



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – ICET
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E
ESTRUTURAL DE QUARTZOS**

ADRIANO CORRÊA BATISTA

**Cuiabá-MT,
Fevereiro/2008**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – ICET
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E
ESTRUTURAL DE QUARTZOS**

ADRIANO CORRÊA BATISTA

**Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal de Mato Grosso como parte dos
requisitos necessários para a obtenção do
título de Mestre em Física.**

ORIENTADOR: Dr. ROGÉRIO JUNQUEIRA PRADO

**Cuiabá-MT,
Fevereiro/2008**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – ICET
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

FOLHA DE APROVAÇÃO

TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DE QUARTZOS

AUTOR: ADRIANO CORRÊA BATISTA

Dissertação de mestrado defendida e aprovada em _____ de _____ de 2008, pela comissão julgadora:

Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado - Orientador
(UFMT)

Prof. Dr. Romildo Jerônimo Ramos
(UFMT)

Prof. Dr. Hamilton Perez Soares Corrêa
(UFMS)

Prof. Dr. ~~Ricardo R. de França Bento~~
(UFMT)



L A M U T A
TÉCNICAS ANALÍTICAS

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida,

Maria de Lourdes Viola Batista,

Telmo Corrêa Batista,

André Corrêa Batista,

Tarciane Schott,

Maria Cecília Schott Batista,

pelo incentivo e apoio na conquista de meus objetivos e na realização de meus sonhos, e ao meu senhor Deus por permitir minhas andanças em seu mundo.

AGRADECIMENTOS

- Ao amigo e irmão, Luiz Antonio de França (Careca), pela ajuda, dedicação e lealdade demonstradas durante os dois anos de trabalhos realizados no laboratório LAMUTA onde pudemos aprender técnicas, interagir com outras ciências e auxiliar muitos pesquisadores e alunos desta instituição, e também aos amigos do mestrado na figura de João Marcos Coelho (Joãozinho), pela ajuda, companheirismo e amizade inúmeras vezes demonstrada na campanha do mestrado;
- Aos Professores Doutores Rogério Junqueira Prado, Rúbia Ribeiro Viana e Romildo Jerônimo Ramos pelas inúmeras oportunidades, orientação, incentivo, apoio e amizade indispensáveis para a realização deste e de outros tantos trabalhos;
- À minha equipe, que muito me orgulha, formada por Edivagner da Silva Ribeiro (Highlander) e Paulo Cesar Pinto da Silva (PC), que conquistou espaço e reconhecimento nacional disputando a final do Premio Santander com as maiores universidades do país;
- A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Física e do Departamento de Recursos Minerais da Universidade Federal de Mato Grosso, que transmitiram seus conhecimentos com tanto empenho;
- Aos técnicos e professores do Departamento de Recursos Minerais, Benedito Augusto de Oliveira (Dito), José Nunes de Siqueira (Nunes), Reginaldo Jorge Rodrigues da Silva (Perivaldo), Vera Prado e o senhor Prof. Dr. Gerson de Souza Saes, meus grandes amigos do café, futebol e discussões políticas e administrativas que movem nosso país. Pessoas com as quais pude trabalhar em conjunto, durante meu tempo de UFMT, na tentativa de manter a ordem e o bom funcionamento do LAMUTA.
- Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS / Campinas-SP) pela infraestrutura e facilidades utilizadas na execução deste trabalho.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

Resumo

Neste trabalho foram realizadas caracterizações químicas e estruturais de quartzos ametista, fumê e leitoso, provenientes de localidades dos estados de Minas Gerais, Mato Grosso e Pará. Os minerais foram caracterizados por fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDX), difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente para a determinação da composição química de elementos maiores, menores e traço, dos parâmetros de estrutura cristalina, bem como da composição e características das micro-inclusões encontradas nas amostras. Os dados de EDX indicam que a técnica pode ser utilizada para auxiliar no desenvolvimento de métodos de certificação de origem, ao menos para as amostras de quartzo ametista e leitoso. As amostras de quartzo fumê apresentaram composições muito similares, o que impossibilita a utilização da técnica como possível ferramenta de auxílio à certificação para esta variedade de quartzo. Através do cruzamento de informações obtidas por XRD e EDX, foi possível correlacionar a distância interplanar para os planos (101) dos cristais com o conteúdo de Al presente nas amostras de quartzo ametista, que indicaram distância interplanar próxima a $3,3338 \text{ \AA}$ para cristais livres de Al, e que cada ponto percentual de Al contribui para esta distância interplanar com aproximadamente $0,004 \text{ \AA}$. Para as demais amostras de quartzo (fumê e leitoso) não foram encontradas correlações. Foram realizados refinamentos de estrutura utilizando-se o Método de Rietveld, todavia os dados refinados se mostraram inconsistentes com os dados de XRD obtidos sem o refinamento. As possíveis causas são discutidas no trabalho. Os dados de MEV / EDS foram compatíveis com os dados de EDX. Verificou-se a existência de microinclusões ricas em Fe e Cr (dimensões médias entre 20 e 100 \mu m), e de microinclusões ricas em C (dimensões aproximadas de 100 \mu m). Também foram encontrados indícios de microinclusões fluidas na amostra analisada por MEV.

Abstract

In this work chemical and structural characterizations of amethyst, smoky and vein quartz were carried out on samples originating from the Brazilian states of Minas Gerais, Mato Grosso and Para. The minerals were characterized by energy dispersive X-ray fluorescence (EDX), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively to determine the chemical composition of major, minor and trace elements, parameters of crystalline cell and the composition and characteristics of micro-inclusions present in these samples. The EDX data point out that this technique can be well employed to the development of methods aiming the origin certification, at least for amethyst and vein quartz. However, all the smoky quartz samples presented similar compositions, making impossible the utilization of the technique for origin certification of this variety of quartz. From the XRD and EDX data, it was possible to correlate the interplanar displacement of the (101) plane with the Al content of the amethyst samples. The results indicate that a crystal without Al must have interplanar displacement around 3,3338 Å for the (101) plane, and that each weight percent of Al contributes to the interplanar displacement with approximately 0,004 Å. For samples of smoky and vein quartz no correlations were encountered between interplanar displacement and chemical composition. Structure refinements were done using the Rietveld Method, but results obtained are inconsistent with XRD data obtained without refinement. The possible causes are discussed in the text. The MEV/EDS data are compatible with EDX data. It was possible to identify micro-inclusions rich in Fe and Cr (the average dimensions oscillating between 20 and 100 µm), and micro-inclusions rich in C (with dimensions of about 100 µm). Fluid micro-inclusions were also observed for the sample analyzed by MEV.

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract.....	ii
Capítulo I – Introdução.....	11
1.1 – História sobre o quartzo	20
1.2 – O quartzo	21
1.3 – Cor.....	25
1.4 – Defeitos	27
1.5 – Variedades Analisadas	32
1.6 – Objetivos	32
Capítulo II – Técnicas Experimentais	34
2.1 – Difração de raios X	34
A produção de raios X	35
A Lei de Bragg.....	38
O difratômetro de raios X	40
Seleção de radiação monocromática.....	43
Detectores de raios X.....	45
2.2 – O Método de Rietveld	45
Fundamentação teórica	48
2.3 – Fluorescência de Raios X (EDX)	56
Fundamentos de Fluorescência de Raios X	57
Detecção dos raios X	62
Equação Fundamental da Fluorescência de Raios X	63

Análise	66
Limite de detecção	67
2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	67
Detecção dos elétrons secundários	70
Mecanismos de contraste	71
Microanálise por energia dispersiva	73
Capítulo III – Parte Experimental.....	75
3.1 – Amostras Analisadas	75
3.2 – Fluorescência de Raios X (EDX)	78
3.3 – Difração de raios X (XRD)	79
3.4 – Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)	83
Capítulo IV – Resultados e Discussão.....	84
4.1 – Fluorescência de raios X (EDX)	84
4.2 – Difração de raios X (XRD)	87
Refinamentos de Estrutura Utilizando o Programa GSAS	100
4.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS)	113
Capítulo V – Conclusões	126
Referências Bibliográficas.....	131

Lista de Figuras

Figura 1. 1 – Diagramas ilustrativos da importância relativa (A) dos elementos químicos (estimativas em % de massa do elemento) e (B) dos minerais mais abundantes na crosta terrestre ^[12] (estimativas em % de volume).	19
Figura 1. 2 – Relação de estabilidade dos polimorfos do SiO ₂ ^[12]	23
Figura 1. 3 – Estrutura cristalina do quartzo com o alinhamento dos átomos mostrando os canais da rede.....	25
Figura 1. 4 – Defeitos intersticiais e substitucionais	28
Figura 1. 5 – Defeito do tipo vacância	29
Figura 1. 6 – Defeito do tipo Schottky	29
Figura 1. 7 – Defeito do tipo Frenkel	30
Figura 1. 8 – Centro F.....	31
Figura 2. 1 – Esquema de um tubo de raios X.....	36
Figura 2. 2 – Transições eletrônicas permitidas para o cobre. A diferença de energia entre os níveis corresponde à energia dos fótons de raios X emitidos.....	38
Figura 2. 3 – A difração de raios X na visão Bragg.	39
Figura 2. 4 – Geometria Bragg-Brentano	42
Figura 2. 5 – Detalhes do feixe de Raios X atravessando a fenda Soller.	42
Figura 2. 6 – À esquerda temos o espectro de emissão de raios X do Cu mostrando as linha K _α e K _β e a borda de absorção do Ni. À direita o espectro obtido com o emprego do filtro de Ni (remoção da linha K _β e redução do espectro contínuo).....	44
Figura 2. 7 – Comportamento do fator de espalhamento atômico em função de senθ/λ para o átomo de cobre.....	50

Figura 2. 8 – Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos pelo ferro.....	60
Figura 2. 9 – Representação esquemática do efeito Auger.....	61
Figura 2. 10 – Rendimento de fluorescência das camadas <i>K</i> , <i>L</i> e <i>M</i> em função do número atômico.	62
Figura 2. 11 – Eficiência relativa de detecção para o detector semiconductor de Si(Li) de 3 mm de espessura, em função da energia ou comprimento de onda do raio X, para diferentes espessuras de janela de berílio (25 a 250 μm).	63
Figura 2. 12 – Representação esquemática do feixe de raios X monocromático incidente e policromático emergente numa amostra de espessura <i>D</i>	63
Figura 2. 13 – representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra.	69
Figura 3. 1 – Amostras de quartzo ametista analisadas.	76
Figura 3. 2 – Amostras de quartzo fumê e leitoso analisadas.....	77
Figura 3. 3 – Difratoograma do padrão de ítria utilizado neste trabalho.....	82
Figura 4. 1 – Difratoogramas obtidos para as amostras de quartzo ametista.	88
Figura 4. 2 – Comparativo dos picos referentes à família de planos (101) para as amostras de quartzo ametista analisadas.	89
Figura 4. 3 – Comparativo dos picos referentes à família de planos (112) para as amostras de quartzo ametista analisadas.	90
Figura 4. 4 – Comparativo dos picos referentes à família de planos (101) para as amostras de quartzo fumê analisadas.....	91
Figura 4. 5 – Comparativo dos picos referentes à família de planos (112) para as amostras de quartzo fumê analisadas.....	92

Figura 4. 6 – Comparativo dos picos referentes à família de planos (101) para as amostras de quartzo leitoso analisadas.	93
Figura 4. 7 – Comparativo dos picos referentes à família de planos (112) para as amostras de quartzo leitoso analisadas.	94
Figura 4. 8 – Distância interatômica não-refinada para a família de planos (101) versus concentração de Al para todas as amostras estudadas.	97
Figura 4. 9 – Distância interatômica para a família de planos (101) versus concentração de Al, Fe e S para as amostras de quartzo ametista.	98
Figura 4. 10 – Distância interatômica para a família de planos (101) versus concentração de Al, Fe e S para as amostras de quartzo leitoso.	99
Figura 4. 11 – Distância interatômica para a família de planos (101) versus concentração de Al, Fe e S para as amostras de quartzo fumê.	99
Figura 4. 12 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QA01.	101
Figura 4. 13 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QA02.	102
Figura 4. 14 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QA03.	102
Figura 4. 15 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QA04.	103
Figura 4. 16 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QF01.	104
Figura 4. 17 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QF02.	104

Figura 4. 18 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QF03.....	105
Figura 4. 19 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QL01.....	106
Figura 4. 20 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QL02.....	106
Figura 4. 21 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QL03.....	107
Figura 4. 22 – Parâmetros de rede (obtidos através de refinamento pelo Método de Rietveld) versus concentração de Al para todas as amostras estudadas.....	108
Figura 4. 23 – Parâmetros de rede (obtidos através de refinamento pelo Método de Rietveld) versus concentração de Al, S e Fe para as amostras de quartzo leitoso.	109
Figura 4. 24 – Parâmetros de rede (obtidos através de refinamento pelo Método de Rietveld) versus concentração de Al, S e Fe para as amostras de quartzo fumê.....	110
Figura 4. 25 – Parâmetros de rede (obtidos através de refinamento pelo Método de Rietveld) versus concentração de Al, S e Fe para as amostras de quartzo ametista.....	111
Figura 4. 26 – Distâncias interatômicas refinadas (pelo Método de Rietveld) para a família de planos (101) versus concentração de Al para todas as amostras estudadas.....	112
Figura 4. 27 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01.....	114
Figura 4. 28 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01.....	115
Figura 4. 29 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01(2).	116
Figura 4. 30 – Imagem e gráficos da estrutura visível na imagem QA01(3).	117
Figura 4. 31 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01(4).	118
Figura 4. 32 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01(5).	119
Figura 4. 33 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01(6).	120

Figura 4. 34 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01(7).	121
Figura 4. 35 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01(8).	122
Figura 4. 36 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01(9).	123

Lista de tabelas

Tabela I. 1 – Energia de coesão de alguns compostos ^[12] (energia necessária para separar os íons ou átomos ou moléculas).	21
Tabela I. 2 – Polimorfos de SiO ₂ ^[14]	22
Tabela I. 3 – Dados estruturais para o quartzo α a 25 °C ^[14]	23
Tabela I. 4 – Parâmetros da cela do quartzo.....	31
Tabela II. 1 – Características do tubo de raios X.....	36
Tabela III. 1 – Amostras caracterizadas, variedade e procedência.....	75
Tabela III. 2 – Dados sobre a posição dos principais picos do Si padrão obtidas após diferentes procedimentos de alinhamento do difratômetro. Dados escolhidos de forma aleatória (informações retiradas do diário do equipamento, páginas 37 e 38).	80
Tabela III. 3 – Medidas de difração de raios X da mesma amostra com diferentes tempos de aquisição (a nomenclatura da amostra – QA01*53*1, esta carregando informações da amostra [QA01], da abertura da peneira [53 μ m] e o tempo em segundos, por ponto na aquisição dos dados [1, 3 ou 5])......	81
Tabela IV. 1 – Composição química (em porcentagem de massa e ppm) obtida por EDX para as amostras de quartzo ametista analisadas.	84
Tabela IV. 2 – Composição química (em porcentagem de massa e ppm) obtida por EDX para as amostras de quartzo fumê analisadas.	86
Tabela IV. 3 – Composição química (em porcentagem de massa e ppm) obtida por EDX para as amostras de quartzo leitoso analisadas.....	86
Tabela IV. 4 – Informações com dados não refinados para as amostras de quartzo ametista..	89

Tabela IV. 5 – Informações com dados não refinados para as amostras de quartzo ametista..	90
Tabela IV. 6 – Informações com dados não refinados para as amostras de quartzo fumê.....	91
Tabela IV. 7 – Informações com dados não refinados para as amostras de quartzo fumê.....	92
Tabela IV. 8 – Informações com dados não refinados para as amostras de quartzo leitoso. ...	93
Tabela IV. 9 – Informações com dados não refinados para as amostras de quartzo leitoso. ...	94
Tabela IV. 10 – Tamanho de cristalito QL01.....	95
Tabela IV. 11 – Tamanho de cristalito QL02.....	95
Tabela IV. 12 – Tamanho de cristalito QL03.....	96
Tabela IV. 13 – Resultados dos refinamentos obtidos utilizando-se o método de Rietveld para as amostras de quartzo ametista.....	101
Tabela IV. 14 – Resultados dos refinamentos obtidos utilizando-se o método de Rietveld para as amostras de quartzo fumê.....	103
Tabela IV. 15 – Resultados dos refinamentos obtidos utilizando-se o método de Rietveld para as amostras de quartzo leitoso.	105
Tabela IV. 16 – concentração em massa (wt.%)	114
Tabela IV. 17 – concentração em massa (wt.%)	115
Tabela IV. 18 – concentração em massa (wt.%)	116
Tabela IV. 19 – concentração em massa (wt.%)	117
Tabela IV. 20 – concentração em massa (wt.%)	118
Tabela IV. 21 – concentração em massa (wt.%)	119
Tabela IV. 22 – concentração em massa (wt.%)	120
Tabela IV. 23 – concentração em massa (wt.%)	121
Tabela IV. 24 – concentração em massa (w%)	122
Tabela IV. 25 – concentração em massa (wt.%)	123

Tabela IV. 26 – Pontos de referência no quartzo, concentração em porcentagem de massa (wt.%).	124
Tabela IV. 27 – Inclusões de Fe, concentração em porcentagem de massa (wt.%).	125
Tabela IV. 28 – Inclusões de C, concentração em porcentagem de massa (wt.%).	125

Capítulo I - Introdução

Os elementos químicos mais abundantes na crosta terrestre (em ordem decrescente) são O, Si, Al, seguidos de Fe, Ca, Na, K e Mg. O oxigênio soma cerca de 46,60 % em massa, e o restante corresponde a todos os demais elementos químicos (Figura 1.1A). Se considerarmos porcentagens atômicas, O, Si e Al constituem mais de 80 % do total de átomos que formam a crosta, sendo portanto de se esperar que os minerais mais abundantes sejam silicatos e aluminossilicatos.

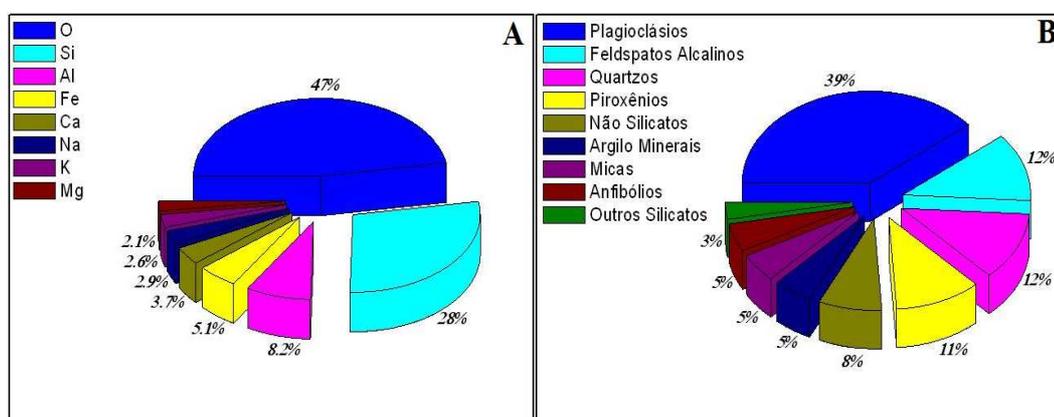


Figura 1. 1– Diagramas ilustrativos da importância relativa (A) dos elementos químicos (estimativas em % de massa do elemento) e (B) dos minerais mais abundantes na crosta terrestre ^[12] (estimativas em % de volume).

O grupo dos silicatos é o mais importante volumetricamente, uma vez que perfaz quase 75% do volume ocupado pela crosta terrestre (figura 1.1B). A estrutura cristalina básica dos silicatos ^[1] é formada por um retículo construído a partir de tetraedros $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$, onde os átomos de Si (na maioria das vezes parcialmente substituídos por Al) são coordenados com quatro átomos de O, formando a unidade tetraédrica fundamental. As ligações Si-O e Al-O ^[2] nos tetraedros contêm contribuições covalente e iônica em proporções similares e são muito fortes.

1.1 – História sobre o quartzo

O quartzo, mineral conhecido desde a época anterior a Cristo, foi citado pelo geógrafo Estrabão (64 a.C.) e pelo naturalista grego Plínio, o Velho (23 d.C.). O dinamarquês N. Stenon, em 1669, e Isle, em 1783, já conheciam o quartzo e estudavam suas propriedades. Foi no final do século XVIII, em 1784, que o abade R.J. Haiüy observou pela primeira vez a propriedade piezoelétrica do quartzo ^[12], que consiste no desenvolvimento de cargas elétricas em determinadas faces do cristal quando aplicados esforços mecânicos sobre ele. Em 1881, P.J. Curie redescobriu esta propriedade.

K. Chrustschoff, em 1887, anunciou a obtenção artificial de um diminuto cristal de quartzo. Os efeitos da temperatura e atmosfera alcalina na solubilidade do quartzo foram objeto dos estudos experimentais realizados pelo geólogo italiano G. Spezia em 1908, vindo a constituir os princípios do quartzo cultivado em autoclave por processos hidrotermais ^[17]. A estrutura cristalina do quartzo foi determinada pelos físicos britânicos W.H. Bragg e W.L. Bragg em 1914, com o advento da difração de raios X, que valeu ao pai e ao filho o Prêmio Nobel de 1915.

Durante a I Guerra Mundial, o físico francês P. Langevin veio a utilizar placas de quartzo para a transmissão e recepção de ondas sonoras ^[12]. No entanto, a primeira aplicação prática do efeito piezoelétrico em radiofrequência foi oficialmente introduzida pelo professor W.C. Cady, em 1921. O emprego em larga escala do quartzo em radiocomunicação se deu durante a II Guerra Mundial ^[9], e desde então este tem ocupado lugar de destaque na economia mundial. Por exemplo, o cultivo de quartzo em autoclave para a indústria de eletroeletrônicos e além disso, o desenvolvimento de vários tratamentos para melhorar sua cor, contribuíram para a ampliação de suas utilidades e também para o seu maior valor de mercado em atividades joalheiras.

1.2 – O quartzo

O quartzo pertence à classe mineralógica dos silicatos, sendo sua fórmula a do dióxido de silício (SiO_2), cuja composição é de 46,75% – Si e 53,25% – O, em porcentagem de massa. Seus cristais têm os átomos ligados por um sistema contínuo de ligações covalentes cujo resultado é um retículo tridimensional muito rígido ^[3,4,5,6]. As ligações químicas do quartzo são predominantemente covalentes, possuindo propriedades direcionais muito especiais já que um átomo central forma ligações fortes com seus vizinhos somente se estes ocuparem certas posições bem definidas. A consequência é que qualquer distorção significativa do retículo covalente envolve a quebra de ligações, o que requer considerável quantidade de energia ^[12]. Na Tabela I.1 são mostradas as energias de coesão de diversos compostos. Note que a energia de coesão do SiO_2 é bastante elevada.

Tabela I. 1 – Energia de coesão de alguns compostos ^[12] (energia necessária para separar os íons ou átomos ou moléculas).

Tipo de ligação	Fórmula	Energia de coesão (Kcal/mol)
Iônicos	LiF	246,7
	NaCl	186,2
Moleculares	Ar	1,56
	Cl_2	4,88
	CO_2	6,03
Covalentes	C (diamante)	170
	Si	105
	SiO_2	433
Metálicos	Li	38
	Ca	42
	W	200

Neste trabalho estudamos um dos polimorfos do SiO_2 , o quartzo α . A palavra polimorfismo deriva do grego, significando “muitas formas”, e refere-se à habilidade que uma dada substância química tem de cristalizar-se em mais de um tipo de estrutura em função de

mudanças na pressão e ou temperatura. O quartzo α possui densidade de $2,6495 \text{ g/cm}^3$ [14], ponto de fusão de 1.715°C [12] e é insolúvel em água fria ou quente, mas é solúvel em ácido fluorídrico. Morfológicamente, a estrutura do quartzo α tem todos os íons de oxigênio em cada tetraedro de SiO_4 compartilhados com os tetraedros vizinhos. O resultado é uma estrutura estável, fortemente ligada, no qual a razão de Si:O é 1:2, que é eletricamente neutra se não houver outros elementos ou unidades estruturais presentes [14].

Existem pelo menos nove diferentes modos pelos quais os tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ podem ligar-se entre si, correspondendo aos diversos polimorfos conhecidos de SiO_2 , sendo que três destes são sintéticos (coesita, keatita e lechatelierita). Cada um desses polimorfos tem seu próprio grupo espacial, cela unitária, morfologia etc. Na Tabela I.2 são indicados dois dos polimorfos, suas classes espaciais e outras informações.

Tabela I. 2 – Polimorfos alfa e beta do quartzo [14].

Mineral	Sistema cristalino	Grupo espacial	Classe cristalina símbolo H-M	Índice de refração (média)	Peso específico
Quartzo α	Trigonal	P3221 ou P3121	32	1,55	2,65
Quartzo β	hexagonal	P6222 ou P6422	622	1,54	2,53

Em 1889, Le Chatelier verificou a existência de uma inversão estrutural quartzo numa temperatura em torno de 570°C . A partir deste ponto o *low quartz*, ou quartzo α , transforma-se no *high quartz*, ou quartzo β . O primeiro cristaliza-se no sistema trigonal trapezoidal, sendo a cela unitária hexagonal, e o segundo no sistema hexagonal trapezoidal. A temperatura de transição, considerada constante para todo quartzo natural, é igual a $573^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ [13], embora se saiba que esta temperatura varia em função da variação da composição e ligeiramente com o estado físico da amostra. Além disto, a temperatura de transição decresce com o aumento da

quantidade de Al substituindo o Si dentro da estrutura do quartzo, e também em função de outros defeitos. A relação de estabilidade entre os polimorfos pode ser vista na Figura 1.2.

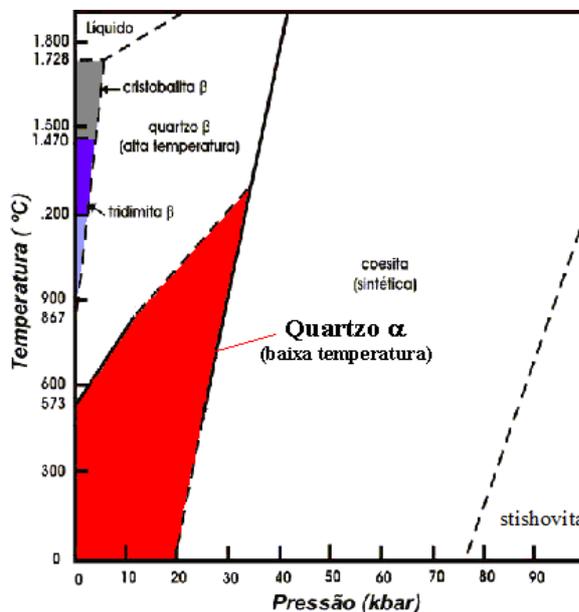


Figura 1. 2 - Relação de estabilidade dos polimorfos do SiO₂ [12].

Na Tabela I.3 temos as informações estruturais do quartzo α , objeto de estudo deste trabalho.

Tabela I. 3 – Dados estruturais para o quartzo α a 25°C [14]

Quartzo α			
Cela unitária	a (Å)	4.91239	
	c (Å)	5.40385	
	V (Å ³)	112.933	
	ρ (g/cm ³)	2.6495	
Grupo espacial		P3121	P3221
Posições atômicas	x (Si)	0.4701	0.5299
	x (O)	0.4139	0.5861
	y (O)	0.2674	0.7326
	z (O)	0.2144	0.7856

As dimensões da cela unitária do quartzo natural variam de modo significativo. As pequenas variações na composição química são em parte responsáveis pelas diferenças

observadas dos parâmetros cristalinos, contudo a extensão e o efeito que estas variações têm sobre as medidas não são claramente entendidas.

Por exemplo, o Al e o Fe (impurezas mais importantes e freqüentemente encontradas na rede cristalina do quartzo natural ^[4,5,6,7,8]) são denominados de impurezas de rede ou impurezas estruturais ^[10]. Em geral, os íons Al^{+3} e Fe^{+3} substituem o Si^{+4} na rede cristalina do quartzo, cabendo os sítios intersticiais aos íons monovalentes, responsáveis pela tarefa de balanceamento de carga. Por isso, geralmente, cargas monovalentes estão localizadas nas proximidades dos íons Al^{+3} substitucionais, devido a intensidade das forças de atração eletrostática e à grande mobilidade iônica do material.

O arranjo e o deslocamento dessas impurezas dentro da estrutura cristalina provocam alterações nas características e propriedades do quartzo. O efeito geral é o acréscimo no volume da cela e o decréscimo na relação axial c/a . A substituição do Si pelo Al deveria provocar aumento nos valores dos parâmetros a e c , mas não são conhecidas as relações numéricas entre a quantidade de Al e as dimensões da cela e/ou uma variação máxima.

A inspeção do modelo de empacotamento da estrutura do quartzo mostra que existem canais relativamente largos que atravessam o cristal em direção paralela aos eixos c e a . Outros canais cortam os dois primeiros e fazem um ângulo de mais ou menos 57° com o eixo c . Quase metade do volume total da cela unitária é desocupada e mais de $2/3$ deste espaço inclui os canais, que são aproximadamente paralelos ao eixo c no arranjo hexagonal ^[14].

Na figura 4.1 vemos o arranjo atômico de um cristal de quartzo α orientado de tal maneira a possibilitar a visualização de alguns dos canais existentes em sua estrutura.

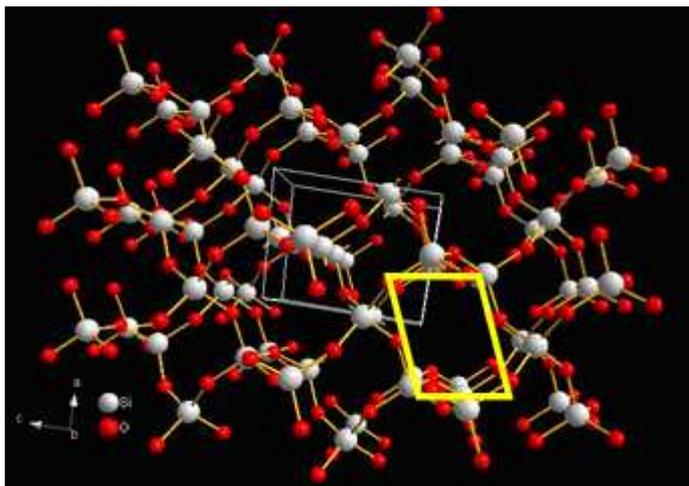


Figura 1. 3 – Estrutura cristalina do quartzo com o alinhamento dos átomos mostrando os canais da rede.

Em qualquer estrutura de empacotamento denso existem espaços não ocupados, ou vazios, que podem abrigar impurezas acopladas durante o processo de cristalização. O tamanho e forma destas cavidades refletem a geometria da estrutura de átomos que as formam.

1.3 – Cor

A maior parte dos mecanismos que produzem cor são produtos da interação de ondas luminosas com elétrons. A origem da cor em minerais está ligada a varias razões, tais como a presença de íons metálicos, em especial metais de transição como Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu, fenômenos de transferência de carga, efeitos de radiação ionizante, entre outros. Para muitos minerais a cor é uma característica diagnóstica fundamental, enquanto para outros ela é tão variável que não pode ser usada como um critério de identificação. Devido à possibilidade de alteração de muitos minerais por contato com o ar, água etc., a cor deve ser sempre observada preferencialmente em uma fratura recente do mineral.

Os metais de transição podem estar presentes nos minerais em quantidades importantes (como constituintes principais), ou em quantidades muito pequenas (como impurezas). Em ambos os casos, estes elementos podem provocar o aparecimento de cor. Em estruturas cristalinas que admitem substituições de grandes quantidades de um cátion por outro, as variações químicas podem implicar em um amplo espectro de variação de cor ^[14]. Em outros casos, onde um determinado metal ocorre em pequenas quantidades na estrutura, variedades coloridas podem ocorrer em um mineral cuja composição química global é essencialmente constante.

A transferência de carga é um processo que só ocorre em compostos que tenham pelo menos dois elementos com estados de oxidação diferentes e variáveis. A transferência de um elétron de um átomo a outro envolve a absorção de energia, muitas vezes de um comprimento de onda definido. O processo pode produzir cores intensas em minerais e gemas, e envolve a transferência de elétrons entre elementos diferentes. Alguns exemplos de elementos químicos que participam de processos de transferência de carga em minerais são Fe^{2+} e Fe^{3+} , Ti^{3+} e Ti^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} , ou combinações entre eles (por exemplo, minerais contendo Fe e Mn).

Os centros de cor são imperfeições na estrutura cristalina que causam absorção de energia luminosa e conseqüentemente, o aparecimento de cor. Na maioria dos casos este fenômeno está associado à exposição a radiação ionizante. A fonte de radiação pode ser natural (elementos radioativos, como U, Th e K presentes em minerais) ou artificial e, em raros casos, radiação ultravioleta pode produzir centros de cor. Quando um mineral é exposto à radiação, elétrons podem ser removidos de suas posições normais e, depois de perderem energia, podem ficar aprisionados em um nível de energia desocupado do material. Estes elétrons aprisionados absorvem seletivamente determinados comprimentos de onda, produzindo cor.

Um exemplo deste fenômeno é o quartzo ametista (SiO_2). A presença de pequenas quantidades de Fe^{3+} como impureza produz cores amarelas (variedade citrino). Quando submetido à radiação, o Fe^{3+} pode perder um elétron (efetivamente tornando-se Fe^{4+}), que pode ser aprisionado em um centro de cor na estrutura cristalina do material, produzindo a cor violeta típica da ametista. Como os centros de cor são um tipo de defeito causado por radiação, este pode ser eliminado pela adição de energia, por exemplo submetendo a ametista a um tratamento térmico, que faz com que sua cor passe novamente do violeta ao amarelo. Na verdade, alguns tipos de ametista tendem a perder a cor com a simples exposição prolongada à luz (radiação ultravioleta).

1.4 – Defeitos

Qualquer desvio da periodicidade perfeita numa estrutura cristalina pode ser considerado como um defeito. Os cristais reais sempre apresentam imperfeições de vários tipos. Numa análise superficial, se poderia pensar que tais imperfeições teriam o papel de fracas perturbações que pouco modificam as propriedades dos sólidos cristalinos. No entanto, muitas propriedades importantes dos cristais são fortemente dependentes da presença de certos tipos de defeitos. Um exemplo característico é a condutividade elétrica dos semicondutores extrínsecos, que é quase que inteiramente determinada por impurezas químicas. Outro exemplo é a plasticidade dos cristais, fortemente dependente de certos tipos de defeitos extensos ^[9,11].

A presença de defeitos, evidentemente, aumenta a desordem num cristal, isto é, aumenta sua entropia. Portanto há uma tendência de que uma maior densidade de defeitos ocorra em altas temperaturas. Pode-se mesmo afirmar que a ocorrência de certos tipos de defeitos nos cristais é um fenômeno de equilíbrio termodinâmico.

Existe uma grande variedade de defeitos da estrutura cristalina, porém a maioria deles pode ser classificado em duas grandes categorias: os defeitos pontuais e as deslocções. Os defeitos pontuais são localizados e têm dimensões atômicas, ao passo que as deslocções, por vezes também denominadas de defeitos em linha, são extensas e envolvem um grande número de átomos.

As impurezas constituem-se no mais óbvio dos defeitos pontuais. Elas podem ser substitucionais, quando ocorrem substituindo um átomo da matriz num sítio da rede cristalina, ou intersticiais, quando sua posição não corresponde a um ponto de rede. Este tipo de defeito está sempre presente em razão da impossibilidade de se obter uma substância idealmente pura. Mesmo num metal nobre como a prata, que pode ser obtida com pureza equivalente a 99,99999%, existirão cerca de 10^{15} átomos de impureza por cm^3 de metal. As figuras abaixo ilustram a ocorrência de impurezas substitucionais e intersticiais numa estrutura cristalina ^[11].

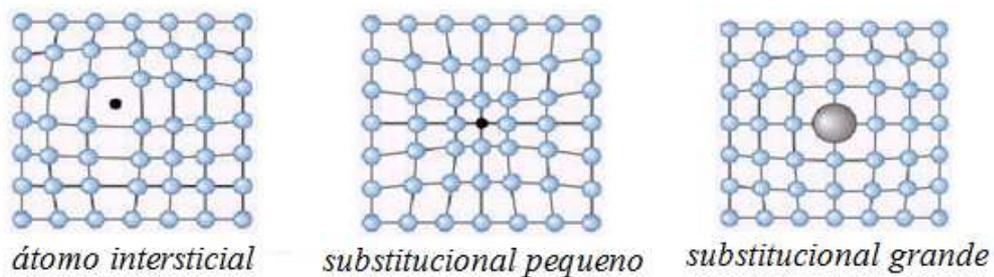


Figura 1. 4 – Defeitos intersticiais e substitucionais.

O defeito intersticial envolve um átomo extra no interstício do próprio cristal, produzindo uma distorção no reticulado, já que o átomo geralmente é maior do que o espaço do interstício. Como a formação de um defeito intersticial implica na criação de uma vacância, mas o inverso não é verdadeiro, este defeito é menos provável que a vacância.

Outro tipo de defeito puntual muito importante é a vacância, que caracteriza a não-ocupação de um dado sítio da rede de Bravais. Elas são formadas durante o processo de solidificação do material cristalino ou como resultado das vibrações atômicas com os átomos deslocando-se de suas posições normais. A vacância é um fenômeno normal de equilíbrio termodinâmico, e constitui-se numa característica intrínseca dos cristais reais associada à entropia destes sistemas. A energia livre do material depende do número ou concentração de vacâncias presentes. Na região do cristal em torno da vacância ocorre um ligeiro rearranjo das posições atômicas e a estrutura cristalina torna-se localmente distorcida ^[11].

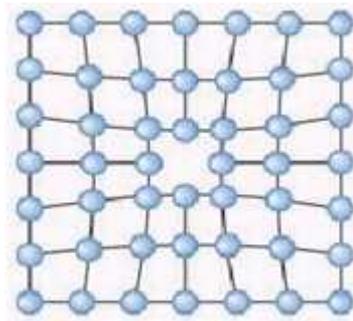


Figura 1. 5 – Defeito do tipo vacância

Outro defeito comum é o tipo Schottky, que envolve a falta de um par cátion-anion (a neutralidade mantêm-se). Estes defeitos são responsáveis pelas principais propriedades ópticas e elétricas dos cristais iônicos.

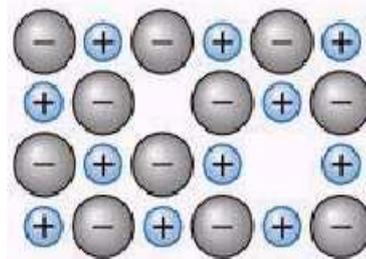


Figura 1. 6 – Defeito do tipo Schottky

Um par vacância-interstício é, por vezes, denominado de defeito de Frenkel, também ocorre nos cristais iônicos quando um íon hospedeiro é deslocado para uma posição intersticial, ficando uma lacuna no lugar original.

Estruturas de empacotamento fechado têm um menor número de interstícios e defeitos de Frenkel do que vacâncias e Schottky, pois é necessário gastar uma maior intensidade de energia para fazer com que os átomos ocupem novas posições.

As vacâncias têm papel importante em várias propriedades físicas. Por exemplo, a principal contribuição para a condutividade elétrica dos cristais iônicos é dada pelo movimento dos próprios íons. É muito difícil prover a migração de um espécime iônico através de uma rede perfeita, porém a presença das vacâncias torna possível o deslocamento de carga via migração de lacunas.

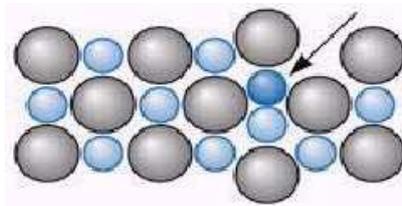


Figura 1. 7 – Defeito do tipo Frenkel

Defeitos que ocasionam o colorido de alguns cristais são denominados de centros de cor. A neutralidade de carga requer que as vacâncias de certo íon num cristal diatômico sejam compensadas por um número igual de interstícios do mesmo constituinte (defeitos de Frenkel), ou por um número igual de vacâncias do outro íon. No caso em que a vacância é de um íon negativo, o balanço de carga também pode ser assegurado por um elétron que se localize na vizinhança do defeito.

Neste caso, a vacância do íon negativo comporta-se efetivamente como uma carga positiva à qual o elétron estará ligado. Em geral, o elétron aprisionado pela vacância possuirá um espectro de níveis discretos de energia, os quais produzem linhas de absorção óptica

análogas às de átomos isolados. Este defeito é chamado de centro F e é o mais simples dos centros de cor. Outros arranjos, em que duas ou mais vacâncias se agrupam dão origem a variados centros de cor com diferentes propriedades óticas ^[11].

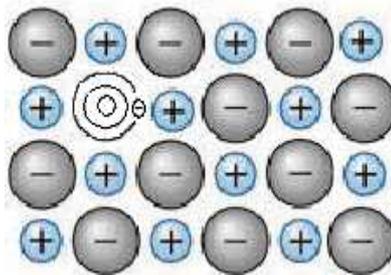


Figura 1. 8 – Centro F

As informações sobre a estrutura de quartzo são muito bem descritas no volume 29 do *Reviews in Mineralogy*, publicado pela *Mineralogical Society of América*. Ali, a difração de raios X aliada ao refinamento de dados pelo método de Rietveld foi realizado por pesquisadores conceituados que trabalham com estes métodos há vários anos ^[8,16].

A tabela I.4 apresenta valores da literatura para os parâmetros de cela unitária de algumas amostras de quartzo de diferentes variedades.

Tabela I. 4 – Parâmetros da cela do quartzo.

Amostra	a - Å	c - Å	c/a
Fumê (Brasil)	4,91289	5,40442	1,10009
Hialino (Carrara)	4,91340	5,40490	1,10009
Rosa (Brasil)	4,91375	5,40533	1,10009
Fumê (Califórnia)	4,91320	5,40500	1,10011
Ametista (Brasil)	4,91340	5,40470	1,09999

1.5 – Variedades Analisadas

As variedades de quartzo α analisadas neste trabalho, com suas respectivas características gerais, são:

Ametista – Quartzo de cor violeta devido a defeitos produzidos por radiação ionizante, e pela presença de Fe. Ocorrem quase sempre como cristais bem formados.

Leitoso – Minúsculas inclusões fluidas são responsáveis pela cor branca leitosa ou branco-acinzentado em geral translúcida a opaco. O seu aspecto é devido a presença de, aproximadamente, 109 inclusões fluidas/cm³ contendo água ou dióxido de carbono (CO₂) sob a forma líquida ^[12].

Fumê – A sua cor escurecida, embora já tenha sido atribuída à influência de hidrocarbonetos e impurezas orgânicas, parece ser consequência de variações na configuração interna dos elétrons devido à irradiação natural por elementos radioativos ^[12] acompanhada de variação composicional. O quartzo fumê pode ser descolorido pelo calor, o que é acompanhado por um pequeno decréscimo nas dimensões de cela unitária. O Al presente nas gemas parece ser requisito necessário para a cor. Outros elementos como Li, Ca e Mg aparecem em pequenas quantidades em sua composição.

1.6 - Objetivos

Neste trabalho foi feita a caracterização química (por fluorescência de raios X dispersiva em energia – EDX), estrutural (por difração de raios X – XRD) e microestrutural

(por microscopia eletrônica de varredura e espectrometria por energia dispersiva – MEV / EDS) de algumas amostras de três variedades de quartzos brasileiros (ametista, fumê e leitoso) provenientes de localidades do Pará, Mato-Grosso e Minas Gerais.

Além de simplesmente obter informações químicas, micro-estruturais e estruturais dessas amostras, possibilitando assim o aprendizado experimental e aprimoramento teórico a respeito das técnicas analíticas utilizadas pelo bolsista, este trabalho é o ponto de partida para a formação de um amplo banco de dados químicos e estruturais de gemas brasileiras, que tem como meta verificar e, se possível, implantar métodos de certificação de origem dessas gemas através de técnicas analíticas.

Particularmente, dentro do contexto mais geral exposto acima, se propôs a utilização de difração de raios X (XRD) e fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) para que se possa correlacionar as informações de parâmetros de rede com a composição química das amostras, particularmente ao conteúdo de Fe e Al, duas das principais impurezas do quartzo. Por outro lado, a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi proposta para que fosse possível verificar a presença de microinclusões nas gemas, bem como realizar a análise química dessas microinclusões, que também podem ser interessantes não só para o desenvolvimento de métodos de certificação não destrutivos, mas para uma melhor compreensão dos processos de formação dos cristais de quartzo.

O trabalho desenvolvido nesta dissertação é parte do projeto CNPq/CT_Mineral # 554474/2005-0, intitulado “Estudo da Cor e Caracterização Estrutural de Gemas da Região Amazônica e de Minas Gerais”, além de ter sido também auxiliada pelo projeto CNPq/CT_Mineral # 554452/2005-7, intitulado "Operacionalização do Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA)".

Capítulo II – Técnicas Experimentais

2.1 – Difração de raios X

Os raios X foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen em 8 de novembro de 1895, no laboratório do Instituto de Física da Universidade Julius Maximilians, de Würzburg, na Bavária. Röntgen tinha interesse na condução elétrica através de gases, e estava investigando o fenômeno causado pela passagem de uma descarga elétrica em tubos de vidro contendo gases rarefeitos. Observou que um papel écran, coberto com material fluorescente de platinocianureto de bário, tornava-se iluminado mesmo quando o tubo era coberto com papel preto e o experimento realizado em um quarto totalmente escuro.

Essa fluorescência não poderia ser causada pelos raios catódicos, pois os mesmos teriam sido absorvidos pelo vidro que envolvia o tubo, pela caixa de papelão e pelo ar da sala. Experimentos posteriores mostraram que a radiação responsável por esta fluorescência era emitida pela parte do vidro que envolvia o tubo e, também, que os raios viajavam em linha reta e eram absorvidos pela matéria, contudo, muito menos que os raios catódicos. Röntgen chamou esses misteriosos raios de raios X.

Logo em seguida, Röntgen demonstrou que os raios X têm mais facilidade em atravessar a carne do que os ossos, mostrando uma radiografia da mão de sua esposa. Röntgen também mostrou que os raios X podiam ser produzidos com mais eficiência se os raios catódicos atingissem um alvo de metal no lugar de um tubo de vidro. As novas descobertas de Röntgen rapidamente se espalharam na comunidade científica, e logo em seguida surgiram várias aplicações para os raios X. A primeira foi a radiografia, utilizada na medicina e posteriormente na indústria ^[36].

Röntgen continuou suas pesquisas e descobriu que um ânodo feito de um elemento pesado, como a platina, emite raios X mais intensos do que aquelas emitidas por um feito de um metal leve, como o alumínio. Descobriu também que os raios X sensibilizavam filmes fotográficos e ionizavam um gás se o atravessasse, e ainda que a penetrabilidade dos raios X aumentava com o aumento da tensão no tubo, entre outras coisas.

A produção de raios X

Os raios X são produzidos, em geral, com a utilização de tubos de raios X (figura 2.1). Os tubos convencionais de raios X devem conter essencialmente dois eletrodos, um ânodo (alvo metálico) e um cátodo (geralmente um filamento de tungstênio emissor de elétrons). Comercialmente, vários materiais distintos podem ser utilizados como ânodo, sendo Cu, Cr, Fe e Mo os mais utilizados. Da mesma forma, geometrias diferentes podem ser empregadas acarretando em feixe de raios X com diferentes formas e intensidades por unidade de área ^[26].

A seleção do tipo de ânodo está relacionada principalmente com a natureza do material a ser analisado, buscando-se sempre a conjugação ânodo/amostra que apresente o menor coeficiente de absorção de massa, além de se melhorar o produto resolução vs. intensidade dos picos do difratograma. Já a seleção do tipo de tubo e do foco a ser empregado (linha ou ponto) está relacionada à aplicação a ser efetuada.

Para que o tubo funcione adequadamente é necessária a utilização de uma alta tensão que pode ser de 50 kV ou mais. O alvo metálico deve ser continuamente resfriado para não se fundir, pois cerca de 99% da energia cinética dos elétrons incidentes no alvo é transformada em calor e somente 1% produz raios X.

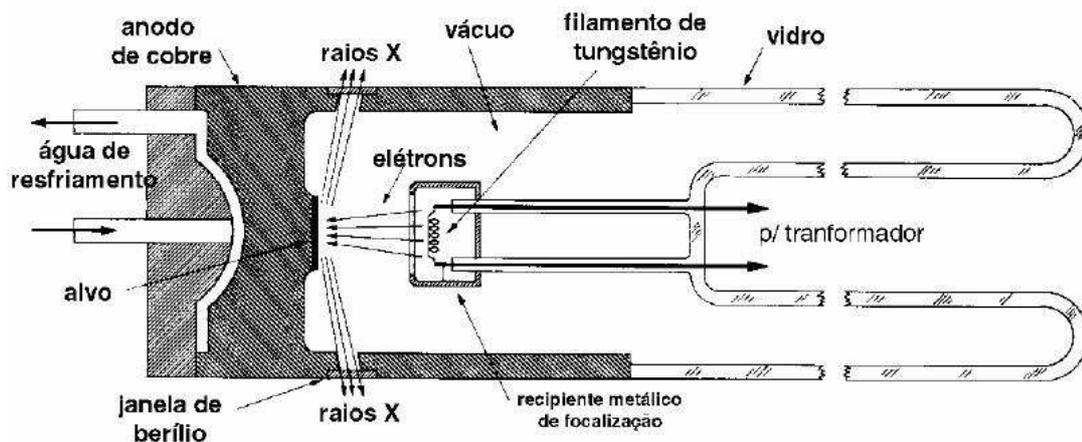


Figura 2. 1 – Esquema de um tubo de raios X

Tabela II. 1– Características do tubo de raios X

Tubo	Foco (mm)	Focal (mm ²)	Foco ponto (mm)	Foco linha (mm)
Foco normal	1,0x10	10,0	1,0x10	0,10x10
Ânodo	Z	K _α (Å)	E de excitação (keV)	(kV)
Cu	29	1,5405	8,98	45

O espectro de radiação gerado a partir do tubo de raios X não é monocromático, apresentando tanto radiações características do material empregado como ânodo (K_α, K_β, etc) como também do espectro contínuo (como mostrado na figura 2.6).

O espectro contínuo é gerado quando os elétrons incidentes interagem com o campo elétrico dos átomos constituintes do alvo. Este processo envolve elétrons passando bem próximo aos núcleos atômicos do alvo. A atração entre o elétron e o núcleo faz com que o primeiro seja desviado de sua trajetória, perdendo parte de sua energia cinética, que é reemitida na forma de raios X. Esta radiação policromática é conhecida como "*bremsstrahlung*", "*braking radiation*", radiação de freiamento, radiação branca ou ainda espectro contínuo. Dependendo da distância entre a trajetória do elétron incidente e o núcleo, o elétron pode perder parte ou toda sua energia. Isto faz com que os raios X de freiamento tenham um espectro contínuo de energia, desde valores baixos até a energia máxima igual à energia cinética do elétron incidente.

Quando, por outro lado, um elétron altamente energético proveniente do filamento colide com um elétron no estado fundamental do alvo metálico, ejetando-o, ocorre a formação de uma vacância (camada K), e um elétron de uma camada superior dará um salto quântico e ocupará o lugar do elétron ejetado, liberando um fóton de raios X característico (de energia bem definida).

Este processo de preenchimento do orbital vazio pode acarretar numa única onda eletromagnética emitida ou em transições múltiplas (emissão de vários raios X de menor energia). Como os níveis de energia dos elétrons para cada elemento apresentam energias muito bem definidas, os raios X decorrentes deste processo são característicos de cada elemento. Por exemplo, o Cobre emite radiação de comprimento de onda igual a 1,54 Å. Portanto, os raios X que deixam o alvo têm comprimentos de onda específicos sobrepostos à radiação branca ^[21,23,25,26,28].

Existem várias linhas de emissão de raios X que são produzidas pelas diferentes transições eletrônicas permitidas. Quando um elétron da camada K é ejetado, outro elétron de uma camada mais externa como a L, M ou N, poderá ocupar essa vacância, produzindo uma série de linhas de emissão de raios X designadas por K_{α} , K_{β} ou K_{γ} , que são denominadas de espectro característico. Sendo mais provável que ocorra a transição de um elétron da camada L, a radiação mais intensa emitida será das linhas K_{α} . Quando um elétron ocupar a camada K procedente da camada L, que consiste de três níveis de energia L_I , L_{II} e L_{III} , ele só poderá ser um elétron do nível II ou III (pelas regras de seleção para as transições atômicas), produzindo as linhas $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$. Abaixo são mostrados os níveis atômicos de energia e as emissões de radiação referentes a cada transição.

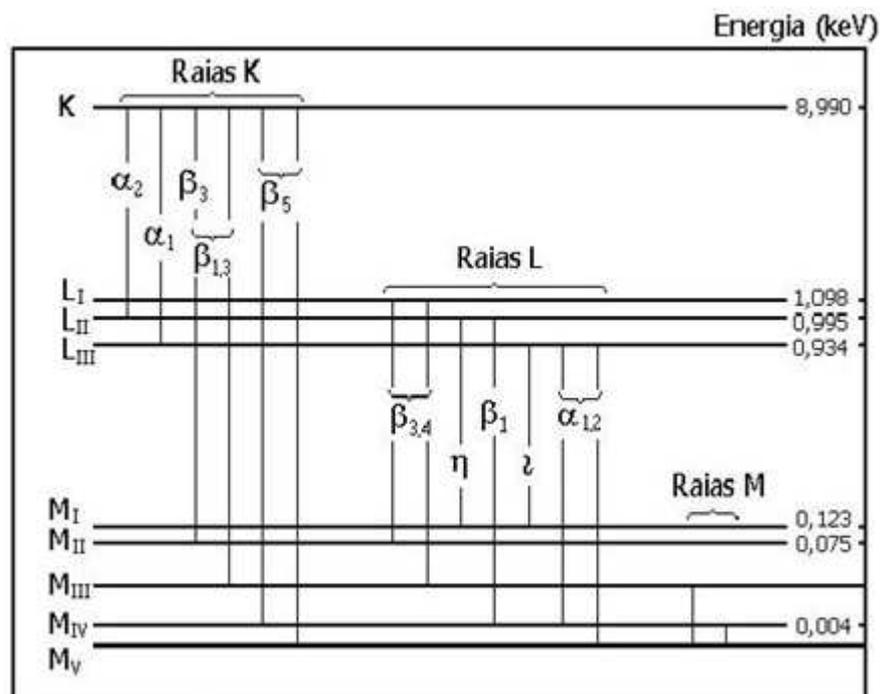


Figura 2. 2 – Transições eletrônicas permitidas para o cobre. A diferença de energia entre os níveis corresponde à energia dos fótons de raios X emitidos.

A Lei de Bragg

A teoria que define o estudo de materiais cristalinos por difração de raios X baseia-se no fato de que as distribuições espaciais dos átomos no material definem diferentes planos atômicos que espalham os raios X, causando interferências construtivas e destrutivas, as quais se manifestam no padrão de difração de raios X como máximos e mínimos. Usando o postulado de Planck ($E = h\nu$), Bragg estabeleceu uma relação entre o ângulo no qual os raios X são difratados e o comprimento de onda desses raios X.

Se considerarmos um cristal como sendo constituído por planos paralelos de átomos periodicamente espaçados por uma distância d um dos outros, então a estrutura de um cristal pode ser imaginada ao longo de planos como mostrado na figura 2.3.

Considere três feixes que incidam na superfície de uma amostra, cada um num plano atômico com índices de Miller (hkl) formando um ângulo θ com um plano cristalino de

espaçamento d . Suponha que cada feixe seja difratado por um plano diferente. Como estamos supondo reflexão especular, os feixes difratados formam um ângulo θ com seu plano difratante, e todos saem paralelos. Há ainda a inversão da fase de cada feixe difratado, mas é desnecessário levar em conta esta mudança na abordagem matemática do fenômeno já que esta mudança é comum a todos os feixes.

Para que haja interferência construtiva, é preciso que a diferença entre os caminhos percorridos pelos feixes de raios X difratados por dois planos sucessivos seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda, ou seja, $\Delta = n\lambda$ (onde $n = 1, 2, 3, \dots$).

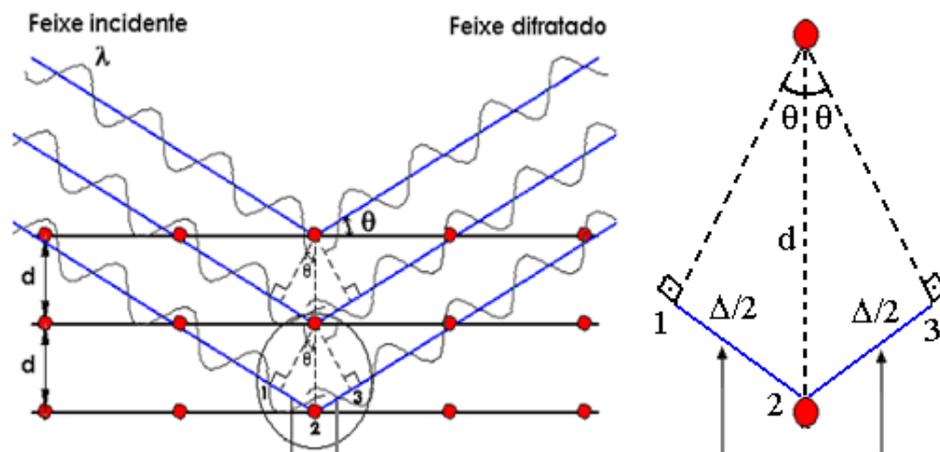


Figura 2.3 - A difração de raios X na visão Bragg.

Analisando a Figura 2.3, concluímos pela geometria da mesma que

$$\Delta = 2d \sin \theta \tag{2.1}$$

Assim, temos que

$$n\lambda = 2d \sin \theta \tag{2.2}$$

Nesta equação, λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes, d é a distância entre dois planos cristalográficos, θ é o ângulo de Bragg relacionado ao ângulo de difração 2θ . Esta equação é conhecida como Lei de Bragg, e nos fornece a relação entre o comprimento de onda da radiação incidente, distância entre planos cristalinos sucessivos dos cristais e ângulo de difração.

Abaixo temos a equação 2.3, mais conhecida como equação de Scherrer, que permite o cálculo do tamanho médio dos cristalitos do material analisado.

$$\tau = \frac{0,9\lambda}{\sqrt{(B^2 - b_o^2)} \cos \theta} \quad 2.3$$

Aqui B é a largura a meia altura (*FHWM*) de um pico de difração e b_o é o alargamento instrumental (ambos em radianos), λ é o comprimento de onda e θ o ângulo de Bragg relacionado ao ângulo de difração 2θ .

O difratômetro de raios X

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, onde se utiliza um pó fino constituído por cristalitos orientados aleatoriamente. As primeiras técnicas para aplicação do método do pó foram desenvolvidas a partir de 1920. As técnicas mais conhecidas e utilizadas são a câmara de Debye-Scherrer e difratômetros de raios X.

Os difratômetros de raios X foram desenvolvidos um pouco mais tarde, entre 1950 e 1960, sendo automatizados em 1980. O difratômetro é constituído basicamente por um tubo

de raios X, um porta-amostra onde incide a radiação e um detector móvel, geralmente de cintilação. O uso deste tipo de equipamento possibilitou melhoras como, por exemplo, rapidez e precisão na coleta de dados por um detector de raios X e facilidade na preparação e posicionamento das amostras.

O perfil de difração obtido por um difratômetro (ou difratograma de raios X) é um gráfico da intensidade, medida pelo detector em contagens por segundo, em função do ângulo (direção) na qual a intensidade é medida. A posição angular do feixe difratado, de acordo com a Lei de Bragg, depende dos espaçamentos entre os planos de átomos na amostra e do comprimento de onda da radiação. A posição das linhas de difração possibilitam, entre outras coisas, a identificação de fases cristalinas, a determinação dos parâmetros de cela unitária dessas fases, bem como a verificação e estudo de mudanças de fase em materiais cristalinos.

A substituição de filmes por detectores de fótons levou ao desenvolvimento de vários tipos de geometria para os difratômetros, sendo que a geometria mais utilizada é a de Bragg-Brentano.

Nessa geometria, um feixe de radiação monocromática incide sobre uma amostra de pó (colocada num porta-amostra planar). O arranjo é tal que quando o porta-amostra faz um ângulo θ com o feixe incidente, o detector mede a intensidade do feixe difratado num ângulo 2θ com relação ao feixe incidente, mantendo sempre a condição de difração. Este acoplamento, denominado de condição de parafoco, assegura que o ângulo de incidência e o de reflexão sejam iguais à metade do ângulo de difração. A Figura 2.4 mostra de maneira esquemática a geometria de Bragg-Brentano ^[26].

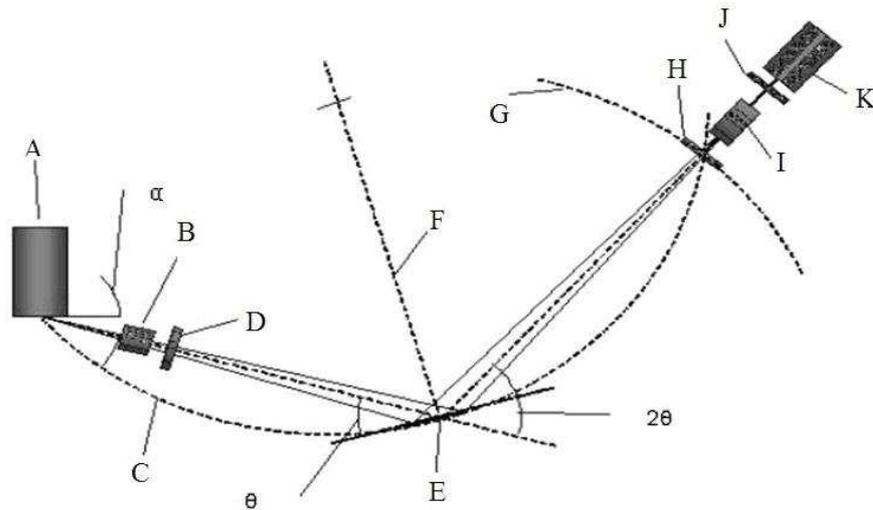


Figura 2. 4 - Geometria Bragg-Brentano

Na figura acima, (A) é o Tubo de raios X; (B e I) são Fendas Soller; (C) o Circulo focal; (D) Fenda de divergência; (E) Amostra; (F) Eixo de rotação da amostra; (G) Círculo do goniômetro; (H) Fenda antiespalhamento; (J) Fenda de recepção; (K) Detector.

A fonte A gera o feixe de raios X que incide na amostra E após passar pelo colimador de placas paralelas B (fendas Soller) e pela fenda de divergência D. A amostra sofre uma rotação sobre o eixo F, perpendicular ao plano da figura.

A função da fenda B é limitar a divergência lateral do feixe de raios X (figura 2.5), de modo que a superfície da amostra receba o máximo possível da radiação, mas evitando a irradiação do porta amostra, que aumentaria a radiação de fundo e diminuiria a razão sinal/ruído.

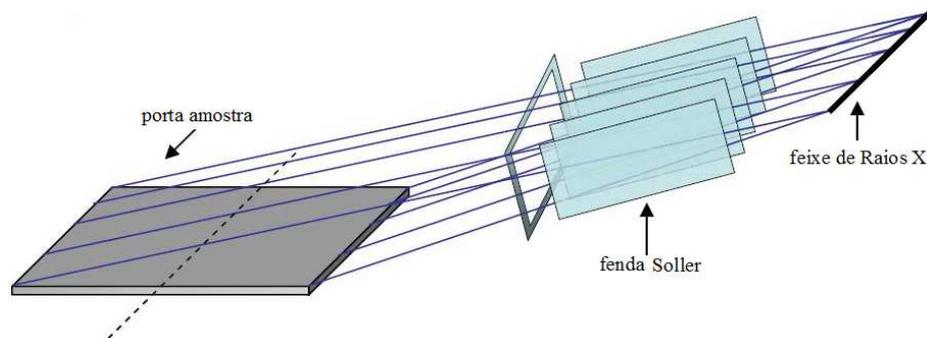


Figura 2. 5 - Detalhes do feixe de Raios X atravessando a fenda Soller.

O feixe difratado passa pela fenda H , pelo colimador I e em seguida pela fenda de recepção J , sendo detectado pelo detector de radiação K . A superfície da amostra permanece tangenciando o círculo focal C .

O centro da superfície da amostra deve estar no eixo do goniômetro. O eixo do goniômetro deve estar paralelo ao eixo do foco linear, fenda de divergência e fenda de recepção. Os eixos do foco linear e da fenda de recepção estão a distâncias iguais do eixo do goniômetro.

No alinhamento do difratômetro deve-se ter atenção especial na determinação dos movimentos do zero do goniômetro (de θ e 2θ). Os erros nestes ajustes podem levar a erros nos valores observados de 2θ . Pequenos desvios em θ , 2θ e da posição da amostra E , podem ser corrigidos pelo método de Rietveld, mas a existência desses desvios não é aconselhável [21,25,26,31].

Seleção de radiação monocromática

A radiação que atinge a amostra pode ser difratada, espalhada ou produzir fluorescência. A maior contribuição para o surgimento de linhas adicionais no difratograma é a natureza da fonte. A emissão de CuK_α é o tipo de radiação mais utilizada. Os métodos para se obter radiação monocromática (na realidade dicromática, pois geralmente o dubleto $\text{K}_{\alpha 1}$ / $\text{K}_{\alpha 2}$ é utilizado) são:

- Utilização de um filtro para a radiação β
- Utilização de um monocromador no feixe difratado.

O filtro é utilizado principalmente para modificar a razão CuK_α e CuK_β . Para isso se escolhe um material para o filtro que possua borda de absorção ("K-edge") entre a radiação K_α e K_β do elemento do alvo do tubo, aumentando a razão $\text{K}_\alpha/\text{K}_\beta$. A figura 2.6 mostra o exemplo do filtro de Ni sobre a emissão de um alvo de Cu.

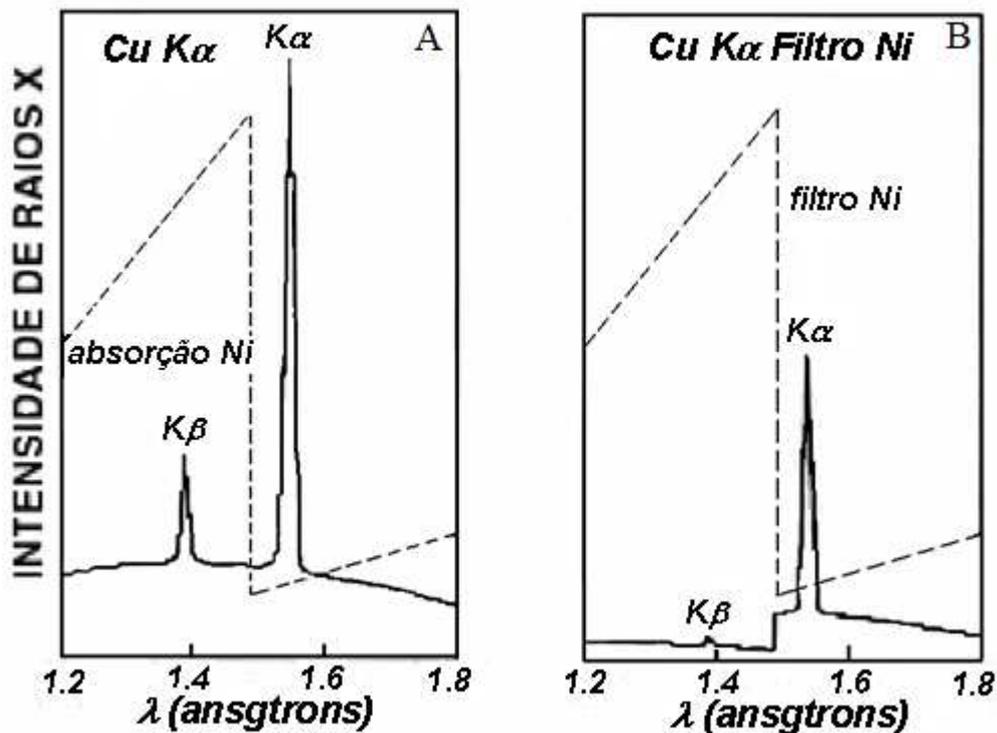


Figura 2. 6 – (A) espectro de emissão de raios X do Cu mostrando as linha K_α e K_β e a borda de absorção do Ni. (B) espectro obtido com o emprego do filtro de Ni (remoção da linha K_β e redução do espectro contínuo).

Um monocromador consiste de um monocristal, que é colocado atrás da fenda de recepção com um detector posicionado em ângulo correto para coletar o comprimento de onda difratado. O monocromador pode ser colocado entre a fonte e a amostra (feixe incidente), ou entre a amostra e o detector (feixe difratado). A configuração de feixe difratado é mais utilizada porque remove tanto a fluorescência quanto as radiações espalhadas inelasticamente pela amostra que poderiam atingir o detector, causando o aumento da radiação de fundo e, em geral, dificultando a análise de dados.

Detectores de raios X

A função do detector de raios X é converter fótons de raios X individuais em pulsos de tensão, que são contados e/ou integrados pelo equipamento de contagem. Os detectores utilizados em difratômetros convencionais são geralmente de dois tipos: contador de cintilação e/ou contadores proporcionais a gás.

Destes sistemas o mais utilizado é o contador de cintilação, no qual a conversão dos fótons de raios X em pulsos de tensão é um processo de dois estágios. No primeiro, o fóton de raios X é convertido em luz visível, por meio de um cintilador (substância que tem a propriedade de absorver radiação de um certo comprimento de onda e depois reemitir fótons com comprimento de onda maior. A substância utilizada é, geralmente, iodeto de sódio dopado com tálio). No segundo estágio, os fótons de luz são direcionados para um fotocátodo de césio-antimônio, produzindo um grupo de elétrons que são focados para uma cadeia de dez fotosuperfícies denominadas dinodos. Cada dinodo tem um potencial elétrico sucessivamente maior, e assim os elétrons produzidos em cada dinodo são acelerados em direção ao seguinte, de modo que em cada dinodo mais elétrons são produzidos com a energia cinética da aceleração. Após o último dinodo, os elétrons são coletados pelo ânodo e um pulso de tensão é formado.

2.2 – O Método de Rietveld

A difração de raios X baseia-se na dispersão de um feixe raios X pelos átomos que constituem a rede cristalina dos minerais. As posições e intensidades relativas dos picos de Bragg permitem identificar a estrutura, quantificar fases cristalinas presentes e a composição,

enquanto a largura dos picos permite a determinação do tamanho dos cristalitos e das distorções na rede cristalina.

O difratograma de pó de um material cristalino é construído através de uma coleção de perfis de reflexões individuais, cada qual com uma posição e largura de pico, bordas com decaimento gradual com a distância da posição de pico máximo e uma área integrada proporcional à intensidade de Bragg (I_k), onde k representa os índices de Miller h , k , e l . Entretanto, parte destas informações é afetada não apenas pelas sobreposições dos picos, mas também por efeitos físicos (fator de Lorentz e polarização), instrumentais (tubo de raios X, calibração do zero do equipamento e divergência axial, entre outros) e, ainda, os inerentes às características de cada amostra (orientação preferencial, rugosidade, tamanho das partículas e microdeformação). O conjunto destes efeitos, por sua vez, modifica principalmente a intensidade e o perfil dos picos, necessários para a caracterização estrutural.

Rietveld em 1969 ^[78] procurando soluções analíticas no estudo de materiais por difração de nêutrons criou o primeiro programa computacional de tratamento de dados para reduzir os efeitos anteriormente mencionados, possibilitando a obtenção de informações sobre a estrutura cristalina e permitindo uma maior precisão na determinação dos parâmetros de cela unitária, tamanho das partículas, orientação preferencial e análise quantitativa de fases.

O Método de Rietveld ^[62,65,69,73,77,79,88,89] baseia-se na simulação do difratograma de raios X a partir de um modelo envolvendo parâmetros instrumentais e da amostra (parâmetros da estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede). Uma grande quantidade de cálculos está envolvida no método e, portanto, são necessários programas computacionais especialmente desenvolvidos para isso.

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

- Estruturais – posições atômicas, parâmetros de cela unitária, fatores de ocupação, parâmetros de vibração térmica (isotrópicos e anisotrópicos) e parâmetro térmico isotrópico geral.
- Não estruturais – fator de escala, parâmetros da largura à meia altura (U , V e W), assimetria, 2θ zero, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo.

O Método de Rietveld é aplicado ao intervalo angular total do difratograma, aumentando a precisão dos dados obtidos, minimizando problemas de sobreposição de picos, e permitindo o máximo de extração de informações do perfil de difração.

O termo “refinamento” no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um perfil de difração que seja o mais próximo possível do observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas para cada passo angular do perfil de difração.

Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são:

- Medidas precisas de intensidades dadas em intervalos fixos de 2θ ;
- Um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal;
- Um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg.

O método de Rietveld pode fornecer informações a respeito de vários parâmetros e/ou características do material estudado, como:

- Parâmetros de rede;
- Posições atômicas;
- Números de ocupação;

- Determinação de tamanho de cristalito;
- Microdeformação;
- Distribuição de cátions;
- Incorporação de átomos e formação de vacâncias;
- Análise quantitativa de fases.

Fundamentação teórica

No método de Rietveld, os pontos do perfil de difração calculado para o modelo são subtraídos dos valores observados. A soma do quadrado da diferença para todos os pontos do difratograma deve ser minimizada para o conjunto de parâmetros utilizados na simulação. A função minimização, S_y , é dada por

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad 2.4$$

onde S_y é a somatória da diferença entre y_i (intensidade medida no i -ésimo passo) e y_{ci} (intensidade calculada para a mesma posição) multiplicada pelo fator de peso $w_i = 1/y_i$.

A intensidade calculada y_{ic} representa a somatória de sobreposição de picos, descrita por uma função de forma e posição do pico. Esta função é governada pelos valores refináveis dos parâmetros de cela unitária, pela função da largura total a meia altura (FWHM), e pela intensidade integrada de cada pico que depende do fator de estrutura, e conseqüentemente as posições atômicas. A intensidade de cada ponto do perfil é descrita pela equação

$$y_{ic} = S_{Ri} \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_k J_{k\varphi} L P_{k\varphi} |F_{k\varphi}|^2 G_{ik\varphi} a_{ik\varphi} P_{k\varphi} + y_{bi} \quad 2.5$$

onde S_{Ri} é o valor da função para correção da rugosidade superficial, S é o fator de escala da fase φ utilizado em análises quantitativas, J_k é a multiplicidade da reflexão de Bragg de índice k , Lp_k é o fator de Lorentz-polarização da reflexão de índice k , F_k é o fator de estrutura para a reflexão de índice k , G_k é uma função para ajustar o perfil do pico de Bragg de índice k (função de perfil, cuja variação da largura a meia altura pode ser relacionada com as condições experimentais, o tamanho médio de cristalito e as microdeformações na rede), a_k é a função de assimetria, P_k é a função de orientação preferencial e y_{bi} é a intensidade do sinal de fundo, ou linha de base, no i -ésimo ponto.

O fator de estrutura, F_k , fornece a razão entre as amplitudes da radiação espalhada pelo plano hkl de uma cela unitária e a radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições.

$$F_k = \sum_j N_j f_j \sum_r \exp[2\pi i(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad 2.6$$

Nesta equação, h , k e l são os índices de Miller, x_j , y_j e z_j são as coordenadas fracionárias do j -ésimo átomo na cela unitária, N_j é a multiplicidade do sítio ocupado pelo j -ésimo átomo, e f_j é o fator de espalhamento do j -ésimo átomo, que é dado por

$$f_j = f_{j0} \exp[-B_j(s)^2] \quad 2.7$$

Acima, B_j é o parâmetro de variação isotrópica do átomo j , $s = \sin\theta/\lambda$ e f_{j0} é o fator de espalhamento para um átomo em repouso, que pode ser escrito por

$$f_{j0} = \sum_s a_{js} \exp(-b_{js}s^2) + c_j + df_j + idf_j \quad 2.8$$

onde a_{js} , b_{js} e c_i são os coeficientes para a correção do fator de espalhamento do átomo j e df_j' e df_j'' são as partes real e imaginária para correção devida à dispersão anômala.

O fator de espalhamento atômico é uma grandeza que mede a razão entre a amplitude da radiação de raios X emitida pelo átomo, numa dada direção, e a amplitude da radiação que o elétron livre emitiria nas mesmas condições conforme a teoria clássica.

Um exemplo do comportamento do fator de espalhamento atômico em função de $\text{sen}\theta/\lambda$ é dado na figura 2.7 para o átomo de cobre ($Z=29$).

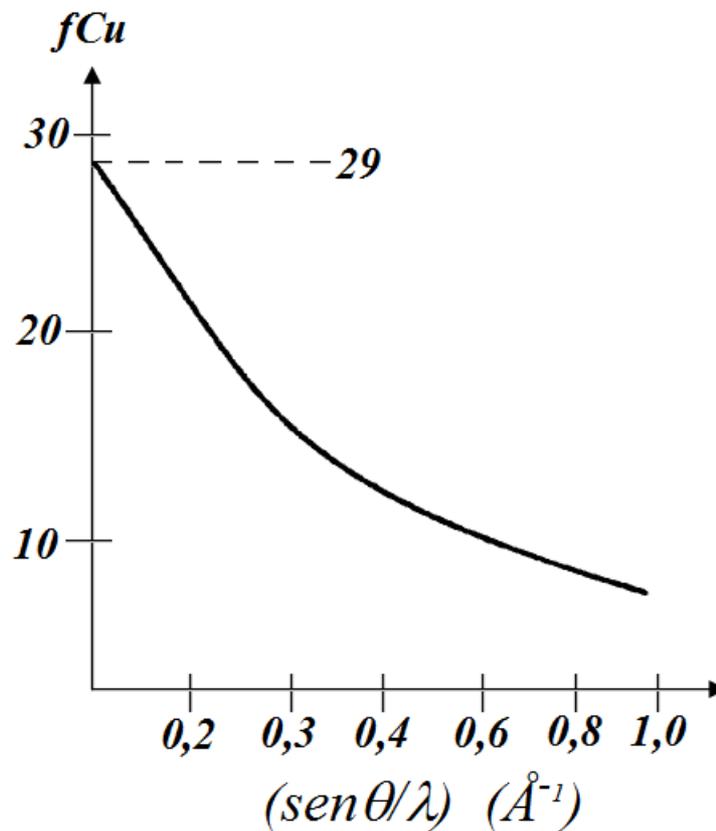


Figura 2. 7 – Comportamento do fator de espalhamento atômico em função de $\text{sen}\theta/\lambda$ para o átomo de cobre.

O fator de escala da fase φ é dado por

$$S_{\varphi} = C \frac{\sigma_{\varphi} N_c^2 V}{\rho_{\varphi}} \quad 2.9$$

onde C é uma constante que depende das condições experimentais, σ e ρ são, respectivamente, as densidades real e teórica da amostra, v é o volume da amostra atingido pelos raios X e $N_{c\varphi}$ é o volume da cela unitária da fase φ .

Quando feixes refletidos por diversos planos estruturais se superpõem em um único pico de difração ocorre um aumento de intensidade de tal pico. Esse aumento de intensidade é levado em conta pelo fator de multiplicidade na equação 2.5. Na técnica de difração de pó, o valor dessa multiplicidade, J_k , depende da simetria do cristal. Pela equação de Bragg torna-se evidente que, com radiação monocromática, todos os planos equivalentes pela simetria, com mesma distância interplanar, difratarão num mesmo ângulo.

A radiação característica de um tubo de raios X, ao ser difratada, torna-se polarizada, sendo que sua magnitude depende do ângulo de Bragg. A correção na intensidade, causada por esse efeito, é dada pelo fator de polarização p .

$$p = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad 2.10$$

Mesmo se o feixe de raios X incidente for monocromatizado por um cristal, ele não será estritamente monocromático por ser divergente. Essas características contribuem para uma maior probabilidade de reflexão do plano em virtude de sua orientação ou do tempo em que ele permanece em posição de reflexão, o que é representado pelo fator de Lorentz. Para o difratômetro de pó (θ - 2θ) este fator é:

$$L = \frac{1}{4\sin^2\theta \cos\theta} \quad 2.11$$

A função de perfil (G) é usada para ajustar a forma dos picos em um difratograma durante o refinamento pelo Método de Rietveld. Alguns resultados, como os parâmetros térmicos, são sensíveis a essa função, de forma que ela deve ser escolhida adequadamente. Algumas funções mais utilizadas para o ajuste do perfil de difração são as chamadas Pseudo-Voigt (pV):

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad 2.12$$

onde o parâmetro η é igual a $N_A + N_B(2\theta)$, sendo N_A e N_B parâmetros refináveis, enquanto L e G são as funções de Lorentz e Gauss, respectivamente, e são definidas por

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_k} \frac{1}{[1 + C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2]} \quad 2.13$$

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{\pi H_k} \exp[-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2] \quad 2.14$$

onde $C_0 = 4/n^2$, $C_1 = 4$ e H_k é a largura total a meia altura (FWHM) da k -ésima reflexão de Bragg, definida por $H_k^2 = U t g^2 \theta + V t g \theta + W$, onde U , V e W são parâmetros refináveis.

Os picos de difração obtidos apresentam componentes com forma gaussiana e lorentziana e, por esta razão, existem diferentes modelos para a expressão do pico que se baseiam nestas funções. Para a função *Pseudo-Voigt*, o parâmetro η indica a proporção de lorentziana e gaussiana ($\eta = 1$ indica que o pico é lorentziano e $\eta = 0$ que o pico é gaussiano).

O difratograma calculado é obtido da multiplicação do valor da função de perfil em um ponto pela intensidade integrada da reflexão de Bragg que contribui para a intensidade

naquele ponto, e é ajustado ao perfil observado pela variação dos parâmetros estruturais, da largura a meia altura e instrumentais.

A função de assimetria (a_{ik}) é assim chamada porque está relacionada com a assimetria do pico devido às aberrações instrumentais e características físicas da amostra, e é dada por

$$a_{ik}=A(\sin\Delta 2\theta)/(\Delta 2\theta)/\text{tg}\theta_k \quad 2.15$$

onde A é o parâmetro de assimetria, que também é ajustado no refinamento pelo método de Rietveld de $\Delta 2\theta=2\theta_i-2\theta_k$.

A orientação preferencial, ou textura, é a tendência que certas amostras apresentam de não assumirem a distribuição aleatória pressuposta pelo método do pó. Quando uma amostra pulverizada é compactada em porta-amostra horizontal utilizando, por exemplo, uma lâmina de vidro, a tendência será dos cristalitos se orientarem para as faces de um plano, produzindo uma perturbação nos resultados estruturais, pois as intensidades difratadas, por este plano, serão mais intensas. A orientação preferencial produz distorções sistemáticas na intensidade de algumas reflexões e, matematicamente, podem ser consideradas. A função mais utilizada para corrigir esse efeito é a de March-Dollase ^[62,65], dada por

$$p_\alpha = (r^2 \cos^2 \alpha + \text{sen}^2 \alpha / r)^{-3/2} \quad 2.16$$

onde α é o ângulo formado entre os planos (hkl) e o vetor da orientação preferencial e r o parâmetro a ser refinado.

A linha de base (*background*), representada pela intensidade da radiação de fundo, é corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma de pó e da interpolação entre estes pontos, ou a partir de uma função analítica (y_{bi}) dada por

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m \quad 2.17$$

onde $BKPOS$ é a origem do polinômio, ou seja, para $2\theta_i = BKPOS$, o valor de y_{bi} é igual a B_0 e B_m é o parâmetro calculado.

O processo de refinamento do método de Rietveld ajusta os parâmetros até que o resíduo (equação 2.4) seja minimizado. Para tal, faz-se necessária a utilização de alguns critérios estatísticos que auxiliem no julgamento da qualidade dos refinamentos. Seus valores numéricos podem indicar a presença de um mínimo local, a existência de problemas com os dados originais de partida, a qualidade dos dados refinados e, ainda, o momento em que se deve parar o refinamento.

Vários critérios são utilizados para verificar o grau de confiabilidade (R) do refinamento, empregando-se conceitos de cristal único e adaptando-se às necessidades dos usuários do método de Rietveld. Os mais comumente usados são:

R_B – fator de Bragg: indica a qualidade dos parâmetros estruturais refinados, sendo expresso por

$$R_B = \frac{\sum |I_{k(*obs*)} - I_{k(calc)}|}{\sum I_{k(*obs*)}} \quad 2.18$$

onde I_k é a intensidade atribuída a k -ésima reflexão de Bragg ao final do refinamento. $I_{k(*obs*)}$, que não é realmente observado, é a intensidade integrada atribuída à reflexão de Bragg (hkl), obtida da maneira descrita por Rietveld em 1969,

$$I_{k(*obs*)} = \sum_j w_j J_k L p_k |F_k|^2 \frac{y_{i(obs)}}{y_{i(calc)}} \quad 2.19$$

R_p – fator de perfil: indica a qualidade dos parâmetros estruturais refinados, sendo expresso por

$$R_p = \frac{\sum |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|}{\sum y_{i(obs)}} \quad 2.20$$

R_{wp} – fator de perfil ponderado: definido por

$$R_{wp} = 100 \frac{\sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})}{\sum w_i y_{i(obs)}^2} \quad 2.21$$

O numerador em R_{wp} é a própria função minimização, sendo portanto a que melhor indica a qualidade do refinamento. Se, durante o refinamento, R_{wp} convergir para valores pequenos, isto sugere um bom procedimento no refinamento. Porém, se este convergir para valores maiores que os do ciclo anterior, significam que algum ou alguns parâmetros apresentam problemas. Nesse caso, deve-se parar o refinamento e analisar com cuidado os parâmetros para identificar aqueles com problemas e, então, tomar decisões que dependem dos parâmetros envolvidos. Após as correções necessárias, prossegue-se com os refinamentos, sempre buscando diminuir R_{wp} ao menor valor possível.

R_e – valor estatisticamente esperado para R_{wp} : dado por

$$R_e = 100 \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i y_{i(obs)}^2} \right]^{1/2} \quad 2.22$$

onde P é o número de parâmetros refinados e N é o número de observações.

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

S – qualidade do ajuste: compara o valor de R_{wp} obtido com o esperado R_e , ou seja

$$S = R_{wp} / R_e \quad 2.23$$

Um índice S igual a 1,0 indica que o refinamento está estatisticamente completo, uma vez que o índice R_{wp} já atingiu o valor esperado (R_e).

R_{wp} e S são os principais parâmetros numéricos que refletem o andamento do refinamento. Porém, é recomendada a contínua utilização dos gráficos durante o refinamento, devido a facilidade de visualização geral do refinamento e ajuste final.

Nos gráficos de Rietveld são representados os padrões calculados, os observados, a diferença entre eles ($y_o - y_c$) e as posições dos picos de Bragg ($2\theta_B$). Com eles é possível verificar até mesmo a presença de uma segunda fase que, porventura, não esteja sendo considerada no refinamento, ou então identificar problemas de refinamento, auxiliando no desenvolvimento do mesmo.

2.3 – Fluorescência de Raios X (EDX)

A técnica de espectrometria de raios X por dispersão em energia (EDX) é muito versátil, permitindo a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes nos mais variados tipos de amostras. Esta técnica é utilizada em pesquisas na área de materiais [115], geociências [107,108,113,114,116,117], química [111,112], física [104,110], biologia [105] e medicina [103], e também na indústria [105], para o controle da qualidade de processos e produtos em

geral (petroquímicos, farmacêuticos, metalúrgicos e de mineração, entre outros). A técnica oferece ainda a vantagem de ser (dependendo do processo de preparação das amostras) um método analítico não destrutivo, permitindo que uma mesma amostra seja analisada também por outras técnicas ^[102].

A análise multielementar instrumental por espectrometria de raios X baseia-se na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos presentes na amostra, quando esta é devidamente excitada.

Com o desenvolvimento do detector semicondutor de Si(Li), capaz de identificar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da espectrometria de raios X por dispersão em energia (*energy dispersive X-ray spectrometry*, EDX, ou *energy dispersive X-ray fluorescence*, ED-XRF), com instrumentação mais simples e barata, além de um emprego mais prático ^[101,103,105,106]. Por exemplo, os equipamentos de EDX apresentam uma alta velocidade para análise quantitativa de amostras.

As análises quantitativas por EDX requerem o uso de métodos para correção do efeito de matriz, como absorção e reforço dos raios X característicos, devido às interações entre os elementos componentes da amostra ^[107,108,111,112], e pode atingir limites de detecção da ordem de 1 a 20 ppm para amostras sólidas e de 1 a 20 ppb para amostras líquidas ^[110].

Fundamentos de Fluorescência de Raios X

A análise por fluorescência de raios X é um método qualitativo e/ou quantitativo baseado na medida das intensidades (número de fótons de raios X detectados por unidade de tempo) das radiações características emitidas pelos elementos presentes na amostra ^[101,103]. Um feixe de raios X incidente excita os elementos presentes na amostra, os quais, por sua vez,

emitem raios X com linhas espectrais características cujas intensidades estão relacionadas com a concentração de cada elemento no material.

Quando um elemento da amostra é excitado (absorve um fóton de raios X), este tende a ejetar os elétrons de níveis eletrônicos internos e, como consequência, elétrons de níveis de maior energia realizam um salto quântico para preencher a lacuna gerada. Cada transição eletrônica exige a perda de energia por parte do elétron, que é liberada na forma de um fóton de raios X, de energia característica e bem definida para cada elemento.

Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases:

- Excitação dos elementos que constituem a amostra;
- Emissão de raios X característicos pelos elementos químicos presentes na amostra;
- Detecção e análise dos raios X característicos emitidos pela amostra.

Para haver produção de raios X característicos há necessidade de se retirar elétrons localizados nas camadas mais internas dos átomos, por exemplo, camada *K*, e para isto a energia mínima deve ser superior à energia de ligação do elétron nessa camada, denominada energia de ligação eletrônica. Esta energia de ligação eletrônica pode ser calculada de modo aproximado, aplicando-se a teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio e, posteriormente, fazendo-se algumas considerações sobre as experiências de Moseley. Desse modo, a equação 2.24 permite o cálculo aproximado dessa energia para os elétrons das camadas *K* e *L* dos átomos de um elemento.

$$E = \frac{me^4(Z-b)^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad 2.24$$

Nesta equação, E é a energia de ligação eletrônica, m é a massa de repouso do elétron, e é a carga elétrica elementar do elétron, Z é o número atômico do elemento emissor dos raios X, b é a constante de Moseley, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, h representa a constante de Planck e n é o número quântico principal do nível eletrônico ($n = 1$ para camada K, $n = 2$ para camada L).

Após ocorrer a ionização, um elétron mais externo tende a ocupar a vacância, e desse modo há emissão de raio X de energia característica, cujo valor depende da diferença da energia de ligação do elétron nos dois níveis quânticos. Conseqüentemente, a energia dos raios X também é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento excitado, quando se considera o mesmo salto quântico.

$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad 2.25$$

Acima, E_x é a energia do fóton de raios X característico emitido, enquanto E_{ni} e E_{nf} representam as energias do elétron nos níveis inicial e final, respectivamente. Em equipamentos de fluorescência de raios X que fazem uso de detectores semicondutores para a detecção dos fótons de raios X emitidos, esta equação é fundamental para se entender a proporcionalidade entre a energia (ou amplitude do pulso eletrônico produzido no detector) e o elemento a ser analisado.

Os elétrons de um átomo se distribuem em subníveis com energias próximas, conforme pode ser visualizado na figura 2.8 para o ferro.

Percebe-se que, para um elétron do átomo de ferro saltando do subnível L_2 para uma vacância na camada K , há emissão da radiação $K_{\alpha 2}$ de 6,391 keV, enquanto que no salto do subnível L_3 para a camada K a radiação emitida é a $K_{\alpha 1}$, de 6,404 keV. Devido às regras de seleção, a transição do subnível L_1 para a camada K não ocorre, sendo chamada de transição proibida.

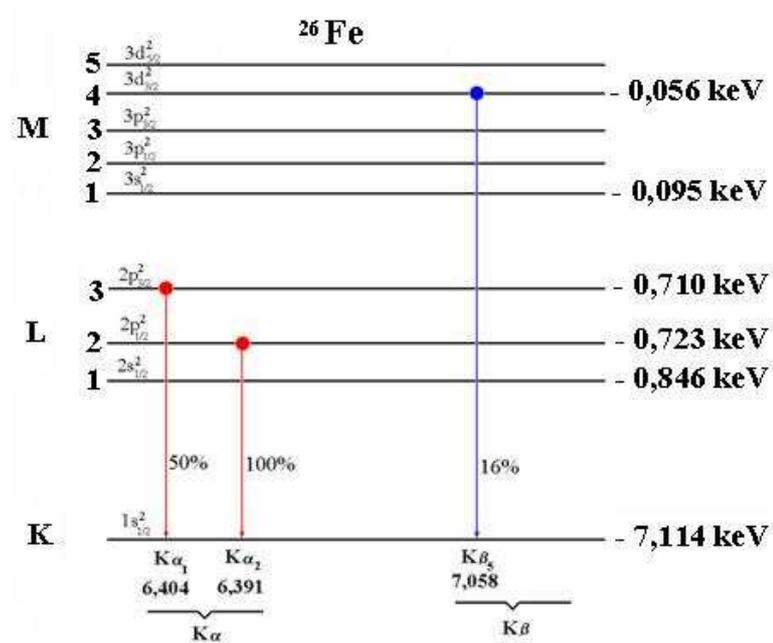


Figura 2. 8 - Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos pelo ferro.

As transições acima citadas têm energias muito próximas, não sendo possível separar as radiações X geradas, mesmo utilizando um detector de alta resolução, como Si(Li). Assim, essas duas transições são normalmente englobadas em um único pico chamado K_{α} , com energia média de 6,40 keV. O mesmo acontece com as transições dos subníveis da camada M para a camada K , sendo englobados com a denominação genérica de raios X K_{β} , conforme pode ser visualizado na figura 2.8.

Para elementos mais pesados (números atômicos mais elevados), a existência de outros subníveis torna o assunto ainda mais complexo. Devido a isso, há a necessidade de uma notação especial, e a mais utilizada é a de Siegbahn ^[120], de 1965, apesar da IUPAC ^[118]

recomendar a notação direta (nível final - nível inicial), ou seja, representar os raios X $K_{\alpha 2}$, $K_{\alpha 1}$ e K_{α} da notação de Siegbahn por $K-L_2$, $K-L_3$ e $K-L$, respectivamente.

Algumas vezes os raios X característicos interagem com elétrons mais externos do próprio átomo e, desse modo, são emitidos elétrons Auger de energias também características, conforme esquematizado na figura 2.9.

Assim, pode-se definir o rendimento de fluorescência como o número de fótons de raios X efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada.

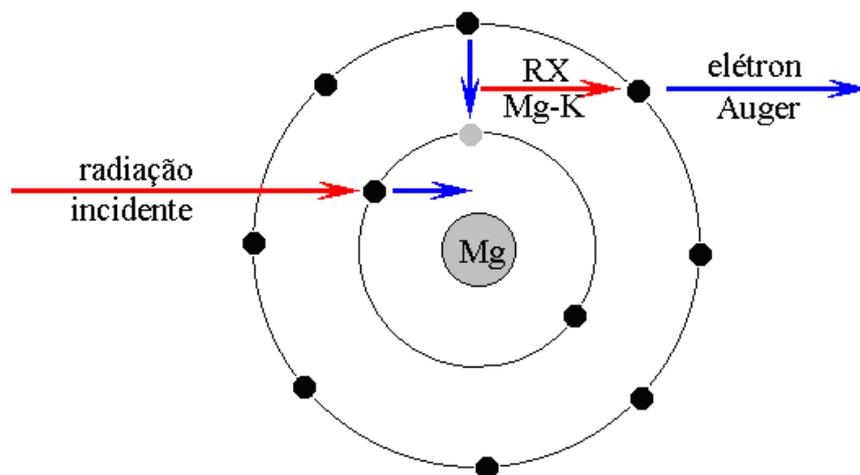


Figura 2. 9 - Representação esquemática do efeito Auger.

Esse efeito é o responsável pelo baixo rendimento de fluorescência da camada K para os elementos leves (de número atômico abaixo de 20), da camada L até para os elementos de número atômico inferiores a 60, e da camada M para praticamente todos os elementos (figura 2.10).

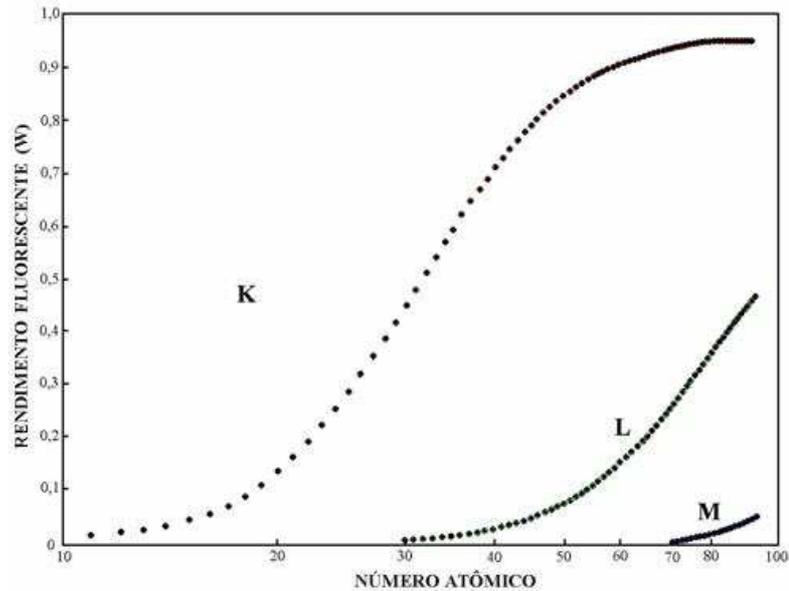


Figura 2. 10 – Rendimento de fluorescência das camadas K, L e M em função do número atômico.

Detecção dos raios X

Na espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDX), emprega-se um detector de alta resolução, capaz de produzir pulsos eletrônicos proporcionais as energia dos fótons de raios X incidentes. Nesse caso, o mais empregado é o detector de silício ativado com lítio, Si(Li), sendo empregado na detecção de raios X K_{α} emitidos pelos elementos de número atômico na faixa de Na ($Z = 11$) a Sn ($Z = 50$) e raios X da camada L dos elementos pesados. Devido a sua baixa eficiência para raios X de baixa energia, não são aconselháveis na detecção dos raios X emitidos por elementos extremamente leves, ou seja, de número atômico menor que 11.

A figura 2.11 apresenta um gráfico de eficiência de detecção desse detector semicondutor em função da energia dos raios X. A principal desvantagem encontrada nesse detector é a alta mobilidade do lítio à temperatura ambiente, causando a deterioração de suas características. Conseqüentemente estes detectores devem ser mantidos permanentemente à temperatura do nitrogênio líquido ($- 194^{\circ}\text{C}$).

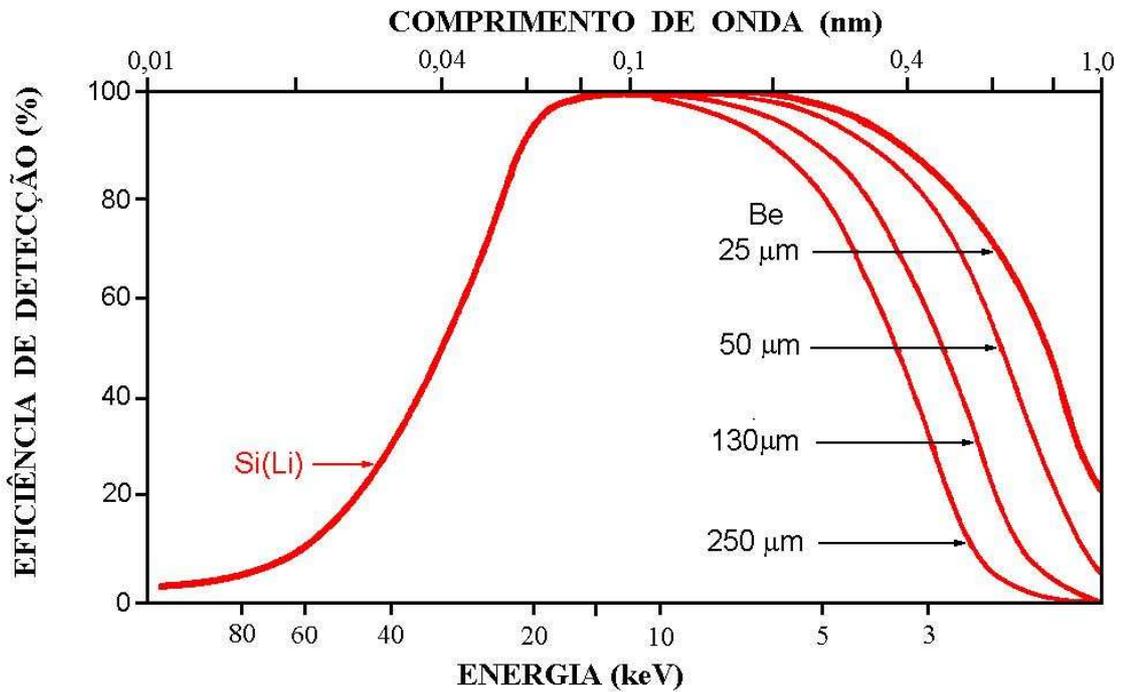


Figura 2. 11 – Eficiência relativa de detecção para o detector semiconductor de Si(Li) de 3 mm de espessura, em função da energia ou comprimento de onda do raio X, para diferentes espessuras de janela de berílio (25 a 250 μm).

Equação Fundamental da Fluorescência de Raios X

Na EDX é de fundamental importância o conhecimento e aplicação da equação básica dos parâmetros fundamentais quando se utiliza um feixe de radiação eletromagnética monocromático incidindo sobre uma amostra a ser analisada, como a representada na figura 2.12.

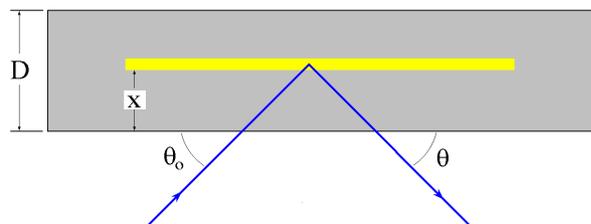


Figura 2. 12 – Representação esquemática do feixe de raios X monocromático incidente e policromático emergente numa amostra de espessura D .

Tem-se que

$$I = c.S.A \quad 2.26$$

onde I representa a intensidade líquida dos raios X característicos (cps), c é a concentração (g.cm^{-2}), S a sensibilidade elementar ($\text{cps.g}^{-1}.\text{cm}^2$) e A é o fator de absorção (adimensional) para o elemento de interesse. A sensibilidade elementar S é dada pela equação

$$S = t.w.f \left(1 - \frac{1}{j} \right) G.\varepsilon \quad 2.27$$

Aqui, t representa o coeficiente de absorção do elemento para o efeito fotoelétrico na energia da radiação incidente ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$), w o rendimento da fluorescência para raios X da camada K , f a fração dos fótons emitidos como raios X K_α , $(1-1/j)$ a razão do salto na borda de absorção K , G o fator geométrico e ε é a eficiência do detector para o raio X característico emitido pelo material.

Por sua vez, o fator de absorção A é descrito por:

$$A = \frac{1 - e^{-(\chi.\rho_0.D)}}{\chi.\rho_0.D} \quad 2.28$$

sendo ρ_0 a densidade (g.cm^{-3}), D a espessura da amostra (cm), e χ o coeficiente de absorção total da amostra ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$), dado pela equação

$$\chi = \frac{\mu_0}{\text{sen}\theta_0} + \frac{\mu}{\text{sen}\theta} \quad 2.29$$

onde μ_0 e μ são os coeficientes de absorção da matriz ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) para as energias das radiações incidentes e dos raios X característicos, respectivamente, e θ_0 e θ são os ângulos das radiações incidente e emergente, respectivamente, em relação à superfície da amostra.

Multiplicando a equação 2.26 por $(\rho_0 \cdot D)$ no numerador e no denominador, tem-se que

$$I = c \cdot S \cdot A \cdot \frac{\rho_0 D}{\rho_0 D} \quad 2.30$$

Se considerarmos que

$$C = \frac{c}{\rho_0 D} \quad 2.31$$

e

$$A^* = A \cdot \rho_0 \cdot D \quad 2.32$$

tem-se que C também representa uma concentração adimensional e A^* o fator de absorção, dimensional ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$). Com isto, pode-se reescrever a equação 2.26 na forma

$$I = C \cdot S \cdot A^* \quad 2.33$$

Para amostras consideradas finas, o fator de absorção na equação 2.33 tem o valor unitário ($A^* = 1$) e para amostras espessas,

$$A^* = \frac{1}{\chi \cdot \rho_0 \cdot D} \quad 2.34$$

Análise

Na EDX tradicional, a determinação da sensibilidade elementar é normalmente realizada pela medida da intensidade dos raios X característicos emitidos pelos elementos de interesse contidos em uma amostra padrão contendo esse único elemento, onde os efeitos de absorção são desprezíveis. Desse modo são necessários vários padrões. Pode-se também, a partir de compostos com a menor quantidade de impureza possível, confeccionar padrões de espessura e concentração conhecidas em laboratório [102].

$$C_i = \frac{I_i}{I_p} \cdot s_i \cdot C_p \quad 2.35$$

Aqui, i representa o elemento de interesse, p o elemento utilizado como padrão interno, C a concentração (em ppm), s a sensibilidade relativa elementar (sem unidade; em relação ao elemento utilizado como padrão interno) e I a intensidade dos raios X característicos (cps).

Vale a pena ressaltar que existe uma alta correlação matemática entre a sensibilidade elementar e o número atômico dos elementos. Assim, com base nas sensibilidades elementares dos elementos contidos na solução padrão multielementar, pode-se estimar a sensibilidade para um elemento detectado na amostra não contido na solução padrão e conseqüentemente estimar a sua concentração na amostra de interesse. De maneira análoga, as mesmas equações podem ser utilizadas para a linha K_β e outras, como L e M , onde logicamente as sensibilidades elementares terão outros valores.

Limite de detecção

Em cada pico de um espectro de fluorescência de raios X há uma área devida em parte à intensidade dos raios X característicos (denominada intensidade líquida) de um elemento i e em parte à radiação de fundo ou *background* (BG) naquela região i . Portanto, o limite de detecção LD_i (cps) para cada elemento i está diretamente relacionado com a intensidade do background BG_i (cps) sob o pico desse elemento ^[3] de acordo com a equação

$$LD_i = 3 \cdot \sqrt{BG_i} \quad 2.36$$

Este limite pode ser expresso como uma concentração elementar (em ppm) que resulta em uma intensidade líquida igual a 3 vezes a raiz quadrada da intensidade do BG .

O limite de detecção é mais complicado para os elementos de número atômico abaixo de 13 (Alumínio), pois estes são afetados pelo baixo rendimento de fluorescência e outras limitações bem conhecidas em energia dispersiva, como o baixo valor para o efeito fotoelétrico, e a absorção dos raios X característicos pela janela de Berílio do detector e pelo meio (ar) entre a amostra e o detector. Trabalhando sob vácuo e com detector sem janela de Berílio é possível obter bons limites de detecção para elementos de número atômico mais baixo, como por exemplo 10 ng para O e 0,8 ng para Mg ^[156].

2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 vezes) e resolução na ordem de 2 a 5 nm (20 a 50 Å). Com esse equipamento, é possível analisar propriedades microestruturais, estruturas

deformacionais e, também, definir bordas de grãos e subgrãos, além de tornar possível a combinação da análise microestrutural com a microanálise química.

O funcionamento do MEV consiste na emissão de um feixe de elétrons por um canhão que contém um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,2 a 30 kV. A parte positiva (anodo) em relação ao filamento do microscópio atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa grande aceleração destes.

O canhão de elétrons usado no MEV é formado por três componentes (triodo), um desses componentes é a grade catódica (cilindro Wehnelt) que envolve o filamento de tungstênio e funciona como um eletrodo adicional de controle. Essa grade é polarizada negativamente por uma diferença de potencial de 0,5 kV, através de uma resistência variável em relação ao filamento e, a mesma atua no sentido de focar e controlar a quantidade de elétrons emitidos pelo filamento para dentro do canhão. A correção do percurso do feixe é realizada pelas lentes condensadoras, que alinha o feixe em direção à abertura da objetiva. Quanto maior a corrente que flui pelas condensadoras, menor o tamanho final do feixe eletrônico e conseqüentemente, menor a corrente do feixe que atinge a amostra.

A objetiva ajusta o foco do feixe de elétrons antes destes atingirem a amostra que será analisada. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra.

Ao atingir a amostra, o feixe interage com a região de incidência até uma profundidade que pode variar de 1 μ m a 6 μ m, dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida como volume de interação, e é ali que são gerados os sinais utilizados para a formação da imagem e para a microanálise. O volume de interação pode ser descrito como tendo a forma de uma pêra (conforme a figura 2.13). Nessa região tem-se a ocorrência de ionização, com a respectiva produção de elétrons em todo este volume. Esses elétrons são

chamados de elétrons secundários, e os que deixam a amostra são provenientes de uma região de pouca profundidade (cerca de 1nm). São estes os elétrons formam o sinal que fornece a imagem de maior resolução, resultado da pequena profundidade de onde se origina o sinal.

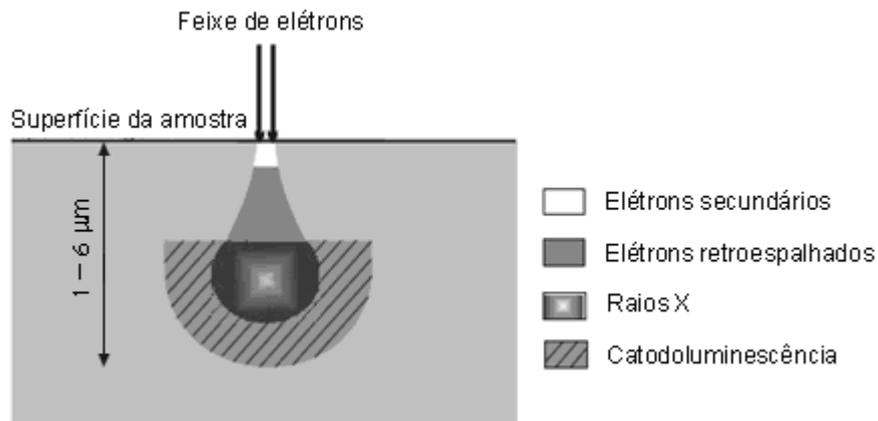


Figura 2. 13 – Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra.

É importante observar que os elétrons retroespalhados (ERE) produzidos em regiões mais profundas na amostra também têm energia suficiente para originar elétrons secundários quando estão voltando para a superfície. Isto significa que os elétrons secundários podem também ser gerados fora do volume de interação do elétron primário. Esta produção de elétrons secundários pode inclusive ocorrer fora da amostra, por exemplo, quando um elétron retroespalhado (ERE) atinge a parede da câmara da amostra ou a parte inferior da coluna.

Para que se possa obter um feixe de elétrons com o mínimo diâmetro e com brilho, é necessário que se tenha uma elevada tensão de aceleração do feixe primário. É sob estas condições que as imagens de elevada resolução são obtidas no MEV. Entretanto, como resultado do processo de detecção dos elétrons secundários, o sinal detectado contém também elétrons retroespalhados que irão influenciar na resolução espacial. Esta influência será maior quanto maior for a tensão aceleradora. Nessas circunstâncias a redução da tensão para valores entre 20 e 25 kV pode ser benéfica, pois irá diminuir o volume de interação.

Durante o processo de formação da imagem, o fluxo de informação do microscópio para o computador consiste na correlação entre localização dos pontos de incidência no plano (x,y) com o conjunto de intensidades correspondentes, originadas na amostra e captadas pelo detector de elétrons retroespalhados ou pelo detector de elétrons secundários, localizados dentro da câmara de vácuo. Quando a amostra é varrida pelo feixe, que tem sua posição de incidência variada (pelas bobinas eletromagnéticas), a tela do monitor é varrida simultaneamente com correspondência de posições, utilizando as intensidades dos detectores para cada ponto.

Detecção dos elétrons secundários

O detector mais usado na microscopia eletrônica de varredura é o detector do tipo Everhart-Thornley (ET). O detector é formado basicamente pelo cintilador, tubo de luz e a fotomultiplicadora. O detector é isolado eletricamente do resto do microscópio e possui na sua frente uma grade com potencial de +300 eV. Os elétrons secundários, que possuem energia inferior a 50 eV, são atraídos por esta grade carregada positivamente. Este sistema permite coletar de maneira eficiente os elétrons secundários provenientes da amostra. Entretanto, uma pequena fração de elétrons retroespalhados também atinge o detector.

Todos os elétrons que penetram no detector são acelerados em direção ao cintilador por uma tensão de +12 kV aplicada a um filme de alumínio depositado sobre o cintilador. Esse potencial deve ser alto para permitir que os elétrons tenham energia suficiente para produzir fótons de luz quando atingirem o cintilador. Através de uma janela óptica montada na parede da câmara de amostras, esses fótons são conduzidos a uma fotomultiplicadora que se encontra fora da câmara, onde são transformados num sinal elétrico que é amplificado até 10^8 vezes. Com esta montagem, a fotomultiplicadora não precisa estar sob o vácuo do

microscópio e, com isso, deixa também mais espaço livre na câmara para a manipulação das amostras e também para outros detectores. Este sistema permite uma grande amplificação do sinal dos elétrons secundários com pouco ruído. O detector de elétrons secundários é bastante eficiente, e as imagens dos elétrons secundários são facilmente interpretadas.

Mecanismos de contraste

A imagem observada no MEV é o resultado da variação de contraste que ocorre quando um feixe de elétrons primários varre ponto a ponto a superfície da amostra. De maneira geral, as variações de contraste ponto a ponto ocorrem devido à variação do número de elétrons que são emitidos da amostra e que atingem o detector. As informações contidas numa imagem só podem ser corretamente interpretadas se o mecanismo que originou este contraste for corretamente entendido. Os mecanismos mais importantes que influenciam as imagens e o contraste estão associados com as imagens de elétrons secundários.

O contraste devido à topografia é em geral mais facilmente entendido analisando uma amostra de superfície rugosa. Os elétrons que são emitidos a partir do ponto mais alto da superfície da amostra não sofrem obstrução no seu caminho em direção ao detector, sendo praticamente todos captados e são de grande contribuição para o sinal. Já os elétrons emitidos de um ponto mais baixo, tem seu caminho obstruído pelas elevações do relevo em direção ao detector, podendo ser reabsorvido pela amostra. O resultado disso é que as regiões direcionadas para o detector aparecem mais claras do que aquelas que se encontram escondidas. Estas regiões que se encontram ocultas ao detector podem ser bombardeadas pelos elétrons primários e, conseqüentemente, emitir elétrons secundários. Esses elétrons secundários podem ser coletados graças ao campo elétrico aplicado na grade do detector, que

deforma a trajetória dos elétrons secundários, mas mesmo neste caso a intensidade do sinal é diminuída.

Outro efeito que modifica o sinal é o efeito de inclinação de superfície, onde o número de elétrons secundários que atingem o detector varia com a inclinação da amostra em relação ao feixe de elétrons primários. Ao inclinar a superfície da amostra, a emissão de elétrons secundários aumenta segundo a relação:

$$emissão \propto \frac{1}{\cos \varphi} \quad 2.37$$

onde φ é o ângulo entre o feixe de elétrons primários e a normal à superfície da amostra. A medida que φ aumenta, a emissão aumenta proporcionalmente. Isso gera um aumento no contraste. Fisicamente o que ocorre é que os elétrons primários têm um maior número de interações próximo à superfície, aumentando assim a probabilidade de elevação na produção de elétrons secundários. Portanto, pequenas rugosidades e detalhes na superfície podem se tornar visíveis aumentando-se a inclinação da amostra. Os ângulos de inclinação mais indicados para os detectores de elétrons secundários ficam na faixa de 30 a 45°.

Nas bordas de certas amostras existe um aumento da intensidade do sinal. Quando o feixe eletrônico atinge a amostra em um ponto fora da borda, somente os elétrons secundários gerados a poucos nanômetros da superfície é que são capazes de escapar da amostra e contribuir para o sinal. Porém, quando os elétrons atingem o material na borda da amostra, uma maior quantidade de elétrons secundários são gerados, porque neste caso os elétrons sairão de uma maior região do volume de interação. A redução na tensão de aceleração do feixe irá produzir um menor volume de interação e, conseqüentemente, menor efeito do contraste de arestas.

Dependendo do mecanismo de formação, os elétrons secundários podem ser de 3 tipos: I, II e III. Os do tipo I são produzidos diretamente pelos elétrons primários do feixe quando estes penetram na amostra. Os do tipo II são resultantes da interação dos elétrons retroespalhados no momento da sua saída da amostra. Os elétrons do tipo II também pode conter informações sobre a composição química da amostra e informações de uma profundidade associada com estes elétrons altamente energéticos.

Somente os elétrons secundários do tipo I contêm informações da superfície. Nos materiais de baixo número atômico estes sinais são a maior parte dos elétrons secundários que deixam a amostra. À medida que o número atômico aumenta a proporção de elétrons secundários do tipo I para o tipo II cai consideravelmente.

Os elétrons secundários do tipo III se originam da interação entre elétrons retroespalhados emitidos pela amostra com partes do microscópio, tais como a base da lente objetiva e as paredes da câmara. Assim como acontece com os elétrons secundários tipo II, a quantidade de elétrons secundários do tipo III produzida também está diretamente relacionada com o coeficiente de emissão dos elétrons retroespalhados.

O contraste resultante deste mecanismo permite que sejam distinguidos numa imagem regiões com diferentes composições. Também, quanto maior o número atômico (Z) do material menor o volume de interação, e conseqüentemente maior a resolução.

Microanálise por energia dispersiva

Com o MEV também é possível fazer uma micro-análise em qualquer ponto e/ou regiões definidas sobre a imagem da amostra observada, como por exemplo determinar a composição de uma microinclusão presente na amostra. Isso tudo é possível porque quando o feixe de elétrons primários atinge a amostra, seus átomos são excitados e, ao voltarem para o

estado fundamental, emitem raios X com energias características dos átomos presentes na amostra. Esses raios X são assim identificados em termos de sua energia e contados pelo detector de raios X localizado dentro da câmara de vácuo do MEV. Então o conjunto hardware e software do sistema, ao fazer a aquisição, gera o espectro relativo ao número de contagens em função da energia em KeV, identificando assim, os elementos químicos presentes na amostra e sua concentração. Desta forma é possível determinar a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro. A micro-análise é uma técnica não destrutiva e com ela é possível determinar elementos presentes na amostra em quantidades superiores a 1 ou 2 %.

Capítulo III – Parte Experimental

Neste capítulo serão listadas as amostras analisadas no presente trabalho, bem como sua procedência. Também serão descritos os procedimentos utilizados para se preparar as amostras que foram analisadas pelas diferentes técnicas utilizadas, bem como o procedimento experimental executado durante a realização das caracterizações e análises de dados de cada técnica.

3.1 – Amostras Analisadas

Dez lotes de amostras de quartzo foram coletados em regiões diferentes. De cada lote foi separado um pequeno número de amostras representativo de suas respectivas lavras. As amostras foram então divididas em três grupos: Quartzo Ametista – QA, Quartzo Fumê – QF e Quartzo Leitoso – QL.

A tabela III.1 exibe todas as amostras caracterizadas neste trabalho, sua variedade e procedência.

Tabela III. 1 - Amostras caracterizadas, variedade e procedência.

Amostras	Cidade	Estado
QA01	Marabá	PA
QA02	Aripuanã 1	MT
QA03	Pontes de Lacerda	MT
QA04	Aripuanã 2	MT
QF01	Araçuaí	MG
QF02	Galiléia	MG
QF03	Governador Valadares	MG
QL01	Tapicuruí	MG
QL02	Governador Valadares	MG
QL03	Cuiabá	MT

Visualmente todas as amostras são bem cristalinas e dos três grupos apenas as amostras de ametista mostraram variação considerável de cor. As demais se apresentam com um bom grau de homogeneidade em cor e transparência. A seguir, nas figuras 3.1 e 3.2, são exibidas fotos das amostras de quartzo analisadas.



QA01 – Ametista, Marabá – PA



QA02 – Ametista, Aripuanã 1 – MT



QA03 – Ametista, Pontes de Lacerda – MT



QA04 – Ametista, Aripuanã 2 – MT

Figura 3. 1 – Amostras de quartzo ametista analisadas.



QF01 – Fumê, Araçuaí – MG



QF02 – Fumê, Galiléia – MG



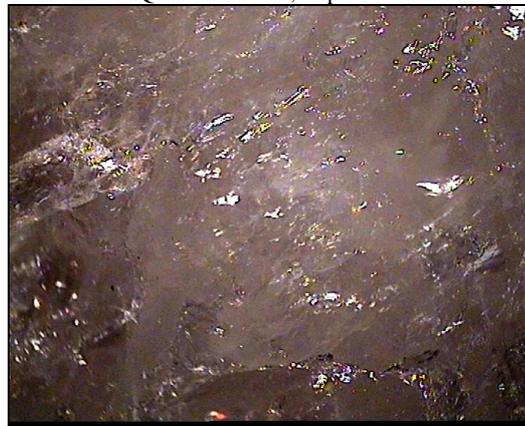
QF03 – Fumê, Governador Valadares – MG



QL01 – Leitoso, Tapicuru – MG



QL02 – Leitoso, Governador Valadares – MG



Q303 – Leitoso, Cuiabá – MT

Figura 3. 2 – Amostras de quartzo fumê e leitoso analisadas.

3.2 – Fluorescência de Raios X (EDX)

As amostras de quartzo estudadas neste trabalho foram inicialmente trituradas por esmagamento, utilizando uma prensa manual, até atingirem tamanho aproximado de 62 μm . Este procedimento foi utilizado como medida preventiva para que não ocorresse a contaminação das amostras nos moinhos do DRM / UFMT, visto que a quantidade de cada amostra era muito pequena.

O pó obtido foi então pulverizado com almofariz e pistilo de ágata até que o tato fosse insensível à granulometria da amostra. Utilizando uma peneira apropriada (marca Granutest) foi possível separar o produto da pulverização com tamanho de grão inferior a 38 μm , que foi posteriormente utilizado para a preparação das pastilhas prensadas utilizadas nas análises por EDX. As pastilhas foram confeccionadas numa prensa manual (marca AMEF). Os minerais foram prensados em sua forma pura (sem a adição de qualquer tipo de ligante que favorecesse a coesão dos grãos) com uma carga de aproximadamente seis toneladas durante período de 1 minuto, para sua correta acomodação num molde de alumínio de 22 mm de diâmetro.

Para a realização das análises utilizou-se um equipamento Shimadzu modelo EDX-700HS, com feixe de 10 mm de diâmetro e em vácuo, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA / ICET / UFMT). Utilizou-se a rotina *quant FP*[®] (quantitativa por parâmetros fundamentais e padrões internos) disponíveis nos equipamentos Shimadzu.

3.3 – Difração de raios X (XRD)

O processo de pulverização descrito no item anterior foi também utilizado para a preparação das amostras que seriam analisadas por XRD. Depois de pulverizadas as amostras foram montadas em um porta-amostra de Al de carga frontal. Utilizou-se um equipamento Shimadzu (modelo XRD 6000) pertencente ao LAMUTA / ICET / UFMT equipado com tubo de cobre ($\text{Cu-K}_\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite (posicionado entre amostra e detector). A tensão e corrente utilizadas para a aquisição de dados foi de 40 kV e 30 mA, o que caracteriza potência de 1,2 kW. O perfil de difração de cada amostra foi adquirido na faixa angular de 15° a 85° (2θ), com passo de $0,01^\circ$ e 3 segundos de aquisição por ponto. Foram utilizadas fendas de divergência e espalhamento de $0,5^\circ$ e fenda de recepção de 0,15 mm.

Para se demonstrar a reprodutibilidade do procedimento de alinhamento utilizado para o difratômetro, este foi repetido várias vezes em datas diferentes, e depois de cada procedimento foi realizada a aquisição do difratograma de uma amostra de silício cristalino padrão (Silicon 99,99% - 325 mesh) fornecido pela Shimadzu. A tabela abaixo mostra a posição esperada para alguns dos picos de difração do Si padrão bem como as posições obtidas após o alinhamento realizado em diferentes datas.

Tabela III. 2 – Dados sobre a posição dos principais picos do Si padrão obtidas após diferentes procedimentos de alinhamento do difratômetro. Dados escolhidos de forma aleatória (informações retiradas do diário do equipamento, páginas 37 e 38).

Posições esperados para o padrão de Si (°)	28,443	47,303	88,031	114,094	136,897
07/12/07	28,444	47,310	88,035	114,085	136,895
07/12/07 I	28,441	47,310	88,032	114,098	136,894
07/12/07 II	28,443	47,310	88,038	114,09	136,896
07/12/07 III	28,444	47,309	88,034	114,089	136,89
09/12/07	28,438	47,307	88,033	114,092	136,902
10/12/07	28,44	47,303	88,033	114,09	136,887
Média	28,441	47,308	88,034	114,090	136,894
Desvio Padrão	0,0024	0,0028	0,0021	0,0043	0,0052

Fica claro que conseguiu-se definir uma estratégia de alinhamento do difratômetro e montagem da amostra com boa reprodutibilidade para as medidas de difração de raios X.

Alguns testes também foram realizados com o intuito de se melhorar a qualidade do refinamento de dados pelo método de Rietveld, levando-se em conta o tempo de aquisição por passo do difratograma. A tabela III.3 mostra a média e o desvio padrão para os principais picos de uma amostra de quartzo ametista, apresentando diferenças na terceira ou quarta casa decimal para todos os picos, esses dados mostram o alto grau de reprodutibilidade conseguido durante o procedimento de análise. Apesar das pequenas diferenças, as medidas realizadas com três segundos por ponto melhoraram a qualidade do refinamento.

Tabela III. 3 – Medidas de difração de raios X da mesma amostra com diferentes tempos de aquisição (a nomenclatura da amostra – QA01*53*1, esta carregando informações da amostra [QA01], da abertura da peneira [53 μ m] e o tempo em segundos, por ponto na aquisição dos dados [1, 3 ou 5]). São mostrados o ângulo 2θ ($^{\circ}$), distância interplanar (\AA), largura a meia-altura ($^{\circ}$), intensidade integrada (cps) e intensidade normalizada.

Amostra	ângulo	d-valor	FWHM	I	I/max
QA01531	26,6196	3,34599	0,1158	14813	100
QA01533	26,6143	3,34664	0,1158	35610	100
QA01535	26,6152	3,34653	0,1141	72491	100
média	26,6163	3,34638	0,1152	-	-
d-p	0,003	0,0004	0,01	-	-
QA01531	20,8333	4,26039	0,1190	2600	18
QA01533	20,8329	4,26047	0,1167	7894	22
QA01535	20,8324	4,26057	0,1158	13281	18
média	20,8328	4,26047	0,1171	-	-
d-p	0,0005	0,0001	0,002	-	-
QA01531	50,1211	1,81856	0,1069	2022	14
QA01533	50,1193	1,81863	0,1091	6046	17
QA01535	50,1196	1,81862	0,1062	10242	14
média	50,1200	1,81860	0,1074	-	-
d-p	0,001	0,00004	0,0005	-	-
QA01531	36,5320	2,45765	0,1025	1204	8
QA01533	36,5295	2,45782	0,1059	3528	10
QA01535	36,5288	2,45786	0,1064	5953	8
média	36,5301	2,45777	0,1049	-	-
d-p	0,002	0,0001	0,002	-	-

Para a obtenção de informações estruturais e microestruturais confiáveis, fez-se o refinamento das estruturas cristalinas pelo Método de Rietveld, utilizando o programa GSAS [65]. Para a retirada dos parâmetros instrumentais do equipamento foi medido um padrão de difração da Ítria (Y_2O_3) com pureza de 99,99% (cedido pelo Dr. Luis Gallego Martinez do IPEN / CNEN / SP), que pode ser visualizado na figura 3.3. Neste caso, a medida foi realizada mantendo-se as mesmas configurações utilizadas para a medida das amostras de quartzo.

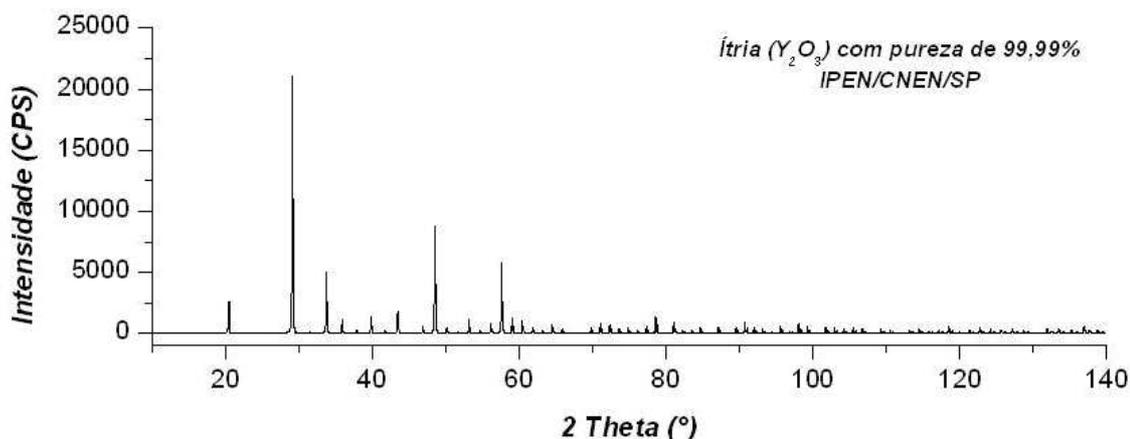


Figura 3. 3 – Difratoograma do padrão de ítria utilizado neste trabalho.

Os resultados obtidos foram comparados com três bancos de dados. As primeiras comparações foram feitas no programa gerenciador do difratômetro que utiliza o banco de dados da ICSD (2004). Uma outra base de dados utilizada é aberta, disponível para consultas na internet a partir do sítio do *Mincrust* (<http://database.iem.ac.ru/mincrust/search.php>). Neste caso, o difratograma foi comparado com o cartão número 5287 (íttria). Utilizou-se também a base de dados cristalográficos disponível no Portal de Pesquisa / CAPES (<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>), na área de ciências exatas e da terra, que também se utiliza da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Neste último caso, os dados experimentais foram compatíveis com o cartão 16394 (íttria).

Para todas as amostras do quartzo α ametista foram refinados os seguintes parâmetros da amostra: de cela unitária, posições atômicas e fatores de temperatura e orientação preferencial (March-Dollase). Todas as amostras tiveram a orientação preferencial do plano 212 refinada, o que contribuiu consideravelmente para a qualidade do refinamento. Nos parâmetros instrumentais foram refinados o fator área da última linha do perfil de emissão do equipamento, que descreve a contribuição da radiação $\text{CuK}\beta$, background utilizando polinômio de Chebychev de sétima ordem e o erro do zero do goniômetro. Foram utilizados

nos refinamentos valores fixos de raio do goniômetro (185 mm). O fator de polarização de Lorentz também foi refinado, pois o equipamento de difração usa um monocromador.

3.4 – Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada em uma única amostra de ametista (QA01), que foi analisada em sua forma natural (bulk). Antes do procedimento de análise a amostra foi deixada em banho de ultra-som (com água deionizada) por 10 minutos, para a limpeza de sua superfície, e posteriormente secada com ar quente antes da realização das medidas.

As imagens foram obtidas com um equipamento JEOL 5600-LV pertencente ao Laboratório Nacional de luz Síncrotron (LNLS / Campinas-SP). O equipamento contava com um sistema de microanálise por fluorescência de raios X fabricado pela Noran (modelo Voyager). As medidas foram feitas em baixo vácuo, com tensão de aceleração do feixe de 15 kV. O tempo de contagem para cada microanálise (EDS) foi de 100 s.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

4.1 – Fluorescência de raios X (EDX)

A técnica de EDX foi utilizada para se determinar a concentração dos elementos químicos presentes nas diferentes amostras de quartzo estudadas, buscando identificar diferenças de composição entre as amostras extraídas de localidades e/ou lavras diferentes.

Neste caso observou-se que, além da composição característica do quartzo, formada principalmente de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , também foram identificados e quantificados outros elementos químicos presentes em pequena quantidade, como S, Ca, Ni, Cu, Zn, K, Cr, Zr e Cl. Os resultados obtidos para a quantidade dos diferentes elementos (em % e ppm) encontrados nas amostras de quartzo ametista são mostrados na tabela IV.1.

Tabela IV. 1 – Composição química (em porcentagem de massa e ppm) obtida por EDX para as amostras de quartzo ametista analisadas.

	QA01		QA02		QA03		QA04	
	wt.%	ppm	wt.%	ppm	wt.%	ppm	wt.%	ppm
SiO_2	97,8	978200	98,3	982700	99,0	989600	97,8	978076
Al_2O_3	1,86	18600	1,55	15541	0,872	8724	1,99	19880
SO_3	0,164	1642	0,039	389	0,040	403	0,046	455
Fe_2O_3	0,119	1191	0,077	767	0,072	723	0,071	710
CaO	0,017	174	-	-	-	-	0,013	130
NiO	0,005	51	0,007	71	0,008	77	0,006	57
CuO	0,005	47	0,005	51	0,006	61	0,005	47
ZnO	0,005	47	0,004	39	0,004	40	0,004	40
Cl	0,004	44	0,003	29	0,005	54	0,009	85
K_2O	-	-	0,029	289	0,020	199	0,032	318
Cr_2O_3	-	-	0,013	132	0,009	86	0,009	89
ZrO_2	-	-	-	-	-	-	0,004	44

Observa-se que as amostras de quartzo ametista analisadas apresentam concentrações de SiO_2 entre 98 e 99 %. Além disso, nota-se que a quantidade de Al é sempre superior à de átomos de Fe. Essa diferença fica ainda maior se levarmos em conta a concentração em

porcentagem atômica, visto que o Fe é bem mais pesado que o Al. As concentrações de Al medidas variam de 8700 a 19900 ppm, enquanto que as concentrações de Fe variaram de 700 a 1200 ppm.

Outras impurezas como Ni, Cu, Zn e Cl foram detectadas em quantidades muito parecidas (dentro do erro experimental) para todas as amostras, indicando que as quantificações desses elementos não seriam úteis para a possível identificação da procedência das gemas analisadas através de sua composição química. Por outro lado, os elementos S, Ca, K, Cr e Zr mostram alguma variação, mas seria necessária a análise de um grande número de amostras de cada localidade para se ter certeza que a composição química desses elementos é suficientemente homogênea para fornecer informações precisas de sua procedência.

Através da análise dos dados que dispomos, (i) as amostras provenientes de Marabá – PA (QA01) poderiam ser identificadas pela ausência de K, Cr e Zr em sua composição química, (ii) as amostras provenientes de Aripuanã 2 – MT (QA04) pela presença de todos os elementos químicos listados, e (iii) as amostras provenientes de Aripuanã 1 – (QA02) e Pontes de Lacerda (QA03) pela ausência, apenas, dos elementos químicos Ca e Zr. Por outro lado, as amostras provenientes dessas duas últimas localidades poderiam ser distinguidas entre si pelas diferentes concentrações de Al apresentadas: enquanto a amostra QA02 apresenta cerca de 16000 ppm de Al_2O_3 , a amostra QA03 apresenta apenas a metade deste valor. Claro que, com o grande número de depósitos sendo explorados atualmente no Brasil (e também no mundo), esse tipo de comparação ficaria impraticável. Segundo alguns autores, é pouco provável que o conteúdo destas impurezas possa ser relacionado às diferentes características geológicas entre esses depósitos ^[9,10,11].

Tabela IV. 2 – Composição química (em porcentagem de massa e ppm) obtida por EDX para as amostras de quartzo fumê analisadas.

	QF01		QF02		QF03	
	%	ppm	%	ppm	%	ppm
SiO ₂	98,8	988700	97,8	978500	98,8	988400
Al ₂ O ₃	0,867	8671	1,92	19240	0,922	9222
SO ₃	0,156	1564	0,128	1281	0,140	1399
Fe ₂ O ₃	0,075	751	0,066	663	0,068	680
Cr ₂ O ₃	0,008	83	0,010	95	0,007	73
NiO	0,008	77	0,007	73	0,007	66
CuO	0,005	52	0,006	64	0,008	77
MnO	0,005	49	0,008	81	0,007	71
ZnO	0,004	40	0,004	41	0,005	49

As amostras de quartzo fume apresentaram concentrações de Si entre 98 e 99 %. Todas as amostras apresentaram conteúdos muito parecidos de enxofre, entre aproximadamente 1300 e 1600 ppm, e de ferro entre 650 e 750 ppm.

Uma análise da tabela acima mostra que, com exceção do conteúdo de Al para a amostra QF02, todos os demais elementos apresentam conteúdos muito similares (entre 40 e 100 ppm), indicando que não há diferenças significativas entre as composições químicas de amostras de quartzos fumê de procedências diferentes. Pelo menos este é o caso das amostras de três procedências analisadas neste trabalho.

Tabela IV. 3 – Composição química (em porcentagem de massa e ppm) obtida por EDX para as amostras de quartzo leitoso analisadas.

	QL01		QL02		QL03	
	%	ppm	%	ppm	%	ppm
SiO ₂	98,8	988410	99,0	990178	98,1	981684
Al ₂ O ₃	0,884	8842	0,819	8191	1,71	17151
SO ₃	0,149	1493	0,073	727	0,048	481
Fe ₂ O ₃	0,088	808	0,066	664	0,044	440
NiO	0,011	114	0,006	62	0,007	74
Cr ₂ O ₃	0,010	96	0,004	40	-	-
MnO	0,007	71	0,004	42	0,006	63
CuO	0,005	53	0,005	52	0,006	60
ZnO	0,005	45	0,004	41	0,004	43

As análises químicas realizadas nas amostras de quartzo leitoso provenientes de três localidades, duas de Minas Gerais (QL01 e QL 02) e uma de Mato Grosso (QL03), mostram que a amostra QL03 (Cuiabá – MT) apresenta o dobro da concentração de Al (19000 ppm) das demais amostras (8500 ppm) e, principalmente, a ausência de Cromo em sua composição (níveis de cromo abaixo do limite de detecção do equipamento). Por outro lado, a amostra QL01 (Tapicuru – MG) pode ser diferenciada da amostra QL02 (Gov. Valadares – MG) pela maior quantidade de enxofre (1500 ppm contra 700 e 500 ppm das demais amostras) e níquel (110 ppm contra 60 e 70 ppm das demais amostras) em sua composição.

O conteúdo de Si variou novamente entre 98 e 99 %, como também ocorreu para as outras variedades de quartzo estudadas neste trabalho, não havendo estatística suficiente para concluir se há diferenças na composição química que caracterize sua origem.

4.2 – Difração de raios X (XRD)

As análises por difração de raios X mostraram que as amostras são constituídas de uma única fase cristalina, o quartzo α . Portanto, se existem outras fases além do próprio quartzo nas amostras, suas proporções, com relação à fase majoritária, estão abaixo da sensibilidade da técnica.

A Figura 4.1 mostra os difratogramas das quatro amostras de quartzo ametista analisadas durante o trabalho, todos muito parecidos e compatíveis com o perfil esperado (valores de a, c e posições atômicas) para o quartzo α , disponíveis no banco de dados da CAPES – ICSD, cartões de número 156196, 156197, 174113, 16331, 16332 e 26429. Todas as amostras de quartzo analisadas neste trabalho apresentaram essa mesma estrutura cristalina.

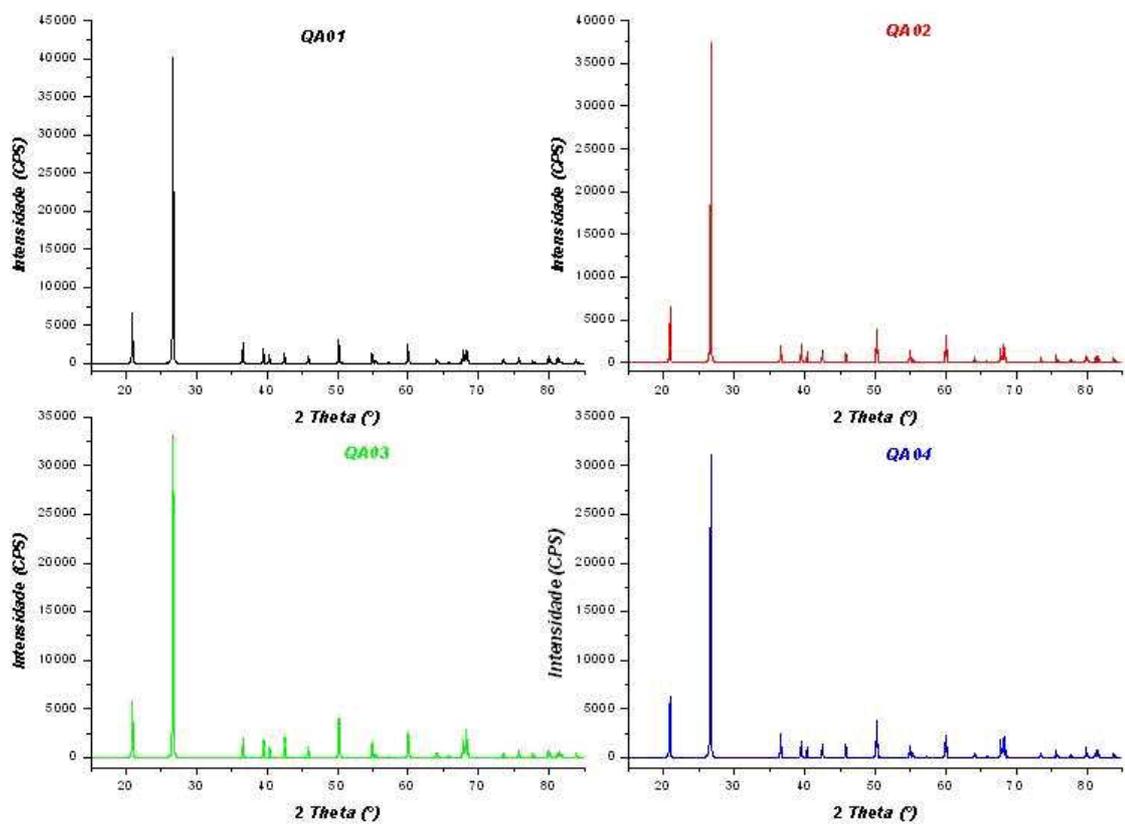


Figura 4. 1 – Difratoogramas obtidos para as amostras de quartzo ametista.

A figura 4.2 mostra a região referente à difração dos planos da família (101) para as amostras de quartzo ametista analisadas. Podem ser notadas pequenas diferenças com relação à posição dos picos (2θ) para as diferentes amostras e, conseqüentemente, também de suas distâncias interplanares e parâmetros de rede. Essas diferenças são mostradas na tabela IV.4.

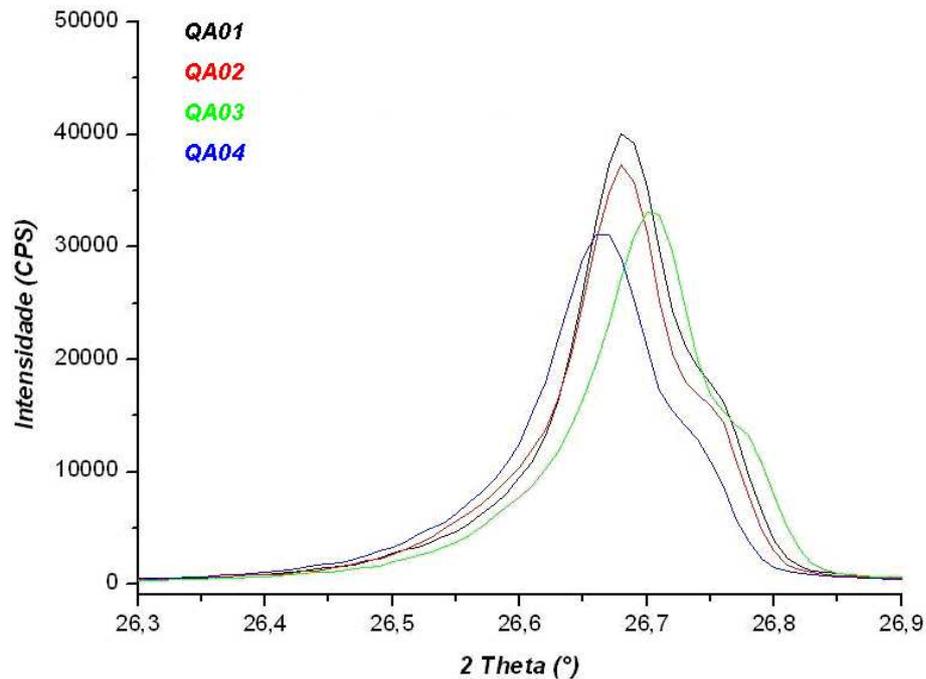


Figura 4. 2 – Comparativo dos picos referentes à família de planos (101) para as amostras de quartzo ametista analisadas.

Tabela IV. 4 – Informações com dados não refinados para as amostras de quartzo ametista

hkl 1 0 1	QA01	QA02	QA03	QA04
2 θ (°)	26,6747	26,6722	26,6881	26,6478
d-Val (Å)	3,33920	3,33951	3,33755	3,34251
FWHM	0,0926	0,0914	0,1216	0,1186
I (cps)	30158	28142	21068	19879

Outra característica importante observada nos difratogramas foi que, para os picos de difração que aparecem a partir de 36° (2θ), ocorre a duplicação dos picos. Uma consequência da presença das radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ no feixe incidente, que não é completamente monocromático, e do aumento da resolução do equipamento para maiores ângulos de difração.

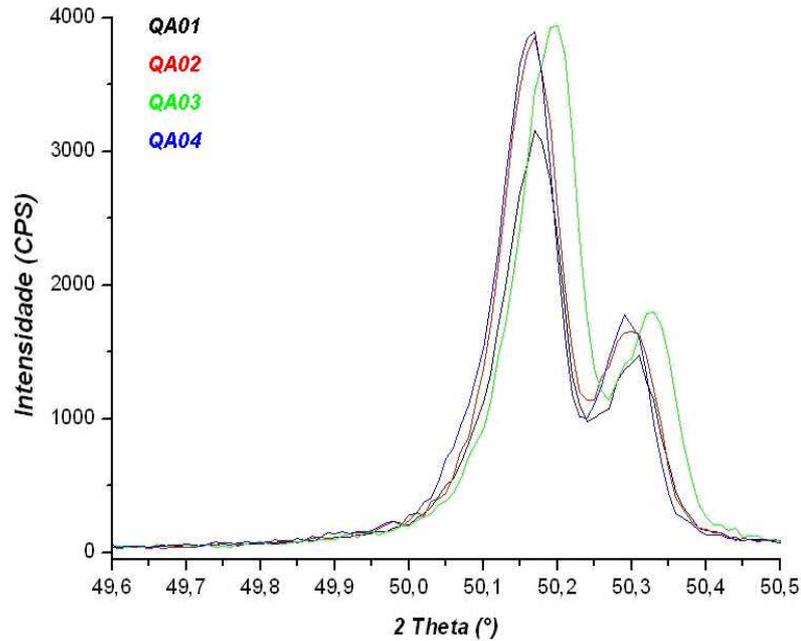


Figura 4. 3 – Comparativo dos picos referentes à família de planos (112) para as amostras de quartzo ametista analisadas.

Tabela IV. 5 – Informações com dados não refinados para as amostras de quartzo ametista

hkl 1 1 2	QA01	QA02	QA03	QA04
2θ (°)	50,1629	50,1603	50,1844	50,1552
d-Val (Å)	1,81715	1,81724	1,81642	1,81741
FWHM	0,0985	0,0965	0,0989	0,0937
I (cps)	2810	3500	3630	3535

Comparando-se dois dos principais picos do quartzo, nota-se que os picos apresentam diferenças nos valores obtidos para as distâncias interplanares apenas na terceira casa decimal, mostrando a pequena dependência existente entre os parâmetros de rede e a concentração de impurezas.

A largura a meia-altura (FWHM) para o pico de difração referente à família de planos (101) das amostras QA01 e QA02 (Tabela IV.4) é menor que os encontrados para as demais amostras de ametista, fator indicativo de uma maior cristalinidade dessas duas amostras na direção perpendicular a esta família de planos cristalinos. Para a família de planos (112), as larguras a meia-altura têm valores similares para todas as quatro amostras, indicando a

existência de um tamanho de cristalito anisotrópico, pelo menos para as amostras QA01 e QA02.

As figuras 4.4 e 4.5 mostram os picos de difração das famílias de planos (101) e (112) para as amostras de quartzo fumê. As tabelas IV.6 e IV.7 mostram, respectivamente, posição do máximo de difração, distância interplanar, largura a meia-altura e intensidade máxima para os picos de difração das mesmas famílias de planos para o mesmo conjunto de amostras.

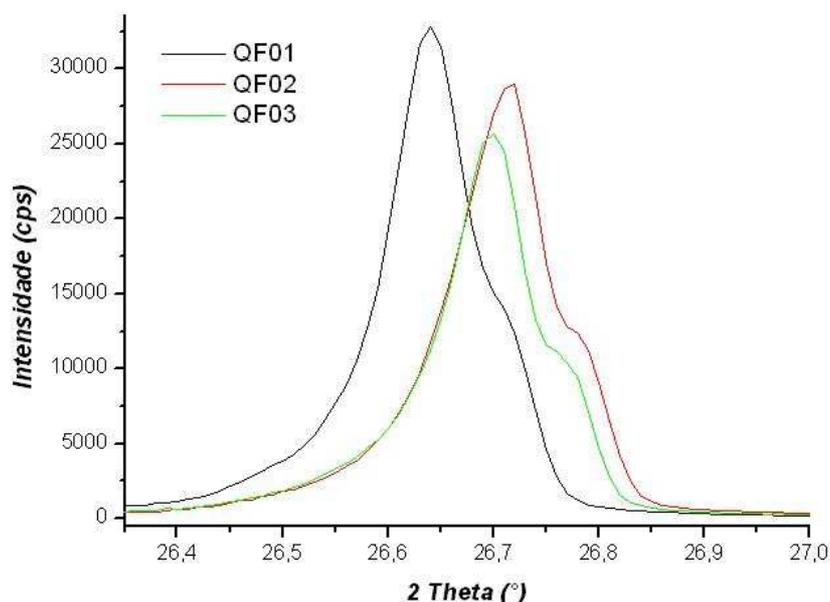


Figura 4. 4 – Comparativo dos picos referentes à família de planos (101) para as amostras de quartzo fumê analisadas.

Tabela IV. 6 – Informações com dados não refinados para as amostras de quartzo fumê.

hkl 1 0 1	QF01	QF02	QF03
2θ (°)	26,6269	26,6894	26,6792
d-Val (Å)	3,33483	3,33739	3,33865
FWHM	0,1171	0,0958	0,1211
I (cps)	20652	1982	14998

Os dados obtidos para a família de planos (101) mostram uma variação na terceira casa decimal da distância interplanar obtida. Esta variação é muito mais significativa que a observada para as amostras de quartzo ametista, e bem superior ao erro experimental

verificado durante o alinhamento do equipamento, o que garante que essas variações nas distâncias interplanares realmente refletem mudanças na estrutura cristalina. Particularmente, a amostras QF01 (Araçuaí – MT) apresentou uma distância interplanar bem diferentes das demais (3,3348 Å contra 3,3374 e 3,3387 Å), como pode ser notado na figura 4.4, e tabela IV.6.

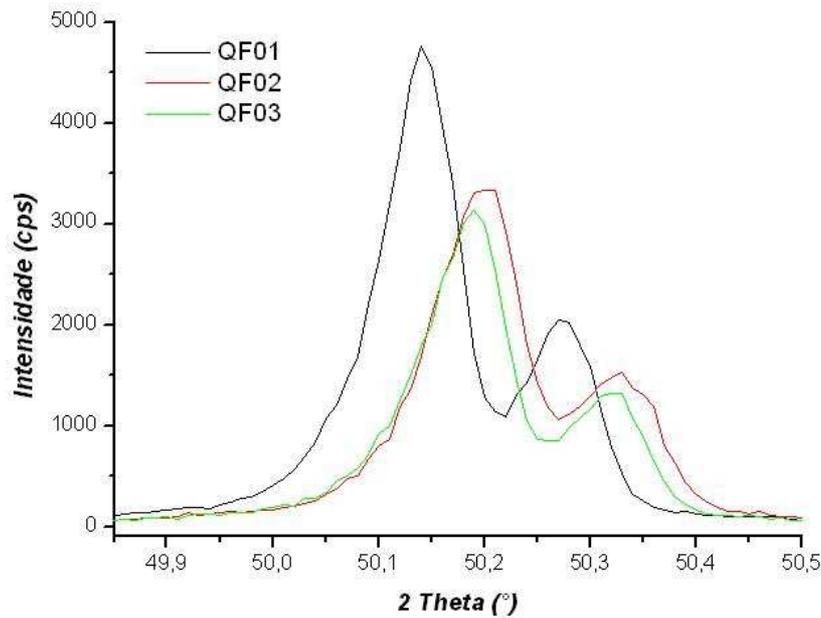


Figura 4. 5 – Comparativo dos picos referentes à família de planos (112) para as amostras de quartzo fumê analisadas.

Tabela IV. 7 – Informações com dados não refinados para as amostras de quartzo fumê.

hkl 1 1 2	QF01	QF02	QF03
2 θ (°)	50,1351	50,1885	50,1774
d-Val (Å)	1,81575	1,81628	1,81666
FWHM	0,0906	0,1032	0,0977
I (cps)	4201	3087	2761

Com relação à largura a meia altura dos picos, nota-se que a amostra que apresenta maior tamanho do cristalito (menor largura a meia-altura) na direção (101) é a amostra QF02, enquanto que as demais amostras de quartzo fumê apresentam tamanhos de cristalito que se equiparam, mas menores que os observados para a amostra QF02. Na direção (112), a amostra

que apresenta maior tamanho de cristalito é a QF01. As amostras QF02 e QF03 apresentam tamanhos de cristalitos menores, mas similares entre si.

As figuras 4.6 e 4.7 mostram os picos de difração das famílias de planos (101) e (112) para as amostras de quartzo leitoso. As tabelas IV.8 e IV.9 mostram, respectivamente, posição do máximo de difração, distância interplanar, largura a meia-altura e intensidade máxima para os picos de difração dessas mesmas famílias de planos para as amostras de quartzo leitoso.

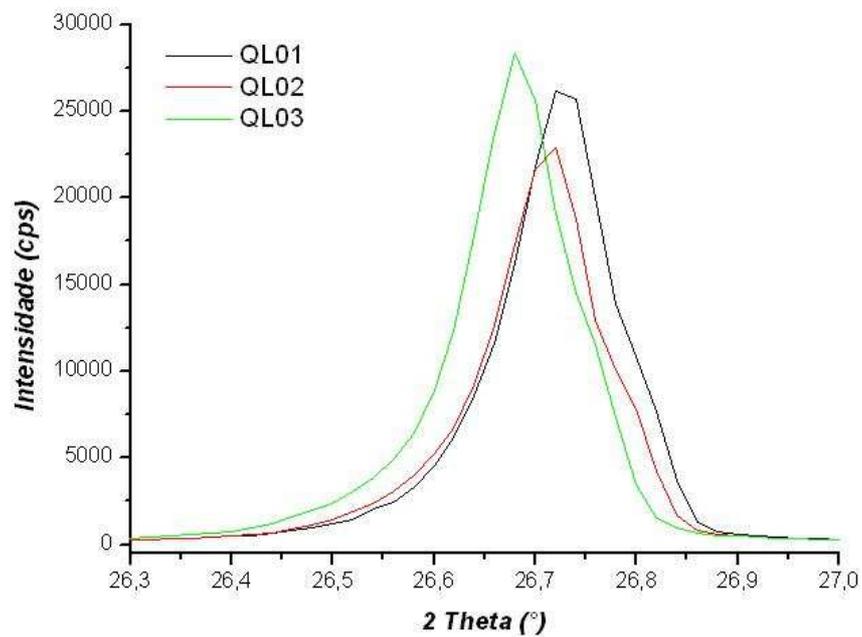


Figura 4. 6 – Comparativo dos picos referentes à família de planos (101) para as amostras de quartzo leitoso analisadas.

Tabela IV. 8 – Informações com dados não refinados para as amostras de quartzo leitoso.

hkl 1 0 1	QL01	QL02	QL03
2 θ (°)	26,7103	26,6917	26,6649
d-Val (Å)	3,34508	3,33711	3,34040
FWHM	0,1527	0,1402	0,1303
I (cps)	14889	14113	17212

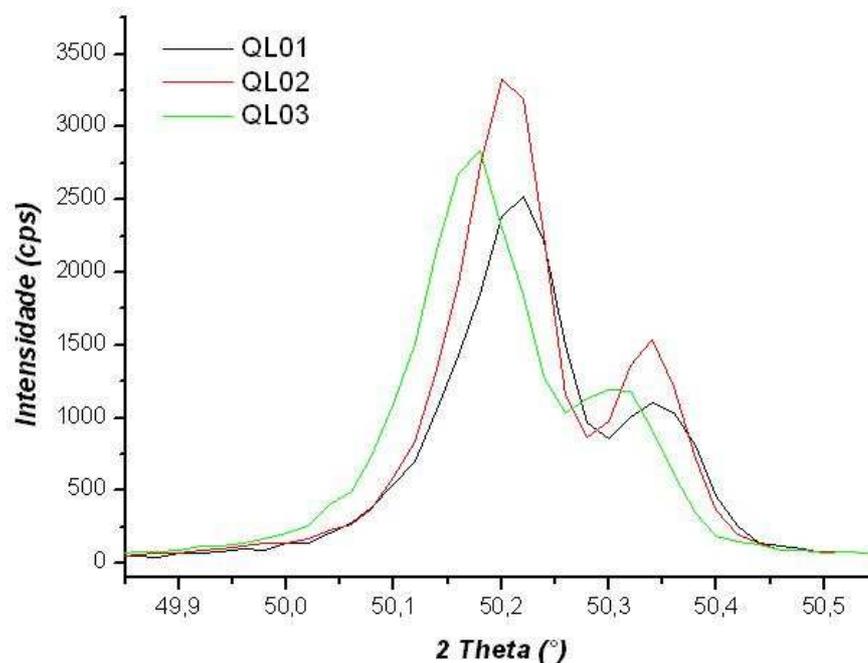


Figura 4. 7 – Comparativo dos picos referentes à família de planos (112) para as amostras de quartzo leitoso analisadas.

Tabela IV. 9 – Informações com dados não refinados para as amostras de quartzo leitoso.

hkl 1 1 2	QL01	QL02	QL03
2θ (°)	50,2041	50,1978	50,1672
d-Val (Å)	1,81809	1,81597	1,81700
FWHM	0,1162	0,1018	0,1165
I (cps)	2181	3000	2465

Os dados apresentados nas tabelas IV.8 e IV.9 mostram variação na terceira casa decimal para a distância interplanar dos planos (101) e (112), uma variação significativa, e bem superior ao erro experimental verificado durante o alinhamento, indicando novamente que a variação da distância interplanar para as amostras de quartzo leitoso está claramente relacionada a mudanças na estrutura cristalina do material.

Com relação às larguras a meia-altura observadas (ver tabelas IV.10, 11e 12), nota-se que a amostra QL03 apresenta o maior tamanho de cristalino na direção (101) e a amostra QL01 o menor. Na direção (112) é a amostra QL02 que apresenta o maior valor do tamanho de cristalito, enquanto as demais amostras apresentam valores menores e semelhantes entre si.

A seguir, nas tabelas IV.10 a IV.12, são mostrados os tamanhos de cristalito aproximados, obtidos através da fórmula de Scherrer ^[26] utilizando uma amostra de ítria (FIPT) como padrão, para as amostras de quartzo leitoso. Todavia, deve ser esclarecido que estes valores são apenas estimados, devido à imprecisão desse tipo de cálculo e, principalmente, pela falta de um padrão mais adequado para a realização desse tipo de análise.

Deve ser mencionado que as amostras de quartzo ametista e fumê apresentaram larguras a meia-altura inferiores às larguras obtidas para a amostra de ítria padrão (IPEN / SP) utilizada para a retirada do alargamento instrumental, fato pelo qual podemos afirmar que os valores apresentados para os tamanhos de cristalito nas tabelas exibidas a seguir estão superestimado, ou seja, os tamanhos de cristalito são menores (B aumenta) que os indicados aqui. Apesar de indesejado este fato é positivo, pois indica o altíssimo grau de cristalinidade dessas amostras.

Tabela IV. 10 – Tamanho de cristalito QL01.

K=0,94 $\lambda=1,545062$	2θ (°)	Cos θ	FWHM (°)	FWHM (rad)	B	T (Å)
QL01 ₁₀₀	20,8921	0,9834	0,1226	0,0021	0,0021	678,1378
QL01 ₁₀₁	26,6784	0,9730	0,1527	0,0027	0,0027	521,8625
QL01 ₁₁₀	36,6054	0,9494	0,1027	0,0018	0,0018	763,8072
QL01 ₁₁₂	50,2149	0,9055	0,1162	0,0020	0,0020	655,6401
FIPT	20,4989	0,9840	0,1027	0,0018	-	-
FIPT	29,1488	0,9678	0,1111	0,0019	-	-
FIPT	39,8413	0,9402	0,0947	0,0017	-	-
FIPT	48,5255	0,9117	0,0971	0,0017	-	-

Tabela IV. 11 – Tamanho de cristalito QL02.

K=0,94 $\lambda=1,545062$	2θ (°)	Cos θ	FWHM (°)	FWHM (rad)	B	T (Å)
QL02 ₁₀₀	20,8722	0,9835	0,1060	0,0019	0,0019	749,5970
QL02 ₁₀₁	26,6619	0,9731	0,1402	0,0024	0,0024	587,1557
QL02 ₁₁₀	36,5697	0,9495	0,1007	0,0018	0,0018	763,8877
QL02 ₁₁₂	50,1856	0,9056	0,1018	0,0018	0,0018	728,5694
FIPT	20,4989	0,9840	0,1027	0,0018	-	-
FIPT	29,1488	0,9678	0,1111	0,0019	-	-
FIPT	39,8413	0,9402	0,0947	0,0017	-	-
FIPT	48,5255	0,9117	0,0971	0,0017	-	-

Tabela IV. 12 – Tamanho de cristalito QL03.

K=0,94 $\lambda=1,545062$	2θ (°)	Cos θ	FWHM (°)	FWHM (rad)	B	T (Å)
QL03 ₁₀₀	20,8679	0,9835	0,1060	0,0019	0,0019	749,5970
QL03 ₁₀₁	26,6519	0,9731	0,1303	0,0023	0,0023	611,0913
QL03 ₁₁₀	36,5621	0,9495	0,1101	0,0020	0,0020	687,4990
QL03 ₁₁₂	50,1643	0,9057	0,1165	0,0020	0,0020	655,7849
FIPT	20,4989	0,9840	0,1027	0,0018	-	-
FIPT	29,1488	0,9678	0,1111	0,0019	-	-
FIPT	39,8413	0,9402	0,0947	0,0017	-	-
FIPT	48,5255	0,9117	0,0971	0,0017	-	-

Os tamanhos de cristalito para as amostras de quartzo leitoso estão entre 570 e 760Å, confirmando o alto grau de cristalinidade para estas amostras aqui estudadas.

O Al e o Fe são denominados de impurezas de rede ou impurezas estruturais ^[10], e em geral substituem o Si na rede cristalina do quartzo. O arranjo e o deslocamento dessas impurezas dentro da estrutura cristalina provocam alterações nas características e propriedades do quartzo. Essas duas impurezas são geralmente aceitas como sendo as principais causadoras de variações nos parâmetros de rede das amostras de quartzo.

Na tentativa de verificar a dependência dos parâmetros da rede cristalina em função do conteúdo de Fe, Al e demais compostos presentes em quantidade razoável nas amostras estudadas (também foi avaliado o enxofre), os dados obtidos para as distâncias interplanares do plano (101) foram graficados em função do conteúdo de Fe, Al e S.

Abaixo, na figura 4.8, são mostrados os resultados obtidos em função da concentração de Al, Fe e S de todas as amostras estudadas (pertencentes às variedades de quartzo ametista, fumê e leitoso).

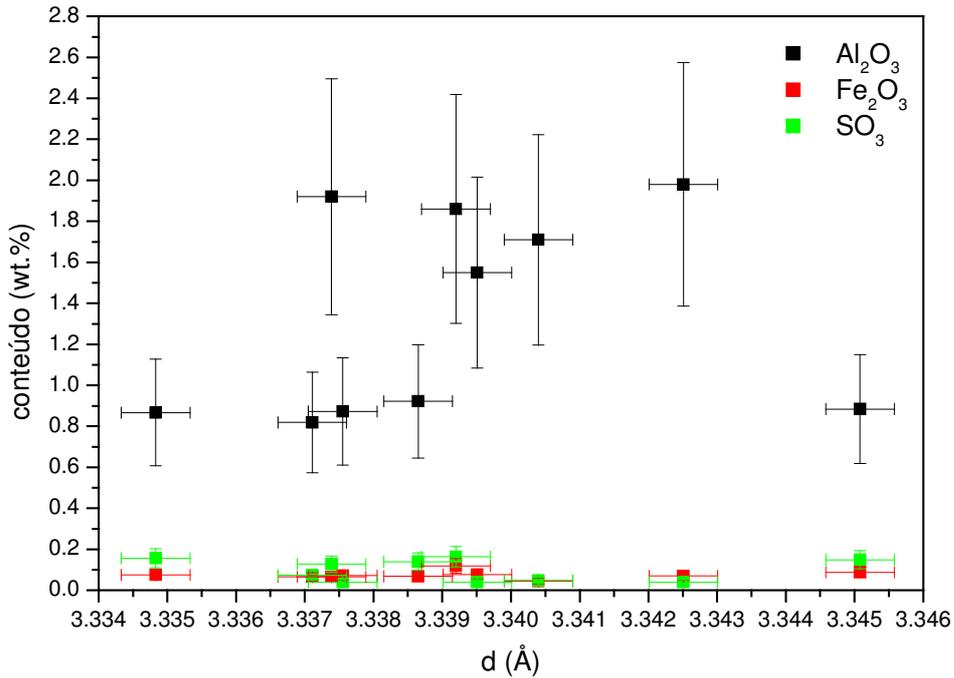


Figura 4. 8 – Distância interatômica não-refinada para a família de planos (101) versus concentração de Al para todas as amostras estudadas.

Não se nota na figura acima a presença de um comportamento característico comum das distâncias interplanares observadas para o plano (101) em função dos conteúdos de Al, Fe e S. Todavia, graficando separadamente o conteúdo de Al em função da distância interplanar do plano (101) para as diferentes variedades de quartzo (figuras 4.9, 4.10 e 4.11), é visível o aumento desta distância interplanar em função do conteúdo de Al para as amostras de quartzo ametista (figura 4.9). Este é justamente o comportamento esperado citado na literatura. Para as demais variedades de quartzo (figuras 4.10 e 4.11) não há um comportamento bem definido da distância interplanar em função do conteúdo de Al nas amostras.

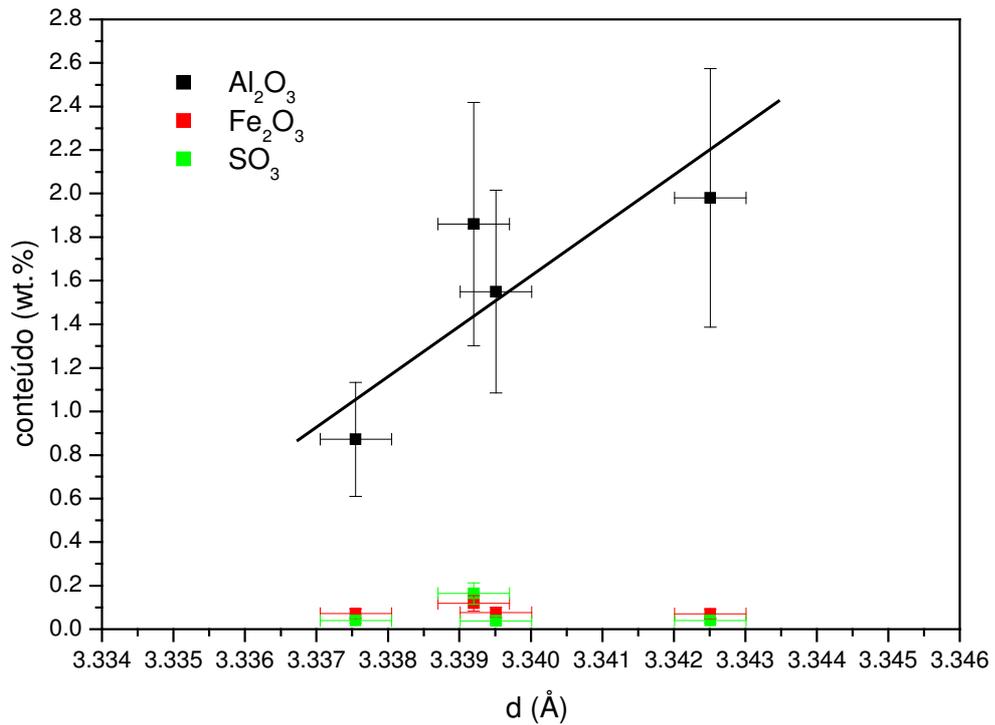


Figura 4. 9 – Distância interatômica para a família de planos (101) versus concentração de Al, Fe e S para as amostras de quartzo ametista.

Foi feita uma extrapolação linear dos pontos apresentados no gráfico acima, referentes à distância interatômica em função do conteúdo de Al, para a qual foi obtido fator de qualidade de 0,89. Apesar dos erros presentes nesta estimativa, devidos principalmente ao pequeno número de amostras analisadas, os dados sugerem que um quartzo livre de Al teria distância interplanar para a família (101) em torno de 3,3338 Å, e para cada ponto percentual de Al em sua composição esse quartzo ganha aproximadamente 0,004 Å nesta distância interplanar.

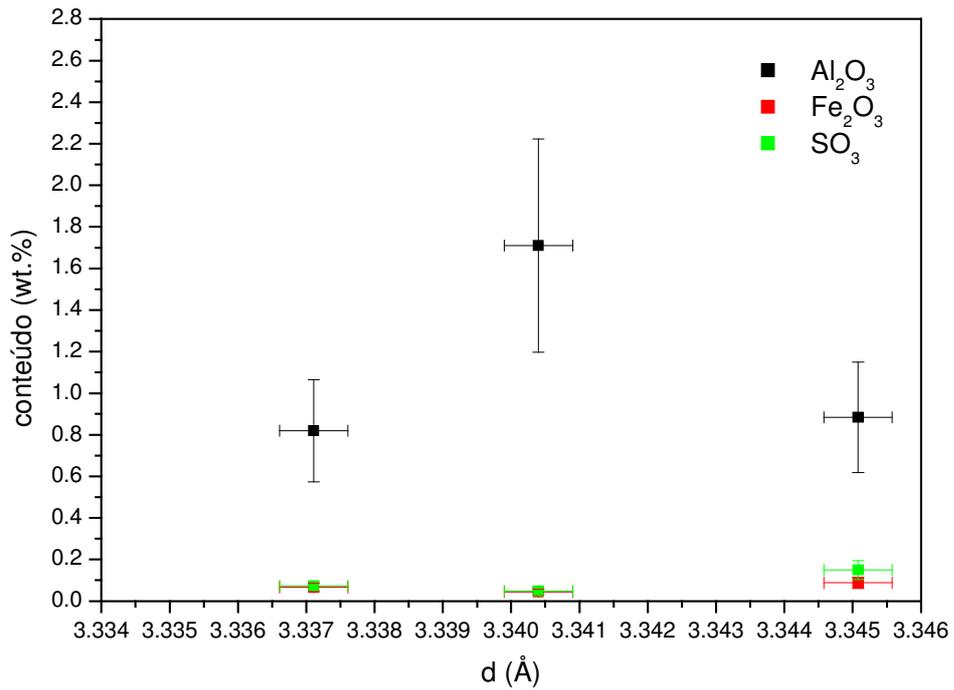


Figura 4. 10 – Distância interatômica para a família de planos (101) versus concentração de Al, Fe e S para as amostras de quartzo leitoso.

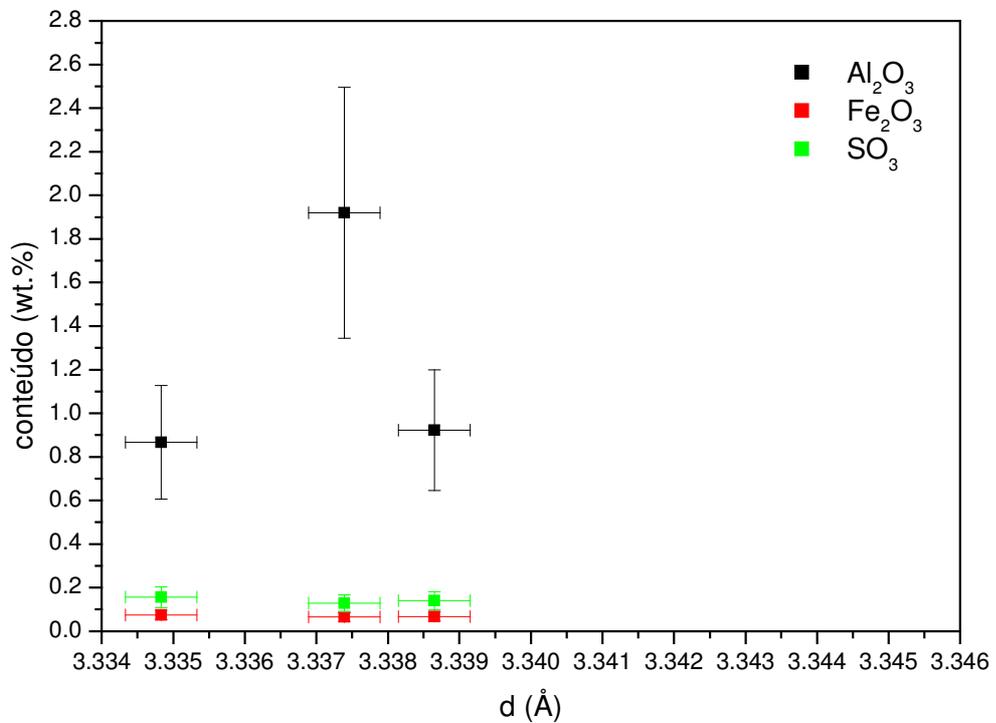


Figura 4. 11 – Distância interatômica para a família de planos (101) versus concentração de Al, Fe e S para as amostras de quartzo fumê.

Refinamentos de Estrutura Utilizando o Programa GSAS

O Método de Rietveld foi aplicado para o refinamento de dados das amostras de quartzo ametista, segundo uma rotina estabelecida. Os dados cristalográficos obtidos para este mineral concordaram com os apresentados no banco de dados cristalográfico da CAPES – ICSD. Algumas características do difratograma das amostras não puderam ser minimizadas completamente, principalmente o alto grau de assimetria presente na base dos picos de difração. A tabela IV.13 exibe os resultados obtidos, como parâmetros de rede, coordenadas atômicas e parâmetros relacionados ao alargamento das linhas de difração, bem como os critérios de qualidade para cada refinamento, como R_{wp} , R_p , χ^2 e $R(F^2)$.

O fato de o critério de convergência não ter sido atingido com o mesmo número de ciclos para algumas variáveis mostra a existência de diferenças intrínsecas entre a estrutura cristalina das amostras.

Tabela IV. 13 – Resultados dos refinamentos obtidos utilizando-se o método de Rietveld para as amostras de quartzo ametista.

Rietveld	QA01	QA02	QA03	QA04
WRp %	16,14	14,54	16,03	14,83
Rp %	12,21	10,50	10,99	10,25
CHI**2 %	4,626	3,659	4,343	3,721
R(F**2) %	7,63	5,55	7,73	6,75
Si x (Å)	0,4671	0,4662	0,4716	0,4709
O x (Å)	0,4126	0,4159	0,4156	0,4166
O y (Å)	0,2717	0,2688	0,2717	0,2734
O z (Å)	0,7912	0,7877	0,7915	0,7890
a e b (Å)	4,9139	4,9141	4,9149	4,9146
c (Å)	5,4051	5,4052	5,4062	5,4060
volume Å	113,029	113,039	113,097	113,078
GU	0	0	6,017E+00	2,079E-01
GV	7,083	5,254	-1,607	1,792
GW	-2,521E-01	3,295E-01	1,765E+00	-5,048E-02
GP	5,993E-01	3,080E-01	7,214E-01	1,686

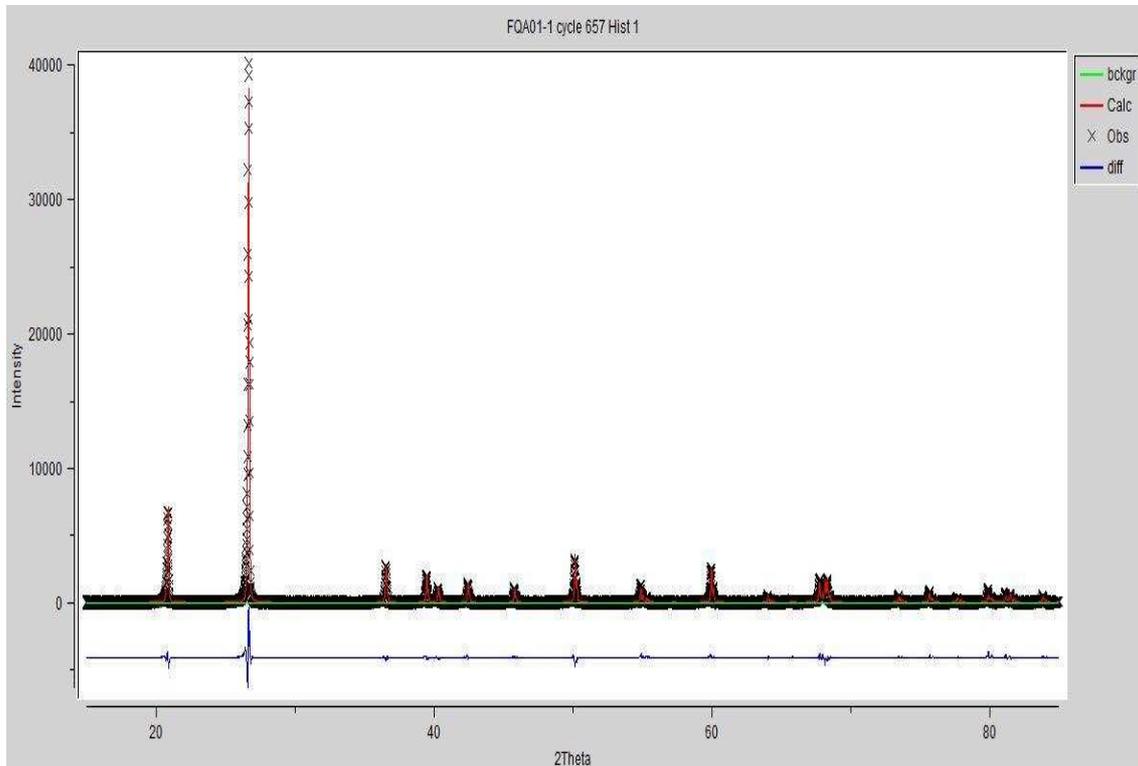


Figura 4. 12 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QA01.

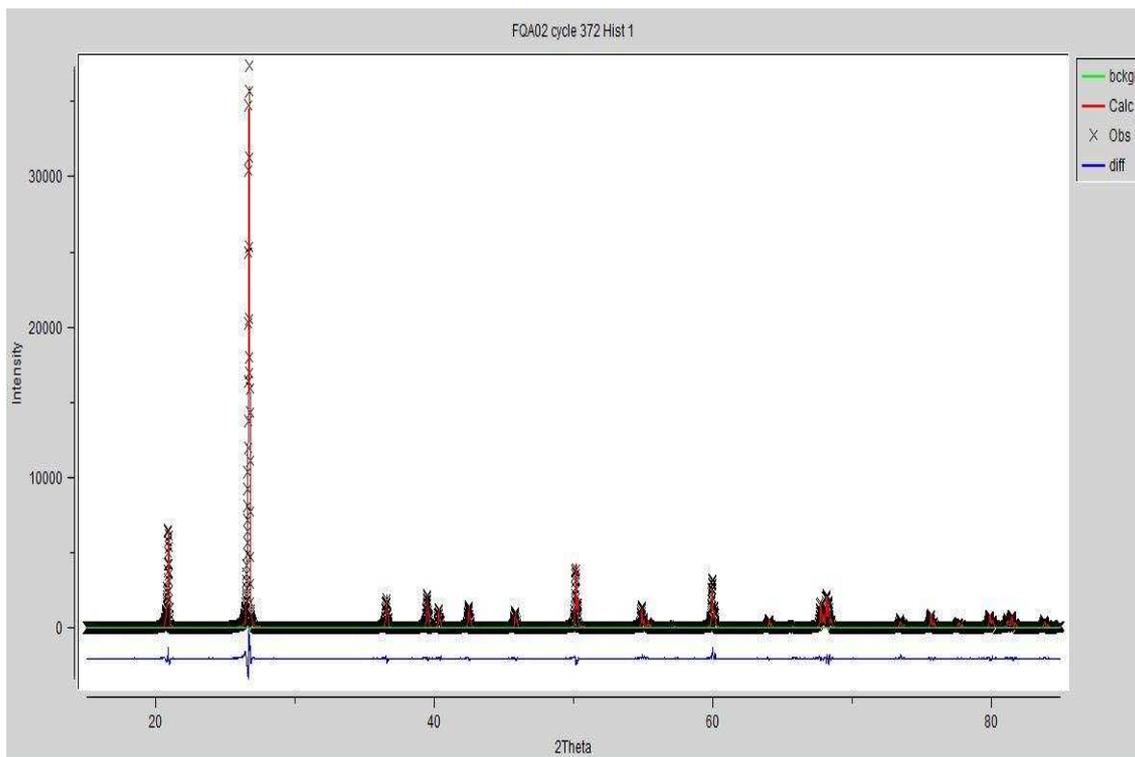


Figura 4. 13 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QA02.

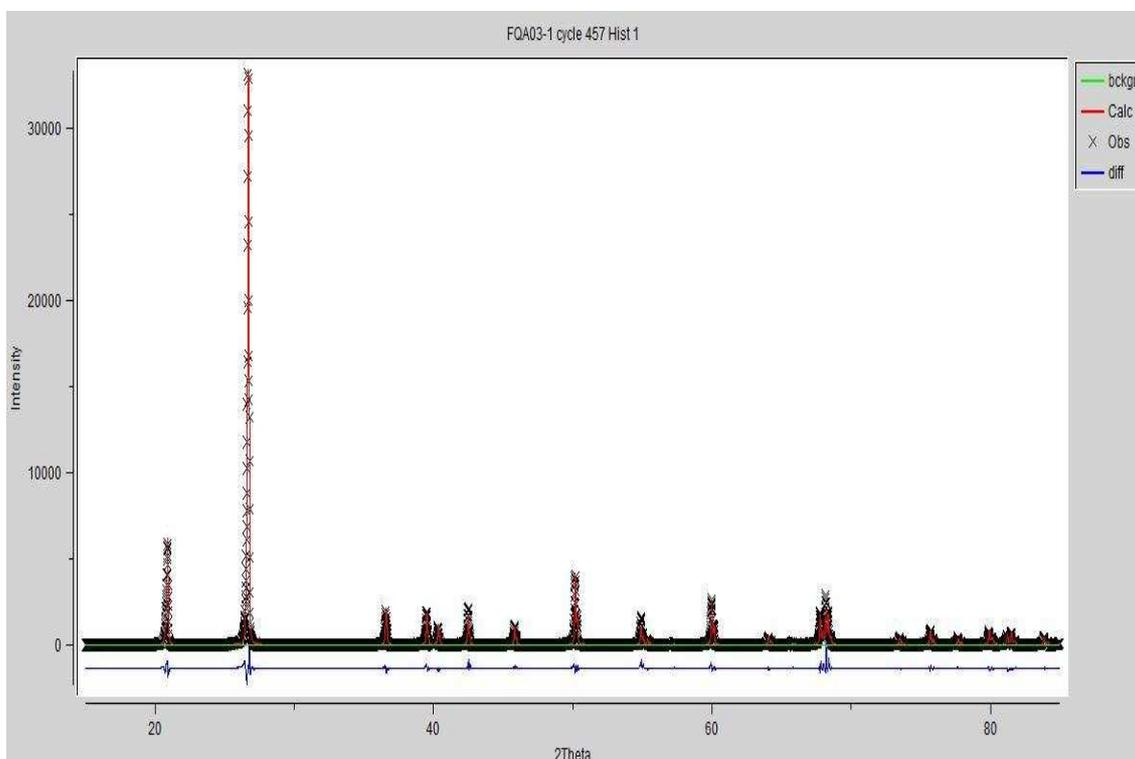


Figura 4. 14 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QA03.

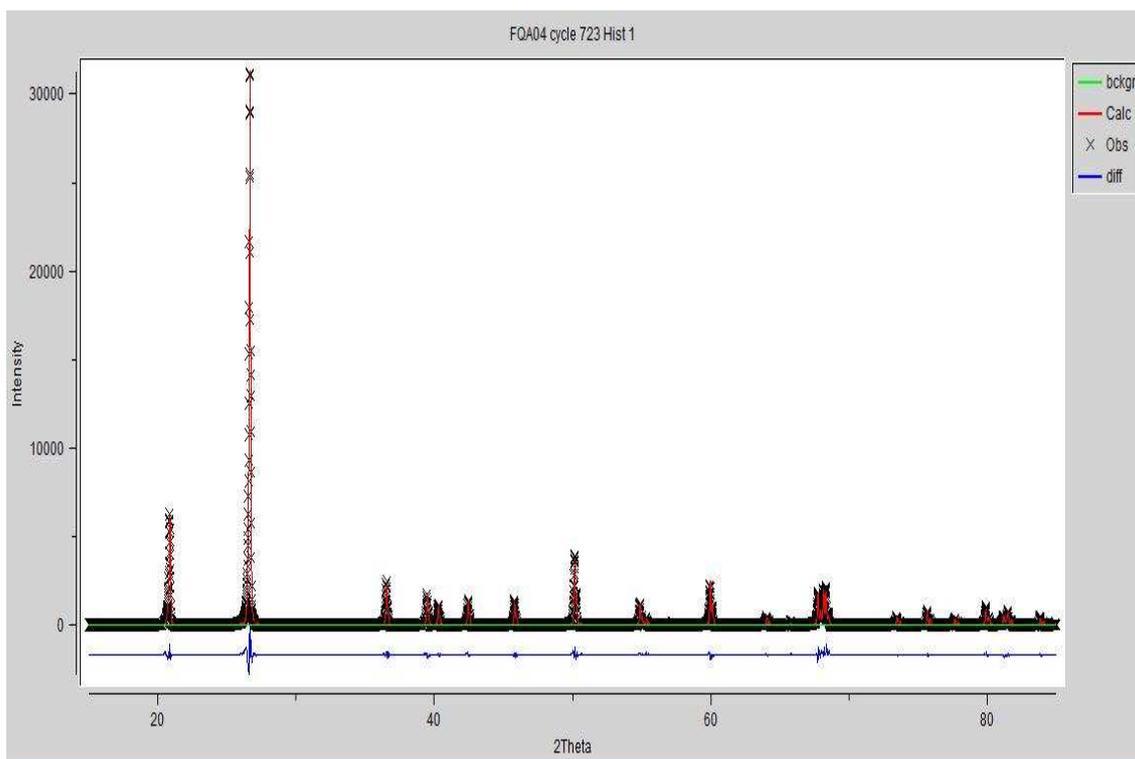


Figura 4. 15 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QA04.

Tabela IV. 14 – Resultados dos refinamentos obtidos utilizando-se o método de Rietveld para as amostras de quartzo fumê.

Rietveld	QF01	QF02	QF03
WRp %	16,51	14,92	16,79
Rp %	11,68	10,28	11,91
CHI**2 %	4,581	3,536	3,886
R(F**2) %	7,88	6,26	7,62
Si x (Å)	0,4729	0,4722	0,4667
O x (Å)	0,4058	0,4136	0,4164
O y (Å)	0,2661	0,2699	0,2690
O z (Å)	0,7886	0,7831	0,7834
a e b (Å)	4,9137	4,9137	4,9142
c (Å)	5,4052	5,4053	5,4053
volume Å ³	113,023	113,023	113,047
GU	0	0	0
GV	5,708	5,484	4,997
GW	6,369E-01	9,624E-01	6,656
GP	4,512E-01	2,221E-01	2,124E-01
LX	7,851E-01	5,897E-01	5,796E-01

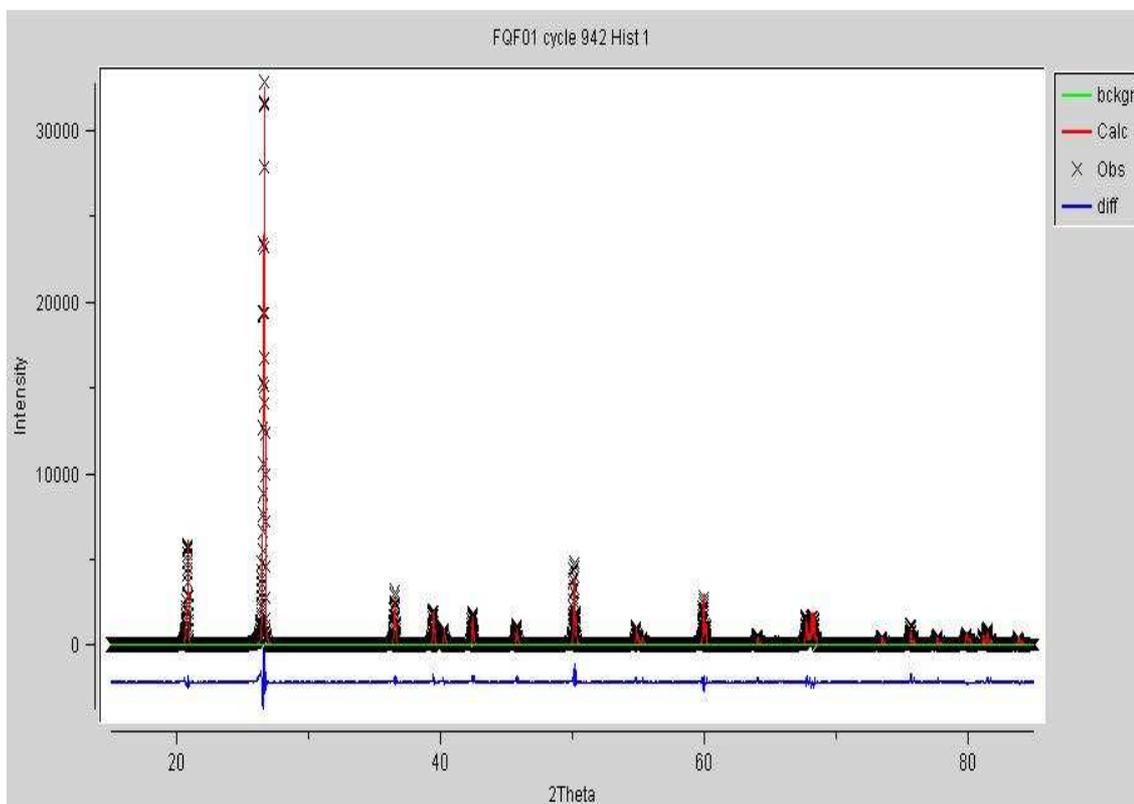


Figura 4. 16 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QF01.

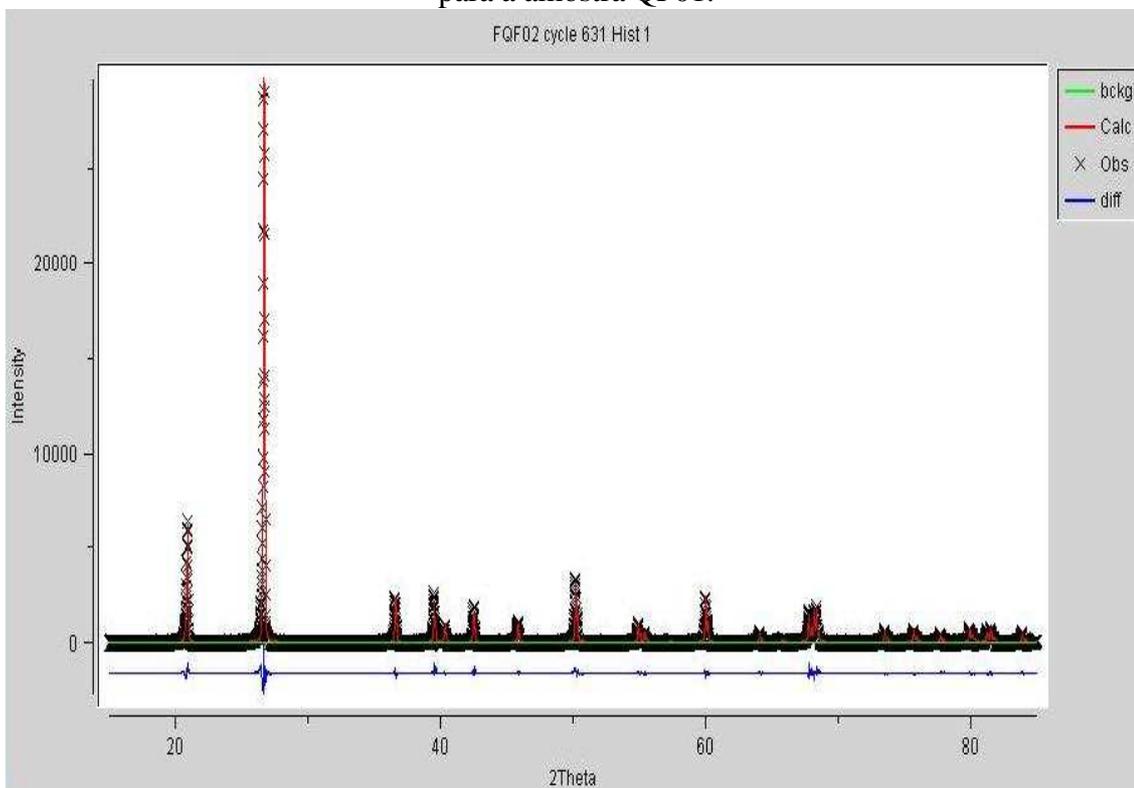


Figura 4. 17 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QF02.

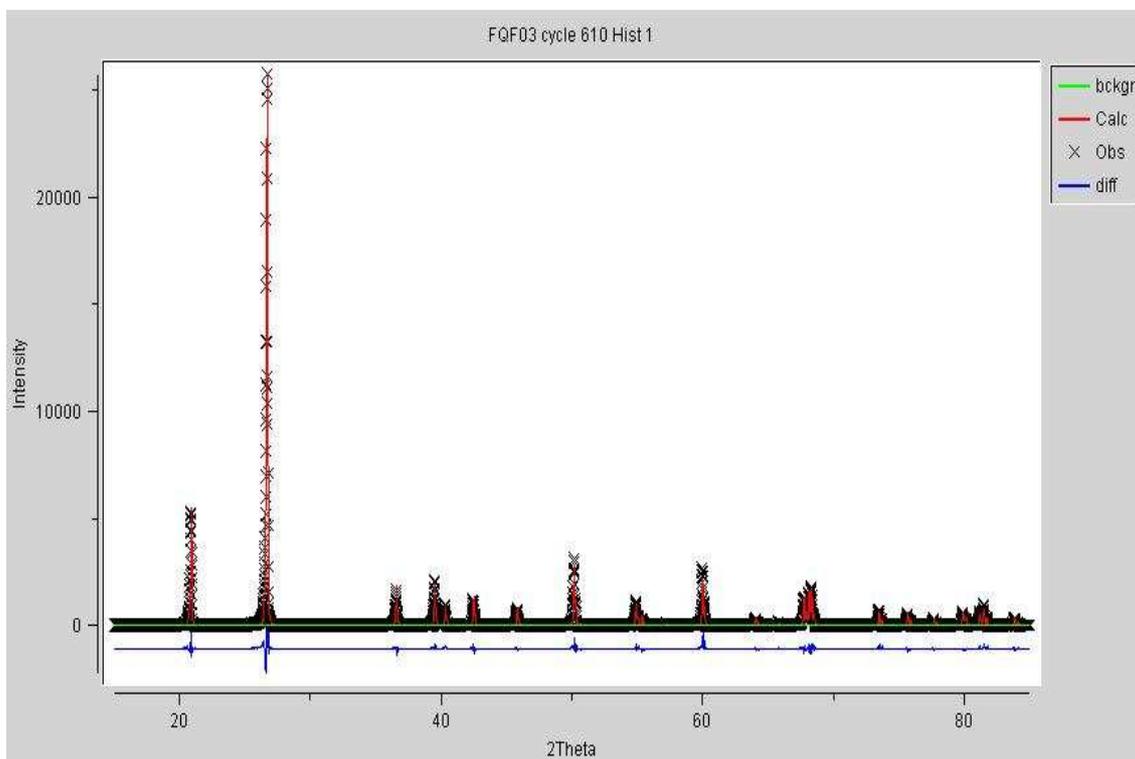


Figura 4. 18 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QF03.

Tabela IV. 15 – Resultados dos refinamentos obtidos utilizando-se o método de Rietveld para as amostras de quartzo leitoso.

Rietveld	QL01	QL02	QL03
WRp %	15,70	15,39	13,43
Rp %	10,55	10,45	9,23
CHI**2 %	3,395	3,160	2,585
R(F**2) %	5,60	5,94	4,48
Si x (Å)	0,4674	0,4693	0,4717
O x (Å)	0,4116	0,4130	0,4171
O y (Å)	0,2679	0,2624	0,2702
O z (Å)	0,7892	0,7856	0,7891
a (Å)	4,9142	4,9136	4,9139
c (Å)	5,4055	5,4049	5,4053
volume Å ³	113,052	113,011	113,034
GU	0	0	5,011E-01
GV	8,451	7,991	9,981
GW	1,907	7,820E-01	5,866
GP	3,080E-02	3,812E-01	1,493E-01
LX	7,754E-01	7,814E-01	0

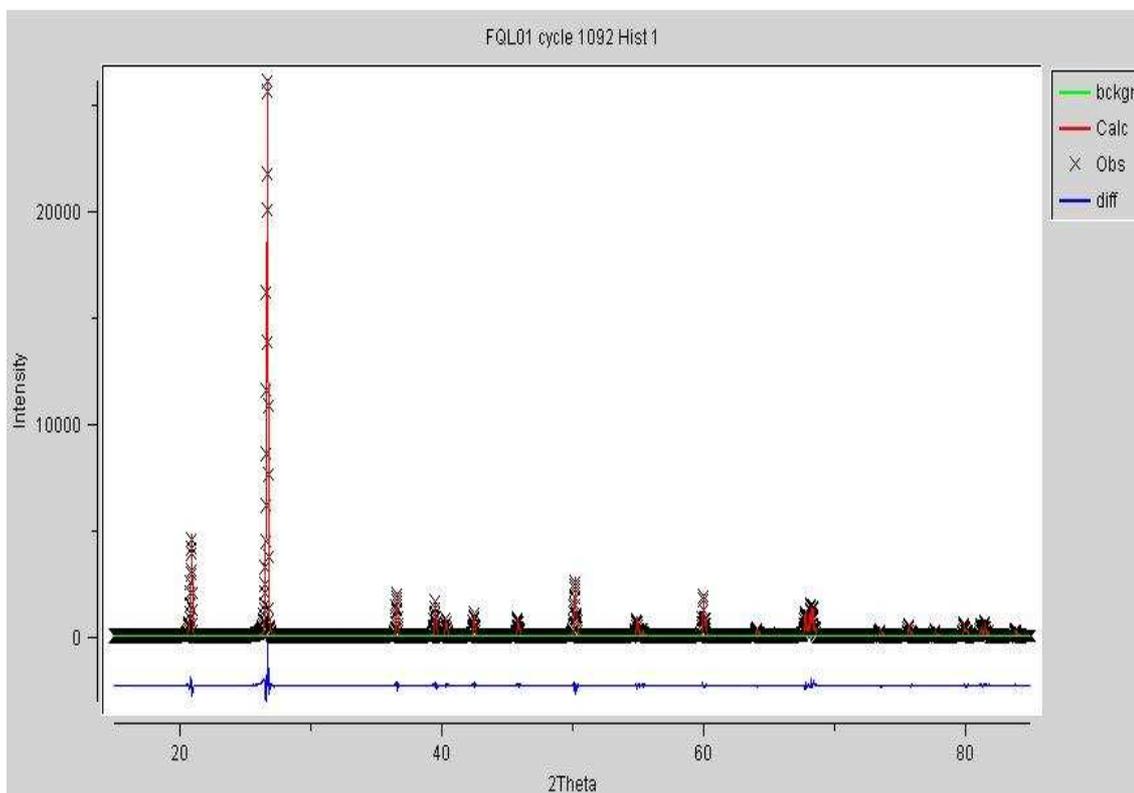


Figura 4. 19 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QL01.

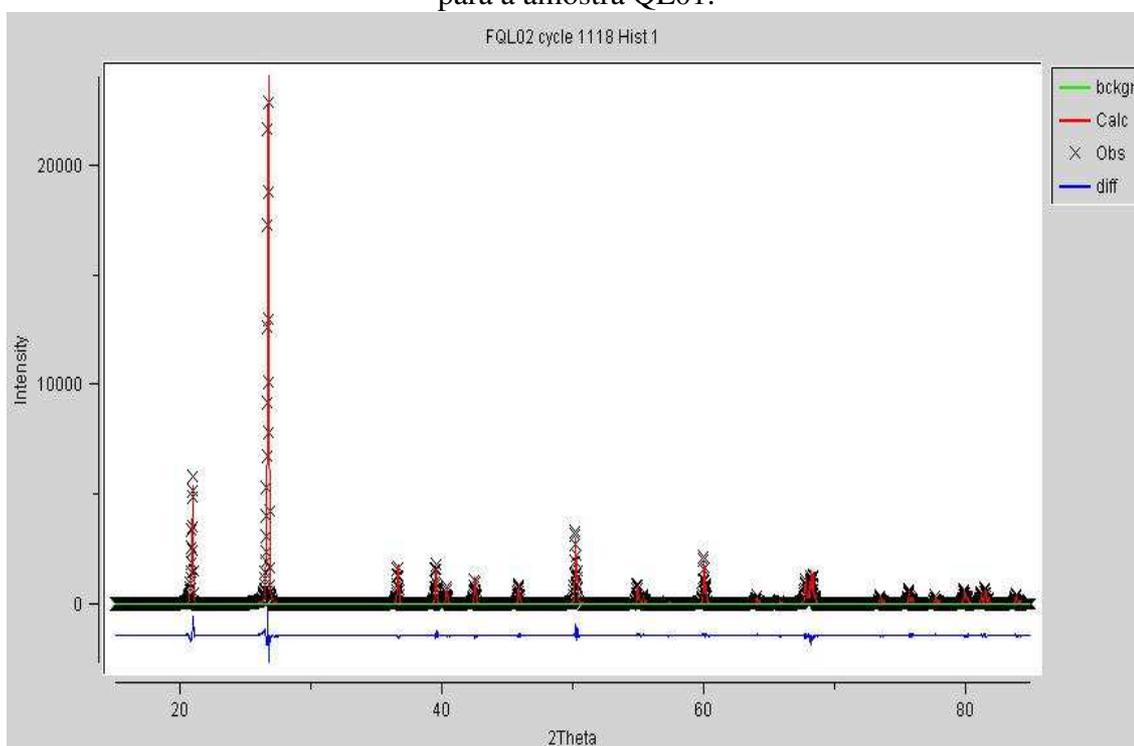


Figura 4. 20 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QL02.

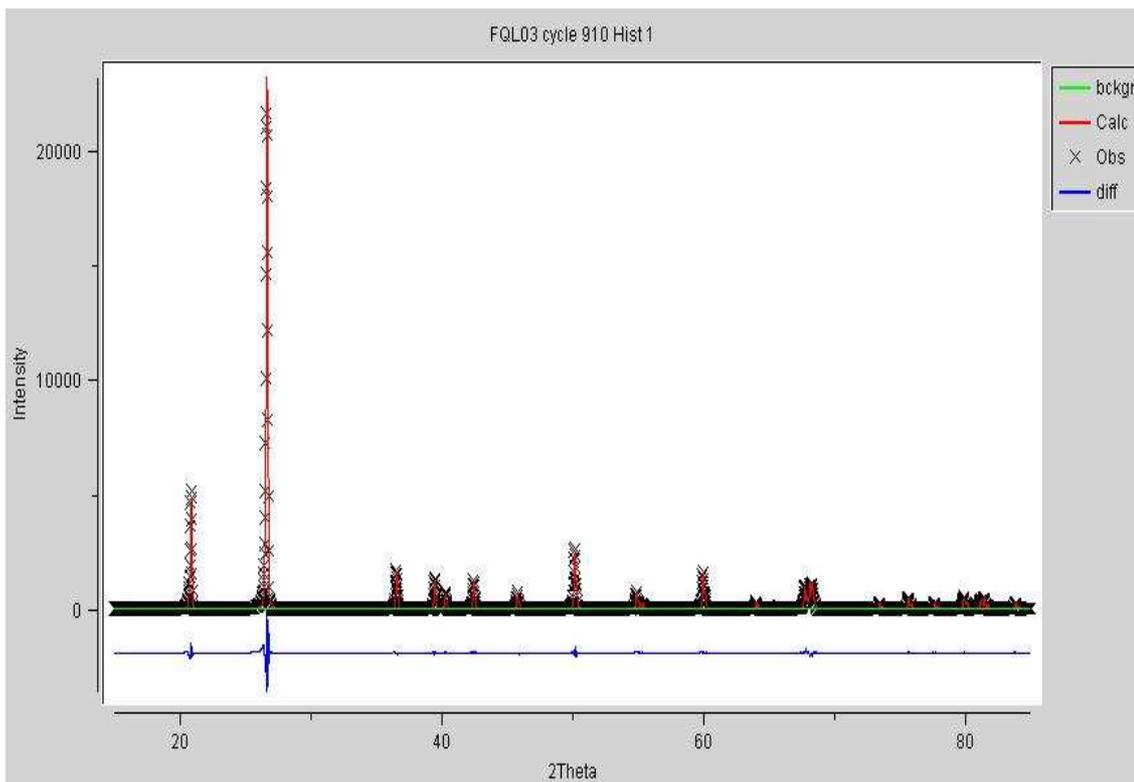


Figura 4. 21 – Dados experimentais, difratograma do modelo e resíduo do refinamento obtido para a amostra QL03.

Na tentativa de verificar a dependência dos parâmetros da rede cristalina em função do conteúdo de Fe, Al e demais compostos presentes em quantidade razoável nas amostras estudadas (também foi avaliado o enxofre), foram novamente graficados os dados obtidos para os parâmetros de rede em função do conteúdo desses elementos. Abaixo, na figura 4.22, são mostrados os resultados obtidos em função da concentração de Al para todas as amostras estudadas (pertencentes às variedades de quartzo ametista, fumê e leitoso). Os parâmetros de rede exibidos aqui foram obtidos através do Método de Rietveld.

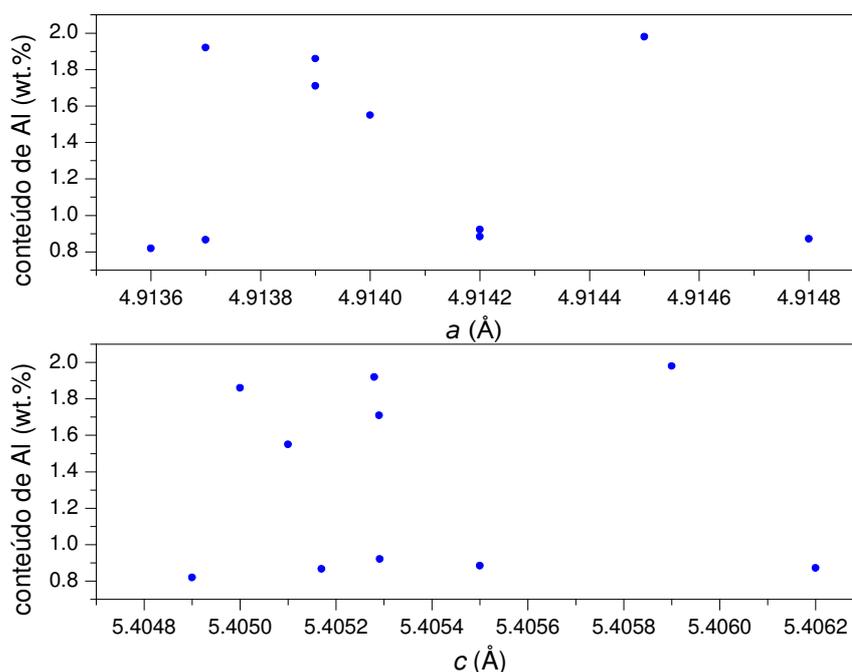


Figura 4. 22– Parâmetros de rede (obtidos através de refinamento pelo Método de Rietveld) versus concentração de Al para todas as amostras estudadas.

Nota-se, claramente, que não há um comportamento único e bem definido a respeito da dependência do parâmetro de rede em função do conteúdo de Al para as variedades de quartzo analisadas neste trabalho após o refinamento pelo Método de Rietveld.

Essas mesmas informações foram graficadas para cada uma das variedades de quartzo estudadas neste trabalho, e estão expostas nas figuras 4.23, 4.24 e 4.25, respectivamente para as variedades de quartzo leitoso, fumê e ametista. Pode ser observado que, diferentemente dos dados brutos (não refinados) para as distâncias interplanares, não há um comportamento claro do parâmetro de rede em função do conteúdo de Al, nem mesmo para as amostras de quartzo ametista.

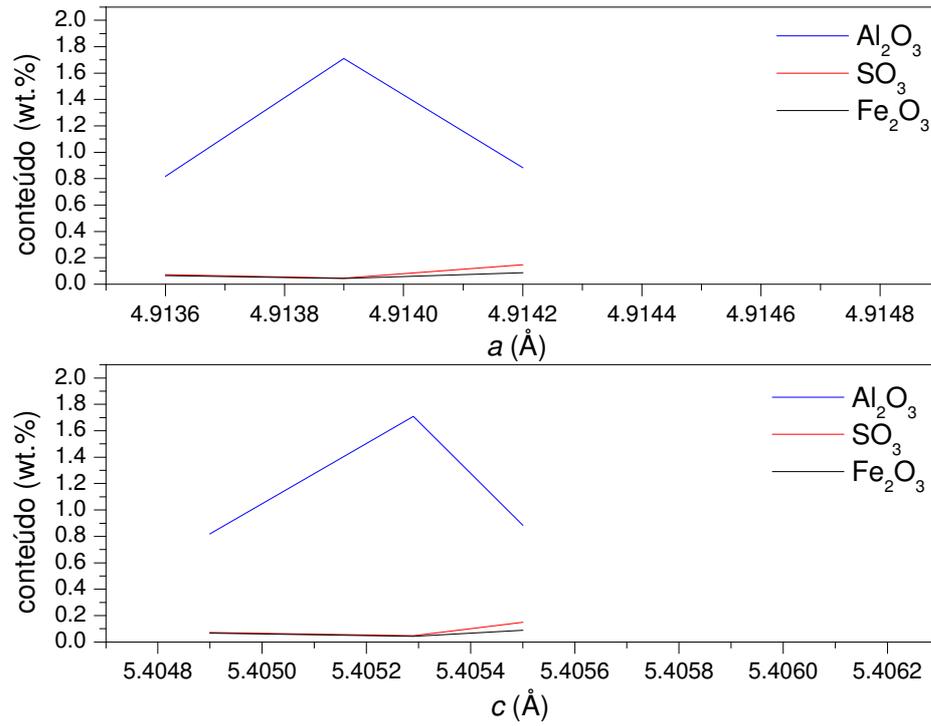


Figura 4. 23 – Parâmetros de rede (obtidos através de refinamento pelo Método de Rietveld) versus concentração de Al, S e Fe para as amostras de quartzo leitoso.

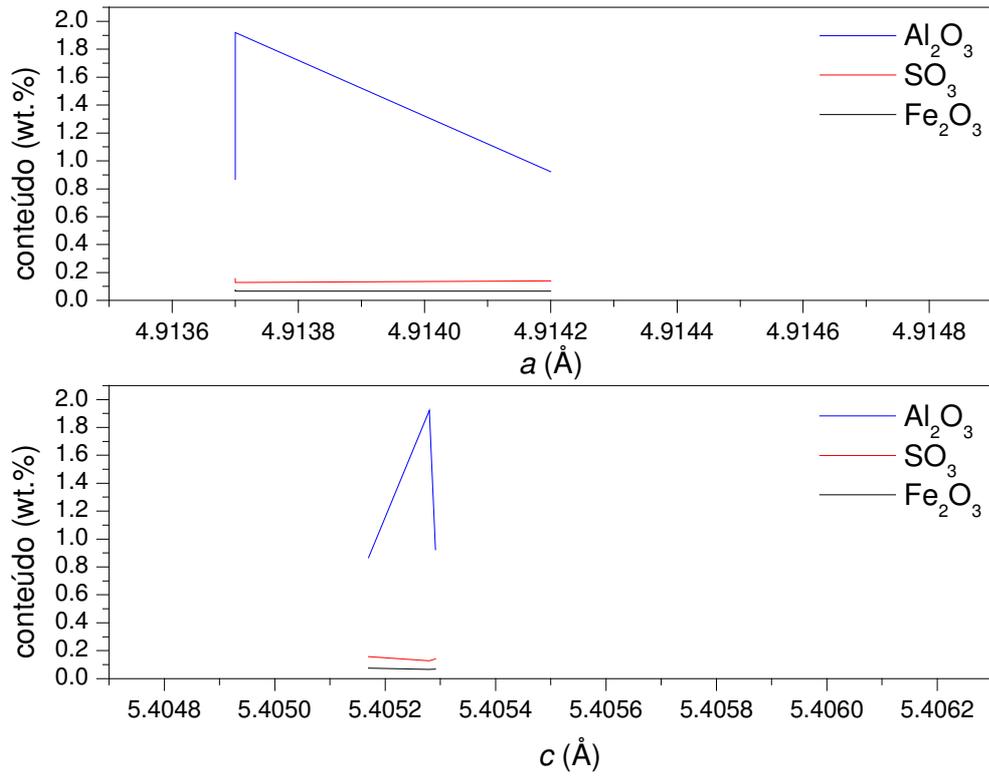


Figura 4. 24 – Parâmetros de rede (obtidos através de refinamento pelo Método de Rietveld) versus concentração de Al, S e Fe para as amostras de quartzo fumê.

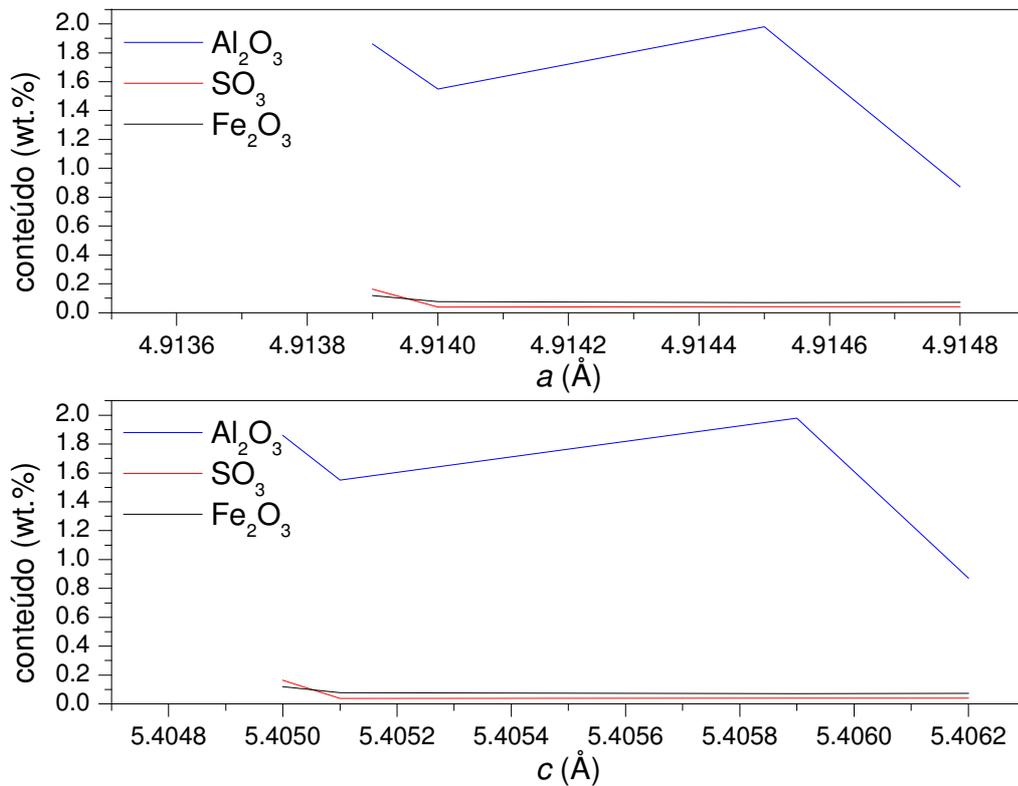


Figura 4. 25– Parâmetros de rede (obtidos através de refinamento pelo Método de Rietveld) versus concentração de Al, S e Fe para as amostras de quartzo ametista.

Na figura 4.26, pode-se visualizar a distância interplanar (obtida pelo Método de Rietveld) para a família de planos (101) em função do conteúdo de Al nas várias amostras analisadas (das três variedades de quartzo estudadas aqui). Importante comparar esses dados com os apresentados na figura 4.08, para os dados brutos sem o refinamento de estrutura, onde a dispersão do parâmetro de rede era muito maior.

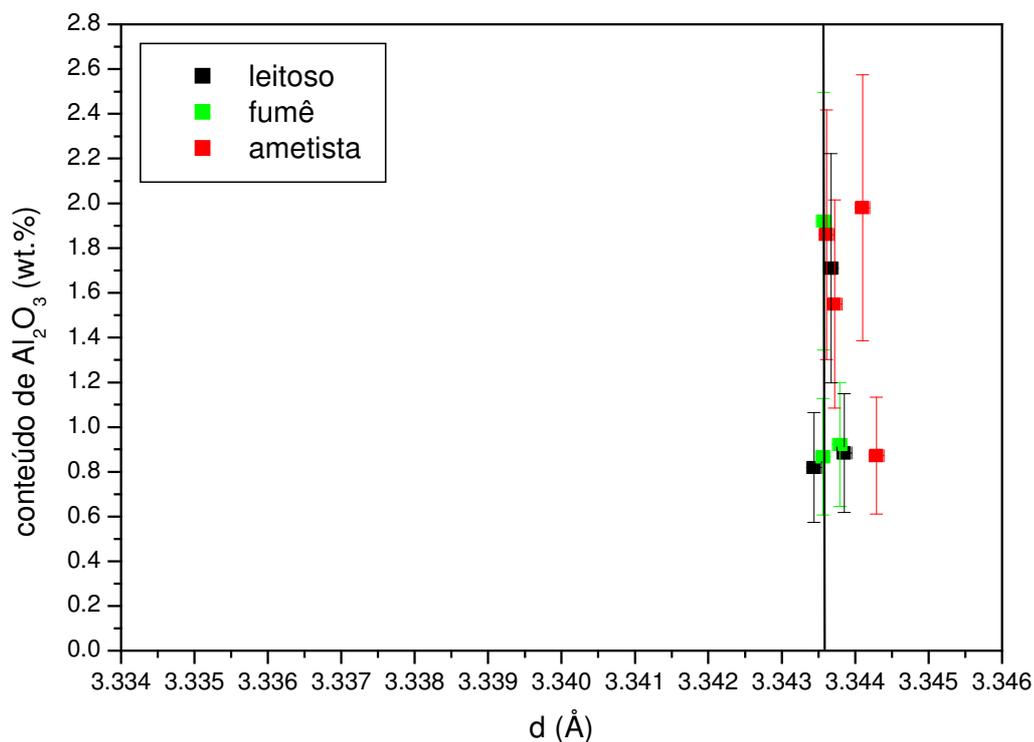


Figura 4. 26 – Distâncias interatômicas refinadas (pelo Método de Rietveld) para a família de planos (101) versus concentração de Al para todas as amostras estudadas.

Aparentemente, após o refinamento realizado utilizando-se o Método de Rietveld, todas as informações estruturais se aglomeram próximas às do quartzo padrão (linha vertical em $d = 3.3436 \text{ \AA}$), e todas as relações observadas entre distância interplanar e conteúdo dos elementos Fe e Al se perdem.

Aqui, deve ser reforçado que o alinhamento do difratômetro é sempre verificado antes de se iniciar qualquer aquisição, através da medida de uma amostra de Si padrão, e que os erros obtidos no alinhamento (menores que um centésimo de grau em 2θ , vide capítulo III) são muito inferiores às variações nas distâncias interatômicas observadas nos dados brutos (sem refinamento), bem como às variações nas distâncias interplanares causadas pelas correções instrumentais implementadas durante o refinamento.

Essa informação sugere que o refinamento executado durante a execução deste trabalho não foi satisfatório, fazendo com que os dados da estrutura cristalina coincidam com os dados da estrutura modelo escolhida (quartzo α catalogado no ICSD) através da variação de parâmetros instrumentais do equipamento, ou seja, forçando os dados estruturais para que coincidam com os experimentais introduzindo supostos erros instrumentais do equipamento que na realidade não existem, particularmente, o deslocamento do porta-amostra de sua posição ideal, sem o qual não se chega a um refinamento satisfatório.

É justamente como se o programa GSAS, neste caso específico, tentasse adequar os dados experimentais ao modelo estrutural proposto, e não o contrário.

Deve-se enfatizar aqui que vários procedimentos diferentes de refinamento foram realizados, mas nenhum deles se mostrou satisfatório para as amostras de quartzo analisadas neste trabalho sem que se fosse corrigido o suposto deslocamento do porta-amostra. Todavia, o mesmo difratômetro utilizado não apresenta esse mesmo erro quando foi medida (inúmeras vezes) uma amostra de Si padrão (99,99% - 325 mesh).

Esse fato nos força a imaginar que o modelo estrutural do quartzo α proposto como ponto de partida para o refinamento não foi satisfatório. Todavia, várias outras estruturas foram testadas e esta foi a que proporcionou a melhor qualidade de refinamento para os dados experimentais utilizados.

4.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS)

O estudo de inclusões sólidas utilizando o MEV com EDS revelou, além dos elementos químicos esperados para o quartzo ametista (Si, Al, Fe), a presença de outros elementos, como C, Cr, K, S e Cl, em concordância com os dados obtidos por EDX, que

indicaram não somente a presença destes (com exceção do carbono), mas também de alguns outros elementos químicos (presentes em muito baixa quantidade) nas ametistas estudadas aqui. Com auxílio do MEV foram obtidas imagens eletrônicas da superfície dos cristais de quartzo, bem como de algumas inclusões que se encontravam na superfície do cristal ou próximo dela.

A seguir apresentamos as imagens obtidas e os pontos quantificados na amostra QA01 bem como a interpretação da variação na composição dos elementos químicos ali presentes.

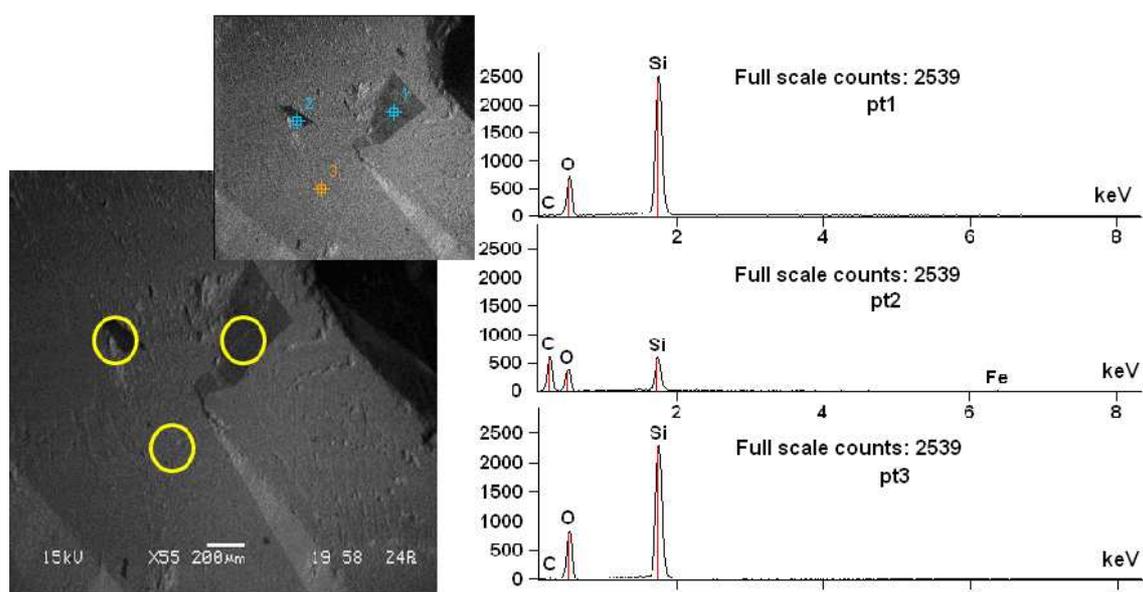


Figura 4. 27 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01.

Tabela IV. 16 – concentração em massa (wt.%)

	C	O	Si	Fe
QA01_pt1	4,25	51,61	44,14	-
QA01_pt2	61,87	31,41	6,23	0,49
QA01_pt3	9,18	54,98	35,84	-

Na imagem os pontos 1 e 3 têm composição química compatível com a do quartzo (SiO_2), e uma pequena quantidade de C. Vale ressaltar que concentrações de carbono de até 8 % podem ser consideradas desprezíveis neste caso, por estarem dentro do erro experimental

do equipamento. O ponto 1, devido ao seu formato, sugere a presença de uma macla. O ponto 2 é aparentemente uma cavidade com alta concentração do elemento C, que poderia ser caracterizada como uma inclusão.

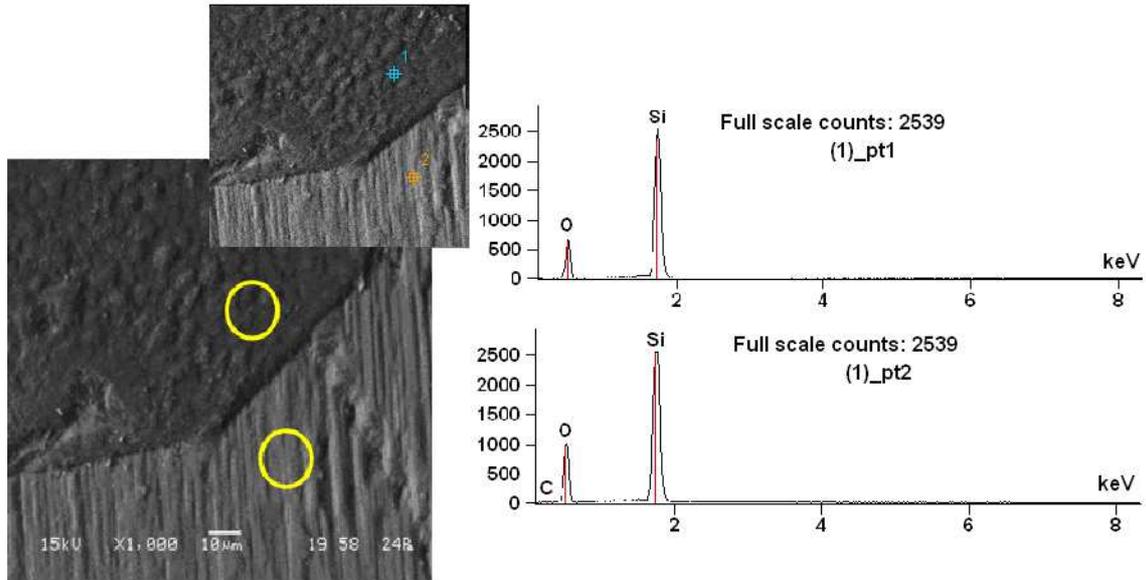


Figura 4. 28 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01.

Tabela IV. 17 – concentração em massa (wt.%)

	C	O	Si
QA01(1)_pt1	-	53,01	46,99
QA01(1)_pt2	3,58	56,41	40,01

Não há muita diferença entre as composições químicas dos pontos 1 e 2 indicados na figura acima. Ambos os pontos apontam a presença de quartzo puro, com conteúdo de carbono abaixo do erro experimental. A diferença de tonalidade se deve, provavelmente, à diferente orientação das superfícies analisadas com relação ao detector.

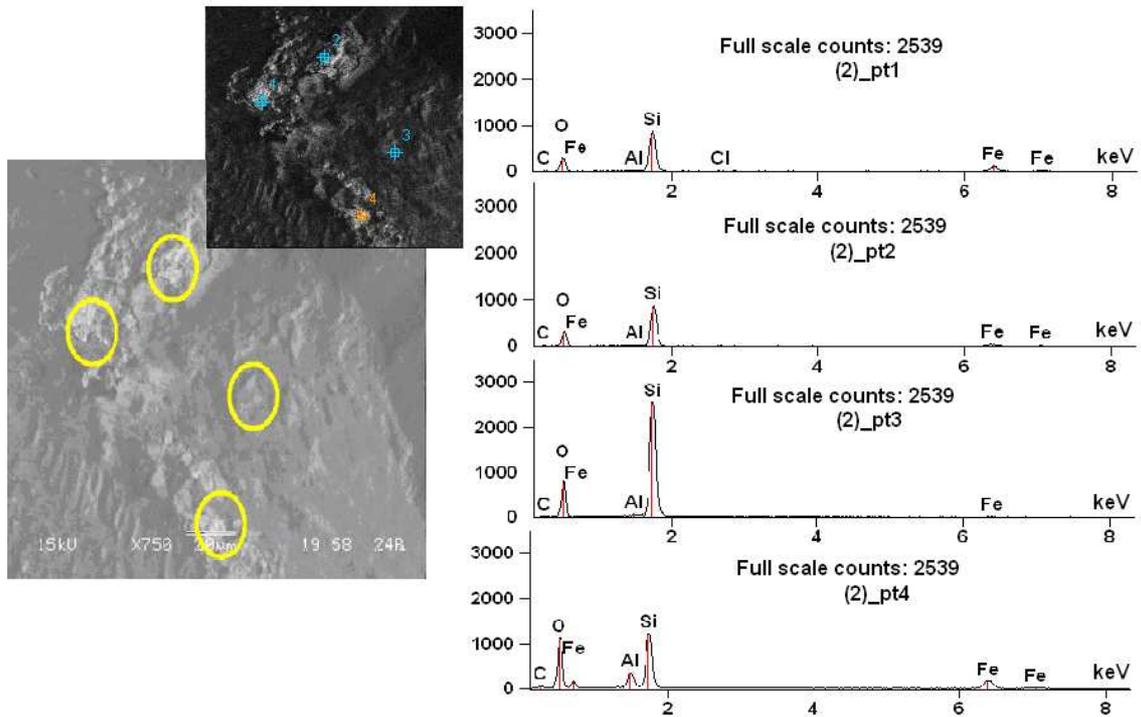


Figura 4. 29 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01(2).

Tabela IV. 18 – concentração em massa (wt.%)

	C	O	Al	Si	Cl	Fe
QA01(2)_pt1	6,73	36,26	0,54	29,73	0,17	26,56
QA01(2)_pt2	5,62	44,86	0,45	34,92	-	14,16
QA01(2)_pt3	4,34	52,66	0,22	41,67	-	1,11
QA01(2)_pt4	10,86	50,53	4,28	16,65	-	17,68

Nos quatro pontos mostrados na figura 4.29 e tabela IV.18, relativos à região QA01(2), o Si está presente em baixa concentração nos pontos 1, 2 e 4, justamente nos pontos onde aparece uma maior concentração de átomos de ferro. Note que a morfologia da superfície é completamente diferente de quando há somente Si e O na região, por exemplo como acontece nas figuras 4.27 e 4.28. Aqui, a superfície apresenta uma morfologia bem mais acidentada, com rugosidade do relevo claramente visível, devido provavelmente à presença de inclusões de ferro (ou óxido de ferro) próximo à superfície, como ilustra a tabela IV.18. A quantidade de carbono é praticamente desprezível, com exceção do ponto 4, que apresenta

uma pequena quantidade. No ponto 1 há ainda a presença de átomos de Cl, que podem estar fazendo o papel de estabilizadores de carga no material.

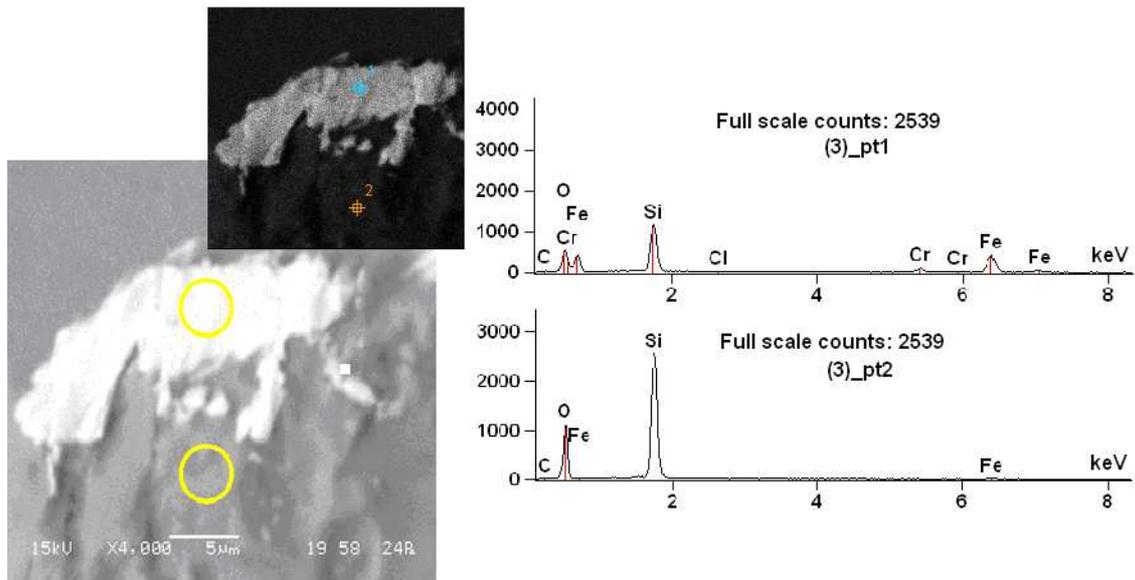


Figura 4. 30 – Imagem e gráficos da estrutura visível na imagem QA01(3).

Tabela IV. 19 – concentração em massa (wt.%)

	C	O	Si	Cl	Cr	Fe
QA01(3)_pt1	9,98	26,19	15,95	0,09	5,59	42,20
QA01(3)_pt2	4,93	57,75	36,17	-	-	1,14

Neste ponto nota-se claramente a diferença de coloração entre duas regiões da imagem obtida (figura 4.30). A região mais clara é característica de elementos de maior número atômico. A análise química desta região indica a presença de átomos de ferro em grande concentração, ou seja, que a estrutura clara se trata na realidade de uma inclusão rica em ferro e cromo (provavelmente uma fase de óxido de ferro e cromo). Já a composição do segundo ponto, nas proximidades da inclusão, mostra novamente composição química compatível com a do quartzo. Aqui, também uma pequena quantidade de cloro foi encontrada no ponto 1, rico em Fe.

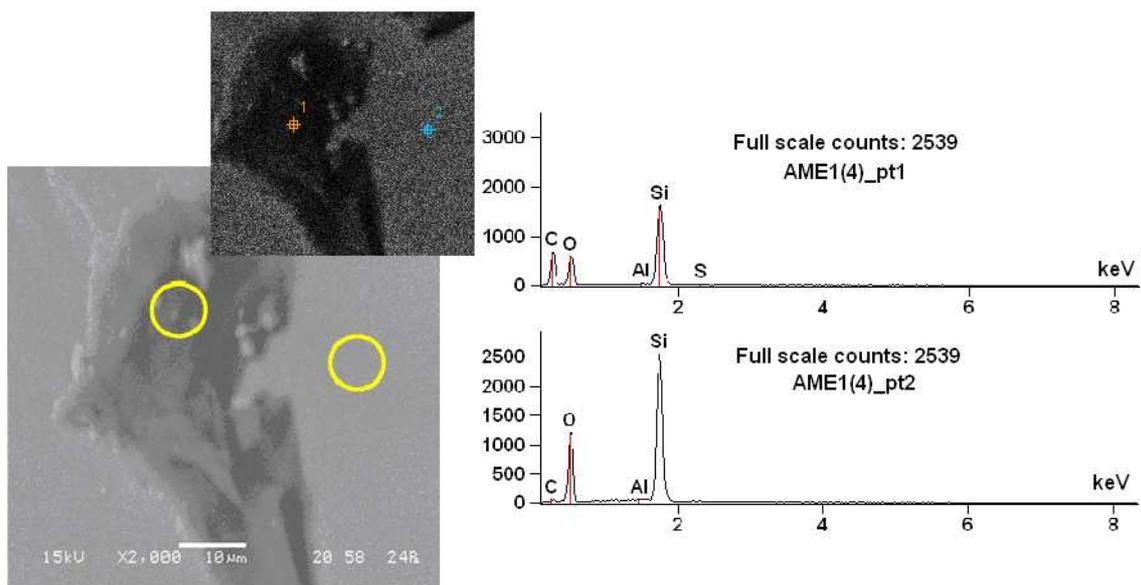


Figura 4. 31 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01(4).

Tabela IV. 20 – concentração em massa (wt.%)

	C	O	Al	Si	S
QA01(4)_pt1	58,00	30,15	0,11	11,53	0,21
QA01(4)_pt2	10,01	59,06	0,05	30,88	-

Na figura 4.31 vemos o que seria, aparentemente, uma inclusão rica em carbono. Note a composição química do ponto 1 na tabela IV.20. A cor mais escura desta inclusão também está de acordo com a presença de elementos mais leves, como o carbono, em sua composição.

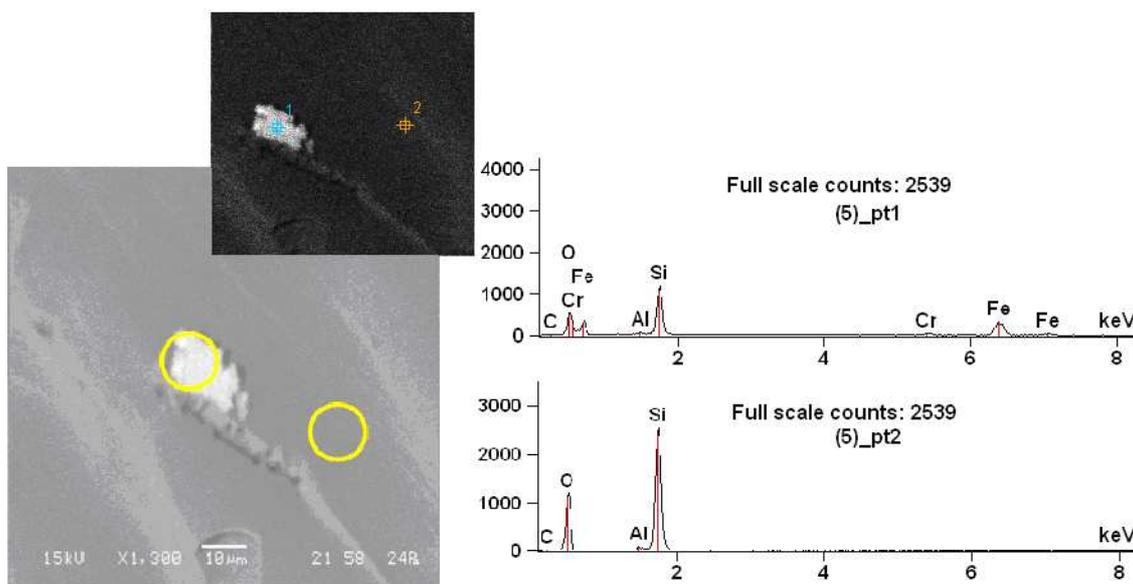


Figura 4. 32 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01(5).

Tabela IV. 21 – concentração em massa (wt.%)

	C	O	Al	Si	Cr	Fe
QA01(5)_pt1	8,84	29,95	0,62	17,72	3,86	39,01
QA01(5)_pt2	4,94	60,40	0,34	34,32	-	-

O ponto 1 da figura 4.32 mostra uma nova inclusão de Fe e Cr. A análise química do ponto 2 da mesma figura é compatível com a composição do quartzo. As quantidades de C em ambos os pontos são desprezíveis. Note que não há uma variação contínua na concentração de Fe do ponto 1 para o ponto 2, mostrando a região mais clara se trata de uma inclusão química e estruturalmente bem diferente do meio em que se encontra (quartzo).

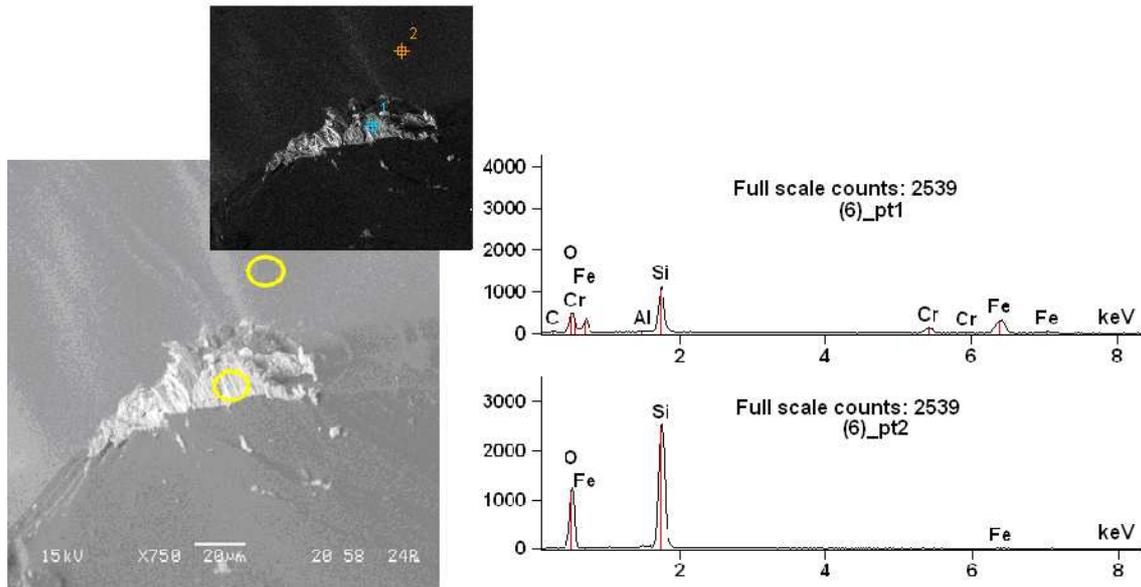


Figura 4. 33 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01(6).

Tabela IV. 22 – concentração em massa (wt.%)

	C	O	Al	Si	Cr	Fe
QA01(6)_pt1	13,09	27,35	0,38	15,53	7,92	35,73
QA01(6)_pt2	-	61,67	-	37,13	-	1,19

Aqui temos novamente uma inclusão de Fe e Cr circundada por quartzo. As quantidades de C são pequenas e/ou desprezíveis. Note que esta inclusão se encontra nitidamente em uma fenda no quartzo.

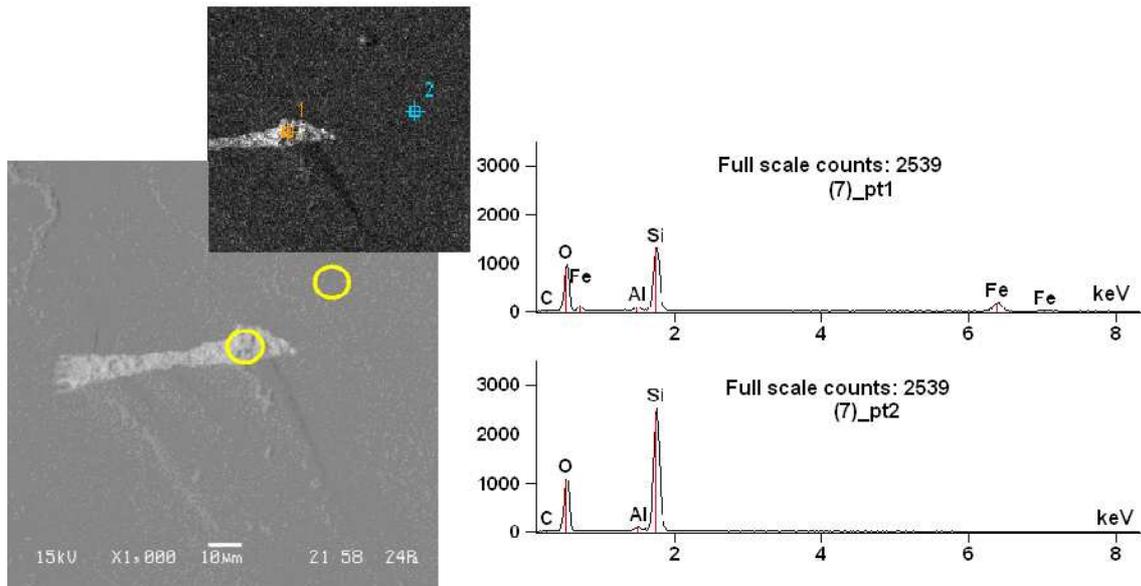


Figura 4. 34 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01(7).

Tabela IV. 23 – concentração em massa (wt.%)

	C	O	Al	Si	Fe
QA01(7)_pt1	7,24	48,41	1,10	20,68	22,57
QA01(7)_pt2	5,06	60,48	0,46	34,01	-

Temos aqui novamente uma região rica em ferro circundada por quartzo. A quantidade de C é novamente desprezível.

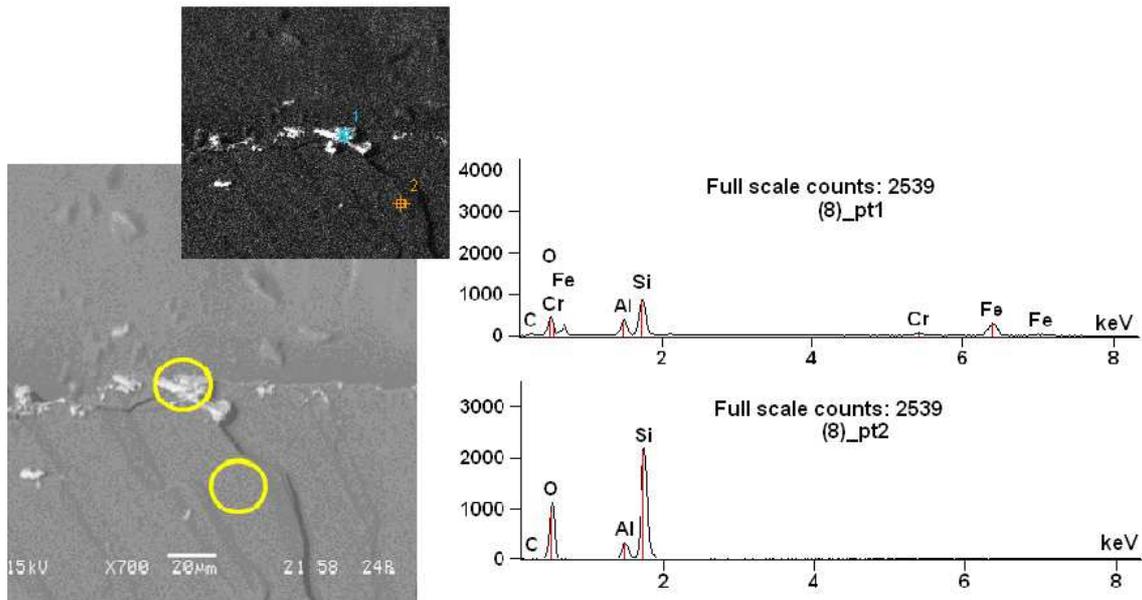


Figura 4. 35 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01(8).

Tabela IV. 24 – concentração em massa (w%)

	C	O	Al	Si	Cr	Fe
QA01(8)_pt1	15,54	26,58	5,34	13,38	3,97	35,18
QA01(8)_pt2	9,11	57,46	3,61	29,82	-	-

Na figura 4.35 vemos outra inclusão rica em ferro, que também contém pequena quantidade de cromo e carbono, circundada por quartzo. Note que este conjunto de inclusões está localizado numa das arestas do cristal, justamente onde o quartzo se partiu para formar o cristal estudado. Aparentemente, as inclusões ricas em ferro devem formar linhas de fraqueza, facilitando a quebra do cristal, que não se dá paralelamente aos planos cristalinos como no caso de uma clivagem.

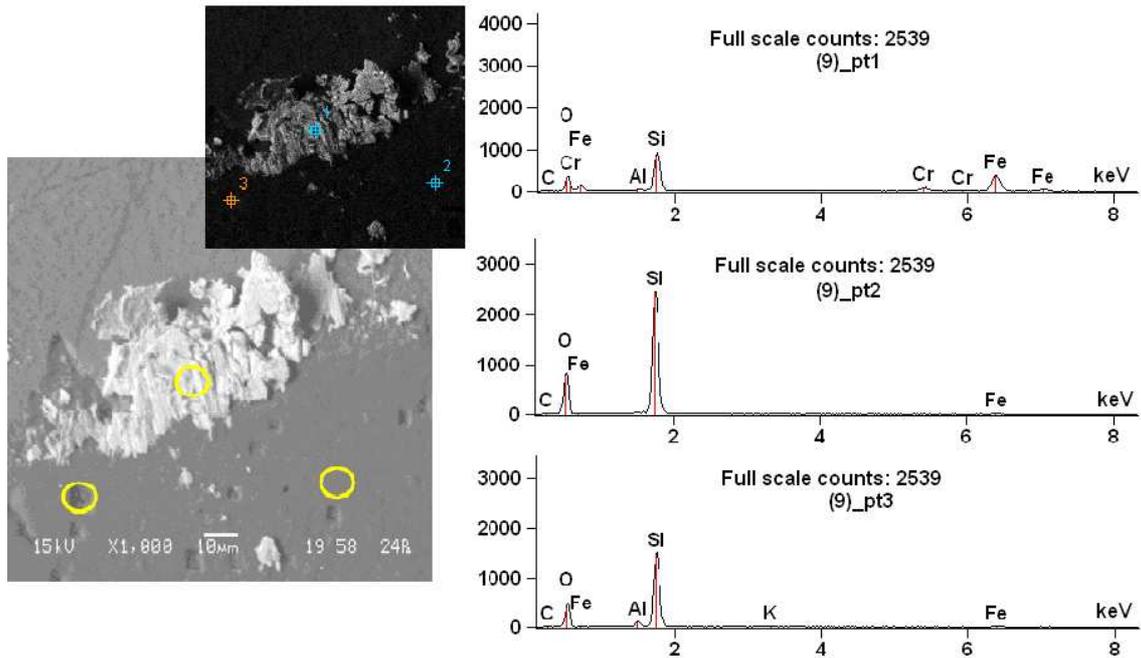


Figura 4. 36 – Imagem e gráficos da quantificação química no ponto QA01(9).

Tabela IV. 25 – concentração em massa (wt.%)

	C	O	Al	Si	K	Cr	Fe
QA01(9)_pt1	5,72	20,83	0,76	16,03	-	6,51	50,15
QA01(9)_pt2	3,80	53,80	-	40,80	-	-	1,59
QA01(9)_pt3	14,45	44,48	1,62	33,76	0,52	-	5,17

Na figura 4.36 vemos uma inclusão de ferro e cromo circundada por quartzo e pequenas cavidades. Numa dessas cavidades, (ponto 3), foram encontrados traços de potássio, indicando que estas podem ser vestígios de inclusões fluidas existentes nesta ametista. Note também a forma geométrica quase retangular de várias cavidades.

Tabela IV. 26 – Pontos de referência no quartzo, concentração em porcentagem de massa (wt.%).

	C	O	Al	Si	Fe
QA01_pt3	9,18	54,98	-	35,84	-
QA01(1)_pt2	3,58	56,41	-	40,01	-
QA01(3)_pt2	4,93	57,75	-	36,17	1,14
QA01(4)_pt2	10,01	59,06	0,05	30,88	-
QA01(5)_pt2	4,94	60,40	0,34	34,32	-
QA01(6)_pt2	-	61,67	-	37,13	1,19
QA01(7)_pt2	5,06	60,48	0,46	34,01	-
QA01(8)_pt2	9,11	57,46	3,61	29,82	-
QA01(9)_pt2	3,80	53,80	-	40,80	1,59

A tabela IV.26 mostra a quantificação química nos pontos de referência do quartzo na amostra, tendo em sua composição química além de Si e O, a presença de Al e Fe em baixas quantidades podendo ser justificada pela capacidade que o Al e o Fe têm de substituir o Si na rede cristalina. Também nota-se que na ausência de Fe aparece o Al, e não os dois em conjunto.

Apesar dos cuidados não foi descartada a presença de C como contaminante na superfície da amostra. Todavia as inclusões de C identificadas são certamente inclusões presentes na gema.

Na amostra analisada, nota-se consideráveis quantidades de Fe que estão relacionadas com as inclusões sólidas presentes nesta amostra ^[12], a goethita (FeO(OH)) é a principal inclusão na ametista. O hidrogênio dos minerais não é detectado por EDS, devido a seu baixo número atômico. Por isso, a identificação precisa da goethita fica na dependência de medidas de microdifração de raios X. Foram realizadas análise por absorção de raios X (XAFS) na borda de absorção do ferro (7112 eV), todavia o espectro obtido foi muito ruidoso e de baixíssima intensidade, devido ao pequeno conteúdo de ferro presente nas amostras.

Tabela IV. 27 – Inclusões de Fe, concentração em porcentagem de massa (wt.%).

	C	O	Al	Si	Cl	Cr	Fe
QA01(2)_pt1	6,73	36,26	0,54	29,73	0,17	-	26,56
QA01(2)_pt2	5,62	44,86	0,45	34,92	-	-	14,16
QA01(2)_pt4	10,86	50,53	4,28	16,65	-	-	17,68
QA01(3)_pt1	9,98	26,19	-	15,95	0,09	5,59	42,20
QA01(5)_pt1	8,84	29,95	0,62	17,72	-	3,86	39,01
QA01(6)_pt1	13,09	27,35	0,38	15,53	-	7,92	35,73
QA01(7)_pt1	7,24	48,41	1,10	20,68	-	-	22,57
QA01(8)_pt1	15,54	26,58	5,34	13,38	-	3,97	35,18
QA01(9)_pt1	5,72	20,83	0,76	16,03	-	6,51	50,15

As imagens das inclusões de Fe são estruturas claras que não demonstram qualquer forma de crescimento ordenado. A quantificação química nestes pontos mostra que juntamente com o Fe, ocorre o Cr. A presença do Cl é praticamente desprezível. O Al detectado não pode ser afirmado como estando presente na própria inclusão, pois elétrons retroespalhados poderiam produzir sinal do Al presente nas proximidades das inclusões. Todavia é provável que existam também, Al, Si e O nas inclusões ricas em Fe e Cr.

As inclusões fluidas apresentam-se em microcavidades contendo porções do fluido mineralizante original na matriz do quartzo ^[2,3,12,14,16]. Diversos trabalhos apontam a interferência das inclusões fluidas nos resultados analíticos dos íons alcalinos, principalmente Na, K e Ca ^[16].

Tabela IV. 28 – Inclusões de C, concentração em porcentagem de massa (wt.%).

	C	O	Al	Si	K	S	Fe
QA01_pt2	61,87	31,41	6,23	-	-	-	0,49
QA01(4)_pt1	58,00	30,15	0,11	11,53	-	0,21	-

Em alguns pontos, como os indicados na tabela IV.28, foram encontradas grandes quantidades de C em cavidades, sugerindo uma modalidade diferente da inclusão sólida a base de C. Nesses pontos, a concentração de S é baixa, mas consistente com a presença de matéria orgânica quando da formação da gema.

Capítulo V - Conclusões

Além da composição característica do quartzo, formada principalmente de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , a técnica de EDX possibilitou a identificação e quantificação de outros elementos químicos presentes em pequena quantidade, como S, Ca, Ni, Cu, Zn, K, Cr, Zr e Cl.

Todas as amostras de quartzo analisadas neste trabalho apresentaram concentrações de SiO_2 entre 98 e 99 %. Além disso, nota-se que a quantidade de átomos Al é sempre superior à de átomos de Fe. As concentrações de Al medidas variam de 8000 a 20000 ppm, enquanto que as concentrações de Fe variaram de 400 a 1200 ppm.

No caso das amostras de quartzo ametista, outras impurezas como Ni, Cu, Zn e Cl foram detectadas em quantidades muito parecidas (dentro do erro experimental) para todas as amostras, indicando que as quantificações desses elementos não seriam úteis para a possível identificação da procedência das gemas analisadas através de sua composição química. Por outro lado, os elementos S, Ca, K, Cr e Zr mostram alguma variação, mas seria necessária a análise de um grande número de amostras de cada localidade para se ter certeza que a composição química desses elementos é suficientemente homogênea para fornecer informações precisas de sua procedência. Essa verificação será realizada como continuidade do presente trabalho. As amostras de quartzo leitoso, por outro lado, apresentaram diferenças mais significativas entre as composições de Al, S, Ni e Cr.

Para as variedades de quartzo leitoso e ametista foi possível determinar variações significativas de suas composições químicas em função de suas respectivas procedências. Este todavia é um trabalho inicial, e um estudo de caráter estatístico deverá ser realizado na seqüência para a correta avaliação das possibilidades da técnica com relação à certificação de origem por “*chemical fingerprinting*”. Atualmente, estamos de acordo com outros autores que mencionam a dificuldade em se relacionar a análise química de uma gema com sua

procedência e aspectos de gênese, todavia, se é praticamente certo que a análise química não pode ser utilizada para a certificação se utilizada de maneira isolada, pelo menos ela poderá auxiliar num processo de certificação analítica, se utilizada em conjunto com outras técnicas.

Com relação às amostras de quartzo fumê, com exceção do conteúdo de Al, todos os elementos detectados por EDX (S, Fe, Zn, Cr, Cu, Mn e Ni) apresentaram conteúdos muito similares, entre 40 e 100 ppm, indicando que não há diferenças significativas entre as composições químicas de amostras de quartzos fumê de procedências diferentes. Pelo menos este é o caso das amostras de três procedências analisadas neste trabalho.

As análises por difração de raios X (dados brutos, sem refinamento de estrutura pelo Método de Rietveld) mostraram que as amostras de quartzo estudadas neste trabalho são de boa pureza, e constituídas de uma única fase cristalina, o quartzo α . Os valores das distâncias interplanares obtidos para a família de planos (101) das amostras de quartzo mostram uma variação no terceiro algarismo significativo, uma variação superior ao erro experimental verificado para o equipamento, garantindo que as variações obtidas para as distâncias interplanares realmente refletem mudanças na estrutura cristalina.

Apesar desse fato, somente para as amostras de quartzo ametista foi possível encontrar uma clara variação da distância interplanar da família (101) em função do conteúdo de alumínio presente nas gemas. Verificou-se que as distâncias interplanares aumentam com a maior presença de alumínio na rede, como esperado (devido ao maior raio atômico do alumínio) e citado pela literatura. Apesar dos grandes erros desta estimativa, devido ao pequeno número de amostras analisadas, os dados sugerem que um quartzo livre de Al teria distância interplanar para a família (101) em torno de 3,3338 Å, e para cada ponto percentual de Al em sua composição ganha aproximadamente 0,004 Å nesta distância interplanar.

Para os dados de difração de raios X obtidos através do refinamento de estrutura pelo Método de Rietveld, verificou-se que todas as informações estruturais convergem para valores muito próximos aos do modelo estrutural utilizado como ponto de partida para o refinamento, e que a relação observada entre distância interplanar e conteúdo de Al (utilizando-se os dados brutos, sem refinamento) não é mais observada.

Os erros experimentais (instrumentais e de alinhamento) verificados, são menores que um centésimo de grau em 2θ (vide capítulo III) e muito inferiores às variações nas distâncias interplanares observadas nos dados brutos (sem refinamento), bem como às variações nas distâncias interplanares causadas pelas correções instrumentais implementadas durante o processo de refinamento de estrutura, sugerindo que o refinamento executado durante o desenvolvimento deste trabalho não foi satisfatório (não por culpa do operador, nem por culpa do programa utilizado para o refinamento).

Uma das possibilidades que podem explicar esse comportamento é que haja alguma deficiência no modelo estrutural utilizado para descrever a estrutura do quartzo α , o que só ocorre através de uma grosseira variação de parâmetros instrumentais do equipamento, ou seja, forçando os dados experimentais para que coincidam com o modelo estrutural através da introdução de supostos erros instrumentais, particularmente, com relação ao deslocamento do porta-amostra de sua posição ideal, sem o qual não se chega nem mesmo perto de um refinamento satisfatório. É justamente como se o programa GSAS tentasse, neste caso específico, adequar os dados experimentais ao modelo estrutural proposto, e não o contrário.

Deve-se enfatizar aqui que vários procedimentos diferentes de refinamento foram realizados, mas nenhum deles se mostrou satisfatório para as amostras de quartzo analisadas neste trabalho sem a correção do suposto deslocamento do porta-amostra. Todavia, o mesmo difratômetro utilizado não apresenta esse mesmo erro quando, antes de cada aquisição, foi

medida uma amostra de Si padrão (99,99% - 325 mesh), cujos picos coincidem com os valores esperados com precisão inferior à do passo utilizado ($0,01^\circ$ em 2θ . Vide capítulo III).

Esse fato nos força a imaginar que o modelo estrutural do quartzo α proposto como ponto de partida para o refinamento não é o ideal. Todavia, várias outras estruturas de quartzo α (catalogadas na base de dados do ICSD) foram testadas e esta foi a que proporcionou a melhor qualidade de refinamento para os dados experimentais utilizados.

O estudo de inclusões sólidas utilizando o MEV com EDS revelou, além dos elementos químicos esperados para o quartzo ametista (Si, Al, Fe), a presença de outros elementos, como *C*, *Cr*, *K*, *S* e *Cl*, sempre em concordância com os dados obtidos por EDX, que apresentou sensibilidade muito maior. Com auxílio do MEV foram obtidas imagens eletrônicas da superfície dos cristais de quartzo, bem como de algumas inclusões que se encontravam na superfície analisada da amostra ou próximo dela.

Principalmente dois tipos de inclusões foram encontrados para a amostra QA01 (quartzo ametista, a única a ser analisada por MEV): (i) inclusões ricas em Fe e (ii) inclusões ricas em C. As inclusões ricas em Fe, em geral também com pequena quantidade de Cr, apresentaram dimensões variando entre 20 e 100 μm . As inclusões de carbono, por sua vez, apresentaram dimensões de aproximadamente 100 μm e uma ocorrência bem menor na amostra.

Particularmente, inclusões ricas em Fe foram localizadas em arestas do cristal, justamente onde o quartzo se partiu definindo a forma do cristal estudado. Aparentemente, as inclusões ricas em ferro devem formar linhas de fraqueza, facilitando a quebra do cristal, que não se dá paralelamente aos planos cristalinos como no caso de uma clivagem.

Com o intuito de se identificar a estrutura cristalina ou amorfa das inclusões ricas em Fe e Cr, foram realizados experimentos de absorção de raios X na borda K do Fe (7112 eV),

todavia, os espectros se apresentaram muito ruidosos, devido ao baixíssimo conteúdo de Fe presente nas amostras, o que até o momento impossibilitou a identificação da estrutura amorfa ou cristalina na qual o ferro se encontra presente no material.

Foram também encontrados indícios de inclusões fluidas, identificados pela presença de potássio em cavidades observadas na superfície analisada da amostra (que foi quebrada para que se pudesse analisá-la internamente).

Outro fato interessante verificado por MEV / EDS é que nas regiões do quartzo onde aparece uma pequena concentração de Al, não é possível detectar a presença de átomos de Fe, e vice-versa (vide tabela IV.6). Esse fato pode ser coincidência, mas merece ser verificado posteriormente para um número maior de amostras.

Referências Bibliográficas

- [1] Dorain, P.B., *Symmetry in Inorganic Chemistry*, Addison Wesley Publishing Company, New York, 1965.
- [2] Guzzo, P.L., *Caracterização de Impurezas Estruturais e de Centros de Defeitos Relacionados ao Al e OH no Quartzo Natural*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, 1992.
- [3] Cortezão, S.U., *Caracterização de Cristais Naturais de Ametistas Brasileiras*, Tese de Doutorado, Instituto de Física, USP, São Paulo, 2001.
- [4] Hutton, D.R., **Journal of Gemmology** (5) p156, 1999.
- [5] Juchen, P.L., *Mineralogia, Geologia e Gênese dos Depósitos de Ametista da Região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul*, Tese de Doutorado, Geociências (Mineralogia e Petrologia), USP, 1999.
- [6] Departamento Nacional de Produção Mineral. *Anuário Mineral Brasileiro. DNPM, Brasília. 380 p*, 1990.
- [7] Formoso, M.L.L., Trescates, J.J., Dutra, C.V., GOMES, C.B., *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas a Geologia*, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1996.
- [8] Reaves, H.L., Gilmer, T.E., **J. Chem. Phys.** p42,1965.
- [9] Cortezão, S.U., Pontuschka, M., Da Rocha, S.F., Blak, A.R., **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 64-115, 2003.
- [10] Trindade, N.M., Rubo R.A., Saeki, M.J., Scalvi, R.M.F., *Absorção Óptica de Ametistas Tratadas Termicamente*, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo** 25(2), 59-63, 2006.
- [11] Pureur, Paulo – *Estado Sólido/ Paulo Pureur* – Porto Alegre: Instituto de Física – UFRGS, Tópicos Especiais, 2001.
- [12] Dana, E.S., *A Textbook of Mineralogy*. John Wiley, New York. 4th.ed. p732, 1932.

- [13] Frondel, C. 1945. *History of the quartz oscillator-plate industry*,. **American Mineralogist** **30(5/6)**, p205-213, 1944
- [14] Frondel, C., *The system of mineralogy, Silica Minerals volume III*, Harvard University Press, 1962.
- [15] Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman J., *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Longman Group Ltd., London, p.340-355, 1975.
- [16] Hale, D.R., *Electronic and optical uses*. In: Lefond, S.J. (Ed.), *Industrial Minerals and Rocks*. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. p. 224-235 New York, 1975.
- [17] Arcoverde, W.L. *Cristal de quartzo*. In: Souza, W.O. (Ed.), *Sumário Mineral*. Departamento Nacional de Produção Mineral, Vol. 11, p. 40-41, Brasília, 1991.
- [18] Smith, K.D., *Metals Handbook*, vol.10, *Diffraction Methods*, p.326-355, 1981.
- [19] Bish, L.D., Post, E.J., **Reviews in Mineralogy** **20**, *Modern Powder Diffraction*, The Mineralogical Society of America, Washington, D.C.,1989.
- [20] Jenkins, R., *Sample Preparation Methods in X-Ray Powder Diffraction*. **Powder Diffraction** **1(2)**,51-63, 1986.
- [21] Lara, R.J., *Fundamentos de Cristalografía Física*, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, The General Secretary of the Organization of American States, Washington, D.C.,1986.
- [22] Warren, E.B., *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub, Company, Inc., London, 1959.
- [23] Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Scordari, F., *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, Inc., New York, 1994.
- [24] Henry, N.F.M., Lonsdale, K., *International Tables for X ray Crystallography*, Kynoch Press Birmingham, England, 1952.

- [25] Azároff, V.L., *Elements of X ray Crystallography*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 1968.
- [26] Cullity, B.D., *Elements of X ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub. Company, Inc., London, 1978.
- [27] Klug, H.P., Alexander, L.E., *X ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and amorphous materials*, 2. ed. John Wiley&sons, Inc., New York, 1974.
- [28] Albinati, A., Wills, M.T.B., *The Rietveld Method in Neutron and X ray Powder Diffraction*. **J. Appl. Cryst.** **20**, 361-374, 1982.
- [29] Maichle, K.J., Ihringer, J., Prandl, W., *Simultaneous Structure Refinement of Neutron, Synchrotron and X-ray Powder Diffraction Patterns*. **J. Appl. Cryst.** **21**, 22-27, 1988.
- [30] Hasting, B.J., Thomlinson, W., Cox, E.D., *Synchrotron X-ray Powder Diffraction*. **J. Appl. Cryst.** **17**, 85-95, 1984.
- [31] Hill, J.R., Madsen, C.I., *Data Collection Strategies for Constant Wavelength Rietveld Analysis*. **Powder Diffraction** **2**, 146-163, 1987.
- [32] Thompson, P., Wood, G.I., *X-ray Rietveld Refinement Using Debye-Scherrer Geometry*. **J. Appl. Cryst.** **20**, 458-472, 1983.
- [33] Madsen, C.I., Hill, J.R., *Effect of Divergence and Receiving Slit Dimensions on Peak Profile Parameters in Rietveld Analysis of X-ray Diffractometer Data*. **J. Appl. Cryst.** **21**, 398-405, 1988.
- [34] Wiles, B.D., Young, R.A., *A New Computer Program for Rietveld Analysis of X-ray Powder Diffraction Patterns*, **J. Appl. Cryst.** **14**, p 149-151, 1981.
- [35] Dollase, A.W., *Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffraction : Application of the March Model*. **J. Appl. Cryst.** **19**, p 267-272, 1986.
- [36] Rosa P. S., *Louis de Broglie e as ondas de matérias*. dissertação de Mestrado, UNICAMP – IFGW – Campinas, SP – 2004.

- [37] Pitschke, W., Hermann, H., Mattern, N., *The Influence of Surface Roughness on Diffracted X-ray Intensities in Bragg-Brentano Geometry and its Effect on the Structure Determination by means of Rietveld Analysis*. **Powder Diffraction** **8**, 75-83, 1993.
- [38] Brindley, G.W., *On the Effect of Grain or Particle Size on X-ray Reflections*. **Philos. Mag** **36**, 347-369, 1945.
- [39] Taylor, C.J., Matulis, E.C., *Absorption Contrast Effects in the Quantitative XRD Analysis of Powder by Full Multiphase Profile Refinement*. **J. Appl. Cryst.** **24**, 14-17, 1991.
- [40] Theobald, F., *L'agitation thermique des atomes. Cristallographie pour la chimie et les materiaux: Diffraction*. Orsay, Publications Universitaires Scientifiques, 386-371, 1989.
- [41] Young, A.R., Mackie, E.P., VON Dreele, B.R., *Application of the Pattern Fitting Structure Refinement Method to X-ray Powder Diffractometer Patterns*. **J. Appl. Cryst.** **10**, 262-269, 1977.
- [42] Caglioti, G., Paoletti, A., Ricci, F.P., *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction*, **Nuclear Instruments** **3(4)**, 223-228, 1958.
- [43] Cox, D. E., Hastings, J. B., Thomlinson, W., Prewitt, C. T., *Application of synchrotron radiation to high resolution powder diffraction and Rietveld refinement*, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research** **208(1-3)**, 573-578, 1983.
- [44] Delhez, R., Keijser, T. H., Mittmeijer, E. J., *Determination of crystallite size and lattice distortions through X-Ray diffraction line profile analysis*, **Fresenius Z. Anal. Chem.** **312**, 1-16, 1982.
- [45] Hill, R.J., Howard, C.J., *Quantitative phase-analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method*, **Journal of Applied Crystallography** **20(6)**, 467-474, 1987.
- [46] ICSD for WWW – Inorganic Crystal Structure Database. Disponível em: <http://www.xtal.iqfr.csic.es/dif/icsd>.
- [47] James, R.W., *The optical principle of the diffraction of X-ray*, Bell – London, 1950.

- [48] Louër, D., Langford, J.I., *Peak shape and resolution in conventional diffractometry with monochromatic X-rays*, **Journal of Applied Crystallography** **21**, 430-437, 1988.
- [49] Mackie, P.E., Young, R.A., *Profile-fitting-structure-refinement applied with X-ray powder data*, **Acta Crystallographica** A31, S198, 1975.
- [50] Wiles, D. B., Young, R. A., *A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns*, **Journal of Applied Crystallography** **14**, p 149-151, 1981.
- [51] K. Shimamura, S.L. Baldochi, I.M. Ranieri, H. Sato, T. Fujita, V.L. Mazzocchi, C.B.R. Parente, C.O. Paiva-Santos, C.V. Santilli, N. Sarukura, T. Fukuda, *Crystal growth of Ce-doped and undoped LiCaAlF₆ by the Czochralski technique under CF₄ atmosphere*, **Journal of Crystal** **3(3)**, 383-388, 2001.
- [52] Spagnol, P.D., Zaghete, M.A., Paiva-Santos, C.O., Andrade, A.V.C., Cavalheiro, A.A., Tebcherani, S.M., Varela J.A., *Effect of barium titanate seed particles on the sintering and lattice parameters in the PMN ceramics*. **Journal of Materials Research** **17(3)**, 620-624, 2002.
- [53] M.F. Souza, J. Yamamoto, I. Regiani, C.O. Paiva-Santos, D.P.F. de Souza, *Mullite Whiskers Grown From Erbium-Doped Alumina Silica Gel*. **Journal Am. Cer. Soc.** **83(1)**, 60-64, 2000.
- [54] P.N. Lisboa-Filho, L. Gamma (D), C. O. Paiva-Santos, J. A. Varela, W. A. Ortiz, and E. Longo, *Crystallographic And Magnetic Structure Of Polycrystalline Zn₇-XNiXSb₂O₁₂ Spinels*, **Materials Chemistry And Physics**, **65(2)**, p 208-211, 2000.
- [55] Carlos O. Paiva-Santos, Talita Mazon, Maria A. Zaghete, André L. Campos , J. A. Varela, C. R. Foschini, *Crystal Structure of BaBi₂Ta₂O₉*, **Powder Diffraction** **15(2)**, p 134-138, 2000.
- [56] Buhrke, V. E., Jenkins, R., Smith, D. K., *Preparation of specimens for x-ray fluorescence and x-ray diffraction analysis*. Editora WILEY-VCH, 1998.

- [57] Caglioti, G., Paoletti, A., Ricci, F. P., **Nucl. Instrum. Methods** **35**, p 223-8, 1958.
- [58] Cerqueira, M., Nasar, R.S., Longo, E., Paiva-Santos, C.O., Varela, J.A., Anais do XXXVI Congresso Brasileiro de Cerâmica. Caxambu - MG, Vol.II, p.617-624, 1992a.
- [59] Cerri, J.A., Matos, E.M.R., Longo, E., Anais do 36° Congresso Brasileiro de Cerâmica. Caxambu (MG), 189-195, 1992.
- [60] Cheary, R. W. and Cline, J. P., *Adv. in X-ray Analysis* **38**, 75-82, 1994.
- [61] Cheetham, A.K. and Taylor, J.C., **J. Solid State Chem.** **21**, p 253-375, 1977.
- [62] Dollase, W. A., **J. Appl. Cryst.** **19**, p 267-272, 1986.
- [63] Giacovazzo, C., Mònaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., *Fundamentals of Crystallography*. Editado por C. Giacovazzo. IUCr Texts on Crystallography –2. Oxford Science Publications, 1992.
- [64] Klug, H.P., Alexander, L.E., *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, John Wiley & Sons, New York, 2a Edição, 1974.
- [65] Von Dreele, R.B., GSAS – *General Structure Analysis System*. LANSCE, MS-H805. Los Alamos National Laboratory. EUA., 2000.
- [66] Lowe Ma, C.K., Cline, J.P., Crowder, C.E., Kaduk, J.A., Robie, S. B., Smith, D. K., and Young, R. A., **Adv. in X-ray Analysis** **41**, 1997.
- [67] McCusker, L.B., VonDreele, R.B., Cox, D.E., Louer, D., Scardi, P., **J. Appl. Cryst.** **32**, 36-50, 1999.
- [68] Nasar, R.S., Ambrosecchia, J.R.A., Longo, E., Paiva-Santos, C.O., e J.A.Varela., Anais do XXXVI Congresso Brasileiro de Cerâmica. Caxambu - MG, Vol.I, p.388-392, 1992.
- [69] Paiva-Santos, C.O., *Estudos de Cerâmicas Piezelétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de raios X*. Tese de doutorado, Instituto de Física e Química de São Carlos – USP, São Carlos, SP, Brasil, 1990.

- [70] Paiva-Santos, C. O., Cerqueira, M., Longo, E., Varela, J. A., e Mascarenhas, Y. P., Anais do XXXVI Congresso Brasileiro de Cerâmica. Caxambu -MG, Vol.II, p.543-548, 1992.
- [71] Pitschke, W., Herman, H., Mattern, N., **Powder Diffraction** **8**, 74-83, 1993a.
- [72] Pitschke, W., Mattern, N., Herman, H., **Powder Diffraction** **8**, 223-228, 1993b.
- [73] Popa, N. C., J. Appl. Cryst. 33, 103-107 Prince, E. (1981). **J. Appl. Crystallogr.** **14**, 157-9, 2000.
- [74] Rietveld, H.M., PhD Thesis, University of Western Australia, 1963.
- [75] Rietveld, H.M., **Acta Crystallogr.** **20**, 508, 1966a.
- [76] Rietveld, H.M., **Acta Crystallogr.** **21**, A228, 1966b.
- [77] Rietveld, H.M., **Acta Crystallogr.** **22**, 151-2, 1967.
- [78] Rietveld, H.M., **J.Appl. Crystallogr.** **2**, 65-71, 1969a.
- [79] Rietveld, H.M., . **J.Appl. Crystallogr.** **2**, 65-71, 1969b
- [80] Thompson, P., Cox, D.E., hastings, J.B., **J. Appl. Cryst.** **20**, 79-83, 1987.
- [81] Von Dreele, R.B., **J. Appl. Cryst.** **30** 517-525, 1997.
- [82] Warren, B.E., Averbach, B.L., **J. Appl. Physics.** **21**, p. 595-599,1950.
- [83] Wiles, D.B., Young, R.A., **J. Appl. Cryst.** **14**, 149-151, 1981.
- [84] Young, R.A., Mackie, P.E., e Von Dreele, **R.B.J. Appl. Crystallogr.** **10**,262-9, 1977.
- [85] Young, R.A., Wiles, **D.B. J. Appl. Cryst.** **15**, 430-438, 1982.
- [86] Young, R.A. e Sakthivel, A. **J. Appl. Cryst.** **21**, 416-425,1988.
- [87] Young, R.A., Desai, P., Archiwum Nauki o Materialach 10, p 71-90, 1989.
- [88] Young, R.A., Editor. *The Rietveld Method.* IUCr Monographs on Crystallography – 5. International Union of Crystallography. Oxford University Press, 1993.
- [89] Young R.A., Larson, A.C., 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*. School of Physics, Georgia Institute of Technology. Atlanta, GA, EUA, p 74, 2000.
- [90] Zaghete, M. A., Paiva-Santos, C. O., Varela, J. A., Longo, E., e Mascarenhas, Y. P. J. *Am. Cer.Soc.*, 75, 20-93, 1992 a.
- [100] Ainginger, H., e P. Wobrauschek - *Total reflectance X-ray spectrometry*. *Adv. X-Ray Anal.*, 28 (1), 1985.
- [101] Bertin, E. P. *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. Plenum Press, Londres, p 1079, 1975.
- [102] R. Jenkins, *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, Wiley Interscience (1999).
- [103] IAEA - *Radioisotope X-ray fluorescence Spectrometry*. Viena, Internacional Atomic Energy Agency, Technical Reports series 115, p 102,1970.
- [104] Jenkins, R. et al., *Nomenclature system for X-ray spectroscopy*, **Pure & Appl. Chem.**, **63**, p 735, 1991.
- [105] Katsanos, A.A., X-Ray Methods. In: IAEA, ed. - *Elemental Analysis of Biological Materials*. Viena, IAEA, Technical Reports series 197, p 231, 1980.
- [106] Siegbahn, (ed.) - *Alpha, Beta and Gamma-Ray Spectroscopy*. North-Holland, Amsterdam, p 959, 1965.
- [107] Simabuco, S. M., *Emprego da fluorescência de raios X por dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo*. Tese, IPEN/CNEN - USP, p 153 (orientador: V. F. Nascimento Filho), 1993.
- [108] Simabuco, S. M., e V. F. Nascimento Filho, *Quantitative analysis by energy dispersive X-ray fluorescence by transmission method applied geological samples*. **Scientia Agricola, Piracicaba**, **51(2)**, p 197-206, 1994.
- [109] Strelis, C. et al. *Light element analysis with TXRF*. **Adv. X-ray Anal.**, 35-947, 1992.

- [110] Tertian, R., e F. Claisse, *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. Heyden, Londres, 385, 1982.
- [111] Zucchi, O.L.A.D. - *Caracterização qualitativa e quantitativa de elementos, pela técnica de fluorescência de raios X, em suplementos minerais para animais*. Tese, IPEN/CNEN - USP, p 175. (orientador: V. F. Nascimento Filho), 1994.
- [112] Zucchi, O.L.A.D., e V.F. Nascimento Filho - *Caracterização qualitativa e quantitativa de elementos, pela técnica de fluorescência de raios X, em suplementos minerais para animais*. Parte 2: Dispersão de energia. **Pesq. Agropec. Bras., Brasília, 30 (12)**, 1441-1452, 1995.
- [113] Campos, J.C.S. *Os depósitos de caulim, ametista e coríndon a NW de Manhuaçu (MG): geologia, mineralogia e gênese*. Dissertação de mestrado, UFOP, Ouro Preto, p. 179, 1999.
- [114] Dahanayake, K., Liyanage, A.N., Ranasinghe, A.P. *Genesis of sedimentary gem deposits in Sri Lanka*. **Sediment. Geol. 25**, 105-115, 1980.
- [115] Gitzen W.H. *Alumina as a Ceramic Material*. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1970.
- [116] Haralyi, N.L.E., Hasui, Y. *The gravimetric information and Archean-Proterozoic structural framework of eastern Brazil*. **Revista Brasileira de Geociências 112**, 160-166, 1982.
- [117] Liccardo, A. *Safiras de Indaiá, MG: Mineralogia, geologia e gemologia*. Dissertação de Mestrado, UFOP, Ouro Preto, 126, 1999.
- [118] Liccardo, A. Jordt-Evangelista, H., Ferreira, C.M., Sabioni A.C.S. & Chodur, N.L. *Geoquímica em Amostras de Coríndon no Brasil*. In: Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa e Congresso Brasileiro de Geoquímica, 5, Porto Seguro, anais, p 274, 1999.

- [119] Liccardo, A., Chodur, N.L., Jordt-Evangelista, H. *Caracterização Preliminar da Safira de Sapucaia, em Minas Gerais*. In: Simpósio Brasileiro de Tratamento e Caracterização de Gemas, 1, Ouro Preto, MG, Boletim de Resumos, p 34, 2000a.
- [120] Liccardo, A., Chodur N.L., Jordt-Evangelista, H., Costa, G.M. *Identificação de Fases Hidratadas em Coríndon no Brasil*. In: Simpósio Brasileiro de Tratamento e Caracterização de Gemas, 1, Ouro Preto, MG, Boletim de Resumos, p 36, 2000b.
- [121] Munasinghe, T., Dissanayake, C.B. *The origin of gemstones of Sri Lanka*. **Economic Geology** **76**, 1216-1225, 1981.
- [122] Rapasinghe, M.S., Dissanayake, C.B. *Charnockites and the genesis of gem minerals*. *Chemical Geology*, 53, p 1-16, 1985.
- [123] Sutherland, F.L., Schwartz, D., Jobbins, E.A., Coenraads, R.R., Webb, G. *Distinctive gem corundum suites from discrete basalt fields: a comparative study of Barrington, Australia and West Pailin, Cambodia gemfields*. **Journal of Gemmology** **26**, 65-85, 1998.
- [124] Sutherland, F.L., Schwartz, D., *Origin of gem corundums from basaltic fields*. **The Australian Gemmologist** **21(1)**, 30-33, 2001.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)