UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

Mauricio Aparecido Ribeiro

Refinamento da estrutura cristalina de pigmentos baseados no sistema cerâmico $ZrSiO_4 - \alpha Fe_2O_3$ utilizando Difração de raios X, Método de Rietveld, Método de Máxima Entropia e Espectroscopia Mössbauer

Ponta Grossa
2010

MAURÍCIO APARECIDO RIBEIRO

Refinamento da estrutura cristalina de pigmentos baseados no sistema cerâmico $ZrSiO_4 - \alpha Fe_2O_3$ utilizando difração de raios X, Método de Rietveld, Método de Máxima Entropia e Espectroscopia Mössbauer

Dissertação apresentada para a obtenção título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós Gradução em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador:
Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade

Co-orientador:
Prof. Dr. Alexandre Camilo Jr.

Ponta Grossa
2010

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

R484r

Ribeiro, Maurício Aparecido

Refinamento da estrutura cristalina de pigmentos baseados no sistema cerâmico $ZrSiO_4$ - αFe_2O_3 utilizando difração de raios X, Método de Rietveld, Método de Máxima Entropia e Espectroscopia Mössbauer. / Maurício Aparecido Ribeiro. Ponta Grossa, 2010.

105f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa .

Orientador: Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade

Co-orientador : Prof. Dr. Alexandre Camilo Jr.

1.Difração de raios X. 2. Rietveld. 3. Método de máxima entropia. 4. Zirconita. I. Andrade, André Vitor Chaves de. II. Camilo Jr., Alexandre. III. T

.

CDD: 535.84

A meus pais, Antonio e Castorina
E minha namorada, Vanessa Leifeld

Agradecimentos

À Deus pelo dom da vida e ter me protegido desde o dia do meu nascimento.

Ao Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade, que me orientou neste trabalho e compartilhou seus conhecimentos e principalmente pela sua amizade.

Ao Prof. Dr. Alexandre Camilo Jr. pelos seus conhecimentos para efetuar este trabalho, pelo seu companherismo e por sua amizade.

Ao Prof. Dr. Augusto Celso Antunes pelos materiais de estudos cedidos neste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Flávio Marcelino Borges e a aluna de inciação científica, Crislaine Cruz, pela ajuda e pelos seus conhecimentos com a Espectrocopia Mössbauer.

Ao Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva-Santos e a técnica Neide Aparecido Perrucci do Instituto de Química de Araraquara- UNESP, pelas análises de Difração de Raios X.

Ao Prof. Dr. João Batista Marimon da Cunha da Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, pelas análises da espectroscopia Mössbauer.

Aos meu pais, Antonio e Castorina e aos meus irmãos Danilo e Cristiano pelo incentivo e ajuda no encorajamento para vencer os obstáculos da vida.

Aos companheiros do laboratório de Química do Estado Sólido, LabQES, Emeline Korb Tussi, Simone do Rocio Ferraz Sabino e Nilson Bragini Sabino, pela ajuda e pela amizade no decorrer deste dois anos.

Aos amigos Karolline Marques Silva, Michele Cruz, Anderson Arcoverde, Linconl Pinheiro, Leandro Eichelbaum, Fernando Iank pelo companherismo e pela amizade.

A minha namorada, Vanessa Leifeld, por sempre estar ao meu lado nos momentos difíceis, por seu companherismo e por fazer parte da minha vida, te amo.

A Universidade Estadual de Ponta Grossa-UEPG.

Ao Programa de Mestrado em Química Aplicada.

A CAPES pela bolsa.

Resumo

As amostras de zirconita não dopada e dopadas com 1%, 5%, 10%, 15% e 20% em massa de hematita foram preparadas pelo método convencional de mistura de óxidos. Os pós obtidos foram analisados por difração de raios X e espectroscopia Mössbauer com o objetivo de verificar a formação das fases cristalinas formadas e a incorporação do átomo de ferro na estrutura cristalina da zirconita. O Método de Rietveld de refinamento de estrutura cristalina combinado com o Método de Máxima Entropia (MEM) foi utilizado para visualização dos mapas de densidade eletrônica de alta resolução com o objetivo de verificar possíveis perturbações nas densidades eletrônicas dos sistemas em que há incorporação do átomo de ferro na estrutura cristalina da zirconita. As análises de Rietveld-MEM foram realizadas utilizando os programas Rietan-2000 e PRIMA. Para visualização dos mapas de densidade eletrônica foi utilizado o programa VESTA. Na amostra branca houve a presença de quatro fases, zirconita tetragonal ($ZrSiO_4$), moganita monoclínica (SiO_2), quartzo cúbico (SiO_2) e quartzo hexagonal (SiO_2). Nas amostras contendo hematita foram identificadas cinco fases, zirconita tetragonal ($ZrSiO_4$), hematita hexagonal ($\alpha - Fe_2O_3$), moganita monoclínica (SiO_2) e quartzo cúbico (SiO_2) e quartzo hexagonal (SiO_2). Com o uso da espectroscopia Mössbauer foi possível identificar duas espécies químicas do átomo de ferro, a magnética Fe^{3+} na fase hematita, e a espécie paramagnética Fe^{3+}, provavelmente na estrutura cristalina da zirconita, uma vez que não há outra fase cristalina contendo esta espécie. Os cálculos de volume, distância de ligação e ângulo, permitem concluir que esta havendo substituição do ferro paramagnético na estrutura da zirconita. Através dos mapas de densidade eletrônica de alta resolução, obtidos pelo método de máxima entropia, foi possível observar modificações na densidade eletrônica no interior da cela unitária da zirconita possívelmente decorrentes do ferro paramagnético incorporado na sua estrutura cristalina.

Palavras-chaves: Difração de raios X, Rietveld, método de máxima entropia, zirconita.

Abstract

Samples of non-doped zircon, doped with 1%, 5%, 10%, 15% and 20% mass of hematite were prepared by the conventional solid state reaction. The powders were analyzed by X-ray diffraction to verify the formation of crystalline phase and the incorporation of the iron atom in the crystal structure of zircon. The Rietveld method of crystal struture refinement combined with the Maximum Entropy Method (MEM) was used for viewing high resolution electron density maps to investigate possible disturbances in the electron density of the systems in which there is incorporation of the iron atom in zircon crystalline estruture. The Rietveld-MEM analysis were performed using the Rietan-2000 and PRIMA software. To view the electron density maps was carried out using VESTA software. In white sample was detected four phases, tetragonal zircon ($ZrSiO_4$), monoclinic moganite (SiO_2), cubic quartz (SiO_2) and hexagonal quartz (SiO_2). In the samples with hematite was detected five fase, tetragonal zircon ($ZrSiO_4$), hexagonal hematite ($\alpha - Fe_2O_3$) , monoclinic moganite (SiO_2), cubic quartz (SiO_2) and hexagonal quartz (SiO_2). Using Mössbauer spectroscopy was possible to identify two chemical species of the iron atom. The magnetic Fe^{3+} in the hematite phase and paramagnetic species Fe^{3+}, probably in the zircon crystal structure, since there is no crystalline phase containing this species. The volume calculations, distance and bond angles, support the conclusion that there is paramagnetic iron substitution in the zircon structure. Through the high resolution electron density maps, obtained by the maximum entropy method, we observed changes in electron densities, within in the unit cell of zircon possibly arising from the paramagnetic iron incorporated in the crystalline structure.

Keywords: X-ray diffraction, Rietveld, maximum entropy method, zircon.

Lista de símbolos

A	Parâmetro de Assimetria
B	Parâmetro de deslocamento atômico isotrópico do átomo
F_c	Fator de estrutura calculado
F_o	Fator de estrutura observado
FWHM	(Full-width-at-half-maximum) Largura total a meia altura
G	Função de perfil Gaussiana
L	Função de perfil Lorentziana
h,k,l	Índices de Miller
J	Fator de Multiplicidade
Lp	Fator de Lorentz polarização
η_1	Fração Lorentizana para a função de perfil Pseudo-Voigt
η_2	Fração Gaussiana para a função de perfil Pseudo-Voigt
P	Número de parâmetros ajustados
pV	Função de perfil pseudo-Voigt
R_i	Índice de qualidade do refinamento em função das intensidades dos picos de Bragg
R_e	Índice estatisticamente esperado de R_{wp}
R_p	Índice de qualidade do refinamento padrão
R_wp	Índice ponderado da qualidade do refinamento em função dos pontos do perfil de difração de raios X
S	'Goodness fit' ou precisão do ajuste
S	Função de Entropia de Informação de Shannon
U,V,W	Parâmetro que define a largura a meia altura
V	Volume da cela unitária
y_{ic}	Intensidade do perfil de difração calculada
y_{io}	Intensidade do perfil de difração observado
y_{ib}	Intensidade do perfil de difração- radiação de fundo
Φ	Ângulo de fase
θ	Ângulo de difração
λ	Comprimento de onda da radiação
2θ	Ângulo de Bragg
γ	Radiação gama
ρ	Densidade eletrônica

Lista de Figuras

3.1 Representação da rede cristalina da zirconita. Imagem gerada pelo programa VESTA com o arquivo 9000230.cif do banco de dados COD, que representando os grupos (SiO_2) ocupando os sítios tetraedricos. 8

3.2 Representação da rede cristalina da zirconita. Imagem gerada pelo programa VESTA com o arquivo 9000230.cif do banco de dados COD, que representando os grupos (ZrO_2) ocupando os sítios dodecaedricos. 9

3.3 Forma tetragonal bipiramidal dos cristalitos de Zirconita (AMETHYST GALLERIES, 2009) 9

3.4 Representação da rede cristalina da zirconita. Imagem gerada pelo programa VESTA com o arquivo 9000230.cif do banco de dados COD, representando em perspectiva os interstícios da estrutura cristalina da zirconita. 10

3.5 Fragmento de zirconita mineral representando sua cor natural. Imagem obtida no sítio: <http://www.gc.maricopa.edu/earthsci/imagearchive/zircon>. Acesso em 16 dez. 2008. 10

3.6 Fragmento de hematita mineral representando sua cor natural. Imagem obtida no sítio: <http://omnis.if.ufrj.br/ barthem/Hematita.jpg>. Acesso em 18 ago. 2009 13

3.7 Cela unitária da estrutura cristalina da Hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) gerada pelo programa VESTA com o arquivo 9000139.cif do banco de dados COD, (a) cela unitária com as ligações O-Fe, (b) cela unitária com os poliedros de coordenação (FeO_6) 13

4.1 Organograma pada a descrição das etapas das análises estruturais da amostra de zirconita branca e das amostras de zirconita contendo hematita 15

4.2 Representação da geometria do difratômetro de raios X, com a geometria Bragg-Brentano ou $\theta/2\theta$ (CULLITY, 1978) 17

4.3 Procedimento com MME aliado com o MR para obtenção de mapas de densidade eletrônica de alta resolução (TAKATA, 2008). 22

4.4 Esquema do tratamento dos dados obtidos pelo MR para reconstrução da densidade eletrônica de alta resolução (TAKATA, 2008) 24

4.5 Emissão e absorção da radiação γ, (WERTHEIN, 1964) 27

4.6 Geometria transmissão do espectrofotometro de Mössbauer (WERTHEIN, 1964) 28

4.7 Espectro de Mössbauer de transmissão com uma fonte de ^{57}Co. 28

4.8 Esquema do decaimento do ^{57}Co para ^{57}Fe, indicando a meia vida e a diferença de energia em cada estado (ROCHENBERG, 1995). 29

4.9 Representação do deslocamento isomérico do espectro de Mössbauer com a geometria de transição (BANCROFT, 1973) 30

4.10 Representação do deslocamento quadrupolar do espectro de Mössbauer com a geometria de transição (BANCROFT,1973) 31

4.11 Representação do campo hiperfino magnético do espectro de Mössbauer com a geometria de transição (BANCROFT, 1973) 31

5.1 Imagem das amostras de zirconita branca e contendo com hematita nos tons de rosa coral. 33

5.2 Imagem do Difratômetro Rigaku Rint 2000 do Instituto Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita, UNESP, campus de Araraquara 33

5.3 Perfil de DRX da reflexão [101] da estrutura cristalina da zirconita, representando a forma do pico de intensidade 38

5.4 (a) perfil gaussiano $G(\theta)$ e (b) perfil lorentziano $L(\theta)$ da função de Voigt simulados pelo programa Mathcad© 14.0. 39

5.5 Função de Perfil Pseudo Voigt $pV(\theta)$, função de Gauss $G(\theta)$ e a função de Lorentz $L(\theta)$ simuladas pelo programa Mathcad© 14.0 39

5.6 Imagem da simulação da função de Split pseudo Voigt de Toraya, gerada pelo programa Mathcad © 14.0. 40

5.7 Curva de radiação de fundo do padrão de difração da zirconita branca simulada pelo programa Mathcad© 14.0 43

6.1 Espectro de transmissão de Mössbauer da zirconita dopada com 1% de Ferro, apresentando o dubleto da espécie paramagnética (Fe^{3+}) incorporado na estrutura da zirconita e o sexteto da espécie magnética (Fe^{3+}) na estrutura da hematita. 49

6.2 Espectro de transmissão de Mössbauer da zirconita dopada com 5% de Ferro, apresentando o dubleto da espécie paramagnética (Fe^{3+}) incorporado na estrutura da zirconita e o sexteto da espécie magnética (Fe^{3+}) na estrutura da hematita 50

6.3 Espectro de transmissão de Mössbauer da zirconita dopada com 10% de Ferro, apresentando o dubleto da espécie paramagnética (Fe^{3+}) incorporado na estrutura da zirconita e o sexteto da espécie magnética (Fe^{3+}) na estrutura da hematita. 50

6.4 Espectro de transmissão de Mössbauer da zirconita dopada com 15% de Ferro, apresentando o dubleto da espécie paramagnética (Fe^{3+}) incorporado na estrutura da zirconita e o sexteto da espécie magnética (Fe^{3+}) na estrutura da hematita. 51

6.5 Espectro de transmissão de Mössbauer da zirconita dopada com 20% de Ferro, apresentando o dubleto da espécie paramagnética (Fe^{3+}) incorporado na estrutura da zirconita e o sexteto da espécie magnética (Fe^{3+}) na estrutura da hematita. 51

6.6 Gráfico de Rietveld obtido utilizando a função de perfil de Split Pseudo Voitg de Toraya. 53

6.7 Gráfico de Rietveld após o refinamento da assimetria, posições atômicas e a largura toral a meia altura FWHM. 54

6.8 Gráfico de Rietveld após todos os parâmetros terem sido refinados. 55

6.9 (a) Reflexão (011) da fase moganita próxima a reflexão (101) da fase zirconita, (b) reflexão (220) da fase moganita próximo a reflexão (200) da zirconita. 56

6.10 Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra $ZrSIO_4$ sem hematita, tratada termicamente a 1150°C. A curva da diferença entre o perfil calculado e o perfil observado indica a boa qualidade do refinamento. (A) Fase $ZrSiO_4$ zirconita, (B) SiO_4 moganita (quartzo monoclínico),(C) quartzo cúbico (SiO_2) e (D) quartzo hexagonal (SiO_2). 58

6.11 Gráfico de Rietveld da amostra $ZrSiO_4$ contendo 1% de hematita. A curva da diferença entre o perfil calculado e o perfil observado indica a boa qualidade do refinamento. (A) Fase $ZrSiO_4$ zirconita, (B) $\alpha-Fe_2O_3$ (hematita), (C)SiO_4 moganita (quartzo monoclínico),(D) quartzo cúbico e (E) quartzo hexagonal 60

6.12 Gráfico de Rietveld da amostra $ZrSiO_4$ contendo 5% de hematita. A curva da diferença entre o perfil calculado e o perfil observado indica a boa qualidade do refinamento. (A) Fase $ZrSiO_4$ zirconita, (B) $\alpha-Fe_2O_3$ (hematita), (C)SiO_4 moganita (quartzo monoclínico),(D) quartzo cúbico e (E) quartzo hexagonal 62

6.13 Gráfico de Rietveld da amostra $ZrSiO_4$ contendo 10% de hematita. A curva da diferença entre o perfil calculado e o perfil observado indica a boa qualidade do refinamento. (A) Fase $ZrSiO_4$ zirconita, (B) $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita), (C)SiO_4 moganita (quartzo monoclínico),(D) quartzo cúbico e (E) quartzo hexagonal 64

6.23 Representação tridimensional das densidade eletrônicas dos átomos na cela unitária da zirconita. (A) zirconita branca, (B) contendo 1% de hematita (C) contendo 5% de hematita, (D) contendo 10% de hematita, (E)contendo 15% de hematita e (F) contendo 20% de hematita. 77

7.1 Mapa de densidade eletrônica tridimensional obtidos pelo DFT com o programa SPARTAN '06, com a estrutura de partida otimizada pelo método de Rietveld. 80

7.2 Mapa de densidade eletrônica tridimensional obtidos pelo DFT com o programa SPARTAN '06, com a estrutura de partida otimizada pelo método de Rietveld, observando a ligação (Zr-O). 80

Lista de Tabelas

3.1 Código numérico dos pigmentos de zircônita segundo a classificação da DCMA. 6

3.2 Pigmentos obtidos com a matriz ziconita com os íons cromóforos segundo a DCMA. 7

5.1 Quantidade em % massa de zirconita e hematita 32

5.2 Modelo estrutural adotado para a fase $ZrSiO_4(I4_1amd)$, ficha #9000230 . 34

5.3 Modelo estrutural adotado para a fase $\alpha - Fe_2O_3(R\bar{3}c)$, ficha #9000139 . . 34

5.4 Modelo estrutural adotado para a fase $SiO_2(I2/a)$, ficha #9000139 35

5.5 Modelo estrutural adotado para a fase $SiO_2(P\ \ 21\ \ 3)$, ficha #1010921 . . 35

5.6 Modelo estrutural adotado para a fase $SiO_2(P\ \ 31\ \ 2\ \ 1)$, ficha #1011172 . 35

6.1 Parâmetros Hiperfinos da espectroscopia Mössbauer da amostra de zirconita dopada com 1% de ferro e calcinada a 1150 °C 48

6.2 Parâmetros Hiperfinos da espectroscopia Mössbauer da amostra de zirconita dopada com 5% de ferro e calcinada a 1150 °C 48

6.3 Parâmetros Hiperfinos da espectroscopia Mössbauer da amostra de zirconita dopada com 10% de ferro e calcinada a 1150 °C 48

6.4 Parâmetros Hiperfinos da espectroscopia Mössbauer da amostra de zirconita dopada com 15% de ferro e calcinada a 1150 °C 48

6.5 Parâmetros Hiperfinos da espectroscopia Mössbauer da amostra de zirconita dopada com 20% de ferro e calcinada a 1150 °C 49

6.6 Fases das estruturas cristalinas identificadas por difração de raios X na amostra não dopada e nas amostras dopadas com hematita. O XXX representa fase presente na amostra 52

6.7 Dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, SiO_2 Monoclínica, SiO_2 Hexagonal após o refinamento de Rietveld, realizado com o programa Rietan-2000. 57

6.8 Parâmetro da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, SiO_2 monoclínica (Moganita), $\alpha - Fe_2O_3$ hexagonal, SiO_2 cúbico e SiO_2 hexagonal após o refinamento de Rietveld. 59

6.9 Parâmetros da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, SiO_2 Monoclínica (Moganita), $\alpha - Fe_2O_3$ hexagonal, SiO_2 cúbico e SiO_2 Hexagonal após o refinamento de Rietveld. 61

6.10 Parâmetros da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, SiO_2 Monoclínica (Moganita), $\alpha - Fe_2O_3$ hexagonal, SiO_2 cúbico e SiO_2 Hexagonal após o refinamento de Rietveld. 63

6.11 Parâmetros da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, SiO_2 Monoclínica (Moganita), $\alpha - Fe_2O_3$ hexagonal, SiO_2 cúbico e SiO_2 Hexagonal após o refinamento de Rietveld. 65

6.12 Parâmetros da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, SiO_2 Monoclínica (Moganita), $\alpha - Fe_2O_3$ hexagonal, SiO_2 cúbico e SiO_2 Hexagonal após o refinamento de Rietveld. 67

6.13 Análise quantitativa de fase prevista e calculada da fase zirconita nas amostras branca e contendo hematita 70

6.14 Cálculo da variação dos ângulos do tetraedro formado pelo grupo silicato (O-Si-O) que compõem a estrutura da zirconita branca e contendo hematita. Os valores estão em graus (°) 72

6.15 Cálculo da variação do IDT do grupo silicato presente na zirconita branca e contendo hematita 72

6.16 Distância interatômica dos átomos de silício e oxigênio (Si-O) que forma os sítios tetraédricos e zircônio e oxigênio (Zr-O) que forma os sítios dodecaedricos. 73

Sumário

Sumário **xii**

1 Introdução **1**

1.1 Histórico 1

2 Objetivos **3**

3 Revisão de literatura **4**

3.1 Pigmentos cerâmicos 4

3.1.1 Silicato de Zircônio 7

3.1.2 Estrutura cristalina da zirconita 8

3.1.3 Pigmentos a base de zirconita 11

3.1.4 Pigmentos rosa coral 12

4 Técnicas e seus fundamentos **15**

4.1 Organograma do trabalho realizado 15

4.2 Difração de raios X 16

4.3 Método de Rietveld 17

4.4 Método de Máxima Entropia 20

4.4.1 Método de Máxima Entropia na cristalografia 22

4.4.2 Densidade eletrônica de alta resolução 24

4.5 Espectroscopia Mössbauer 27

4.5.1 Isótopo ^{57}Fe 29

4.5.2 Interações Hiperfinas 30

5 Materiais e métodos **32**

5.1 Preparação das amostras 32

5.2 Coleta dos dados 33

5.2.1 Difração de raios X 33

5.2.2 Espectroscopia Mössbauer 36

5.3 Métodos computacionais 36

5.3.1 Programa RIETAN-2000 36

5.3.2 Funções do programa RIETAN 2000 37

5.3.3 Índices R 43

5.3.4 Programa PRIMA 45

6 Resultados e discussões **47**

6.1 Espectroscopia Mössbauer 47

6.2 Difração de raios X 52

6.2.1 Identificação das fases por Difração de raios X 52

6.2.2 Estratégia de Refinamento 53

6.3 Resultados dos refinamentos de Rietveld 55

6.3.1 Amostra de zirconita sem hematita 55

6.3.2 Resultados dos refinamentos das amostras de zirconita com hematita 58

6.4 Análise da evolução do volume da cela unitária e análise quantitativa das fases formadas 69

6.4.1 Análise da evolução do volume 69

6.4.2 Análise quantitativa de fases formadas 69

6.4.3 Índice de distorção tetraédrica e Distância interatômica 71

6.4.4 Índice de distorção tetraédrica (IDT) 71

6.4.5 Distância interatômica 72

6.5 Mapas de densidade eletrônica de alta resolução 74

7 Conclusões **78**

8 Referências **82**

6.14 Gráfico de Rietveld da amostra $ZrSiO_4$ contendo 15% de hematita. A curva da diferença entre o perfil calculado e o perfil observado indica a boa qualidade do refinamento. (A) Fase $ZrSiO_4$ zirconita, (B) $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita), (C)SiO_4 moganita (quartzo monoclínico),(D) quartzo cúbico e (E) quartzo hexagonal 66

6.15 Gráfico de Rietveld da amostra $ZrSiO_4$ contendo 20% de hematita. A curva da diferença entre o perfil calculado e o perfil observado indica a boa qualidade do refinamento. (A) Fase $ZrSiO_4$ zirconita, (B) $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita), (C)SiO_4 moganita (quartzo monoclínico),(D) quartzo cúbico e (E) quartzo hexagonal 68

6.16 Evolução do volume da cela unitária da fase zirconita. 69

6.17 Gráfico da diferença entre a quantidade prevista e da quantidade calculada da fase zirconita. 70

6.18 Tetraedro do grupo silicato da estrutura cristalina da zirconita gerado pelo programa VESTA representando os ângulos α_i. (A) é a representação de um dos três ângulos (O-Si-O) que formam a base do tetraedro e (B) representa um dos três ângulos que formam as faces laterais (O-Si-O) do tetraedro. . . 71

6.19 Gráfico da variação do IDT dos tetraedros de silício da fase zirconita presente na amostra branca e nas amostras contendo hematita. 72

6.20 Gráfico da variação da distância interatômica (Si-O), na amostra branca e nas contendo hematita. 73

6.21 Gráfico da variação da distância interatômica (Zr-O), na amostra não dopada e nas amostras dopadas com hematita. 74

6.22 Mapas de densidade eletrônica da alta resolução obtidos pelo MME. (A) zirconita branca, (B) contendo 1% de hematita, (C) contendo 5% de hematita, (D) contendo com 10% de hematita, (E) contendo com 15% de hematita e (F) zirconita contendo 20% de hematita. 75

Capítulo 1

Introdução

1.1 Histórico

Os pigmentos inorgânicos são conhecidos desde os tempos pré-históricos quando o homem, há aproximadamente sessenta mil anos atrás utilizava o pigmento ocre. Em cavernas na Europa foram encontradas pinturas rupestres feitas com carvão, ocre, manganês marrom e argila. As técnicas de pintura em vidrados e em tingimentos têxteis foram bem desenvolvidas no Egito e na Babilônia. Entre os século 4 e 6 d.C. até fim da idade média houve um notável desenvolvimento, incluindo a reinvenção do pigmento amarelo de Nápoles e algumas tintas têxteis do oriente (GOMES, 2005).

A variação de cores dos pigmentos vem se desenvolvendo gradualmente desde a utilização do vermelho (ocre de hematita) e do preto (óxido de manganês), utilizados pelos homens pré-históricos, até o surgimento dos pigmentos a base de zircônio, que marcam o surgimento dos pigmentos da era moderna. Estes pigmentos são quimicamente estáveis e são mais largamente aplicados. Os pigmentos utilizados pelos egípcios eram baseados em cobre, cobalto e a púrpura de Cássius, que era uma mistura de ácido estânico e ouro coloidal que se prepara lançando estanho numa solução de cloreto de ouro. Estes pigmentos deram lugar à família de pigmentos fundamentados na estrutura de espinélios (sistemas cúbicos de hábitos octaédricos), ou dos pigmentos amarelos baseados na estrutura de titânio, cassiterita e zirconitas (GOMES, 2005).

Em 1704, o químico alemão Heinrich Diesbach, realizando algumas experiências sobre

a oxidação do ferro em uma mistura contendo óleos animais, observou a decomposição de um sólido azul, que ficou conhecido como Azul da Prússia, desenvolvendo assim o primeiro pigmento sintético. Com o avanço tecnológico da ciência no ramo da química, os pigmentos sintéticos substituíram os chamados pigmentos clássicos. No século XIX, a produção de pigmentos sintéticos por processos industriais ampliaram as pesquisas em estruturas mais estáveis com cores e tons mais reprodutíveis. A utilização destes pigmentos possui diversos fins que vão desde tecidos, polimeros, até objetos cerâmicos (GOMES, 2005; DIAS, 2009).

O aumento na produção de materiais cerâmicos para uso na indústria e em artefatos domésticos fez com que o desenvolvimento nos revestimentos em pigmentos seja bem mais caracterizado para análises mais profundas.

Para que estas propriedades físico-químicas do material $ZrSiO_4 - \alpha Fe_2O_3$, tais como sua estabilidade, intensidade de cor e estabilidade termica sejam aperfeiçoadas, os estudos estruturais da matriz com o íon cromóforo são necessários, pois possibilitam um entendimento da reação que ocorre ao se adicionar íons cromóforos na matriz. Então, uma caracterização estrutural do composto $ZrSiO_4 - \alpha - Fe_2O_3$ permitirá a analise do comportamento da estrutura cristalina da matriz zirconita ($ZrSiO_4$) na presença do íon cromófo ferro.

Devido a sua natureza cristalina, a matriz zirconita possibilita o emprego de análises de caracterização estrutural, tais como difração de raios X em materiais policristalinos com o Método de Rietveld, que dará resultados precisos sobre a sua estrutural cristalina. O Método da Máxima Entropia, que torna possível a visualização dos mapas de densidade eletrônica de alta resolução utilizando difração de raios X. A espectroscopia Mössbauer que identificará a natureza do íon cromóforo introduzido na matriz de zirconita.

Assim,a utilização destas técnicas para a caracterizar a estrutura cristalina modificada da zirconita, leva à compreensão do efeito da adição do íon cromóforo nesta estrutura.

Dentro deste contexto, os profissionais das indústrias e pesquisadores na área de química dos materiais podem desenvolver um melhoramento em pigmentos e revestimentos com base nesta matriz. Assim podem então contribuir na evolução na área de caracterização de pigmentos de materiais cerâmicos.

Capítulo 2

Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é a caracterização da estrutura cristalina do pigmento cerâmico $ZrSiO_4 - \alpha - Fe_2O_3$. Com este propósito, definiram-se os objetivos específicos, descritos a seguir:

- Refinar a estrutura cristalina da zirconita utilizando a difração de raios X e o Método de Rietveld;
- Identificar as espécies químicas magnética e paramagnética de ferro presentes nas amostras com a espectroscopia Mössbauer;
- Verificar os efeitos da incorporação do íon cromóforo na estrutura cristalina da zirconita utilizando resultados do cálculo da distância interatômica, ângulo de ligação química, índice de distorção tetraedrica e mapas de densidade eletrônica de alta resolução obtidos pelo método da máxima entropia.

Capítulo 3

Revisão de literatura

3.1 Pigmentos cerâmicos

Segundo Heine (1998) a palavra pigmento origina-se do latim (pigmentum) que significa cor. Uma definição mais abrangente define pigmentos inorgânicos como particulados sólidos de diversas cores, solúveis em substratos nos quais venham a ser incorporados e que não reajam quimicamente ou fisicamente com o meio a ser colorido, por meio de dispersão mecânica (SCHABBACH et al., 1998).

Estas substâncias produzem cor devido a ação de íons cromóforos que absorvem ou refletem a radiação visível de forma seletiva (BONDIOLI, 1998). Os materiais cerâmicos não apresentam um grande número de elétrons livres que possam absorver e emitir cor na região do visível. Por esta razão, são adicionados aos pigmentos um ou mais elementos de transição da tabela periódica, agindo como centro de absorção de luz. Há um grande uso de pigmentos contento vanádio, ferro, cromo, cobalto e cobre entre outros elementos de transição e terras raras. Os pigmentos cerâmicos são classificados de acordo com a estabilização do íon cromóforo (metais de transição) na matriz pigmentante, que pode ser de três tipos: pigmento cerâmico, pigmento mordente e pigmento encapsulado (LÓPES et al., 2001).

- Pigmento cerâmico: é composto do íon cromóforo estável frente à temperatura e à agressão dos esmaltes cerâmicos. Em soluções sólidas, o íon cromóforo faz parte da

estrutura cristalina da matriz substituindo algum íon na rede. Nestes pigmentos, a estabilidade da rede cristalina fornece maior proteção ao íon cromóforo em relação às agressões dos substratos (SALA, 2003). É o caso de espinélios azuis ($CoAl_2O_4$, $Sn-Co_2O_4$, $CoO-ZnO-SiO_2$), espinélios verdes ($ZnCo_2O_4, CoCr_2O_4, TiCo_2O_4$), olivina azul ($Co_2SiO_4$), olivina verde ($Ni_2SiO_4$).

- Pigmentos mordentes: neste caso, o íon cromóforo se deposita na forma de partícula coloidal, sobre as partículas de uma substância suporte que apresenta cargas superficiais sem compensação de carga. Devido a isto, a partícula suporte tende a adsorver sobre sua superfície gases, líquidos ou sólidos mediante forças de Van der Waals. O amarelo de zircônio-vanádio (Zr/V) é um exemplo de pigmento mordente.

- Pigmentos encapsulados: são compostos por um íon cromóforo ocluído em uma matriz encapsuladora, a qual é estável termicamente. O composto cromóforo e a matriz não são solúveis. Dentre as matrizes encapsuladoras, destaca-se a sílica por sua alta estabilidade térmica e química, baixa temperatura de sinterização. Segundo Lópes et al. (2001), estes pigmentos têm sido estudados como uma alternativa para os casos em que ocorre desestabilização em alta temperatura, como acontece com o pigmento vermelho de óxido de ferro dopado com cério, somente após ser encapsulado numa matriz de sílica, se mantém estável para aplicação em fritas industriais a 1.000 °C.

Os pigmentos cerâmicos podem ser classificados baseados na sua estrutura cristalina, em cores solúveis e insolúveis para a produção de esmaltes. As cores solúveis são produzidas pelos íons de elementos de transição, produzindo esmaltes coloridos transparentes, influenciando na cor própria do cerâmico. Cores insolúveis são obtidas por compostos que apresentam uma grande resistência à dissolução no interior do esmalte ficando em suspensão em forma dispersa. A divisão das cores insolúveis é devido às cores produzidas por metais, sendo composto de não-óxidos e óxidos (DIAS, 2008).

Segundo a 'Dry Color Manufacturers Association' (DCMA, 1982), atendendo a exigência da legislação norte americana, os pigmentos foram classificados em 14 estruturas

cristalinas em função de diferentes estabilidades e característica cromáticas (DIAS, 2008).

Esta classificação é através de categorias identificadas numericamente com um código de três dígitos. Os primeiros dígitos do código variam de 1 a 14, que representa a identificação do grupo estrutural ou mineralógico, o segundo dígito do código varia de 01 a 44 representa a identificação os elementos químicos contidos na estrutura e o terceiro dígito do código varia de 1 a 9 que representa a cor que produz cada corante. A tabela 3.1, é um exemplo do código dos pigmentos com base na matriz zirconita segundo os códigos da DCMA.

Tabela 3.1: Código numérico dos pigmentos de zircônita segundo a classificação da DCMA.

Número DCMA	Pigmento
14-42-2	Zirconita azul de vanádio-zircônio $(V, Zr)SiO_4$
14-43-4	Zirconita amarelo de praseodímio-zircônio $(Pr, Zr)SiO_4$
14-44-5	Zirconita rosa de ferro, $Fe - ZrSiO_4$

Desta classificação ficam de fora os pigmentos cerâmicos, os corantes de óxidos simples e os sistemas não óxidos, tais como Se, Au e Pt. (GOMES, 2005)

Na indústria cerâmica, os pigmentos cerâmicos são utilizados na decoração e no revestimento de peças cerâmicas, peças de pavimentação e na preparação de esmaltes ou na coloração da massa cerâmica de grés porcelanato. Segundo Bordioli (1998), a coloração dos pigmentos se dá pela adição do íon cromóforo na rede cristalina da matriz (óxidos ou sistemas de óxidos), tais como: Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, TiO_2, ZrO_2, SnO_2, $ZrSiO_4$ e etc.

A matriz que mais se destaca na indústria cerâmica é o silicato de zircônio ($ZrSiO_4$), por ser um mineral termicamente estável e por acomodar diversos íons cromóforos em sua estrutura cristalina, obtendo os pigmentos. Cerca de 50% a 60% dos pigmentos utilizados na indústria cerâmica são compostos de zirconita para uso de revestimentos e vidrados, devido a sua estabilidade térmica na ordem de 1300 °C além do brilho e intensidade de cor (GOMES, 2005).

É utilizado como material refratário para moldes de fundição, como abrasivo e como constituinte de isolantes, esmaltes e outros materiais resistentes à temperatura, também utilizado como pedra semipreciosa artificial, imitando o diamante e como matriz para pigmentos que são utilizados na indústria cerâmica para ornamentação de peças cerâmicas

e vítreas. As cores obtidas com esta matriz variam com o íon cromóforo incorporado na estrutura cristalina, como mostra a tabela 3.2.

Tabela 3.2: Pigmentos obtidos com a matriz ziconita com os íons cromóforos segundo a DCMA.

Íons cromóforos	Cores
Vanádio	Azul turquesa
Cromo	Verdes
Ferro	Rosa coral
Praseudímio	Amarelo claro
Cobalto	Azul

3.1.1 Silicato de Zircônio

Silicato de zircônio, mais conhecido como zirconita ou zircão ($ZrSiO_4$) é um ortossilicato tetragonal de zircônio, sua composição é de aproximadamente $67,2\%$ de ZrO_2 e $32,8\%$ de SiO_2, que está presente em muitas rochas ígneas como produto primário da cristalização, nas rochas metamórficas como grão de recristalização e nas sedimentares como grãos dentríticos (CETEM, 2008).

A origem do nome zirconita é muito antiga e provavelmente é derivada das palavras árabes 'zar' que significa ouro e 'gun', cor. A formação da zirconita por métodos químicos ocorre com a reação da fase tetragonal da zircônia (ZrO_2) e a fase amorfa da sílica (SiO_2).

A reação química estequiométrica para a formação da zirconita é dada pela equação 3.1.

$$ZrO_2 + SiO_2 \rightarrow ZrSiO_4 \tag{3.1}$$

A zirconita é um mineral funcional com várias aplicações na indústria, principalmente nos setores de fundição, cerâmica e como refratário. Alguns dos príncipais usos da zirconita: (i) Tintas de faceamento para fornos e moldes, (ii) confecção de moldes de fundição, (iii) abrasivos nas indústrias de vidro, tintas e soldas, (iv)refratário à base de zircônio, (v) opacificante para cerâmica industrial e louças, (vi) isolantes térmicos e

elétricos (vii)pigmentos para esmaltes porcelanizados, (viii) cimento refratário, (ix)tijolo para fornos de alumínio, vidro, entre outros.

A matriz zirconita atrai grande interesse no campo da ciência dos materiais devido as suas propriedades físico-químicas, tais como baixa reatividade química, alto índice de refração e atuação como cristal hospedeiro. Além das propriedades físicas químicas a zirconita destaca-se pelas propriedades anti-corrosivas e excelentes propriedades mecânicas tais como: rigidez, resistência e dureza. Devido estas propriedades a matriz zirconita é utilizada em diversos ramos da industria cerâmica, desde esmaltes e vidratos tornando os mais opacos, ou seja, agindo como opacificador (DIAS, 2008).

3.1.2 Estrutura cristalina da zirconita

A estrutura da zirconita é composta de átomos que estão dispostos em um arranjo tetragonal de corpo centrado com classe cristalina ($4/m\ 2/m\ 2/m$) com grupo espacial I 4_1 amd, composta de quatro grupos silicatos (SiO_2) ocupando os sítios tetraédricos, com mostra a figura 3.1 e quatro grupos de zircônia (ZrO_2) ocupando os sítios dodecaedricos (CETEM, 2008), como ilustrado na figura 3.2.

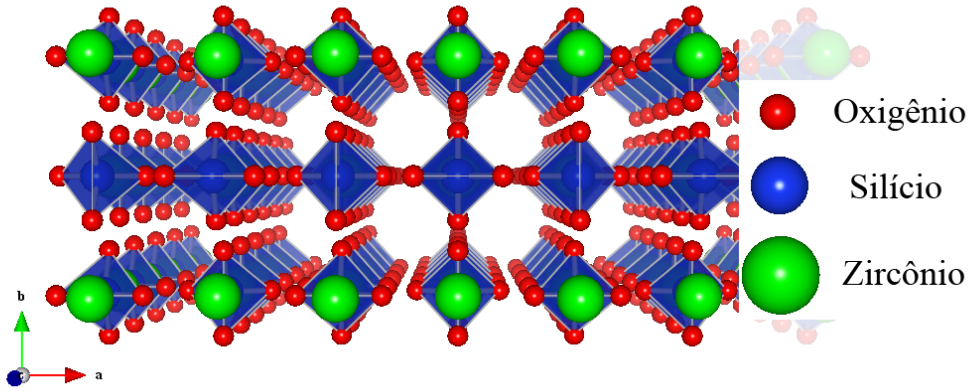

Figura 3.1: Representação da rede cristalina da zirconita. Imagem gerada pelo programa VESTA com o arquivo 9000230.cif do banco de dados COD, que representando os grupos (SiO_2) ocupando os sítios tetraedricos.

Ambos os cátions (Zr^{4+} e Si^{4+}) ocupam posições de simetria $4\bar{2}m$ e os átomos de oxigênio ocupam posições de simetria m. Cada átomo de oxigênio está unido a um silício,

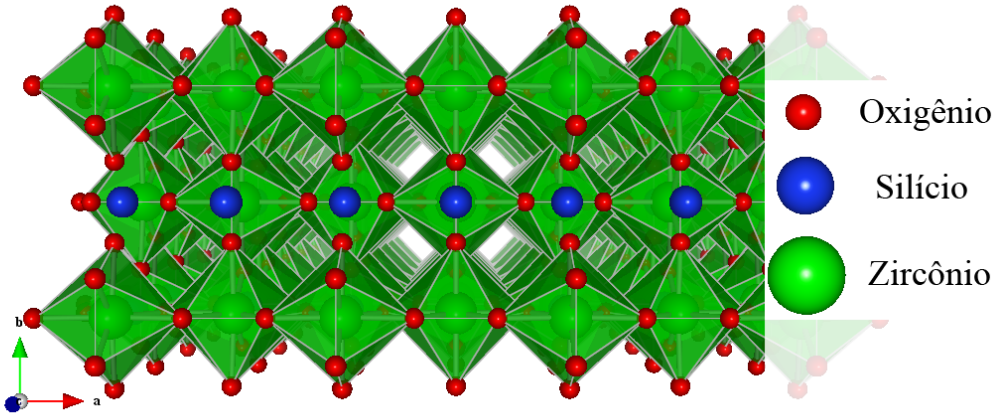

Figura 3.2: Representação da rede cristalina da zirconita. Imagem gerada pelo programa VESTA com o arquivo 9000230.cif do banco de dados COD, que representando os grupos (ZrO_2) ocupando os sítios dodecaedricos.

aproximadamente a uma distância de $1,62$ Å, unido a um zircônio a uma distância aproximadamente $2,23$ Å, e a outros quatro oxigênios a $2,27$ Å. O ânion poliédrico $(SiO_4)^{4-}$ é um tetraedro dispenoide, alongado paralelamente a [001]. Os ângulos formados pelas ligações O-Si-O no grupo silicato da estrutura são aproximadamente de 97º e 116º. Os átomos de zircônio estão rodeados por oito átomos de oxigênio formando um dodecaedro irregular ZrO_8. Os cristalitos possuem um formato tetragonal bipiramidal, como mostra a figura 3.3.

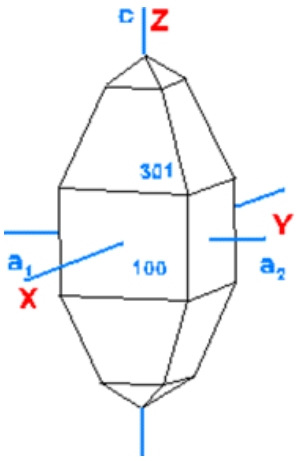

Figura 3.3: Forma tetragonal bipiramidal dos cristalitos de Zirconita (AMETHYST GALLERIES, 2009)

A estrutura da zirconita é uma estrutura aberta, pois existe vazios no meio dos grupos SiO_4 e ZrO_8 , formando canais vistos da direção [001], como observado na figura 3.4,

podendo ser encontrado impurezas intersticiais na sua estrutura.

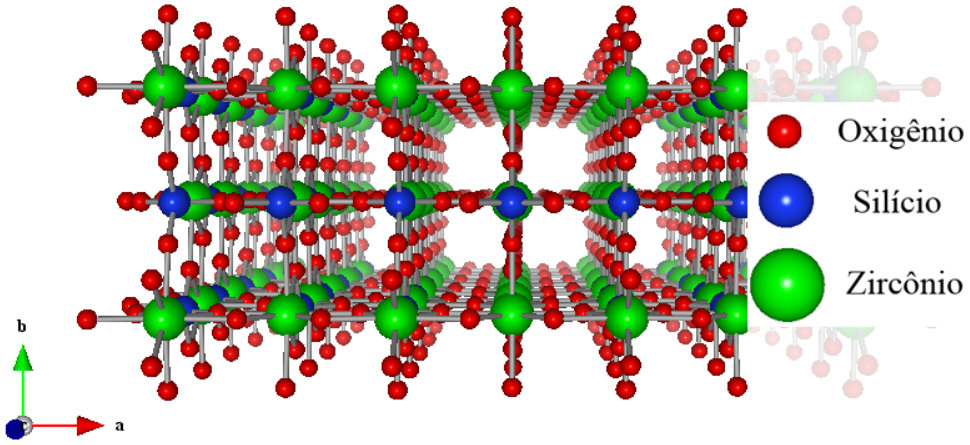

Figura 3.4: Representação da rede cristalina da zirconita. Imagem gerada pelo programa VESTA com o arquivo 9000230.cif do banco de dados COD, representando em perspectiva os interstícios da estrutura cristalina da zirconita.

A sua cor natural varia desde incolor passando pelo amarelo dourado, vermelho, marrom ou verde. A figura 3.5 mostra a hábito do cristal. Seu peso molecular é $183,31\ g/mol$, com uma dureza de $7,5$, com clivagem na direção [200], quando ocorrem fraturas de forma irregular (PAULUK, 2008).

Figura 3.5: Fragmento de zirconita mineral representando sua cor natural. Imagem obtida no sítio: <http://www.gc.maricopa.edu/earthsci/imagearchive/zircon>. Acesso em 16 dez. 2008.

3.1.3 Pigmentos a base de zirconita

Pigmentos com base na matriz zirconita são de grande uso na indústria cerâmica devido a sua alta estabilidade química e alta resistência para a dissolução durante a cozedura do esmalte (ALMEIDA et al., 2007). Seu alto potencial de coloração, que recentemente fora descoberto, proporciona a zirconita oportunidades para desenvolvimento de novos tons de pigmentos para a utilização na indústria cerâmica.

Segundo Ozel (2007), a zirconita atua como matriz hospedeira de íons cromóforos de metais de transição com cores diferenciadas.

Pigmentos com base na matriz zirconita são utilizados desde 1948. O primeiro a ser utilizado foi com o dopante vanádio. Em geral, os pigmentos utilizados com a matriz zirconita são preparados pelo método cerâmico tradicional, que consiste no tratamento térmico de uma mistura equimolar de ZrO_2 e SiO_2 mais o agente cromóforo e mineralizadores, que são aditivos que contribuem para a taxa de reação e torna a mistura mais uniforme. Porém os mineralizadores são eficazes para reduzir a temperatura de formação do pigmento (SHOYAMA, 1998).

Entretanto, devido ao preço alto do ZrO_2 e SiO_2 e as altas temperaturas que requer na preparação, vem-se tentando a produção dos pigmentos diretamente com o mineral natural, afim de encontrar um método menos dispendioso (ZHANG, 2003).

Para a DCMA, somente íons como vanádio, praseodímio e ferro são utilizados como dopantes na matriz zirconita. Acredita-se que o cobalto e o cromo também possam ser utilizados nesta matriz. (OZEL, 2007; AKHTAR, 2001; PAULUK, 2008).

Pigmentos com matriz zirconita dopados com o íon vanádio produzem pigmentos na cor de azul turquesa. A reação para a formação dos pigmentos ocorre via mistura convencional de óxidos, com ZrO_2 e SiO_2 em proporções estequiométricas com óxido de vanádio (V_2O_5). (CORTES et al., 2004; FAZENDA, 2005).

Com íon cromóforo de vanádio (V^{4+}), ocorre uma inserção do íon na rede da matriz zirconita da forma parcialmente substitucional com os íons Zr^{4+} e Si^{4+}, ocupando freqüentemente os sítios tetraédricos. Para baixas concentrações de vanádio ocorrem em ambos os sítios de coordenação, sítios tetraédricos de silício ou dodecaedricos de zircônio.

(ALARCÓN, 2000; TORRES, et al. 2002; CASELLI, et al. 2002).

A dopagem com praseodímio na matriz zirconita produz pigmentos cerâmicos nos tons de amarelo. O pigmento cerâmico $Pr - ZrSiO_4$ é o que mais se aproxima do amarelo claro quando se utiliza o método de mistura de óxidos. A reação se dá através dos óxidos de zircônio (ZrO_2), silício (SiO_2) e óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}), reagindo com um mineralizador (CASELLI, et al. 2002; DEL NIRO,2004). Em geral, a localização do íon praseodímio é na posição dodecaedral triangular de Zr^{4+}, podendo substituir ambos os sítios de coordenação, tetraédrico de silício ou dodecaédrico de zircônio, na cela unitária da zirconita (BADENES et al., 2002; LEE et al., 2008).

Acredita-se que a adição de cobalto na matriz de zirconita resulta em pigmentos azuis, devido à solução sólida de cobalto na rede da zirconita. A adição de cobalto na síntese reduz a temperatura de cristalização, a transição de fase tetragonal da zirconita, que está relacionada com a alteração dos sítios tetraédricos da zircônia, onde ocorre a mudança de cor do pigmento. O cobalto diminui o tamanho de partícula zirconita e afeta a maneira que os sistemas SiO_2 e ZrO_2 cristalizam-se. (PAULUK, 2008; CAVA et al. 2005).

3.1.4 Pigmentos rosa coral

A dopagem da matriz zirconita com ferro para a formação de pigmentos nos tons de rosa - coral é um dos mais utilizados na indústria cerâmica de revestimentos e vidrados (CAPPELLETTI et al., 2005).

É sabido que a matriz zirconita tem a capacidade de aceitar a substituição de seus cátions por íons cromóforos, assim a hematita pode ser uma importante contribuinte de átomos de ferro para a produção de pigmentos com a matriz zirconita (CARRETO et al., 2001).

A hematita é encontrada frequentemente em rochas e solos. Na figura 3.6, observa-se a cor da hematita que varia do vermelho-sangue até o preto.

Seu arranjo atômico é hexagonal compacto, com um grupo espacial é R $\bar{3}c$. Os arranjos dos cátions produzem octaedros (FeO_6), onde cada octaedro possui como vizinho outro octaedro de coordenação como mostra a figura 3.7.

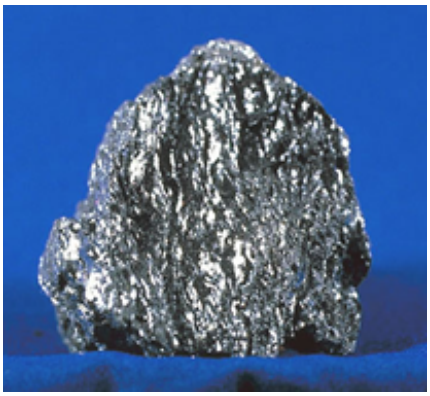

Figura 3.6: Fragmento de hematita mineral representando sua cor natural. Imagem obtida no sítio: <http://omnis.if.ufrj.br/ barthem/Hematita.jpg>. Acesso em 18 ago. 2009

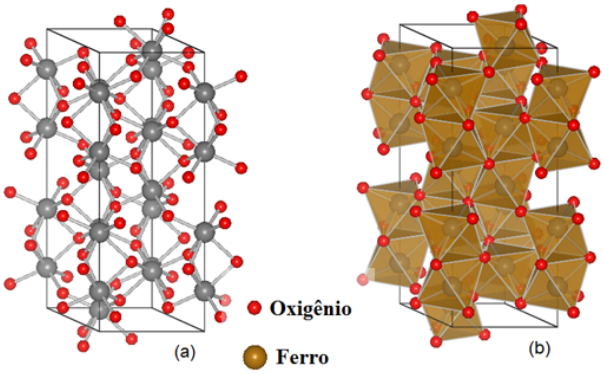

Figura 3.7: Cela unitária da estrutura cristalina da Hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) gerada pelo programa VESTA com o arquivo 9000139.cif do banco de dados COD, (a) cela unitária com as ligações O-Fe, (b) cela unitária com os poliedros de coordenação (FeO_6)

Segundo Berry (1999), a zirconita ao reagir com o óxido de ferro $\alpha - Fe_2O_3$, forma o pigmento zirconita-ferro nos tons de rosa-coral. A cor deste material está associado com a presença de Fe^{3+} em sítios de baixa simetria e com a presença de $\alpha - Fe_2O_3$ encapsulada.

Segundo Cappelletti (2005), o íon ferro nesta matriz hospedeira de pigmentos é detectada pela espectroscopia Mössbauer de ^{57}Co. A presença do íon cromóforo na estrutura da matriz pode ser dada de duas formas:

1. A posição do cátion pode ser intersticial ou substitucional;

2. Encapsulamento de hematita.

As amostras preparadas pelo método cerâmico com a presença de mineralizadores apresentam o ferro na forma de hematita e a espécie Fe^{3+} paramagnética. Foi verificado que o alojamento efetivo de ferro na rede da zirconita depende da concentração final do

dopante no pigmento. Para reações com concentração maior de 1 % de hematita em massa, a cor é predominante pela inclusão da hematita. A existência de cátions Fe^{3+} na estrutura cristalina da zirconita dá-se possivelmente em sítios de coordenação quatro do retículo, substituindo o silício e não em posições intersticiais (BERRY, 1999; CORTÉS,2004).

Capítulo 4

Técnicas e seus fundamentos

4.1 Organograma do trabalho realizado

A figura 4.1 descreve as etapas desenvolvidas para análise estrutural da matriz zirconita contendo com 1%, 5%, 10% e 20% de hematita.

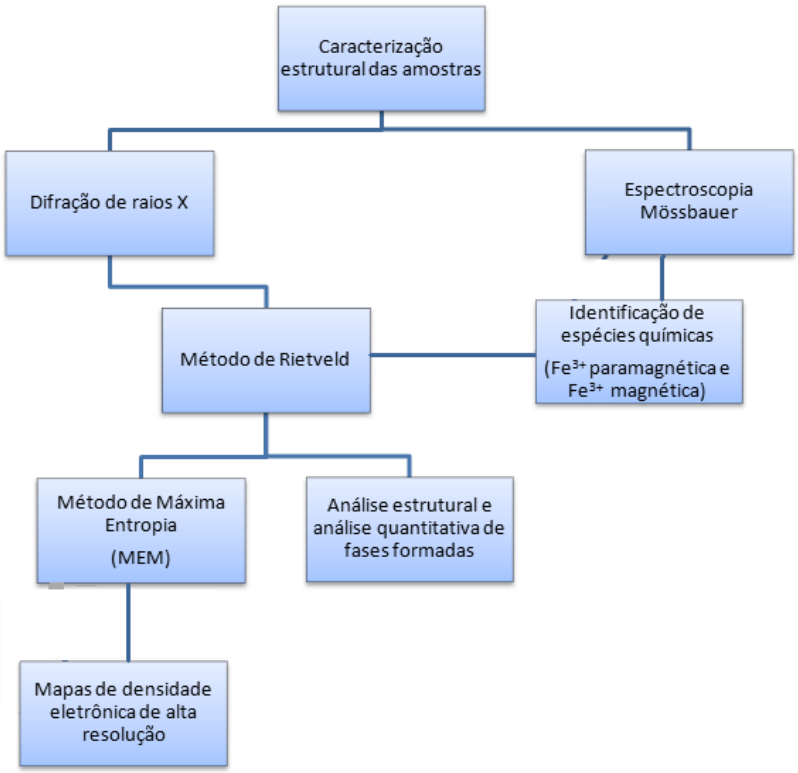

Figura 4.1: Organograma pada a descrição das etapas das análises estruturais da amostra de zirconita branca e das amostras de zirconita contendo hematita

4.2 Difração de raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas de natureza semelhante à luz visível. Seu comprimento de onda vai de 0,05 ângström (5 pm) até centenas de angstrons (1 nm). Para a DRX os raios X são de alta energia na ordem de 10^{-10} m, que apresentam um campo elétrico e um magnético que oscilam de forma senoidal e perpendiculares entre si. São obtidos a partir da emissão de elétrons de um dispositivo que são acelerados por uma diferença de potencial. Estes elétrons colidem com um anteparo (alvo) que produzem dois tipos de radiação: o espectro contínuo que resulta na desaceleração do elétron durante a penetração no alvo e o outro é o raio X característico do material do alvo (CULLITY, 1978).

Na química, a difração de raios X (DRX) pode gerar informações valiosas sobre a estrutura de compostos cristalinos.

A análise de DRX, constitui em um dispositivo que capta os raios X difratados que traça o espalhamento dos raios X difratados pela rede cristalina, ou seja, a forma da rede cristalina e estrutura que difratou os raios X.

Estas ondas reemitidas reforçam-se mutuamente em algumas direções e canceladas em outras. O material utilizado é comumente na forma de pó fino, pois as partículas encontram-se orientadas aleatoriamente, o que assegura que a lei de Bragg seja satisfeita para alguns planos cristalográficos (CULLITY, 1978; SANTOS, 2008).

A equação 4.1 é a lei de Bragg que estabelece que ocorrerá a difração quando a diferença de percurso entre duas ondas difratadas na rede cristalina for um número inteiro de comprimento de onda.

$$n\lambda = 2d_{hkl}sen(\theta) \tag{4.1}$$

Onde λ é o comprimento de onda característico da mira, d é o espaçamento entre os planos que geram interferência construtiva, ou seja, a distância dos planos atômicos do cristal, θ é o ângulo de incidência dos raios X e (hkl) são os índices de Miller, que

descrevem os planos existentes em uma estrutura cristalina (CULLITY, 1978).

Dois fatores geométricos são importantes para a lei de Bragg:

1. O feixe incidente a normal ao plano refletor e o feixe difratado são sempre coplanares;

2. O ângulo entre o feixe difratado e transmitido é sempre 2θ.

A figura 4.2 é a representação da geometria do difratômetro de raios X, denominada de geometria Bragg-Brentano, onde T é a fonte de emissão dos raios X, D é o detector, C é o porta amostra .

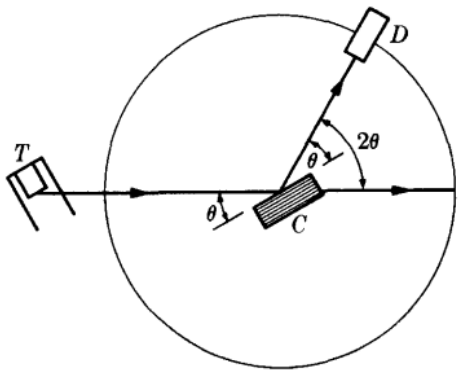

Figura 4.2: Representação da geometria do difratômetro de raios X, com a geometria Bragg-Brentano ou $\theta/2\theta$ (CULLITY, 1978)

4.3 Método de Rietveld

O método de Rietveld (MR) foi desenvolvido por Hugo M. Rietveld na década de 60. O MR é um método de refinamento de estrutura cristalina, fazendo uso dos dados de DRX ou de difração de neutrons (DN) pelo método do pó. A estrutura cristalina é refinada pelo MR de forma a fazer com que o difratograma calculado com base nesta estrutura se aproxime melhor possível do difratograma observado, ou seja, os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento. Os valores atingidos no final do refinamento representam a estrutura cristalina real (SANTOS, 2008; ANDRADE, 1997).

A intensidade calculada do perfil de DRX dada pela equação 4.2 é a usada pelo método de Rietveld atualmente, considerando a soma de todas as reflexões que contribuem para

a intensidade do ponto observado.

É comum a presença de mais de uma fase cristalina no composto, logo a intensidade de um ponto tem a contribuição de picos superpostos. Leva em conta a superposição das intensidades observadas provocada por todas as fases cristalinas presentes na amostra (SANTOS, 2008).

$$y_{ic} = \varphi_{rsi} + \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} Lp_{h\varphi} |Fh\varphi|^2 G_{h\varphi_i} a_{h\varphi_i} P_{h\varphi_i} + y_{bi} \tag{4.2}$$

Onde y_{ic} é a intensidade calculada, φ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial no ponto i, característica da amostra devido a distribuição aleatória das fases na mesma, S é o fator de escala, J_h é a multiplicidade da reflexão **h**, Lp_h é o fator de Lorentz e de polarização, F_h é o fator de estrutura, G_{hi} e a_{hi} são respectivamente os valores da função de perfil e da função de assimetria no i-ésimo ponto,P_h é a função para corrigir a orientação preferencial e y_{bi}é a intensidade da radiação de fundo no i-ésimo ponto (PAULUK, 2008).

Portanto, para cada um dos n pontos no difratograma é calculada uma intensidade y_{ic} na qual é comparada com a intensidade observada. As variações dos parâmetros podem alterar tanto a forma quanto a intensidade dos picos. O que o MR fará é variar estes parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada ($\epsilon = y_{ic} - y_{io}$) atinja um valor mínimo. Ou seja, o processo de ajuste é feito pelo método de mínimos quadrados. A quantidade a ser minimizada é dada pela equação 4.3, chamada de função minimização.

$$M = \sum_{j} w_j (y_{oi} - y_{ic})^2 = \sum_{j} w_j (\epsilon_i)^2 \tag{4.3}$$

Onde $w_j = \frac{1}{y_{oi}}$, y_{oi} intensidade observada e y_{ic} intensidade calculada.

Parâmetros de cada fase que variam durante o refinamento:

1. Estruturais

- Posições atômicas;
- Parâmetro da cela unitária;
- Fatores de ocupação;
- Fator de escala;
- Parâmetro de deslocamento atômico.

2. Não estruturais

- Parâmetros da largura à meia altura (U, V, W);
- Assimetria;
- Orientação preferencial;
- Coeficientes da radiação de fundo.

O MR é um método computacional devido ao grande número de variáveis envolvidas durante o processamento. Bons programas gratuitos para uso acadêmico contendo o método de Rietveld são utilizados, tais como DBWS-9807a, GSAS, RIETAN-2000, MAUD e FullProf. Podem ser encontrados no sitio HTTP://www.ccp14.ac.uk. Neste trabalho foi utilizado o programa Rietan 2000, que possibilitou o uso das funções 'split', que ajusta a largura total a meia altura dos picos de difração, os parâmetros primários de perfil para picos individuais.

4.4 Método de Máxima Entropia

O método de máxima entropia (MME) é uma ferramenta matemática para a otimização de funções não lineares. Tem origem na teoria da informação e a teoria estatística. Este método foi exposto por Edwin Thopson Jaynes, que mostrou uma equivalência entre a mecânica estatística e a entropia de informação de Claude Elwood Shannon. A teoria de informação de Shannon considera a perda de informação na compressão e na transmissão de mensagens com ruído no canal como um problema rigorosamente matemático (JAYNES, 1957). O MME ataca este problema matemático referente ao ruído e a perda de informação.

Portanto, o MME é um algoritmo de decovolução que maximiza uma função em uma imagem. A resolução desta imagem depende da relação sinal-ruído (BUCKS, 1990; SILVIA, 2009). Originalmente foi desenvolvido para reconstrução de probabilidade mais provável e com menos ruído.

O emprego do MME é vasto, pois possibilita o emprego no tratamento de dados de forma estatística, sendo então empregado em análises espectrais de ressonância magnética (RMN), espectroscopia na região do infravermelho (IR), física de plasma, DN, DRX, astronomia e etc (BUCKS, 1990).

O físico austríaco Ludwing Boltzmann, definiu a entropia de um sistema como a medida do seu grau de desordem, através da seguinte equação 4.4:

$$S = k.\ln\theta \tag{4.4}$$

Onde k é uma constante positiva de ajuste dimensional e θ é o número de estado do sistema. A desordem D deste sistema é diretamente proporcional ao número de estados, logo a equação 4.4 é descrita na seguinte forma:

$$S = k.\ln D \tag{4.5}$$

Portanto, se S mede o grau de desordem do sistema, -S mede o grau de ordem do sistema. Uma das mais importantes variantes da equação 4.5 é a entropia de Shannon, também conhecida como entropia de informação (SHANNON, 1948), definida pela equação 4.6:

$$S(X) = -k \sum_{i=1}^{n} P_i \ln(P_i) \tag{4.6}$$

Onde S(x) é a entropia da variável aleatória X, que denota a probabilidade de que X esteja no estado i, k é uma constante positiva de ajuste dimensional, n número total de estados e P é a distribuição de probabilidade da entropia.

Portanto, o MME consiste em procurar a distribuição de probabilidade que maximiza a entropia de informação, sujeita as restrições da informação. Sua aplicação na cristalografia está aliada ao método de Rietveld que oferece um estudo mais preciso nas posições dos átomos que compõem a estrutura cristalina, dando um ótimo modelo com parâmetros estruturais bem ajustados (TAKATA, 2008).

A figura 4.3 é um esquema do procedimento do MME aliado com Método de Rietveld no tratamento dos dados do DRX para o refinamento da estrutura cristalina e na obtenção das densidades eletrônicas do de alta resolução no interior da cela unitária, que possibilita em posições atômicas mais precisas.

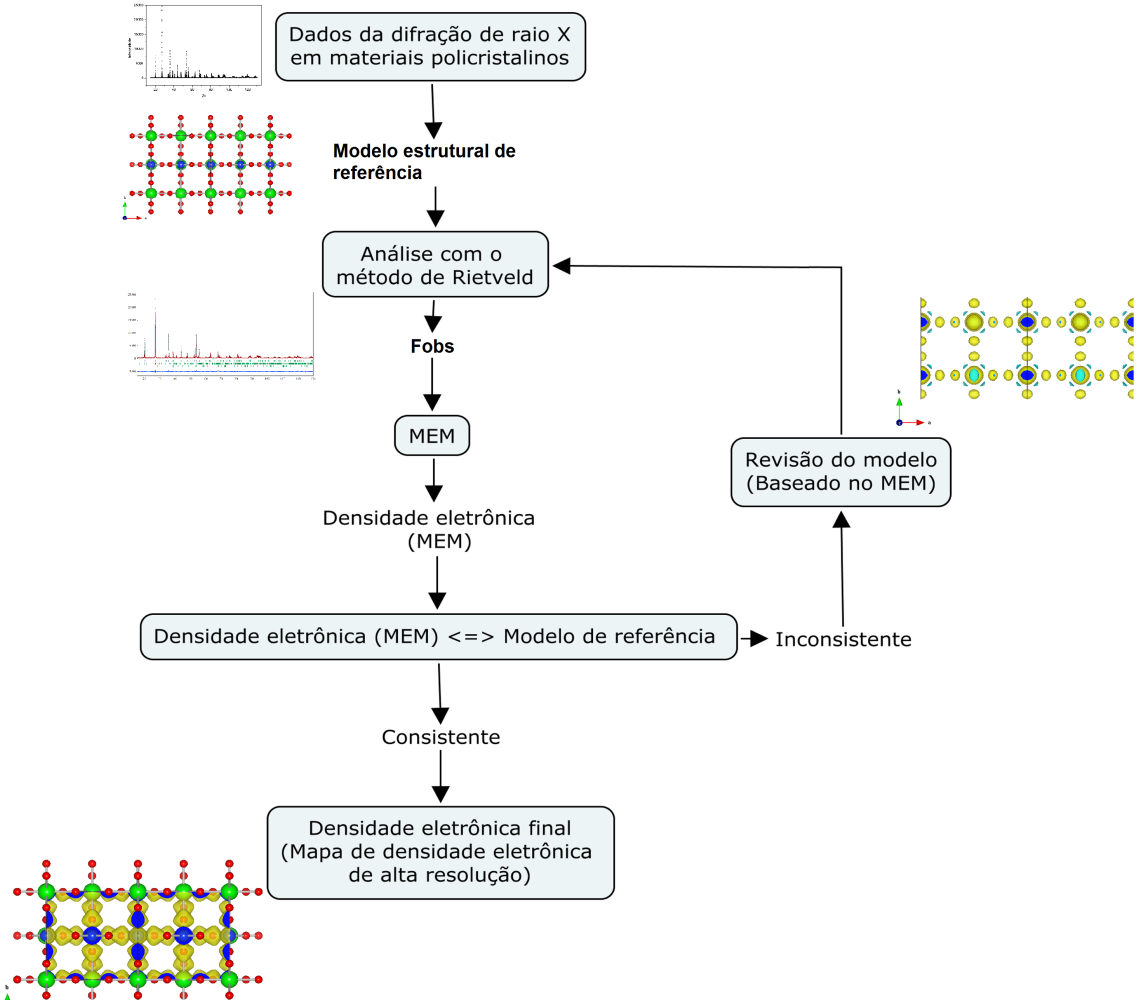

Figura 4.3: Procedimento com MME aliado com o MR para obtenção de mapas de densidade eletrônica de alta resolução (TAKATA, 2008).

4.4.1 Método de Máxima Entropia na cristalografia

Na cristalografia, o MME é utilizado para uma melhor resolução dos mapas de densidade eletrônica, tais mapas possibilitam uma melhor visualização do comportamento da densidade eletrônica no interior da cela unitária. A densidade eletrônica obtida pelos cálculos com os dados DRX e pelo MR é descrita pelo fator de estrutura.

O fator de estrutura (equação 4.7) é uma função de distribuição de probabilidadde eletrônica que descreve as posições atômicas no interior da cela unitária (ANDRADE, 1997; BUCKS, 1990).

$$F(h,k,l) = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 V\rho(x,y,z)exp[-2\pi i(xh+ky+lz)]dxdydz \tag{4.7}$$

Onde V é o volume da cela unitária, $\rho(x,y,z)$ é a densidade eletrônica no interior da cela unitária,(h,k,l) são os indices de Miller, (x, y, z) são as coordenadas atômicas dos átomos que constituem a cela unitária.

O cálculo da densidade eletrônica $\rho(x,y,z)$ é possível devido a transformada inversa de Fourier do fator de estrutura dada pela equação 4.9.

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_h \sum_k \sum_l F(hkl)exp[-2\pi i(hx+ky+lz)] \tag{4.8}$$

A densidade eletrônica dada pela equação 4.9 possui informações faltantes, que é devido ao problema de fase dos raios X, do cálculo da transformada inversa de Fourier e etc (COLLINS, 1982). O MME é interpretado como uma lente virtual que ajusta a imagem com defeitos por meio de métodos computacionais, formando assim uma imagem mais limpa da densidade eletrônica (figura 4.4). Portanto o MME, ao calcular a informação faltante permite a reconstrução de densidade eletrônica de alta resolução, corrigindo o problema da transformada inversa de Fourier.

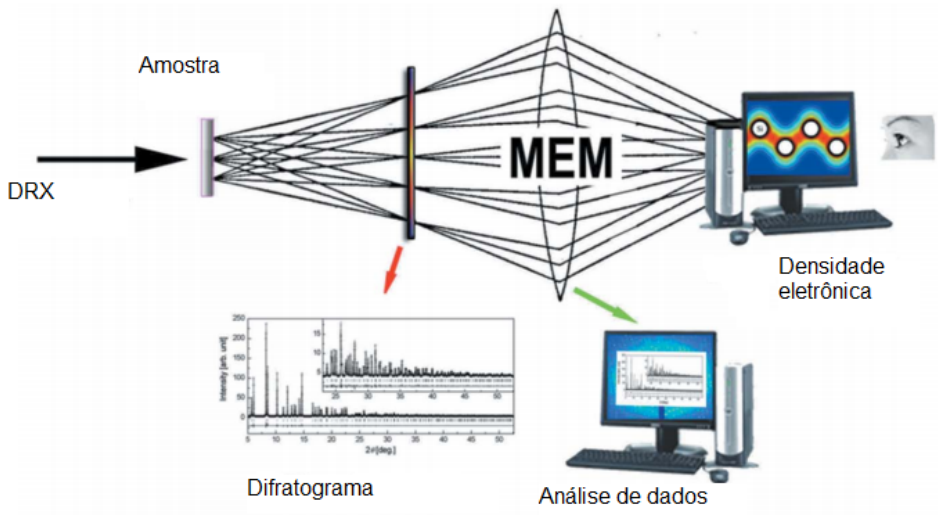

Figura 4.4: Esquema do tratamento dos dados obtidos pelo MR para reconstrução da densidade eletrônica de alta resolução (TAKATA, 2008)

4.4.2 Densidade eletrônica de alta resolução

O MME aplicado em conjunto com o método de Rietveld em dados cristalográficos destina-se na obtenção da densidade eletrônica de alta resolução, que possibilita uma localização atômica mais precisa e na visualização de possíveis deformações na densidade eletrônica causada na dopagem de amostras. A densidade de alta resolução é calculada através da otimização da função de entropia de informação dada pela equação 4.9, sob algumas restrições.

$$S = -\sum_{k=1}^{N} \rho_k \ln \frac{\rho_k}{\tau_k} \tag{4.9}$$

Sendo

$$\rho_k = \frac{\rho_k^*}{\sum_{k=1}^{N} \rho_k^*} \tag{4.10}$$

Onde $N = Na.Nb.Nc$ é o número total de pixels no interior da cela unitária, pois a densidade eletrônica no interior da cela unitária é representada por pixels, que ao longo dos

eixos cristalográficos a, b e c são Na, Nb e Nc respectivamente, ρ_k a densidade eletrônica normalizada na direção $\mathbf{r}_k$ na rede espacial 3D, ρ_k^* a densidade na direção $\mathbf{r}_k$ e densidade normalizada em τ_k derivada da informação apriori (DILINIAN, 2002).

A função de entropia quando maximizada para calcular a densidade eletrônica no interior da cela unitária, (equação 4.9), segue as seguintes restrições:

1. $\rho > 0$
2. $C_F = \sum_{j=1}^{M_F} \frac{|F_c(\mathbf{h}_j) - F_0(\mathbf{h}_j)|^2}{\sigma_j^2} = M_F$. Esta restrição é referente à estatística do tipo χ^2, definida pela teoria dos erros, onde M_F é o número total de reflexões com fases conhecidas $alpha_j$, $F_c(\mathbf{h}_j)$ é o fator de estrutura calculado pela reflexão $\mathbf{h}_j$, é o fator de estrutura observado pela reflexão $\mathbf{h}_j$ e $\sigma_j \equiv \sigma(|F_0(\mathbf{h}_j)|)$ é o desvio padrão estimado do fator de estrutura observado $F_0(\mathbf{h}_j)$.
3. $C_N = \sum_{k=1}^{N} = 1\rho_k = 1$. É a restrição de normalização das densidades eletrônicas.

As reflexões das intensidades integradas sobrepostas na difração de pó podem ser introduzidas no cálculo do MME usando a restrição G dada pela equação 4.11.

$$C_G = \sum_{j=1} M_G \frac{|G_{cj} - G_{oj}|^2}{\sigma_j^2} = 1 \tag{4.11}$$

Com

$$G_{cj} = \frac{\sum_{n=1}^{L_j} m(\mathbf{h}_n)|F_c(\mathbf{h}_n)|^2}{\sum_{n=1}^{L_j} m(\mathbf{h}_n)} \tag{4.12}$$

Onde M_G é o numero total intensidades integradas sobrepostas, G_{oj} é a soma das intensidades integradas sobrepostas num grupo de reflexão j, L_j é o número de reflexões sobrepostas no grupo e $m\mathbf{h}_h$ é a multiplicidade da n-ésima reflexão.

Para solucionar a equação S com as restrições citadas anteriormente, utiliza-se o método dos multiplicadores de Lagrange, que é muito utilizado para resolução de proble-

mas de otimização de funções não lineares que encontra seus extremos suscetíveis a uma ou mais restrições. Portanto pelo método dos multiplicadores de Lagrange (DILINIAN, 2002), tem-se:

$$Q = S - \frac{\lambda}{2}\left(\frac{C_F + C_G}{M_F + M_G} - 1\right) - \mu(C_N - 1) \tag{4.13}$$

Onde S é função de entropia de informação, λ é o multiplicador de Lagrange para C_F e C_G e o μ multiplicador de Lagrange para C_N . Para maximizar a função Q pelo método dos multiplicadores de Lagrange, tem-se as seguintes derivadas parciais:

$$\frac{\partial Q}{\partial \rho_k} = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \lambda} = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \mu} = 0$$

Logo, as soluções da equação Q pelo método dos multiplicadores de Lagrange, que maximizam a entropia de informação para o sistema com as restrições (1), (2), (3) e a restrição G, fornecem a densidade eletrônica de alta resolução no interior da cela unitária, que é dada pela seguinte solução:

$$\rho_k = \frac{\tau_k}{\sum_N^{k=1} \tau_k e^{\left(-\lambda \frac{\partial C}{\partial \rho_k}\right)}} e^{\left(-\lambda \frac{\partial C}{\partial \rho_k}\right)} \tag{4.14}$$

Onde

$$C = \frac{C_F + CG}{2(M_F + M_G)} \tag{4.15}$$

Calcular ρ_k requer métodos computacionais, pois a equação 4.14 não pode ser solucionada analíticamente (KUMAZAWA, 1995).

4.5 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma ferramenta poderosa para estudos estruturais em diversas áreas da ciência, tais como física, química, biologia, geologia, metalurgia, etc. Descoberto por Rudolf L. Mössbauer, que observou pela primeira vez o efeito que leva seu nome. Esta técnica, consiste no uso do efeito Mössbauer na identificação de espécies químicas usando radiação γ. Na sua forma mais usada, a espectroscopia Mössbauer de absorção, uma amostra sólida é exposta a radiação γ, e um detector mede a intensidade da radiação transmitida através da amostra.

O efeito Mössbauer consiste no decaimento radioativo após a emissão de partículas α e β, o núcleo transmuta para outro elemento isótopo. Este núcleo fica inicialmente em um estado de maior energia instável. Ao cair para o estado de menor energia estável, emite a radiação γ, ou seja, a energia corresponde à diferença entre os níveis de energia do estado excitado e do estado fundamental, como mostra a figura 4.5 (MURAOKA, 2004). Se o raio γ atinge núcleos idênticos ao emissor no estado fundamental, será absorvido. Esta absorção somente ocorrerá se a energia para excitar o núcleo for a mesma dos raios γ tendo assim uma absorção nuclear ressonante. A absorção depende dos seguintes fatores: (i) das ligações atômicas que contêm o núcleo emissor e a (ii) forma de resposta deste núcleo ao decaimento (WERTHEIN, 1964; BANCROFT, 1973).

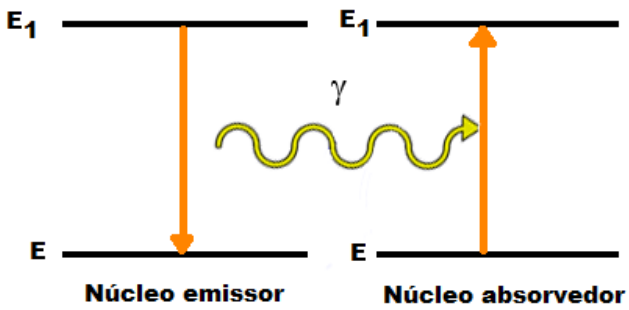

Figura 4.5: Emissão e absorção da radiação γ, (WERTHEIN, 1964)

A análise da espectroscopia Mössbauer consiste em uma fonte emissora e um observador (amostra). A fonte é montada em um transdutor, que produz um movimento oscilatório, variando a velocidade de zero a um valor máximo na direção do observador (MORETO, 2007). A amostra é localizada entre a fonte e um detector; assim, quando o fóton não é absorvido, ele atravessa a amostra e atinge o detector, porém quando o raio de forma ressonante é reemitido em qualquer direção, a taxa de contagem dos fótons detectados é menor do que quando a amostra não absorve a radiação. A figura 4.6 ilustra a disposição fonte-amostra-detector também conhecido como geometria de transição, sendo a geometria mais utilizada nas análises.

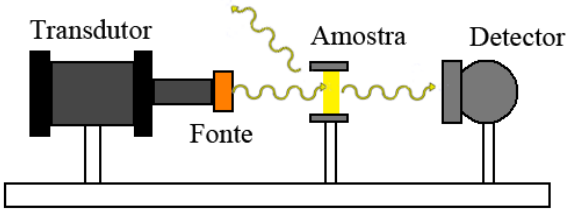

Figura 4.6: Geometria transmissão do espectrofotometro de Mössbauer (WERTHEIN, 1964)

O espetro de Mössbauer na figura 4.7, consiste em uma curva de contagens transmitida versus a velocidade relacionada com a variação de energia do raio. Este espectro é conhecido como espectro de transmissão e é caracterizado por vales de ressonância.

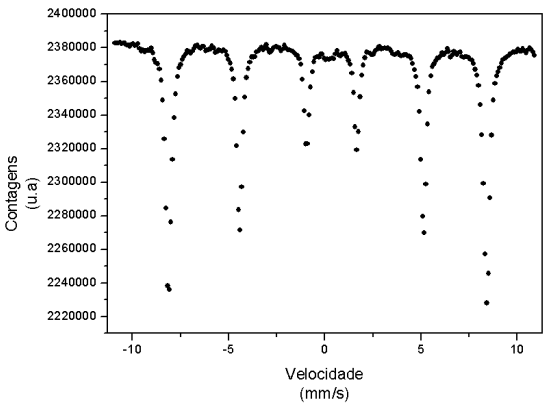

Figura 4.7: Espectro de Mössbauer de transmissão com uma fonte de ^{57}Co.

Segundo Ivashita (2006), o efeito Mössbauer foi detectado em 108 transições de raios γ, em 88 isótopos de 46 elementos diferentes, embora teoricamente seja detectada em todos

os elementos químicos, cujo o núcleo no estado excitado emite a radiação γ ao transmutar para um estado de menor energia.

4.5.1 Isótopo ^{57}Fe

Para ocorrer a absorção de radiação e o efeito Mössbauer, a radiação deve ter a energia apropriada para as transições nucleares dos átomos a serem analisados (ROCHENBERG, 1995).

A espectroscopia de Mössbauer pode ser aplicada somente a um pequeno grupo de isótopos que preenchem estes requisitos, tais como: ^{57}Fe, ^{129}I, ^{119}Sn, e ^{121}Sb. O isótopo mais estudado é ^{57}Fe.

A radiação provém, neste caso, de uma fonte de ^{57}Co o pai radioativo, com um tempo de meia vida de 270 dias, transmutando para o ^{57}Fe em um estado excitado de $I = 5/2$ (figura 4.8) o decaimento ocorre de duas maneiras:

1. Cerca de 10% decai para o estado fundamental;

2. Cerca de 90% decai para o estado excitado com energia de $14,4$ keV com $I = 3/2$ emitindo a radiação γ que é usada na espectroscopia Mössbauer para a detecção do ferro nas amostras.

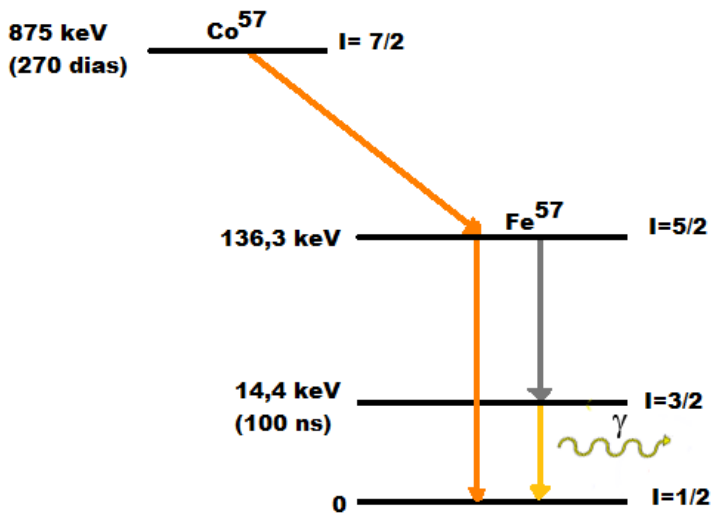

Figura 4.8: Esquema do decaimento do ^{57}Co para ^{57}Fe, indicando a meia vida e a diferença de energia em cada estado (ROCHENBERG, 1995).

4.5.2 Interações Hiperfinas

Deslocamento isomérico σ

O deslocamento isomérico é devido a mudança na densidade eletrônica no núcleo quando um átomo é incorporado em um sólido ou em uma molécula. As mudanças na energia dos estados fundamentais e excitados, podem não ser necessariamente iguais. O deslocamento pode ser provocado se amostras de um mesmo material são estudados em diferentes temperaturas, sendo parâmetros relacionados com o estado de oxidação ou de valência dos átomos que compõem a amostra. A figura 4.9, mostra com o deslocamento isomérico é observado no espectro de transição de Mössbauer (ROCHENBERG, 1995; WERTHEIN, 1964; BANCROFT, 1973).

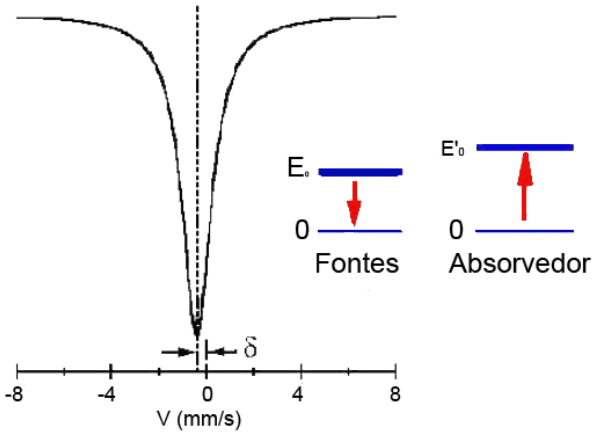

Figura 4.9: Representação do deslocamento isomérico do espectro de Mössbauer com a geometria de transição (BANCROFT, 1973)

Deslocamento Quadrupolar

Mede o desvio da simetria cubica ou esférica, das cargas externas ao núcleo e resulta na interação do momento quadrupolar nuclear com o gradiente de campo elétrico na região do núcleo. Refletindo o afastamento do núcleo da simetria cúbica e é proporcional ao gradiente de campo elétrico. O momento de quadrupolo nuclear é fixo para cada isótopo, assim o valor do deslocamento quadrupolar pode ser utilizado para sondar a vizinhança do íon dopante na estrutura cristalina ou do átomo a ser observado em outros compostos (ROCHENBERG, 1995; WERTHEIN, 1964; BANCROFT, 1973).

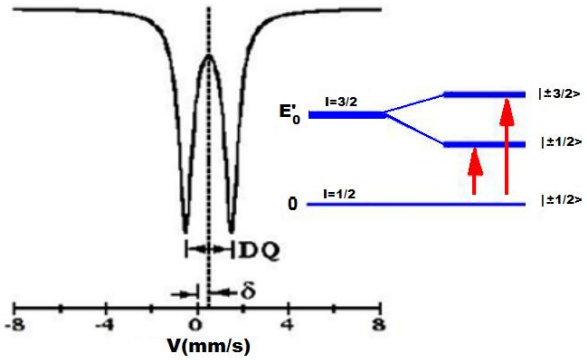

Figura 4.10: Representação do deslocamento quadrupolar do espectro de Mössbauer com a geometria de transição (BANCROFT,1973)

Campo hiperfino magnéticos

Medido pela distância nas linhas de ressonância figura 4.11, é resultado do acoplamento do momento magnético que atua sobre o núcleo, com momento de dipolo nuclear. Quando as interações magnéticas e elétricas são combinadas é possível medir simultaneamente campo magnético hiperfino e o gradiente campo elétrico (ROCHENBERG, 1995; WERTHEIN, 1964; BANCROFT, 1973).

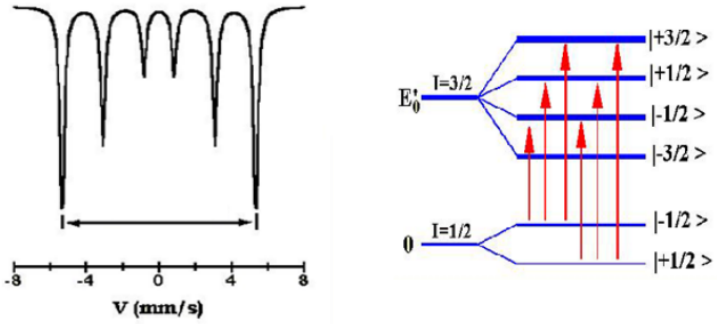

Figura 4.11: Representação do campo hiperfino magnético do espectro de Mössbauer com a geometria de transição (BANCROFT, 1973)

Capítulo 5

Materiais e métodos

5.1 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas pelo aluno de iniciação ciêntifica, Juliano Duarte Albany, do curso de Química Tecnológica sob a orientação do Prof. Dr. Augusto Celso Antunes, do Departamento de Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa. O método utilizado foi o processo convencional de mistura de óxidos. O processo convencional de mistura de óxidos consiste na mistura estequiométrica dos reagentes de partida e sua posterior homogeneização em um moinho. A mistura é então calcinada à alta temperatura para permitir a interdifusão dos cátiosn dos elementos constituintes do pigmento.

Foram preparadas as amostras com $ZrSiO_4$ (silicato de zircônio) e $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita) em quantidades equimolares (% em massa). Todas as amostras foram homogeneizadas em água destilada por um período de três horas. Foram deixadas na estufa a 105^oC até a completa evaporação da água. O produto formado foi transformado em pó e tamisado em um peneira com malha 200, os pós resultantes foram calcinados a 1150^oC por uma hora, como mostra a tabela 5.1.

Amostras	Ndop	Fe1	Fe5	Fe10	Fe15	Fe20
$ZrSiO_4$	100%	99%	95%	90%	85%	80%
$\alpha - Fe_2O_3$	0%	1%	5%	10%	15%	20%

Tabela 5.1: Quantidade em % massa de zirconita e hematita

Na figura 5.1, observa-se as misturas resultantes, conforme a variação da concetração

de hematita.

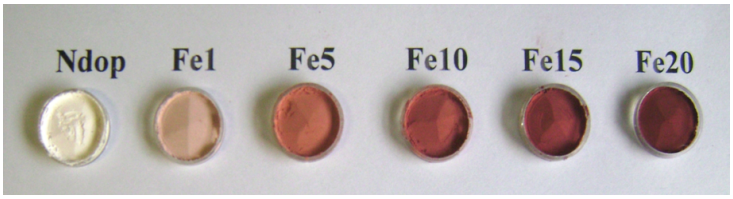

Figura 5.1: Imagem das amostras de zirconita branca e contendo com hematita nos tons de rosa coral.

5.2 Coleta dos dados

5.2.1 Difração de raios X

A coleta dos dados de difração de raios X foi realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual Julio de Mesquita, UNESP no campus de Araraquara - São Paulo, SP. Foi utilizado um difratômetro de raios X RIGAKU RINT-2000 (figura 5.2), operando com um tubo de cobre a 42 kV e 120 mA em modo de varredura passo a passo, com passos de $0,02^o$ e tempo de 4 segundos, com fendas de divergência e espalhamento iguais a $0,5^o$ e fendas de recepção igual a $0,30$ mm. O alcance das medidas foi de 15° a 130°.

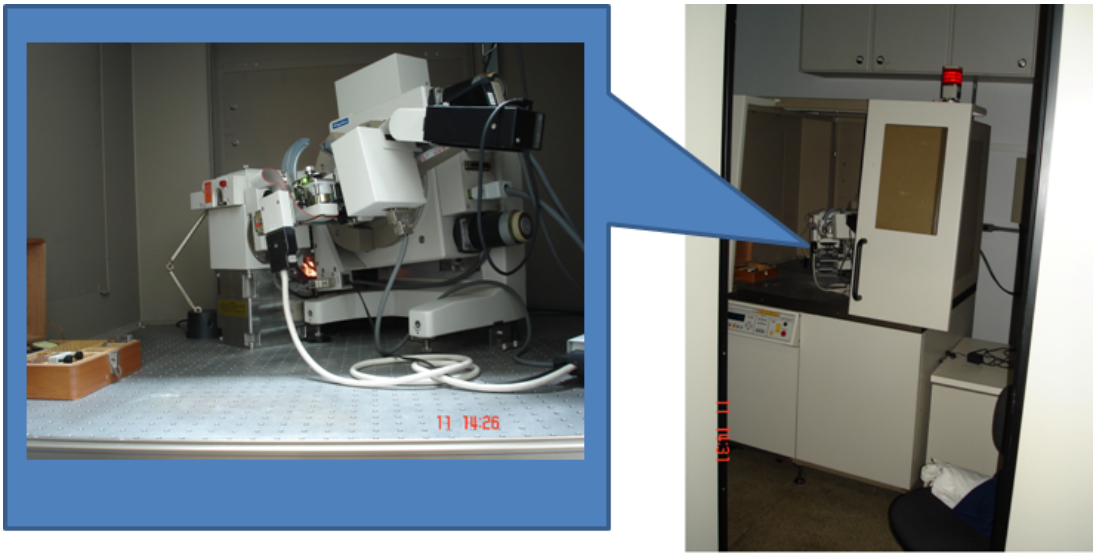

Figura 5.2: Imagem do Difratômetro Rigaku Rint 2000 do Instituto Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita, UNESP, campus de Araraquara

As fases presentes nas amostras foram identificadas com o auxílio do banco de da-

dos Crystallography Open Database (COD) (www.crystallography.net). O acesso destas informações é livre e os arquivos estão disponíveis no formato CIF (Crystallographic Information File).

Seleção dos modelos estruturais

Após a identificação da amostra não dopada e das amostras dopadas com hematita, as estruturas de cada fase foram pesquisadas no banco de dados no banco do sítio www.crystallography.net. As informações estruturais de cada uma das fases estão apresentadas nas tabelas 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6, respectivamente.

Fase $ZrSiO_4$ Zirconita

Fase: Zirconita; Grupo espacial: $I4_1amd$ (#141); Sistema: Tetragonal					
$a = b = 6,607$ Å; $c = 5,982$Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$; $V = 261,13$Å^3					
Átomos	Wycroff	x/a	y/b	z/c	Sof
Zr	4	0	0,75	0,125	1
Si	4	0	0,75	0,625	1
O	16	0	0,0661(1)	0,1953(1)	1

Tabela 5.2: Modelo estrutural adotado para a fase $ZrSiO_4(I4_1amd)$, ficha #9000230

Fase $\alpha - Fe_2O_3$ Hematita

Fase: Hematita; Grupo espacial: $R\bar{3}c$ (#167); Sistema: Hexagonal					
$a = b = 5,038$ Å; $c = 13,772$Å; $\alpha = \beta = 90^o$ e $\gamma = 120^o$; $V = 302,722$Å^3					
Átomos	Wycroff	x/a	y/b	z/c	Sof
Fe	12	0	0	0,35530	1
O	18	0,30590	0	0,25000	1

Tabela 5.3: Modelo estrutural adotado para a fase $\alpha - Fe_2O_3(R\bar{3}c)$, ficha #9000139

Fase SiO_2 Moganita

Fase: Moganita; Grupo espacial: $(I2/a)$ (#15); Sistema: Monoclínica					
$a = 8.387286$ Å; $b = 4.9261266$ Å; $c = 10.779295$Å					
$\alpha = 90^o$ $\beta = 88,9568^o$ e $\gamma = 90^o$; $V = 445.292480$Å^3					
Átomos	Wycroff	x/a	y/b	z/c	Sof
Si	12	0,25	-0,42866	0,0	1
Si	18	0,02666	0,31910	0,16533	1
O	18	-0,14206	-0,12980	0,41374	1
O	18	0,11965	0,17916	0,16645	1
O	18	-0,13856	0,29504	0,105220	1

Tabela 5.4: Modelo estrutural adotado para a fase $SiO_2(I2/a)$, ficha #9000139

Fase SiO_2 Quartzo

Fase: Quartzo; Grupo espacial: P 21 3 (#198); Sistema: Cúbico					
$a = b = c = 7,16$Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$; $V = 367,1$Å^3					
Átomos	Wycroff	x/a	y/b	z/c	Sof
Si	4	0,255(8)	0,255(8)	0,255(8)	1
Si	4	-0,008(8)	-0,008(8)	-0,008(8)	1
O	4	0,125(15)	0,125(15)	0,125(15)	1
O	12	0,660(15)	0,660(15)	0,062(15)	1

Tabela 5.5: Modelo estrutural adotado para a fase $SiO_2(P$ 21 3), ficha #1010921

Fase SiO_2 Quartzo

Fase: Quartzo; Grupo espacial: P 31 2 1 (#152); Sistema: Hexagonal					
$a = b = 4,913$Å$c = 5,404$Å; $\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$; $V = 112,963799$Å^3					
Átomos	Wycroff	x/a	y/b	z/c	Sof
Si	4	0,465	0,000	0,3333	1
O	4	0,417	0,278	0,222	1

Tabela 5.6: Modelo estrutural adotado para a fase $SiO_2(P$ 31 2 1), ficha #1011172

Os dados estruturais das tabelas 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 foram utilizados nos arquivos de entrada dos refinamentos de Rietveld.

Escolha dos Programas para refinamento

Dentre as possibilidades de programas acadêmicos para refinamentos com o Método de Rietveld e o Método de Máxima Entropia, o pacote Rietan-2000 foi escolhido, pois

possibilitou com a função de Split Pseudo-Voigt Modificada de Toraya melhorar significativamente os resultados obtidos com o Método de Rietveld. Para cálculos com o MME, o pacote Rietan-2000 possui o programa PRIMA, que otimiza a função de entropia de informação sob algumas restrições cristalográficas que permitem o cálculo da densidade eletrônica de alta resolução.

Os cálculos foram executados em um computador com processador Intel Core 2 Duo, 2,00 GHz, sob o sistema operacional Windows Vista© legalizado.

5.2.2 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada neste trabalho para a obtenção das informações dos campos hiperfinos e para identificação das espécies químicas de ferro contidas nas amostras. Outra informação importante obtida pelo espectro de Mössbauer é a ánalise da quantidade destas espécies químicas.

Os espectros de Mössbauer, foram análisados pelo programa Btallwin (software livre), desenvolvido pelo grupo de espectroscopia Mössbauer, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e disponibilizado pelo Prof. Dr. José Flávio Marcelino Borges do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). O programa é uma compilação de algoritmos desenvolvidos para ajustes espectrais que possibilitam o ajuste de todos os campos hiperfinos encontrados na amostra. Sua interface gráfica é desenvolvida em linguagem de programação DELPHI.

5.3 Métodos computacionais

5.3.1 Programa RIETAN-2000

O Rietan-2000 é um pacote de programas escrito em linguagem FORTRAN aplicáveis a dados de difração de raio X coletados do DRX e DN, desenvolvido por Fujio Izumi, do *Institute for Research in Inorganic Materials*, Japão. Este pacote possui os seguintes programas:

- Rietan-2000

Para refinamento utilizando o Método de Rietveld com os dados de Difração de Nêutrons e Raios X;

- PRIMA

  Para utilização com o método de máxima entropia e obtenção dos mapas de densidade eletrônica de alta resolução;

- ORFFE

  Para cálculo entre ângulos de ligação e a distância interatômica.

O programa RIETAN-2000 foi utilizado pelos excelentes resultados que apresentou no ajuste do padrão total, pois possibilita a utilização dos parâmetros primários de perfil (PPP) para alguns picos selecionados individualmente. Estes parâmetros são: H, da largura total a meia altura, A, da assimetria, η_L e η_H, os parâmetros da fração lorentziana da função de perfil a baixo ângulo e a alto ângulo, respectivamente (IZUMI, 1994).

Além do pacote Rietan-2000 foi utilizado o programa Vesta, que possibilitou a visualização dos mapas de densidade eletrônica de alta resolução e as imagens das redes cristalinas.

5.3.2 Funções do programa RIETAN 2000

As funções adotadas para o refinamento de Rietveld foram:

Função de perfil

Esta função ajusta a forma do pico de difração na qual as intensidades estão distribuídas. Sendo normalizada, ou seja, a integral entre $[-\infty, +\infty]$ deve ser igual a um.

A intensidade da difração de raios X (figura 5.3) possui a forma de uma função de Voigt (equação 5.1),

$$V(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x)L(x)dx \tag{5.1}$$

Onde G(x) é a função de Gauss e L(x) é a função de Lorentz.

A função de Voigt é uma convolução de uma função de Gauss com uma função de Lorentz, dadas pelas equações 5.2 e 5.3, respectivamente. (PAIVA, 2008; IZUMI, 1994; ANDRADE,1997).

$$G(x) = \sqrt{\frac{C_0}{\pi H^2}} exp\left(\frac{-C_0.x}{H^2}\right) \tag{5.2}$$

$$L(x) = \sqrt{\frac{C_1^{1/2}}{\pi H}} \left(1 + \frac{C_1 x^2}{H^2}\right)^{-1} \tag{5.3}$$

Onde C_0 e C_1 são constantes de normalização, H é a largura total a meia altura e $x = \Delta 2\theta$.

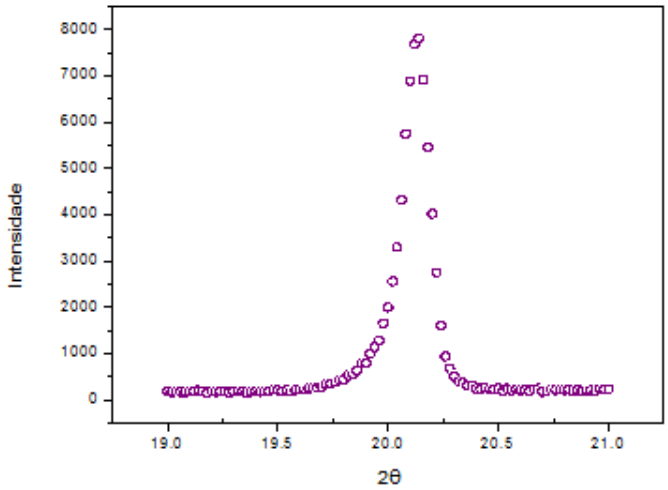

Figura 5.3: Perfil de DRX da reflexão [101] da estrutura cristalina da zirconita, representando a forma do pico de intensidade

A figura 5.4, representa os perfis gaussiano e lorentziano da função de Voigt, simulados pelo programa Mathcad 14.0, Versão Acadêmica licenciada para o Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Pode-se observar pelas figuras pode-se notar que a largura total a meia altura entre os perfis gaussiano e lorentziano.

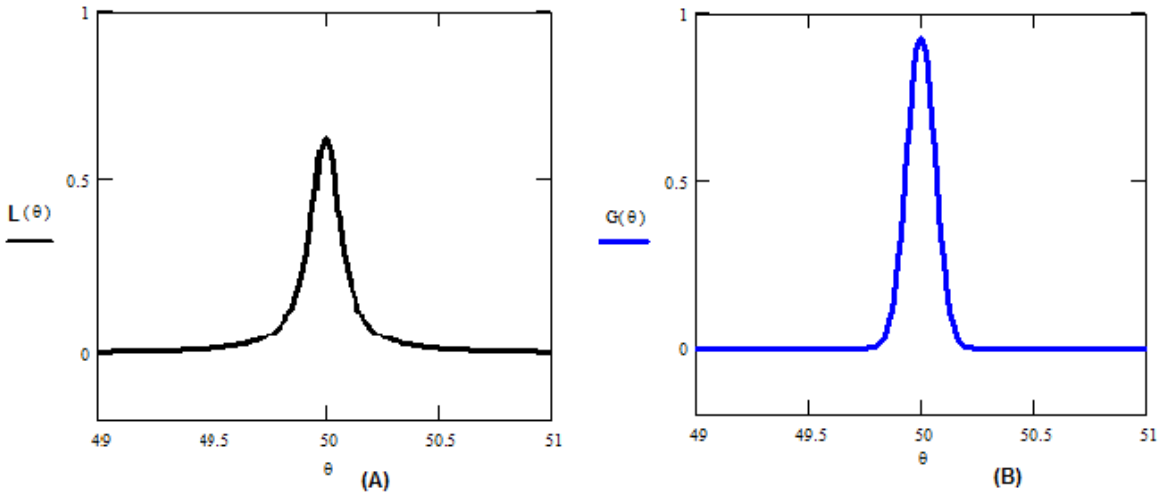

Figura 5.4: (a) perfil gaussiano $G(\theta)$ e (b) perfil lorentziano $L(\theta)$ da função de Voigt simulados pelo programa Mathcad© 14.0.

Devido a dificuldade de se implementar a função de Voigt no MR, é utilizada uma aproximação nos refinamentos com o MR que é a Pseudo-Voigt(equação 5.4).

$$pV = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \tag{5.4}$$

Onde η, L(x) e G(x) são respectivamente a fração lorentziana, a função de Loretnz e a função de Gauss.

A função Pseudo-Voigt é a combinação entre as funções de Gauss e a função de Lorentz. Na figura 5.5 está representada a função Pseudo-Voigt com um $\eta = 0,5$, que ajusta aproximadamente a forma dos picos de DRX.

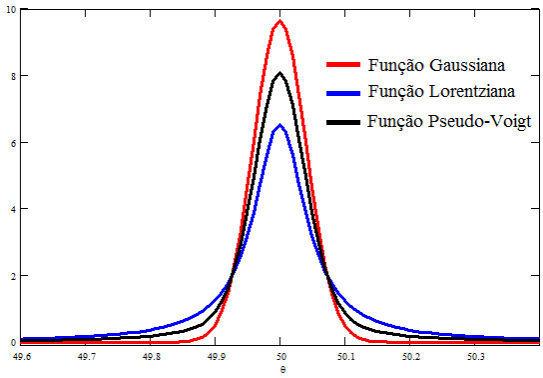

Figura 5.5: Função de Perfil Pseudo Voigt $pV(\theta)$, função de Gauss $G(\theta)$ e a função de Lorentz $L(\theta)$ simuladas pelo programa Mathcad© 14.0

Neste trabalho foi utilizado a função Split Pseudo-Voigt modificada de Toraya (equação 5.5). Esta função pretende resolver os problemas de largura total a meia altura (FWHM) e da assimetria a alto e baixo ângulo ($\eta_L e \eta H$), foi a que melhor ajustou os padrões de DRX estudados.

$$f(x) = \frac{(1+A)[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_H)]}{\eta_L + \sqrt{\pi ln2}(1-\eta_L) + A[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_H)} \times \tag{5.5}$$

$$\left\{ \eta_L \frac{2}{\pi H_1} \left[1 + \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \left(\frac{x}{H_1} \right)^2 \right]^{-1} + (1-\eta_L) \left(\frac{ln2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{2}{H_2} \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \left(\frac{x}{H_2} \right)^2 \right] \right\}$$

Onde A é o parâmetro de assimetria, H_1 é a da largura a meia altura total da componente de Lorentz, H_2 é a da largura a meia altura total da componente de Gauss, η_L é a fração da componente de lorentz, η_H é a fração da componente de Gauss, $x = \Delta 2\theta$.

Na figura 5.6, está representada a simulação da função Split Pseudo-Voigt modificada de Toraya pelo programa Mathcad© 14.0.

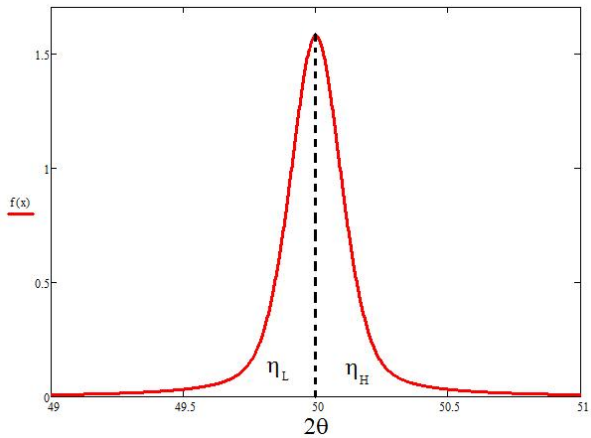

Figura 5.6: Imagem da simulação da função de Split pseudo Voigt de Toraya, gerada pelo programa Mathcad © 14.0.

Função de assimetria e deslocamento de pico de DRX (Peak Shift)

O perfil de assimetria é introduzido através do emprego de múltiplos coeficientes de integração da regra de Simpson, desenvolvido por Howard (IZUMI, 1994), onde funções simétricas com diferentes valores para os coeficientes Simpson, g_i, e deslocamento f_j são posicionados assimetricamente.

$$\phi'(\Delta 2\theta) = \frac{1}{3(n+-1)} \sum_{j=1}^{n} g_j \phi(\Delta 2\theta) \tag{5.6}$$

Com

$$\Delta 2\theta' = \Delta 2\theta + f_j A_s \cot 2\theta_k + Z + D_s \cos\theta_k + T_s \operatorname{sen} 2\theta_k \tag{5.7}$$

Onde $\phi'(\Delta 2\theta)$ é a assimetria da função Pseudo-Voigt e $\Delta 2\theta'$ é a diferença entre 2θ modificado pelo perfil assimétrico, A_s é o deslocamento de cada componente do perfil, Z é o deslocamento do ponto zero, D_s deslocamento da amostra da amostra e T_s transparência da amostra.

Função de Orientação preferencial

Este fenômeno comum é observado em alguns compostos de estrutura cristalina, pois os cristalitos possuem uma tendência a se orientar em uma mesma direção, sendo um fenômeno resultante da clivagem de planos ou a forma do hábito do cristalito (IZUMI, 1994).

O modelo matemático aplicado para correção da orientação preferencial foi o modelo de March-Dollase, que é incorporado à rotina de cálculo do programa RIETAN-2000. A função de March-Dollase é dada pela equação 5.8.

$$P_k = \frac{1}{m_k} \sum_{j=1}^{m_k} (r^2 \cos^2 \alpha_j + r^{-1} \operatorname{sen}^2 \alpha_j)^{-3/2} \tag{5.8}$$

Onde r é um parâmetro ajustável, α_j é o ângulo entre vetor de espalhamento da reflexão k e a direção da orientação preferencial, m_k. O parâmetro refinável, r, representa a compressão da amostra efetiva ou extensão devido à orientação preferencial. Este valor depende da geometria do difratômetro utilizado; neste caso, a geometria foi a Bragg Bretano. Este efeito também depende do formato do cristalito.

Para amostras que exibem orientação preferencial $r < 1$, para as que não exibem $r \geq 1$.

Função de radiação fundo

A função de fundo y_{bi} é incorporada na rotina do Rietan-2000 e é calculado pela soma finita dos polinômios de Legendre (IZUMI, 1994) que são ortogonais e integráveis no intervalo $[-1, 1]$. São descritos da seguinte forma:

$$y_{bi} = \sum_{j=0}^{11} b_j F_j(x_i) \tag{5.9}$$

Onde $F_j(x_i) = \left(\frac{2j\pm1}{j}\right) x_i F_{j\pm1}(x_i) \pm \left(\frac{j\pm1}{j} F_{j\pm2}(x_i)\right)$ com $F_0(x_i) = 1$ e $F_1(x_i) = x_i$. Os coeficientes b_j são os parâmetros refináveis pelo método de Rietveld e a variável x_i é o ângulo de difração, 2θ, normalizado entre -1 e 1, dado por:

$$x_i = \frac{2\theta_i - \theta_{máx} - \theta_{mín}}{\theta_{máx} - \theta_{mín}} \tag{5.10}$$

A figura 5.7 mostra a simulação da curva de background do refinamento da estrutura cristalina da zirconita branca, os parâmetros refináveis foram os coeficiente b_j.

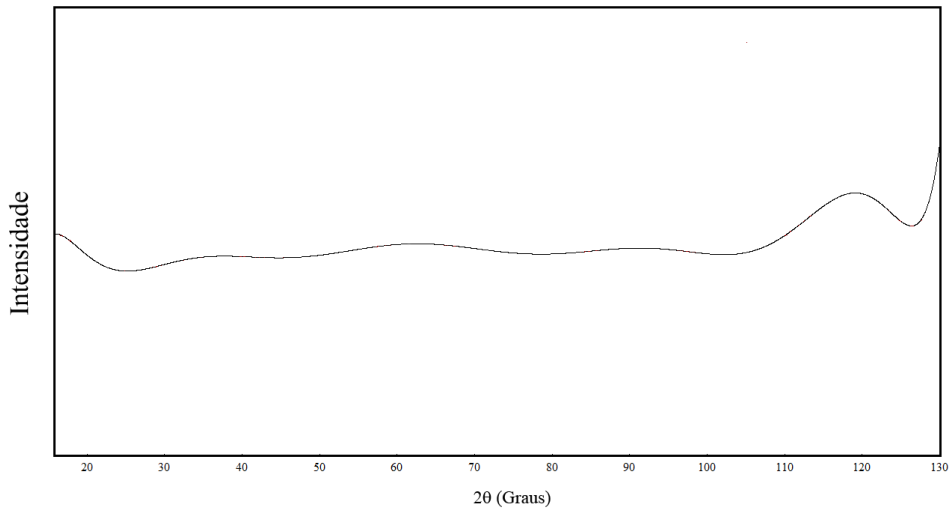

Figura 5.7: Curva de radiação de fundo do padrão de difração da zirconita branca simulada pelo programa Mathcad© 14.0

5.3.3 Índices R

Um refinamento chegou ao seu final quando os parâmetros não variam mais e a função de minimização chegou ao seu valor minimo. Esta convergencia pode ser acompanhada através dos valores dos índices de R, que são calculados no final de cada ciclo do refinamento com o MR. Fornecendo os subsídios para que o usuário do MR tome decisões sobre dar procedimento, parar ou finalizar o refinamento.

Índice R_{wp}

Este índice verifica a convergência do refinamento. Se R_{wp} diminui, indica que o refinamento esta sendo bem sucedido. Quando há uma aumento no valor de R_{wp} há o indicativo que alguns parâmetros divergem do valor real, ou seja, se afastam do do valor mínimo da função de minimização. R_{wp} é dado pela equação 5.11.

$$R_{wp} = 100.\frac{\sum_j w_j(y_o - y_j)^2}{\sum_j w_j y_o^2} \tag{5.11}$$

Índice R_{exp}

É o valor estatisticamente esperado para R_{wp}.

$$R_{exp} = 100.\frac{N - P + C}{\sqrt{\sum w_i y_o^2}} \tag{5.12}$$

Onde N é o número de pontos utilizados no refinamento, P número de parâmetros refinados e C o número de vínculos aplicados.

Índice R_{Bragg}

Avalia a qualidade do modelo estrutural refinado.

$$R_{Bragg} = 100.\frac{\sum |y_o - y_c|}{\sum y_o} \tag{5.13}$$

Onde y_o é a intensidade observada e y_c intensidade calculada.

Índice S

Conhecido como 'Goodness of fit', seu valor é aproximadamente 1,0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração de raios X.

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \tag{5.14}$$

5.3.4 Programa PRIMA

O programa PRIMA foi desenvolvido em linguagem FORTRAN 90 e faz parte do pacote RIETAN-2000. É utilizado para aplicação do método de máxima entropia (MME). O PRIMA otimiza a função de entropia, S, que determina a distribuição tridimensional da densidade eletrônica de alta resolução no interior da cela unitária através das restrições cristalográficas. O algoritmo utilizado para cálculo da densidade eletrônica $\rho(x, y, z)$ foi a aproximação do pixel único de ordem zero que é incorporada na rotina de cálculo do programa (IZUMI, 2002).

Aproximação pixel único de ordem zero

A densidade eletrônica (equação 5.15) obtida através da maximização da função de entropia com os dados de DRX, não pode ser resolvida analiticamente.

$$\rho_k = \frac{\tau_k}{Z} e^{\left(-\lambda \frac{\partial C}{\partial \rho_k}\right)} \tag{5.15}$$

A aproximação de pixel de ordem zero, introduzida por Kumazawa (1995) resolve a equação 5.15 de forma interativa a partir da densidade uniforme.

O método constitui em expandir a derivada parcial de C em relação a ρ_k da equação 5.15 em uma série de Taylor, obtendo a equação 5.16.

$$\frac{\partial C}{\partial \rho_k} = \frac{\partial C}{\partial \tau_k} + \sum_{l=1}^{N} (\rho_l - \tau_k) . \frac{\partial^2 C}{\partial \tau_k \partial \tau_l} \tag{5.16}$$

E igualando o segundo termo a direita da igualdade da equação 5.16 a zero, têm-se uma aproximação linear equivalente a:

$$\frac{\partial C}{\partial \rho_k} = \frac{\partial C}{\partial \tau_k} \tag{5.17}$$

A equação da densidade eletrônica obtida pelo MME será dada pela equação 5.18.

$$\rho_k = \frac{\tau_k}{Z} e^{\left(-\lambda \frac{\partial C}{\partial \tau_k}\right)} \tag{5.18}$$

Esta aproximação torna a equação 5.18 independente de ρ_k e dependente da densidade eletrônica uniforme τ_k, que é definida pela razão entre o número de elétrons total no interior da cela unitária (Q) e o volume (V) da cela unitária. A solução da equação 5.18 é dada de forma linear e satisfaz as restrições cristalográficas impostas pelo MME.

Capítulo 6

Resultados e discussões

6.1 Espectroscopia Mössbauer

Os ajustes dos espectros de Mössbauer das amostras dopadas apresentaram dois subespetros, um referente a espécie Fe^{3+} magnética na forma de hematita (sexteto magnético) e a espécie química Fe^{3+} paramagnética (dubleto) incorporada na estrutura da zirconita.

Segundo CARRETO (2001), os sub espectros indicam dois tipos de ferro coexistindo nas amostras. Uma porção de Fe^{3+} incorporados na estrutura cristalina da zirconita na forma paramagnética e uma porção Fe^{3+} na forma magnética na estrutura cristalina da hematita.

A espécie paramagnética ocorre devido ao desemparelhamento dos elétrons quando o ferro é incorporado na estrutura da zirconita. Todas as amostras de zirconita contendo ferro apresentaram subespetros na forma de dubleto referente a espécie paramagnética que dimuinui com o aumento da concentração de hematita.

As áreas relativas, que é o cálculo das áreas do sexteto magnético e paramagnético dos espectros de Mössbauer, possibilitou quantificar em porcentagem em massa das espécies químicas de ferro magnético Fe^{3+} e paramagnético Fe^{3+}, exitentes nas amostras.

Nas tabelas 6.1, 6.2, 6.3, 6.4 e 6.5 estão os campos hiperfinos e as áreas relativas que dá a quantidade em % em massa das espécies químicas. Para os ajustes do subespectros de Mössbauer foram utilizados os seguintes parâmetros iniciais para o campo hiperfino magnético $H = 527kOe$ a temperatura ambiente.

Tabela 6.1: Parâmetros Hiperfinos da espectroscopia Mössbauer da amostra de zirconita dopada com 1% de ferro e calcinada a 1150 °C

Sítio	Campo Hiperfino (kOe)	Deslocamento Qudrupolar (mm/s)	Deslocamento Isomérico (mm/s)	Largura de linha (mm/s)	Área relativa (%)
Magnético	517,75	-0,11	0,27	0,31	85
Paramagnético	0	0,43	0,45	0,62	15

Tabela 6.2: Parâmetros Hiperfinos da espectroscopia Mössbauer da amostra de zirconita dopada com 5% de ferro e calcinada a 1150 °C

Sítio	Campo Hiperfino (kOe)	Deslocamento Qudrupolar (mm/s)	Deslocamento Isomérico (mm/s)	Largura de linha (mm/s)	Área relativa (%)
Magnético	522	-0,11	0,26	0,37	94
Paramagnético	0	0,34	0,31	0,40	6

Tabela 6.3: Parâmetros Hiperfinos da espectroscopia Mössbauer da amostra de zirconita dopada com 10% de ferro e calcinada a 1150 °C

Sítio	Campo Hiperfino (kOe)	Deslocamento Qudrupolar (mm/s)	Deslocamento Isomérico (mm/s)	Largura de linha (mm/s)	Área relativa (%)
Magnético	522,91	-0,11	0,28	0,33	96
Paramagnético	0	0,15	0,30	0,25	4

Tabela 6.4: Parâmetros Hiperfinos da espectroscopia Mössbauer da amostra de zirconita dopada com 15% de ferro e calcinada a 1150 °C

Sítio	Campo Hiperfino (kOe)	Deslocamento Qudrupolar (mm/s)	Deslocamento Isomérico (mm/s)	Largura de linha (mm/s)	Área relativa (%)
Magnético	511,43	-0,11	0,26	0,34	97,5
Paramagnético	0	-0,15	-0,12	0,30	2,5

Tabela 6.5: Parâmetros Hiperfinos da espectroscopia Mössbauer da amostra de zirconita dopada com 20% de ferro e calcinada a 1150 °C

Sítio	Campo Hiperfino (kOe)	Deslocamento Qudrupolar (mm/s)	Deslocamento Isomérico (mm/s)	Largura de linha (mm/s)	Área relativa (%)
Magnético	513,62	0,10	0,26	0,34	98,7
Paramagnético	0	0,16	o,23	0,44	1,3

Nas figuras 6.1, 6.2, 6.3, 6.4 e 6.5, estão os gráficos de Mössbauer representando os subespectros magnético e paramagnético das amostras de zirconita dopada com hematita.

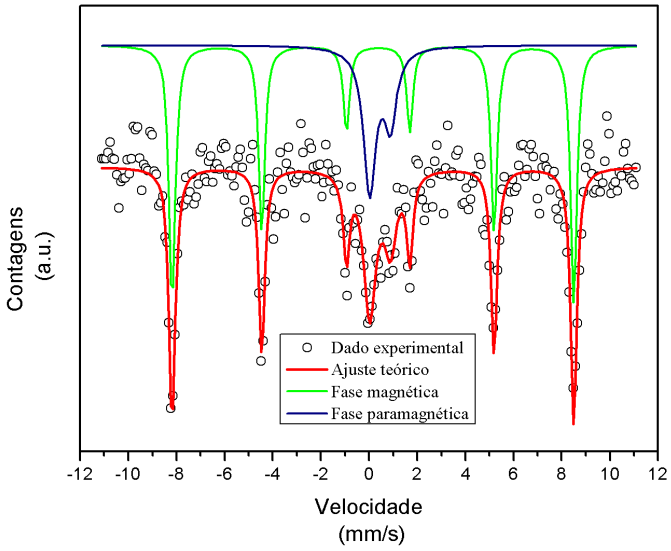

Figura 6.1: Espectro de transmissão de Mössbauer da zirconita dopada com 1% de Ferro, apresentando o dubleto da espécie paramagnética (Fe^{3+}) incorporado na estrutura da zirconita e o sexteto da espécie magnética (Fe^{3+}) na estrutura da hematita.

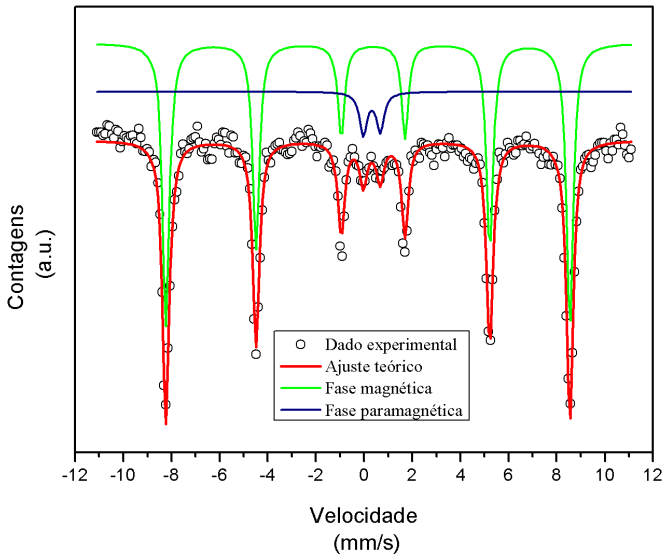

Figura 6.2: Espectro de transmissão de Mössbauer da zirconita dopada com 5% de Ferro, apresentando o dubleto da espécie paramagnética (Fe^{3+}) incorporado na estrutura da zirconita e o sexteto da espécie magnética (Fe^{3+}) na estrutura da hematita

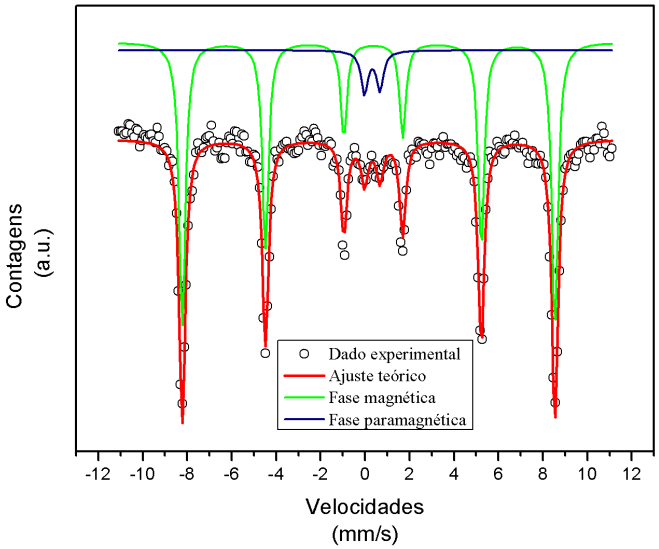

Figura 6.3: Espectro de transmissão de Mössbauer da zirconita dopada com 10% de Ferro, apresentando o dubleto da espécie paramagnética (Fe^{3+}) incorporado na estrutura da zirconita e o sexteto da espécie magnética (Fe^{3+}) na estrutura da hematita.

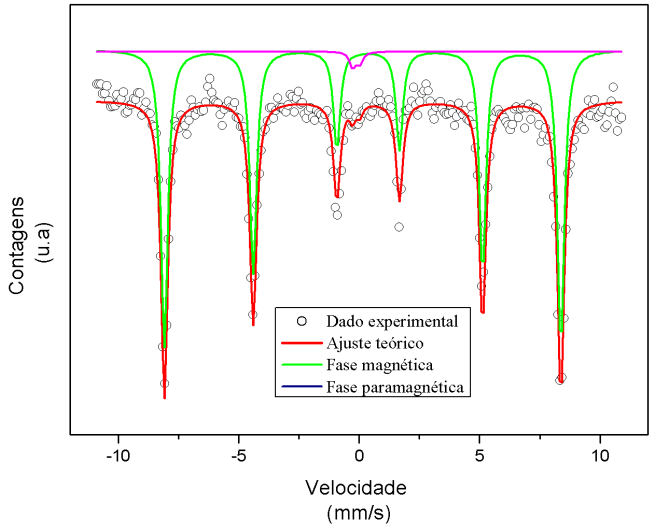

Figura 6.4: Espectro de transmissão de Mössbauer da zirconita dopada com 15% de Ferro, apresentando o dubleto da espécie paramagnética (Fe^{3+}) incorporado na estrutura da zirconita e o sexteto da espécie magnética (Fe^{3+}) na estrutura da hematita.

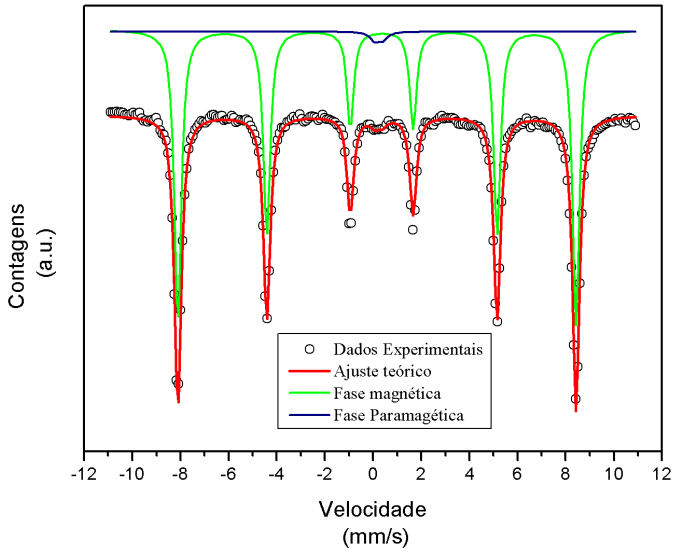

Figura 6.5: Espectro de transmissão de Mössbauer da zirconita dopada com 20% de Ferro, apresentando o dubleto da espécie paramagnética (Fe^{3+}) incorporado na estrutura da zirconita e o sexteto da espécie magnética (Fe^{3+}) na estrutura da hematita.

6.2 Difração de raios X

6.2.1 Identificação das fases por Difração de raios X

A tabela 6.6, estão as fases identificadas pela difração de raios X na amostra de zirconita branca e nas amostras contendo hematita.

Tabela 6.6: Fases das estruturas cristalinas identificadas por difração de raios X na amostra não dopada e nas amostras dopadas com hematita. O XXX representa fase presente na amostra

Concentrações de Hematita % em massa	$ZrSiO_4$ Zirconita	$\alpha - Fe_2O_3$ Hematita	SiO_2 Moganita	SiO_2 Cúbico	SiO_2 Hexagonal
0%	XXX		XXX	XXX	XXX
1%	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
5%	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
10%	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
15%	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
20%	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX

As fase $ZrSiO_4$ tem o grupo espacial $I4_1amd$, as fases $\alpha - Fe_2O_3$ $R\bar{3}c$, SiO_2 monoclínico $I2/a$, quartzo cúbico $P\ \ 21\ \ 3$. As estrutturas das fases encontradas foram pesquisadas no banco de dados www.crystallography.net e estão nas tabelas 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6, respectivamente.

6.2.2 Estratégia de Refinamento

Será demonstrado a evolução de um refinamento de Rietveld desde os ajustes iniciais até o resultado final. Serão utlizados os dados de difração da amostra de zirconita branca e tratada termicamente a 1150ºC.

O refinamento tem início com os scripts para a execução do programa. Utilizando um arquivo de entrada (.ins), que leva as informações sobre o refinamento, como função de perfil, informações das fases, assimetria e etc. Outro arquivo de entrada utilizado é o arquivo (.int), com os dados coletados por difração de raios X, feito a organização dos scripts inicia-se o refinamento.

A estratégia adotada para os refinamentos foi o refinamento simultâneo de todos os parâmetros possíveis tais como: tendo refinado a radiação de funfo, fator de escala. Com excessão das posições atômicas, parâmetros de cela, assimetria e orientação preferencial, figura 6.6.

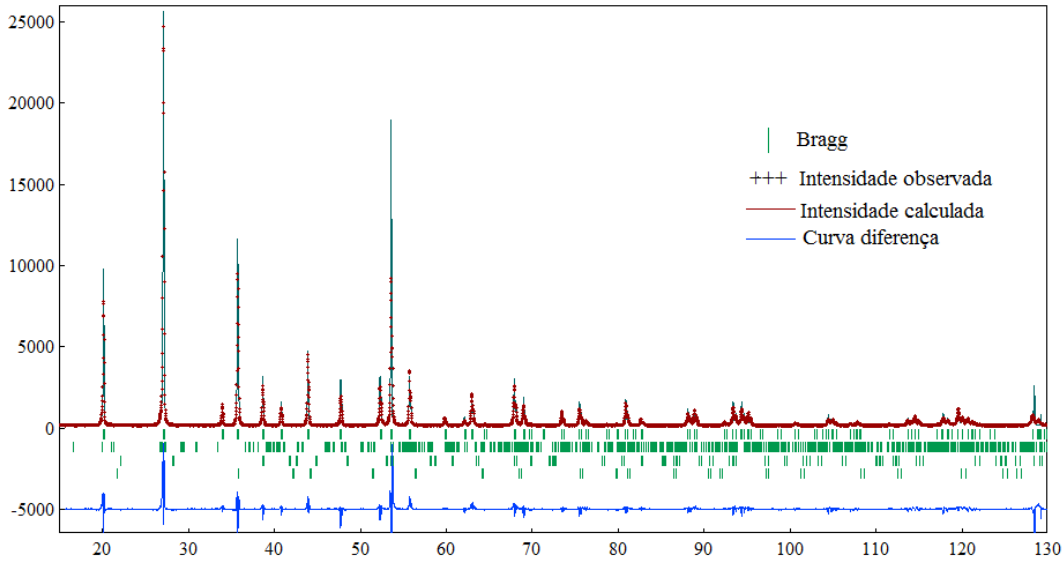

Figura 6.6: Gráfico de Rietveld obtido utilizando a função de perfil de Split Pseudo Voitg de Toraya.

Os resultados dos indicadores do refinamento são: $R_{wp} = 32,75\%$,$R_w = 5,34\%$, $S = 6,1309\%$ e $R_i = 11,68\%$, pelos indicadores e pela curva de diferença nota-se que o perfil observado e calculado o refinamento não está bom.

Após refinar os parâmetros de assimetria, parâmetros de posições atômicas e parâme-

tros de largura a meia altura, foram obtidos melhores resultados conforme figura 6.7.

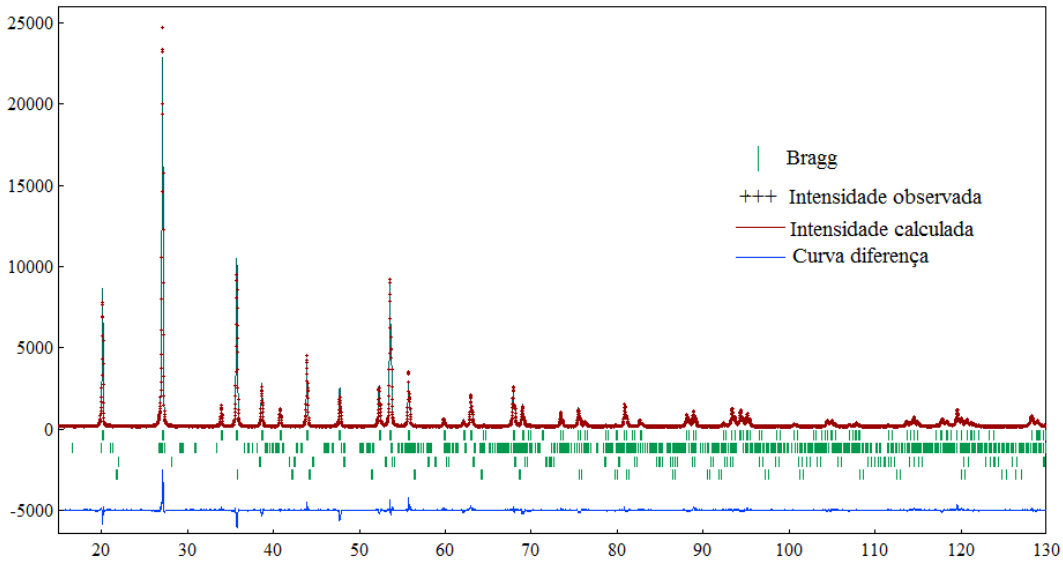

Figura 6.7: Gráfico de Rietveld após o refinamento da assimetria, posições atômicas e a largura toral a meia altura FWHM.

Os indicadores de refinamento são: $R_{wp} = 9,40\%$,$R_e = 5,33\%$, $S = 1,7618\%$ e $R_i = 2,59\%$. Comparando com os cálculos anteriores, nota-se que os indicadores de refinamento indicaram que os parâmetros refinados permitiram um melhor ajuste do perfil de DRX. Pode se observar que a curva diferença azul está melhor ajustada, ou seja a função de minimização tende ao valor mínimo para estes dados de DRX. Os últimos parâmetros a serem refinados foram os de orientação preferencial, os parâmetros primários de perfil (PPP's). Também foi refinado o deslocamento de pico para todas as fases. O resultado é apresentado na figura 6.8.

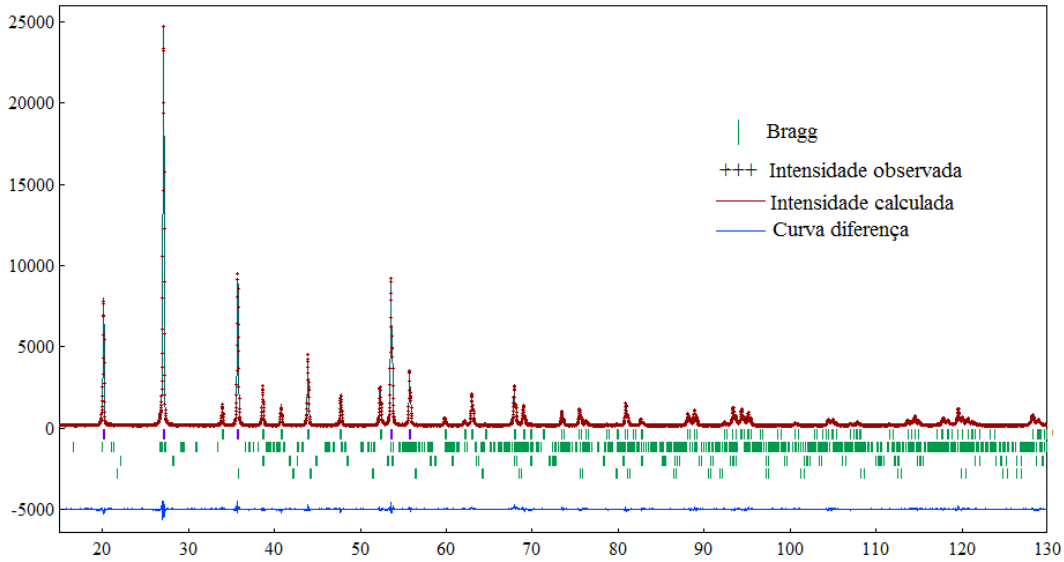

Figura 6.8: Gráfico de Rietveld após todos os parâmetros terem sido refinados.

Os indicadores de refinamento são: $R_{wp} = 7,04\%$, $R_e = 5,32\%$, $S = 1,3224\%$ e $R_i = 0,91\%$. Estes novos indicadores mostram a boa qualidade do refinamento obtido.

6.3 Resultados dos refinamentos de Rietveld

6.3.1 Amostra de zirconita sem hematita

Nesta amostra foram identificadas as seguintes fases: zirconita tetragonal ($ZrSiO_4$), quartzo monoclínico (SiO_2), conhecido como moganita (um polimorfo metaestável do quartzo), quartzo hexagonal $(Si)_2$) e quartzo cúbico (Si_2).

Segundo Miehe (1992), a moganita apresenta reflexões próximas às reflexões (200) e (101) da fase zirconita, como mostra a figura 6.9.

Os resultados do refinamento para a amostra sem hematita estão na tabela 6.7. Os indicadores de qualidade do refinamento mostram que o refinamento foi bem sucedido.

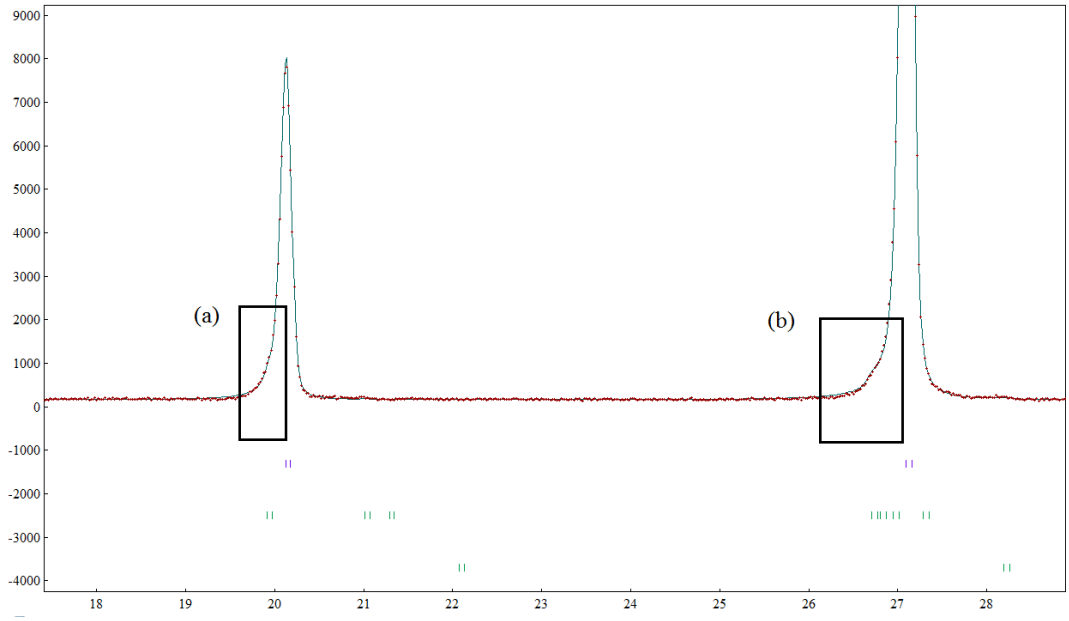

Figura 6.9: (a) Reflexão (011) da fase moganita próxima a reflexão (101) da fase zirconita, (b) reflexão (220) da fase moganita próximo a reflexão (200) da zirconita.

Na tabela 6.7, os Valores em parênteses indicam o desvio padrão sobre a última casa decimal.

Tabela 6.7: Dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, SiO_2 Monoclínica, SiO_2 Hexagonal após o refinamento de Rietveld, realizado com o programa Rietan-2000.

Fase: Zirconita; Grupo espacial: $I4_1amd$; Sistema: Tetragonal						
$a = b = 6,60630(4)$ Å; $c = 5,98326(4)$Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$; $V = 261,1288(3)$Å^3 $d = 4,662658g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Zr	4	0	0,0	0,0	1	0,343(2)
Si	4	0	0,0	0,5	1	0,558(2)
O	16	0	0,18122(4)	0,32572(4)	1	0,809(2)
$R_{wp} = 7,04$		$R_e = 5,32$	$S = 1,3224$		$R_i = 0,91$	

Fase:Moganita; Grupo espacial: $(I2/a)$ (#15); Sistema: Monoclínica						
$a = 8,387286$ Å; $b = 4,9261266$ Å; $c = 10,779295$Å; $\alpha = 90^o$ $\beta = 88,9568^o$ e $\gamma = 90^o$ $V = 445,2918$Å^3; $d = 2,688726g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B Å(^{2})
Si	12	0,25	-0,42866	0,0	1	0,495
Si	18	0,02666	0,31910	0,16533	1	0,495
O	18	-0,14206	-0,12980	0,41374	1	0,522
O	18	0,11965	0,17916	0,16645	1	0,522
O	18	-0,13856	0,29504	0,105220	1	0,522
$R_{wp} = 7,04$		$R_e = 5,32$	$S = 1,3224$		$R_i = 1,83$	

Fase:Quartzo; Grupo espacial: P 31 2 1 (#152); Sistema: Cúbico						
$a = b = c = 7,12$Å; $\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$; $V = 360,9441$Å^3 $d = 2,211363g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Si	4	0,000	0,000	0,0000	1	0,5
O	4	0,125	0,125	0,125	1	0,5
$R_{wp} = 7,58$		$R_e = 5,97$	$S = 1,3754$		$R_i = 0,78$	
Fase:Quartzo; Grupo espacial: P 31 2 1 (#152); Sistema: Hexagonal						
$a = b = 4,66015(3)$Å$c = 5,2124(3)$Å$\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$; $V = 98,0387(9)$Å^3 $d = 3,089674g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B(Å^2)
Si	4	0,04746(2)	0,000	0,66670	1	0,5
O	4	0,4141(2)	0,26810(2)	0,78550(2)	1	0,5
$R_{wp} = 7,04$		$R_e = 5,32$	$S = 1,3224$		$R_i = 1,28$	
Análise quantitativa de fases: $93,69\%$ $ZrSiO_4$, $2,57\%$ SiO_2 (Monoclinico) $0,33\%$ SiO_2 (Cúbico), $3,41\%$ SiO_2 (Hexagonal)						

Na figura 6.10 esta representado o gráfico de Rietveld da amostra de zirconita sem hematita.

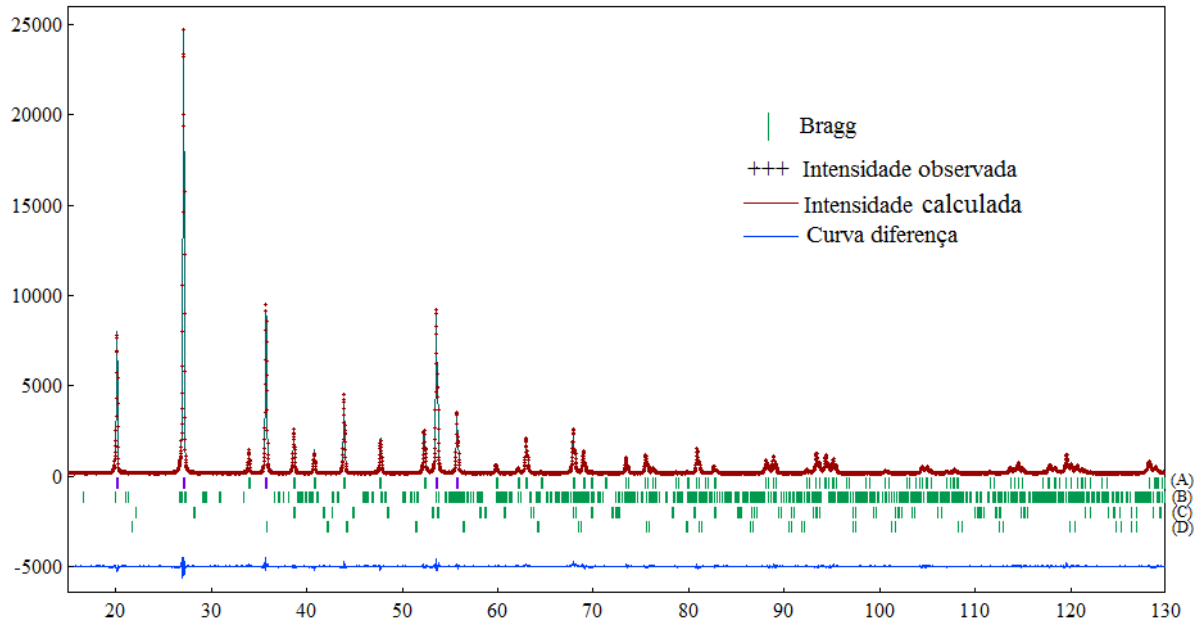

Figura 6.10: Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra $ZrSIO_4$ sem hematita, tratada termicamente a 1150°C. A curva da diferença entre o perfil calculado e o perfil observado indica a boa qualidade do refinamento. (A) Fase $ZrSiO_4$ zirconita, (B) SiO_4 moganita (quartzo monoclínico),(C) quartzo cúbico (SiO_2) e (D) quartzo hexagonal (SiO_2).

6.3.2 Resultados dos refinamentos das amostras de zirconita com hematita

Para as amostras de zirconita com hematia foram considerados os dados obtidos pelas análises da espectroscopia Mössbauer. Segundo a espectroscopia Mössbauer, as amostras apresentaram a espécie magnética (Fe^{3+}) na forma de hematita e a espécie paramagnética (Fe^{3+}) incorporada na estrutura cristalina da zirconita. As quantidades das espécies químicas foram obtidas pelo cálculo da área relativa.

A espécie paramagética foi substítuida nos sítios dodecaedricos de zircônio e nos sítios tetraédricos de silício. Nos sítios tetraédricos de sílicio, os indicadores de refinamento resultaram em valores de R_i melhores em relação aos sítios de dodecaedricos de zircônio, o que levou a possibilidade da espécie paramagnética (Fe^{3+}) estar substituindo silício no

sítio tetraedrico.

Os resultados apresentados na tabela 6.8 são referentes aos refinamentos da amostra contendo 1% de hematita. Observa-se a boa qualidade do refinamento.

Tabela 6.8: Parâmetro da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, SiO_2 monoclínica (Moganita), $\alpha - Fe_2O_3$ hexagonal, SiO_2 cúbico e SiO_2 hexagonal após o refinamento de Rietveld.

Fase: Zirconita; Grupo espacial: $I4_1amd$; Sistema: Tetragonal						
$a = b = 6,60723(5)$ Å; $c = 5,98459(5)$Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$; $V = 261,2604(3)$Å^3 $d = 4,663426 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Zr	4	0,0	0,0	0,0	1	0,299(2)
Si	4	0,0	0,0	0,5	0,9995	0,461 (6)
Fe^{2+}	4	0	0,0	0,5	0,0005	0,461 (6)
O	16	0	0,18083(4)	0,32263(4)	0,9998	0,769(2)
$R_{wp} = 7,58$		$R_e = 5,97$	$S = 1,3754$		$R_i = 1,37$	

Fase:Moganita; Grupo espacial: $(I2/a)$ (#15); Sistema: Monoclínica						
$a = 8,40974(4)$ Å; $b = 4,92851(9)$ Å; $c = 10,72880(2)$Å; $\alpha = 90^o$ $\beta = 88,5440^o$ e $\gamma = 90^o$ $V = 444,6676(9)$Å^3; $d = 2,692500 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Si	12	0,25	-0,42866	0,0	1	0,495
Si	18	0,02666	0,31910	0,16533	1	0,495
O	18	-0,14206	-0,12980	0,41374	1	0,522
O	18	0,11965	0,17916	0,16645	1	0,522
O	18	-0.13856	0,29504	0,105220	1	0,522
$R_{wp} = 7,58$		$R_e = 5,97$	$S = 1,3754$		$R_i = 1,76$	

Fase:Hematita; Grupo espacial: $R\bar{3}c$ (#152); Sistema:Hexagonal						
$a = b = 5,01830(3)$Å$c = 13,72398(3)$Å; $\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$; $V = 299,311(2)$Å^3 $d = 5,315568 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Fe	12	0,000(4)	0,000	0,36175(3)	1	0,5
O	18	0,25796(3)	0,000	0,25	1	0,5
$R_{wp} = 7,58$		$R_e = 5,97$	$S = 1,3754$		$R_i = 1,76$	

Fase:Quartzo; Grupo espacial: P 31 2 1 (#152); Sistema: Cúbico						
$a = b = c = 7,12$Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$; $V = 360,9441$Å^3 $d = 2,211363 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Si	4	0,000	0,000	0,0000	1	0,5
O	4	0,125	0,125	0,125	1	0,5
$R_{wp} = 7,58$		$R_e = 5,97$	$S = 1,3754$		$R_i = 1,12$	

(Continua)

(Conclusão)

Fase: Quartzo; Grupo espacial: P 31 2 1 (#152); Sistema: Hexagonal						
$a = b = 4,66015(3)$Å$c = 5,2124(3)$Å$\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$; $V = 98,0387(9)$Å^3 $d = 3,089674 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B(Å^2)
Si	4	0,04746(2)	0,000	0,66670	1	0,5
O	4	0,4141(2)	0,26810(2)	0,78550(2)	1	0,5
$R_{wp} = 7,58$		$R_e = 5,97$	$S = 1,3754$		$R_i = 1,24$	
Análise quantitativa de fases: $95,29\%$ $ZrSiO_4$, $0,93\%$ $\alpha - Fe_2O_3$, $3,23\%$ SiO_2 (Monoclinico) $0,31\%$ SiO_2 (Cúbico), $0,25\%$ SiO_2 (Hexagonal)						

Na figura 6.11 esta representada o gráfico de Rietveld referente ao refinamento com a amostra de zirconita contendo com 1% de hematita.

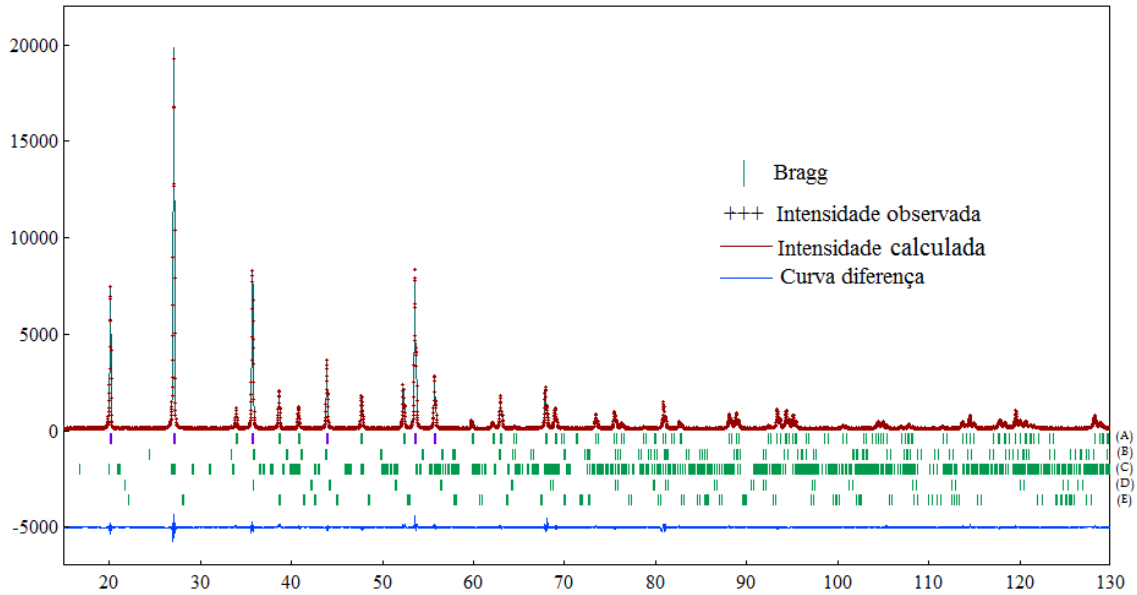

Figura 6.11: Gráfico de Rietveld da amostra $ZrSiO_4$ contendo 1% de hematita. A curva da diferença entre o perfil calculado e o perfil observado indica a boa qualidade do refinamento. (A) Fase $ZrSiO_4$ zirconita, (B) $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita), (C)SiO_4 moganita (quartzo monoclínico),(D) quartzo cúbico e (E) quartzo hexagonal

Na tabela 6.9 estão os resultados referente do refinamento de Rietveld da amostra de zirconita contendo com 5% de hematita. Pode-se observar os bons resultados dos índices de refinamento.

Tabela 6.9: Parâmetros da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, SiO_2 Monoclínica (Moganita), $\alpha - Fe_2O_3$ hexagonal, SiO_2 cúbico e SiO_2 Hexagonal após o refinamento de Rietveld.

Fase: Zirconita; Grupo espacial: $I4_1amd$; Sistema: Tetragonal						
$a = b = 6,60800(5)$ Å; $c = 5,98508(5)$Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$; $V = 261,3424(3)$Å^3 $d = 4,659650g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Zr	4	0,0	0,0	0,0	1	0,114(2)
Si	4	0,0	0,0	0,5	0,9984	0,310(2)
Fe^{2+}	4	0	0,0	0,5	0,0016	0,310(2)
O	16	0	0,18083(4)	0,32263(4)	0,9998	0,777(2)
$R_{wp} = 7,21$		$R_e = 5,40$	$S = 1,2209$		$R_i = 0,94$	

Fase:Moganita; Grupo espacial: $(I2/a)$ (#15); Sistema: Monoclínica						
$a = 8.42265(3)$ Å; $b = 4,93392(4)$ Å; $c = 10.72865(3)$Å; $\alpha = 90^o$ $\beta = 88,5440^o$ e $\gamma = 90^o$ $V = 445,8263(2)$Å^3; $d = 2,685503g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B Å(^{2})
Si	12	0,25	-0,42866	0,0	1	0.495
Si	18	0,02666	0,31910	0,16533	1	0,495
O	18	-0,14206	-0,12980	0,41374	1	0,522
O	18	0,11965	0,17916	0,16645	1	0,522
O	18	-0.13856	0,29504	0,105220	1	0,522
$R_{wp} = 7,21$		$R_e = 5,40$	$S = 1,2209$		$R_i = 0,95$	

Fase:Hematita; Grupo espacial: $R\bar{3}c$ (#152); Sistema:Hexagonal						
$a = b = 5,02879(4)$Å$c = 13,72398(3)$Å; $\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$; $V = 300,4923(2)$Å^3 $d = 5,315568g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Fe	12	0,0(4)	0,0	0,35479(4)	1	0,520(2)
O	18	0,25796(3)	0,0	0,25	1	0,854(2)
$R_{wp} = 7,21$		$R_e = 5,40$	$S = 1,2209$		$R_i = 1.02$	

Fase:Quartzo; Grupo espacial: P 31 2 1 (#152); Sistema: Cúbico						
$a = b = c = 7,07009(2)$Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$; $V = 353,4064(2)$Å^3 $d = 2,211363g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Si	4	0,0	0,0	0,0	1	0,5
O	4	0,125	0,125	0,125	1	0,5
$R_{wp} = 7,21$		$R_e = 5,40$	$S = 1,2209$		$R_i = 0,74$	

(Continua)

(Conclusão)

Fase:Quartzo; Grupo espacial: P 31 2 1 (#152); Sistema: Hexagonal						
$a = b = 4,66015(3)$Å$c = 5,2124(3)$Å; $\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$; $V = 98.0387(9)$Å^3 $d = 3,089674 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Si	4	0,04746(2)	0,000	0,66670	1	0,5
O	4	0,4141(2)	0,26810(2)	0,78550(2)	1	0,5
$R_{wp} = 7,21$		$R_e = 5,40$	$S = 1,2209$		$R_i = 1,01$	
Análise quantitativa de fases: $91,50\%$ $ZrSiO_4$, $4,61\%$ $\alpha - Fe_2O_3$, $3,49\%$ SiO_2 (Monoclinico) $0,23\%$ SiO_2 (Cúbico), $0,17\%$ SiO_2 (Hexagonal)						

A figura 6.12 representa o gráfico de Rietveld do refinamento da amostra de zirconita contendo 5% de hematita.

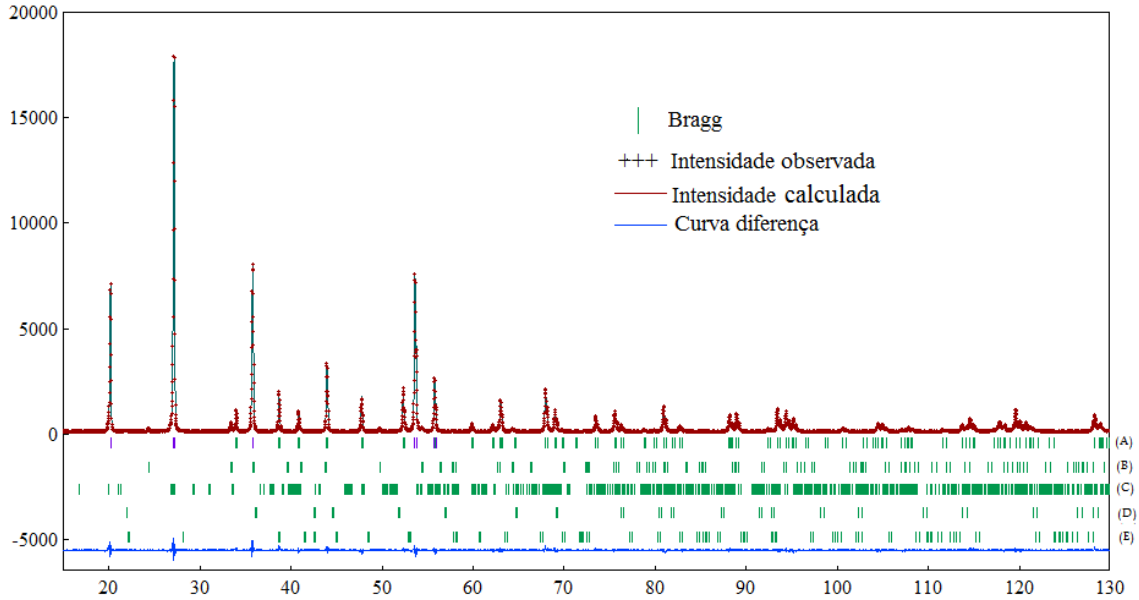

Figura 6.12: Gráfico de Rietveld da amostra $ZrSiO_4$ contendo 5% de hematita. A curva da diferença entre o perfil calculado e o perfil observado indica a boa qualidade do refinamento. (A) Fase $ZrSiO_4$ zirconita, (B) $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita), (C)SiO_4 moganita (quartzo monoclínico),(D) quartzo cúbico e (E) quartzo hexagonal

Na tabela 6.10 estão os resultados da amostra de zirconita contendo 10% de hematita. Observa-se o bom resultado dos índices de refinamento de Rietveld.

Tabela 6.10: Parâmetros da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, SiO_2 Monoclínica (Moganita), $\alpha - Fe_2O_3$ hexagonal, SiO_2 cúbico e SiO_2 Hexagonal após o refinamento de Rietveld.

Fase: Zirconita; Grupo espacial: $I4_1amd$; Sistema: Tetragonal						
$a = b = 6,60775(4)$ Å; $c = 5,98491(4)$Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$; $V = 261,3153(3)$Å^3 $d = 4,659175g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Zr	4	0,0	0,0	0,0	1	0,026(3)
Si	4	0,0	0,0	0,5	0,9998	0,234(2)
Fe^{2+}	4	0	0,0	0,5	0,0002	0,234(2)
O	16	0	0,17852(4)	0,32421(4)	0,9994	0,718(2)
$R_{wp} = 8,81$		$R_e = 6,78$	$S = 1,3005$		$R_i = 1,22$	

Fase:Moganita; Grupo espacial: $(I2/a)$ (#15); Sistema: Monoclínica						
$a = 8,3962$ Å; $b = 4,92879(4)$ Å; $c = 10,73180(3)$Å; $\alpha = 90^o$ $\beta = 88,5013^o(3)$ e $\gamma = 90^o$ $V = 445,8263(2)$Å^3; $d = 2,685503g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å(^{2}))
Si	12	0,25	-0,42866	0,0	1	0,5
Si	18	0,02666	0,31910	0,16533	1	0,5
O	18	-0,14206	-0,12980	0,41374	1	0,5
O	18	0,11965	0,17916	0,16645	1	0,5
O	18	-0,13856	0,29504	0,105220	1	0,5
$R_{wp} = 8,66$		$R_e = 6,59$	$S = 1,2782$		$R_i = 1,20$	

Fase:Hematita; Grupo espacial: $R\bar{3}c$ (#152); Sistema:Hexagonal						
$a = b = 503246(4)$Å$c = 13,73560(4)$Å; $\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$; $V = 301,2583(2)$Å^3 $d = 5,281219g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Fe	12	0,0(4)	0,0	0,35510(4)	1	0,183(2)
O	18	0,30817(3)	0,0	0,25	1	$1,0.10^{-5}(2)$
$R_{wp} = 8,66$		$R_e = 6,59$	$S = 1,2782$		$R_i = 1,60$	

Fase:Quartzo; Grupo espacial: P 31 2 1 (#152); Sistema: Cúbico						
$a = b = c = 7,12$Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$; $V = 360,9441(2)$Å^3 $d = 2,211363g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B(Å^2)
Si	4	0,0	0,0	0,0	1	0,5
O	4	0,125	0,125	0,125	1	0,5
$R_{wp} = 8,66$		$R_e = 6,59$	$S = 1,2782$		$R_i = 1,36$	

(Continua)

(Conclusão)

Fase:Quartzo; Grupo espacial: P 31 2 1 (#152); Sistema: Hexagonal						
$a = b = 4,660996$Å$c = 5,19537$Å; $\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$; $V = 98,1236(9)$ Å^3 $d = 3,050407 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Si	4	0,46987	0,000	0,66670	1	0,5
O	4	0,4141	0,26810	0,78550	1	0,5
$R_{wp} = 8,66$		$R_e = 6,59$	$S = 1,2782$		$R_i = 1,56$	
Análise quantitativa de fases: $86,27\%$ $ZrSiO_4$, $9,44\%$ $\alpha - Fe_2O_3$, $3,43\%$ SiO_2 (Monoclinico) $0,73\%$ SiO_2 (Cúbico), $0,13\%$ SiO_2 (Hexagonal)						

A Figura 6.13 mostra o gráfico de Rietveld do refinamento da amostra de zirconita dopada com 10% de hematita. Através do gráfico pode se notar a boa qualidade do refinamento. Devido a curva de diferença entre o perfil calculado e o perfil observado.

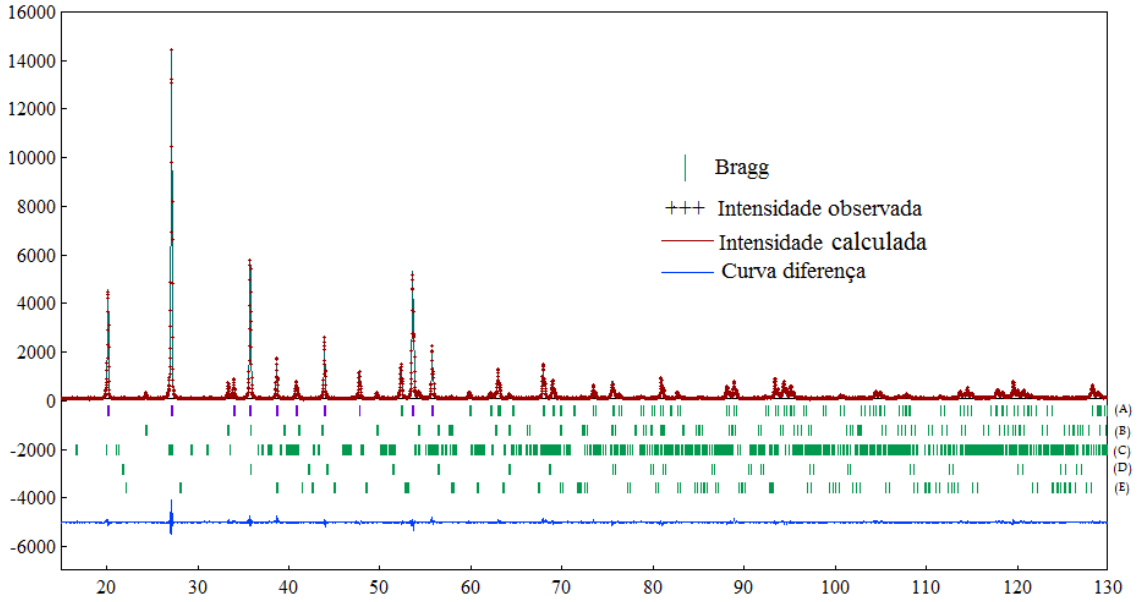

Figura 6.13: Gráfico de Rietveld da amostra $ZrSiO_4$ contendo 10% de hematita. A curva da diferença entre o perfil calculado e o perfil observado indica a boa qualidade do refinamento. (A) Fase $ZrSiO_4$ zirconita, (B) $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita), (C)SiO_4 moganita (quartzo monoclínico),(D) quartzo cúbico e (E) quartzo hexagonal

Na tabela 6.3.2 esta os resultados do refinamento da amostra de zirconita contendo 15% de hematita. O que pode observar os bons resultados dos indicadores do refinamento de Rietveld.

Tabela 6.11: Parâmetros da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, SiO_2 Monoclínica (Moganita), $\alpha - Fe_2O_3$ hexagonal, SiO_2 cúbico e SiO_2 Hexagonal após o refinamento de Rietveld.

Fase: Zirconita; Grupo espacial: $I4_1amd$; Sistema: Tetragonal						
$a = b = 6,60688(4)$ Å; $c = 5,98421(4)$Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$; $V = 261,2176(3)$Å^3 $d = 4,660449 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Zr	4	0,0	0,0	0,0	1	0,002(3)
Si	4	0,0	0,0	0,5	0,9995	0,095(3)
Fe^{2+}	4	0	0,0	0,5	0,0015	0,095(3)
O	16	0	0,17852(4)	0,32421(4)	0,9994	0,560(3)
$R_{wp} = 8,55$		$R_e = 6,53$	$S = 1,2339$		$R_i = 1,54$	

Fase:Moganita; Grupo espacial: $(I2/a)$ (#15); Sistema: Monoclínica						
$a = 8,42097(3)$ Å; $b = 4,93885(4)$ Å; $c = 10,709311(3)$Å; $\alpha = 90^o$ $\beta = 88,2719^o$ e $\gamma = 90^o$ $V = 445,2787(2)$Å^3; $d = 2,685503 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Si	12	0,25	-0,42866	0,0	1	0,5
Si	18	0,02666	0,31910	0,16533	1	0,5
O	18	-0,14206	-0,12980	0,41374	1	0,5
O	18	0,11965	0,17916	0,16645	1	0,5
O	18	-0,13856	0,29504	0,105220	1	0,5
$R_{wp} = 8,55$		$R_e = 6,53$	$S = 1,2339$		$R_i = 1,86$	

Fase: Hematita; Grupo espacial: $R\bar{3}c$ (#152); Sistema:Hexagonal						
$a = b = 5,03356(4)$Å$c = 13,73979(3)$Å; $\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$; $V = 301,4889(2)$Å^3 $d = 5,277180 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Fe	12	0,0(4)	0,0	0,35514(4)	1	0,193(3)
O	18	0,30845(3)	0,0	0,25	1	0,284(2)
$R_{wp} = 8,55$		$R_e = 6,53$	$S = 1,2339$		$R_i = 1,70$	

Fase:Quartzo; Grupo espacial: P 31 2 1 (#152); Sistema: Cúbico						
$a = b = c = 7,12$Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$; $V = 360,9442(2)$Å^3 $d = 2,211363 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B(Å^2)
Si	4	0,0	0,0	0,0	1	0,5
O	4	0,125	0,125	0,125	1	0,5
$R_{wp} = 8,55$		$R_e = 6,53$	$S = 1,2339$		$R_i = 1,33$	

(Continua)

(Conclusão)

Fase:Quartzo; Grupo espacial: P 31 2 1 (#152); Sistema: Hexagonal						
$a = b = 4,660996$Å$c = 5,19537$Å; $\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$; $V = 98,1236(9)$Å^3 $d = 3,050407 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B(Å^2)
Si	4	0,046987	0,000	0,66670	1	0,5
O	4	0,4141(2)	0,26810	0,78550	1	0,5
$R_{wp} = 8,55$		$R_e = 6,53$	$S = 1,2339$		$R_i = 1,71$	
Análise quantitativa de fases: $80,34\%$ $ZrSiO_4$, $14,79\%$ $\alpha - Fe_2O_3$, $4,28\%$ SiO_2 (Monoclinico) $0,43\%$ SiO_2 (Cúbico), $0,16\%$ SiO_2 (Hexagonal)						

A figura 6.14 mostra o grafico de Rietveld referente ao refinamento da amostra de zirconita dopada com 15% de hematita.

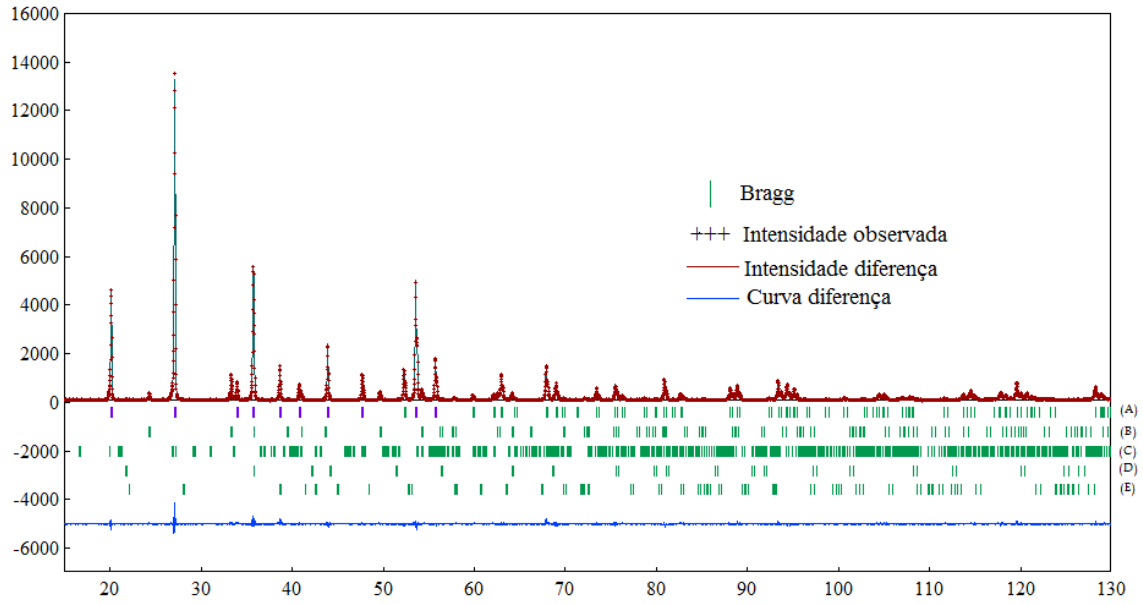

Figura 6.14: Gráfico de Rietveld da amostra $ZrSiO_4$ contendo 15% de hematita. A curva da diferença entre o perfil calculado e o perfil observado indica a boa qualidade do refinamento. (A) Fase $ZrSiO_4$ zirconita, (B) $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita), (C)SiO_4 moganita (quartzo monoclínico),(D) quartzo cúbico e (E) quartzo hexagonal

A tabela 6.12 mostra os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld da amostra de zirconita contendo 20% de hematita. Os valores dos índices de refinamento são bons.

Tabela 6.12: Parâmetros da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, SiO_2 Monoclínica (Moganita), $\alpha - Fe_2O_3$ hexagonal, SiO_2 cúbico e SiO_2 Hexagonal após o refinamento de Rietveld.

Fase: Zirconita; Grupo espacial: $I4_1amd$; Sistema: Tetragonal						
$a = b = 6,60737(4)$ Å; $c = 5,98453(4)$Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$; $V = 261,2686(3)$Å^3 $d = 4,660449 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Zr	4	0,0	0,0	0,0	1	0,002
Si	4	0,0	0,0	0,5	0,9995	0,167(3)
Fe^{2+}	4	0	0,0	0,5	0,0005	0,167(3)
O	16	0	0,17852(4)	0,32421(4)	0,9994	0,303(3)
$R_{wp} = 8,84$		$R_e = 7,36$	$S = 1,1999$		$R_i = 1,21$	

Fase:Moganita; Grupo espacial: $(I2/a)$ (#15); Sistema: Monoclínica						
$a = 8,42349(3)$ Å; $b = 4,94148(4)$ Å; $c = 10,73152(3)$Å; $\alpha = 90^o$ $\beta = 88,4224^o(3)$ e $\gamma = 90^o$ $V = 446,6720(2)$Å^3; $d = 2,685503 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å(^{2}))
Si	12	0,25	-0,42866	0,0	1	0,5
Si	18	0,02666	0,31910	0,16533	1	0,5
O	18	-0,14206	-0,12980	0,41374	1	0,5
O	18	0,11965	0,17916	0,16645	1	0,5
O	18	-0,13856	0,29504	0,105220	1	0,5
$R_{wp} = 8,84$		$R_e = 7,36$	$S = 1,1999$		$R_i = 1,08$	

Fase: Hematita; Grupo espacial: $R\bar{3}c$ (#152); Sistema: Hexagonal						
$a = b = 5,03423(4)$Å$c = 13,74210(3)$Å; $\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$; $V = 301,6129(2)$Å^3 $d = 5,275009 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Fe	12	0,0(4)	0,0	0,35524(4)	1	0,125(3)
O	18	0,30545(3)	0,0	0,25	1	0,314(2)
$R_{wp} = 8,84$		$R_e = 7,36$	$S = 1,1999$		$R_i = 1,11$	

Fase:Quartzo; Grupo espacial: P 31 2 1 (#152); Sistema: Cúbico						
$a = b = c = 7,12$Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$; $V = 360,9442(2)$Å^3 $d = 2,680418 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Si	4	0,0	0,0	0,0	1	0,5
O	4	0,125	0,125	0,125	1	0,5
$R_{wp} = 8,84$		$R_e = 7,36$	$S = 1,1999$		$R_i = 1,26$	

(Continua)

(Conclusão)

Fase:Quartzo; Grupo espacial: P 31 2 1 (#152); Sistema: Hexagonal						
$a = b = 4,660996$Å$c = 5,19537$Å; $\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$; $V = 98,1236(9)$Å^3 $d = 3,050407 g/cm^3$						
Átomos	Wycoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B(Å^2)
Si	4	0,046987	0,000	0,66670	1	0,5
O	4	0,4141(2)	0,26810	0,78550	1	0,5
$R_{wp} = 8,84$		$R_e = 7,36$	$S = 1,1999$		$R_i = 0,85$	
Análise quantitativa de fases: $77,36\%$ $ZrSiO_4$, $19,93\%$ $\alpha - Fe_2O_3$, $2,01\%$ SiO_2 (Monoclinico) $0,54\%$ SiO_2 (Cúbico), $0,17\%$ SiO_2 (Hexagonal)						

A figura 6.15 mostra o gráfico de Rietveld referente a amostra de zirconita dopada com 20% de hematita. Observar-se pela curva de diferença entre o perfil calculado e o perfil observado a boa qualidade do refinamento.

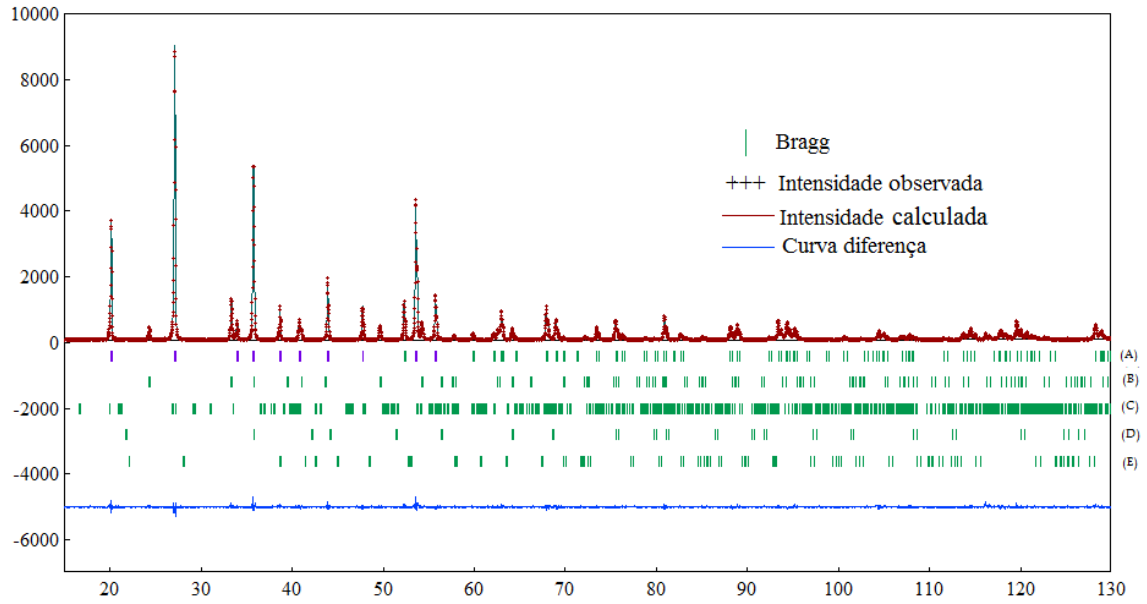

Figura 6.15: Gráfico de Rietveld da amostra $ZrSiO_4$ contendo 20% de hematita. A curva da diferença entre o perfil calculado e o perfil observado indica a boa qualidade do refinamento. (A) Fase $ZrSiO_4$ zirconita, (B) $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita), (C)SiO_4 moganita (quartzo monoclínico),(D) quartzo cúbico e (E) quartzo hexagonal

6.4 Análise da evolução do volume da cela unitária e análise quantitativa das fases formadas

6.4.1 Análise da evolução do volume

Na figura 6.16 representa o gráfico da evolução do volume da cela unitária da amostra de zirconita branca e das amostras de zirconita contendo hematita. A variação do volume da cela unitára é provavelmente devida à entrada da espécie Fe^{3+} paramagnética na estrutura cristalina da zirconita.

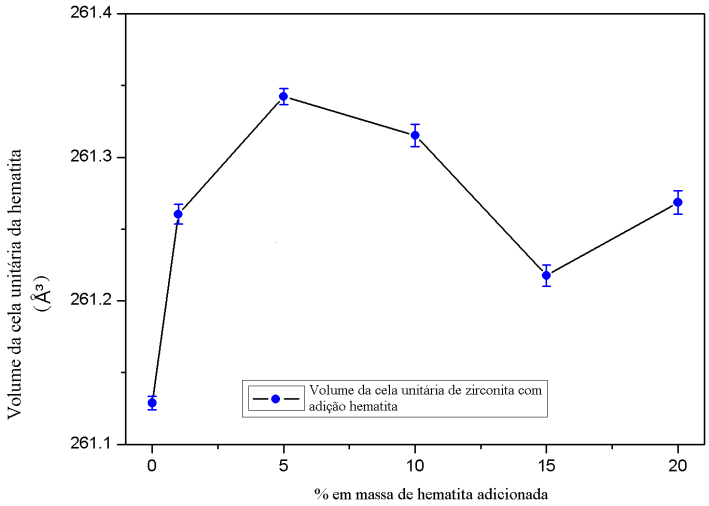

Figura 6.16: Evolução do volume da cela unitária da fase zirconita.

6.4.2 Análise quantitativa de fases formadas

A análise quantitativa de fases formadas revela que a zirconita branca não apresenta fase única. A formação das fases moganita e quartzo hexagonal é possivelmente atribuida ao excesso de SiO_2 adicionado no processo de síntese da zirconita comercial. A tabela 6.13 estão os resultados em porcentagem de massa da fase zirconita presente nas amostras.

Tabela 6.13: Análise quantitativa de fase prevista e calculada da fase zirconita nas amostras branca e contendo hematita

Amostra	Quantidade de fase prevista da fase zirconita (% em massa)	Quantidade fase calculada da fase zirconita (% em massa)
Zirconita branca	100	93,88
Zirconita com 1% de hematita	99	93,69
Zirconita com 5% de hematita	95	91,50
Zirconita com 10% de hematita	90	86,27
Zirconita com 15% de hematita	85	80,34
Zirconita com 20% de hematita	80	77,36

Observa-se pelo gráfico da figura 6.17 a diferença entre a quantidade prevista e a quantidade calculada da fase zirconita nas amostras. Com o aumento da concentração de hematita adicionada ocorre a diminuição daquantidade da fase zirconita além da quantidade prevista.

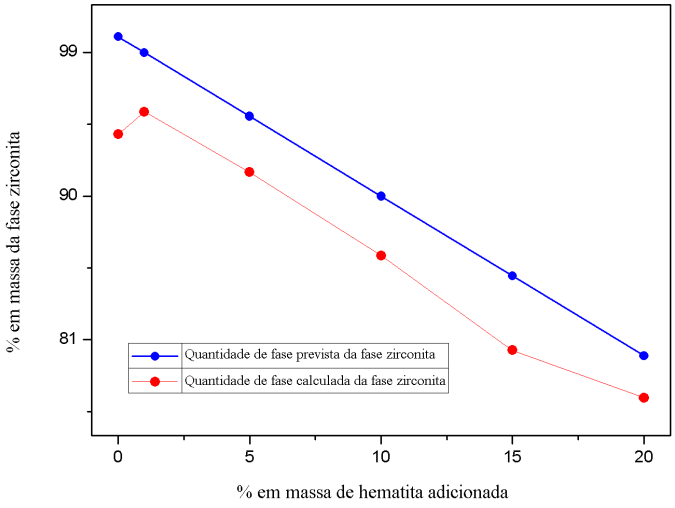

Figura 6.17: Gráfico da diferença entre a quantidade prevista e da quantidade calculada da fase zirconita.

6.4.3 Índice de distorção tetraédrica e Distância interatômica

6.4.4 Índice de distorção tetraédrica (IDT)

Segundo Arcos (2004), o IDT é uma estimativa da distorção ângular dos tetraedros que compõem a estrutura cristalina, sendo dado pela equação 6.1

$$IDT = \frac{\sum_{i=1}^{6} |\alpha_i - \alpha m|}{6} \tag{6.1}$$

Onde α_i são os seis ângulos que formam o tetraedro de silicio que compõem a estrutura da zirconita o ângulo é O-Si-O e α_m é o ângulo formado pelo tetraedro regular, seu valor é 109,4º.

A figura 6.18, representa os ângulos α_i do tetraedro do grupo silicato da estrutura da zirconita.

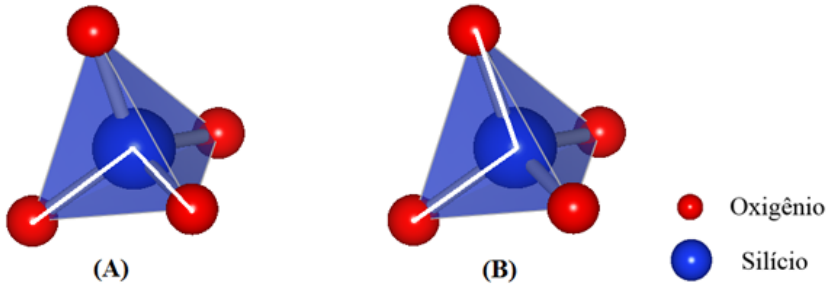

Figura 6.18: Tetraedro do grupo silicato da estrutura cristalina da zirconita gerado pelo programa VESTA representando os ângulos α_i. (A) é a representação de um dos três ângulos (O-Si-O) que formam a base do tetraedro e (B) representa um dos três ângulos que formam as faces laterais (O-Si-O) do tetraedro.

A análise do IDT, é auxilar na observação de distorções na cela unitária devido a possíveis efeitos de substítuições de íons no interior da cela unitária. Na tabela 6.14 estão ângulos (O-Si-O) calculados para o tetraedro do grupo silicato das amostras de zirconita branca e contendo hematita. Pode-se observar o aumento do IDT a medida que se aumenta a adição de hematita nas amostras. Isto provavelmente se deve a entrada da espécie paramagnética Fe^{3+} na estrutura cristalina da zirconita.

Tabela 6.14: Cálculo da variação dos ângulos do tetraedro formado pelo grupo silicato (O-Si-O) que compõem a estrutura da zirconita branca e contendo hematita. Os valores estão em graus (°)

Não dopada	1% de hematita	5% de de hematita	10% de hematita	15% de hematita	20% de hematita
115,5562(2)	116,1751(2)	116,3440(2)	116,3427(2)	116,8070(2)	115,6557(2)
97,8863(2)	96,7634(2)	96,4584(2)	96,4607(2)	95,6256(2)	97,7051(2)

Tabela 6.15: Cálculo da variação do IDT do grupo silicato presente na zirconita branca e contendo hematita

Concetração de Hematita	Índice de distorção tetraedrica (IDT)
0%	2,67875
1%	2,93075
5%	2,99880
10%	2,79830
15%	3,18370
20%	2,71960

A variação do IDT pode ser observado na figura 6.19.

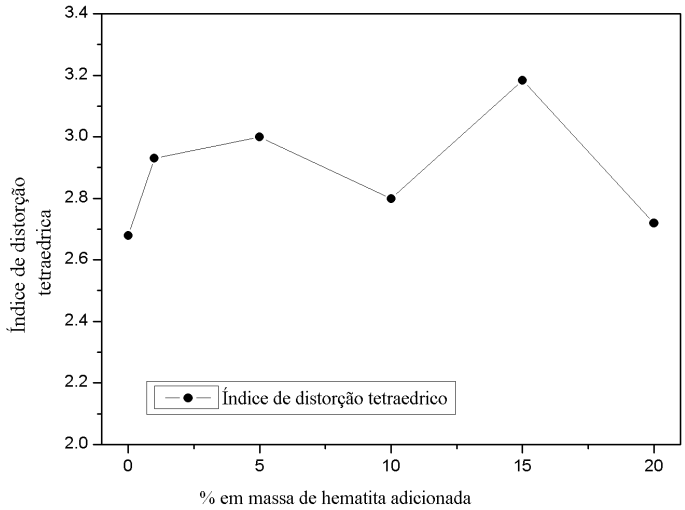

Figura 6.19: Gráfico da variação do IDT dos tetraedros de silício da fase zirconita presente na amostra branca e nas amostras contendo hematita.

6.4.5 Distância interatômica

A distância atômica em compostos químicos fornecem informação que possibilitam perceber a ocorrência de algumas modificações na estrutura cristalina, pois os átomos que

compõem a estrutura estudada neste trabalho possuem raios iônicos diferentes.

A tabela 6.16, mostra algumas distâncias interatômica dos átomos que compõem a estrutura da zirconita branca e contendo hematita.

Tabela 6.16: Distância interatômica dos átomos de silício e oxigênio (Si-O) que forma os sítios tetraédricos e zircônio e oxigênio (Zr-O) que forma os sítios dodecaedricos.

Concetração de Hematita	Si-O (Å)	Zr-O (Å)
0%	1,5877	2,1541
1%	1,5982	2,1532
5%	1,5954	2,1582
10%	1,5812	2,1703
15%	1,5869	2,1705
20%	1,5987	2,1463

As figuras 6.20 e 6.21 são os gráficos das variações das distâncias interatômicas (Si-O) e (Zr-O), respectivamente.

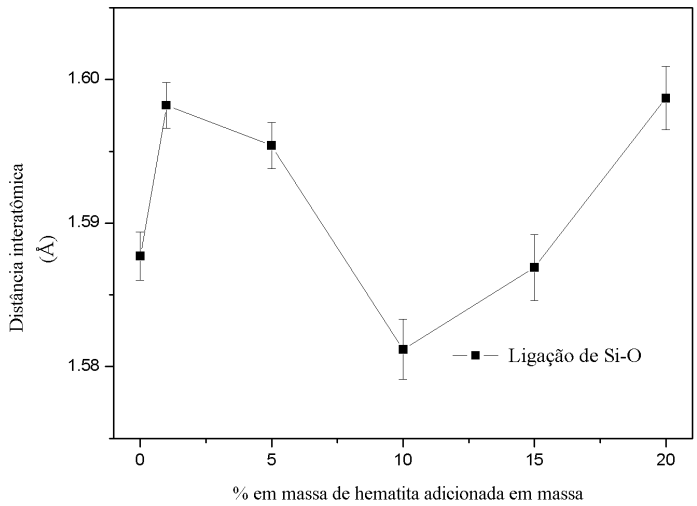

Figura 6.20: Gráfico da variação da distância interatômica (Si-O), na amostra branca e nas contendo hematita.

Estas variações nas distâncias interatômicas permitem concluir que o conteúdo da cela unitária da fase zirconita provavelmente foi alterado devido a presença da espécie paramagnética Fe^{3+} detectada pela espectroscopia Mössbauer.

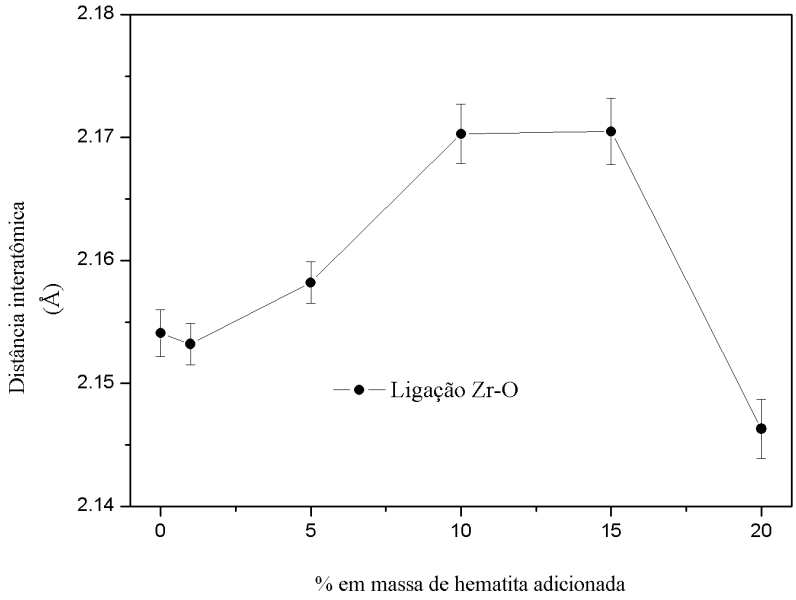

Figura 6.21: Gráfico da variação da distância interatômica (Zr-O), na amostra não dopada e nas amostras dopadas com hematita.

6.5 Mapas de densidade eletrônica de alta resolução

Os excelentes resultados com os refinamentos de Rietveld possibilitaram a obtenção dos mapas de densidade eletrônica de alta resolução utilizando-se o método da máxima entropia. Nestes mapas foram observadas perturbações nas densidades eletrônicas possivelmente devido a presença da espécie química paramagnética Fe^{3+} presente na estrutura cristalina da zirconita, detectada pela espectroscopia Mössbauer.

Na figura 6.5, estão os mapas bidimensionais de densidade eletrônica nos planos (100) da cela unitária da zirconita presente nas amostras branca e contendo hematita, observa-se pelas curvas de níveis que a densidade eletrônica esta sendo perturbada pela ação da espécie química paramagnética.

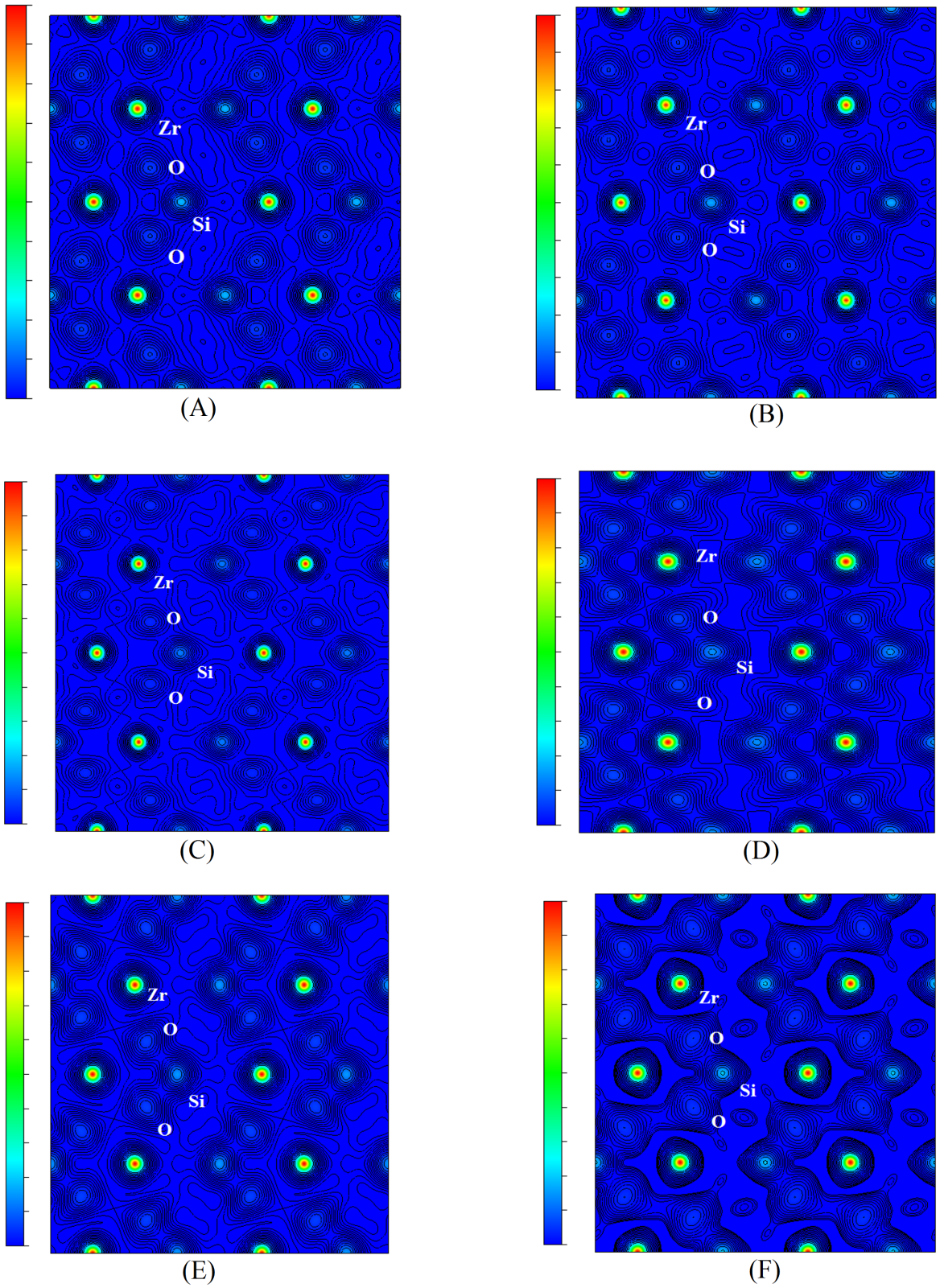

Figura 6.22: Mapas de densidade eletrônica da alta resolução obtidos pelo MME. (A) zirconita branca, (B) contendo 1% de hematita, (C) contendo 5% de hematita, (D) contendo com 10% de hematita, (E) contendo com 15% de hematita e (F) zirconita contendo 20% de hematita.

A figura 6.23 é a representação tridimensional destas densidades eletrônicas no interior da cela unitária da zirconita presente nas amostras branca e contendo hematita. Podem ser observados as ligações covalentes nos tetraedros de silício.

Nos mapas tridimensionais também são observadas perturbações nas densidades eletrônicas devido, provavelmente, à presença da espécie paramagnética (Fe^{3+}).

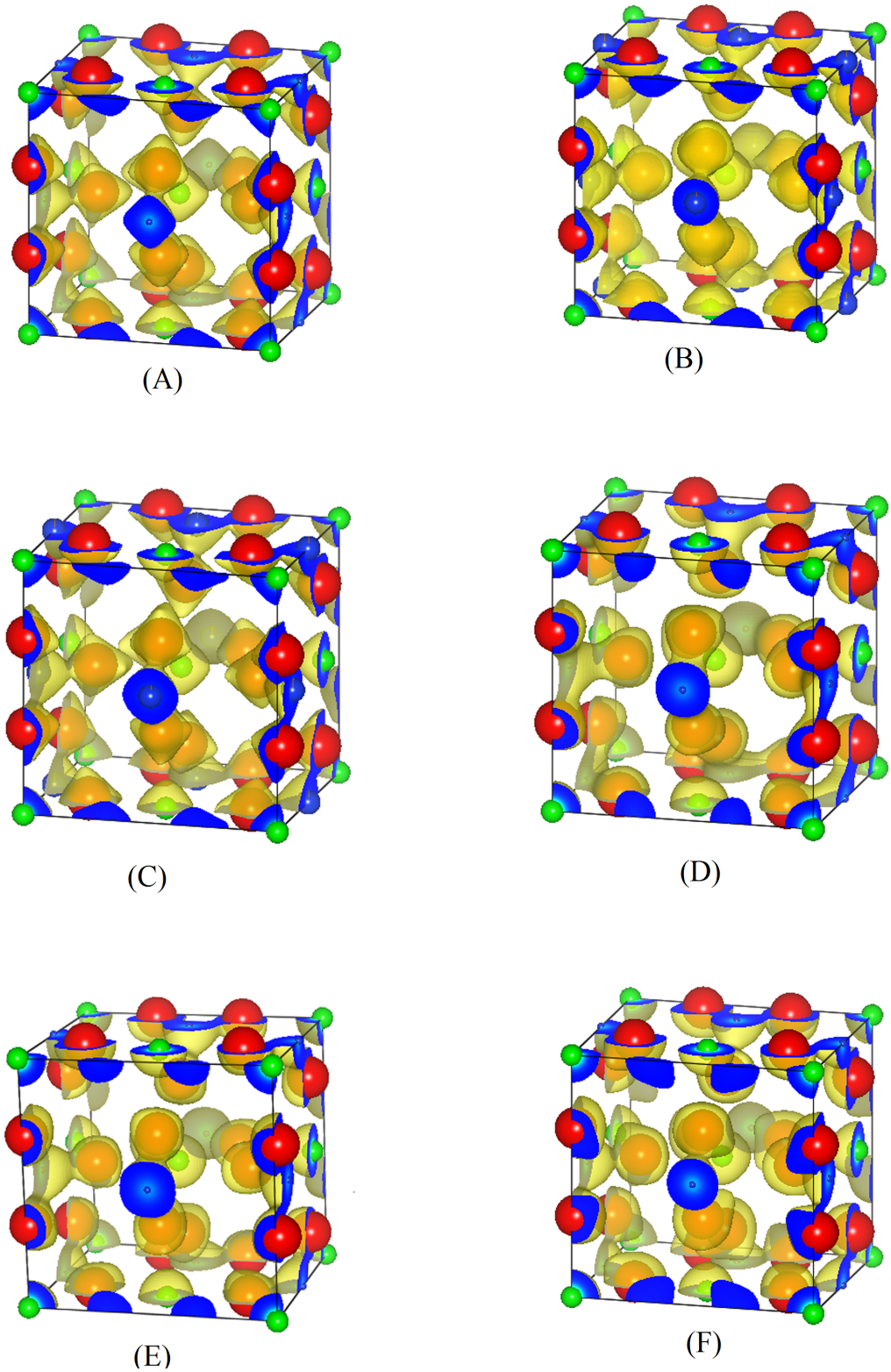

Figura 6.23: Representação tridimensional das densidade eletrônicas dos átomos na cela unitária da zirconita. (A) zirconita branca, (B) contendo 1% de hematita (C) contendo 5% de hematita, (D) contendo 10% de hematita, (E)contendo 15% de hematita e (F) contendo 20% de hematita.

Capítulo 7

Conclusões

As análises de estrutura cristalina da zirconita branca e contendo hematita, utilizando as espectroscopia Mössbauer, Difração de raios X, Método de Rietveld e o Método de Máxima Entropia permitem as seguintes conclusões:

Em todas as amostras de zirconita foram identificas as fases: zirconita ($ZrSiO_4$) , Moganita (SiO_2), quartzo cúbico (SiO_2) e quartzo hexagonal (SiO_2). Além destas fases, as amostras contendo hematita apresentaram a fase hematita hexagonal.

A análise da espectroscopia Mössbauer com as amostras contendo hematita apresentaram dois subespectros, um subespectro na forma de sexteto magnético da espécie química (Fe^{3+}), devido a fase hematita identificada pela difração de raio X, e um subespectro paramagnético da espécie (Fe^{3+}) que provavelmente foi incorporada na estrutura cristalina da zirconita.

A análise quantitativa de fases sugere que a espécie paramagnética substítui o íon silício na cela unitária da zirconita, uma vez que o aumento da adição de hematita nas amostras favorece o aumento da quantidade das fases contendo silício (quartzo).

As análises de volume e distância interatômica das celas unitárias da zirconita mostram que a cela sofre expansão, o que permite concluir que o ferro paramagnético detectado pela espectroscopia Mössbauer foi incorporado na estrutura cristalina da zirconita. Pelos cálculos de IDT, observa-se que o tetraedro do grupo silicato sofre distorções decorrentes da acomodação do íon ferro na forma paramagnética neste sítio.

Os mapas de densidade eletrônica de alta resolução obtidos pelo MME possibilitaram

a visualização do caráter covalente das ligações (Si-O). Através dos mapas, observam-se a perturbação da densidade eletrônica no interior das celas unitárias. Estas deformações podem ser atribuídas à acomodação do íon Fe^{3+} paramagnético na estrutura cristalina da zirconita.

Trabalhos Futuros

Foram efetuados com os resultados obtidos do Método de Rietveld para amostra branca de zirconita cálculos de DFT "Density Functional Theory". Os cálculos de DFT permitiram a modelagem da densidade eletrônica no interior da cela unitária e a obtenção dos mapas de densidade eletrônica teóricos.

A metodologia de otimização da estrutura cristalina foi utilizando o Método de Rietveld que refinou as posições atômicas da cela unitária. Os mapas de densidade eletrônica teóricos foram obtidos por DFT utilizando o programa SPARTAN '06, um programa comercial e utilizado em plataforma LINUX, ditribuição FEDORA 9. O programa possui uma interface amigável o que traz uma boa facilidade na sua operação.

Para os cálculos dos mapas de densidade eletrônica teórico foi utilizado um arquivo no formato "ASCII"com extenção ".xyz"que contém as coordenadas atômicas da estrutura cristalina, cuja a geometria foi otimizada pelo método de Rietveld.

As bases selecionadas para os cáculos dos mapas de densidade eletrônica teóricos foram: B3LYP/STO-3G, B3LYP/STO-3G(d), B3LYP/STO-3+G, B3LYP/STO-3+G(d). Estas bases possibilitaram a parametrização com o átomo de zircônio e a convergência nos cálculos.

A figura 7.1 ilustra a densidade eletrônica teórica obtidos pelo DFT e com as métodos/bases: B3LYP/STO-3G, B3LYP/STO-3G(d), B3LYP/STO-3+G, B3LYP/STO-3+G(d).

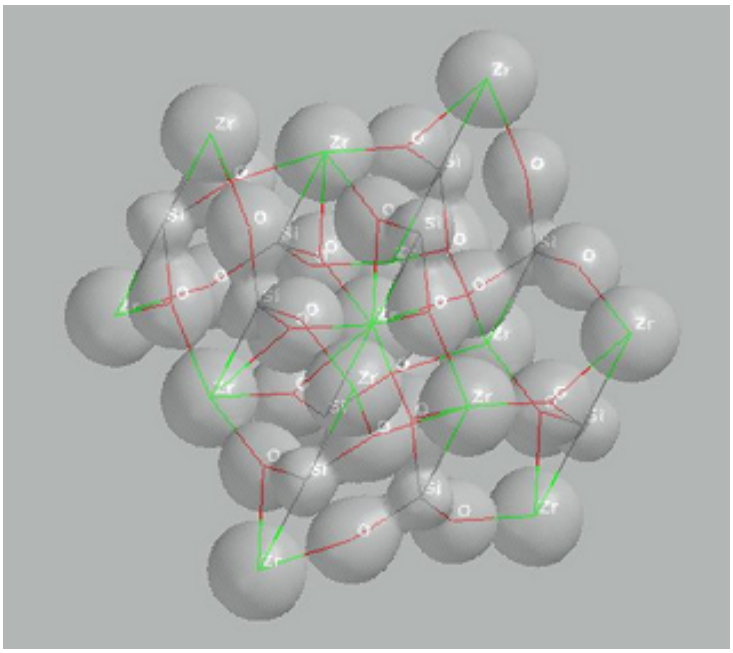

Figura 7.1: Mapa de densidade eletrônica tridimensional obtidos pelo DFT com o programa SPARTAN '06, com a estrutura de partida otimizada pelo método de Rietveld.

A figura 7.2 ilustra a ligação entre zircônio e oxigênio (Zr-O), pode se observar o compartilhamento de elétrons calculados pelo DFT.

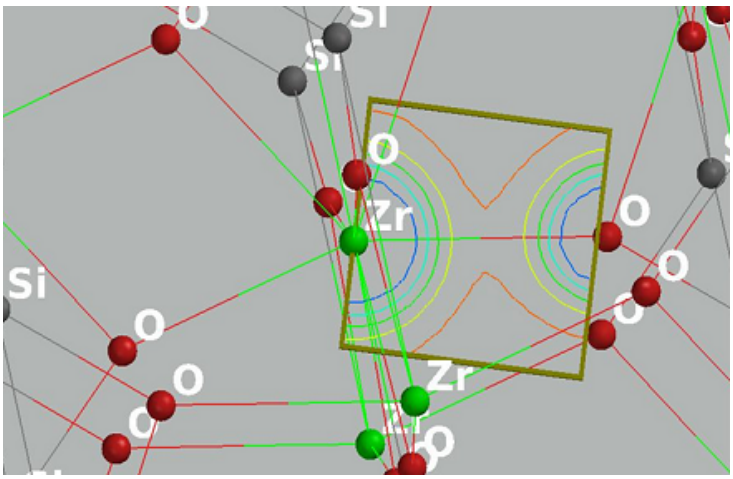

Figura 7.2: Mapa de densidade eletrônica tridimensional obtidos pelo DFT com o programa SPARTAN '06, com a estrutura de partida otimizada pelo método de Rietveld, observando a ligação (Zr-O).

O estudo da estrutura cristalina da zirconita branca leva a conclusão que o DFT tem um grande potencial para estudos de densidade eletrônica, com os mapas de densidade eletrônica teóricos. Pois estes mapas de densidade eletrônica teóricos possibilitam, através da simulação matemática do DFT, os estudos das ligações químicas e as perturbações da

densidade eletrônica ocasionados pelas possíveis ações substituições de íons na estrutura cristalina.

Capítulo 8

Referências

AKHTAR, M. J.; WASEEN, S. Atomic simulation studies of zircon.**Elsevier**, v.274, p.109-120, 2001.

ALARCÓN, J. Crystallization behaviour and microstructural development in $ZrSiO_4$ e $V - ZrSiO_4$ solid solution from colloidal gels.**Journal of the European Ceramic Society**, v.20, p.1749-1758, 2000.

ALMEIDA, R. N; SANTOS, S. F; SAMPAIO, J. A; DA LUZ, A. B.; OGASAWARA, T.; DE ANDRADE, M. Síntese de pigmentos cerâmicos por precipitação química.**Cerâmica**, v.53, p.57-61, 2007.

ANDRADE, A. V. C.; **Aplicação do método de Rietveld na análise da influência de aditivos na estrtura, microestrtutra e formação de fase cerâmicas PZN preparadas por soluções orgânicas de citratos**, 1997, 155f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita, Araraquara, 1997.

AMETHYST GALLERIES**The Tetragonal System**. Disponível em: <http://www.galleries.com/minerals/symmetry/tetragon.htm>. Acesso em 31 ago. 2008.

ARCOS, D.;CARVAJAL J.R.; REGI, M.V.; Crystal-Chemical Characteristics of Silicon-Neodymium Substituted Hydroxyapatites Studied by Combined X-ray and Neutron Powder Diffraction. **Chemical Materials**. 17 (2005) 5764.

BADENES, J. A.; VICENTE, J. B.; LLUSAR, M.; TENA, M. A.; MONRÓS. G. The nature of Pr - ZrSiO4 yellow ceramic pigment. **Journal of materials sicence**, v.37,

p.1413-1420, 2002.

BANCROFT, G. M.**Mössbauer Spectroscopy: An introduction for Inorganic Chemestry and Geochemists**. 1. ed. Great Britain: McGraw-Hill, 1973.

BERRY. F.J; EADON, D.;HOLLOWAY, J.; SMART, L.E.; Iron- Doped zircon: the machanism Of formation. **Journal of material Society**, v.34, p. 3631-3638, 1999.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T; OLIVEIRA DE NOVAES, A. P. **Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação industrial**,In: Congresso Argentino e Internacional de Ceramica, Vidro e Refratário, v.31, p.13-17, 1998.

BUCKS, B.; MACAULAY, V. A.**Maximum Entropy in Action: A collection of Expository Essays**. Clarendon Press. Oxford. 1990.

CABRELON, M. D; ZAUBERAS, R. T.; BOSHI, A. O. Influência da temperatura e do método de mistura na formação do ZrSiO4 via variação do estado sólido.**Cerâmicas**, v.53, p.83-88-17, 1998.

CAPPELLETI, G. ARDIZZONE, S.; FERMO, P. GILARDONI, S. The influence of iron content on the promotion of the zircon struture and optical properties of pink coral pigments. **Journal of the European Ceramic Society**. V.25, p.911-917,2005.

CARRETO, E.; PIÑA, C; ARRIOLA, H ; BARAHONA, C.A.; NAVA, N.; CASTAÑEDA V.; Mössbauer study of the struture of Fe-zircon system. **Journal of Radioanalytical and nuclear Chemestry**, V.25, p. 453-458, 2000.

CASELLI, C.; LUSVARDI, G.; MALAVASI, G.; MENABUE, L.; MISELLI, P. Multitechnique approach to $V - ZrSiO_4$ characterization and synthesis optimization. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, p.1743-1750, 2002.

CAVA, S.; TEBCHERANI, S. M.; PIANARO, S. A., PASKOCIMAS, C. A., LONGO, E.; VARELA, J. A. Síntese e caracterização do sistema $ZrO_2 - SiO_2$ com adição de cobalto para uso como pigmentos cerâmicos. **Cerâmica**, v.51, p.302-307, 2005.

CETEM-Centro de Tecnologia Mineral-Ministério da Ciência e Tecnologia, **ZIRCONITA**. Disponível em:
<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2008-192-00.pdf>. Acesso em: 22.dez.2009

COD, **Crystallography open databese**. Disponível em: <www.crystallography.net>. Acesso em: 08/set/2008.

COLLINS, D. M.; Eletron density images from imperfect data by interative entropy maximization, **Nature**, v.298, p.49-51, 1982.

CORTÉS, E.C; LA FUENTE, A. M.; MORENO, J. M. Solid-Solution Formation in the Synthesis of Fe-Zircon. **Journal American Ceramic Society**, v.87, p.612-916, 2004.

CULLITY, B. D. **Elements of X ray diffraction.** 2. ed. Massachussetts: Addison-Wesley Publishing, 1978.

DCMA . **DCMA Classification and chemical description of the mixed oxide inorganic colored pigments**. Dry Color Mnufacturer's assim., Washington DC, 2ed. Edition, 1982.

DEL NERO, G.; CAPPELLETTI, G.;ARDIZZONE, S.;FERMO. P.; GILARDONI, S. Yellow Pr-zircon pigments The role of praseodymium and of the mineralizer. **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, p.3603-3601, 2004.

DIAS, C. A .; **Produção de pigmentos inorgânicos a base de $ZrSiO_4$ com incorporação de pasta eletrolítica de pílhas**, 2009, p , Dissertação- (Química Aplicação)-Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, 2009.

DILANIAN, R. A.; IZUMI. F.; **Super-fast Program, PRIMA, for the Maximum-Entropy Method**.

FAZENDA J. M. R. **TINTAS & vernizes: ciência e tecnologia. 3 ed. São Paulo: Edgard Blücher**, 2005.

G. Miehe and H. Graetsch, **Eur. J. Mineral**, vol.4, 693-706, 1992.

GOMES, V; **Desenvolvimentoe caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodizada de alumínio**, 2005, 116f. Tese-(Ciência e Engenharia dos Materiais)-Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

HEHRE, W. J.**A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations**. Califórnia: Wavefunction, Inc., 2002.

HEINE, H.; **Industrial Inorganic Pigments Introdution**. 2ed. Alemanha: Gunter Buxbaum, 1998.

IVASHIVA,F.; **Caracterização estrtural e das propriedades hiperfinas de compostos $UO_2 - Eu_2O_3$ sinterizados**,2006, 119f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Meringá, Paraná, 2006.

IZUMI, F.A. **Rietveld-Renement Program RIETAN-94 for Angle-Dispersive X-Ray and Neutron Powder Diffraction.** Disponível em: <http://homepage.mac.com/fujioizumi /rietan/angle dispersive/RIETAN-94 manual.pdf> (National Institute for Reserch in Inorganic Materials). Acesso em: 20 out. 2008.

IZUMI, R. A . DILIANI, Recent Reserch Developments in Physics, vol 3, **Trivandrum**, p.699-726, 2002.

JENKINS, R.; SNYDER, R.L.**Introduction to X-ray Powder Diffractometry**. v.139 (Chemical analysis) 3. ed. John Wiley & Sons, 1996.

JEYNES, E. T. Information Theory and Statistical Mechanical. **The Physical Rewiew**, vol 106. N° 4, 620-630, 1957.

JEYNES, E. T. Information Theory and Statistical Mechanical II. **The Physical Rewiew**, vol 108. N° 2, 171-190, 1957.

KUMAZAWA, S.; SAKATA, M.; TAKATA, M.; On the Single-Pixel Approximation in Maximum-Entropy Analysis,**Acta Crystallographica Section A, Acta Cryst.** Vol.51, 47-53, 1995.

LEE, J. H.; KIM, Y. J. Luminescent properties of Pr doped $ZrSiO_4$ phosphors. **Ceramics International**, v.34, p.1113-1116, 2008.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemestry**, v.5, New Jersey : Prentice Hall,1983.

LÓPES, P.E; CASTELLÓ, J.B.C.; CORDONCILLO, E.C; Esmaltes Y Pigmentos Carámicos. **Castellón: Faenza Editrive Ibérica, Tomo**, 2001. 300p.

MORETO, J. A.; SZMOSKI, R. M.; CÓTICA, L. F.; PAESANO Jr, A.; SANTOS, I. A.; DA CUNHA, J. B. M. Espectroscopia Mössbauer e refinamento estrutural no sistema

cerâmico isomórfico $(\alpha - Fe_2O_3) - (\alpha - Al_2O_3)$.**Cerâmica**, v.53, p.175-179, 2007.

MURAOKA, T. K.; ZUTIN, K.; ANANIAS, S. R.; MAURO A. E.; NOGUEIRA, V. M.; RECHENBERG, V. M. Investigação por espectroscopia Mössbauer de compostos de Ferro contendo dissulfeto de carbono. **Eclética Química**, v.29, p.27-31, 2004.

NETZEL, J.; HOFMANN, A.; SMAALEN, S. V. Accurate charge density of α- glycine by the maximum entropy method. **Journal Royal Society of Chemistry** v.10,p.335-343, 2008.

OZEL, E.; TURAN, E. Production of coloured zircon pigments from zircon. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, p.1751-1757, 2007.

PAIVA SANTOS, C. O. Aplicações do Método de Rietveld. Disponível em: <http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/AplicacoesdoMetododeRietveld.pdf>. Acesso em: 20 out. 2008

PAULUK, S. **Estudos da estrutura cristalina de pigmentos de zirconita a partir dos sistemas** $ZrSiO_4 - Co_3O_4$ **e** $ZrSiO_4 - Cr_2O_3$ **utilizando o Método de Rietveld**, 2008, 89f. Dissertação (Mestrado em Química aplicada). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, 2008.

ROCHENBERG,H.R.; **Notas de aula: Introdução a Espectroscopia Mössbauer**. IFUSP-USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 1995

SALA Colore, Pigmenti, Colorazione em Ceramica, Editora SALA srl, Moderna-itália,2003.

SCHABBACH, L. M.; BONDIOLI, F.; FERRARI, A. M.; MANFREDINI, T.; PETTER, C. O.; FREDEL, M. C. Color in ceramic glazes: Analysis of pigment and opacifier grain size distribution effect by spectrophotometer. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, p.1777-1781, 2008.

SHANNON, C.E; A Mathematical Theory of Communication, **The Bell System Technical Journal**, Vol.27, 379-423,1948.

SILVIA M.E.; ALBUQUERQUE, M. P.; MELLO, A.R.G.; CANER, E. S; **Introdução ao método de máxima entropia.** Disponível em: <ftp://ftp2.biblioteca.cbfp.br/pub/apub/2004/nt/nt_zip/nt00604.pdf> acesso: 3.jan.2009.

TAKATA, M.; The MEM/RIETVELD method with nano-applications-accurate charges-density of nano-strutured materials by synchrotron-radiation powder diffraction. **Acta Crystallographica Section A, Acta Cryst.**, A64, 232-245, 2008

TORRES, J. F.; TENA, M. A.; ALARCÓN, J. Rietveld refinement study of vanadium distribution in $V^{4+} - ZrSiO_4$ solid solution obtained from gels. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, p.1991-1994, 2002.

WERTHEIM, G. K. **Mössbauer Effect: Principles and Applications**. 3.ed. United States of American: Academic Press. 1964.

Y. SHAO, L.F. MOLNAR , JUNG Y, KUSSMANN J, OCHESENFELD C, BROWN , ST;, GILBERT ATB, SLIPCHENKO LV, LEVCHENKO SV, O'NEILL DP.; **Phys Chem**. Vol. 8:3172-3191, 2006.