, salte el paso 2.2 y retome el procedimiento desde el paso 2.3; si por el contrario, está cuantificando una muestra semicristalina a la cual se le añadió algún estándar interno o simplemente la línea base

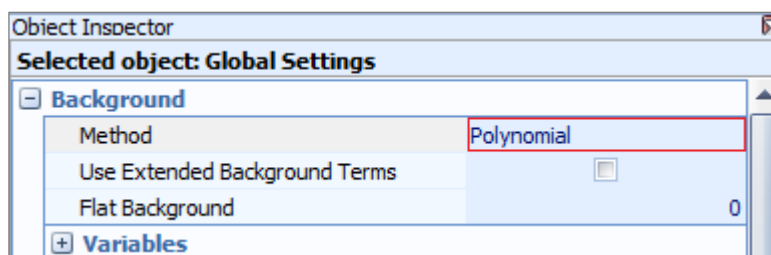
del difractograma no es relativamente plana con respecto a una línea horizontal, siga el proceso del paso 2.2 y 2.3 en adelante.

Paso 2.1:

◇ clic en *Global Variables*,  *Global Variables*, en la pestaña *Refinement Control*,

◇ verifique en el panel *Object Inspector*, que el método para modelar el *background* seleccionado sea *Polynomial*, configuración de la Figura A17.

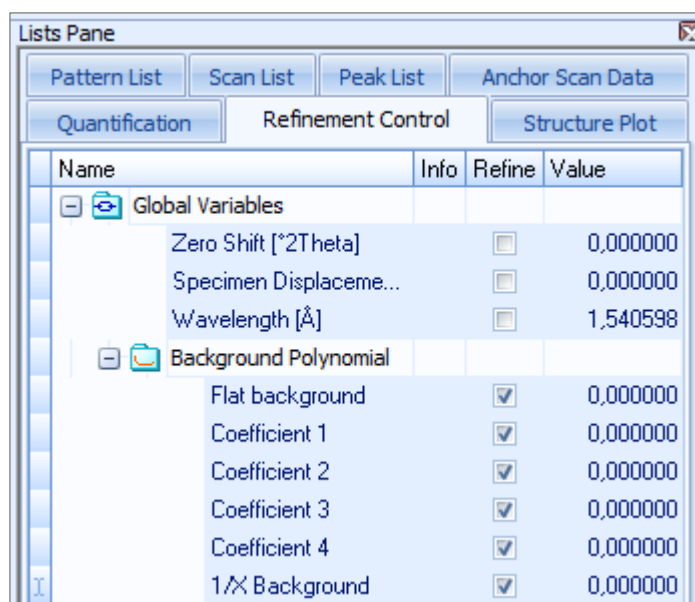
Figura A17. Ilustración opción *Polynomial* para el *background*.



◇ clic en el signo más junto el grupo de parámetros globales  *Global Variables* o doble-clic en este renglón de la pestaña *Refinement Control*, para abrir este grupo de parámetros refinables,


◇ abra el grupo de parámetros  *Background Polynomial*,

Figura A18. Ilustración parámetros *Background Polynomial*.



◇ marque las casillas para refinar el parámetro [Flat background](#), [Coefficient 1, 2, 3, y 4](#), y el quinto coeficiente: [1/X Background](#), como en la Figura A18.

Paso 2.2:

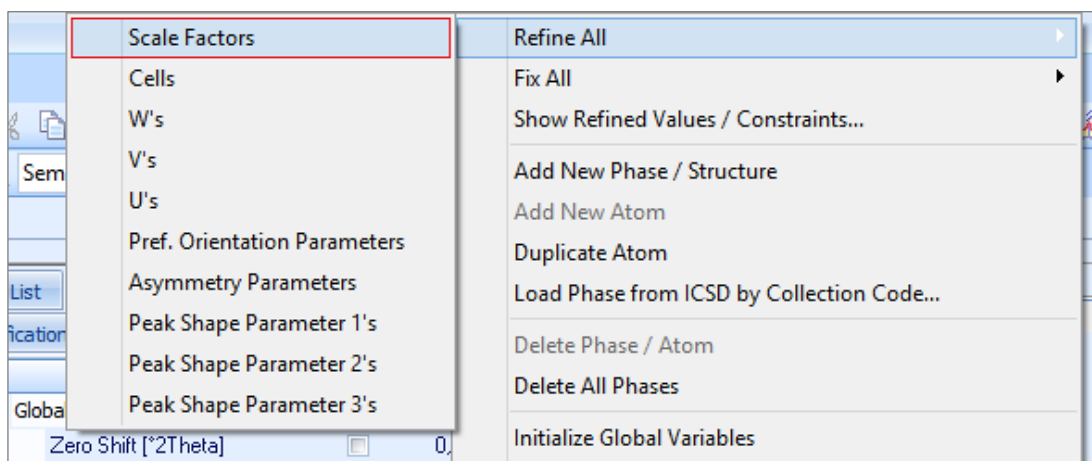
◇ clic en *Global Variables*,  *Global Variables*, en la pestaña *Refinement Control*,

◇ seleccione en el panel *Object Inspector* el método para modelar el *background*: [Use available background](#), para utilizar en el refinamiento el modelo del *background* de *Sonneveld & Visser* que ya se tiene para el difractograma en cuestión.


Paso 2.3:

◇ clic derecho en el cuerpo de la lista *Refinement Control* y seleccione del menú emergente *Refine All* > [Scale Factors](#), como se indica en la Figura A19.

Figura A19. Ilustración *Refine All*.



○ esta acción produce que se marquen las casillas correspondientes al parámetro factor de escala en todas las fases del modelo,

◇ clic en el botón  de la barra de herramientas *XRD Toolbox* o en el menú *Analysis* > *Rietveld* > *Start Rietveld Refinement*, para [correr el método de Rietveld](#) y refinar los parámetros hasta ahora marcados para variar (los parámetros del *background* y los factores de escala de todas las fases).

○ si el algoritmo de Rietveld se desestabilizó, es decir, si el *background* calculado y la línea base del difractograma se movieron descontroladamente en *Main Graphics* (Figura A20) y finalmente no se ajustaron (Figura A21 arriba), refine menos parámetros a la vez:


▪ en la barra *Standard Toolbar* seleccione la flecha junto al icono deshacer  y seleccione *Rietveld Refinement*, para deshacer último refinamiento,

Figura A20. Ciclos de refinamiento descontrolados.

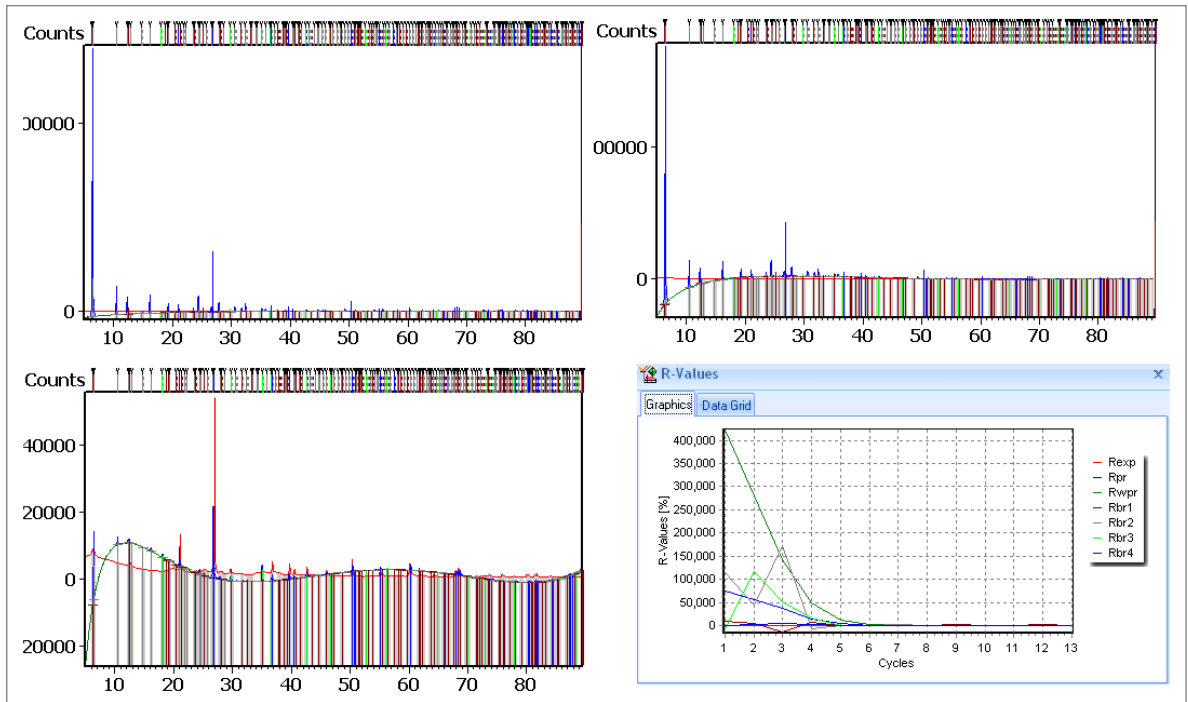
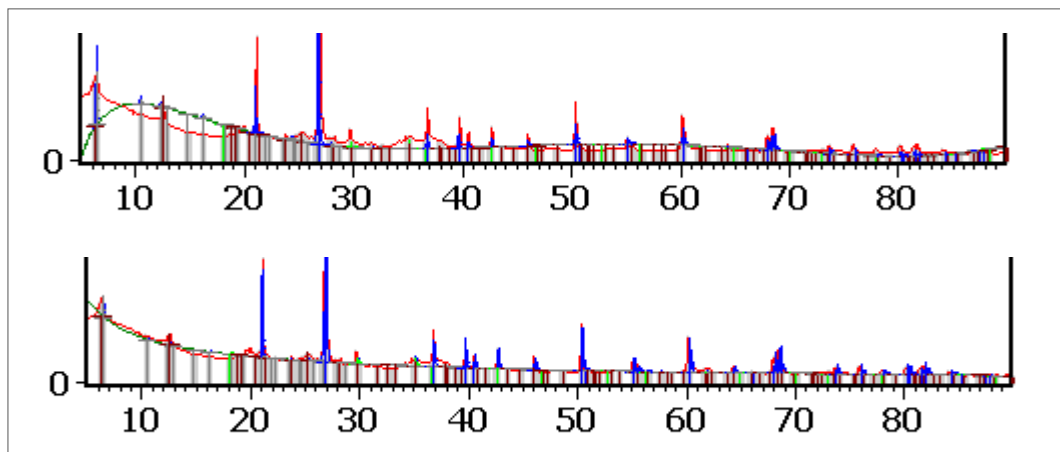




Figura A21. Arriba background mal ajustado a la línea base del difractograma, abajo bien ajustado.




▪ desmarque las casillas junto los parámetros *Coefficient 1, 2, 3 y 4*, de la carpeta *Background Polynomial* del grupo de parámetros globales en la lista *Refinement Control* en el *List Pane*,

▪ clic en el botón ,


- marque la casilla junto *Coefficient 1*,

- clic en el botón ,

- marque la casilla junto *Coefficient 2*,

- clic en el botón ,

- marque la casilla junto *Coefficient 3*,

- clic en el botón ,

- marque la casilla junto *Coefficient 4*,

- clic en el botón ,

- a este punto, el *background* calculado y la línea base del difractograma deben estar bien ajustados (Figura A21, abajo Figura A20).

- ◇ En el grupo de variables globales, marque ahora las casillas correspondientes a los parámetros de desplazamiento [Zero Shift \[°2Theta\]](#) y [Specimen Displacement](#),

- ◇ clic en el botón ,

- ◇ refine los [parámetros de red](#) de las fases cuya concentración al momento es superior al 5 % p/p, haga clic derecho en el cuerpo de la lista *Refinement Control* en el panel *List Pane*, seleccione *Refine All > Cells*, para activar el refinamiento de los parámetros de la celda unidad de todas las fases,

- si la concentración de todas las fases es mayor a 5 % p/p, siga con el refinamiento de los parámetros de la forma de los picos, cuatro pasos adelante;

- si la concentración de algunas fases es menor a 5 % p/p, haga clic en el signo más junto el nombre de las fases con concentración menor a 5 % p/p, o doble-clic en el renglón de estas fases minoritarias, para abrir el grupo de parámetros refinables de estas fases, abra las carpetas *Unit Cell* y desmarque todas las casillas que estén marcadas dentro de estas carpetas,

- ◇ clic en el botón ,

- ◇ refine los parámetros de red del resto de las fases,

- para refinar los parámetros de red del resto de las fases (menores a 5 % p/p), haga clic derecho en el cuerpo de la lista *Refinement Control*, seleccione *Refine All > Cells*.


- ◇ clic en el botón ,

◇ clic derecho en el cuerpo de la lista *Refinement Control*, seleccione *Refine All* > [Ws](#),

◇ clic derecho en el cuerpo de la lista *Refinement Control*, seleccione *Refine All* > [Peak Shape Parameter 1's](#),

◇ clic derecho en el cuerpo de la lista *Refinement Control*, seleccione *Refine All* > [Peak Shape Parameter 2's](#),

◇ abra el grupo de parámetros refinables en la lista *Refinement Control* de cada una de las fases con concentración menor a 5 % p/p, abra las carpetas *Profile Variables* y desmarque todas las casillas que estén marcadas en estas carpetas,

◇ clic en el botón ,

◇ clic derecho en el cuerpo de la lista *Refinement Control*, seleccione *Refine All* > [Asymmetry Parameters](#), abra el grupo de parámetros refinables en la lista *Refinement Control* de cada una de las fases con concentración menor a 5 % p/p, abra las carpetas *Profile Variables* y desmarque las casillas que estén marcadas en estas carpetas,

◇ clic en el botón .

Hasta este punto solo falta aplicar correcciones sobre la [orientación preferencial](#) de las fases con concentración mayor a 10 % p/p, para terminar el refinamiento del perfil por el método de Rietveld.

4.3 CORRECCIÓN DE LA ORIENTACIÓN PREFERENCIAL

Para utilizar y refinar los parámetros de [orientación preferencial de March-Dollase](#) de las fases, es necesario conocer de antemano la [dirección de orientación preferencial principal](#) de la fase.

◇ La dirección de orientación preferencial puede identificarse de la siguiente forma:

○ en el panel *Lists Pane*, pestaña *Pattern List*, en la lista *Accepted Reference Patterns*,

○ doble-clic en la estructura de referencia cuya dirección de orientación preferencial principal se va a consultar, o clic derecho en la estructura y seleccione *Show Pattern*,

○ esto abre una ventana que contiene toda la información de la estructura de referencia,

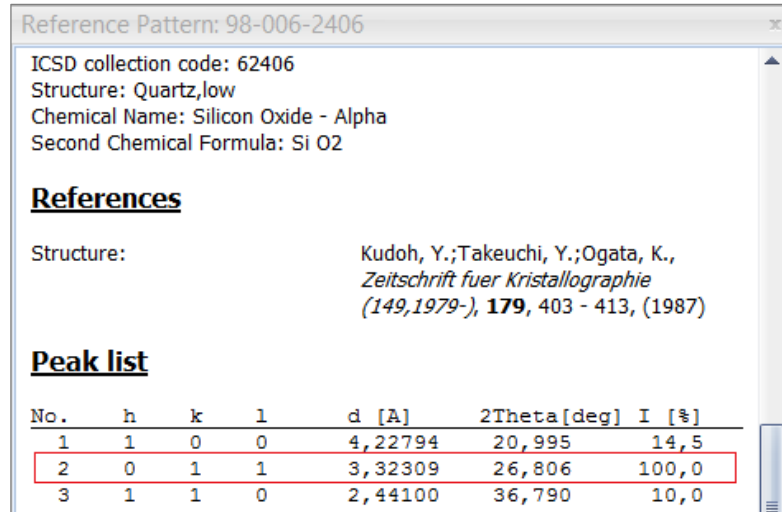
○ en el ítem *Peak List* de la ventana emergente, en la columna *I [%]*, busque la [relación de intensidad](#): 100.0 %,

○ los valores *hkl* del pico con tal relación de intensidad, corresponde a la dirección de orientación preferencial principal.

Ejemplo:

○ La Figura A22 ilustra la ventana con información de una estructura de referencia del cuarzo, en esta se identificó el ítem *Peak list*, el pico con relación de intensidad 100 %, y que la dirección de orientación preferencial es [020].

Figura A22. Ilustración ejemplo obtención de la dirección de orientación preferencial.



Reference Pattern: 98-006-2406

ICSD collection code: 62406
Structure: Quartz, low
Chemical Name: Silicon Oxide - Alpha
Second Chemical Formula: Si O2

References

Structure: Kudoh, Y.; Takeuchi, Y.; Ogata, K.,
Zeitschrift fuer Kristallographie
(149, 1979-), **179**, 403 - 413, (1987)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	4,22794	20,995	14,5
2	0	1	1	3,32309	26,806	100,0
3	1	1	0	2,44100	36,790	10,0

◇ Para aplicar la corrección de orientación preferencial:

1. en el panel *Lists Pane*, pestaña *Refinement Control*, clic en el signo más junto el nombre de la fase con el mayor porcentaje en peso cuantificado, o doble-clic en el renglón de la fase (por ejemplo el cuarzo, recuadro rojo, Figura A23), para abrir el grupo de parámetros refinables de esta fase,

2. marque la casilla para activar el refinamiento del [parámetro de orientación preferencial](#) (recuadro verde, Figura A23),

3. seleccione la fase, es decir, clic en el renglón de la fase, para acceder a todos los controles y configuraciones de la fase en el panel *Object Inspector*,

4. en el panel *Object Inspector*, clic en el signo más junto *Preferred Orientation* o doble-clic en este renglón, para modificar la configuración que esta por defecto acerca de la orientación preferencial de la fase,

5. ingrese la dirección de orientación preferencial principal [hkl] de la fase, se ilustra en la Figura A24 como queda ingresada la dirección de orientación [011] del cuarzo,

6. clic en el botón ,

Figura A23. Ilustración aplicación parámetro de orientación preferencial.

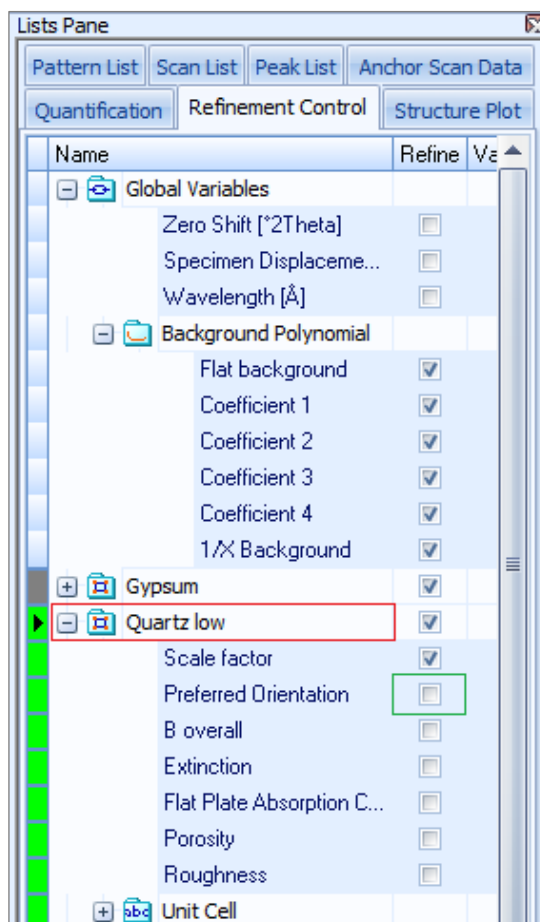
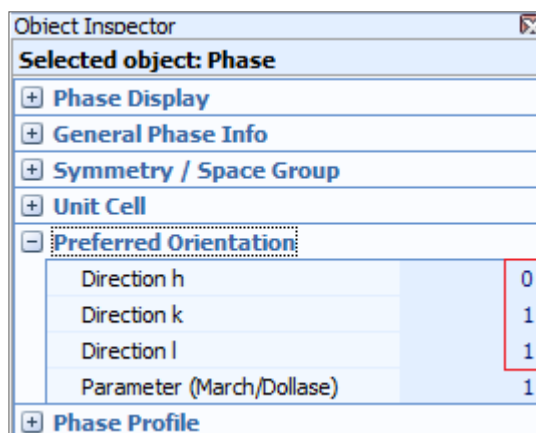


Figura A24. Ilustración dirección $[hkl]$ en el *Object Inspector*.



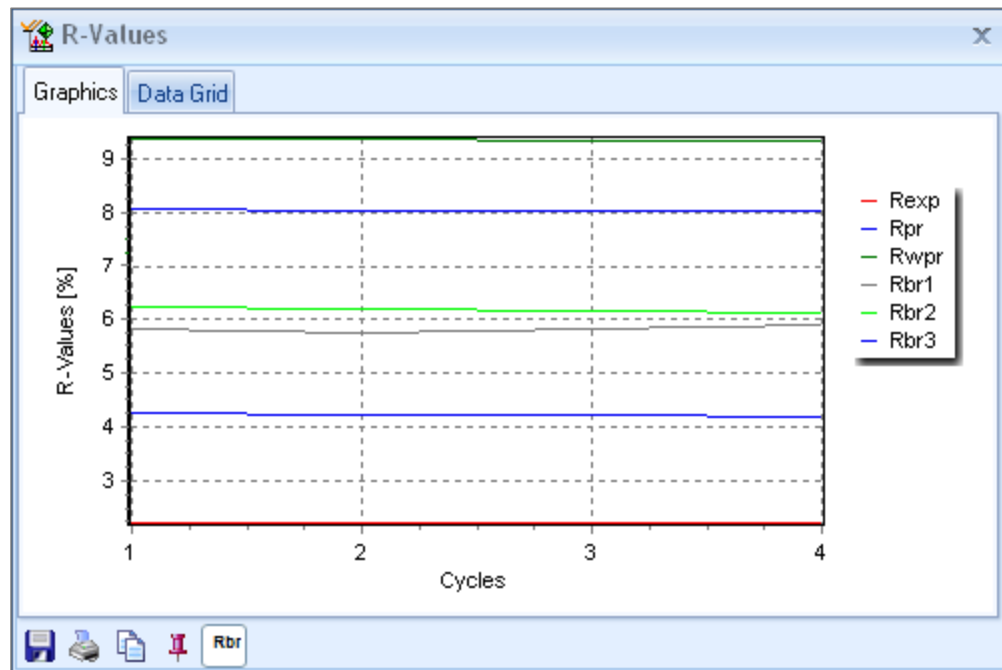
7. antes de que los ciclos de refinamiento del paso anterior finalice, preste atención a la gráfica de la evolución de los valores residuales, en especial a la línea [R-Bragg](#) de la fase

cuya orientación se está refinando,


○ si las líneas avanzan aproximadamente paralelas entre sí, y por lo tanto también avanza horizontalmente la línea R-Bragg de la fase en cuestión (Figura A25, línea verde: R-Bragg del Cuarzo),

▪ repita los pasos 1 al 7, pero a la siguiente fase mayoritaria en porcentaje en peso, hasta que se acaben las fases con porcentaje en peso mayor a 10 % wt.

Figura A25. Ilustración R-Bragg horizontal.



○ si identifica que alguna línea no avanza horizontalmente (esta línea siempre corresponderá al R-Bragg de la fase cuyo parámetro de orientación se está refinando), y por el contrario cae, por ejemplo, en forma de recta con pendiente negativa (Figura A26, línea verde) o curva hacia abajo (Figura A27, línea gris),

▪ en la barra *Standard Toolbar* seleccione la flecha junto al icono deshacer  y seleccione *Rietveld Refinement*, para deshacer el refinamiento de este parámetro de la fase, pues se identifica en el comportamiento anormal del R-Bragg, que no es correcto refinar este parámetro en el caso de la muestra que se está analizando y refinarlo va a conducir a errores en los resultados;

▪ desmarque la casilla que indica el refinamiento del parámetro de orientación preferencial (recuadro verde, Figura A23),

▪ repita los pasos 1 al 7, pero a la siguiente fase mayoritaria en porcentaje en peso, hasta que se acaben las fases con porcentaje en peso mayor a 10 % wt.

Figura A26. Ilustración R-Bragg con pendiente negativa.

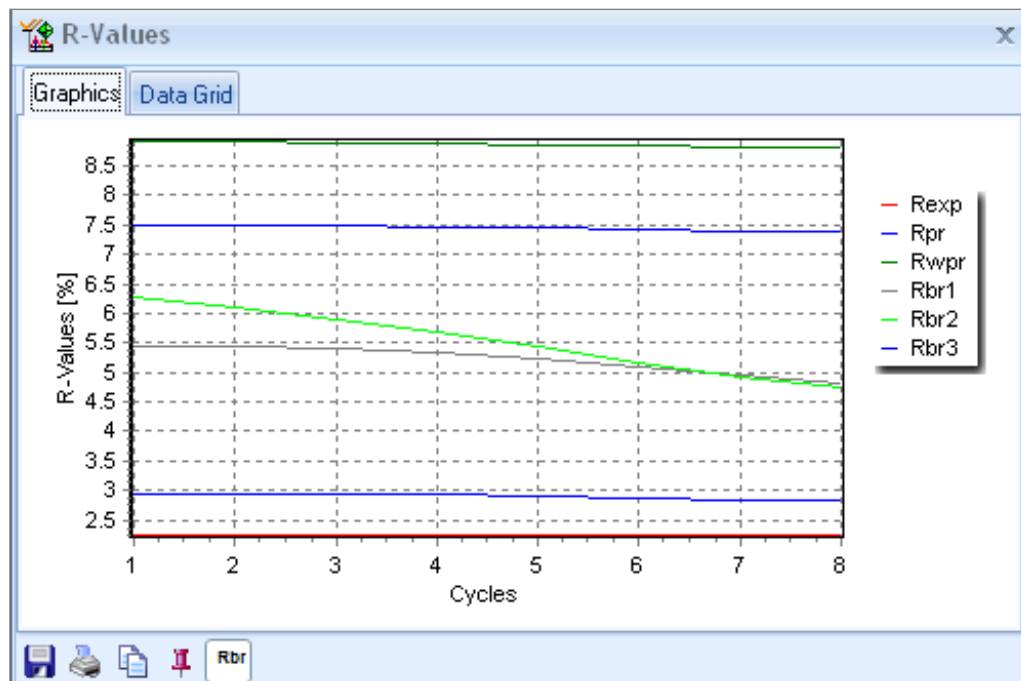
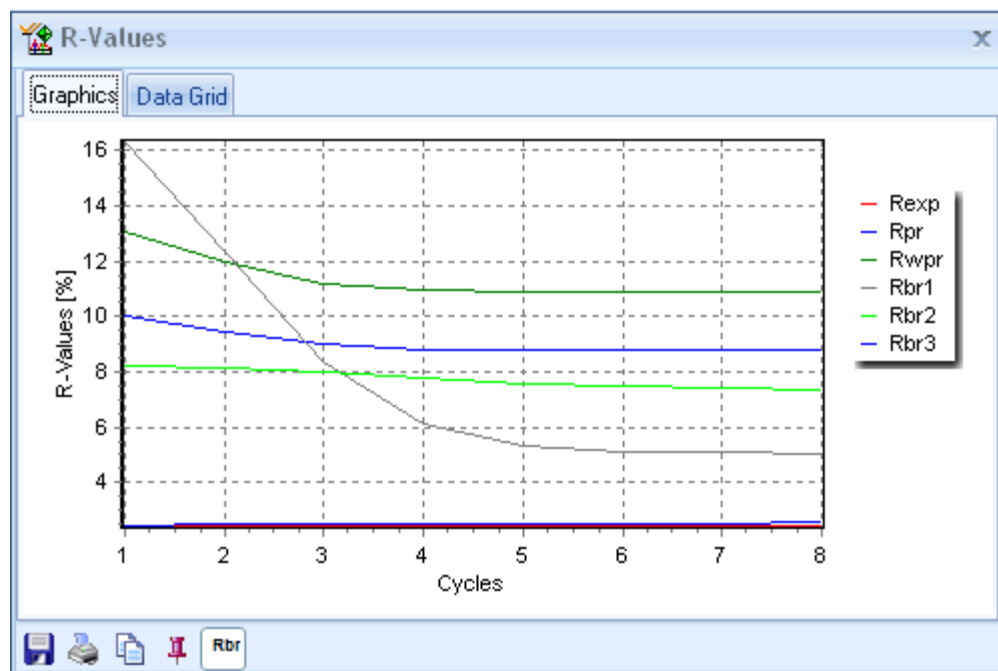


Figura A27. Ilustración R-Bragg con caída en curva.



Si está cuantificando una muestra sin estándar interno, al finalizar los ciclos de refinamiento del último parámetro de orientación preferencial refinado, se tiene que los

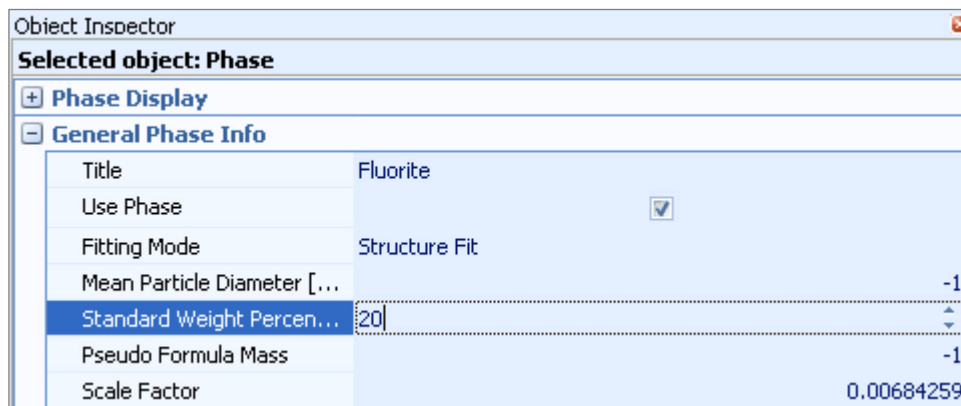
porcentajes en peso expuestos en la ventana *Main Graphics*, son los resultados finales del análisis cuantitativo a la muestra. Si está cuantificando una [muestra semicristalina](#) a la cual se le añadió cierta cantidad de algún [estándar interno](#), obtenga los resultados finales procediendo como se indica en el siguiente apartado.

4.4 APLICACIÓN DEL MÉTODO DEL ESTÁNDAR INTERNO

Al momento, los porcentajes en peso de [fases cristalinas](#) cuantificados por el método de Rietveld están sobreestimados, pues no se cuenta con la porción de [amorfos](#) presente en la muestra, y corresponden a los porcentajes en peso estimados de las fases cristalinas de la muestra actual en análisis, es decir, a la mezcla entre la [muestra semicristalina](#) y del estándar interno añadido. Para realizar las correcciones necesarias y obtener el contenido de amorfos y fases cristalinas en la muestra semicristalina original, proceda de la siguiente manera:

1. terminados los ciclos de refinamiento del último parámetro de orientación preferencial refinado; en el panel *Lists Pane*, pestaña *Refinement Control*, seleccione la fase que corresponde al [estándar interno](#) utilizado, para acceder a todos los controles y configuraciones de la fase en el panel *Object Inspector*,
2. en el panel *Object Inspector*, clic en el signo más junto *General Phase Info* o doble-clic en este renglón,
3. ingrese el porcentaje en peso de estándar añadido a la muestra en el campo de texto del ítem *Standard Weight Percentage*, se ilustra en la Figura A28 como indicar que se añadió 20 % wt. de estándar interno a la muestra semicristalina.

Figura A28. Ilustración porcentaje de estándar añadido a la muestra en el *Object Inspector*.



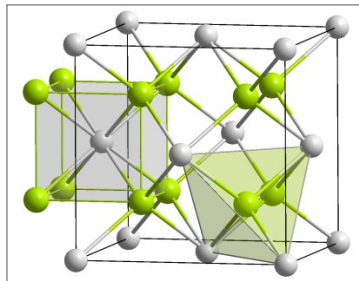
Al ingresar el porcentaje de estándar añadido en el ítem *Standard Weight Percentage*, el programa corrige los porcentajes en peso de las fases cristalinas en la muestra y calcula el porcentaje de amorfos, a partir de las expresiones propias del método del estándar interno. Si se tiene activa la casilla del ítem *Show Weight Percentages as Received*, en

menú *Customize > Program Settings*, el listado de resultados de la cuantificación en la ventana *Main Graphics*, expone ahora las concentraciones de las fases cristalinas y el contenido de amorfos en la muestra original, y en conjunto constituyen los resultados finales del análisis cuantitativo a la muestra semicristalina por el método de Rietveld y del estándar interno. Si no se tiene activa la casilla, las concentraciones en la ventana *Main Graphics* corresponden a la composición de la mezcla de la muestra y del estándar interno, véase la definición del [método del estándar interno](#).

5. MARCO TEÓRICO DE LOS PARÁMETROS INVOLUCRADOS EN LOS ANÁLISIS

1. CELDA UNITARIA: unidad estructural o célula elemental de la organización de monocristales y policristales. Es el grupo más pequeño de átomos o partículas que conserva las características generales de toda la red, y que mediante traslación repetida en las tres direcciones del espacio, constituyen la totalidad del cristal [6]. Un ejemplo de celda unitaria en los materiales policristalinos se presenta en la siguiente figura, en esta se ilustra la estructura del tipo AX_2 de la fluorita (CaF_2), en su celda unitaria (cubo grande de aristas negras) las esferas verdes representan los aniones (F^-) y las grises los cationes (Ca^{2+}). Los aniones F^- ocupan todas las posiciones tetraédricas, hay 8 F^- por celda unitaria de fluorita, el Ca^{2+} en la estructura ocupa los vértices y centros de las caras de la celda cubica y hay 4 átomos de Ca^{2+} por celda unitaria de fluorita [7].

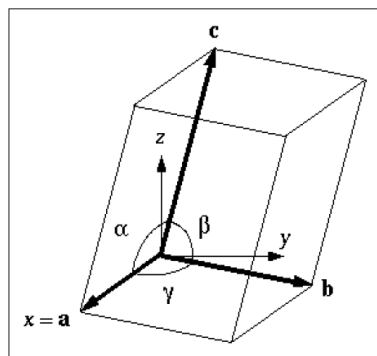
Figura A29. Celda unitaria de la fluorita.



Fuente: Academic© [8].

2. PARÁMETROS DE RED: la [celda unidad](#) se define geoméricamente por 6 parámetros (véase la siguiente figura): tres ejes cristalográficos (a , b y c) y tres ángulos interaxiales (α , β , y γ), en conjunto estos constituyen los parámetros de red de la celda unitaria [9].

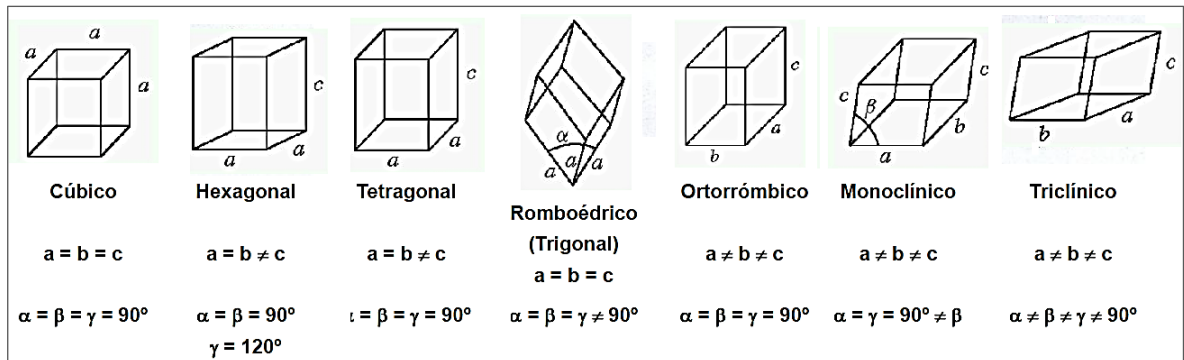
Figura A30. Parámetros de red.



Fuente: Universidad de Cantabria [9].

3. SISTEMA CRISTALINO: variando los [parámetros de red](#) se obtienen los sistemas cristalinos, los cuales son 7 (véase la siguiente figura) [9].

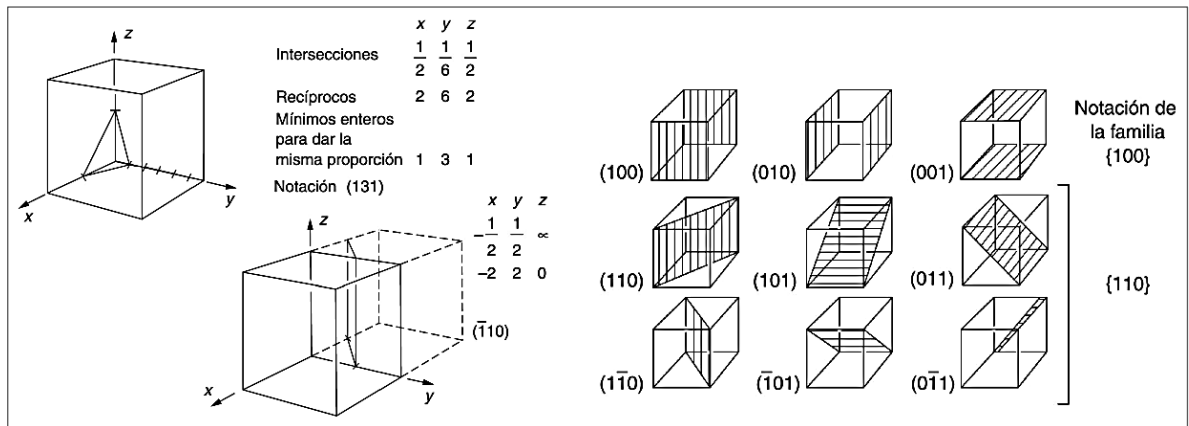
Figura A31. Sistemas cristalinos.



Fuente: Universidad de Cantabria [9] y Wagner [10].

4. PLANOS DE LA RED: son planos ficticios definidos por tres átomos no alineados que unen nodos de la red, los planos cristalográficos se identifican por tres índices, denominados índices de Miller, la notación de los planos es (hkl) y de una familia de planos $\{hkl\}$ (véase la siguiente figura) [9].

Figura A32. Planos de la red y familia de planos.



Fuente: Universidad de Cantabria [9].

5. MICROESTRUCTURA DE LOS MATERIALES: La distinta intensidad de la fuerza de cohesión que une átomos, iones, moléculas o conjuntos de moléculas, determina el estado del cuerpo: sólido, líquido o gaseoso. En rigor físico, los sólidos son aquellos que presentan una ordenación regular de las partículas en estructura cristalina. Pese a ello, también se consideran sólidos a otros cuerpos de estructura vítrea o amorfa, por contraposición a líquidos y gases. El orden cristalino sirve para distinguir la mayor o menor regularidad de las disposiciones atómicas. Esto permite establecer una clasificación general de las estructuras de los cuerpos sólidos:

- Monocristales: con orden de largo alcance. Cada átomo se encuentra en una misma posición respecto a los demás, por lo que la regularidad o "perfección" de la estructura es

muy elevada. Su organización se aprecia a simple vista. Son característicos de algunos minerales y piedras preciosas.

- Policristales: su orden de cristalización alcanza hasta 0,1 mm, por lo que no se aprecia a simple vista. Son clásicos de los metales, aleaciones, piedras naturales y algunas cerámicas. Están formados por superposición de granos orientados aleatoriamente, pero dentro de cada uno existe orden cristalino perfecto. Se llama fase a toda porción homogénea de la materia, con estructura física y química diferenciada de las otras fases. Es homogénea pues todos sus puntos poseen la misma composición química y el mismo estado físico. Es diferenciada de otras cuando está separada por superficies llamadas interfaces, al otro lado de las cuales la estructura y propiedades cambian bruscamente. En los materiales, las diferentes fases pueden estar simplemente mezcladas o reunidas (hormigón o materiales compuestos). Pero también pueden encontrarse formando lo que se denomina sistema, como en las aleaciones polifásicas (acero).

- Amorfos: su orden es de corto alcance y solo llega a unos cuantos átomos, pueden proceder de condensación de líquidos por enfriamiento rápido y son característicos de vidrios, cerámicas y algunos polímeros orgánicos [6].

6. MATERIAL SEMICRISTALINO: material tanto con regiones de [estructura cristalina](#) como [amorfa](#), por ejemplo, algunos polímeros y cerámicos, conglomerados y materiales compuestos [11].

7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X: considérese un haz de rayos X monocromático (onda electromagnética de alta energía con solo una longitud de onda, λ) que incide en un cristal (véase la siguiente figura), las líneas horizontales representan un conjunto de [planos cristalinos](#) paralelos con índices de Miller (hkl). Cuando un haz de rayos X monocromático de longitud de onda λ incide en este conjunto de planos con un ángulo tal que las trayectorias de las ondas que abandonan los diferentes planos no están en fase (no coinciden picos con picos, valles con valles, nodos con nodos de las ondas reflejadas), no se producirá reforzamiento del haz, como se ilustra en la Figura A33, debido a la interferencia destructiva que tiene lugar. Si las trayectorias de las ondas reflejadas por los diferentes planos están en fase (coinciden picos con picos, nodos con nodos), tiene lugar un reforzamiento del haz o bien se da una interferencia constructiva, véase la Figura A33.b. Estos rayos X reflejados son los denominados [reflexiones de Bragg o reflexiones \$hkl\$](#) .

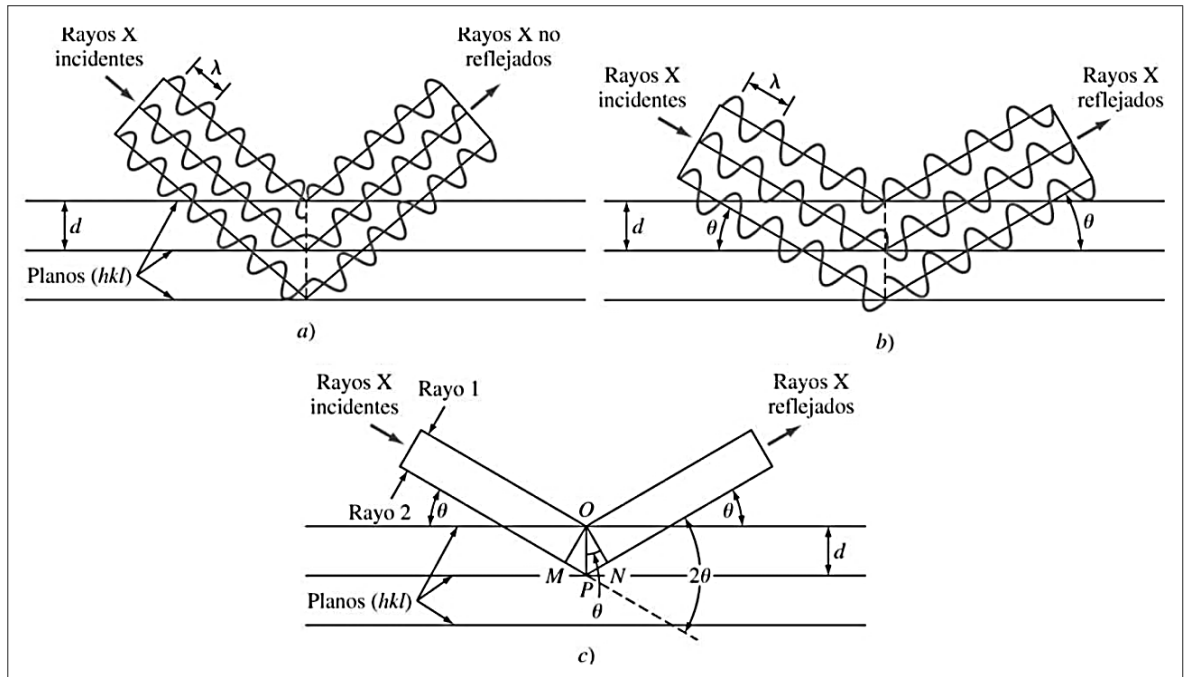
Considere ahora los rayos X incidentes 1 y 2 como se indica en la Figura A33.c. Para que estos rayos estén en fase, la distancia adicional recorrida por el rayo 2 que es igual a $MP + PN$, debe ser igual a un número entero de longitudes de onda λ . Así:

$$n\lambda = MP + PN \quad (2)$$

donde $n = 1, 2, 3, \dots$. Dado que MP y PN son equivalentes a $d_{hkl} \cdot \sin\theta$, donde d_{hkl} es el espaciado interplanar o distancia entre los planos del cristal de índices (hkl), la condición para la generación de interferencia constructiva o pico de difracción de radiación intensa debe ser:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3)$$

Figura A33. Reflexión de un haz de rayos X por los planos (hkl) de un cristal.



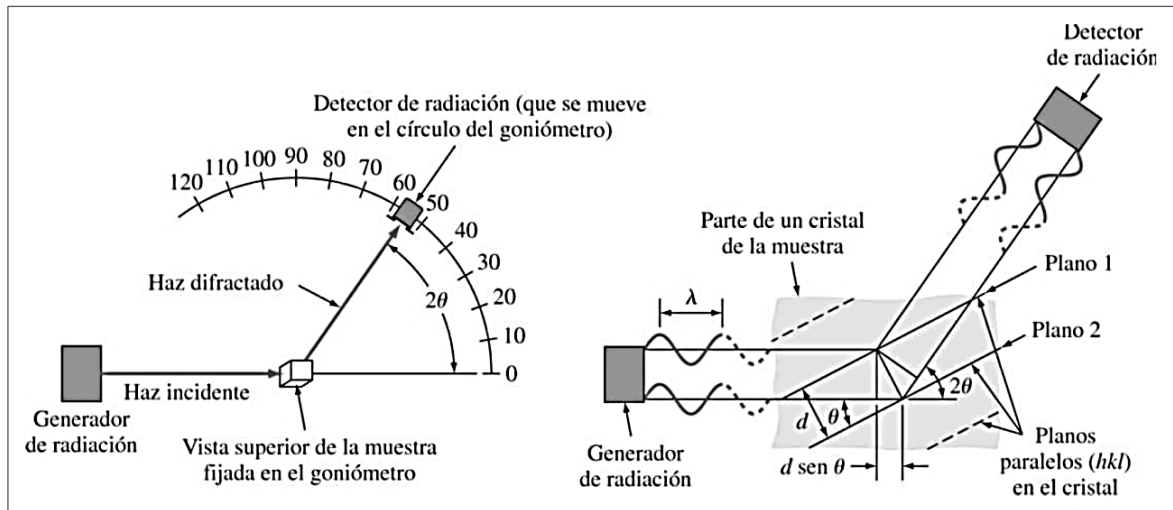
Fuente: W. F. Smith y J. Hashemi [11].

Esta ecuación, conocida como la ley de Bragg, da la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados reforzados en función de la longitud de onda λ de la radiación de rayos X incidente y del espaciado interplanar d_{hkl} de los planos cristalinicos [11].

8. POSICIONES 2θ – REFLEXIONES DE BRAGG O REFLEXIONES hkl – MÉTODO DEL GONIÓMETRO: considerando las condiciones geométricas para la difracción que se exponen en la [definición 7](#), cuando en unos planos paralelos (hkl) en el cristal inciden rayos X con un ángulo θ , las ondas difractadas (reflexiones de hkl o reflexiones de Bragg, posteriores picos de difracción en el difractograma) avanzan en dirección 2θ respecto a los rayos incidentes, véase esto en las condiciones geométricas ilustradas en la Figura A34, o más detalladamente estas condiciones en la [definición 7](#).

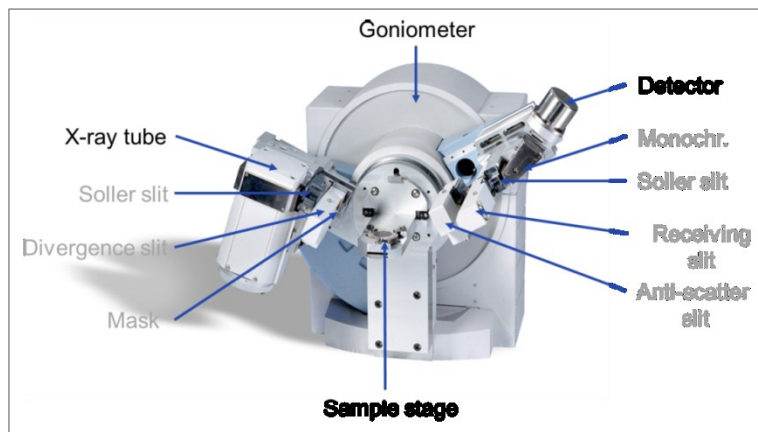
El método del goniómetro (Figura A34) es la técnica más comúnmente utilizada en difracción de rayos X. En esta técnica se utiliza una muestra pulverizada de muchos cristales para que tenga lugar una orientación al azar y asegurar que algunas partículas estarán orientadas en el haz de rayos X para que cumplan las condiciones de difracción de la ley de Bragg. En los análisis modernos de cristales se utiliza un difractómetro de rayos X de geometría Bragg-Brentano como el de la Figura A35, el cual tiene un contador de radiación que detecta el ángulo y la intensidad del haz difractado. Un registro se encarga de graficar automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se desplaza por el goniómetro circular (Figura A35) que está sincronizado con la muestra en un intervalo de valores 2θ [11].

Figura A34. Esquema de la técnica de difracción de rayos X con geometría Bragg-Bentano o del goniómetro y de las condiciones necesarias para la difracción.



Fuente: W. F. Smith y J. Hashemi [11].

Figura A35. Un difractómetro de rayos X, al que se le han retirado los escudos contra la radiación X.



Fuente: L. Gobbo [12].

9. RED CRISTALINA RECÍPROCA – ESFERA DE EWALD – ANILLOS DE DEBYE: Para describir una red cristalina es necesario considerar tres vectores no coplanares. Estos vectores (a, b, c) coinciden con los tres ejes independientes de la celda unidad. Así cualquier punto en la red cristalina puede estar descrito por un vector q , $q = ua + vb + wc$, donde u , v y w son números enteros. Los tres vectores base (a, b, c) y todos los derivados (q) representan traslaciones en la red, que trasladan la celda unidad, incluyendo cada átomo o molécula dentro de ella, en las tres dimensiones. Ahora, sean a , b y c las traslaciones elementales en una red cristalina tridimensional, denominada red directa.

Una segunda red, recíproca a la red directa, está definida por tres traslaciones elementales a^* , b^* y c^* , tal que:

$$a^* \cdot b = a^* \cdot c = b^* \cdot a = b^* \cdot c = c^* \cdot a = c^* \cdot b = 0 \quad (4)$$

$$a^* \cdot a = b^* \cdot b = c^* \cdot c = 1 \quad (5)$$

con los productos en estas ecuaciones, productos escalares. En este concepto de red recíproca se cumple además que: a^* es perpendicular a b y c ; b^* es perpendicular a a y c ; y c^* es perpendicular a a y b . En términos de las distancias interplanares, d^* es perpendicular a los planos cristalográficos correspondientes, y su longitud es inversamente proporcional a la distancia interplanar d , de la [ley de Bragg](#). Una consecuencia importante de lo anterior, es que el conjunto infinito de planos cristalográficos de la red directa, está representado por un solo vector o un punto al final del vector en la red recíproca.

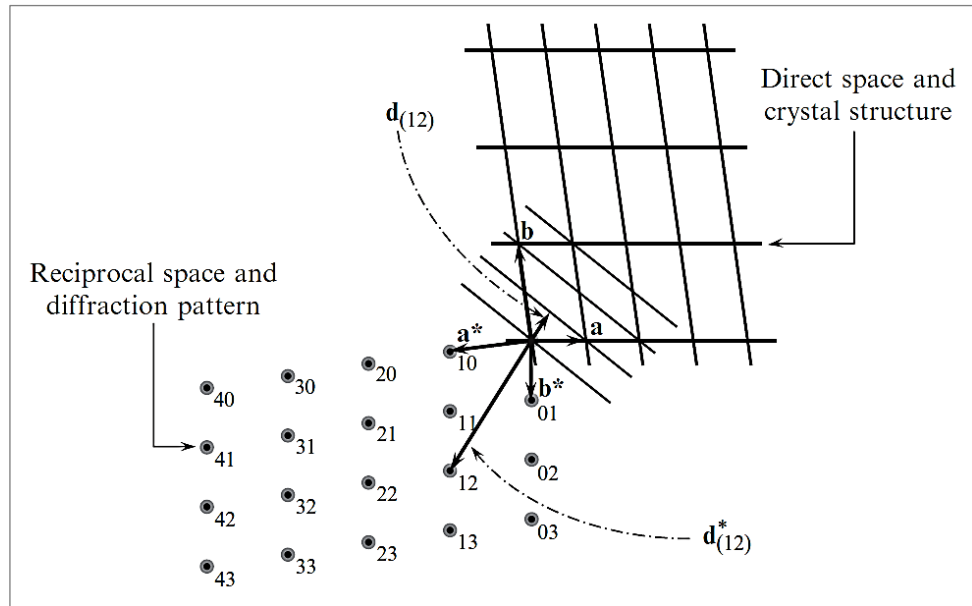
En la representación de Ewald (véase la Figura A36) en el espacio directo, los átomos pueden estar localizados en cualquier parte, mientras que los picos de difracción están representados únicamente por puntos en la red recíproca. En esto se basa la mejor representación visual del [fenómeno de difracción](#). Considérese una onda incidente con un vector de propagación k_o , y una longitud de onda λ . Si la longitud de k_o es seleccionada como el inverso de la longitud de onda, $|k_o|=1/\lambda$, entonces la onda está caracterizada y k_o es su vector de onda. Cuando la longitud de onda es dispersada elásticamente, la longitud de onda permanece constante. Así, la onda dispersada es caracterizada por un vector de onda, k_1 , el cual tiene la misma longitud de k_o , $|k_1|=|k_o|=1/\lambda$. El ángulo entre k_o y k_1 es 2θ (ver la Figura A34 y la Figura A37).

Ahora, se solapan estos dos vectores de onda con la red recíproca en la Figura A37, de tal forma que sea el origen el punto final de k_o . En la representación de Ewald, difracción en la dirección de k_1 ocurre solo cuando su punto final coincide con un punto en la red recíproca. De la Figura A37 es evidente que k_1 es la suma de los vectores k_o y d_{hkl}^* , donde $|d^*|=1/d$; con esto y un tanto de geometría ($\text{sen}\theta = (d/2)/k_o$), es posible llegar a la ley de Bragg, ya que se conoce la longitud de k_1 ($1/\lambda$) y su orientación respecto al vector de onda incidente, que es θ [13]:

$$|k_1|\text{sen}\theta = |k_o|\text{sen}\theta = \frac{1}{2}|d^*| \Rightarrow 2d\text{sen}\theta = \lambda \quad (6)$$

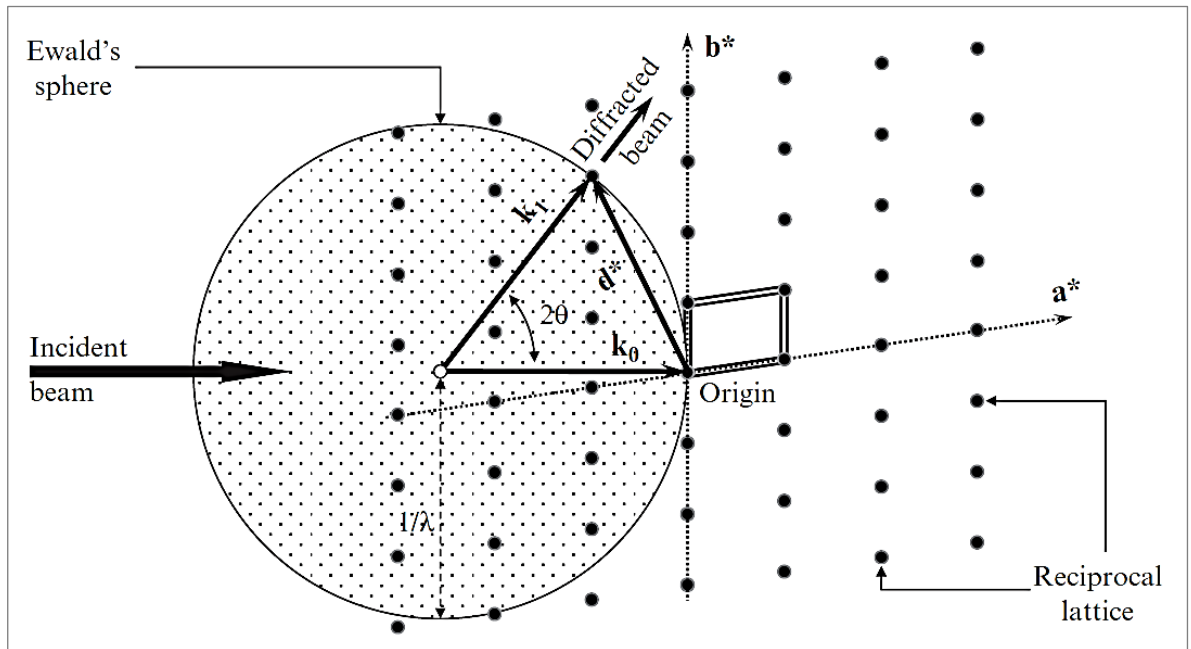
Considerando que k_o y k_1 tienen la misma longitud a pesar de la dirección de k_1 (la dirección de k_o está fijado en el origen de la red recíproca), sus puntos finales equidistan de un punto común, y por lo tanto, todas las orientaciones de k_1 delinean una esfera, esta esfera es llamada la esfera de Ewald [13]. Ahora, todos vectores d^* que intersectan la esfera de Ewald crean unos conos, denominados de difracción (ver Figura A38), los cuales si intersectaran una película, puesta normal al rayo incidente, se producirían un conjunto de círculos concéntricos; círculos conocidos como los anillos de Debye (véase la Figura A39) [14].

Figura A36. Representación de la red recíproca.



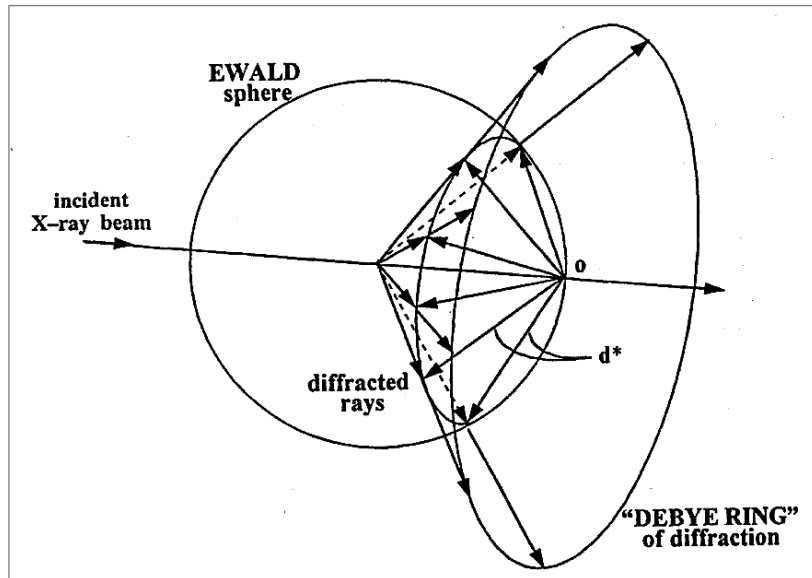
Fuente: V. K. Pecharsky y P. Y. Zavalij [13].

Figura A37. Vectores de onda incidentes y difractados en la red recíproca.



Fuente: V. K. Pecharsky y P. Y. Zavalij [13].

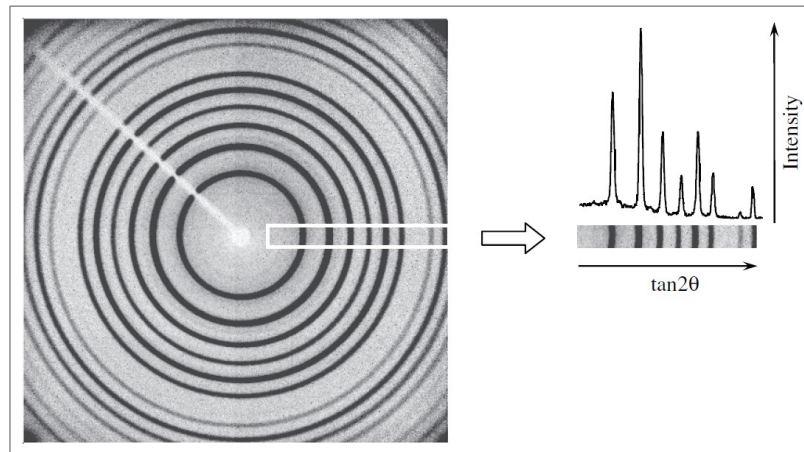
Figura A38. Intersecciones de algunos vectores d^* con la esfera de Ewald.



Fuente: V. K. Pecharsky y P. Y. Zavalij [14].

En un difractómetro típico, como el de Debye – Scherrer o del [tipo goniómetro](#) solo una franja estrecha de los anillos de Debye es escaneada, ya que contiene suficiente información, como se ilustra en la Figura A39 a la derecha, reflexiones de Bragg en el difractograma de Rayos X de una muestra.

Figura A39. Anillos de Debye e ilustración acerca de la información que contienen.



Fuente: V. K. Pecharsky y P. Y. Zavalij [13].

10. PATRÓN DE DIFRACCIÓN: o difractograma es un conjunto discreto de [picos de difracción](#) superpuestos en un [background](#). A parte del *background*, la estructura de un patrón típico de difracción puede ser descrito por los siguientes componentes: [posición](#), intensidad y [formas de las reflexiones de Bragg](#); estos componentes contienen

información acerca de la estructura cristalina del material, las propiedades de la muestra y los parámetros instrumentales, como se ilustra en la Tabla A2 [13].

Tabla A2. Patrón de difracción en función de algunos parámetros.

Componente del patrón	Estructura cristalina	Propiedades de la muestra	Parámetros instrumentales
Posición de los picos	Parámetros de la celda unitaria (a, b, c, α , β , γ)	Absorción Porosidad	Radiación (longitud de onda) Alineación de la muestra Divergencia axial del rayo
Intensidad de los picos	Parámetros atómicos (x, y, z, ...)	Orientación preferencial Absorción Porosidad	Geometría y configuración Radiación (Lorentz, polarización)
Forma de los picos	Cristalinidad Desorden Defectos	Tamaño de grano Estrés Presión	Radiación (pureza del espectro) Geometría

Fuente: V. K. Pecharsky y P. Y. Zavalij [13].

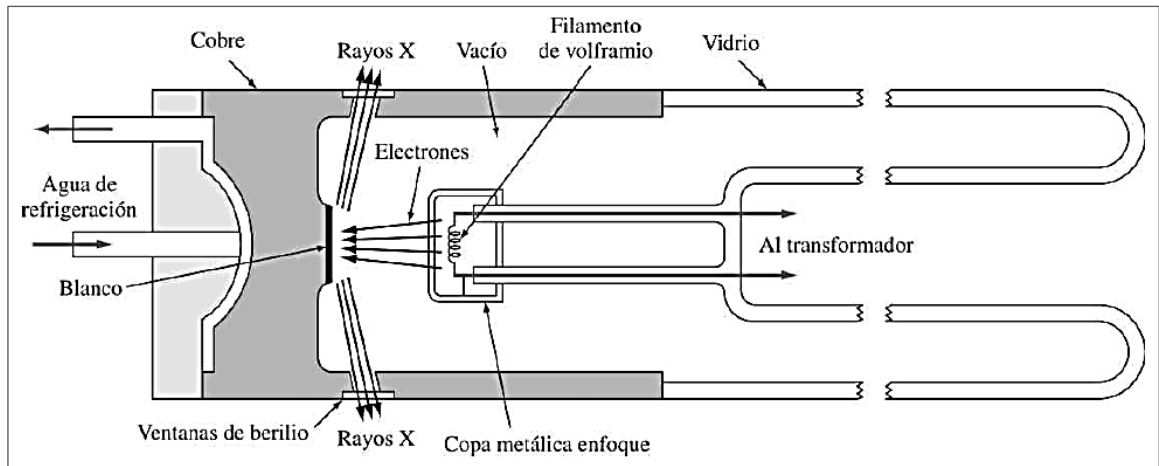
11. RELACIÓN DE INTENSIDAD: cantidad que representa la proporcionalidad entre la altura un pico de un patrón de difracción y la altura del mayor pico del patrón, cuya relación de intensidad es 100%. Ejemplo: la relación de intensidad de un pico con 5000 conteos en un patrón cuyo pico más alto tiene 20000 conteos es 25%.

12. POSICIONES O PICOS K_{α} Y K_{β} : para producir rayos X con fines experimentales, se aplican voltajes del orden de los kV entre un cátodo y un ánodo metálicos, ambos en el vacío, como se presenta en la Figura A40. Normalmente se utiliza un filamento como cátodo que cuando se calienta libera electrones (emisión termiónica), estos electrones se aceleran a través del vacío debido a la gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, lo que aumenta su energía cinética. Conforme el electrón es detenido por la colisión con el blanco (por ejemplo, molibdeno, cobre o wolframio), parte de su energía puede emitirse como radiación.

Superpuesto al espectro continuo que se emite (Figura A41) siempre que el potencial aplicado sea suficientemente alto, hay un espectro de líneas características del elemento que constituye el blanco.

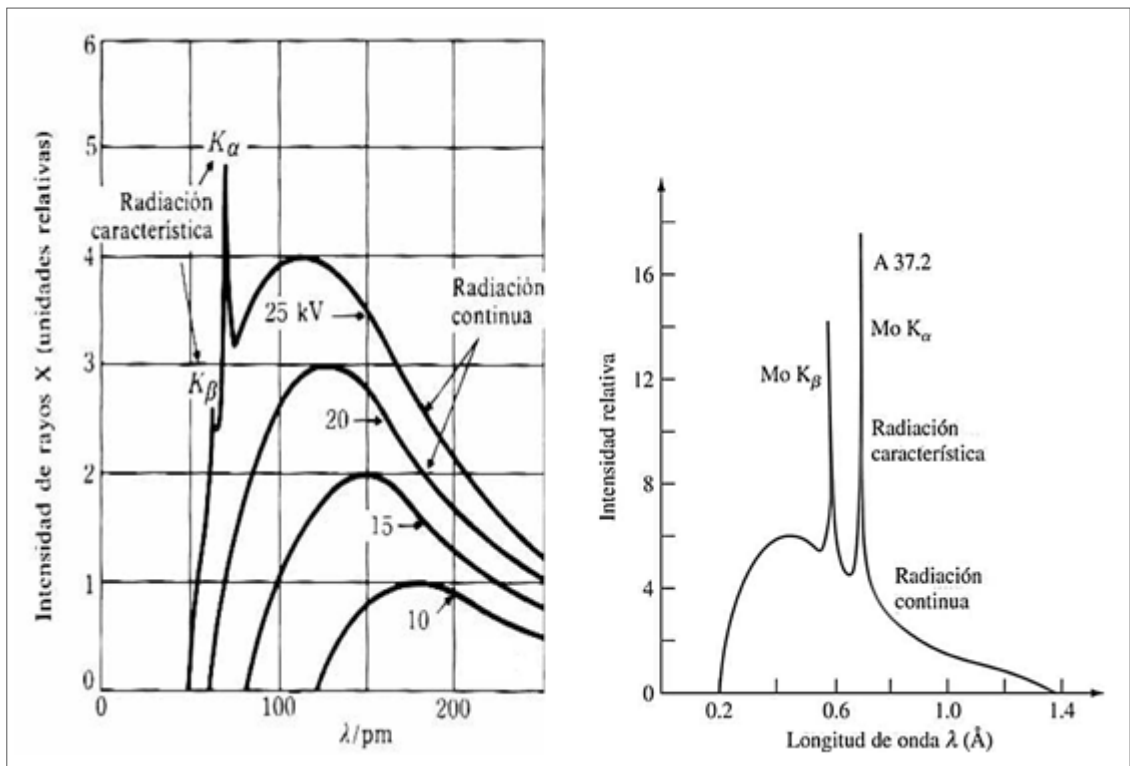
Suponga que se bombardea un metal con electrones que tienen energía suficiente para excitar el espectro de línea del blanco. Al chocar con un átomo del blanco, el electrón incidente tiene energía suficiente para arrancar un electrón de una capa muy interna del átomo; por ejemplo, la capa 1s (capa K, Figura A42). A hora se tiene un ion en un estado de excitación muy alto con el nivel más bajo vacío y muchos niveles altos ocupados. A medida que los electrones se reacomodan en el átomo, se emiten varias líneas de rayos X. Supóngase que un electrón de la capa L ($n = 2$) cae en la capa K la frecuencia emitida se denomina línea K_{α} . De manera similar, si un electrón de la capa M ($n = 3$) cae en la capa K, se emite la línea K_{β} . Como hay más de un nivel tanto en la capa L como en la capa M, habrá más de una línea K_{α} y más de una línea K_{β} que se emite. Ahora, cuando la radiación llega a la muestra y no se ha filtrado por completo una de las emisiones caracte-

Figura A40. Diagrama esquemático de la sección transversal de un tubo de rayos X de filamento sellado.



Fuente: W. F. Smith y J. Hashemi [11].

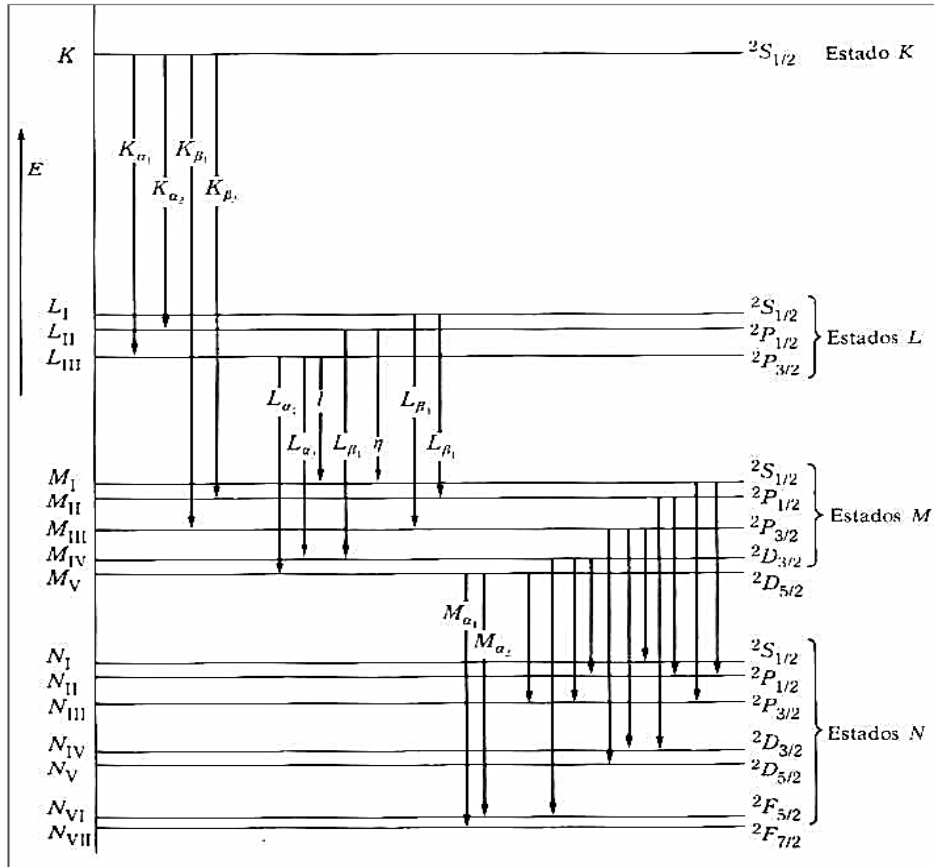
Figura A41. Espectro de rayos X de molibdeno, derecha: como función del voltaje aplicado (esquema), izquierda a 35 kV.



Fuente: W. F. Smith y J. Hashemi [11] y G. W. Castellán [15].

rísticas del blanco para que el haz de rayos X sea monocromático, el patrón de difracción consistirá, por ejemplo, de pares de picos cada uno propio del cumplimiento de la ley de Bragg con longitudes de onda distintas [15].

Figura A42. Niveles de energía de electrones para la emisión de rayos X.



Fuente: G. W. Castellan [15].

13. COEFICIENTE DE ABSORCIÓN MÁSIKO (MAC): cantidad que da razón acerca de cuan buen o mal absorbente de rayos X o gamma es un material dependiendo de la longitud de onda incidente. El coeficiente de absorción másico (cm^2/g) está definido como el coeficiente de absorción lineal μ , que es igual a la sumatoria de las fracciones de masa de los elementos químicos en el material por el coeficiente de absorción másico elemental de los presentes, dividido la densidad ρ del material. Este se puede calcular a partir de la siguiente ecuación, que es válida para cualquier material:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_m = \sum_{j=1}^n X_j \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j \quad (7)$$

donde $(\mu/\rho)_j$ es el coeficiente de absorción másico elemental de los elementos químicos presentes y ρ_m es la densidad del material. Los coeficientes de absorción elemental dependen de la longitud de onda así como de la composición química, en cualquier libro

dedicado a la difracción de rayos X existen tablas en las que se exponen los valores de estos coeficientes [13].

14. ESTRUCTURA O PATRÓN MODELO O DE REFERENCIA: el patrón de difracción de una sustancia es característico de esa sustancia y forma una especie de huella digital por la cual la sustancia puede ser identificada. Si se cuenta con una colección de patrones de difracción de una gran cantidad de sustancias, se puede identificar una sustancia desconocida obteniendo su patrón de difracción y luego localizar en el archivo de patrones conocidos (estructura o patrón modelo o de referencia) uno de los cuales corresponda exactamente al patrón de la sustancia desconocida, este sistema se denomina análisis cualitativo y el método de Hanawalt es el más difundido de este tipo [16].

15. MÉTODO DE RIETVELD: El método de cuantificación de fases cristalinas de Rietveld consiste en representar las [intensidades observadas](#) de las reflexiones en un perfil de difracción, mediante un modelo teórico que pretende incluir todos los efectos que influyen en la obtención de dicho perfil, cuyos constituyentes son la posición, intensidad y forma de los máximos de difracción del perfil, dejando el modelado del [ruido de fondo](#) a una función de ajuste empírico. Considerando que se tiene un conjunto de datos $(2\theta_i, y_{oi})$ donde $2\theta_i$ representa la posición en unidades de 2θ , θ , etc., el modelo matemático que se implementa para determinar la intensidad calculada (y_{ci}) es:

$$y_{ci} = s \sum_i L_{(hkl)} |F_{(hkl)}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)}) T_{(hkl)} A + y_{bi} \quad (8)$$

donde (hkl) representa a los índices de Miller hkl correspondientes al vector de dispersión s , y_{bi} la intensidad del *background* en el punto $2\theta_i$, s es el factor de escala, $L_{(hkl)}$ contiene los factores de corrección de Lorentz, Polarización y Multiplicidad, $\phi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$ es la función que representa la forma del pico, $T_{(hkl)}$ es la función de orientación preferencial de la muestra, A es el factor de absorción y fenómenos asociados, y $F_{(hkl)}$ es el factor de estructura correspondiente al pico con vector de dispersión s . Usualmente expresado como:

$$F_{(hkl)} = \sum_i N_j f_j \exp[2\pi i h_r r_j] \exp[-B_j \text{sen}^2 \theta / \lambda^2] \quad (9)$$

donde h_r es una matriz representando los índices de Miller, r_j es una matriz representando las coordenadas atómicas fraccionales del j -ésimo átomo en el modelo, N_j es el multiplicador del factor de ocupación (considera a los átomos en sus posiciones especiales, desorden atómico, o los dos), f_j es el factor de dispersión atómica (corregido para términos reales e imaginarios) del j -ésimo átomo, y B_j es una matriz con los parámetros de temperatura atómica del j -ésimo átomo. Cada uno de los términos de la ecuación 9 podrá contener dentro de sí uno o más parámetros ajustables x_j ($j=1, \dots, m$), como son las posiciones atómicas r_j en $F_{(hkl)}$ o los anchos de pico $H_{(hkl)}$ en $\phi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$, los cuales están organizados en matrices.

En el método de Rietveld se ajustan intensidades calculadas, a partir del modelo, al patrón de difracción de la muestra, y con base en esto se determina el contenido de las fases en la muestra. El primer paso consiste entonces en encontrar el conjunto de m parámetros (x_1, \dots, x_m) que permitan ajustar los y_{ci} a los y_{oi} para todo i . Este problema carece en general de una solución exacta, debido a que los [valores experimentales](#) y_{oi} están afectados de errores aleatorios. Uno de los métodos más utilizados para resolver este problema es el de Mínimos Cuadrados Lineal [17]. Empleando este método se minimiza la función:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (10)$$

mediante procesos de iteración, en donde se hace necesario incluir valores de x_j de partida para todo j . Si los valores de partida $(x_1, \dots, x_m)_0$ no son próximos a los valores finales, el proceso de refinamiento puede converger hacia un mínimo relativo, o directamente no converger en absoluto. Por lo tanto, dado a que los valores de partida no pueden tomarse a partir de los valores observados, se hace uso de distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, tomados diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la ICSD (*International Centre Structural Database*) o la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge (*The Cambridge Structural Database System*).

Antes de realizar ajustes y comparaciones teniendo en cuenta todos los parámetros que definen las intensidades, las intensidades calculadas, tomadas de las bases de datos, las cuales están normalizadas a la dispersión de un solo átomo, son escaladas en intensidad respecto a las intensidades observadas, obteniéndose las primeras estimaciones de los denominados factores de escala.

Procediendo según el método de mínimos cuadrados con el objetivo de alcanzar los mejores valores de los parámetros (x_1, \dots, x_m) , que hacen parte de cada uno de los factores de la ecuación de y_{ci} , de forma que se ajusten las intensidades calculadas y observadas, se llega a que la solución del problema requiere de la inversión de una matriz de $m \times m$ elementos, llamada matriz normal que tiene la forma:

$$M_{jk} = - \sum_i 2w_i \left[(y_{oi} - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \cdot \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (11)$$

La complejidad de la matriz normal, es pues, mayor a medida que el modelo incluye un número mayor de variables, ya sean del mismo (más parámetros atómicos) o de distinto tipo (funciones de pico más complejas con más parámetros ajustables). Para simplificar en algo el cálculo de la matriz normal (y hacer posible su programación), se asume que el primer término dentro de los corchetes es nulo. Este término solo se anula si la relación y_{ci} y cada uno de los x_j es lineal. Esto no sucede ni siquiera en los modelos estructurales más sencillos ya que la relación entre $F_{(hkl)}$ y el vector r_j que está inevitablemente presente en la parte estructural del modelo, es de tipo exponencial. Pero es esta simplificación la que permite realizar el cálculo. Al linealizar el sistema, invirtiendo la matriz normal es posible determinar los cambios en x_j según:

$$\Delta x_j = \sum_k M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (12)$$

El proceso de cálculo de M_{jk} con los nuevos valores $x_j = x_{j0} + \Delta x_j$, la inversión de M y el cálculo de Δx_j se repite varias veces hasta alcanzar un conjunto de valores x_j que no cambien de un ciclo al siguiente, es decir representen un mínimo de la función S_y . (Nótese que M_{jk}^{-1} no es el inverso de M_{jk} sino el elemento jk de la matriz inversa de M).

Finalmente, para llevar a cabo la cuantificación de las fases, el método de Rietveld se basa en que las intensidades calculadas a partir de los datos cristalográficos, las cuales están normalizadas al contenido de una sola celda unidad de cada fase, son escaladas, para que concuerden con las correspondientes intensidades observadas, mediante los [factores de escala](#) de cada fase.

Así, los factores de escala de las fases individuales son representativos del número total de celdas unidad de cada fase presentes en el volumen irradiado de la muestra, y por lo tanto, estos pueden ser fácilmente convertidos a peso, volumen o fracciones molares de las respectivas fases. La información acerca de la fracción de peso relativa W mediante el método de análisis cuantitativo por Rietveld para una fase p presente en una mezcla de n fases, se obtiene empleando el algoritmo de Hill y Howard:

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^n (S_i(ZMV)_i)} \quad (13)$$

donde S es el factor de escala obtenido en el último ciclo del refinamiento de Rietveld, Z es el número de unidades fórmula por celda unidad, M es la masa de la fórmula unidad (en unidades de masa atómica) y V es el volumen de la celda unidad (en \AA^3). La sumatoria en i se extiende a todas las fases incluidas en el modelo. Ahora, si una fase amorfa llegase a estar presente en la muestra, los valores de las fracciones de peso podrían ser sobreestimadas. El problema normalmente es resuelto usando el [método del estándar interno](#) [18], [19].

16. **BACKGROUND:** intensidades en el espectro de difracción que son causadas por dispersión incoherente, fluorescencia, y reflexión de los rayos X con otras longitudes de onda que no contribuyen a la información difractada, lo anterior generalmente se expresa en el difractograma de rayos X de una muestra como una línea base de intensidad plana o constante (*flat background*) para todo el rango de [ángulos de Bragg](#) [20].

17. **BACKGROUND DE SONNEVELD&VISSER - GRANULARITY - BENDING FACTOR:** para determinar una función suave que modele el [background](#) en un patrón de difracción el método de modelamiento del *background* de Sonneveld & Visser hace uso de solo el 5 % de los datos del patrón. Los n puntos tomados pueden ser considerados como una primera aproximación al *background*, pero esta aproximación no es muy buena, ya que algunos puntos fueron tomados de lugares donde existen picos de difracción; por lo tanto, para mejorar la aproximación el siguiente paso en el método consiste en:

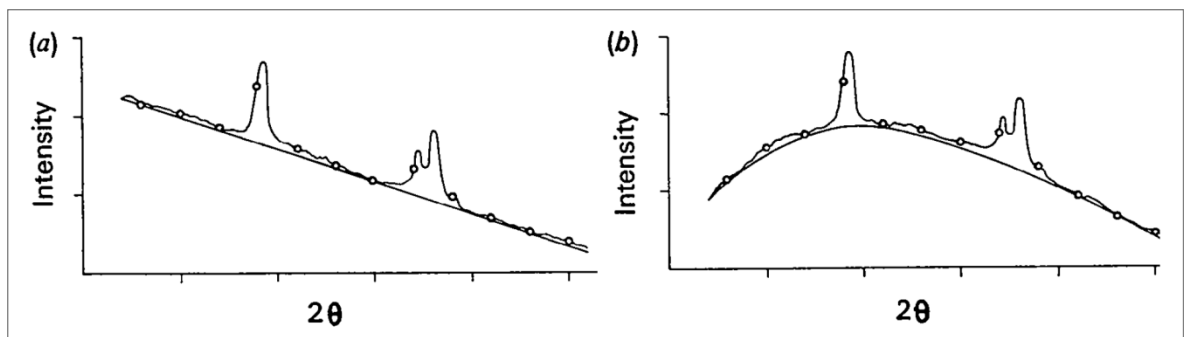
1. considerar cada punto tomado p_i ($i=2, 3, 4, n-1$),

2. calcular $m_i = (p_{i+1} + p_{i-1})/2$,

3. Y si $p_i > m_i$, es decir, si p_i es relativamente más grande que sus vecinos, se reemplaza p_i por m_i .

Después de repetir estos pasos alrededor de 30 veces, las diferencias son tan pequeñas como para que el procedimiento acabe. Uno puede imaginar que si el *background* depende linealmente con 2θ , el resultado de la iteración será una línea recta, lo que es una buena aproximación al *background*, véase la Figura A43.a.

Figura A43. Determinación del background (a) para un background recto, (b) para un background curvado, los círculos corresponden a los puntos considerados.



Fuente: E. J. Sonneveld y J. W. Visser [21].

Sin embargo, el *background* usualmente no depende linealmente de 2θ . Con el fin de permitir una ligera curvatura del *background* el método permite que un punto en el *background* sea ligeramente más alto que la media de sus vecinos. Esto es posible cambiando la instrucción 3 por:

3. si $p_i > m_i + c$, se reemplaza p_i por m_i , el valor de c (bending factor) depende de la curvatura del *background*.

El efecto es el que se ilustra en la Figura A43.b [21].

18. **POLYNOMIAL BACKGROUND – COEFFICIENTS:** en la actualidad los programas que ejecutan el método de Rietveld permiten interpolar el *background* con diferentes tipos de funciones, una de las opciones aproxima el *background* con una función polinomial de la siguiente forma:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^N B_m (2\theta_i)^m \quad (14)$$

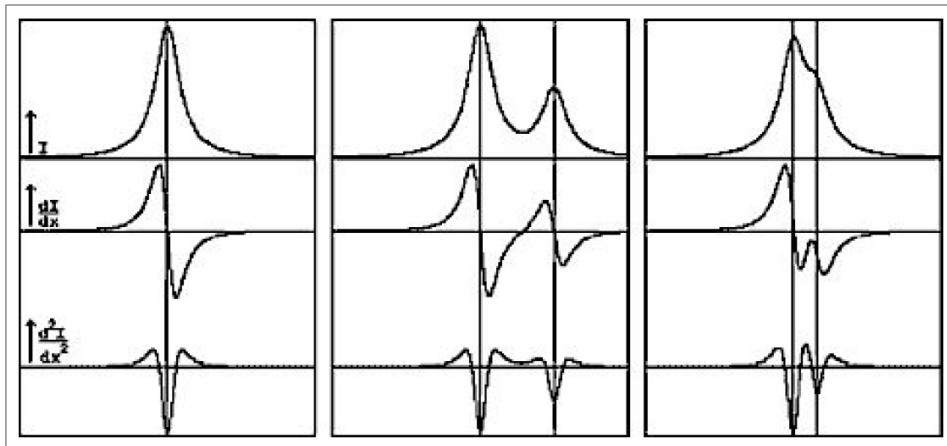
donde B_m son los coeficientes del polinomio, los parámetros del *background* que pueden ser refinados, y N es el orden del polinomio. La sumatoria de la ecuación usualmente se lleva a cabo empezando en $m=0$. Sin embargo, para modelar la difusión pelicular debida a fases amorfas en el material o *backgrounds* crecientes a ángulos bajos, puede incluirse también un factor adicional hiperbólico con $m=-1$ [13].

19. MÉTODO DE LA SEGUNDA DERIVADA – ANCHO DEL PICO: el método de la segunda derivada es un método para el reconocimiento de los picos de un patrón de difracción. El método consiste en calcular la primera y después la segunda derivada de $Y(2\theta)$ con respecto a 2θ , y utilizarlas en la determinación de las posiciones de los picos. Las derivadas pueden ser computadas numéricamente como:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial 2\theta_i} = \frac{Y_{i+1} - Y_i}{s} \quad y \quad \frac{\partial^2 Y_i}{(\partial 2\theta_i)^2} = \frac{Y_{i+2} - 2Y_{i+1} + Y_i}{s^2} \quad (15)$$

donde Y_i , Y_{i+1} y Y_{i+2} son las intensidades de los tres datos consecutivos y s es el paso de la colección de los datos. En vez de suavizar el patrón (*smoothing*), es posible usar un ajuste polinomial en la vecindad de cada punto de los datos con el punto en cuestión en el medio de la secuencia. Una vez se han determinado los coeficientes del polinomio, tanto las primeras como las segundas derivadas son calculadas fácilmente de forma analítica. Para ilustrar como se hace uso de las derivadas en la identificación, considere la Figura A44, la parte superior de las gráficas ilustra perfiles de difracción con uno o dos [picos de Bragg](#), en el medio se representa la primera derivada y en la parte de abajo la segunda derivada. La primera derivada es cero en el máximo del pico, y cambia de signo de positivo a negativo cuando el [ángulo de Bragg](#) aumenta. La segunda derivada revela cada pico de forma más fehaciente, esto es, como consecuencia de valores negativos de la función.

Figura A44. Ilustración método de reconocimiento de picos de la segunda derivada.



Fuente: Panalytical® [22]

El ejemplo de la figura es simulado y por lo tanto, no se ve afectado por ruido. Así, los rangos donde la segunda derivada es negativa pueden ser detectados con confianza. Para impedir que se encuentre una cantidad excesiva de falsos picos, una búsqueda automática de picos se complementa usualmente con varios parámetros de limitación como los que se indicaron en el instructivo al indicar la ejecución de la función *Search Peaks* [13].

20. FACTOR DE ESCALA: es el multiplicador requerido para normalizar las intensidades integradas observadas con las intensidades calculadas absolutas. La intensidad calculada absoluta es la intensidad total dispersada por el contenido de una [celda unidad](#) de una fase en una dirección especificada, por lo tanto, el factor de escala es una constante para cada fase en el material y es representativo del número total de celdas unidad de cada fase presente en el volumen irradiado de la muestra que se esté caracterizando [13], [18].

21. DESPLAZAMIENTO DE LA MUESTRA Y DEL CERO DEL GONIÓMETRO: en la realidad, varias características instrumentales y del espécimen o muestra pueden afectar las posiciones observadas de los [picos de Bragg](#). Estos factores son conocidos como aberraciones sistemáticas, y son usualmente reunidas en un solo parámetro de corrección, $\Delta 2\theta$. Este parámetro es aplicado al ángulo de Bragg idealizado, $2\theta_{calc}$, calculado a partir de las dimensiones de la celda unidad y las longitudes de onda, para determinar los ángulos de Bragg observados $2\theta_{obs}=2\theta_{calc}+\Delta 2\theta$. Para la geometría [Bragg-Bentano o del goniómetro](#), la corrección total es generalmente la suma de seis factores:

$$\Delta 2\theta = \frac{p_1}{\tan 2\theta} + \frac{p_2}{\sin 2\theta} + \frac{p_3}{\tan 2\theta} + p_4 \sin 2\theta + p_5 \cos \theta + p_6 \quad (16)$$

Los dos primeros parámetros, p_1 y p_2 , cuentan para la divergencia axial del rayo incidente, las rejillas o aberturas de colimación física (*Soller slits*) usualmente minimizan la divergencia axial y por lo tanto, estas dos correcciones frecuentemente no se usan. El tercer parámetro considera la divergencia en plano del haz de rayos X, y abarca el hecho de que la muestra en difractor tiene cero curvatura y es plana. Esta geometría de la muestra distorsiona el enfoque ideal en el cual la curvatura de la superficie de la muestra debería variar con el ángulo de Bragg. Esta aberración generalmente es insignificante y es usualmente ignorada en las rutinas de análisis. El cuarto parámetro que corrige el desplazamiento por transparencia de la muestra, considerando el coeficiente de absorción lineal, puede ser crucial cuando se examinan muestras poco absorbentes, como los compuestos inorgánicos, y es usualmente ignorada cuando la muestra es altamente absorbente.

El quinto parámetro es el desplazamiento de la muestra, s , respecto al eje del [goniómetro](#) y se expresa como $p_5 = -2s/R$, donde R es el radio del goniómetro. Esta corrección es substancial, especialmente cuando no es buena o fácil la manera de controlar la posición exacta de la superficie del espécimen.

El sexto parámetro es constante para todo el rango de ángulos de Bragg, es conocido como el error del desplazamiento del zero (*zero shift*) y la correspondiente aberración usualmente surge debido a la configuración inapropiada de los ángulos cero de uno o más ejes del difractor. Este error puede ser fácilmente minimizado mediante la alineación apropiada del goniómetro, sin embargo, en algunos casos, el desplazamiento del cero es inevitable, y por lo tanto, debe ser siempre tenido en cuenta [13].

22. PSEUDO VOIGT – FWHM – PARÁMETROS DE LA FORMA DEL PICO W, 1 Y 2: los parámetros de pico describen el ancho y forma de los picos de difracción y son usados para confinar las intensidades de los picos calculados en el perfil de difracción observado. En el método de refinamiento de Rietveld actual, el ancho máximo a la altura media del pico, H , se modela empíricamente para cada pico, la ecuación que se utiliza para lo

anterior es la de Cagliotti, Pauletti y Ricci, describe la variación de H con θ para perfiles Gaussianos:

$$(FWHM)_G = H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (17)$$

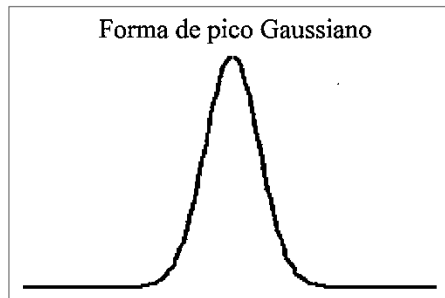
o perfiles Lorentzianos:

$$(FWHM)_L = H_k = X \tan \theta_k + Y / \cos \theta_k \quad (18)$$

donde U, V, W, y X, Y son los parámetros de resolución del ancho medio, son independientes de θ y pueden ajustarse durante el refinamiento [23]. De acuerdo con esto, son varias las funciones para analizar la forma del pico, algunas de ellas con su respectivo gráfico son la forma de pico tipo Gaussiano:

$$G_{ik} = \frac{2}{H_k} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(\Delta 2\theta_{ik})^2}{H_k^2} \right] \quad (19)$$

Figura A45. Forma de pico tipo Gaussiano.

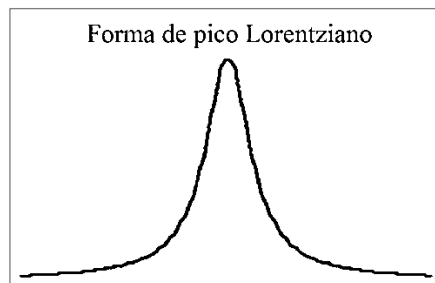


Fuente: J. A. Pinilla Arismendy [18].

la forma de pico tipo Lorentziano:

$$G_{ik} = \frac{2}{\pi H_k} \left[1 + 4 \left(\frac{\Delta 2\theta_{ik}}{H_k} \right)^2 \right]^{-1} \quad (20)$$

Figura A46. Forma de pico tipo Lorentziano.

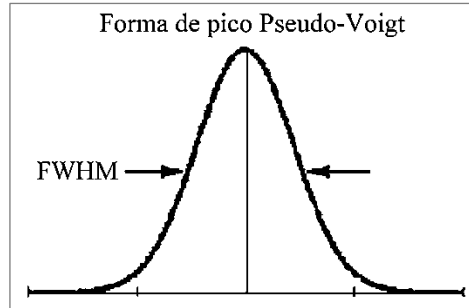


Fuente: J. A. Pinilla Arismendy [18].

y la forma de pico tipo Pseudo-Voigt:

$$G_{ik} = \frac{2\gamma}{\pi H_k} \left[1 + 4 \left(\frac{\Delta 2\theta_{ik}}{H_k^2} \right)^2 \right]^{-1} + (1 - \gamma) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi H_k}} \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(\Delta 2\theta_{ik})^2}{H_k^2} \right] \quad (21)$$

Figura A47. Forma de pico tipo Pseudo-Voigt.



Fuente: J. A. Pinilla Arismendy [18].

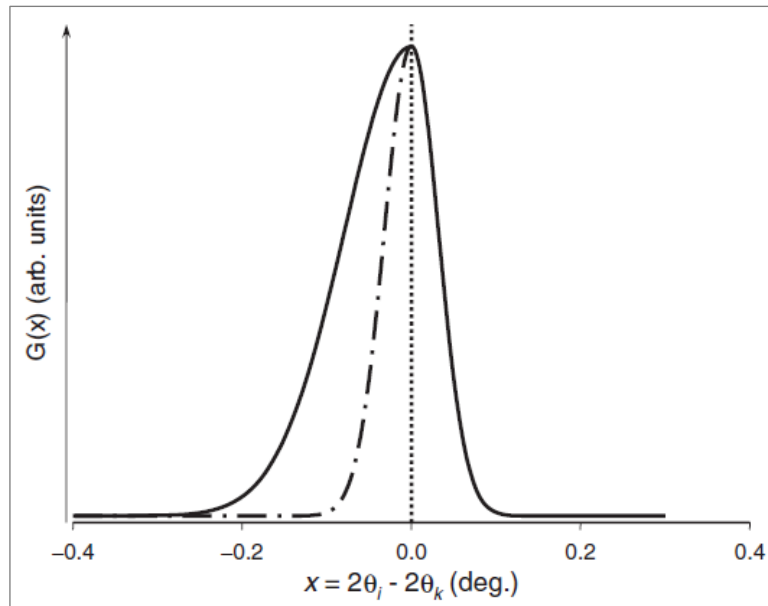
donde $2\theta_i$ es el ángulo de barrido en el i -ésimo punto, $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 2\theta + \gamma_3 (2\theta)^2$ es un parámetro que define la fracción de carácter Lorentziano en el perfil Pseudo-Voigt, y γ_1, γ_2 y γ_3 son parámetros de la forma del pico (*peak shape parameters* 1, 2 y 3) que pueden ajustarse durante el refinamiento [18], [22].

23. PÁRAMETRO DE ASIMETRÍA: Los picos considerados en la [definición 22](#) son centro-simétricos con respecto a sus argumentos x , lo que implica que tanto los ángulos bajos y altos de los [picos de Bragg](#) en el difractograma tienen simetría espejo con respecto a una línea vertical intersectando el máximo del pico. En la realidad, los picos de Bragg son asimétricos debido a variaciones en los factores instrumentales, como divergencia axial del haz de rayos X y geometría no ideal del espécimen, y debido a la curvatura de los [anillos de Debye](#), especialmente a ángulos bajos. Los efectos combinados de asimetría usualmente resultan en que el lado de ángulos bajos del pico es considerablemente más ancho que el lado de ángulos altos, véase la Figura A48.

Una configuración apropiada de instrumento y alineación pueden reducir significativamente este efecto, pero desafortunadamente, no puede ser eliminada completamente, por lo cual puede ser incluida en el proceso de ajuste del perfil. Generalmente existen varias maneras de tratar la asimetría de los picos, todos mediante la modificación de la función seleccionada para modelar los picos, en el caso del protocolo del instructivo la simetría de la función Pseudo-Voigt se rompe al introducir un multiplicador, que aumenta la intensidad de un lado desde el máximo del pico (usualmente el lado del pico de ángulos bajos), y la disminuye en el lado opuesto. La siguiente ecuación expresa la intensidad de corrección, A , en función del ángulo de Bragg:

$$A(x_i) = 1 - \alpha \frac{z_i \times |z_i|}{\tan \theta} \quad (22)$$

Figura A48. Ilustración de la asimetría de los picos de Bragg, línea sólida pico asimétrico, línea punteada pico simétrico.



Fuente: V. K. Pecharsky y P. Y. Zavalij [13].

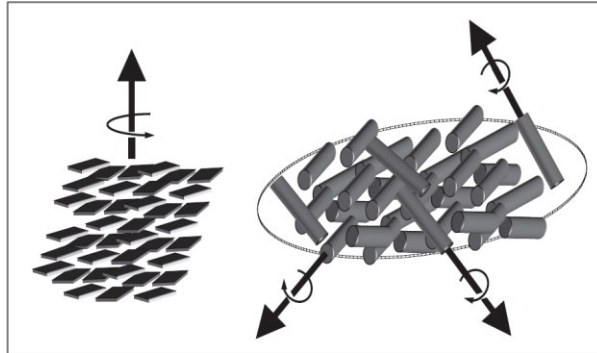
donde α es una variable libre, o el parámetro de asimetría, la cual puede ser refinada durante el ajuste del perfil y z_i es la distancia del máximo del pico simétrico al punto correspondiente del perfil del pico, o $z_i = 2\theta_k - 2\theta_i$. Esta modificación se aplica separadamente a cada pico en el patrón, incluidos los componentes $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ [13].

24. ORIENTACIÓN PREFERENCIAL - DIRECCIÓN DE ORIENTACIÓN PREFERENCIAL PRINCIPAL: Aun cuando el número de cristalitas en una muestra en polvo para difracción se acerque a infinito, no necesariamente los cristalitas están orientados completamente al azar, como lo asume la teoría convencional de [difracción de muestras en polvo](#). La forma externa de los cristalitas juega un papel importante. Cuando los cristalitas son isotrópicos, la orientación no es un problema, pero casi siempre, las formas son anisotrópicas. Las formas más severas de orientación no aleatoria se esperan cuando al moler se producen partículas en forma de plaquetas (generalmente en los minerales y metales) o de agujas (en los materiales fibrosos como los orgánicos), véase la Figura A49 izquierda y derecha respectivamente.

La orientación no aleatoria es llamada orientación preferencial, y puede causar distorsiones considerables a la intensidad dispersada. Los efectos de orientación preferencial son abordados, según se ha mencionado, mediante la introducción del [factor de orientación preferencial](#) en la [ecuación 8](#) y/o mediante la atención en la preparación de las muestras en polvo.

Para entender cómo puede producirse el efecto, considérese unas partículas con forma de plaquetas. Las plaquetas, al ser empaquetadas en un portamuestra plano, tienden a alinearse paralelas, entonces la cantidad de plaquetas que están casi paralelas a la

Figura A49. Casos de orientación preferencial de partículas en forma de plaquetas y agujas.



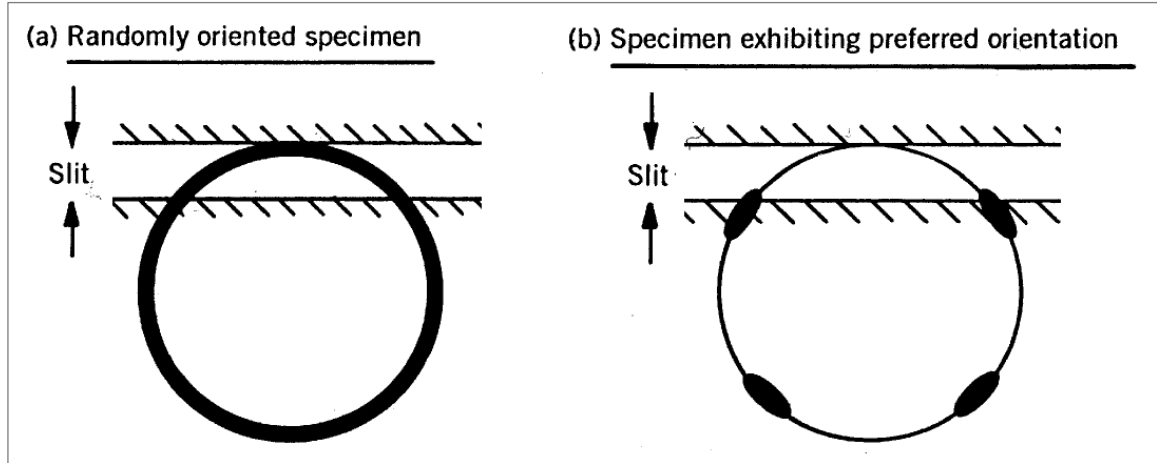
Fuente: V. K. Pecharsky y P. Y. Zavalij [13].

superficie es mayor que la cantidad de plaquetas que están casi perpendiculares. En este caso, una dirección específica que es casi perpendicular a los lados planos del cristalitoes llamado eje de orientación preferencial. Este coincide con el vector de la red recíproca d_{hkl}^{*T} que es normal al lado plano de cada cristalito. Así, la intensidad de las reflexiones de los puntos de la red recíproca con vectores paralelos a d_{hkl}^{*T} es mayor que la intensidad de las reflexiones producidas por cualquier otro punto en la red recíproca (mínima intensidad de aquellos con vectores de red recíproca perpendiculares a d_{hkl}^{*T}). La orientación preferencial en casos como estos es denominada uniaxial, y el eje de orientación preferencial es perpendicular a la superficie del lado plano del espécimen. En el caso de las partículas en forma de agua, estas tienden a acostarse paralelas a la superficie y el eje de orientación preferencial coincide con los ejes alargados de las agujas. Si el eje alargado de las partículas coincide con el vector d_{hkl}^{*T} , entonces las reflexiones de los puntos de la red recíproca con vectores paralelos a d_{hkl}^{*T} son suprimidos en mayor medida que las reflexiones de los puntos con vectores perpendiculares a d_{hkl}^{*T} , los cuales son fuertemente aumentados. Este tipo de casos, son descritos como orientación preferencial en plano. Tanto en la orientación preferencial axial como en la en plano, las reflexiones más afectadas son las correspondientes a los vectores paralelos o perpendiculares a d_{hkl}^{*T} , mientras que el efecto en intensidad de los otros picos de Bragg es intermedia [13].

Una forma visual de ver el efecto de lo descrito es considerando los [anillos de Debye](#) de un espécimen exhibiendo orientación preferencial. A causa de la orientación, según se describió, la distribución de intensidad de los picos de reflexión no es constante, lo que se traduce en anillos de Debye no homogéneos como se ilustra en la Figura A50 [14].

PARÁMETRO DE ORIENTACIÓN PREFERENCIAL DE MARCH-DOLLASE: Considerando lo descrito en la [definición 24](#), tanto en la orientación preferencial axial como en la en plano, las reflexiones más afectadas son las correspondientes a los vectores paralelos o perpendiculares a d_{hkl}^{*T} , mientras que el efecto en intensidad de los otros picos de Bragg es intermedia. Por lo tanto el efecto de orientación preferencial en la intensidad de cualquier reflexión hkl puede describirse como una función radial de ángulo ϕ_{hkl} entre el correspondiente vector d_{hkl}^{*T} y un específico d_{hkl}^{*T} , el cual es la dirección de orientación preferencial principal. El ángulo ϕ_{hkl} puede ser calculado como:

Figura A50. Anillos de Debye de especímenes con y sin orientación preferencial.



Fuente: R. Jenkins y R. L. Snyder [14].

$$\cos \phi_{hkl} = \frac{d_{hkl}^{*T} \cdot d_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*T} d_{hkl}^*} \quad (23)$$

donde el numerador es el producto escalar entre d_{hkl}^* y d_{hkl}^{*T} , vector de la red recíproca correspondiente al pico de Bragg hkl y vector de la red recíproca paralelo al eje de orientación preferencial, respectivamente; el denominador es el producto de las longitudes de los dos vectores.

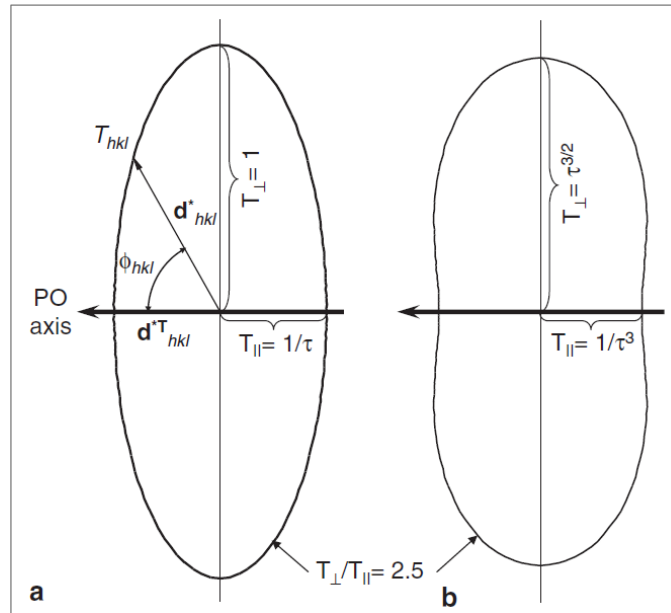
La ecuación radial más simple que describe la distribución anisotrópica del factor de orientación preferencial en función del ángulo ϕ_{hkl} es una elipse (Figura A51.a), y los correspondientes valores del factor $P_{(hkl)}$, factor relacionado con la orientación preferencial en la [ecuación 8](#), viene dado por:

$$T_{(hkl)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\tau^2 \cos^2 \phi_{hkl}^i + \frac{1}{\tau} \sin^2 \phi_{hkl}^i \right)^{-3/2} \quad (24)$$

donde τ es el parámetro de orientación preferencial que se refina en el protocolo respecto a los [datos experimentales](#).

La magnitud del parámetro de orientación preferencial está definido como T_{\perp}/T_{\parallel} , donde T_{\perp} es el factor para los picos de Bragg con vectores en la red recíproca perpendiculares al eje de orientación preferencial, y T_{\parallel} es el mismo para aquellos paralelos al eje. En esta ecuación, propuesta por March Dollase [13], la magnitud de la orientación preferencial T_{\perp}/T_{\parallel} es $\tau^{4/2}$ para partículas en forma de agujas y su inverso ($\tau^{-4/2}$) es para partículas en forma de plaquetas. Un ejemplo de la función de March Dollase para partículas con forma de agujas con magnitud $T_{\perp}/T_{\parallel} = 2.5$ se presenta en la Figura A51.b.

Figura A51. Funciones de orientación preferencial de partículas con forma de agujas representada con una función elipsoidal (a) y de March Dollase (b) con la magnitud $T_{\perp}/T_{\parallel} = 2,5$.



Fuente: V. K. Pecharsky y P. Y. Zavalij [13].

El factor de orientación preferencial, $P_{(hkl)}$, como se definió es proporcional a la probabilidad del punto de la red recíproca, hkl , de estar en posición de reflexión, es decir, la probabilidad de estar localizado en la superficie de la [esfera de Ewald](#). En otras palabras, este factor es proporcional a la cantidad de cristalitos con planos hkl paralelos a la superficie de la muestra en el portamuestras plano. En el caso de partículas con forma de plaquetas, la función $P_{(hkl)}$ tiende a estirarse a lo largo de T_{\parallel} ($T_{\parallel} > T_{\perp}$), mientras en el caso de agujas, tiende a estirarse a lo largo de T_{\perp} ($T_{\parallel} < T_{\perp}$). Por lo tanto, cuando el parámetro de orientación refinado es menor a 1, $\tau < 1$, el efecto de orientación preferencial es de plaquetas, cuando $\tau > 1$ describe orientación preferencial de las agujas y cuando $\tau = 1$ corresponde a una distribución completamente aleatoria de los vectores de la red recíproca y la función de distribución radial se convierte en un círculo con radio unitario, $T_{(hkl)} = 1$ para cualquier ϕ_{hkl} [13].

25. R-BRAGG. Para asesorarse sobre el grado de ajuste del modelo a los [datos experimentales](#) al aplicar el [método de Rietveld](#), es necesario utilizar una serie de números que indican distintas relaciones entre las intensidades observadas (y_{oi}) y las calculadas (y_{ci}). Esta serie de números reciben el nombre de criterios de ajuste del refinamiento, y se calculan a partir de los valores residuales R_p (R-patrón), R_{wp} (R-patrón pesado), R_e (R-esperado), el χ^2 o GOF y el R_B (R-Bragg); todos estos parámetros, menos el último, dependen tanto de los parámetros del perfil (incluido el [background](#)) como de los parámetros estructurales. El valor residual R_B , cuya expresión se presenta a continuación, es especialmente un parámetro bastante útil durante el refinamiento de Rietveld porque es el único criterio de ajuste que prácticamente depende únicamente de los parámetros

estructurales y por lo tanto, principalmente caracteriza la exactitud del modelo de la estructura cristalina.

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum |I_o|} \quad (25)$$

Cuando el algoritmo de Rietveld es estable, los criterios de ajuste deben decrecer gradualmente, mostrando fluctuaciones mínimas cerca de sus valores mínimos, los cuales dependen tanto de las [estructuras usadas](#) como de las condiciones experimentales con las que se tomó el [patrón de difracción](#) [13].

26. MÉTODO DEL ESTÁNDAR INTERNO: para entender en que consiste el método del estándar interno considere la composición de una muestra con contenido de amorfos como la suma de las porciones cristalinas (C) y amorfas (A), siendo la suma igual a 100 % [24]:

$$100\% = C + A \quad (26)$$

La composición de la mezcla de la muestra y del estándar interno, del que hace uso el método, puede ser expresada como la suma de las porciones de estándar interno (R), las fases cristalinas (C_M) y amorfos (A_M), así:

$$100\% = R + C_M + A_M \quad (27)$$

El método de Rietveld permite cuantificar el contenido de las fases cristalinas. La suma de las fracciones de los componentes cristalinos es usualmente normalizada a 100 % por los softwares modernos. El resultado de la cuantificación de Rietveld puede ser expresado como la suma de las proporciones de las fases cristalinas calculadas (C_R) y del estándar interno calculado (R_R), siendo la suma igual a 100 %:

$$100\% = C_R + R_R \quad (28)$$

Aunque las cantidades absolutas de la composición de la mezcla y los resultados de Rietveld son diferentes, las proporciones de porción cristalina y estándar interno son iguales:

$$\frac{R}{C_M} = \frac{R_R}{C_R} \quad (29)$$

Esta ecuación es la base del método del estándar interno. Ahora, añadir un estándar interno a la muestra implica una disolución de la muestra por el estándar. Por lo tanto, la cantidad o porción de amorfos en la muestra es igual a la porción de amorfos en la mezcla multiplicada por un coeficiente de disolución:

$$A = \frac{100\%}{100\% - R} \cdot A_M \quad (30)$$

Considerando que la porción de amorfos en la muestra puede ser expresada como la diferencia 100 % menos la cantidad de componentes cristalinos, se tiene:

$$A = \frac{100\%}{100\% - R} \cdot (100\% - C_M - R) \quad (31)$$

A partir de las ecuaciones 29 y 28, el término de la porción cristalina en la muestra puede ser sustituida y la porción de fases cristalinas calculada por el método de Rietveld puede ser expresada como la diferencia 100 % menos la cantidad calculada de estándar interno:

$$A = \frac{100\%}{100\% - R} \cdot \left[100\% - \frac{R}{R_R} \cdot (100\% - R_R) - R \right] \quad (32)$$

Simplificando esta expresión se llega a la formula final de obtención de la porción de fases amorfas en la muestra por el método del estándar interno es [24]:

$$A = \frac{100\%}{100\% - R} \cdot 100\% \cdot \left(1 - \frac{R}{R_R} \right) \quad (33)$$

27. PORCENTAJE EN PESO DE LA MUESTRA ÓPTIMO DE ESTÁNDAR A AÑADIR CON BASE EN LA EXPRESIÓN DE L. S. ZEVIN: para determinar la cantidad de estándar óptimo a añadir, se basa en los coeficientes de absorción másicos (MACs) de la muestra y del estándar a añadir. En este método, L. S. Zevin [5], propone que la porción de estándar interno para el cual el error analítico es el mínimo, viene dado por la siguiente expresión:

$$PPOE_Z = R = \frac{1}{1 + 2 \mu_s / \mu_m} \cdot 100\% \quad (34)$$

donde $PPOE_Z$ es el porcentaje en peso de la muestra óptimo de estándar a añadir con base en la expresión de L. S. Zevin, μ_s es el [MAC](#) del estándar a añadir y μ_m es el MAC de la muestra.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. A. SPEAKMAN, "Introduction to PANalytical X'Pert HighScore Plus® v3.0," *MIT Center for Materials Science and Engineering*. [Online]. Available: <http://prism.mit.edu/xray/HighScore Plus Guide.pdf>. [Accessed: 19-May-2015].
- [2] J. D. HENAO PENENREY and A. G. GONZALEZ H., "Manual de usuario software X'Pert-Highscore." Laboratorio de materiales cerámicos. Universidad de Antioquia, Medellín, 2010.
- [3] S. A. SPEAKMAN, "Fundamentals of Rietveld Refinement. Refinement of a Mixture," *MIT Center for Materials Science and Engineering*. [Online]. Available: <http://prism.mit.edu/xray/oldsite/6c Fundamentals of Rietveld Refinement Additional Examples HSP.pdf>. [Accessed: 19-May-2015].
- [4] COMUNICACIÓN PERSONAL con Fabio Vargas Galvis, Profesor de la Universidad de Antioquia. Medellín, 2014-11-12. .
- [5] L. S. ZEVIN, "Methods of mixing in quantitative X-ray phase analysis," *J. Appl. Cryst.*, vol. 12, pp. 582–584, 1979.
- [6] "Estructura de los materiales." [Online]. Available: https://alojamientos.uva.es/guia_docente/uploads/2012/474/46047/1/Documento1.pdf. [Accessed: 17-May-2015].
- [7] C. MARCOS PASCUAL, "Estructura química," *Cristaloquímica*, 2013. [Online]. Available: <http://es.slideshare.net/stefhanyPalomino/estructura-quimica>. [Accessed: 19-May-2015].
- [8] "Fluorit-Struktur," *ACADEMIC COMPANY*. [Online]. Available: <http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/451787>. [Accessed: 19-May-2015].
- [9] "Estructura Interna de los Materiales - Estructura Cristalina y Amorfa," *Universidad de Cantabria*. [Online]. Available: <http://ocw.unican.es/enseñanzas-tecnicas/ciencia-y-tecnologia-de-los-materiales/materiales-de-clase-1/Tema3.pdf>.
- [10] WAGNER, "Sistema cristalino," 2012. [Online]. Available: <http://wagnerqualidade.blogspot.com/2012/12/blog-post.html>. [Accessed: 19-May-2015].
- [11] W. F. SMITH and J. HASHEMI, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, 4th ed. Ciudad de México, 2010.
- [12] L. de A. GOBBO, "La difracción de rayos X y el difractómetro." [slides]. PANalytical B.V., s.l., 2015.

- [13] V. K. PECHARSKY and P. Y. ZAVALIJ, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2nd ed. Iowa, 2009.
- [14] R. JENKINS and R. L. SNYDER, "Introduction to X-ray Powder Diffractometry," *Wiley-Interscience Publication*, vol. 410, no. 6827. John Wiley & Sons Inc., New York, p. 415, 2001.
- [15] G. W. CASTELLAN, *Fisicoquímica*, 2nd ed. Naucalpan de Juárez: Pearson Addison Wesley, 1998.
- [16] "Análisis cualitativo por difracción," *s.p.i.* [Online]. Available: http://www.unac.edu.pe/documentos/organizacion/vri/cdcitra/Informes_Finales_Investigacion/IF_SETIEMBRE_2012/IF_QUINONES_MONTEVERDE_FCNM/Capitulo_7.pdf. [Accessed: 18-May-2015].
- [17] C. GIACOVAZZO et al., "Fundamentals of Crystallography," *IUCR text Crystallogr. Oxford Univ. Press*, 1992.
- [18] J. A. PINILLA ARISMENDY, "Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por difracción de rayos-x de muestras policristalinas." Trabajo de Grado (Magíster en Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias., p. 169, 2005.
- [19] R. A. YOUNG, *The Rietveld Method*. New York, 1993.
- [20] "X-ray diffraction glossary." Taylor and Francis Group, LLC., s.l., pp. 403–409, 2010.
- [21] E. J. SONNEVELD and J. W. VISSER, "Automatic collection of powder data from photographs," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–7, 1975.
- [22] PANALYTICAL B.V., "HighScore Plus help archive." PANalytical B.V., s.l., p. 880, 2010.
- [23] A. ALBINATI and T. M. . WILLIS, "The Rietveld method in neutron and X-ray powder diffraction," *J. Appl. Cryst.*, vol. 15, pp. 361–374, 1982.
- [24] T. WESTPHAL, T. FÜLLMANN, and H. PÖLLMANN, "Rietveld quantification of amorphous with an internal standard-Mathematical consequences of the experimental approach," *JCPDS-ICDD. Powder Diffr.*, vol. 24, no. 3, pp. 239–243, 2009.