

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

SILVIO PAULUK

**ESTUDO DA ESTRUTURA CRISTALINA DE PIGMENTOS DE
ZIRCONITAS A PARTIR DOS SISTEMAS
 $ZrSiO_4-Co_3O_4$ E $ZrSiO_4-Cr_2O_3$ UTILIZANDO O MÉTODO DE RIETVELD**

PONTA GROSSA

2008

SILVIO PAULUK

**ESTUDO DA ESTRUTURA CRISTALINA DE PIGMENTOS DE
ZIRCONITAS A PARTIR DOS SISTEMAS
 $ZrSiO_4-Co_3O_4$ E $ZrSiO_4-Cr_2O_3$ UTILIZANDO O MÉTODO DE RIETVELD**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química Aplicada.

Orientador:
Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade

PONTA GROSSA

2008

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

P333e Pauluk, Silvio
Estudo da estrutura cristalina de pigmentos de zirconitas a partir dos sistemas $ZrSiO_4-CO_3O_4$ E $ZrSiO_4-Cr_2O_3$ utilizando o método de Rietveld. / Silvio Pauluk. Ponta Grossa, 2008. 89f.
Dissertação (Mestrado em Química Aplicada), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade

1. Difração de raios X. 2. Rietan-2000. 3. Zirconita.
I. Andrade, André Vitor Chaves de . II.T.

CDD: 547


TERMO DE APROVAÇÃO


SILVIO PAULUK

“ESTUDO DA ESTRUTURA CRISTALINA DE PIGMENTOS DE ZIRCONITAS A PARTIR DOS SISTEMAS $ZrSiO_4-CO_3O_4$ E $ZrSiO_4-Cr_2O_3$ UTILIZANDO O MÉTODO DE RIETVELD.

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador: 
Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade
Departamento de Física, UEPG/PR


Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Departamento de Química, UEL/PR


Prof. Dr. André Maurício Brinatti
Departamento de Física, UEPG/PR

Ponta Grossa, 14 de março de 2008.

Dedico a
minha esposa: Simone,
meus filhos: Amon e Helamã
e a minha mãe: Teresa

AGRADECIMENTOS

Ao Criador, pelo dom da vida.

Ao Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade pela contribuição com seus conhecimentos e sugestões na orientação desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Celso por oferecer o material necessário para análise das amostras de zirconita e pelo apoio e interesse.

Ao Prof. Dr. José Caetano Zurita (in memorian) por sua atenção, amizade e incentivo.

A todos, cujo apoio, interesse e sugestões contribuíram para a conclusão dessa pesquisa.

RESUMO

Amostras de zirconita ($ZrSiO_4$) não dopada e dopada com 1 %, 5 %, 10 % e 20 % em massa de cobalto e cromo, foram preparadas a partir da mistura convencional de óxidos. Os pós obtidos foram analisados por difração de raios X, com o objetivo de analisar a estrutura, identificar as fases formadas, quantificar essas fases e sugerir uma possível ocupação do sítio de dopantes. O método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas foi utilizado na análise estrutural dessas fases, o *software* de refinamento utilizado foi o Rietan-2000.

Nas amostras dopadas com cobalto, houve a formação de três novas fases Co_2SiO_4 cúbica, Co_2SiO_4 romboédrica e ZrO_2 monoclinico, além das fases primárias $ZrSiO_4$ tetragonal e Co_3O_4 cúbica, enquanto que, na amostra não dopada observou-se apenas a fase $ZrSiO_4$ tetragonal e nas amostras dopadas com cromo, não ocorreu à formação de novas fases além das primárias $ZrSiO_4$ tetragonal e Cr_2O_3 hexagonal. Verificou-se, então, que o dopante cobalto com 1 % favoreceu o aparecimento da fase Co_2SiO_4 cúbica, com 5 % apareceram às fases Co_2SiO_4 cúbica, Co_2SiO_4 romboédrica, com 10 % as três novas fases estavam presentes Co_2SiO_4 cúbica, Co_2SiO_4 romboédrica e ZrO_2 monoclinico, com 20 % não apareceram novas fases, havendo apenas a confirmação das fases já identificadas, o pó originado foi de tonalidade azul. A análise quantitativa de fases revelou que o aumento das fases: Co_2SiO_4 cúbica, Co_2SiO_4 romboédrica e ZrO_2 causam diminuição da fase $ZrSiO_4$ tetragonal. Já o dopante cromo não favoreceu o aparecimento de novas fases em nenhuma das concentrações estudadas, o pó originado foi de tonalidade verde.

As análises de volume da cela unitária, distância, ângulo e quantitativa não permitem concluir que está havendo substituição, mas os resultados sugerem que com até cerca de 5 % cobalto ocorre uma substituição no sítio do silício, acima desta quantidade parece que a substituição começa ocorrer no sítio do zircônio também. Já o cromo parece não interagir de forma a causar substituição na rede cristalina, ficando apenas misturado na solução sólida da zirconita. Os indicadores dos refinamentos realizados com todas as amostras indicam a boa qualidade dos resultados obtidos.

Palavras-chave: Difração de raios X, Rietveld, Rietan-2000 e zirconita.

ABSTRACT

Samples of zircon (ZrSiO_4) not doped and doped with 1 %, 5 %, 10 % and 20 % in mass of cobalt and chrome, they were prepared from the conventional ceramic method. The powder obtained was analyzed by X-Ray diffraction, with the aim of analyzing the structure, identifying the formed phases, quantifying these phases and suggesting a possible doping site occupation. Rietveld method of crystalline structures refinement was used in the structural analysis of the phases, the refinement software used was Rietan-2000.

In the samples doped with cobalt there was a formation of three new phases: Co_2SiO_4 cubic, Co_2SiO_4 trigonal and ZrO_2 monoclinic, besides the primary phases ZrSiO_4 tetragonal and Co_3O_4 cubic, while in the not doped sample we could only see the ZrSiO_4 tetragonal phase, and in the samples doped with chrome didn't occur the formation of new phases besides the primaries ZrSiO_4 tetragonal and Cr_2O_3 hexagonal.

It was verify, then, that the cobalt doped with 1 % collaborated to the appearing of Co_2SiO_4 cubic phase, the Co_2SiO_4 cubic, Co_2SiO_4 trigonal phases appeared with 5 %, with 10 % there were the tree new phases: Co_2SiO_4 cubic, Co_2SiO_4 trigonal and ZrO_2 monoclinic, there weren't new phases with 20 % there was only the affirmation of the identified phases. The powder produced was the blue shade.

The quantitative phases analysis revealed that the increasing of the Co_2SiO_4 cubic, Co_2SiO_4 trigonal and ZrO_2 monoclinic phases causes decreasing of the ZrSiO_4 tetragonal phase. But the chrome dope didn't help in the appearing of new phases in any of the concentrations studied. The powder obtained was of green shade.

The volume analysis of the unitary cell, distance, angle and quantitative don't allow us to conclude that a substitution is happening, but the results suggest that until about 5 % of cobalt a substitution occurs in the silicon site, it looks like that over this quantify it also begins to happen a substitution in the zirconium site. Yet the chrome don't seem to interact so that can cause substitution in the crystal structure, only remaining mixtured in the zirconite solid solution. The refinement indicators made with all the samples indicate the good quality of the obtained results.

Keywords: X-Ray diffraction, Rietveld Method, Zirconite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1	- Forma tetragonal bipiramidal dos cristalitos de zirconita	18
FIGURA 2	- Figura obtida do programa Diamond Demonstration Version 2.0. Exemplo de uma amostra cristalina, mostrando que os átomos de NaCl estão arranjados periodicamente	23
FIGURA 3	- As quatorze redes de Bravais	25
FIGURA 4	- Pastilha de zirconita dopada com cobalto, tonalidade azul	40
FIGURA 5	- Pastilha de zirconita dopada com cromo, tonalidade verde	40
FIGURA 6	- Gráfico de Rietveld obtido utilizando a função de perfil split pseudo-Voigt de Toraya, refinando background, fator de escala e os parâmetros iniciais: grupo espacial, parâmetros da cela unitária, radiação de fundo, número de fórmulas unitárias por cela unitária	45
FIGURA 7	- Gráfico de Rietveld após refinamento assimetria, posições atômicas e fwhm	47
FIGURA 8	- Gráfico de Rietveld após a rodada final do refinamento	46
FIGURA 9	- Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra $ZrSiO_4$ não dopada, tratada termicamente a $1150^\circ C$. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento	51
FIGURA 10	- Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra $ZrSiO_4$ dopada com 1% de Co_3O_4 , tratada termicamente a $1150^\circ C$. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento	53
FIGURA 11	- Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra $ZrSiO_4$ dopada com 5% de Co_3O_4 , tratada termicamente a $1150^\circ C$. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento	55
FIGURA 12	- Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra $ZrSiO_4$ dopada com 10% de Co_3O_4 , tratada termicamente a $1150^\circ C$. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento	57
FIGURA 13	- Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra $ZrSiO_4$ dopada com 20% de Co_3O_4 , tratada termicamente a $1150^\circ C$. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento	60
FIGURA 14	- Variação do volume da cela unitária das amostras de $ZrSiO_4$ não dopada e dopadas com cobalto	61
FIGURA 15	- Análise da diferença entre a quantidade inicial e final da fase $ZrSiO_4$	62

FIGURA 16	-	Varição dos ângulos de ligações químicas nas amostras não dopada de zirconita e dopada com cobalto	63
FIGURA 17	-	Varição da distância de ligação entre Si-O, nas amostras não dopada de zirconita e dopada com cobalto	64
FIGURA 18	-	Varição da distância de ligação entre Zr-O, nas amostras não dopada de zirconita e dopada com cobalto	65
FIGURA 19	-	Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra $ZrSiO_4$ dopada com 1% de Cr_2O_3 , tratada termicamente a 1150°C. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento	68
FIGURA 20	-	Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra $ZrSiO_4$ dopada com 5% de Cr_2O_3 , tratada termicamente a 1150°C. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento	70
FIGURA 21	-	Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra $ZrSiO_4$ dopada com 10% de Cr_2O_3 , tratada termicamente a 1150°C. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento	72
FIGURA 22	-	Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra $ZrSiO_4$ dopada com 20% de Cr_2O_3 , tratada termicamente a 1150°C. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento	73
FIGURA 23	-	Varição do volume da cela unitária das amostras de $ZrSiO_4$ não dopada e dopadas com cromo	74
FIGURA 24	-	Análise da diferença entre a quantidade inicial e final da fase $ZrSiO_4$ utilizando como dopante o cromo	75
FIGURA 25	-	Varição dos ângulos de ligações químicas nas amostras não dopada de zirconita e dopada com cobalto	77
FIGURA 26	-	Varição da distância de ligação entre Si-O, nas amostras não dopada de zirconita e dopada com cromo	78
FIGURA 27	-	Varição da distância de ligação entre Zr-O, nas amostras não dopada de zirconita e dopada com cromo	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	- Os sete sistemas cristalinos e seus parâmetros de rede	24
TABELA 2	- Quantidade em % de massa de zirconita e óxido de cobalto	39
TABELA 3	- Quantidade em % de massa de zirconita e óxido de cromo	40
TABELA 4	- Modelo estrutural adotado para a fase $ZrSiO_4$ (I41/amd), ficha # 9000226	42
TABELA 5	- Modelo estrutural adotado para a fase Co_3O_4 (Fd3m), ficha # 9005548	42
TABELA 6	- Modelo estrutural adotado para a fase Co_2SiO_4 (Fd3m), ficha # 9000394	42
TABELA 7	- Modelo estrutural adotado para a fase Co_2SiO_4 (Pbnm), ficha # 9005858	43
TABELA 8	- Modelo estrutural adotado para a fase ZrO_2 (P 1 21/c 1), ficha # 9006862	43
TABELA 9	- Modelo estrutural adotado para a fase Cr_2O_3 (R -3 c), ficha # 9007621	43
TABELA 10	- Fases primárias e secundárias identificadas nos sistemas $ZrSiO_4$ dopados com 1%, 5%, 10% e 20% de cobalto, tratados termicamente a 1150°C. O sistema de fase única é constituído exclusivamente por $ZrSiO_4$ tetragonal	50
TABELA 11	- Dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento da fase $ZrSiO_4$ tetragonal, após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000	51
TABELA 12	- Amostras de $ZrSiO_4$ dopadas com 1% de óxido de cobalto, dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, Co_3O_4 cúbico e Co_2SiO_4 cúbico, após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento	52
TABELA 13	- Amostras de $ZrSiO_4$ dopadas com 5% de óxido de cobalto, dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, Co_3O_4 cúbico, Co_2SiO_4 cúbico e Co_2SiO_4 romboédrico, após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento	54
TABELA 14	- Amostras de $ZrSiO_4$ dopadas com 10% de óxido de cobalto, dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases: $ZrSiO_4$ tetragonal, Co_3O_4 cúbico, Co_2SiO_4 cúbico, Co_2SiO_4 romboédrico e ZrO_2 monoclinico após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento	56

TABELA 15 - Amostras de ZrSiO ₄ dopadas com 20% de óxido de cobalto, dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases: ZrSiO ₄ tetragonal, Co ₃ O ₄ cúbico, Co ₂ SiO ₄ cúbico, Co ₂ SiO ₄ romboédrico e ZrO ₂ monoclinico após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento	58
TABELA 16 - Análise quantitativa da zirconita não dopada e dopada com óxido de cobalto nas quantidades citadas na tabela	62
TABELA 17 - Análise de ângulos entre as ligações químicas da zirconita não dopada e dopada com óxido de cobalto nas quantidades citadas na tabela, os valores estão em °	63
TABELA 18 - Análise de distância interatômica da zirconita não dopada e dopada com óxido de cobalto nas quantidades citadas na tabela, os valores estão em Å ..	64
TABELA 19 - Fases primárias identificadas nos sistemas ZrSiO ₄ dopados com 1%, 5%, 10% e 20% de cromo, tratados termicamente a 1150 ^o C. O sistema de fase única é constituído exclusivamente por ZrSiO ₄ tetragonal	66
TABELA 20 - Amostras de ZrSiO ₄ dopadas com 1% de óxido de cromo, dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases ZrSiO ₄ tetragonal, Cr ₂ O ₃ hexagonal, após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento	67
TABELA 21 - Amostras de ZrSiO ₄ dopadas com 5% de óxido de cromo, dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases ZrSiO ₄ tetragonal, Cr ₂ O ₃ hexagonal, após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento	69
TABELA 22 - Amostras de ZrSiO ₄ dopadas com 10% de óxido de cromo, dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases ZrSiO ₄ tetragonal, Cr ₂ O ₃ hexagonal, após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento	71
TABELA 23 - Amostras de ZrSiO ₄ dopadas com 10% de óxido de cromo, dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases ZrSiO ₄ tetragonal, Cr ₂ O ₃ hexagonal, após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento	73
TABELA 24 - Análise quantitativa da zirconita não dopada e dopada com óxido de cromo nas quantidades citadas na tabela	75
TABELA 25 - Análise de ângulos entre as ligações químicas da zirconita não dopada e dopada com óxido de cromo nas quantidades citadas na tabela, os valores estão em °	76
TABELA 26 - Análise de distância interatômica da zirconita não dopada e dopada com óxido de cromo nas quantidades citadas na tabela, os valores estão em Å	77

LISTA DE SIMBOLOS

A	Parâmetro de assimetria
B	Parâmetro de deslocamento atômico (vibração térmica) isotrópico do átomo
d	Espaçamento perpendicular aos planos da rede
F_o e F_c	Fatores estrutura observado e calculado, respectivamente
Fwhm	(full-width-at-half-maximum): Largura-total-a-meia-altura de um pico de difração
G	Função de perfil gaussiana
$h(2\theta)$	Função que define o perfil de difração observado
h, k, l	Índices de Miller
J	Fator de multiplicidade
K	Constante de Scherrer
L	Função de perfil lorentziana
L_p	Fator de Lorentz polarização
η	Fração Lorentziana para a função de perfil pseudo-Voigt
P	Número de parâmetros ajustados
pV	Função de perfil pseudo-Voigt
R_i	Índice da qualidade do refinamento em função das intensidades dos picos de Bragg
R_e	Índice estatisticamente esperado para R_{WP}
R_P	Índice da 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 of fit" ou precisão do ajuste
S	Fator escala utilizado no cálculo de y_{ic}
U, V, W	Parâmetros que definem a largura total a meia altura
V	Volume da cela unitária
X/a Y/b, Z/c	Coordenadas fracionárias do átomo na posição equivalente na cela unitária
y_{io}	Intensidade do $i.^{\circ}$ ponto do perfil de difração - o: observado
Y_{ic}	Intensidade do $i.^{\circ}$ ponto do perfil de difração - c: calculado
Y_{ib}	Intensidade do $i.^{\circ}$ ponto do perfil de difração - b: radiação de fundo
Φ	ângulo de fase
θ	Ângulo difração
λ	Comprimento de onda da radiação
$2\omega/\beta$	Razão entre a largura-total-a-meia-altura e a largura integral, característica da função de Voigt
2θ	Ângulo de Bragg
2θ	Ângulo entre o feixe difratado e o feixe transmitido

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
CAPÍTULO 1 -REVISÃO DA LITERATURA	17
CAPÍTULO 2 -DIFRAÇÃO DE RAIOS X	22
2.1	Cristalografia	23
2.2	Raios X	25
2.2.1	Difração de raios X	26
2.2.2	Método do Pó	27
CAPÍTULO 3 -MÉTODO DE RIETVELD	29
3.1	Introdução	30
3.2	Funções do Rietan-2000	32
3.3	Indicadores de erro dos refinamentos	36
CAPÍTULO 4 -MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	Preparação das amostras de zirconita	39
4.2	Coleta dos dados de difração	41
4.3	Identificação das fases	41
4.4	Seleção dos modelos estruturais	41
4.4.1	Fase $ZrSiO_4$ zirconita	42
4.4.2	Fase Co_3O_4 óxido de cobalto	42
4.4.3	Fase Co_2SiO_4 silicato de cobalto	42
4.4.4	Fase Co_2SiO_4 silicato de cobalto	43
4.4.5	Fase ZrO_2 óxido de zircônio	43
4.4.6	Fase Cr_2O_3 óxido de cromo	43
4.5	Escolha do programa Rietan-2000	43
4.6	Estratégia de refinamento	44
4.7	Seleção do modelo de orientação preferencial	48

CAPÍTULO 5	-RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1	Resultados dos sistemas de zirconita e cobalto	50
5.1.1	Fases identificadas	50
5.1.2	Resultado dos refinamentos	51
5.1.2.1	Zirconita não dopada	51
5.1.2.2	Zirconita com 1% de cobalto	52
5.1.2.3	Zirconita com 5% de cobalto	53
5.1.2.4	Zirconita com 10% de cobalto	55
5.1.2.5	Zirconita com 20% de cobalto	58
5.1.3	Análise de volume, quantitativa de fases, distância e ângulo	60
5.1.3.1	Análise de volume	60
5.1.3.2	Análise quantitativa da fase $ZrSiO_4$	61
5.1.3.3	Análise de distância e ângulo	63
5.2	Resultados dos sistemas de zirconita e cromo	65
5.2.1	Fases identificadas	65
5.2.2	Resultado dos refinamentos	66
5.2.2.1	Zirconita com 1% de cromo	66
5.2.2.2	Zirconita com 5% de cromo	68
5.2.2.3	Zirconita com 10% de cromo	70
5.2.2.4	Zirconita com 20% de cromo	72
5.2.3	Análise de volume, quantitativa de fases, distância e ângulo	74
5.2.3.1	Análise de volume	74
5.2.3.2	Análise quantitativa da fase $ZrSiO_4$	74
5.2.3.3	Análise de distância e ângulo	76
CAPÍTULO 6	-CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS	84

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

Nesta dissertação, o objeto de estudo foram os pigmentos de zirconitas baseado nos sistemas $ZrSiO_4-Co_3O_4$ e $ZrSiO_4-Cr_2O_3$. Os pigmentos são largamente utilizados na indústria cerâmica e devido à estabilidade térmica, anti-corrosiva e excelentes propriedades mecânicas como rigidez, resistência à fratura e dureza, os sistemas de zirconitas têm sido muito utilizados como matriz para pigmentos pela indústria cerâmica e tecnológica.

Devido a isso esse estudo foi realizado para verificar a influência do cobalto e cromo como dopantes na formação das fases e estrutura do material. A difração de raios X é um dos métodos mais utilizados na caracterização estrutural e micro estrutural dos materiais.

Em particular, o método do pó tem sido amplamente utilizado na caracterização de materiais policristalinos, uma vez que o método permite a obtenção de um padrão de difração sobre o qual é possível um grande número de análises. Por esta razão, neste trabalho foi usado o Método de Rietveld (MR) para realizar os estudos da estrutura cristalina da zirconita. O MR é um método de refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de difração de raios X ou de nêutrons, por pó.

Neste trabalho, serão estudadas as variações causadas na rede cristalina da zirconita com a adição de cobalto ou cromo, buscando descobrir se os íons dopantes estão ocupando espaços vazios na estrutura ou realizando alguma substituição.

Assim, os objetivos deste trabalho foram:

- Estudar a estrutura cristalina dos pigmentos de zirconitas a partir do sistema $ZrSiO_4-Co_3O_4$ e $ZrSiO_4-Cr_2O_3$, utilizando difração de raios X e o Método de Rietveld.
- Identificar as fases formadas nos sistemas de zirconitas dopadas com cobalto ou cromo.
- Refinar as estruturas cristalinas utilizando o Método de Rietveld.
- Determinar a quantidade de fases cristalinas quando for necessário.
- Efetuar análise da ocupação do sítio de dopantes.

Esta dissertação está dividida em seis capítulos. O Capítulo I apresenta a revisão da literatura, e aborda aspectos importantes das zirconitas.

O Capítulo II discute sobre a difração de raios X.

O Capítulo III: O Método de Rietveld (com um esboço sobre o método e as funções matemáticas utilizadas pelo Rietan-2000).

O Capítulo IV: Materiais e Métodos (Método de preparação da zirconita, Coleta de dados de difração, identificação de fases, seleção dos modelos estruturais, escolha do programa Rietan-2000, estratégias de refinamento, seleção do modelo de orientação preferencial).

O Capítulo V traz os resultados e discussões (refinamentos, análise de volume, análise quantitativa de fases, distância e ângulos de ligação)

O Capítulo VI traz as conclusões a respeito dos estudos realizados nesta dissertação.

CAPÍTULO 1
REVISÃO DA LITERATURA

CAPÍTULO 1 REVISÃO DA LITERATURA

A zirconita ¹⁻¹⁰ ou silicato de zircônio ($ZrSiO_4$) é um composto cristalino muito estável, é encontrada em várias cores, seu brilho é semelhante ao do diamante, seus cristais variam de transparentes a translúcidos, sua dureza é de 7,5, seu peso específico fica entre 4,6 a 4,7, sua clivagem ocorre em duas direções e quando ocorre a fratura é de forma irregular, seu peso molecular é 183,31 g, a forma como se distribuem seus átomos é um arranjo tetragonal ($4/m\ 2/m\ 2/m$) com terminações piramidais conforme mostrado na figura 1, seu grupo espacial é $I4_1\ amd$.

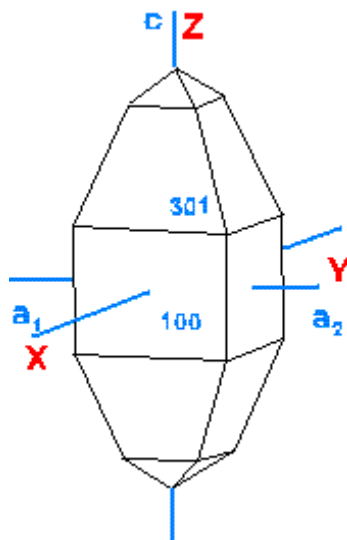


Figura 1 - Forma tetragonal bipiramidal dos cristaltos de zirconita, obtida no site <<http://www.galleries.com/minerals/silicate/zircon/zircon.htm>>. Acesso em 31 ago. 2006.

A zirconita pode ser encontrada na natureza na forma mineral em depósitos secundários em: Seiland, Norway, Pakistan, Rússia, Bancroft, Sudbury, Ontario Canadá and New Jersey and Colorado, USA (7), a zirconita também pode ser preparada por métodos químicos, A formação da fase $ZrSiO_4$ através de métodos químicos ocorre por meio de reação entre a fase tetragonal da zircônia ($t-ZrO_2$) e a fase amorfa da sílica (SiO_2), como resultado se obtém pós estáveis ¹¹.

Os sistemas baseados em zirconita têm sido muito utilizados como pigmentos para cerâmica, ¹²⁻¹⁴ devido às suas propriedades físicas como: a sua estabilidade térmica, anti-corrosiva e excelentes propriedades mecânicas como rigidez, resistência à fratura e dureza; além disso, ela pode ser misturada a diferentes cromóforos, que permite uma variedade de cores nesses pigmentos ^{15,16}.

Os pigmentos de zirconita foram utilizados na cerâmica pela primeira vez em 1948, o sistema utilizado foi zirconita-vanádio ¹⁷, desde então, tem sido utilizados muitos pigmentos baseados nesse sistema. Segundo a “Association Of the Manufactures Of Dry Colors Of The United States (DCMA)”¹⁸ os íons praseodímio, vanádio e ferro são utilizados como pigmento nessa matriz, obtendo respectivamente as cores amarela, azul e rosa.

Muitos estudos têm sido realizados para se analisar as fases formadas nos sistemas de zirconitas com Pr, V e Fe ¹⁹⁻²². Entretanto, não foram encontrados resultados desse sistema utilizando-se como dopantes o cobalto e o cromo.

A ocupação do sítio de dopantes tem sido estudada em alguns trabalhos sobre sistemas de zirconitas ^{19, 21, 23-27}. Esses trabalhos estudam a influência que os dopantes vanádio, ferro e praseodímio tem na matriz e procuram identificar se a substituição ocorre no sítio do silício ou do zircônio.

Os dopantes são utilizados para melhorar as propriedades dos materiais. Existe um grande interesse no estudo das variações que eles causam na estrutura e micro-estrutura e na proporção das fases formadas. O material em alguns casos atinge as características necessárias com uma pequena adição de dopantes, a qual pode não causar variações estruturais observadas por difração de raios X. Devido a isso, é importante uma análise dos efeitos de dopantes na rede cristalina desde

baixas até altas concentrações²⁹.

Neste trabalho será utilizado o Método de Rietveld^{30, 31} no estudo da estrutura cristalina das zirconitas.

Existem muitas técnicas de caracterização de materiais policristalinos: difração de nêutrons (DN), difração de raios X (DRX), infravermelho (IV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ressonância magnética nuclear (RMN), ultra violeta (UV), etc. Cada uma é mais indicada para determinado fim e muitas podem ser utilizadas para complementar ou corroborar as conclusões obtidas pela outra técnica. A difração de raios X é uma ferramenta exemplar no estudo de materiais policristalinos,^{32, 33, 34, 35} pois possibilita um grande número de análises:

- identificação de fases cristalinas presentes numa amostra multifásica,
- refinamentos de cela unitária,
- determinação de tamanho de cristalito,
- determinação da microdeformação do retículo cristalino (microestrutura),
- análise quantitativa de fases,
- determinação de estruturas cristalinas,
- refinamento de estruturas cristalinas,
- determinação de orientação preferencial (textura), etc.

São vários métodos para cada um dos objetivos acima. Há, porém um método que permite simultaneamente:

- realizar refinamento de cela unitária,
- refinamento de estrutura cristalina,
- análise de microestrutura,
- análise quantitativa de fases,

- determinação de orientação preferencial.

Este é o Método de Rietveld^{29, 30, 31} (MR) desenvolvido como um método para refinamento de estruturas, estendido posteriormente para aplicação na análise quantitativa de fases e estudos de microdeformação^{36, 37, 38}. O método de Rietveld é baseado na comparação entre um padrão de difração observado e calculado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a cela unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e parâmetros térmicos para definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e largura dos picos, e a intensidade da radiação de fundo. Este padrão calculado é, então, comparado ao padrão observado e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados. A introdução de modelos matemáticos permite também a correção de efeitos de erros sistemáticos, provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios X. O método permite a definição das posições e intensidades das reflexões de Bragg, de modo que, mesmo havendo sobreposição dos picos, as intensidades das reflexões de cada fase podem ser avaliadas com boa precisão^{32, 37, 39}. A obtenção de dados digitais por difratômetros automáticos e a evolução dos métodos computacionais, estimulou o desenvolvimento do método de Rietveld. Os programas computacionais⁴¹⁻⁴⁷ para aplicação do método têm sido constantemente aperfeiçoados por vários autores.

CAPÍTULO 2
DIFRAÇÃO DE RAIOS X

CAPITULO 2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

2.1 Cristalografia

Um cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos arranjados em um padrão periódico em três dimensões figura 2 ⁴⁵. Um exemplo é o do sal, NaCl, cuja estrutura consiste em átomos de Sódio e Cloro dispostos de forma que um átomo de Sódio terá sempre átomos de cloro como vizinhos e vice-versa.

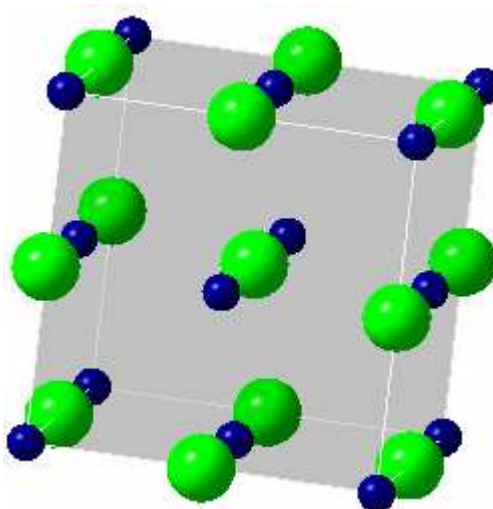


Figura 2 - Figura obtida do programa Diamond Demonstration Version 2.0 a partir de dados estruturais do NaCl. Exemplo de uma amostra cristalina, mostrando que os átomos estão arranjados periodicamente.

A unidade básica de uma amostra cristalina é a cela unitária. A rede cristalina define a forma e o tamanho da cela unitária e o arranjo periódico dos átomos no espaço ^{48, 49}.

Os cristais são representados por sistemas, ^{50,51} ao todo existem sete sistemas cristalinos, tabela 1, que são: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, romboédrico ou trigonal, hexagonal, monoclinico e triclínico. As quatorze redes de Bravais são formadas por estes sete sistemas cristalinos, como se pode observar na figura 3.

Tabela 1 - Os sete sistemas cristalinos e seus parâmetros de rede.

Sistema	Parâmetros de rede
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

As redes de Bravais ⁵² recebem símbolos denominados símbolos de rede, são eles: P, que designa uma rede de primitiva ou simples; I, rede de corpo-centrado; F, rede de face-centrada; C; rede de base-centrada e, R, uma rede de romboédrica primitiva.

Ao todo utilizando os sete sistemas cristalinos, as redes de Bravais e os 32 grupos pontuais, formam-se 230 grupos espaciais, todos os cristais pertencem a um desses grupos espaciais.

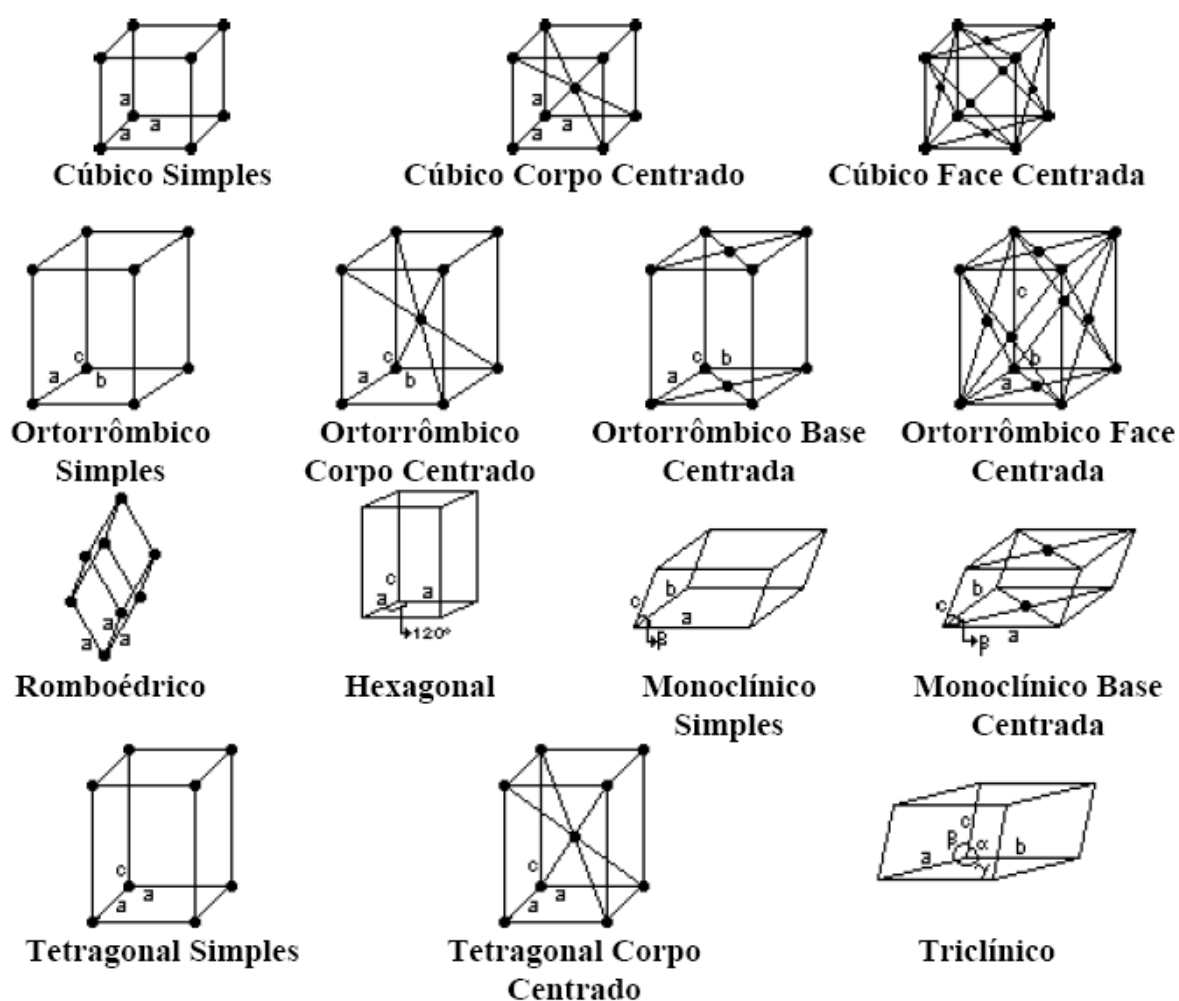


Figura 3 - As quatorze redes de Bravais

2.2 Os raios X

Os raios X foram descobertos ⁵³ pelo cientista alemão Willian Conrad Röntgen em 1895 e desde então começaram a ser amplamente utilizados nas mais diversas áreas do conhecimento humano como pesquisa, medicina, indústria e segurança.

Os raios X são ⁵⁴ ondas eletromagnéticas e possuem comprimentos de onda que variam de 1 nm até 1 pm aproximadamente.

Uma das aplicações dos raios X na ciência é a difração de raios X em materiais policristalinos, os comprimentos de onda utilizados nesta faixa estão entre

0,5 a 2,5 Å.

2.2.1 A difração de raios X

A difração^{54, 55} é uma propriedade ondulatória que faz com que a radiação contorne um obstáculo ou uma abertura. O efeito de difração aumenta quando a dimensão física da abertura ou obstáculo aproxima-se do comprimento de onda da radiação. A difração da radiação resulta em interferências que produzem anéis, linhas ou pontos escuros (interferência destrutiva) e claros (interferência construtiva), dependendo do objeto que causa a difração. A difração também pode ser entendida como a interação entre ondas e uma estrutura regular que se repete com distâncias parecidas com o comprimento de onda da onda considerada.

Max Von Laue em 1912 concebeu a possibilidade de se realizar a difração de raios X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração. Na mesma época outro pesquisador Willian Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg demonstraram uma relação que Laue não percebeu e passou a ser conhecida como lei de Bragg, dada pela equação 1, onde o ângulo de difração é θ , λ é o comprimento de onda da radiação e d é o espaçamento perpendicular entre os planos da rede, esta equação é fundamental para o estudo de estruturas cristalinas com o uso da difração de raios X.

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

A lei de Bragg estabelece, portanto, que irá ocorrer difração quando a diferença de percurso entre duas ondas for um número inteiro de comprimento de onda. Dessa maneira, as ondas difratadas estarão em fase, reforçando uma a outra e resultando numa interferência construtiva.

Na difração, dois fatores geométricos devem ser levados em conta: (i) o feixe incidente, a normal ao plano refletor e o feixe difratado são coplanares; (ii) o ângulo entre o feixe difratado e o feixe transmitido é sempre 2θ , este é conhecido como ângulo de difração e é este ângulo, ao invés de θ , que é usualmente medido experimentalmente.

2.2.2 O MÉTODO DO PÓ

As amostras a serem analisadas por difração de raios X podem estar na forma de monocristais ou policristais. As amostras policristalinas são utilizadas na técnica conhecida como método do pó,³² onde se utiliza um pó fino constituído por cristalitos orientados aleatoriamente.

Muitos materiais são compostos de bilhões de pequenos cristalitos. Esses materiais são agregados policristalinos ou pós. Muitos materiais de interesse tecnológico são policristalinos: cerâmicas, polímeros e metais. A incidência de um feixe de radiação monocromática na amostra irá produzir um padrão, que quando analisado revela informações do arranjo micro estrutural da amostra, como: parâmetros de cela unitária, o grau de cristalinidade, identificar e quantificar as fases presentes e todos os possíveis planos interatômicos terão a incidência do feixe. Contudo, a difração de cada tipo de plano somente ocorrerá no seu ângulo de difração característico θ . Assim, se mudarmos o ângulo experimental 2θ , serão gerados todos os picos de difração possíveis que podem ser produzidos de cristalitos orientados de maneira diferente no pó.

No estudo de agregados policristalinos através do método do pó, a amostra é colocada, fixada a um porta-amostra com cuidado e submetida a um feixe de raios X

monocromático. Cada partícula deste pó se comporta como um pequeno cristal, com orientação aleatória em relação ao feixe de raios X incidente.

CAPÍTULO 3
MÉTODO DE RIETVELD

CAPÍTULO 3 O MÉTODO DE RIETVELD

3.1 Introdução

O Método Rietveld é um método de refinamento de estrutura por ajuste do padrão total, fazendo uso de dados de difração de raios X ou de nêutrons, por pó³⁰,³¹. A estrutura cristalina é refinada de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina tenha os índices de erro do refinamento próximo de zero ou se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento constante em 2θ . Quando o ajuste ficou “o melhor possível”, é porque os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento, ou seja, os valores atingidos no final do refinamento representam à estrutura cristalina real (ou o melhor possível).

O melhor possível é fornecido como resultado, utilizando o “método dos mínimos-quadrados”^{32, 41}. O método dos mínimos-quadrados é aplicado para equações lineares. Neste caso, a equação da intensidade de cada pico de difração não é linear e vamos ver a seguir, como contornar esse problema.

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S J_h L p_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad (2)$$

onde y_{ci} a intensidade calculada para esse ponto.

O conjunto de parâmetros **P** envolve todos os parâmetros para se calcular a equação 2. Assim, para cada um dos n pontos do difratograma é calculada uma intensidade y_i a qual é comparada com a intensidade observada y_{oi} . Variações nos parâmetros podem alterar tanto a forma quanto a intensidade dos picos. O que o método de Rietveld irá fazer é variar os parâmetros de forma a fazer com que a

soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada ($\epsilon_i = y_i - y_{oi}$) atinja um valor mínimo. Ou seja, os parâmetros serão refinados através do método de mínimos quadrados, onde a quantidade a ser minimizada é dada pela equação 3 abaixo, chamada função minimização.

$$M = \sum_j w_j (y_{oi} - y_i)^2 = \sum_j w_j (\epsilon_i)^2 \quad (3)$$

Uma equação é criada para cada parâmetro refinado e então é construído um sistema de n equações e n parâmetros. Resolve-se o sistema, e novos valores para os parâmetros do conjunto P serão gerados. Este novo conjunto de parâmetros será usado como conjunto inicial para um novo ciclo de refinamentos. Assim, de ciclo em ciclo, os parâmetros são refinados até que a convergência dos parâmetros seja obtida.

O padrão calculado ao se ajustar ao padrão observado fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração.

Os parâmetros específicos de cada fase que variam durante o refinamento ³⁶,

³⁷ são:

a) estruturais:

- posições atômicas,
- parâmetros da cela unitária,
- fatores de ocupação,
- fator de escala,
- parâmetros de vibração térmica.

b) não estruturais:

- parâmetros da largura à meia altura (U, V, W),
- assimetria,
- orientação preferencial,

- coeficientes da radiação de fundo.

O MR atualmente é a ferramenta que possibilita o maior número de análises a partir do padrão de pó e existem bons programas de computador que utilizam o método de Rietveld: DBWS-9807a, GSAS, Rietan, MAUD, todos “programas gratuitos” ou “programas gratuitos para uso acadêmico”⁴¹⁻⁴⁴. Recentemente Utuni e colaboradores disponibilizaram o GNU/Linux Kcristal, que reúne vários desses softwares em um sistema baseado em Programa Livre, com o objetivo de facilitar o acesso ao MR e outras técnicas computacionais.

Uma vez conhecidas as bases do método, é relativamente fácil de aprender o uso de um software em particular. Para aprender a usar determinado programa, é necessário conhecimento básico em computação e principalmente, vontade de aprender. O uso do manual é fundamental. O manual deve ser o principal companheiro de trabalho. Além disso, é preciso acompanhar as evoluções do método. Um bom recurso é acompanhar a lista de Rietveld, que é uma lista de discussão por correio eletrônico. Nesta lista podem-se tirar dúvidas e é possível entrar em contato com os principais nomes do método na atualidade. No site <http://www.ccp14.ac.uk> informações sobre esta e outras listas de discussões podem ser obtidas.

Neste trabalho foi escolhido o uso do software Rietan-2000^{47, 56}, pelos excelentes resultados que este apresenta quando se trata de refinamento de estruturas. Este programa foi desenvolvido por Fujio Izumi, do National Institute for Research in Inorganic Materials, Universidade de Tsukuba, Japão.

3.2 Funções do Rietan-2000

Estão aqui algumas das funções matemáticas^{56, 57, 58} utilizadas pelo Rietan-

2000 para realizar os refinamentos de estrutura cristalina:

Função de relaxamento parcial

$$H = (U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W)^{1/2} \quad (4)$$

Onde:

H = é a largura total a meia altura.

θ_k = são os parâmetros de perfil primários para o ângulo de Bragg θ .

U V W = são os parâmetros de perfil secundários.

Para conseguir relaxamento de perfis parciais, o programa combina duas funções de perfil, a pseudo-Voigt e a Pearson VII:

Função de perfil Pseudo-Voigt

$$f(x) = \frac{(1+A)[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_H)]}{\eta_L + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_L) + A[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_H)]} \times \left\{ \eta_L \frac{2}{\pi H} \left[1 + \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \left(\frac{x}{H} \right)^2 \right]^{-1} + (1-\eta_L) \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{2}{\pi} \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \left(\frac{x}{H} \right)^2 \right] \right\} \quad (5)$$

Função Pearson VII

$$f(x) = \frac{2(1+A)}{\sqrt{\pi H}} \left[\frac{A\Gamma(m_L - 1/2)}{\sqrt{2^{1/m_L}} - 1\Gamma(m_L)} + \frac{\Gamma(m_H - 1/2)}{\sqrt{2^{1/m_H}} - 1\Gamma(m_H)} \right]^{-1} \times \left[1 + (2^{1/m_L} - 1) \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \left(\frac{x}{H} \right)^2 \right]^{-m_L} \quad (6)$$

Onde:

A = parâmetro de assimetria.

L = é a fração da componente Lorentz.

H = é a largura total a meia altura.

m = parâmetro de decaimento.

$x = 2\theta_i - 2\theta_k$, $2\theta_i$ é o passo do ângulo de difração.

Γ = esta é a função gama.

A equação 5 é normalizada até que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = 1 \quad (7)$$

A dependência de outros parâmetros de perfis primários da H (FWHM) na equação (5) e (6) em função de θ_k é expressa em:

$$A = A_0 + A_1(\sqrt{2} - 1/\sin\theta_k) + A_2(2 - 1/\sin^2\theta_k) \quad (8)$$

$$n = n_0 + n_1(2\theta_k) \quad (9)$$

$$m = -1,517 + 0,980 [m_0 + m_1(2\theta_k)] + 1,578 / [m_0 + m_1(2\theta_k)] \quad (10)$$

Onde:

$A_0, A_1, A_2, n_0, n_1, m_0$ e m_1 são todos parâmetros de perfil secundários.

Os parâmetros de perfil primários são separados em dois: um para baixo e outro para alto ângulo em cada perfil de difração.

Aplicando isso à equação (5) para determinar a largura total a meia altura teremos H_1 e H_2 , na componente de Lorenz e na Gaussiana.

Split pseudo-Voigt modificada de Toraya

$$f(x) = \frac{(1+A)[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_H)]}{\eta_L + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_L) + A[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_H)]} \times \left\{ \eta_L \frac{2}{\pi H_1} \left[1 + \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \left(\frac{x}{H_1} \right)^2 \right]^{-1} + (1-\eta_L) \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{2}{H_2} \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \left(\frac{x}{H_2} \right)^2 \right] \right\} \quad (11)$$

Com esta modificação a função pretende resolver os problemas de largura a meia altura (FWHM) e a assimetria a baixos ângulos.

Função de background

$$y_{bi} = \sum_{j=0}^{11} b_j F_j(x_i) \quad (12)$$

Onde:

$$F_j(x_i) = \left(\frac{2j \pm 1}{j} \right) x_i F_{j \pm 1}(x_i) \pm \left(\frac{j \pm 1}{j} \right) F_{j \pm 2}(x_i) \quad (13)$$

$$x_i = \frac{2\theta_i - \theta_{\max} - \theta_{\min}}{\theta_{\max} - \theta_{\min}} \quad (14)$$

b_j = parâmetros do background

X_i = é a variável do ângulo de difração $2\theta_i$

Função de orientação preferencial - March-Dollase Function

$$P_k = \frac{1}{m_k} \sum_{j=1}^{m_k} (r^2 \cos^2 \alpha_j + r^{-1} \sin^2 \alpha_j)^{-3/2} \quad (15)$$

Onde:

r^1 e r^2 = parâmetros refináveis.

α_j = ângulo entre o vetor de espalhamento da reflexão k e a direção da orientação preferencial.

Fator de absorção

$$A = \left(\frac{t}{\cos \theta} \right) \exp \left(- \frac{s}{\cos \theta} \right) \quad (16)$$

Onde:

t = espessura do pó

s = coeficiente de absorção

Perfil de assimetria e peak shift

$$\phi(\Delta 2\theta) = \frac{1}{3(n \pm 1)} \sum_{j=1}^n g_j \phi(\Delta 2\theta^i) \quad (17)$$

$$\Delta 2\theta^i = \Delta 2\theta + f_j A_s \cot 2\theta_k + Z + D_s \cos \theta_k + T_s \sin 2\theta_k \quad (18)$$

Onde:

$\phi(\Delta 2\theta)$ = é assimetria da função pseudo-Voigt.

$\Delta 2\theta$ = é a diferença fornecida pelo perfil de assimetria.

A_s = perfil para cada mudança de pico.

Z = mudança no ponto zero

D_s = deslocamento da amostra

T_s = transparência da amostra.

3.3 Indicadores de erro dos refinamentos

É considerado o melhor resultado aquele que fornecer um difratograma de raios X calculado mais próximo possível do observado^{41, 56}. Ou seja, o que fornecer o mais baixo índice R_{wp} , definido por

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (19)$$

onde w_i é o peso atribuído ao i ponto durante o refinamento ($w_i = 1/y_{io}$).

Outros índices são calculados para auxiliar no julgamento da qualidade do refinamento, são eles:

R_e : valor estatisticamente esperado para o R_{wp} .

$$R_e = 100 \left[\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i y_{io}} \right]^{1/2} \quad (20)$$

Onde:

P = número de parâmetros refinados.

N = número de observações.

C = número de vínculos aplicados.

S: “*goodness-of-fit*”, compara o valor de R_{wp} obtido no refinamento com o esperado

R_e , ou seja:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (21)$$

O valor ideal para esse índice no final do refinamento é 1,0, pois R_e é o valor estatisticamente esperado para RWP.

R_i : índice de Bragg,

$$R_i = 100 \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad (22)$$

Este índice indica o erro da estrutura cristalina calculada, portanto é determinante na qualidade do refinamento.

CAPÍTULO IV
MATERIAIS E MÉTODOS

CAPÍTULO 4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação das amostras de zirconita

As amostras foram preparadas pelo aluno de Juliano Duarte Albany sob a orientação do Prof. Dr. Augusto Celso Antunes, do Departamento de Química. O método utilizado foi o processo cerâmico convencional para mistura de óxidos.

O material usado foi $ZrSiO_4$ (silicato de zircônio), também foi utilizado o Co_3O_4 (óxido de cobalto) e o Cr_2O_3 (óxido de cromo) as quantidades em % de massa estão descritas nas tabelas 2 e 3; todas as amostras foram homogeneizadas em água destilada por um período de três horas, em seguida, as amostras foram deixadas na estufa a 105 °C até a completa evaporação da água, o produto formado foi transformado em pó e tamisado em uma peneira de 200 mesh, os pós resultantes foram calcinados a 1150 °C por uma hora.

Duas amostras de zirconitas foram fotografadas, na figura 4 pode-se observar a tonalidade azul da zirconita dopada com cobalto e na figura 5 observa-se a tonalidade verde da zirconita com cromo.

As amostras de zirconitas foram dopadas com cobalto de acordo com as proporções indicadas na tabela 2.

Tabela 2 - Quantidade em % de massa de zirconita e óxido de cobalto.

<i>Amostra</i>	<i>Ndop</i>	<i>Co1</i>	<i>Co5</i>	<i>Co10</i>	<i>Co20</i>
$ZrSiO_4$	100	99	95	90	80
Co_3O_4	-	1	5	10	20

As amostras de zirconitas foram dopadas com cromo de acordo com as proporções indicadas na tabela 3.

Tabela 3 - Quantidade em % de massa de zirconita e óxido de cromo.

<i>Amostra</i>	<i>Ndop</i>	<i>Cr1</i>	<i>Cr5</i>	<i>Cr10</i>	<i>Cr20</i>
ZrSiO ₄	100	99	95	90	80
Cr ₂ O ₃	-	1	5	10	20



Figura 4 - Pastilha de zirconita dopada com cobalto, tonalidade azul.



Figura 5 - Pastilha de zirconita dopada com cromo, tonalidade verde.

4.2 Coleta dos dados de difração

As coletas dos dados de difração de raios X foram realizadas pelo método do pó. Foi utilizado o difratômetro de raios X Shimadzu Labx XRD-6000, operando com tubo de Cu a 40 kV e 30 mA em modo de varredura passo-a-passo, com passos de 0,02 graus e tempo por passo de 2 segundos, com fenda de divergência igual 1,0° e fenda de recepção de 0,15 mm. O alcance das medidas foi de 15° a 130°.

4.3 Identificação das fases

As fases presentes nas amostras foram identificadas utilizando o método da suposição e tentativa erro fazendo uso do banco de dados de fases disponível na internet no site www.crystallography.net, o acesso a essas informações é livre, os arquivos são disponibilizados no formato *.cif e o programa GSAS^{42, 43} consegue importar informações de estrutura desses arquivos sem necessidade de digitação, por esta versatilidade em se lançar fases e testar a sua presença foi usado este programa para identificar as fases, utilizando o método de Rietveld para a confirmação da presença das fases.

4.4 Seleção dos modelos estruturais

Modelos estruturais das fases presentes nas amostras de ZrSiO₄ dopadas com cobalto e com cromo.

Após a identificação das fases, as estruturas de cada fase foram pesquisadas no banco de dados de estrutura disponibilizado no site www.cristallography.net, com acesso livre. Os códigos correspondentes às estruturas cristalinas das fases encontradas foram: (i) 9000226, para a fase ZrSiO₄ (I 4₁/amd); (ii) 9005548, para a fase Co₃O₄ (Fd3m); (iii) 9000394, para a fase Co₂SiO₄ (Fd3m); (iv) 9005858, para a

fase Co_2SiO_4 (Pbnm); (v) 9006862, para a fase ZrO_2 (P 1 2₁/c 1); (vi) 9007621, para a fase Cr_2O_3 ($R\bar{3}c$). As informações estruturais de cada uma dessas fases estão nas tabelas 4, 5, 6, 7, 8 e 9, respectivamente.

Fase ZrSiO_4 zirconita

Tabela 4 - Modelo estrutural adotado para a fase ZrSiO_4 ($I4_1/amd$), ficha # 9000226.

Fase: Zirconita; Grupo espacial: $I4_1/amd$ (# 141); Sistema: Tetragonal						
$a = b = 6,607 \text{ \AA}$ $c = 5,982 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$; $V = 261,130 \text{ \AA}^3$						
Átomos	Wycroff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (\AA^2)
Zr	4	0	0,75000	0,12500	1	0,4
Si	4	0	0,75000	0,62500	1	0,5
O	16	0	0,0661(1)	0,1953(1)	1	0,7

Fase Co_3O_4 óxido de cobalto

Tabela 5 - Modelo estrutural adotado para a fase Co_3O_4 (Fd3m), ficha # 9005548.

Fase: Óxido de cobalto; Grupo espacial: Fd3m (# 227); Sistema: cúbico						
$a = b = c = 8,0821 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$; $V = 527,925 \text{ \AA}^3$						
Átomos	Wycroff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (\AA^2)
Co	16	0,12500	0,12500	0,12500	1,0	
Co	8	0,50000	0,50000	0,50000	1,0	
O	32	0,26270	0,26270	0,26270	1,0	

Fase Co_2SiO_4 silicato de cobalto

Tabela 6 - Modelo estrutural adotado para a fase Co_2SiO_4 (Fd3m), ficha # 9000394.

Fase: silicato de cobalto; Grupo espacial: Fd3m (# 227); Sistema: cúbico						
$a = b = c = 8,138 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$; $V = 538,956 \text{ \AA}^3$						
Átomos	Wycroff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (\AA^2)
Co	16	0,62500	0,62500	0,62500	0,984	
Co	8	0,00000	0,00000	0,00000	0,032	
Si	8	0,00000	0,00000	0,00000	0,968	
Si	16	0,62500	0,62500	0,62500	0,016	
O	32	0,36660	0,36660	0,36660	1,0	

Fase Co_2SiO_4 silicato de cobalto

Tabela 7 - Modelo estrutural adotado para a fase Co_2SiO_4 (Pbnm), ficha # 9005858.

Fase: silicato de cobalto; Grupo espacial: Pbnm (# 62); Sistema: ortorrômbico

$a= 4,7825$ $b= 10,3040$ $c= 6,0041\text{Å}$; $\alpha=\beta=\delta=90^\circ$;

Átomos	Wycroff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å^2)
Co	4	0,99190	0,27710	0,25000	1,0	0,00519
Co	4	0,00000	0,00000	0,00000	1,0	0,00659
Si	4	0,42790	0,09640	0,25000	1,0	0,00431
O	4	0,75780	0,09190	0,25000	1,0	0,00595
O	4	0,21370	0,45160	0,25000	1,0	0,00595
O	8	0,28790	0,16270	0,03320	1,0	0,00646

Fase ZrO_2 óxido de zircônio

Tabela 8 - Modelo estrutural adotado para a fase ZrO_2 (P 1 2₁/c 1), ficha # 9006862.

Fase: óxido de zircônio; Grupo espacial: P 1 2₁/c 1 (# 14); Sistema: Monoclínico

$a= 5,145$ $b= 5,2075$ $c= 5,3107\text{Å}$; $\alpha= 90$ $\beta= 99,23$ $\delta=90^\circ$;

Átomos	Wycroff	x	y	z	Sof	B (Å^2)
Zr	4	0,27580	0,04110	0,20820	1	0,00384
O1	4	0,07030	0,33590	0,34060	1	0,00401
O2	4	0,44230	0,75490	0,47890	1	0,00290

Fase Cr_2O_3 óxido de cromo

Tabela 9 - Modelo estrutural adotado para a fase Cr_2O_3 (R $\bar{3}$ c), ficha # 9007621.

Fase: Óxido de cromo ; Grupo espacial: R $\bar{3}$ c (# 167); Sistema: Hexagonal

$a= b 4,9607$ $c= 13,599\text{Å}$; $\alpha=\beta= 90$ $\delta=120^\circ$; $V= 289,817\text{Å}^3$

Átomos	Wycroff	x	y	z	Sof	B (Å^2)
Cr	12	0,00000	0,00000	0,34750	1,0	
O	18	0,30600	0,00000	0,25000	1,0	

Estes dados estruturais encontrados nas tabelas 4, 5, 6, 7, 8 e 9 foram utilizados nos arquivos de entrada dos refinamentos de Rietveld realizados com o programa Rietan-2000.

4.5 Escolha do programa Rietan-2000

Foi analisada a possibilidade de se utilizar outros softwares para os refinamentos pelo método de Rietveld: o programa Rietan-2000 foi escolhido devido

a função de perfil Split pseudo-Voigt modificada de Toraya utilizada nos cálculos dos refinamentos, melhorando significativamente os resultados fornecidos, executado em computador com processador Celeron 2,26 GHz, sob sistema operacional Windows[®]XP.

4.6 Estratégia de refinamento

Trataremos da evolução de um refinamento desde os ajustes iniciais até o resultado final. Adotou-se, como exemplo, o difratograma de raios X obtido da amostra de $ZrSiO_4$ não dopada, tratada termicamente a 1150 °C, o programa escolhido para os refinamentos de rietveld foi o Rietan-2000.

Antes de se iniciar o refinamento é necessário passar as informações para o programa utilizando um arquivo de entrada “.ins” é um arquivo tipo “script” pouco amigável pois todas as informações tem de ser digitadas, para a amostra citada este arquivo tem cerca de 500 linhas, também é usado como entrada um arquivo com informações da difração de raios X, feito isso é só iniciar o refinamento.

Uma das características do programa Rietan-2000 é que vários fatores tem de ser refinados desde o início, por exemplo, em outros programas pode-se não se refinar o *background* no primeiro ciclo de refinamento, já o Rietan interrompe o processamento se este e outros fatores não estiverem sendo refinados.

A estratégia adotada para os refinamentos foi o refinamento simultâneo de todos os parâmetros possíveis com exceção das posições atômicas, parâmetros de cela, fwhm, assimetria e orientação preferencial, o resultado aparece na figura 6.

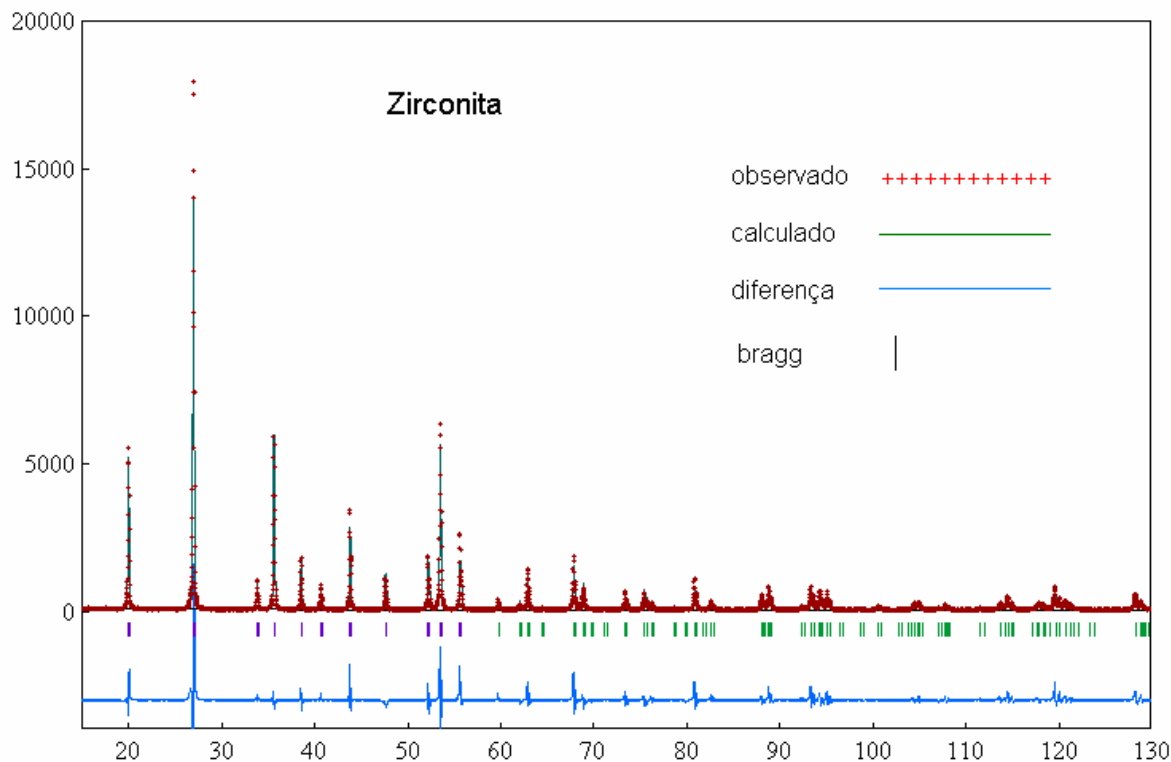


Figura 6 - Gráfico de Rietveld obtido utilizando a função de perfil split pseudo-Voigt de Toraya, tendo refinado o background, fator de escala e os parâmetros iniciais: grupo espacial, parâmetros da cela unitária, radiação de fundo, número de fórmulas unitárias por cela unitária.

Os resultados do refinamento de Rietveld são: $R_{wp} = 25,75 \%$; $R_e = 7,22 \%$; $S = 3,5688 \%$ e $R_i = 12,23 \%$; como se pode notar por estes indicadores e pela linha curva diferença azul que representa a diferença entre o perfil observado e calculado o refinamento não está bom.

Após foram refinados os parâmetros de assimetria, parâmetros de atômicas e parâmetros de largura total a meia altura, obtendo resultados melhores conforme a figura 7.

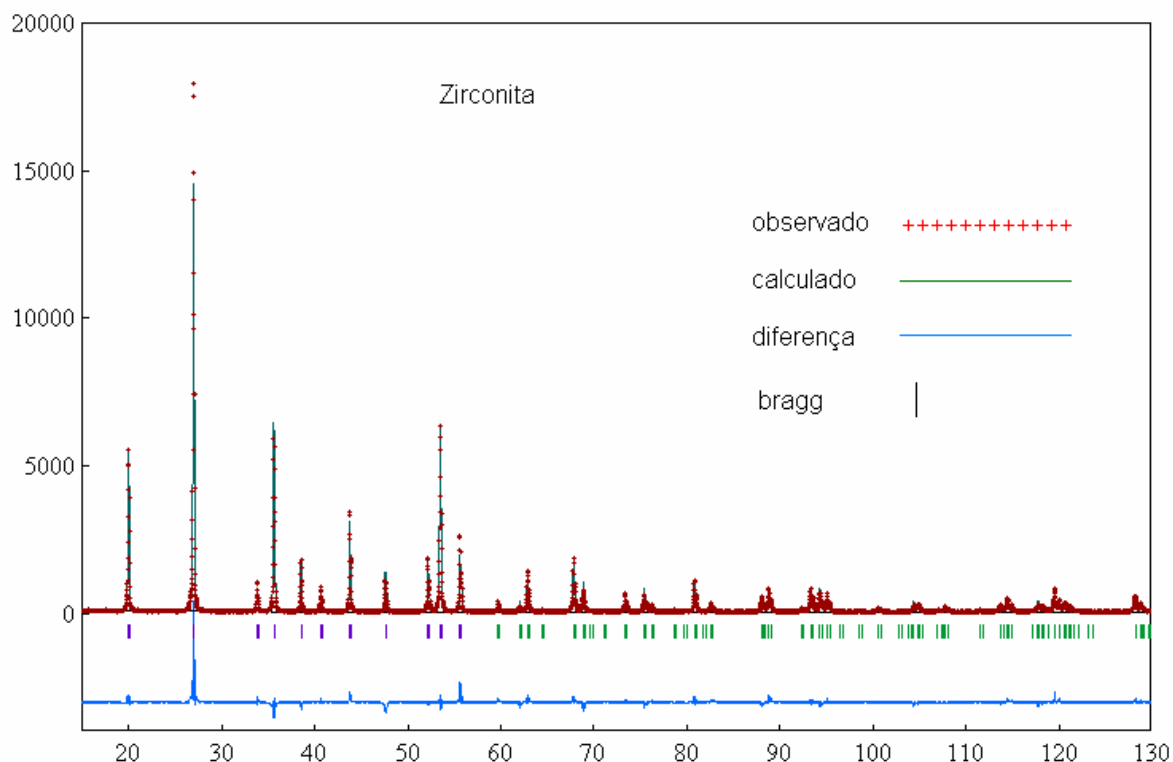


Figura 7 - Gráfico de Rietveld após refinamento da assimetria, posições atômicas e fwhm.

Os indicadores do refinamento são: $R_{wp} = 13,98 \%$; $R_e = 7,21 \%$; $S = 1,9394$ % e $RI = 6,95 \%$, se comparado à rodada de refinamento anterior, nota-se que os indicadores de refinamento estão melhores e a curva diferença azul que representa a diferença entre o perfil observado e calculado está indicando também uma melhora.

O último fator a ser refinado foi o parâmetro de orientação preferencial e pode-se observar na figura 8 e pelos indicadores de qualidade do refinamento que os resultados ficaram bons.

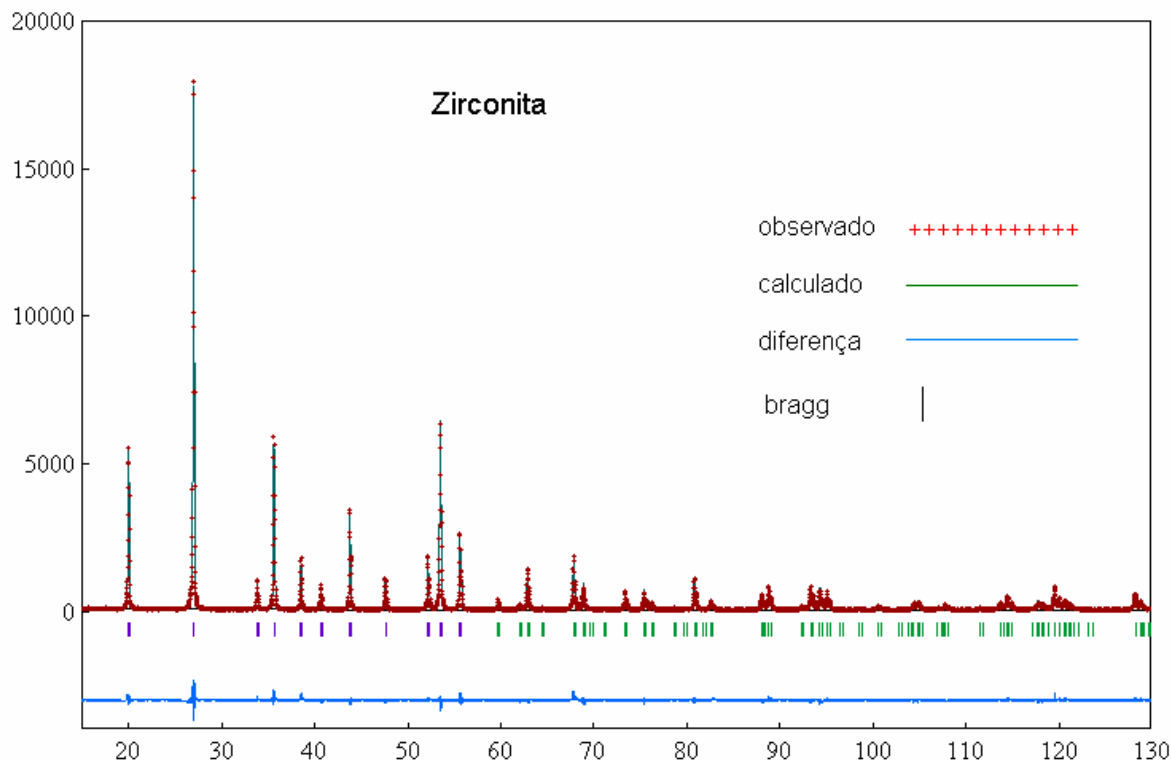


Figura 8 - Gráfico de Rietveld após todos parâmetros terem sido refinados.

Os indicadores do refinamento são: $R_{wp} = 10,02 \%$; $R_e = 7,21 \%$; $S = 1,3898$ % e $R_1 = 2,04 \%$ estes valores obtidos e a curva diferença azul, indicam que o refinamento da estrutura é de boa qualidade.

Este é apenas um exemplo de refinamento de amostra contendo fase única, no entanto, as amostras de $ZrSiO_4$ dopadas com cobalto, que aparecem neste trabalho, apresentaram cinco fases (algumas delas minoritárias com picos de difração de baixa intensidade). Isto equivale dizer que os refinamentos realizados com estas amostras apresentaram um grau de dificuldade bem maior, felizmente o programa utilizado fornece resultados muito bons. Foi dessa maneira, em linhas gerais, mais as estratégias citadas anteriormente, que foram realizados todos os refinamentos presentes nesse trabalho.

4.7 Seleção do modelo de orientação preferencial

A orientação preferencial⁶⁰⁻⁶⁶ ocorre quando, numa dada amostra, há uma tendência dos cristalitos orientarem-se segundo uma ou mais direções em decorrência dos seus respectivos hábitos, ao invés de assumirem a distribuição aleatória pressuposta pelo método do pó, este efeito é comum em alguns compostos como a zirconita, por possuir geometria tetragonal bipiramidal, o plano orientado nas amostras de zirconita é o “2 0 0” para minimizar este efeito, a pulverização da amostra deve ser eficiente e cuidados devem ser tomados na fixação (prensagem) do material no porta-amostra. A orientação preferencial produz distorções sistemáticas na intensidade de algumas reflexões, que podem ser levadas em conta matematicamente com a função de orientação preferencial.

A função de orientação preferencial mais utilizada atualmente e que o Rietan-2000 usa é a função de March-Dollase

$$P_k = \frac{1}{m_k} \sum_{j=1}^{m_k} (r^2 \cos^2 \alpha_j + r^{-1} \sin^2 \alpha_j)^{-3/2} \quad (15)$$

onde r é o parâmetro refinável, α_j é o ângulo entre o vetor de espalhamento da reflexão k e a direção da orientação preferencial. Nesta função quando não há orientação preferencial, $r \geq 1,00$.

CAPÍTULO 5
RESULTADOS E DISCUSSÕES

CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultados dos sistemas de zirconita e cobalto

5.1.1 Fases identificadas

Além do sistema não dopado, foram estudados sistemas dopados com 1 %, 5 %, 10 % e 20 % de cobalto (na forma de óxido de cobalto Co_3O_4), tratados termicamente a 1150°C . Todas as amostras apresentaram como fase principal a fase ZrSiO_4 tetragonal, sendo que na amostra não dopada esta foi a única fase identificada. Na tabela 10 estão as fases primárias e as fases secundárias identificadas nestes sistemas.

Tabela 10 - Fases primárias e secundárias identificadas nos sistemas ZrSiO_4 dopados com 1 %, 5 %, 10 % e 20 % de cobalto, tratados termicamente a 1150°C . O sistema de fase única é constituído exclusivamente por ZrSiO_4 tetragonal.

Amostras	Fases primárias		Fases secundárias identificadas		
	ZrSiO_4 tetragonal	Co_3O_4 cúbico	Co_2SiO_4 cúbico	Co_2SiO_4 romboédrico	ZrO_2 monoclínico
Ndop.	fase única	ausente	ausente	ausente	ausente
Co1	presente	presente	presente	ausente	ausente
Co5	presente	presente	presente	presente	ausente
Co10	presente	presente	presente	presente	presente
Co20	presente	presente	presente	presente	presente

A fase ZrSiO_4 tetragonal tem grupo espacial “I 4₁ a m d”, as fases Co_3O_4 cúbico e Co_2SiO_4 cúbico “Fd3m”, a fase Co_2SiO_4 romboédrico “Pbnm” e a fase ZrO_2 monoclínico tem grupo espacial “P1 2₁/c 1”.

As estruturas das fases encontradas foram pesquisadas no banco de dados www.crystallography.net e estão nas tabelas 4, 5, 6, 7 e 8.

5.1.2 Resultado dos refinamentos

5.1.2.1 Resultado dos refinamentos realizados com a zirconita não dopada, utilizando o programa Rietan-2000.

Os resultados do refinamento realizado com esta amostra estão na tabela 11. Observa-se pelos indicadores de qualidade do refinamento que os resultados são bons.

Nos resultados apresentados aparecem números entre parênteses que indicam o desvio padrão sobre a última casa decimal.

Tabela 11 - Dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento da fase ZrSiO_4 tetragonal, após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000.

Fase: Zirconita; Fórmula: ZrSiO_4 ; Grupo espacial: I41/amd; Sistema: Tetragonal						
a= b=6,60315(7) Å c=5,98079(8) Å; $\alpha=\beta=\delta=90^\circ$; V=260,813(5) Å ³ ; d=4,668281g/cm ³						
Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å ²)
Zr	4a	0	0	0	1	0,32(1)
Si	4b	0	0	0,5	1	0,63(4)
O	16h	0	0,1810(3)	0,3224(3)	1	0,91(5)
Rwp=10,02 %		Re=7,21 %		S=1,3898 %		R _f =2,04 %

O gráfico de Rietveld correspondente a este refinamento está na figura 9.

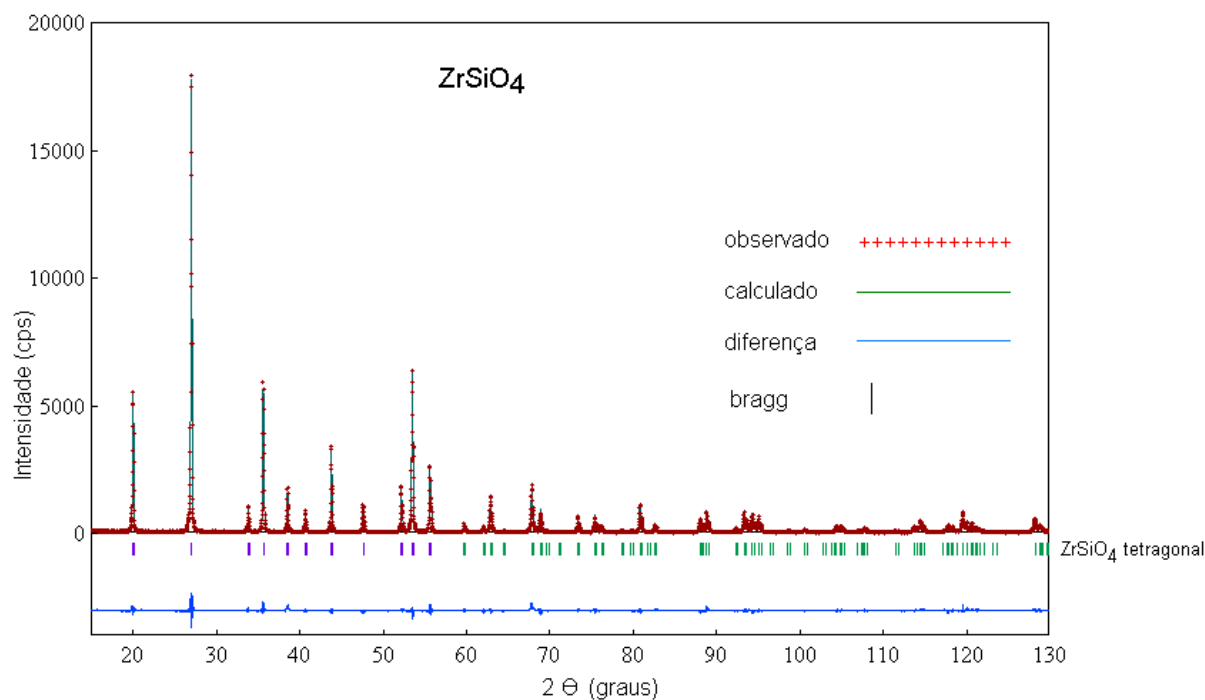


Figura 9 - Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra ZrSiO_4 não dopada, tratada termicamente a 1150 °C. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.

5.1.2.2 Resultado dos refinamentos realizados com a zirconita dopada com 1 % de óxido de cobalto, utilizando o programa Rietan-2000.

O refinamento das estruturas dessa amostra foi realizado sem considerar que houvesse alguma substituição na fase $ZrSiO_4$. Os indicadores da qualidade dos refinamentos indicam que os refinamentos são considerados bons conforme pode-se observar nos índices Re, Rwp e Ri que estão na tabela 12.

A tabela 12 mostra os dados estruturais refinados para amostra de zirconita com 1 % de cobalto e traz os índices de qualidade do refinamento.

Tabela 12 - Amostras de $ZrSiO_4$ dopadas com 1 % de óxido de cobalto, dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, Co_3O_4 cúbico e Co_2SiO_4 cúbico, após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento.

Fase: Zirconita; Fórmula: $ZrSiO_4$; Grupo espacial: I41/amd; Sistema: Tetragonal

$a = b = 6,60432(7) \text{ \AA}$ $c = 5,98126(7) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$; $V = 260,857(5) \text{ \AA}^3$; $d = 4,667507 \text{ g/cm}^3$

Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (\AA^2)
Zr	4a	0	0	0	1	0,29(1)
Si	4b	0	0	0,5	1	0,42(4)
O	16h	0	0,1815 (3)	0,3227 (3)	1	0,86(6)
Rwp=9,95 %		Re=7,12 %		S=1,3606 %		Ri=2,24 %

Fase: Óxido de cobalto 1 %; Fórmula: Co_3O_4 ; Grupo espacial: Fd3m; Sistema: cúbico

$a = b = c = 8,133(2) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$; $V = 533,0(3) \text{ \AA}^3$; $d = 6,000466 \text{ g/cm}^3$

Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (\AA^2)
Co	16c	0,125	0,125	0,125	1,0	0,5
Co	8b	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5
O	32e	0,2627	0,2627	0,2627	1,0	0,5
Rwp=9,95 %		Re=7,31 %		S=1,3606 %		Ri=1,75 %

Fase: silicato de cobalto; Fórmula: Co_2SiO_4 ; Grupo espacial: Fd3m; Sistema: cúbico

$a = b = c = 8,116(2) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$; $V = 534,8(2) \text{ \AA}^3$; $d = 5,214304 \text{ g/cm}^3$

Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (\AA^2)
Co	16d	0,625	0,625	0,625	0,984	0,5
Co	8a	0,0	0,0	0,0	0,032	0,5
Si	8a	0,0	0,0	0,0	0,968	0,5
Si	16d	0,625	0,625	0,625	0,016	0,5
O	32e	0,3666	0,3666	0,3666	1,0	0,5
Rwp=9,95 %		Re=7,31 %		S=1,3606 %		Ri=3,42 %

Análise quantitativa de fases: 98,47 % $ZrSiO_4$, 0,20 % Co_3O_4 e 1,33 % Co_2SiO_4

Nesta amostra além das fases primárias ZrSiO_4 tetragonal e Co_3O_4 cúbica aparece à formação da fase Co_2SiO_4 cúbica, indicando que migrou silício da zirconita, e que este espaço pode ser ocupado por cobalto. As fases Co_3O_4 cúbica e Co_2SiO_4 cúbica são semelhantes e em princípio nos refinamentos foram tratadas como fase única, utilizando-se uma ou outra, porém, alguns pontos da figura 10 de Rietveld que não refinavam, quando inseridas as duas fases o programa refinou estes pontos e forneceu indicadores melhores.

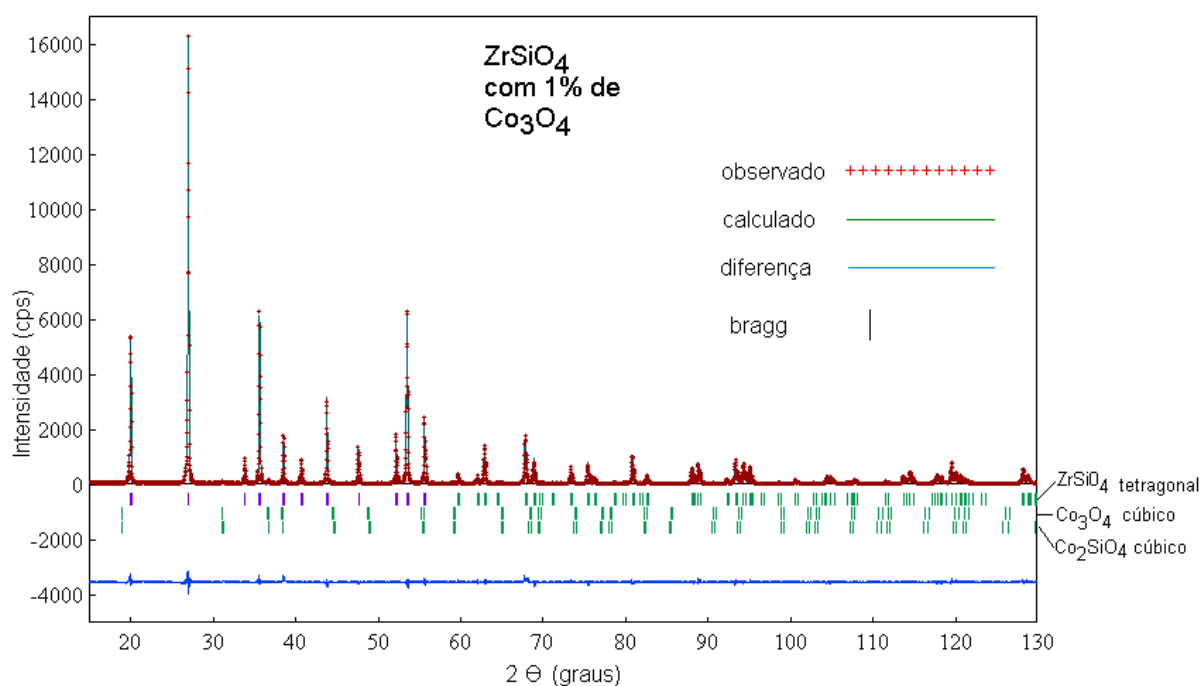


Figura 10 - Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra ZrSiO_4 dopada com 1 % de Co_3O_4 , tratada termicamente a 1150°C . A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.

5.1.2.3 Resultado dos refinamentos realizados com a zirconita dopada com 5% de óxido de cobalto, utilizando o programa Rietan-2000.

Os resultados dos refinamentos realizados com a amostra de cobalto 5 % e as análises quantitativas de fases estão na tabela 13. Também, nestes refinamentos, não se levou em conta à substituição que pode estar ocorrendo na fase ZrSiO_4 .

Tabela 13 - Amostras de $ZrSiO_4$ dopadas com 5 % de óxido de cobalto, dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, Co_3O_4 cúbico, Co_2SiO_4 cúbico e Co_2SiO_4 romboédrico, após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento.

Fase: Zirconita; Fórmula: $ZrSiO_4$; Grupo espacial: I41/amd; Sistema: Tetragonal

$a = b = 6,60600(7) \text{ \AA}$ $c = 5,98236(7) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$; $V = 260,866(5) \text{ \AA}^3$; $d = 4,667342 \text{ g/cm}^3$

Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (\AA^2)
Zr1	4a	0	0	0	1	0,40(2)
Si1	4b	0	0	0,5	1	0,64(5)
O1	16h	0	0,1814(3)	0,3231(3)	1	1,01(6)
Rwp=10,66 %		Re=7,54 %		S=1,4141 %		R _i =2,32 %

Fase: Óxido de cobalto; Fórmula: Co_3O_4 ; Grupo espacial: Fd3m; Sistema: cúbico

$a = b = c = 8,117(2) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$; $V = 534,4(2) \text{ \AA}^3$; $d = 5,985630 \text{ g/cm}^3$

Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (\AA^2)
Co1	16c	0,125	0,125	0,125	1,0	0,5
Co2	8b	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5
O	32e	0,2627	0,2627	0,2627	1,0	0,5
Rwp=10,66 %		Re=7,54 %		S=1,4141 %		R _i =2,19 %

Fase: silicato de cobalto; Fórmula: Co_2SiO_4 ; Grupo espacial: Fd3m; Sistema: cúbico

$a = b = c = 8,169(5) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$; $V = 535,4(6) \text{ \AA}^3$; $d = 5,208902 \text{ g/cm}^3$

Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (\AA^2)
Co3	16d	0,625	0,625	0,625	0,984	0,5
Co4	8a	0	0	0	0,032	0,5
Si2	8a	0	0	0	0,968	0,5
Si3	16d	0,625	0,625	0,625	0,016	0,5
O2	32e	0,3666	0,3666	0,3666	1,0	0,5
Rwp=10,66 %		Re=7,54 %		S=1,4141 %		R _i =1,22 %

Fase: silicato de cobalto; Fórmula: Co_2SiO_4 ; Grupo espacial: Pbnm; Sistema: ortorrômbico

$a = 10,294(5)$ $b = 5,990(3)$ $c = 4,778(3) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$; $V = 295,8(2) \text{ \AA}^3$; $d = 4,713429 \text{ g/cm}^3$

Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (\AA^2)
Co5	4	0	0	0	1,0	0,5
Co6	4	0,2771	0,25	0,9920	1,0	0,5
Si4	4	0,0964	0,25	0,4279	1,0	0,5
O3	4	0,0919	0,25	0,7578	1,0	0,5
O4	4	0,4516	0,25	0,2137	1,0	0,5
O5	8	0,1627	0,0332	0,2879	1,0	0,5
Rwp=10,66 %		Re=7,54 %		S=1,4141 %		R _i =1,77 %

Análise quantitativa de fases: 94,16 % de $ZrSiO_4$, 0,26 % de Co_3O_4 , 2,08% de Co_2SiO_4 Fd3m e 3,50% de Co_2SiO_4 Pbnm.

Nesta amostra, além das fases primárias ZrSiO_4 tetragonal e Co_3O_4 cúbica aparece à formação das fases Co_2SiO_4 cúbica e Co_2SiO_4 romboédrica, indicando de forma mais clara que migrou silício da zirconita, e que este espaço pode ser ocupado por cobalto.

O gráfico de Rietveld correspondente ao refinamento realizado com esta amostra está na figura 11.

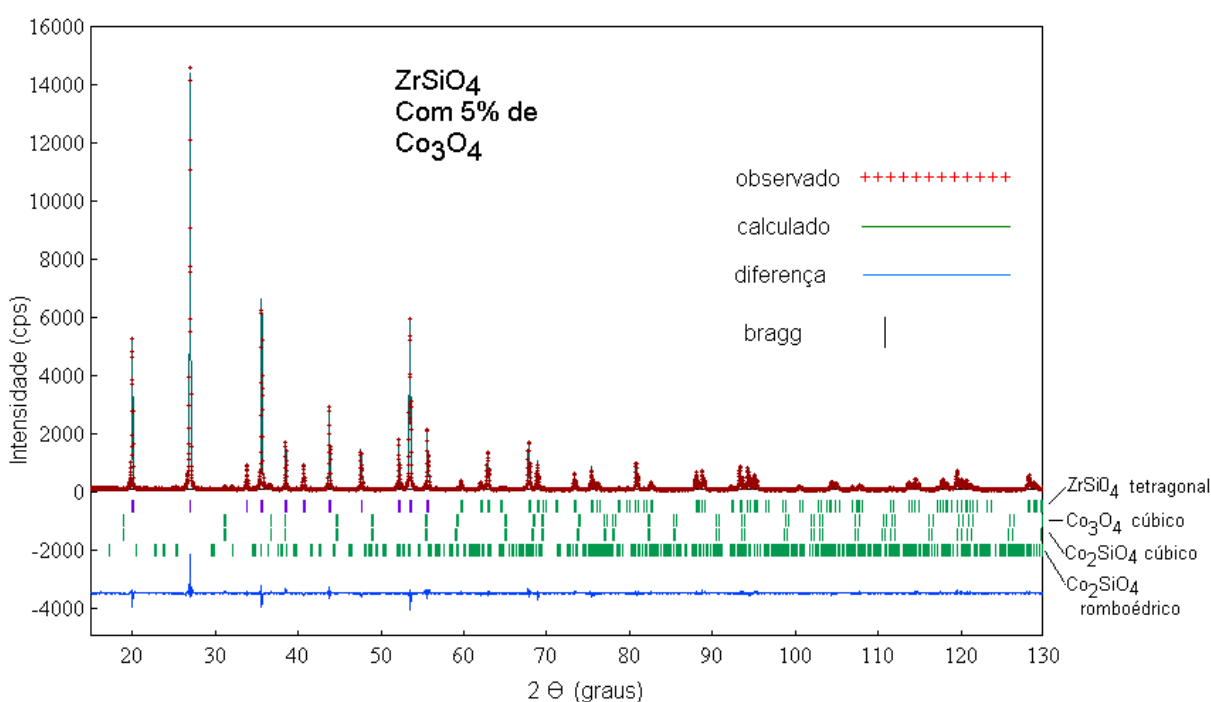


Figura 11 - Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra ZrSiO_4 dopada com 5 % de Co_3O_4 , tratada termicamente a 1150 °C. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.

5.1.2.4 Resultado dos refinamentos realizados com a zirconita dopada com 10 % de óxido de cobalto, utilizando o programa Rietan-2000.

Os resultados dos refinamentos realizados com a amostra cobalto 10 % e a análise quantitativa de fases estão na tabela 14. Neste refinamento, como nos anteriores, não se levou em conta à substituição que pode estar ocorrendo na fase ZrSiO_4 pelo átomo de cobalto.

Observa-se na tabela 14 que com 10% de óxido de cobalto, começa a migrar zircônio além do silício da fase $ZrSiO_4$, pois aparece a fase ZrO_2 monoclinica como quinta fase.

Tabela 14 - Amostras de $ZrSiO_4$ dopadas com 10 % de óxido de cobalto, dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases: $ZrSiO_4$ tetragonal, Co_3O_4 cúbico, Co_2SiO_4 cúbico, Co_2SiO_4 romboédrico e ZrO_2 monoclinico após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento.

Fase: Zirconita; Fórmula: $ZrSiO_4$; Grupo espacial: I41/amd; Sistema: Tetragonal
 $a = b = 6,60341(7)$ $c = 5,98029(8)$ Å; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$; $V = 260,868(5)$ Å³; $d = 4,667306$ g/cm³

Átomos	Wycroff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å ²)
Zr1	4a	0	0	0	1	0,46(1)
Si1	4b	0	0	0,5	1	0,62(4)
O1	16h	0	0,1788(3)	0,3223(3)	1	1,24(5)
Rwp=10,52 %		Re=7,96 %		S=1,3228 %		R _I =1,37 %

Fase: Óxido de cobalto; Fórmula: Co_3O_4 ; Grupo espacial: Fd3m; Sistema: cúbico
 $a = b = c = 8,114(3)$ Å; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$; $V = 532,1(4)$ Å³; $d = 6,011181$ g/cm³

Átomos	Wycroff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å ²)
Co1	16c	0,125	0,125	0,125	1,0	0,5
Co2	8b	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5
O2	32e	0,2627	0,2627	0,2627	1,0	0,5
Rwp=10,52 %		Re=7,96 %		S=1,3228 %		R _I =5,59 %

Fase: silicato de cobalto; Fórmula: Co_2SiO_4 ; Grupo espacial: Fd3m; Sistema: cúbico
 $a = b = c = 8,125(4)$ Å; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$; $V = 534,6(4)$ Å³; $d = 5,216652$ g/cm³

Átomos	Wycroff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å ²)
Co3	16d	0,625	0,625	0,625	0,984	0,5
Co4	8a	0	0	0	0,032	0,5
Si2	8a	0	0	0	0,968	0,5
Si3	16d	0,625	0,625	0,625	0,016	0,5
O3	32e	0,3666	0,3666	0,3666	1,0	0,5
Rwp=10,52 %		Re=7,96 %		S=1,3228 %		R _I =1,82 %

Fase: silicato de cobalto; Fórmula: Co_2SiO_4 ; Grupo espacial: Pbnm; Sistema: ortorrômbico
 $a = 10,314(5)$ $b = 6,01025$ $c = 4,78235$ Å; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$; $V = 296,4(4)$ Å³; $d = 4,703678$ g/cm³

Átomos	Wycroff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å ²)
Co5	4	0	0	0	1,0	0,5
Co6	4	0,2771	0,25	0,9920	1,0	0,5
Si4	4	0,0964	0,25	0,4279	1,0	0,5
O3	4	0,0919	0,25	0,7578	1,0	0,5
O4	4	0,4516	0,25	0,2137	1,0	0,5
O5	8	0,1627	0,0332	0,2879	1,0	0,5
Rwp=10,52 %		Re=7,96 %		S=1,3228 %		R _I =1,76 %

Continuação da tabela 14

Fase: Zirconia; Fórmula: ZrO_2 ; Grupo espacial: P I 21/c1; Sistema: monoclinico

A= 5,145(1) b= 5,207(3) c=5,310(2) Å; $\alpha=90$ $\beta= 99,230$ $\delta=90^\circ$; V=140,4(5) Å³;
d=5,827650 g/cm³

Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å ²)
Zr2	4e	0,2758	0,0411	0,2082	1,0	0,5
O7	4e	0,0703	0,3359	0,3406	1,0	0,5
O8	4e	0,4423	0,7549	0,4789	1,0	0,5
Rwp=10,52 %		Re=7,96 %		S=1,3228 %		R _i =1,60 %
Análise quantitativa de fases: 87,02 % de $ZrSiO_4$, 0,35 % de Co_3O_4 , 3,37 % de Co_2SiO_4 Fd3m, 8,56 % de Co_2SiO_4 Pbnm e 0,70 % de ZrO_2 .						

Nesta amostra, além das fases primárias $ZrSiO_4$ tetragonal e Co_3O_4 cúbica aparece a formação das fases Co_2SiO_4 cúbica, Co_2SiO_4 romboédrica e ZrO_2 monoclinico, indicando que além do silício migrou também zircônio da fase principal $ZrSiO_4$, e que este espaço pode ser ocupado por cobalto.

O gráfico de Rietveld correspondente ao refinamento realizado com esta amostra está na figura 12.

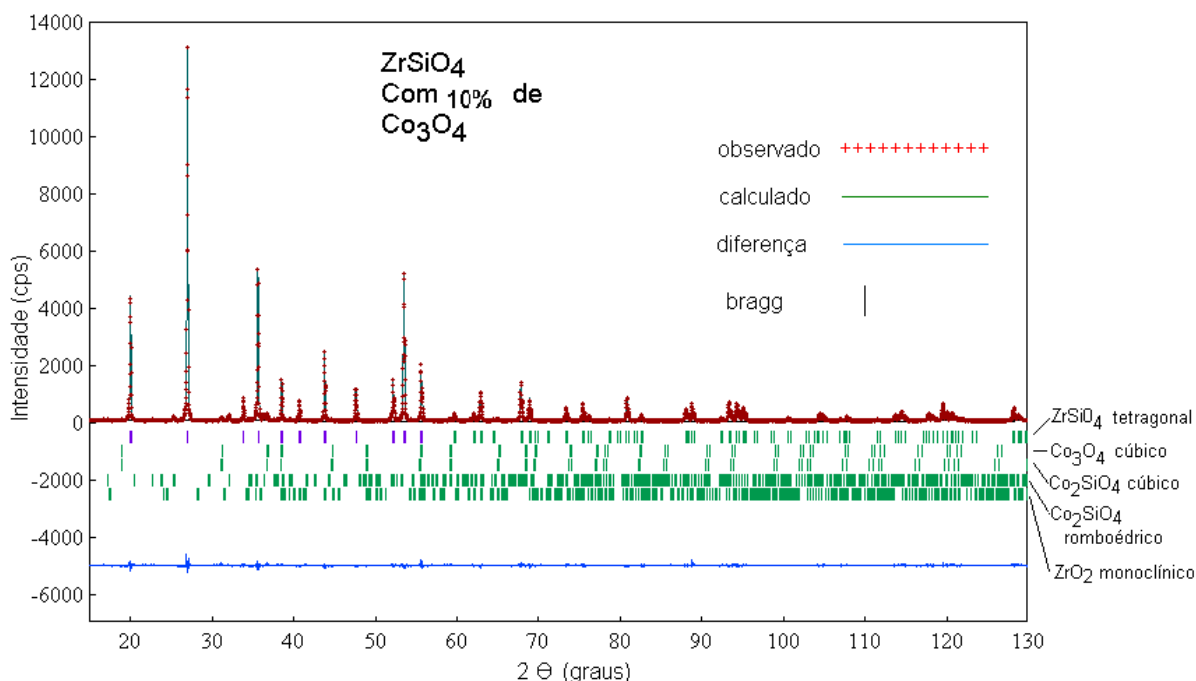


Figura 12 - Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra $ZrSiO_4$ dopada com 10 % de Co_3O_4 , tratada termicamente a 1150 °C. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.

5.1.2.5 Resultado dos refinamentos realizados com a zirconita dopada com 20 % de óxido de cobalto, utilizando o programa Rietan-2000.

Os resultados dos refinamentos realizados com a amostra cobalto 20 % e as análises quantitativas de fases estão na tabela 15. Neste refinamento, como nos anteriores, não se levou em conta a substituição que pode estar ocorrendo na fase $ZrSiO_4$ pelo átomo de cobalto.

Observa-se na tabela que com 20% de óxido de cobalto, a quantidade de zircônio e de silício que migra da fase principal é grande, pois as fases secundárias formadas com silício (24 %) e zircônio (3,5 %) ficam bem definidas.

Tabela 15 - Amostras de $ZrSiO_4$ dopadas com 20 % de óxido de cobalto, dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases: $ZrSiO_4$ tetragonal, Co_3O_4 cúbico, Co_2SiO_4 cúbico, Co_2SiO_4 romboédrico e ZrO_2 monoclinico após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento.

Fase: Zirconita; Fórmula: $ZrSiO_4$; Grupo espacial: I41/amd; Sistema: Tetragonal						
a= b=6,60299(8) Å c=5,97965(9) Å; $\alpha=\beta=\delta=90^\circ$; V=260,669(6) Å ³ ; d=4,670882 g/cm ³						
Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å ²)
Zr1	4a	0	0	0	1	0,21(2)
Si1	4b	0	0	0,5	1	0,61(6)
O1	16h	0	0,1835(5)	0,3213(5)	1	0,93(8)
Rwp=11,58 %		Re=8,39 %		S=1,3794 %		R _i =2,40 %
Fase: Óxido de cobalto; Fórmula: Co_3O_4 ; Grupo espacial: Fd3m; Sistema: cúbico						
a= b=c=8,0851(8) Å; $\alpha=\beta=\delta=90^\circ$; V=528,68(8) Å ³ ; d=6,050547 g/cm ³						
Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å ²)
Co1	16c	0,125	0,125	0,125	1,0	0,5
Co2	8b	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5
O2	32e	0,2627	0,2627	0,2627	1,0	0,5
Rwp=11,58 %		Re=8,39 %		S=1,3794 %		R _i =3,25 %
Fase: silicato de cobalto; Fórmula: Co_2SiO_4 ; Grupo espacial: Fd3m; Sistema: cúbico						
a= b=c=8,0989(5) Å; $\alpha=\beta=\delta=90^\circ$; V=531,27(5) Å ³ ; d=5,249722 g/cm ³						
Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å ²)
Co3	16d	0,625	0,625	0,625	0,984	0,5
Co4	8a	0	0	0	0,032	0,5
Si2	8a	0	0	0	0,968	0,5
Si3	16d	0,625	0,625	0,625	0,016	0,5
O3	32e	0,3666	0,3666	0,3666	1,0	0,5
Rwp=11,58 %		Re=8,39 %		S=1,3794 %		R _i =2,32 %

 Continuação da tabela 15

 Fase: silicato de cobalto; Fórmula: Co_2SiO_4 ; Grupo espacial: Pbnm; Sistema: ortorrômbico

 $a=10,303(2)$ $b=6,005(1)$ $c=4,783(1)$ Å; $\alpha=\beta=\delta=90^\circ$; $V=295,9(1)$ Å³; $d=4,712607$ g/cm³

Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å ²)
Co5	4	0	0	0	1,0	0,5
Co6	4	0,2771	0,25	0,9920	1,0	0,5
Si4	4	0,0964	0,25	0,4279	1,0	0,5
O3	4	0,0919	0,25	0,7578	1,0	0,5
O4	4	0,4516	0,25	0,2137	1,0	0,5
O5	8	0,1627	0,0332	0,2879	1,0	0,5
Rwp=11,58 %		Re=8,39 %		S=1,3794 %		R _i =3,07 %

 Fase: Zirconia; Fórmula: ZrO_2 ; Grupo espacial: P 1 21/c1; Sistema: monoclinico

 $A=5,146(2)$ $b=5,207(3)$ $c=5,299(1)$ Å; $\alpha=90$ $\beta=99,2218$ $\delta=90^\circ$; $V=140,19(2)$ Å³; $d=5,837918$ g/cm³

Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å ²)
Zr2	4e	0,2758	0,0411	0,2082	1,0	0,5
O7	4e	0,0703	0,3359	0,3406	1,0	0,5
O8	4e	0,4423	0,7549	0,4789	1,0	0,5
Rwp=11,58 %		Re=8,39 %		S=1,3794 %		R _i =2,53 %

 Análise quantitativa de fases: 71,81 % de ZrSiO_4 , 1,44 % de Co_3O_4 , 9,11 % de Co_2SiO_4 Fd3m, 14,49 % de Co_2SiO_4 Pbnm e 3,16 % de ZrO_2 .

Nesta amostra não ocorre o surgimento de fases novas, porém com uma quantidade maior de Co_3O_4 a formação das fases fica bem definida, indicando que silício e zircônio estão migrando da fase principal ZrSiO_4 e formando novas fases e o lugar desses átomos pode ser ocupado pelo átomo de cobalto.

O gráfico de Rietveld correspondente ao refinamento realizado com esta amostra está na figura 13.

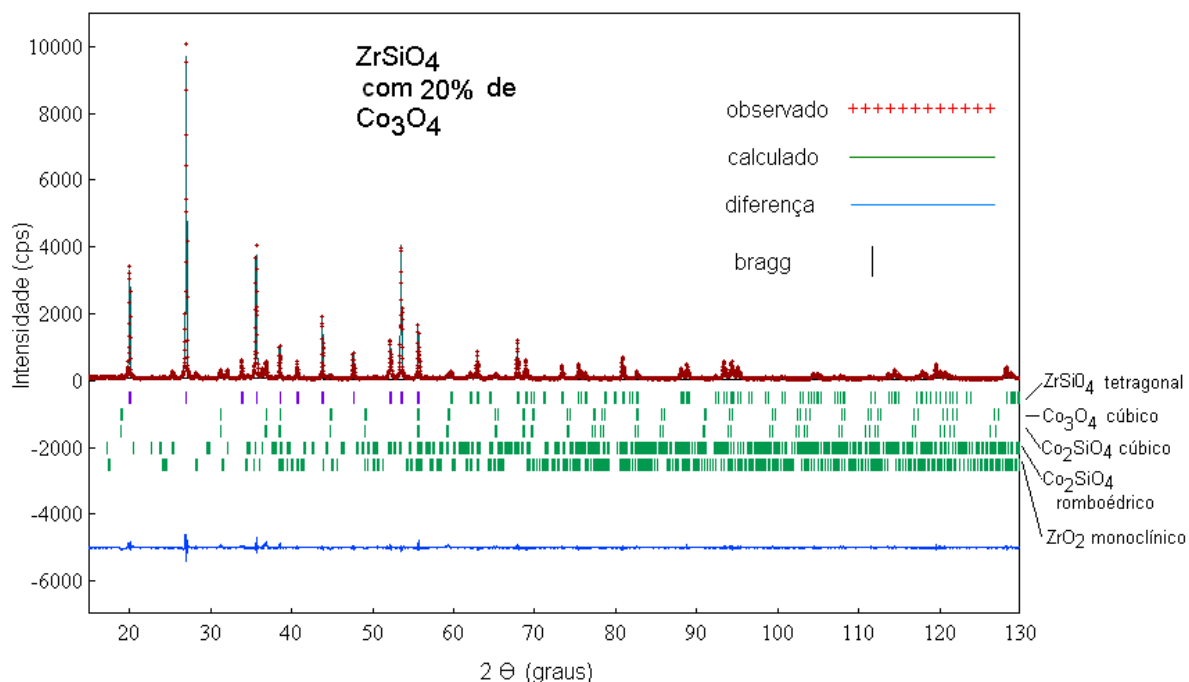


Figura 13 - Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra ZrSiO₄ dopada com 20 % de Co₃O₄, tratada termicamente a 1150 °C. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.

5.1.3 Análise de volume, quantitativa de fases, distância e ângulo

5.1.3.1 Análise de volume

Na figura 14 está representada a variação do volume da cela unitária das amostras não dopada e dopadas com 1 %, 5 %, 10 % e 20 % de cobalto. Nota-se que o volume da cela unitária aumenta para as amostras 1 %, 5 % e 10 % provavelmente devido à saída de silício (raio iônico efetivo =0,260 angstroms) e entrada de cobalto (raio iônico efetivo =0,525 angstroms)⁶⁷ que possui um raio iônico maior, ocasionando este aumento do volume, para amostra 20 % é observada uma grande queda do volume da cela unitária, devido ao zircônio que migrou e possui um raio atômico maior que o cobalto, pode-se observar na análise quantitativa de fases na tabela 16 que é grande a quantidade de zircônio que migrou da amostra cobalto 20 % da zirconita.

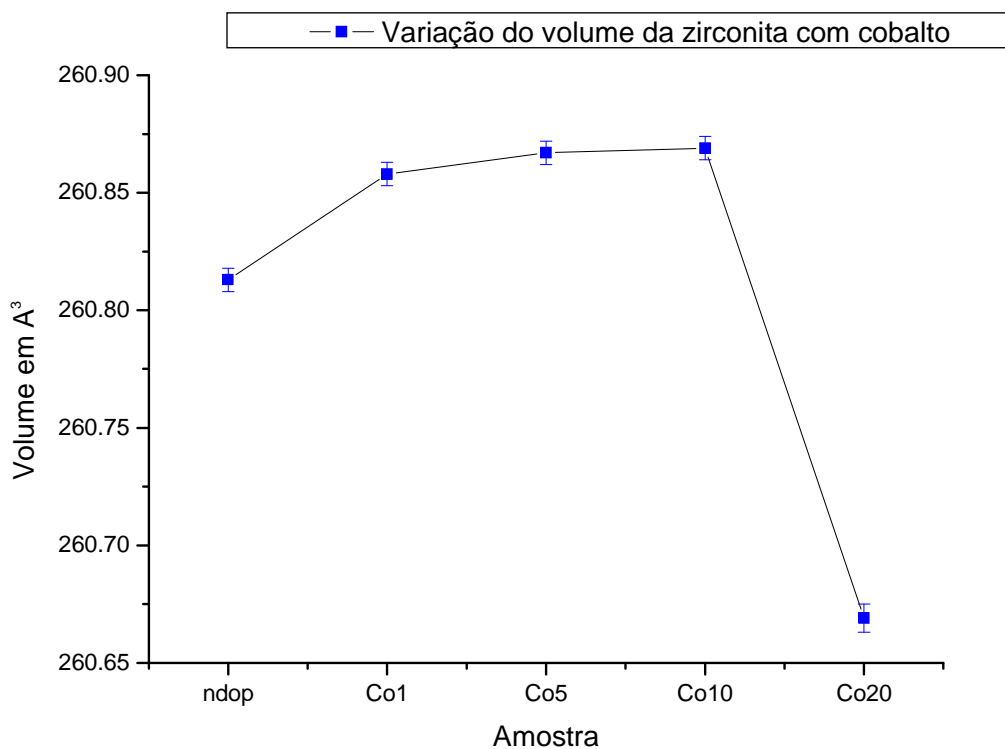


Figura 14 - Variação do volume da célula unitária das amostras de $ZrSiO_4$ não dopada e dopadas com cobalto.

Pode-se observar que os volumes obtidos nas amostras dopadas com cobalto, estão fora da margem de erro estabelecida pelo desvio padrão da zirconita não dopada.

5.1.3.2 Análise quantitativa da fase $ZrSiO_4$

A análise quantitativa de fases revela que a quantidade da fase $ZrSiO_4$ tetragonal diminui com o aumento do dopante cobalto, na tabela 16 estão os resultados dessa fase para as amostras de cobalto, pode-se verificar na amostra com 20 % de cobalto que a quantidade da fase $ZrSiO_4$ cai de 80 % para 71,81%.

Tabela 16 - Análise quantitativa da zirconita não dopada e dopada com óxido de cobalto nas quantidades citadas na tabela.

Fase: $ZrSiO_4$ - tetragonal	Inicial em %	Final em %
Zirconita não dopada	100	100
Zirconita com 1 % de óxido de Cobalto	99	98,47
Zirconita com 5 % de óxido de Cobalto	95	94,16
Zirconita com 10 % de óxido de Cobalto	90	87,02
Zirconita com 20 % de óxido de Cobalto	80	71,81

A figura 15 ilustra a diferença entre a quantidade inicial e final da fase $ZrSiO_4$ nas amostras de cobalto, pode-se verificar que a medida que aumenta a quantidade de cobalto, ocorre também um consumo maior da fase zirconita.

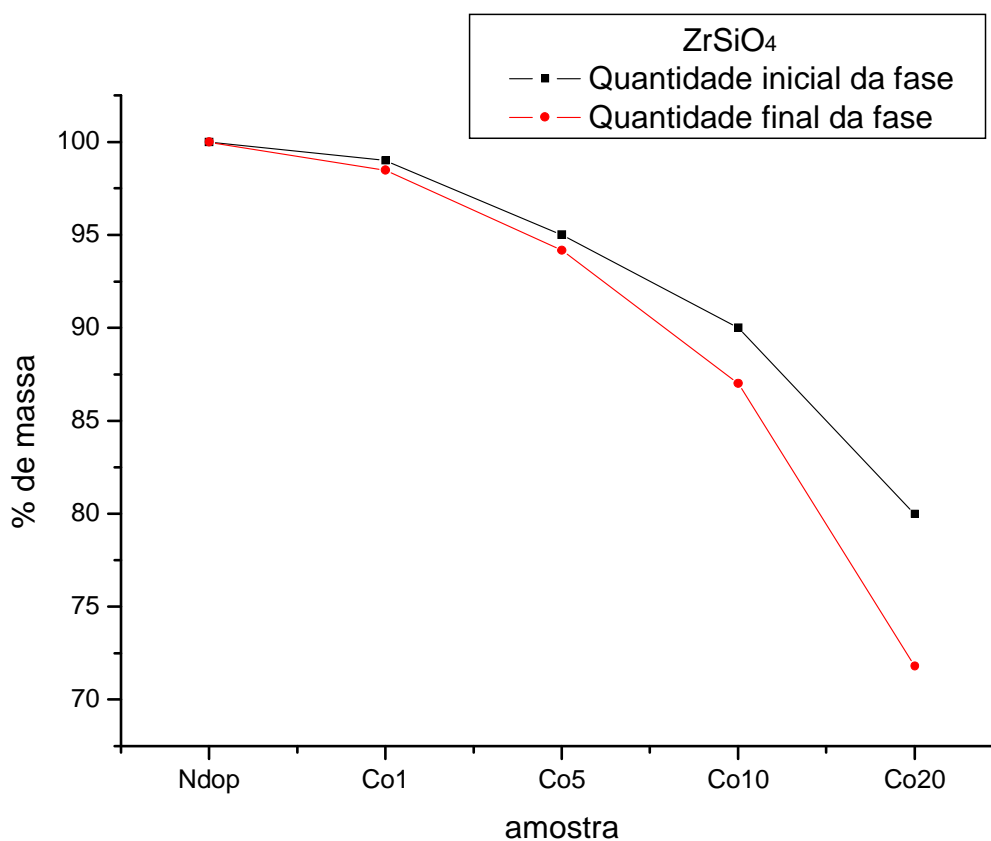


Figura 15 - Análise da diferença entre a quantidade inicial e final da fase $ZrSiO_4$.

Pode-se observar pelo gráfico que o dopante cobalto favorece a diminuição da fase $ZrSiO_4$ tetragonal, e favorece o surgimento das novas fases Co_2SiO_4 cúbica, Co_2SiO_4 romboédrica e ZrO_2 monoclinica.

5.1.3.3 Análise de distância e ângulo

As análises de distância e ângulo ajudam a observar quando está ocorrendo algum tipo de variação na cela unitária, a tabela 17 mostra alguns ângulos de ligação analisados nas amostras de cobalto.

Os valores representados entre parênteses indicam o desvio padrão.

Tabela 17 - Análise de ângulos entre as ligações químicas da zirconita não dopada e dopada com óxido de cobalto nas quantidades citadas na tabela, os valores estão em $^{\circ}$.

Amostra	O- Zr-O	Si- Zr-O	O-Si-O
Zirconita	92,32(2)	101,6(3)	116,17(9)
Cobalto 1	92,34(2)	101,67(6)	116,05(9)
Cobalto 5	92,37(2)	101,74(6)	115,97(9)
Cobalto 10	92,28(2)	101,51(6)	116,59(9)
Cobalto 20	92,28(3)	101,52(8)	115,9(1)

Como se observa na tabela 17 e na figura 16 a variação dos ângulos de ligação é pequena e não fornece informações adicionais, um dos motivos que pode ter levado a uma pequena variação dos ângulos de ligação é o fato dos átomos de silício e cobalto estarem em posições atômicas especiais que não são refinadas.

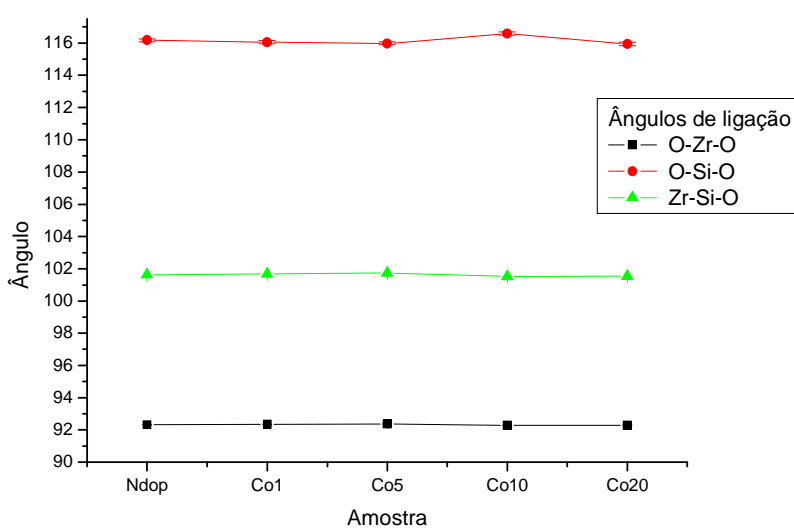


Figura 16 - Variação dos ângulos de ligações químicas nas amostras não dopada de zirconita e dopada com cobalto.

Observa-se que os ângulos não variam além do limite de erro estabelecido pelo desvio padrão.

As distâncias entre as ligações químicas fornecem informações que ajudam a perceber se está ocorrendo alguma alteração na composição química da cela unitária, pois os raios atômicos dos átomos envolvidos nesse estudo são diferentes, a tabela 18 mostra a distância entre alguns desses átomos.

Tabela 18 - Análise de distância interatômica da zirconita não dopada e dopada com óxido de cobalto nas quantidades citadas na tabela, os valores estão em Å.

Amostra	Si - O	Zr - O
Zirconita	1,598(2)	2,269(2)
Cobalto 1	1,600(2)	2,271(2)
Cobalto 5	1,598(2)	2,274(2)
Cobalto 10	1,588(2)	2,260(2)
Cobalto 20	1,615(3)	2,271(3)

Como pode ser observado na tabela e nas figuras 17 e 18 as distâncias da ligação Zr - O variam pouco, já a distância Si - O mostra que pode estar ocorrendo alguma mudança.

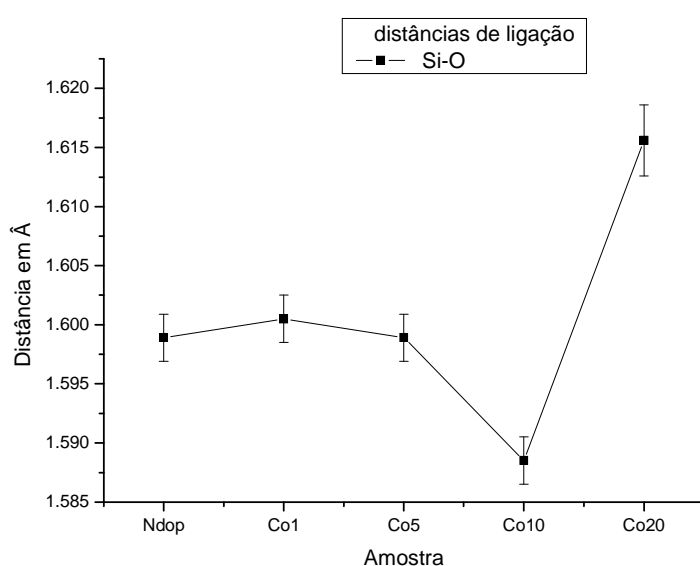


Figura 17 - Variação da distância de ligação entre Si-O, nas amostras não dopada de zirconita e dopada com cobalto.

Observa-se que as distâncias variam além do limite de erro estabelecido pelo desvio padrão especialmente nas amostras Co10 e Co20, indicando que pode estar havendo substituição de átomos nessa região.

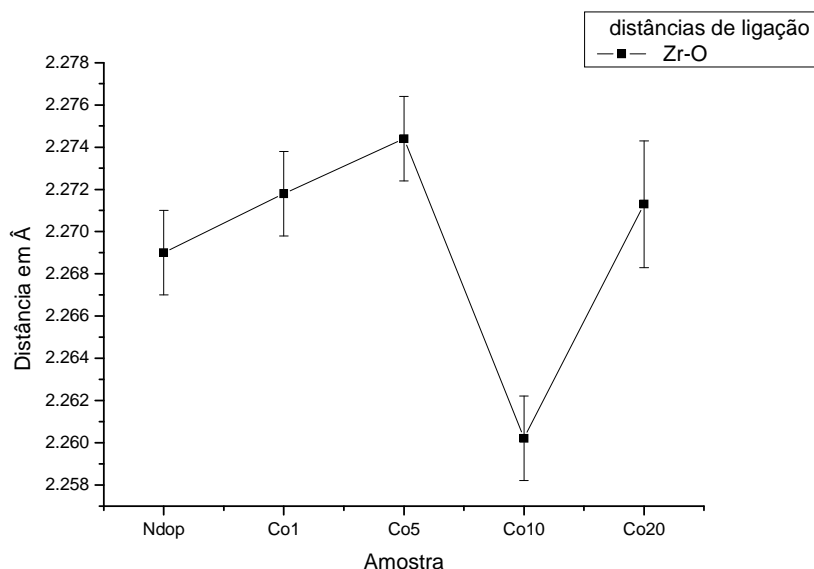


Figura 18 - Variação da distância de ligação entre Zr-O, nas amostras não dopada de zirconita e dopada com cobalto.

Observa-se que as distâncias variam pouco, ficando dentro do limite de erro estabelecido pelo desvio padrão, a exceção é amostra de Co10 que mostra uma variação maior da distância de ligação.

5.2 Resultados dos sistemas de zirconita e cromo

5.2.1 Fases identificadas

Além do sistema não dopado (o mesmo utilizado para o sistema cobalto, suas informações estruturais estão na tabela 11), foram estudados sistemas dopados com 1 %, 5 %, 10 % e 20 % de cromo (na forma de óxido de cromo Cr_2O_3), tratados termicamente a $1150\text{ }^\circ\text{C}$. Todas as amostras apresentaram como fase principal ZrSiO_4 tetragonal, sendo que na amostra não dopada esta foi a única fase

identificada. Na tabela 19 estão às fases primárias, isto é, aquelas que pertencem ao sistema inicial, não foram identificadas fases secundárias após o tratamento térmico.

Tabela 19 - Fases primárias identificadas nos sistemas $ZrSiO_4$ dopados com 1 %, 5 %, 10 % e 20 % de cromo, tratados termicamente a 1150 °C. O sistema de fase única é constituído exclusivamente por $ZrSiO_4$ tetragonal.

Fases primárias		
Amostras	$ZrSiO_4$ tetragonal	Cr_2O_3 hexagonal
Ndop.	fase única	ausente
Cr1	presente	presente
Cr5	presente	presente
Cr10	presente	presente
Cr20	presente	presente

A fase $ZrSiO_4$ tetragonal tem grupo espacial “I 4₁ a m d” e a fase Cr_2O_3 hexagonal têm grupo espacial “R $\bar{3}c$ ”.

As estruturas das fases encontradas foram pesquisadas no banco de dados www.crystallography.net e estão no capítulo 4 nas tabelas 4 e 9.

5.2.2 Resultado dos refinamentos das amostras zirconita e cromo

5.2.2.1 Resultado dos refinamentos realizados com a zirconita dopada com 1 % de óxido de cromo, utilizando o programa Rietan-2000.

O refinamento das estruturas dessa amostra foi realizado sem considerar que houvesse alguma substituição de soluto na fase $ZrSiO_4$. Os indicadores da qualidade dos refinamentos indicam que os refinamentos são considerados bons.

Os resultados do refinamento realizado com esta amostra e a análise quantitativa de fases estão na tabela 20.

Nos resultados apresentados os valores indicados entre parênteses representam o desvio padrão.

Tabela 20 - Amostras de $ZrSiO_4$ dopadas com 1 % de óxido de cromo, dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, Cr_2O_3 hexagonal, após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento.

Fase: Zirconita; Fórmula: $ZrSiO_4$; Grupo espacial: $I 4_1/a m d$; Sistema: Tetragonal						
$a = b = 6,60298(8) \text{ \AA}$ $c = 5,98097(9) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$; $V = 260,801(6) \text{ \AA}^3$; $d = 4,668509 \text{ g/cm}^3$						
Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (\AA^2)
Zr1	4a	0	0	0	1	0,41(1)
Si1	4b	0	0	0,5	1	0,39(5)
O1	16h	0	0,1785(4)	0,3220(4)	1	0,97(6)
Rwp=10,41 %		Re=7,79 %		S=1,3354 %		R _I =2,53 %

Fase: Óxido de cromo; Fórmula: Cr_2O_3 ; Grupo espacial: $R \bar{3}c$; Sistema: Hexagonal						
$a = b = 4,9570(7) \text{ \AA}$ $c = 13,589(2) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\delta = 120^\circ$; $V = 289,20(7) \text{ \AA}^3$; $d = 5,236177 \text{ g/cm}^3$						
Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (\AA^2)
Cr1	12c	0	0	0,3476(6)	1,0	0,4(2)
O2	18e	0,306(4)	0	0,25	1,0	0,5(5)
Rwp=10,41 %		Re=7,79 %		S=1,3354 %		R _I =2,85 %
Análise quantitativa de fases: 94,9 % de $ZrSiO_4$ e 5,1 % de Cr_2O_3 .						

Nesta amostra só aparecem as fases primárias, indicando, provavelmente que não há reação entre as fases, ou que esta reação é pequena.

O gráfico de Rietveld correspondente ao refinamento realizado com esta amostra está na figura 19.

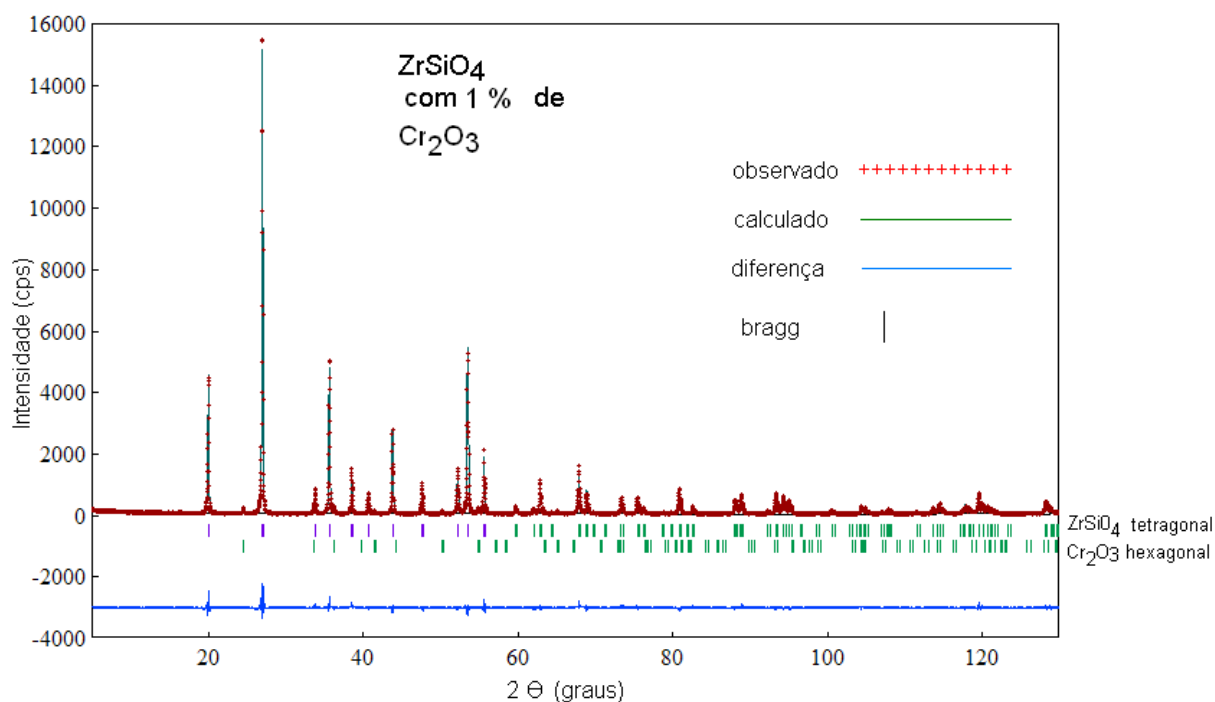


Figura 19 - Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra ZrSiO₄ dopada com 1 % de Cr₂O₃, tratada termicamente a 1150 °C. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.

5.2.2.2 Resultado dos refinamentos realizados com a zirconita dopada com 5 % de óxido de cromo, utilizando o programa Rietan-2000.

O refinamento das estruturas dessa amostra foi realizado sem considerar a que houvesse alguma substituição na fase ZrSiO₄. Os indicadores da qualidade dos refinamentos indicam que os refinamentos são considerados bons.

Os resultados do refinamento realizado com esta amostra e a análise quantitativa de fases estão na tabela 21.

Tabela 21 - Amostras de $ZrSiO_4$ dopadas com 5 % de óxido de cromo, dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, Cr_2O_3 hexagonal, após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento.

Fase: Zirconita; Fórmula: $ZrSiO_4$; Grupo espacial: $I 4_1/a m d$; Sistema: Tetragonal						
a= b=6,60523(9) Å c=5,9829(1) Å; $\alpha=\beta=\delta=90^\circ$; V=261,037(6) Å ³ ; d=4,664295 g/cm ³						
Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å ²)
Zr1	4a	0	0	0	1	0,38(2)
Si1	4b	0	0	0,5	1	0,47(5)
O1	16h	0	0,1801(3)	0,3231(4)	1	0,98(6)
Rwp=11,19 %		Re=8,49 %		S=1,3181 %		R _I =2,07 %

Fase: Óxido de cromo; Fórmula: Cr_2O_3 ; Grupo espacial: $R \bar{3}c$; Sistema: Hexagonal						
a= b= 4,9588(7) c=13,594(2) Å; $\alpha=\beta=90^\circ$ $\delta= 120^\circ$; V=289,47(6) Å ³ ; d=5,231249 g/cm ³						
Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å ²)
Cr1	12c	0	0	0,3483(6)	1,0	0,7(2)
O2	18e	0,303(4)	0	0,25	1,0	0,5(5)
Rwp=11,19 %		Re=8,49 %		S=1,3181 %		R _I =1,56 %
Análise quantitativa de fases: 94,8 % de $ZrSiO_4$ e 5,2 % de Cr_2O_3						

Nesta amostra, também só aparecem as fases primárias, indicando que não há reação entre as fases ou que o óxido de cromo utilizado pouco reage com a zirconita.

O gráfico de Rietveld correspondente ao refinamento realizado com esta amostra está na figura 20.

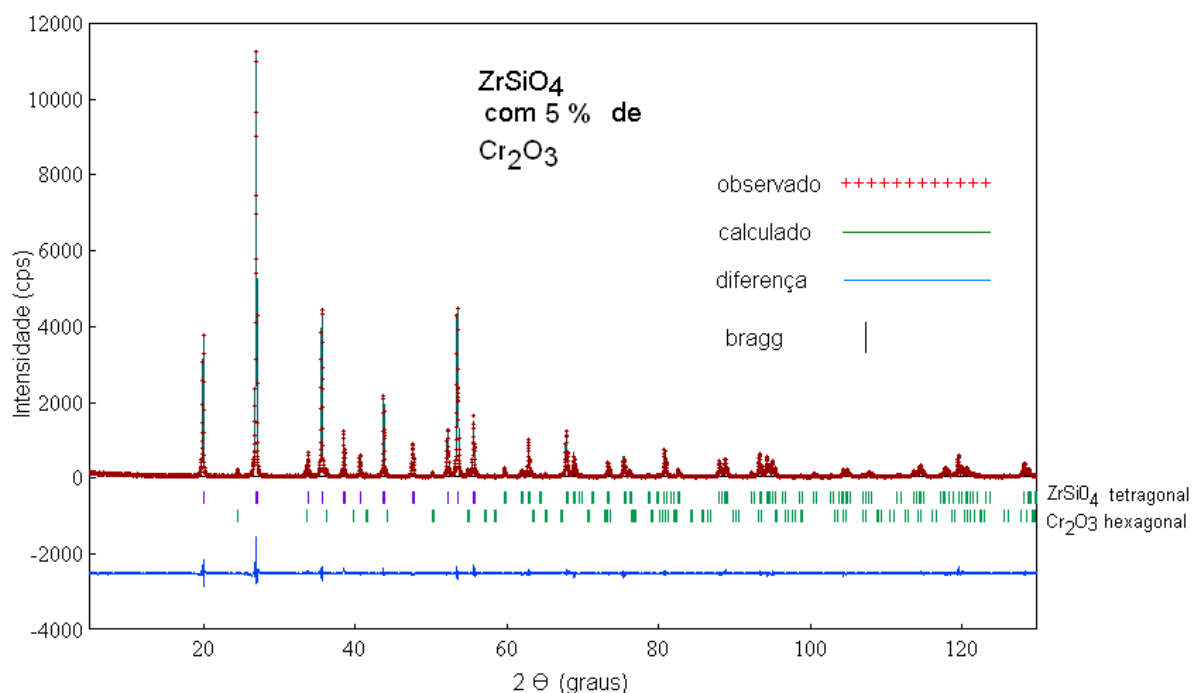


Figura 20 - Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra ZrSiO₄ dopada com 5 % de Cr₂O₃, tratada termicamente a 1150 °C. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.

5.2.2.3 Resultado dos refinamentos realizados com a zirconita dopada com 10 % de óxido de cromo, utilizando o programa Rietan-2000.

O refinamento das estruturas dessa amostra foi realizado sem considerar a que houvesse alguma substituição na fase ZrSiO₄. Os indicadores da qualidade dos refinamentos indicam que os refinamentos são considerados bons.

Os resultados do refinamento realizado com esta amostra e a análise quantitativa de fases estão na tabela 22.

Tabela 22 - Amostras de $ZrSiO_4$ dopadas com 10 % de óxido de cromo, dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, Cr_2O_3 hexagonal, após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento.

Fase: Zirconita; Fórmula: $ZrSiO_4$; Grupo espacial: $I 4_1/a m d$; Sistema: Tetragonal						
a= b=6,60434(8) Å c=5,98239(9) Å; $\alpha=\beta=\delta=90^\circ$; V=260,964(6) Å ³ ; d=4,665589 g/cm ³						
Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å ²)
Zr1	4a	0	0	0	1	0,35(2)
Si1	4b	0	0	0,083580	1	0,40(5)
O1	16h	0	0,1796(3)	0,3223(4)	1	1,10(6)
Rwp=10,07 %		Re=7,71 %		S=1,3066 %		R _i =2,29 %

Fase: Óxido de cromo; Fórmula: Cr_2O_3 ; Grupo espacial: $R \bar{3}c$; Sistema: Hexagonal						
a= b= 4,9569(5) c=13,591(1) Å; $\alpha=\beta=90^\circ$ $\delta= 120^\circ$; V=289,26(4) Å ³ ; d=5,235056 g/cm ³						
Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (Å ²)
Cr1	12c	0	0	0,3477(3)	1,0	0,6(1)
O2	18e	0,311(2)	0	0,25	1,0	1,3(3)
Rwp=10,07 %		Re=7,71 %		S=1,3066 %		R _i =2,42 %
Análise quantitativa de fases: 89,45 % de $ZrSiO_4$ e 10,55 % de Cr_2O_3						

Assim, como ocorreu com as amostras anteriores, só aparecem as fases primárias, indicando que não há reação entre as fases ou que o óxido de cromo utilizado pouco reage com a zirconita, como descrito anteriormente.

O gráfico de Rietveld correspondente ao refinamento realizado com esta amostra está na figura 21.

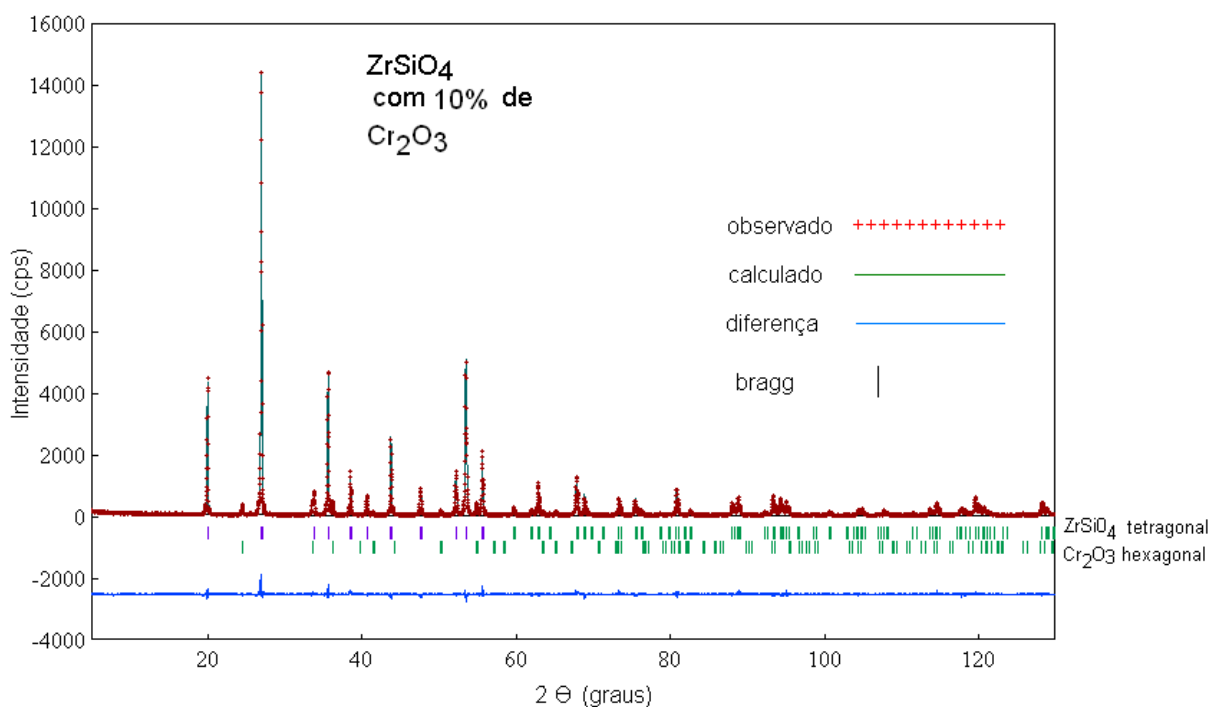


Figura 21 - Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra ZrSiO_4 dopada com 10 % de Cr_2O_3 , tratada termicamente a 1150 °C. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.

5.2.2.4 Resultado dos refinamentos realizados com a zirconita dopada com 20 % de óxido de cromo, utilizando o programa Rietan-2000.

O refinamento das estruturas dessa amostra foi realizado sem considerar a que houvesse alguma substituição na fase ZrSiO_4 . Os indicadores da qualidade dos refinamentos indicam que os refinamentos são considerados bons.

Os resultados do refinamento realizado com esta amostra e a análise quantitativa de fases estão na tabela 23.

Tabela 23 - Amostras de $ZrSiO_4$ dopadas com 20 % de óxido de cromo, dimensões da cela unitária, volume da cela unitária, densidade da cela unitária e indicadores de refinamento das fases $ZrSiO_4$ tetragonal, Cr_2O_3 hexagonal, após o refinamento de Rietveld, realizado no programa Rietan-2000. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento.

Fase: Zirconita; Fórmula: $ZrSiO_4$; Grupo espacial: $I 4_1/a m d$; Sistema: Tetragonal						
$a = b = 6,60346(9) \text{ \AA}$ $c = 5,9815(1) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$; $V = 260,866(7) \text{ \AA}^3$; $d = 4,667351 \text{ g/cm}^3$						
Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (\AA^2)
Zr1	4a	0	0	0	1	0,45(2)
Si1	4b	0	0	0,5	1	0,57(6)
O1	16h	0	0,1782(4)	0,3216(4)	1	1,27(7)
Rwp=10,55 %		Re=8,09 %		S=1,3041 %		R _I =2,44 %

Fase: Óxido de cromo; Fórmula: Cr_2O_3 ; Grupo espacial: $R \bar{3}c$; Sistema: Hexagonal						
$a = b = 4,9572(3) \text{ \AA}$ $c = 13,5923(7) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\delta = 120^\circ$; $V = 289,27(3) \text{ \AA}^3$; $d = 5,234826 \text{ g/cm}^3$						
Átomos	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Sof	B (\AA^2)
Cr1	12c	0	0	0,3473(2)	1,0	0,41(7)
O2	18e	0,308(1)	0	0,25	1,0	0,8(2)
Rwp=10,55 %		Re=8,09 %		S=1,3041 %		R _I =2,37 %
Análise quantitativa de fases: 77,82 % de $ZrSiO_4$ e 22,18 % de Cr_2O_3						

Mesmo em quantidades maiores observa-se na figura 22 que só aparecem as fases iniciais.

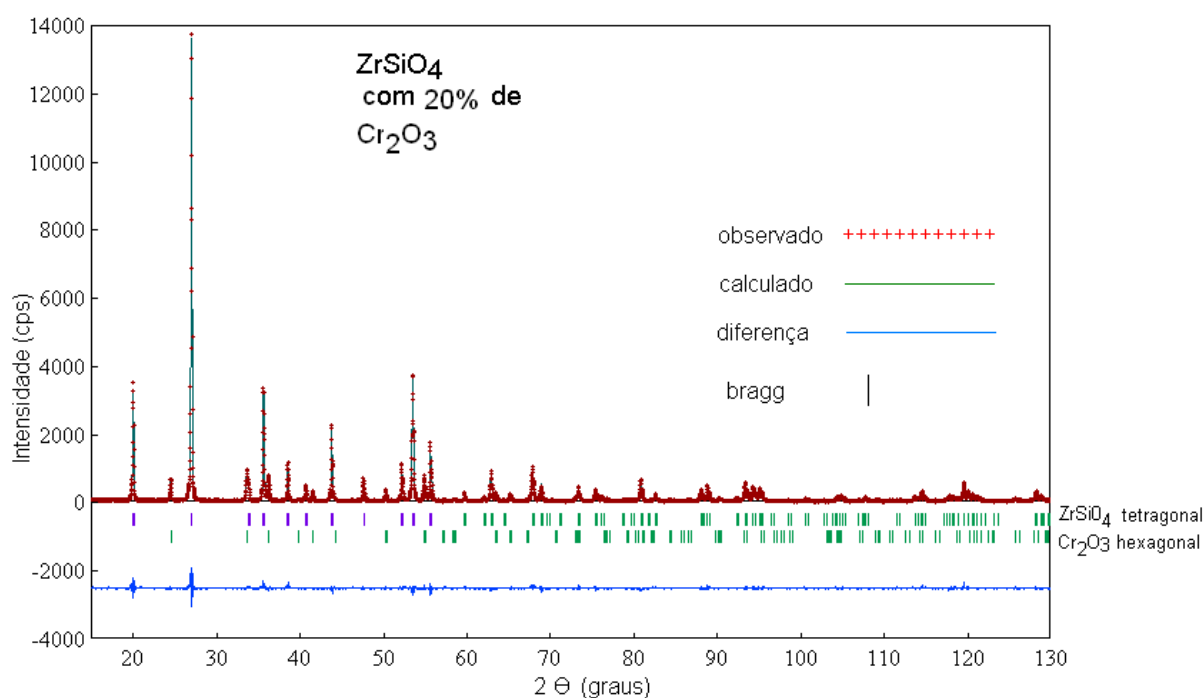


Figura 22 - Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra $ZrSiO_4$ dopada com 20 % de Cr_2O_3 , tratada termicamente a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.

5.2.3 Análise de volume, quantitativa de fases, distância e ângulo

5.2.3.1 Análise de volume

Na figura 23, está representada a variação do volume da cela unitária das amostras não dopada e dopadas com 1 %, 5 %, 10 % e 20 % de cromo. Nota-se que o volume da cela unitária varia bastante para as amostras 5 % e 10 % provavelmente devido à entrada de cromo na solução sólida da fase zirconita, pode-se observar na análise quantitativa de fases tabela 24 que é pouca a variação das fases.

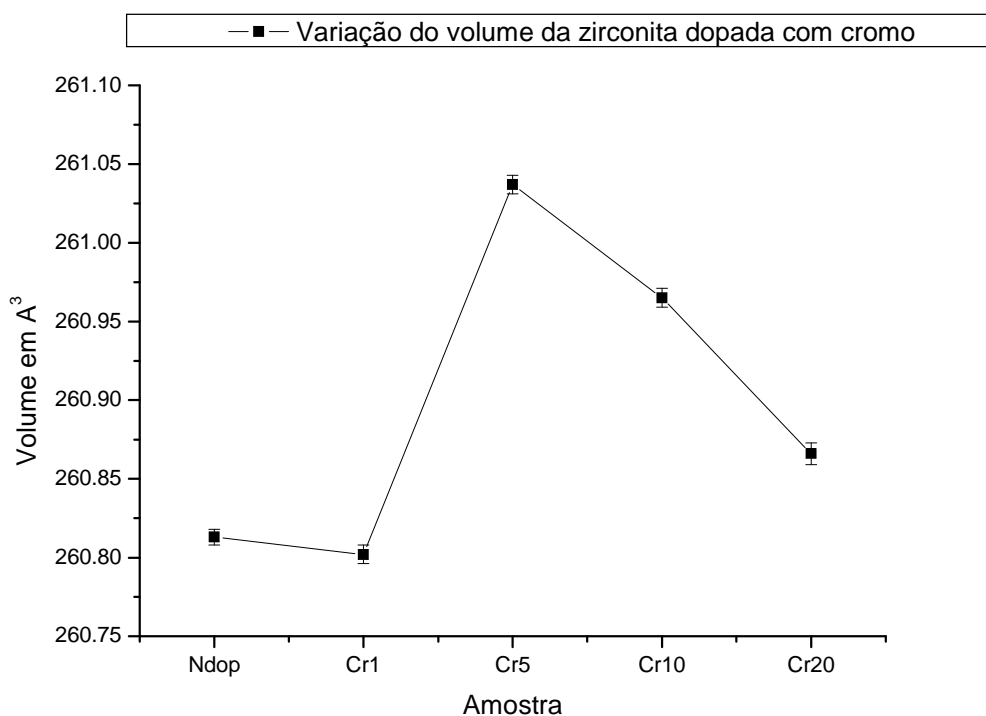


Figura 23 - Variação do volume da cela unitária das amostras de $ZrSiO_4$ não dopada e dopadas com cromo.

Pode-se observar que os volumes obtidos nas amostras dopadas com cromo, estão fora da margem de erro estabelecida pelo desvio padrão.

5.2.3.2 Análise quantitativa de fases

A análise quantitativa de fases revela que a quantidade da fase $ZrSiO_4$ tetragonal diminui com o aumento do dopante cromo, porém, é muito pequena a diferença, na tabela 24 estão os resultados dessa fase para as amostras de cromo, pode-se verificar que apenas na amostra com 20 % de cromo que a diferença é maior que 0,5 %.

Tabela 24 - Análise quantitativa da zirconita não dopada e dopada com óxido de cromo nas quantidades citadas na tabela.

Fase: $ZrSiO_4$ - tetragonal	Inicial em %	Final em %
Zirconita não dopada	100	100
Zirconita com 1 % de óxido de Cromo	99	94,92
Zirconita com 5 % de óxido de Cromo	95	94,69
Zirconita com 10 % de óxido de Cromo	90	89,45
Zirconita com 20 % de óxido de Cromo	80	77,88

A figura 24 ilustra a diferença entre a quantidade inicial e final da fase $ZrSiO_4$ das amostra de cromo.

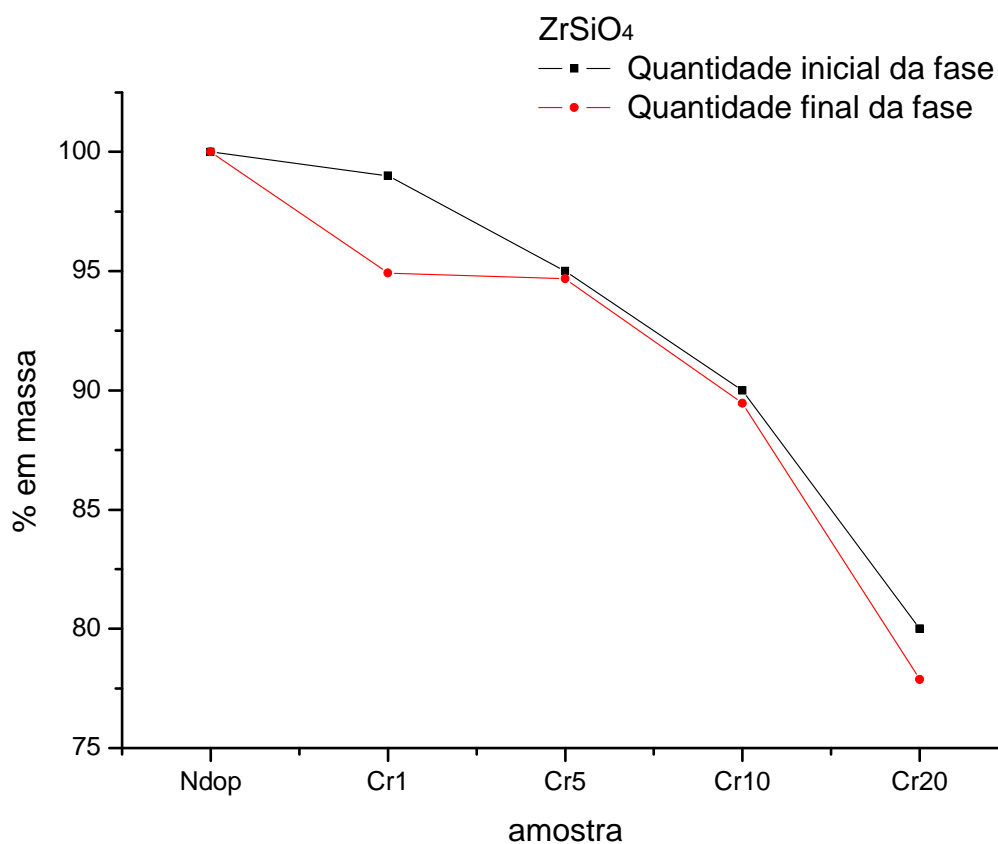


Figura 24 - Análise da diferença entre a quantidade inicial e final da fase $ZrSiO_4$ utilizando como dopante o cromo.

Pode-se observar pelo gráfico que o dopante cromo altera muito pouco a fase $ZrSiO_4$ tetragonal, ficando a variação próxima dentro do limite de erro, com isso não favorece o surgimento de novas fases.

5.2.3.3 Análise de distância e ângulo

As análises de distância e ângulo ajudam a observar quando está ocorrendo algum tipo de variação na cela unitária, a tabela 25 mostra alguns ângulos de ligação analisados nas amostras de cromo.

Tabela 25 - Análise de ângulos entre as ligações químicas da zirconita não dopada e dopada com óxido de cromo nas quantidades citadas na tabela, os valores estão em $^\circ$.

Amostra	O-Zr-O	Si- Zr-O	O-Si-O
Zirconita	92,32(2)	101,62(6)	116,17(9)
Cromo 1	92,26(2)	101,46(5)	116,6(1)
Cromo 5	92,35(2)	101,69(6)	116,2(1)
Cromo 10	92,29(2)	101,54(6)	116,4(1)
Cromo 20	92,23(3)	101,39(7)	116,8(1)

Como se observa na tabela 25 e no figura 25 a variação dos ângulos de ligação é pequena, apenas o ângulo entre O-Si-O nas amostras Cr1 e Cr20 tem uma variação significativa maior que o desvio padrão e não fornece informações adicionais, um dos motivos que pode ter levado a uma pequena variação dos ângulos de ligação é o fato dos átomos de silício e cromo estarem em posições atômicas especiais que não são refinadas.

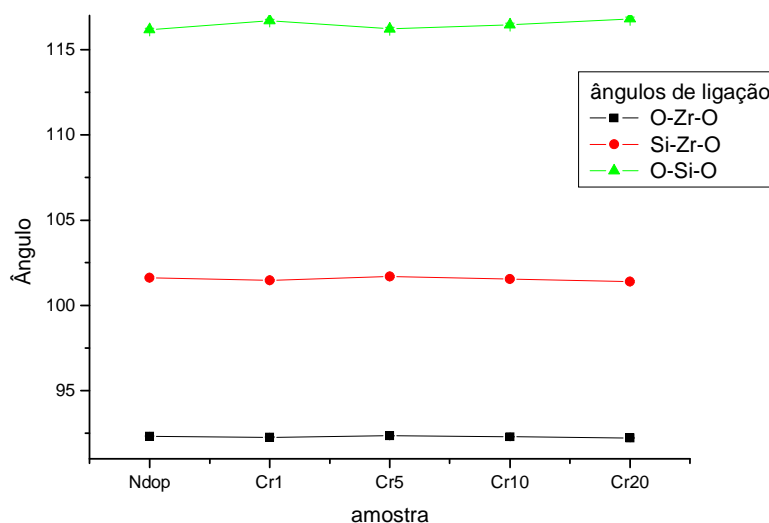


Figura 25 - Variação dos ângulos de ligações químicas nas amostras não dopada de zirconita e dopada com cobalto.

Observa-se que os ângulos variam muito pouco além do limite de erro estabelecido pelo desvio padrão.

As distâncias entre as ligações químicas fornecem informações que ajudam a perceber se está ocorrendo alguma alteração na composição química da cela unitária, pois os raios atômicos dos átomos envolvidos nesse estudo são diferentes, a tabela 26 mostra a distância entre alguns desses átomos.

Tabela 26 - Análise de distância interatômica da zirconita não dopada e dopada com óxido de cromo nas quantidades citadas na tabela, os valores estão em Å.

Amostra	Zr - O2	Si - O
Zirconita	2,269(2)	1,598(2)
Cromo 1	2,258(2)	1,588(2)
Cromo 5	2,270(2)	1,593(2)
Cromo 10	2,263(2)	1,592(2)
Cromo 20	2,255(3)	1,589(3)

Como pode ser observado na tabela 26 e nas figuras 26 e 27 as distâncias das ligações variam pouco e não têm continuidade, estas variações de distância podem ser causadas pela mistura das fases como uma solução sólida.

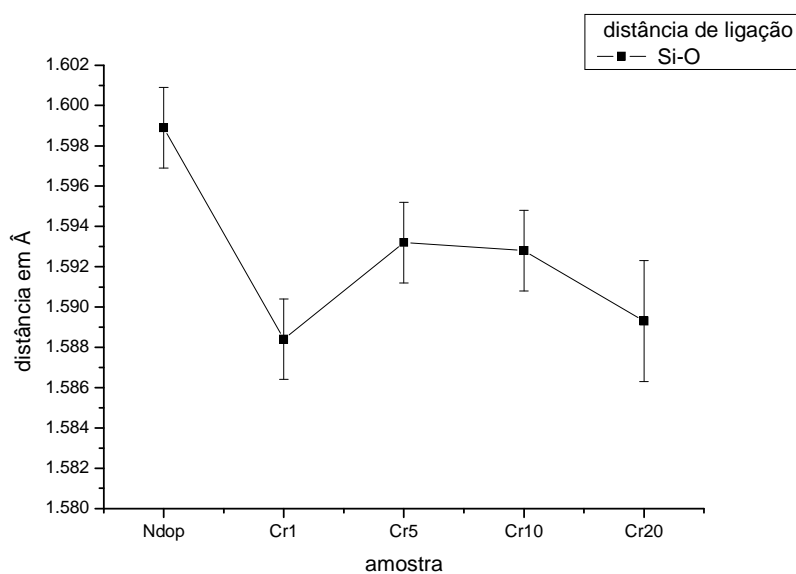


Figura 26 - Variação da distância de ligação entre Si-O, nas amostras não dopada de zirconita e dopada com cromo.

Observa-se que as distâncias variam pouco do limite de erro estabelecido pelo desvio padrão, as amostras Cr1 e Cr20 variam um pouco mais.

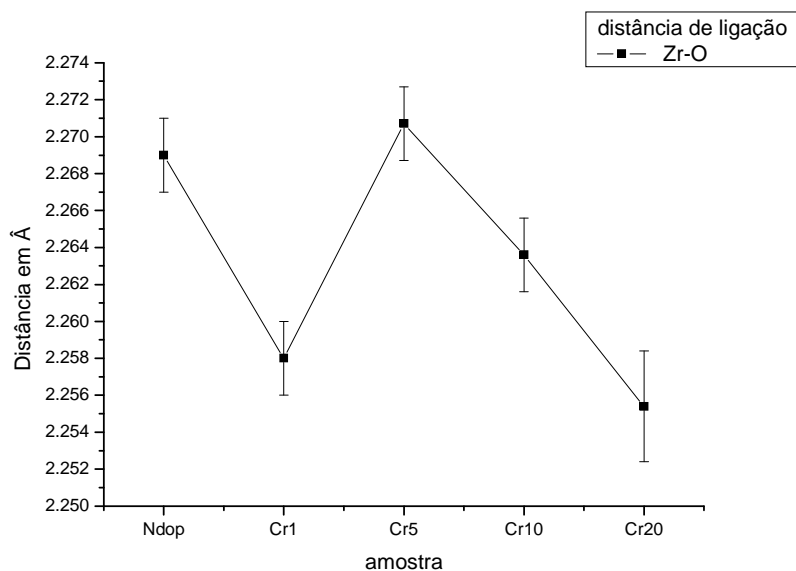


Figura 27 - Variação da distância de ligação entre Zr-O, nas amostras não dopada de zirconita e dopada com cromo.

Observa-se que as distâncias variam pouco, ficando dentro do limite de erro estabelecido pelo desvio padrão, a exceção são as amostras de Cr1 e Cr20 que mostra uma variação maior da distância de ligação.

CAPÍTULO 6
CONCLUSÕES

CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES

As análises de estrutura cristalina realizadas na zirconita não dopada e dopada com cobalto e cromo utilizando difração de raios X e o método de Rietveld permitem as seguintes conclusões:

Nas amostras de zirconita não dopada, dopada com cobalto e dopada com cromo houve a necessidade de se refinar parâmetros de orientação preferencial para o plano (200), uma vez que, sistematicamente, este efeito estava presente, devido a estrutura tetragonal bipiramidal.

No estudo das amostras de $ZrSiO_4$ com cobalto na forma de Co_3O_4 , houve a formação de três novas fases Co_2SiO_4 cúbica, Co_2SiO_4 romboédrica e ZrO_2 monoclinico, além das fases primárias $ZrSiO_4$ tetragonal e Co_3O_4 cúbica,.

Verificou-se, então, que a adição de 1 % do dopante cobalto favoreceu o aparecimento da fase Co_2SiO_4 cúbica. A adição de 5 % favoreceu a formação das fases Co_2SiO_4 cúbica, Co_2SiO_4 romboédrica. Com a adição de 10 % de cobalto, três novas fases estavam presentes Co_2SiO_4 cúbica, Co_2SiO_4 romboédrica e ZrO_2 monoclinico. Com a adição de 20 % de cobalto não apareceram novas fases, havendo apenas a confirmação das fases já identificadas, o pó originado foi de tonalidade azul. A análise quantitativa de fases revelou que o aumento das fases: Co_2SiO_4 cúbica, Co_2SiO_4 romboédrica e ZrO_2 monoclinico causam diminuição da fase $ZrSiO_4$ tetragonal.

Já nas amostras dopadas com cromo não ocorreu à formação de novas fases em nenhuma das concentrações estudadas, foram encontradas apenas as fases primárias $ZrSiO_4$ tetragonal e Cr_2O_3 hexagonal. O pó originado foi de tonalidade verde.

Em todas as amostras foi realizado refinamento de Rietveld e os resultados

obtidos (R_i em torno de 2 %) indicam que as estruturas cristalinas estão corretas.

As análises de volume da cela unitária, distância, ângulo e análise quantitativa de fases não permitem concluir que está havendo substituição, mas os resultados sugerem que com até cerca de 5% cobalto ocorre uma substituição no sítio do silício, acima desta quantidade parece que a substituição começa ocorrer no sítio do zircônio também, isso é mais evidente no gráfico de volume. Já o cromo parece não interagir de forma a causar substituição na rede cristalina, ficando apenas misturado com a fase zirconita.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar EXAFS para identificar possíveis substituições de dopantes nos sítios cristalográficos da zirconita.

Utilizar raios X para fazer figuras de pólo com o objetivo de identificar o problema de orientação preferencial encontrado sistematicamente em todas as amostras de zirconita.

REFERÊNCIAS

- 1 Amethyst Galleries - **The Tetragonal System**. Disponível em: <<http://www.galleries.com/minerals/symmetry/tetragon.htm>>. Acesso em 31 ago. 2006.
- 2 Amethyst Galleries - **Crystal Systems**. Disponível em: <<http://www.galleries.com/minerals/symmetry/symmetry.htm>>. Acesso em 31 ago. 2006.
- 3 **Crystal Habit**. Disponível em: <<http://www.galleries.com/minerals/property/crystal.htm>>. Acesso em 31 ago. 2006.
- 4 **Tutorial on Cleavage and Fracture**. Disponível em: <<http://www.uraniumminerals.com/Tutorials/Cleavage/Cleavage.htm>>. Acesso em 31 ago. 2006.
- 5 **Descriptive Crystal Habits**. Disponível em: <<http://www.galleries.com/minerals/property/habits.htm>>. Acesso em 31 ago. 2006.
- 6 **Mineral Description**. Disponível em: <<http://www.brocku.ca/earthsciences/people/gfinn/minerals/zircon.htm>>. Acesso em 31 ago. 2006.
- 7 **Zircon** (Zirconium Silicate). Disponível em: <<http://www.galleries.com/minerals/silicate/zircon/zircon.htm>>. Acesso em 31 ago. 2006.
- 8 **Crystal Form, Zones, & Habit**. Disponível em: <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/forms_zones_habit.htm>. Acesso em 31 ago. 2006.
- 9 **Fracture**. Disponível em: <<http://www.galleries.com/minerals/property/fracture.htm>>. Acesso em 31 ago. 2006.
- 10 Mineral Gallery - **The Property of Cleavage**. Disponível em: <<http://www.galleries.com/minerals/property/cleavage.htm>>. Acesso em 31 ago. 2006.
- 11 CAVA, S.; TEBCHERANI, S. M.; PIANARO, S. A.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Síntese e caracterização do sistema ZrO₂-SiO₂ com adição de cobalto para uso como pigmentos cerâmicos. **Revista Cerâmica**. 51: p. 302-307, 2005.
- 12 BADENES, J. A.; Vicent, J. B.; Llusar, M.; Tena, M. A.; Monros, G.; The nature Pr-ZrSiO₄ yellow ceramic pigment. **J. Mater. Sci.**, 37:1413-1420, 2002.
- 13 DIMITROV, T.; GEORGIEVA, L.; VASSILEV, S.; Study of ceramic pigments from the ZrO₂-SiO₂-Fe₂O₃ system. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**, 42:235-237, 2003.
- 14 VALENTIN, C.; Sales, M.; Alarcon, J.; V-ZrSiO₄ solids solutions prepared from colloidal gels synthesis and characterization, **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**, 37:39-

46,1998.

15 DEMIRAY, T.; NATH, D. K.; HUMMEL, F. A.; Zircon-vanadium blue pigment. **J. Am. Ceram. Soc.**, 1970, 53, 1.

16 LLUSAR, M.; BADENES, J. A.; CALBO, J.; TENA, M. A.; MONROS, G.; Environmental and colour optimisation of mineraliser addition in synthesis of iron zircon ceramic pigment. **Br. Ceram. Trans.**, 99:14-22, 2000.

17 ZHANG, H.; WANG, L.; ZHANG, Q.; Síntesis de pigmentos basados em el sistema ZrO₂-SiO₂-V₂O₅ mediante silicato de zircônio; **Ciência Uanl**, VI:349-353, 2003.

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

19 ARDIZZONE, S.; CAPPELLETTI, G.; FERMO, P.; OLIVA, C.; SCAVINI, M.; SCIME, F. Structural and Spectroscopic Investigations of Blue, Vanadium-Doped ZrSiO₄ Pigments Prepared by a Sol-Gel Route. **Journal of Physical Chemistry B** 109 (47): p. 22112-22119, DEC 2005.

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

21 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** 24 (14): p. 3603-3611, NOV 2004.

22 ALARCON, J. Crystallization behaviour and microstructural development in ZrSiO₄ and V-ZrSiO₄ solid solutions from colloidal gels. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 20, p.1749-1758, 2000.

23 KARABI, D.; Bandyopadhyay, T.K. Synthesis and characterization of zirconium carbide-reinforced iron-based composite. **Materials Science and Engineering**. A 379, p.83-91, 2004.

24 RUBIO-PUZZO, L.; CARACOCHE, M. A. C.; CERVERA, M. M.; RIVAS, P.C.; FERRARI, A. M.; BONDIOLI, F. et al. Hyperfine Characterization of Pure and Doped Zircons. **Journal of Solid State Chemistry** 150: p. 14-18, 2000.

25 ROMERO, M.; Rinco, J. M.; e Acosta, A. Crystallisation of a zirconium-based glaze for ceramic tile coatings. **Journal of the European Ceramic Society**. v.23, p.1629-1635, 2003.

- 26 TORRES, F.J.; Tena M.A. e Alarcon J. Rietveld refinement study of vanadium distribution in V^{4+} -ZrSiO₄ solid solutions obtained from gels. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22 p. 1991-1994, NOV 2002.
- 27 WILLIFORD, R.E.; BEGG, B. F.; WEBER, W.J.; HESS, N.J. Computer simulation of Pu³⁺ and Pu⁴⁺ substitutions in zircon. **Journal of Nuclear Materials**. v. 278, p.207-211, 2000.
- 28 ALBANI, J. D.; ANTUNES, A. C.; CAVA, S.; PIANARO, S. A.; TOMINAGA, T. T.; ANTUNES, S. R. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. **Preparation of Zircon Pigments from the ZrSiO₄-Co₃O₄ System**. 2005, Mimeo.
- 29 ANDRADE, A.V. C. **Aplicação do Método de Rietveld na análise da influência de aditivos na estrutura, microestrutura e formação de fases em cerâmicas PZN preparadas por solução orgânica de citratos**. 1997, 155 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 1997.
- 30 RIETVELD, H. M. Line Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement. **Acta Crystallogr.**, 22, p.151-152, 1967.
- 31 RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **J. Appl. Crystallogr.** 2, p.65-71, 1969.
- 32 PAIVA-SANTOS, C. O. **Caracterização de materiais pelo Método de Rietveld com dados de difração por policristais**. 2004. Mimeo. Disponível em <<http://labcacc.iq.unesp.br>>. Acesso em 15 dezembro de 2005.
- 33 JANSEN, E.; SCHÄFER W.; WILL, G. R. **Values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement**. J. Appl. Cryst. V. 27, 492- 496, 1994.
- 34 PAIVA-SANTOS, C. O.; ANDRADE, A. V. C. **Contribuições não Estruturais**. Mimeo. Disponível em <<http://labcacc.iq.unesp.br>>. Acesso em 15 dezembro de 2005.
- 35 PUTVINSKIS, R.; PAIVA-SANTOS, C. O. **Curvas de calibração para análise quantitativa de fases de zircônias**. 2003. Mimeo. Disponível em <<http://labcacc.iq.unesp.br>>. Acesso em 15 dezembro de 2005.
- 36 ANDRADE, A.V. C. **Análises estrutural, nanoestrutural, e quantitativa de fases em materiais cerâmicos de interesse tecnológico, utilizando difração de raios X pelo método do pó**. 2003, 177 f. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2003.
- 37 FANCIO, E. **Aplicação do Método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios x**. 1999, 172 f. Dissertação (Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São

paulo, São Paulo, 1999. Disponível em <<http://labcacc.iq.unesp.br>>. Acesso em 15 dez. 2005.

38 IZUMI, F.; "The Rietveld Method," ed by R. A. Young, **Oxford University Press**, Oxford (1995), Chap. 13

39 TORAYA, H.; Whole Powder Pattern Fitting Without Reference to a Structural Model: Application to X ray Powder Diffractometer Data. **J. Appl. Cryst.** 19, p.440-447, 1986.

40 IZUMI, F.; YAMAMOTO, A.; KHASANOVA, R.; KUMAZAWA, S.; HU, W.; KAMIYAMA, T. **Physica C**, v. 335, p. 239-244, 2000.

41 YOUNG, R. A.; Larson, A. C. e Paiva-Santos, C.O. **User's Guide to Program Dbws-9807a for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction patterns with a 'PC' and various other computers**. Atlanta: School of Physics, Georgia Institute of Technology, 2000. 74p. Manual.

42 LARSON, A.C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report – LAUR, p. 86-748, 2000.

43 TOBY, B. H. **EXPGUI**, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**. v. 34, p. 210-213, 2001.

44 UTUNI, V. H. S.; Andrade, A. V. C.; Correa, H. P. S and Paiva-Santos, C. O. Kcrystal: Linux 'live-CD' for powder crystallography. **J. Appl. Cryst.** v.38, p.706-707, 2005.

45 BRANDENBURG, K., **Program Diamond Demonstration Version 2.1e**. Crystal Impact GbR. 2001.

46 VENUS: program for visualization of electron and nuclear density, version 2.0. Manual.

47 A RIETVELD-REFINEMENT program RIETAN-94 for angle-dispersive x-ray and neutron powder diffraction: notes on RIETAN-2000. Manual.

48 GIACOVAZZO, C., **Fundamentals of Crystallography**. Oxford, **Oxford University Press**, 1995.

49 BORGES, F. S.; **Elementos da Cristalografia**. Lisboa, **Fundação Calouste Gulbenkian**, 1980.

50 **SIMETRIA CRISTALOGRÁFICA**. Disponível em: <<http://www.geo.uel.br/edison/simetria.pdf>>. acesso em: 19 mai 2005.

51 **NOTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA**. Disponível em: <<http://www.geo.uel.br/edison/notação.pdf>>. acesso em: 19 mai 2005.

- 52 **BRAVAIS LATTICES**. Disponível em: <http://www.uwgb.edu/dutchs/simmetry/bravais.htm>. acesso em 10 mai 2005.
- 53 MARTINS, R. A. A Descoberta dos Raios X: O primeiro comunicado de Röntgen. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. 20, 373-391 (1998).
- 54 HAMMOND, C.; *The basics of Crystallography and Diffraction*. **Oxford, Oxford University Press**, 1998.
- 55 CULLITY, B., D.; *Elements of X-ray Diffraction*. 2ª ed. Reading, **Addison-Wesley Publishing Company Inc.**, 1978.
- 56 A RIETVELD-REFINEMENT program RIETAN-2000 for angle-dispersive x-ray and neutron powder diffraction: notes on RIETAN-2000. Manual.
- 57 IZUMI, F.; **Rietveld analysis and mem-based whole-pattern fitting under partial profile relaxation**. Rietan-2000. National Institute for Research in Inorganic Materials. Manual.
- 58 A RIETVELD-REFINEMENT program RIETAN-2000 for angle-dispersive x-ray and neutron powder diffraction. Supplement Parameters contained in the model function in RIETAN-2000. Manual.
- 59 **COD**. Disponível em: <<http://www.cristallography.net>>. acesso em jan, fev, mar 2006.
- 60 **PREFERRED ORIENTATION**. Disponível em: < <http://www.xrd.us/technote/preferred%20orientation.htm>>. Acesso em 24 ago 2006.
- 61 HO, C. G.; SHING, T. K.; LI, P. C. Preferred Orientation Control and Characterization of AlN Thin Films Using Reactive Sputtering. **Tamkang Journal of Science and Engineering**, Vol. 7, No. 1, pp. 1–4 (2004).
- 62 Fejdi, P.; Holocsy, A. Relationship Between Crystal Morphology And Preferred Orientation In Polycrystalline Specimens For Diffraction Experiments. **Materials Structure**, vol. 8, number 1, 2001, p.22.
- 63 **ANALYSIS OF PREFERRED ORIENTATION**. Disponível em: <[http:// www.h-and-m-analytical.com](http://www.h-and-m-analytical.com)>. acesso em 24 ago 2006.
- 64 POWDER DIFFRACTION: **PREFERRED ORIENTATION**. Disponível em: <http://www.uni-wuerzburg.de/mineralogie/crystal/teaching/pow_c.html>. Acesso em 24 ago 2006.
- 65 Everitt, D. L.; Miller, W. J. W.; Abbott, N. L.; Zhu, X. D. Evolution of a preferred orientation of polycrystalline grains in obliquely deposited gold films on an amorphous substrate. **Physical Review B** Volume 62, Number 8, 2000, p. 4862-4865.
- 66 Sitepu, H.; Prask, H.J.; Vaudin, M.D. Texture Characterization In X-Ray And Neutron Powder Diffraction Data Using The Generalized Spherical-Harmonic.

JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2001, *Advances in X-Ray Analysis*, Vol.44, p. 241.

67 Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica** (1969). B 25, 925-946.