UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

REFINAMENTO DA ESTRUTURA CRISTALINA DE QUARTZO, CORÍNDON E CRIPTOMELANA UTILIZANDO O MÉTODO DE RIETVELD

Flávio Machado de Souza Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Daniel Atencio

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

1
.r

SÃO PAULO
1996

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

REFINAMENTO DA ESTRUTURA CRISTALINA DE QUARTZO, CORÍNDON E CRIPTOMELANA UTILIZANDO O MÉTODO DE RIETVELD

Flávio Machado de Souza Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Daniel Atencio

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

	nome	ass.
Presidente:	Prof. Dr. Daniel Atencio	
Examinadores:	Prof. Dr. Carlos de O. Paiva Santos	
	Prof. Dr. Nelson Batista de Lima	

SÃO PAULO
1996

NÃO CIRCULA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

REFINAMENTO DA ESTRUTURA CRISTALINA DE QUARTZO, CORÍNDON E CRIPTOMELANA UTILIZANDO O MÉTODO DE RIETVELD

Flávio Machado de Souza Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Daniel Atencio

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

DEDALUS - Acervo - IGC
30900008038

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
T.2344
U. S. P.

SÃO PAULO
1996

Dedico esta tese a Renata, Daniela e Juliana, minhas mulheres, grande e pequenas, pelo carinho, apoio e paciência .

Agradeço ao meu orientador e amigo Prof. Daniel Atencio e ao amigo Prof. José Vicente Valarelli pelo incentivo e ajuda em todas as etapas deste trabalho.

Agradeço à Sociedade Brasileira de Cristalografia, por proporcionar o workshop do método de Rietveld, que foi a base deste trabalho.

Aos Pesquisadores Dr. R. A. Young, Dr. L. Zsolnai , Prof. Dr. Carlos Paiva Santos e Dr. A. Le Bail pelo fornecimento dos programas de computador utilizados.

A Profa. Yvonne Mascarenhas e ao Prof. Dr. Carlos Paiva Santos por suas sugestões e esclarecimentos de dúvidas.

Ao Prof. Dr. Raphael Hypolito por fornecer a amostra de criptomelana estudada.

A Etienne Balan pela troca de informações.

Aos estagiários do laboratório de difração de raios X que contribuíram direta e indiretamente para este trabalho.

À amiga Karina Roberta Vancini, do setor de publicações do Instituto de Geociências, pela diagramação de algumas figuras deste trabalho.

A Maristela P. Severino e Maria Aparecida Bezerra, da biblioteca do Instituto de Geociências, pela procura de alguns trabalhos.

A todo o pessoal da gráfica do Instituto de Geociências pela montagem desta tese.

A Marta José da Silva e Tadeu Caggiano, da secretaria do Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências, pela parte burocrática.

Aos Amigos do Departamento de Mineralogia e Petrologia que sempre me incentivaram.

À amiga Rosa Maria da Silveira Bello pela amizade.

Sumário

1. ABSTRACT i

2. RESUMO ii

3. LISTA DE TABELAS iii

4. LISTA DE ILUSTRAÇÕES iv

1. INTRODUÇÃO 1

2. OBJETIVOS 3

3. REVISÃO TEÓRICA SOBRE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X 4

3.1. INTRODUÇÃO 4
3.2. EVOLUÇÃO HISTÓRICA DO ESTUDO DE SUBSTÂNCIAS CRISTALINAS 4
3.3. INTRODUÇÃO TEÓRICA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X. 9
3.3.1. Generalidades *9*
3.3.2. Efeitos que interferem na medida de intensidade e de posição do pico. *11*
3.3.2.1. Efeitos físicos. 12
3.3.2.2. Efeitos instrumentais 13
3.3.2.3. Efeitos relativos à preparação de amostras 15

4. MÉTODO DE RIETVELD 18

4.1. PARÂMETROS VARIÁVEIS. 20
4.2. CRITÉRIOS PARA A AVALIAÇÃO DO REFINAMENTO. 23

5. TESTES DE APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD 26

5.1. METODOLOGIA 26
5.1.1. Experimento *26*
5.1.2. Instrumento utilizado e aspectos gerais *26*
5.1.3. Programas de computador utilizados *28*
5.1.4. Esquema de trabalho *29*
5.2. AMOSTRAS ANALISADAS 31
5.2.1. Quartzo (SiO_2, trigonal) *31*
5.2.1.1. Dados iniciais 32
5.2.1.2. Evolução do refinamento 35
5.2.1.3. Discussão dos resultados 41
5.2.2. Coríndon (Al_2O_3, trigonal) *42*
5.2.2.1. Dados iniciais 43
5.2.2.2. Evolução do refinamento 44
5.2.2.3. Discussão dos resultados 47
5.3. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO 49

6. CRIPTOMELANA (KMN_8O_{16} TETRAGONAL) 50

6.1. INTRODUÇÃO 50
6.2. DADOS INICIAIS 51
6.3. EVOLUÇÃO DO REFINAMENTO 54
6.4. DADOS FINAIS 54
6.5. MODELO PROPOSTO 57

7. CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE NOVOS TRABALHOS 62

7.1. CONCLUSÕES 62
7.2. PROPOSTAS DE NOVOS TRABALHOS 63

8. APÊNDICE 1. EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA A MEDIDA DE DIFRAÇÃO 64

9. APÊNDICE 2- GRUPOS ESPACIAIS UTILIZADOS NESTE TRABALHO. 66

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 69

1. ABSTRACT

This research presents the Rietveld refinement of the crystal structure of quartz, corundum and a synthetic analogue of cryptomelane. Quartz and corundum were used in order to test the applicability of the method, its instrumental, theoretical and software procedures, as well as the intrinsic effects off sample preparation, and to establish a satisfactory work procedure. A sequence of work was estabished. Crystallographic data obtained for the minerals agreed with those presented in the literature. Some discrepancies on the peak intensities could not be minimized due to instrumental problems, specific problems of the available diffractometer and impossibility to deal with the thermal parameters. For cryptomelane, spatial group I4/m, the folliwing data were obtained: cell parameters a_0 = 9,82(1) and c_0 = 2.555(4)Å; atomic coordinates Mn x = 0,3493(5), y = 0,1687(5); O[1] x = 0,157(1), y = 0,201(2); O[2] x = 0,534O(2), y = 0,160(2) and occupation factor of potassium M = 0,06(2). The indices de confidence for evaluation of the refinement obtained were R_{wp} = 18,50; R_p = 13;77; S = 0,56; D_w-d = 0,42; R_b = 8,50. The data agreed with a structure of inomanganate formed by four double chains of [MnO_6] octahedra, creating a tunnel, where potassium is found. The occupation factor of potassium is in agreement with its atomic coordinates and the chemical composition of the studied cryptomelane.

2. Resumo

Este trabalho apresenta o refinamento das estruturas cristalinas do quartzo, do coríndon e de um material sintético, análogo ao mineral criptomelana, utilizando o método de Rietveld. Com o quartzo e coríndon, testou-se a aplicabilidade do método e seus procedimentos instrumentais, teóricos, computacionais e os efeitos intrínsecos de preparação de amostras. A partir disto, estabeleceu-se um esquema de trabalho para a realização dos refinamentos. Os dados cristalográficos obtidos para estes minerais concordaram com os apresentados na literatura. Algumas discrepâncias nas intensidades dos picos não puderam ser minimizadas devido a problemas instrumentais, por problemas específicos do difratômetro disponível e, ainda, pela impossibilidade de se tratar os parâmetros térmicos. Para a criptomelana, grupo espacial I4/m, obtiveram-se: parâmetros da cela unitária a_0 = 9,82(1) e c_0 = 2.555(4)Å; coordenadas atômicas Mn x = 0,3493(5) y = 0,1687(5); O[1] x = 0,157(1) y = 0,201(2); O[2] x = 0,534(2) y = 0,160(2) e o fator de ocupação do potássio M = 0,06(2). Os índices de critério para avaliação do refinamento obtidos foram R_{wp} = 18,50; R_p = 13,77; S = 0,56; D_w-d = 0,42; R_b = 8,50. De modo geral, os dados foram concordantes com uma estrutura de inomanganato, constituída por quatro cadeias duplas de octaedros de [MnO_6], formando um túnel onde se aloja potássio, cujo fator de ocupação (M) está de acordo com suas coordenadas atômicas e com a composição química da criptomelana estudada.

3. LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - DADOS ESTRUTURAIS DO QUARTZO. GRUPO ESPACIAL $P3_221$ 33
TABELA 2 RESUMO DO REFINAMENTO DOS PARÂMETROS DO QUARTZO. 37
TABELA 3 RESUMO DA EVOLUÇÃO DO REFINAMENTO. 37
TABELA 4. DADOS ESTRUTURAIS DO CORÍNDON DA LITERATURA. 43
TABELA 5 DADOS DE FATOR DE TEMPERATURA TRANSFORMADOS PARA β 44
TABELA 6 DADOS INICIAIS (1) E FINAIS (2 E 3) DO REFINAMENTO. EM (3), FORAM INTRODUZIDOS FATORES DE TEMPERATURA. 47
TABELA 7. DADOS INICIAIS UTILIZADOS NO REFINAMENTO DA CRIPTOMELANA 53
TABELA 8. RESULTADOS DO REFINAMENTO DO MINERAL CRIPTOMELANA 55
TABELA 9. LISTAGEM DAS POSIÇÕES ATÔMICAS DOS ÁTOMOS CONSTITUINTES DA CRIPTOMELANA 61

4. LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1- ASSIMETRIAS CAUSADAS POR Kα1 E Kα2 - (A) BAIXOS ÂNGULOS E (B) CINCO DEDOS DO QUARTZO 14
FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA INDETERMINAÇÃO DA LARGURA DA BASE DO PICO. 35
FIGURA 3. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO RESULTADO DO PRIMEIRO CICLO DE REFINAMENTO DO QUARTZO. 38
FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA AMPLIADA DOS DADOS INICIAIS. 38
FIGURA 5. AMPLIAÇÃO DO RESULTADO GRÁFICO DO PRIMEIRO CICLO DO REFINAMENTO DOS PARÂMETROS DA CELA UNITÁRIA. 39
FIGURA 6. RESULTADO FINAL (AMPLIADO) 40
FIGURA 7. RESULTADO FINAL DO REFINAMENTO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS E CRISTALOGRÁFICOS DO QUARTZO. 40
FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS DADOS INICIAIS DO REFINAMENTO PARA O CORÍNDON 45
FIGURA 9. RESULTADO FINAL DO REFINAMENTO: (A) SEM OS PARÂMETROS TÉRMICOS E (B) COM OS PARÂMETROS TÉRMICOS. 46
FIGURA 10. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS RESULTADOS DO PRIMEIRO REFINAMENTO DOS DADOS DA CRIPTOMELANA 56
FIGURA 11. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS PADRÕES CALCULADO E OBSERVADO NO FINAL DO REFINAMENTO DA CRIPTOMELANA. 57
FIGURA 12. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA PLANA DA ESTRUTURA CRISTALINA DA CRIPTOMELANA PROJETADA NO PLANO 001. 59
FIGURA 13. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MODELO ESTRUTURAL DA CRIPTOMELANA COM ORIENTAÇÃO DA FIGURA PERPENDICULAR A 001. (A)FIGURA PLANA COM A REPRESENTAÇÃO DA CELA UNITÁRIA E (B) FIGURA TRIDIMENSIONAL 60
FIGURA 14- ESQUEMA DE UM DIFRATÔMETRO DO TIPO BRAGG-BRENTANO (JENKIS, 1989) 64

1. INTRODUÇÃO

A difração de raios X pelo método do pó é uma das principais ferramentas para caracterização de materiais policristalinos. Sua aplicação é de fundamental importância no estudo de substâncias cristalinas em geral e de minerais, em particular. Esta aplicação abrange: identificação, cálculo das dimensões da cela unitária, determinação da cristalinidade, avaliação do tamanho dos cristalitos de substâncias cristalinas individuais, bem como análise semiquantitativa das fases presentes.

No estudo dos minerais, há grande interesse na obtenção de informações a respeito da estrutura cristalina como: grupo espacial, coordenadas atômicas, porcentagem de ocupação e de substituição destas posições e cálculo preciso dos parâmetros da cela unitária, além da quantificação das fases presentes, incluindo aqueles amorfas.

Teoricamente, os diagramas de raios X contêm estas informações a respeito da estrutura cristalina dos materiais; no entanto, estas são perturbadas ou mesmo deturpadas por efeitos instrumentais e por efeitos físicos inerentes a cada amostra.

Para as determinações descritas acima, a literatura apresenta dois métodos distintos, porém muito semelhantes em seus princípios básicos. O primeiro, o método da intensidade integrada (HOWARD & PRESTON, 1989), aplicado pela primeira vez no Brasil por SIMONE (1983) consiste no ajuste de equações que definem as propriedades de um pico de difração ou vários picos separadamente e o segundo, o método de Rietveld (RIETVELD, 1967, 1969), aplicado pela primeira vez no Brasil por SANTOS (1990) consiste no ajuste das equações de um conjunto total dos picos de um diagrama completo.

O método de intensidade integrada, de fácil aplicação, mostra-se um importante instrumento para o estudo de minerais de alto grau de simetria, porém falha para estruturas mais complexas e não fornece informações a respeito da possível presença de fase amorfa.

O método de Rietveld, por sua vez, tem tido crescente aplicação nos últimos anos (RIETVELD, 1995). Reconhecidamente, permite que se determinem estruturas a partir de materiais na forma de pó com aproximadamente a mesma precisão obtidas a

partir de cristais únicos, utilizando nêutrons ou luz síncroton como fonte de radiação (CHEETHAM, 1995).

Sua aplicação, empregando raios X ordinários, que é o caso deste trabalho, tem sido limitada ao refinamento de estruturas cristalinas conhecidas ou que apresentem semelhança com estruturas já determinadas.

O refinamento processa-se a partir de um modelo cristalográfico e experimental, onde durante várias fases processa-se o aprimoramento do modelo inicial até chegar próximo ao observado. Desta forma muitas informações úteis no estudo de minerais podem-se obter a partir do modelo final.

2. OBJETIVOS

A proposta imediata deste trabalho é o desenvolvimento e aplicação do método de Rietveld, empregando dados de difração de raios X de agregados policristalinos (método do pó), afim de resolver estruturas cristalinas de minerais que, dadas suas características intrínsecas e genéticas, nunca apresentam monocristais de dimensões adequadas.

Em etapas posteriores, objetiva-se domínio do método de Rietveld e sua implantação no Laboratório de Difratometria de Raios X do Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo para resolução de problemas de análises quantitativas por difratometria de raios X e ajuda na resolução de problemas mineralógicos, cristaloquímicos, geoquímicos e petrográficos.

Para atingir os objetivos propostos, este trabalho foi dividido em três partes:

a) A primeira constitui na revisão da teoria de difração de raios X e da base teórica do método de Rietveld.

b) A segunda parte dedica-se à aplicação do método de Rietveld na análise de estruturas conhecidas e relativamente simples de minerais de composição química constante. A finalidade foi o ajuste das condições de obtenção de dados com o equipamento disponível e o treinamento com o manuseio do programa de computador, além da compreensão dos efeitos das variações dos parâmetros envolvidos nas equações teóricas.

Esta fase foi desenvolvida com dois minerais conhecidos, o quartzo e o coríndon. Estes minerais são reconhecidamente bem estudados do ponto de vista estrutural, o que ajuda a ter uma visão geral da aplicação do método e dos parâmetros obtidos, passíveis de serem comparados àqueles obtidos por método de monocristal. Nesta etapa, também estabeleceram-se a otimização do equipamento e os critérios da coleta de dados.

c) A terceira parte consiste na aplicação do método de Rietveld na análise de estrutura de mineral criptocristalino. Optou-se por estudar um composto sintético, análogo ao mineral criptomelana, que, como seu correspondente natural, apresenta-se microcristalino, impossibilitando seu estudo pelo método de cristal único.

3. REVISÃO TEÓRICA SOBRE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

3.1. Introdução

A metodologia utilizada neste trabalho, o método de Rietveld, consiste, numa primeira aproximação, na redução das diferenças entre um difratograma modelo calculado e um observado, com a finalidade de obter informações completas a respeito da estrutura cristalina do material. Estas diferenças são provenientes de efeitos instrumentais, efeitos físicos de interação dos raios X com a matéria e efeitos inerentes à natureza da amostra, como: clivagem, morfologia, tamanho de cristalitos, etc.

Este capítulo traz uma visão geral destes conceitos e de como eles são equacionados para se obter um refinamento dos dados e a minimização das diferenças acima citadas.

A primeira parte deste capítulo é dedicada a um pequeno estudo da evolução conceitual de estrutura cristalina e as várias técnicas empregadas na sua determinação.

Na seqüência, é feita uma exposição sucinta dos princípios básicos da interação dos raios X com a matéria, dos equipamentos de medida e do formalismo matemático do método de Rietveld, embasados em conceitos físicos.

3.2. Evolução histórica do estudo de substâncias cristalinas

A harmonia exibida pela morfologia externa dos cristais (hábito cristalino) sempre despertou interesse dos observadores da natureza e desta curiosidade estabeleceu-se uma importante ciência, a Cristalografia. Cristalografia é a ciência que estuda as características morfológicas e estruturais dos cristais, bem como as leis de sua formação e de suas propriedades físicas e químicas.

Segundo LAUE (1952), a primeira referência ao arranjo regular de partículas formadoras da matéria foi feita por Kepler, em 1619. No mesmo século, Steno mostrou a existência dos ângulos característicos entre as faces homólogas de cristais da mesma substância.

Após Steno, o pesquisador Huygens observou as propriedades do mineral calcita: dureza, relação entre forma e clivagem, e a dupla refringência. Destas

observações, Huygens propôs que a calcita deveria ser constituída de pequenas esferas regulares formando um poliedro também regular. Este foi o primeiro modelo que tentou explicar a existência de hábitos cristalinos do ponto de vista estrutural.

Um século mais tarde, em 1782, Haüy, também estudando coleções de cristais de calcita, notou que este mineral, quando fragmentado, mantinha a mesma forma e relação entre ângulos do cristal romboédrico original (fenômeno de clivagem). A partir desta observação, Haüy propôs a existência de uma pequena unidade de matéria chamada de "molécula integrante" que se justapunha no espaço, com formato poliedral, ligando-se com outras de mesma natureza e formato, formando assim o poliedro geométrico externo macroscópico.

Vários pesquisadores, geralmente mineralogistas, apoiando-se nas idéias de Steno e Haüy, estabeleceram ferramentas matemáticas e instrumentais para a descrição dos hábitos cristalinos ou da morfologia externa dos cristais. Nenhum experimento, porém, confirmou a existência de algo parecido com o retículo idealizado por Haüy até o século XX.

O final do século XIX e o início do século XX foram marcados pela investigação dos constituintes da matéria. A partir destes estudos, reconheceu-se que a matéria é constituída por partículas independentes (prótons, elétrons e nêutrons). Uma das provas experimentais da existência de partículas independentes com carga elétrica negativa pôde ser obtida a partir da condução de eletricidade por gases rarefeitos (tubo de raios catódicos).

Röntgen, em 1895, descobriu que um tubo de raios catódicos em funcionamento, colocado a certa distância de um anteparo coberto por cianeto de bário, produzia fluorescência no anteparo. O efeito foi atribuído à radiação vinda das paredes do tubo de raios catódicos. Através de vários experimentos foi possível determinar que esta radiação podia atravessar anteparos, sensibilizar placas fotográficas e ionizar qualquer gás que ela atravessasse. Esta radiação recebeu o nome de raios X.

Outros pesquisadores relataram, a partir de experimentos, que os raios X exibiam características de partículas e características de ondas. Este tipo de comportamento é o que hoje em dia atribui-se a ondas eletromagnéticas.

A partir da característica ondulatória e adaptando as idéias de Haüy aos novos conhecimentos sobre as partículas independentes, Laue formulou e descobriu os princípios básicos do fenômeno de difração de raios X. A partir desta formulação, Laue também idealizou o primeiro equipamento de difração de raios X, denominado, posteriormente, câmara de Laue.

Logo após a descoberta de Laue, Bragg deu uma interpretação geométrica para o fenômeno. Usando uma analogia à reflexão especular da luz visível, Bragg mostrou que a condição para um feixe de raios X difratar é dada por uma relação entre o comprimento de onda dos raios X incidentes e a distância interplanar. Esta relação possibilitou a medida exata do comprimento de onda dos raios X incidentes. Bragg também fez os primeiros estudos de estruturas cristalinas de compostos do tipo NaCl, como KCl, KBr, KI, etc.

Os trabalhos destes pesquisadores, Laue e Bragg, resultaram em uma técnica que possibilitou registrar e descrever as estruturas internas de materiais cristalinos a partir de monocristais.

Entretanto, para interpretação de estruturas cristalinas mais complexas que as do tipo NaCl, existiam enormes dificuldades, por que apenas um pequeno número de reflexões eram registradas, e a posição destas reflexões eram distorcidas, pois utilizava-se uma câmara plana, acarretando, conseqüentemente, o empobrecimento e a demora de obtenção dos resultados.

Grandes avanços na determinação de estruturas cristalinas foram obtidos com a câmara de Weissenberg (câmara cilíndrica), que permitiu um aumento significativo no número de reflexões observadas. Já com a câmara de precessão, foi possível a visualização dos pontos de reflexão a distâncias constantes.

Paralelamente às câmaras, foram desenvolvidos filtros e monocromadores, que permitiram a obtenção de radiações com comprimentos de ondas mais definidos. Nesta mesma época, foram também desenvolvidos equipamentos ópticos, como os densitômetros que permitiram medições numéricas das intensidades das reflexões.

A capacidade dos raios X ionizar gases possibilitou a construção de detectores que transformavam os pontos do feixes difratados em impulsos elétricos, permitindo, assim, medidas gráficas de intensidades. Novos equipamentos, com o nome de

difratômetros, foram construídos com estes detectores, possibilitando maior rapidez na aquisição dos dados e maior exatidão nas medidas de intensidades.

Para o caso dos difratômetros de cristais únicos, construíram-se equipamentos com capacidade de girar em várias fatias diferentes do espaço.

Hoje em dia, difratômetros automáticos a quatro círculos são responsáveis pela maioria das determinações de estruturas dos cristais.

A grande limitação desta técnica é de se necessitar materiais monocristalinos com fase única, de tamanho conveniente.

A difração de raios X por agregados policristalinos (em pó, ligas metálicas, etc.) foi desenvolvida durante a Primeira Grande Guerra Mundial, de forma independente, por Debye & Scherrer na Alemanha e por Hull nos Estados Unidos (AZAROFF & BUERGER, 1958).

Para o estudo de cristais na forma de agregados policristalinos, o cristal é reduzido até a forma de pó e submetido a um feixe de raios X monocromático. Cada partícula deste pó comporta-se como um pequeno cristal, orientado aleatoriamente segundo o feixe de raios X incidente. Portanto, estatisticamente. ao mesmo tempo existe sempre uma população destes cristais, com seus planos reticulares caracterizados por índices de Miller ($hk\lambda$) e espaçamento d, paralelos à superfície da amostra e seguindo a lei de Bragg. O resultado final é equivalente ao diagrama de um monocristal girando em todas as direções possíveis.

O grande inconveniente da técnica é que muitas reflexões ficam sobrepostas, misturando as informações contidas na intensidade.

Apesar destas informações serem camufladas na difratometria de raios X de agregados, este método mostra-se muito eficiente para o estudo de materiais que não exibem as características de cristal único adequado, como por exemplo: metais, argilominerais, etc.

Em geologia, sua utilização foi e é de fundamental importância para a descrição e caracterização dos minerais constituintes de rochas, minérios, sedimentos, solos e meteoritos. A popularização desta técnica deve-se à facilidade da preparação de amostras, da interpretação, e da possibilidade de se poderem detectar múltiplas fases em um mesmo material.

Utiliza-se o método do pó para identificar substâncias cristalinas, através da comparação com padrões armazenados em fichários tipo ICDD (antigos JCPDS e ASTM). Podem-se também calcular parâmetros de cela unitária, quantificar fases presentes, verificar variações nos valores de parâmetros de cela unitária em função da mudanças de composição, avaliar o grau de cristalinidade, etc.

Todas estas informações são obtidas a partir de um difratograma, que é a representação gráfica da variação do ângulo de incidência de raios X contra sua intensidade. Num difratograma, pode-se definir a posição angular (θ) dos picos de difração, o valor de sua intensidade e o perfil destes picos.

Grande parte destas informações são afetadas não só por sobreposições, mas também por efeitos físicos, instrumentais e por efeitos inerentes às características de cada amostra. Estes efeitos modificam principalmente a intensidade e o perfil dos picos, de onde podem-se interpretar informações a respeito da estrutura cristalina do material, surgindo dificuldades na interpretação.

Os instrumentos que fazem medidas de difração de raios X em materiais policristalinos tiveram um desenvolvimento análogo ao dos métodos de monocristais.

Hoje em dia, difratômetros de pó que possibilitam coleta de dados digitalizados, armazenáveis em computador, permitem o desenvolvimento da difratometria de raios X aplicada ao refinamento de estruturas de substâncias cristalinas.

Este método foi idealizado por RIETVELD (1967, 1969), que procurando soluções analíticas no estudo de difração de nêutrons, criou o primeiro programa de computador que reduz os efeitos negativos, acima mencionados, viabilizando o refinamento de estruturas cristalinas a partir de materiais em pó. Este refinamento é efetuado com base em dados de estruturas pré-determinadas por cristal único, de cristais de mesma espécie, de cristais isomorfos ou de cristais de estruturas semelhantes.

O êxito destes estudos levou pesquisadores como MALMROS & THOMAS (1977) e YOUNG *et al.* (1977) a desenvolverem programas de computador para refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios X, obtidos por material na forma de pó. Tais programas foram elaborados, também, com base nos estudos de difração de nêutrons, de comportamento similar ao dos raios X.

Programas de computadores similares aos de nêutrons e de raios X também foram desenvolvidos para utilização de difração por luz síncroton, tendo a vantagem de se poder trabalhar com múltiplos comprimentos de onda e com forte intensidade da onda difratada.

O método de Rietveld, assim denominado em homenagem ao seu idealizador, revolucionou a utilização do método do pó, pois possibilitou a obtenção de informações sobre estrutura cristalina, bem como permitiu maior precisão na determinação dos parâmetros da cela unitária, do tamanho das partículas, de orientação preferencial e a análise quantitativa de amostras polifásicas.

A grande importância do método está na possibilidade de refinamento de estruturas de materiais em que não é possível a obtenção de monocristais, como é o caso de grande número de minerais de origem supérgena.

3.3. Introdução teórica da difração de raios X.

3.3.1. Generalidades

A teoria da difração de raios X é bem descrita por vários autores, citando-se entre eles CULLITY (1967) e KLUG & ALEXANDER (1974).

Um feixe monocromático incidente sobre um material cristalino irá exercer, sobre cada uma das partículas existentes neste, uma força eletromagnética. Esta força tem característica ondulatória e corpuscular, mas para este trabalho considera-se apenas sua natureza ondulatória.

Cada partícula existente no material sob as condições acima irá absorver e reemitir a radiação incidente com a mesma amplitude da onda original, formando novas fontes de radiação. A este fenômeno dá-se o nome de espalhamento.

Uma substância cristalina é constituída por átomos, que por sua vez contém elétrons (desprezando outras partículas elementares). O espalhamento de um átomo é um conjunto de interferências construtivas e destrutivas, proveniente do espalhamento dos elétrons. Este conjunto de espalhamento dependerá do ângulo em que incide o feixe. Portanto, o espalhamento resultante de cada átomo é uma função dependente do ângulo de incidência e do número de elétrons que ele contém e é chamado de fator de espalhamento atômico.

Esta função é calculada por fórmulas empíricas e tabelada no International Tables for X-Ray Crystallography (HENRY & LONSDALE, 1952) segundo o número atômico e o ângulo de incidência.

Um cristal é um conjunto de átomos que se posicionam segundo regras cristalográficas bem definidas. As posições ocupadas por cada átomo do cristal estão diretamente ligadas à natureza de cada átomo constituinte, suas ligações e sua vibração térmica média. A resultante do espalhamento gerado por cada um dos átomos do cristal é bem descrita por uma função denominada de fator de estrutura, F, dada por:

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j e^{[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]} e^{-M_j} \qquad \textbf{Equação 1}$$

onde N_j é o sítio de ocupação dividido pela multiplicidade do sítio; f_j é o fator de espalhamento atômico do jotaésimo átomo; h, k e l são os índices de Miller e representam a posição no espaço de uma família de planos reticulares, relativas às características da cela unitária (dimensões, ângulos interaxiais e orientação), x_j, y_j e z_j são os parâmetros de posição do jotaésimo átomo na cela unitária e Mj é o parâmetro térmico dado por:

$$M_j = 8\pi^2 \overline{u_s^2} \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{\lambda^2} \qquad \textbf{Equação 2}$$

onde: $\overline{u_s^2}$ é a média ao quadrado do deslocamento do parâmetro térmico do jotaésimo átomo paralelo ao vetor de difração;

x_i, y_i, z_i são as posições dos átomos em coordenadas cartesianas expressas em frações das suas dimensões, relacionadas à origem da cela unitária ao grupo espacial, aos fatores de ocupação e a parâmetros de vibração térmica. Estes parâmetros são os principais responsáveis pela intensidade dos raios X difratados.

O objetivo do refinamento é determinar esta quantidade com maior precisão possível, a partir de dados já existentes sobre o material.

Da teoria de difração vê-se que o módulo ao quadrado do fator de estrutura apresenta relação direta com a intensidade registrada pelo goniômetro. Esta

intensidade observada é o registro gráfico dos ângulos onde existe radiação coerente e radiação incoerente, somadas com outros efeitos que serão discutidos mais adiante.

As posições angulares onde as partículas sofrem um espalhamento coerente e são verificados picos de difração, são bem determinadas pela equação descrita por Bragg:

$$n\lambda = 2d\,\mathrm{sen}\,\theta \qquad \textbf{Equação 3}$$

Onde :

λ é o comprimento de onda incidente;

n é a ordem deste comprimento de onda e geralmente atribuído o valor 1 (AZAROFF & BUERGER, 1958);

d é a distância entre os planos de átomos de uma mesma família hkλ; e

θ é o ângulo de incidência do feixe primário com a família de planos considerada.

Cada posição angular, onde ocorre a radiação coerente, tem uma intensidade que pode ser expressa por:

$$y_{cal} \propto \sum_j |F_j|^2 \qquad \textbf{Equação 4}$$

onde: y_{cal} é a intensidade da onda difratada; F_j é o fator de estrutura.

As equações (3) e (4) descrevem os fatores cristalográficos que se desejam obter, livres de outros fatores que interferem na medida de intensidade.

3.3.2. Efeitos que interferem na medida de intensidade e de posição do pico.

Quando se realiza um experimento de difração de raios X, outros efeitos, não cristalográficos, agem nos resultados da onda difratada e se refletem nos dados observados, tanto na intensidade como na posição dos picos. Estes são de diferentes natureza: físicos, instrumentais e característicos da amostra sob análise.

3.3.2.1. Efeitos físicos.

Os principais efeitos físicos que interferem nas medidas de intensidade e que não podem ser minimizados são os chamados fator de Lorentz e de polarização. Estes são originados da característica ondulatória dos raios X durante a sua passagem pela amostra analisada.

O fator de polarização (P) é causado pela passagem dos raios X na amostra, onde a onda incidente no cristal divide-se em duas direções privilegiadas. A expressão matemática que descreve este fenômeno é dada por:

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta)$$ **Equação 5**

onde θ é o ângulo de incidência dos raios X.

O fator de Lorentz é determinado experimentalmente tanto nos cristais únicos como no método do pó. A causa deste efeito é atribuída ao fato do feixe incidente não ser estritamente paralelo aos planos de reflexão e também a que a maioria dos instrumentos não trabalham com radiação monocromática. Este fator é expresso matematicamente por:

$$L = \frac{1}{\operatorname{sen} 2\theta \cos\theta} = \operatorname{cosec} 2\theta \operatorname{cosec} \theta$$ **Equação 6**

onde θ é o ângulo de incidência dos raios X

Estes fatores podem ser combinados em um única fórmula dada por:

$$LP = \frac{1 + \cos^2 \theta}{\operatorname{sen}^2 \theta \cos\theta}$$ **Equação 7**

onde θ é o ângulo de incidência dos raios X.

Estes fatores provocam na onda difratada um decréscimo na intensidade em função do ângulo de incidência.

3.3.2.2. Efeitos instrumentais

- *Tubo de raios X.*

O tubo de raios X convencional (selado) gera uma radiação característica, proveniente do choque de termoelétrons com os átomos do material de que é feito o seu anodo (alvo de choque de termoelétrons). Gera, ainda, uma radiação contínua, devido aos choques inelásticos e elásticos de termoelétrons, também, com o anodo. A radiação contínua não apresenta grande interesse para os estudos convencionais de difração de raios X e por isto não é tratada neste texto. As radiações características, por sua vez, têm linhas bem definidas em termos de comprimento de onda. As linhas com maior intensidade são as linhas K_α e K_β.. Pela equação (2) pode-se constatar que o estudo de materiais por difração de raios X necessita de radiação monocromática. Portanto, tem-se de escolher uma entre estas radiações características e eliminar as restantes. Freqüentemente, trabalha-se com as linhas α por estas apresentarem maior intensidade que as linhas β. A linha β pode ser eliminada, fazendo uso de um filtro conveniente para cada radiação característica, ou de um monocromador. A linha α pode ser monocromatizada da maneira descrita, porém, não é pura, mas constituída por duas linhas, $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, com comprimentos de onda, para o tubo de cobre, de 1,54050 e 1,54434 Å, respectivamente. A proporção de intensidade destas duas radiações é $I_{K\alpha 1}=0{,}5I_{K\alpha 2}$. Nota-se, também, que os valores de comprimento de onda ($K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$) são muito próximos e, portanto, impossíveis de serem separados por filtros ou por monocromador de recepção na óptica de um difratômetro convencional. O efeito destas duas radiações ($K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$) interagindo com uma família de planos reticulares varia em função do ângulo 2θ. Para baixos ângulos, não se tem discriminação dos picos e a mistura provoca uma assimetria do seu perfil, enquanto, para grandes ângulos, existe uma discriminação gradativa que pode causar dificuldades pela superposição com reflexões de outros planos, complicando a resolução gráfica. A figura 1a apresenta a barriga formada por $K\alpha_2$ e a 1b apresenta a sobreposição de três picos que resultam em cinco no quartzo.

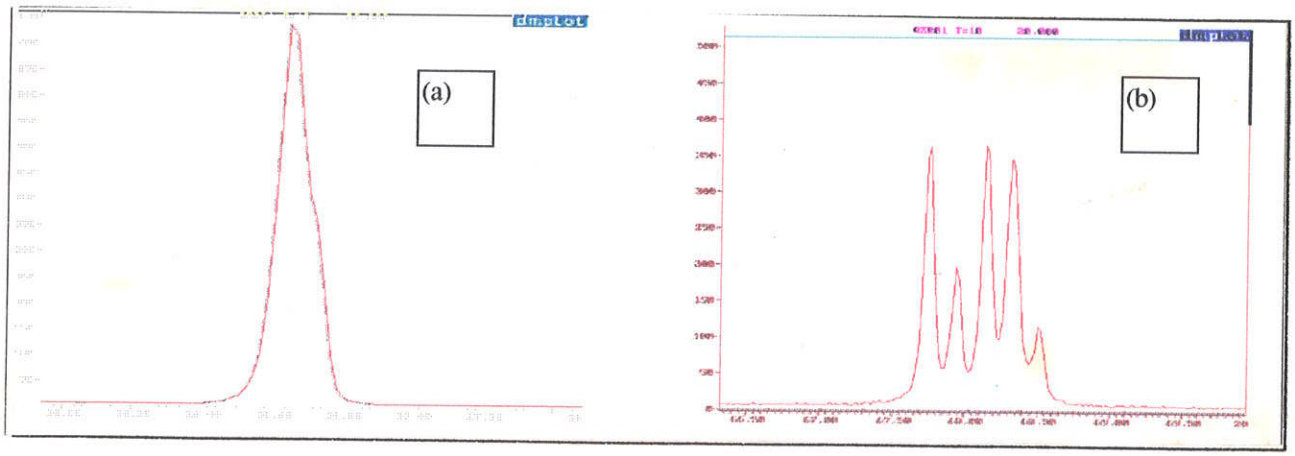


Figura 1- Assimetrias causadas por Kα1 e Kα2 - (a) baixos ângulos e (b) cinco dedos do quartzo

Outro fenômeno associado à radiação é o da geração de fluorescência secundária. Esta é originada pela incidência do feixe primário em amostra que contém átomos que passam a emitir radiações de seu espectro característico, conforme a energia de excitação da radiação primária e da composição da amostra. Este efeito interfere na relação sinal/ruído do padrão de difração e pode ser reduzido com o uso de monocromador ou com a mudança da radiação primária (mudança do tubo utilizado).

- *Divergência axial*

O feixe de raios X primário sofre uma divergência no seu caminho entre o tubo e a amostra. Como não se pode utilizar uma lente para convergir este feixe, utilizam-se fendas. A desvantagem disto é que a iluminação da amostra será variável em função do ângulo 2θ, constituindo, assim, uma distorção em seu perfil, provocando uma assimetria em cada pico de difração do diagrama de forma não equivalente.

A divergência também ocorre com o feixe difratado e, para contornar este problema, utilizam-se fendas para melhorar a resolução da medida da onda difratada.

Desta maneira, um conjunto de fendas convenientes pode reduzir estes efeitos que afetam os perfis dos picos, melhorando sua resolução. Infelizmente, o ganho de resolução acarreta uma correspondente perda de intensidade.

Os parâmetros acima descritos devem ser seriamente levados em conta quando se regula o equipamento para a obtenção dos dados experimentais.

3.3.2.3. Efeitos relativos à preparação de amostras

Além dos efeitos instrumentais, aqueles gerados pela preparação de amostras são as maiores fontes de erro para as três informações fundamentais de cada reflexão: posição angular, intensidade e perfil do pico.

A orientação preferencial, também chamada de textura, é a forte tendência dos cristalitos de apresentarem um ou mais planos (planos de fraqueza, clivagem, partição, escorregamento ou planos reticulares de maior espaçamento), paralelamente à superfície do porta-amostras, exibindo, aos raios X, preferencialmente esses planos aos demais. O exemplo clássico deste tipo de efeito é encontrado em filossilicatos, os quais exibem maior intensidade dos picos segundo os planos (00λ). Do mesmo modo, nos difratogramas de calcita, fluorita, esfalerita, etc., as reflexões dos planos reticulares paralelos às direções de clivagem apresentam maiores intensidades, fenômeno aumentado com menor cominuição. Para a minimização deste efeito, deve ser realizada moagem cuidadosa, reduzindo assim as partículas a dimensões menores que 10 μm, além de tomarem-se cuidados na prensagem do material no porta-amostras.

A orientação preferencial, além de perturbar os resultados do ponto de vista estrutural, pode causar extinções.

O segundo efeito é o da rugosidade, ou seja, pequenas irregularidades e/ou porosidade na superfície da amostra que causam microabsorções de radiação, detectadas por vários pesquisadores e elucidadas por BORIE (1981). A rugosidade interfere no cálculo dos fatores de temperatura. Este efeito não pode ser controlado mecanicamente e tem sido solucionado, analiticamente, para casos específicos (PITSCHKE *et al.*, 1993).

O efeito de tamanho das partículas da amostra analisada, também é um grande problema para a medida do perfil do pico, conforme descrito por Scherrer (KLUG & ALEXANDER, 1974) que fornece a seguinte expressão:

$$B = \frac{K\lambda}{L\cos\theta}$$ **Equação 8**

Onde: B é a largura do pico de difração em unidades de 2θ, K é uma constante com valor aproximadamente igual a 1; L é a dimensão média do cristalitos.

Este efeito é refletido nos difratogramas pela assimetria dos picos e, principalmente, pela largura e pode ser descrito por uma função FWHM, ou seja, função de largura a meia altura.

Materiais amorfos presentes na amostra modificam a linha de base (*background*) dos difratogramas tornando-a não linear.

Como pode ser visto na figura 14 do apêndice 1, qualquer mudança na posição do porta-amostras (P) acarretará em desvio nos círculos focais, provocando deslocamento em 2θ (posição angular) e prejudicando a intensidade. Da mesma forma, uma pequena elevação da amostra (no porta-amostras), causada por preparação inadequada, também, acarretará o mesmo problema. Apenas alguns milímetros de variação de altura na amostra poderão gerar grandes erros em 2θ. Este desnivelamento é uma grande fonte de erro na medida de 2θ. O efeito é parcialmente contornado com a calibração adequada do goniômetro e com cuidados na preparação das amostras.

Outro efeito correlacionado ao parâmetro angular é a determinação do zero do equipamento. Este valor é determinado durante a calibração e, idealmente, deve apresentar valor abaixo de 0,02° (2θ).

Como foi visto neste item, vários problemas interferem nas medidas de um diagrama de difração de raios X e, portanto, na qualidade dos resultados. Uma boa calibração do equipamento, a escolha conveniente de fendas, preparação de amostra criteriosa e cuidadosa podem ajudar na obtenção de bons resultados. Porém, nem assim são eliminadas todas as fontes de erros envolvidas nas medidas, tanto nos valores das posições dos picos como nos das intensidades, bem como nos dos perfis destes picos, onde descrevem-se as intensidades integradas.

Para se obter um diagrama calculado, que seja próximo do diagrama observado, devem-se equacionar todos estes efeitos. Desta forma, pode-se reescrever a equação (4) da seguinte maneira:

$$y_{ci} = s\sum \; y_{ci} = s\sum_{K} L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A S_r E + y_{bi}$$ **Equação 9**

onde:

S é o fator de escala,

K representa os índices de Miller, h, k, l, para as reflexões de Bragg,

$\mathbf{L_K}$ inclui o fator de polarização, fator de Lorentz e o fator de multiplicidade,

ϕ é a função do perfil da reflexão,

$\mathbf{P_K}$ é a função de orientação preferencial,

A é o fator de absorção,

$\mathbf{S_r}$ é o fator de rugosidade da superfície,

E é um fator de extinção,

$\mathbf{F_K}$ é o fator de estrutura para a kaésima reflexão de Bragg,

$\mathbf{y_{bi}}$ é a intensidade do *background* medida no iésimo passo, e

$\mathbf{y_{ic}}$ é a intensidade calculada no iésimo passo

A partir da equação 9 pode-se calcular a intensidade em cada ponto do diagrama.

O fator de absorção efetivo A depende do instrumento utilizado e é constante para os difratômetros convencionais e por isto não é discutido neste trabalho.

A equação 9 é a base do padrão calculado de difração utilizado pelo método de Rietveld.

4. MÉTODO DE RIETVELD

No item anterior, mostrou-se que se pode calcular um padrão de difração que corresponda aos dados observados, através da equação 9. É necessário definir o perfil destes picos, levando em consideração a orientação preferencial dos cristalitos, os valores de absorção do material, a rugosidade da superfície da amostra e os demais fatores cristalográficos, ou seja, um grande número de variáveis. A maneira encontrada por Rietveld para determinar estes valores é calcular o diagrama de raios X ponto a ponto e depois reduzir as diferenças (de cada ponto) pelo método de mínimos quadrados.

O método de mínimos quadrados é bem descrito na literatura (CULLITY, 1967, SANTOS, 1990, YOUNG, 1995) e é utilizado para o refinamento de parâmetros de cela unitária (BURNHAM, 1962) e vários outros processos que envolvem muitas variáveis. Cabe neste texto uma rápida explanação de como se processa o método na análise de Rietveld.

A quantidade minimizada no refinamento de mínimos quadrados é a função residual S_y dada por:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \qquad \textbf{Equação 10}$$

onde:

$W_i = 1/y_i$,

y_i = intensidade observada no iésimo passo,

y_{ci} = intensidade calculada no iésimo passo, e

i é a soma sobre todos os pontos .

O melhor ajuste será conseguido através dos mínimos quadrados para todos os y_i simultaneamente.

O diagrama de pó para ser interpretado pelo método de Rietveld deve estar na forma digital, afim de poder ser utilizado pelos computadores acoplados aos equipamentos, onde cada diagrama terá uma coleção de milhares de pontos (em uma faixa limitada), sendo que cada ponto terá sua intensidade y_i (medida diretamente do

detector) e uma posição angular $2\theta_i$. A variação de um ponto para outro será feita em passos i, determinados pelo operador.

Um modelo de difração de pó de um material cristalino pode ser construído através de uma coleção de perfis de reflexões individuais, cada qual com uma altura de pico, uma posição, uma largura, bordas (com decaimento gradual com a distância da posição de pico máximo) e uma área integrada, que é proporcional à intensidade de Bragg, I_K, onde K representa os índices de Miller, h, k, λ. I_K é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura, $|F_k|^2$.

Muitas reflexões de Bragg contribuem para a intensidade y_i, observada em qualquer ponto arbitrário i no padrão. As intensidades calculadas y_{ic} são determinadas pelos valores de $|F_k|^2$, calculados por um modelo estrutural e constituem a soma das contribuições calculadas das vizinhanças das reflexões de Bragg mais sua linha de base (*background*).

A minimização por meio de mínimos quadrados é efetuada através de um conjunto de equações normais, envolvendo derivadas de todas as intensidades calculadas, y_{ic}, referentes a cada parâmetro ajustado e resolvidas pela inversão da matriz normal com elementos M_{jk} formalmente dados por:

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i[(y_i - y_{ci})\frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - (\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j})(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k})]$$ **Equação 11**

onde: x_j e x_k são os parâmetros ajustados e y_i e y_{ci} são as intensidades calculadas e observadas respectivamente.

Feito isto, procede-se a criação e a inversão da matriz, m por m, onde m é o número de parâmetros que estão sendo refinados. A função residual é não linear, e, portanto, a solução precisa ser achada com um procedimento interativo de cada parâmetro refinável, nos quais os deslocamentos Δx_k, são dados por:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k}$$ **Equação 12**

onde S_y é a função residual (10)

Os deslocamentos calculados são aplicados aos parâmetros iniciais, completando-se um ciclo. O ciclo deverá ser repetido até o ajuste dos parâmetros, utilizando-se critérios gráficos ou numéricos.

Como as relações entre os parâmetros ajustáveis e as intensidades não são lineares, o modelo inicial precisa ser de boa qualidade ou o procedimento de mínimos quadrados não tenderá a um mínimo global.

4.1. Parâmetros variáveis.

Durante o refinamento pelo método de Rietveld são determinadas variáveis a partir do processo descrito anteriormente. Portanto, um conjunto de parâmetros é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados. Os parâmetros variáveis são explicitados na equação 9.

I. Fator de escala: corresponde à correção de proporcionalidade (α) entre o padrão calculado e o observado.

$$I_{obs} = \alpha\, I_{cal}$$ **Equação 13**

II.- Linha de base (*background*): é corrigida a partir de dados coletados no próprio diagrama de pó e da interpolação entre estes pontos ou a partir de uma função analítica (y_{bi}) dada por:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^{5} B_m[(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m$$ **Equação 14**

onde BKPOS é o ângulo inicial do cálculo da linha de base e B_m é o parâmetro calculado.

Em termos práticos, é importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas.

III.- Perfil de pico: conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados ao perfil como: presença de dubletos causados pelas radiações $K_{\alpha 1}$ e K

α_2, assimetria do pico gerada pela fenda divergente, e tamanho dos cristalitos. Existem cinco equações analíticas propostas para corrigir estes efeitos:

$\frac{\sqrt{C_0}}{H_k\sqrt{\pi}}\exp(-C_0(2\theta_i-2\theta_k)^2/H_K^2$	**Gaussiana (G)**	**Equação 15**
$\frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_k}1/\frac{[1+C_1(2\theta_i-2\theta_k)^2]}{H_K^2}$	**Lorentziana(L)**	**Equação 16**
$\frac{2\sqrt{C_2}}{\pi H_k}1/\frac{[1+C_2(2\theta_i-2\theta_k)^2]^2}{H_K^2}$	**Lorentziana modificada 1**	**Equação 17**
$\frac{\sqrt{C_3}}{2H_k}1/\frac{[1+C_3(2\theta_i-2\theta_k)^2]^{3/2}}{H_K^2}$	**Lorentziana modificada 2**	**Equação 18**
$\eta(L)+(1-\eta)(G)$	**Pseudo Voigt**	**Equação 19**
$\frac{C_4}{H_K}[1+4(2^{1/m}-1)\frac{(2\theta_i-2\theta_K)^2}{H_K^2}]^{-m}$	**Person II**	**Equação 20**

onde C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, η e m são os parâmetros variáveis e é o ângulo de incidência dos raios X..

A equação relacionada diretamente ao perfil de pico é chamada H, definida como a função de largura a meia altura, FWHM (CAGLIOTI *et al.*, 1958). Esta quantidade também é corrigida durante o refinamento, com base na equação:

$$H^2 = U\tan^2\theta + V\tan\theta + W \qquad \textbf{Equação 21}$$

onde U,V e W são os parâmetros variáveis.

YOUNG & WILES (1982) fizeram uma revisão a respeito destas cinco equações. Nesse trabalho, os autores mostraram que o refinamento do perfil de pico é mais eficiente para as duas últimas equações, ressaltando também que a equação Person II leva em conta a dimensão dos cristalitos e por isto tem um sentido físico mais realista do perfil. Apesar disto, recomendaram o uso da equação Pseudo Voigt, por não apresentar grandes diferenças em relação à Person II nos resultados e ser mais eficiente ao se levar em conta o tempo de computador das duas equações.

IV.- Parâmetros de cela: os parâmetros de cela podem ser corrigidos a partir da Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d.sen\theta$$ **Equação 22**

onde o espaçamento d está relacionado aos índices de Miller e, portanto, aos parâmetros de cela (a, b, c, α, β, γ). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros da cela e a intensidade calculada, o que mostra certa vantagem em relação a técnicas convencionais, pois manipulam-se todos os parâmetros que influenciam a discrepância dos valores de d, conjuntamente com os das intensidades.

V.- Fator de estrutura: como visto na equação 4, os parâmetros variáveis deste fator são: posições atômicas, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação.

VI.- Deslocamento: parâmetros de correção dos deslocamentos devido a fuga do ponto focal da óptica do difratômetro. Este parâmetro pode ser corrigido a partir da equação:

$$\Delta 2\theta = -2s(\cos\theta / R)$$ **Equação 23**

onde: s é o parâmetro refinável e R é o raio do difratômetro.

VII.- Orientação preferencial: correção de problemas gerados na preparação de amostra. A equação introduzida no primeiro programa de Rietveld é dada por:

$$P_K = (G_2 + (1 - G_2)e^{(-G1\alpha_K^2)})$$ **Equação 24**

Mais recentemente, DOLLASE (1986) propôs uma nova equação, aparentemente mais eficiente, dada por:

$$P_K = (G_1^2 \cos^2 \alpha_K + (1/G_1)\sin^2 \alpha_K)^{3/2}$$ **Equação 25,**

onde: G_1, G_2 são parâmetros variáveis e

α_K é o ângulo formado entre d_K^* e a direção do eixo da fibra (d_K^* é a distância interplanar no espaço recíproco).

Trabalhos da literatura mostram que a redução teórica (computacional) da orientação preferencial tem eficiência limitada, daí a preocupação em controlar este efeito durante a preparação da amostra.

4.2. Critérios para a avaliação do refinamento.

O processo de refinamento de Rietveld ajusta os parâmetros refináveis até que o resíduo (equação 10) seja minimizado. O melhor ajuste será conseguido quando todos os parâmetros calculados correspondam aos observados. No refinamento, procura-se um mínimo global que satisfaça as condições do modelo e, para isto, necessita-se de critérios para avaliar o seu desenvolvimento e comparar os dados finais com os da literatura.

O uso de critérios numéricos para a avaliação do andamento do refinamento é tradicional para técnicas de refinamento de estruturas com dados de cristais únicos. Seus resultados podem indicar: a) presença de um mínimo local (comum no processo de mínimos quadrados); b) se há problemas nos dados de partida; c) na qualidade dos dados refinados; d) quando se deve parar o refinamento.

Foram estabelecidos vários critérios de reprodutividade (R), empregando conceitos de cristal único e adaptando-os às necessidades dos usuários do método de Rietveld. Os mais comumente usados são:

$$R_F = \frac{\sum \left| \sqrt{I_{k("obs")}} - \sqrt{I_k(calc)} \right|}{\sum \sqrt{I_{k("obs")}}}$$ **(fator R de estrutura)** **Equação 26**

$$R_B = \frac{\sum \left| I_{k("obs")} - I_k(calc) \right|}{\sum I_{k("obs")}}$$ **(fator R de Bragg)** **Equação 27**

onde I_K é a intensidade atribuída à kaésima reflexão de Bragg no fim do ciclo do refinamento. Nas expressões R_F e R_B, o subscrito "obs" (para observado) é colocado entre aspas, porque a intensidade, I_K, é raramente observada diretamente; em vez

disto, os valores de I_K são obtidos através da intensidade total observada, incluindo interferências de outras raias próximas.

Os fatores "R de Bragg" e "R de estrutura" não são bons parâmetros para se determinar o andamento do refinamento porque suas intensidades não são geralmente as observadas. No entanto, estes Rs são os que mais se parecem com os dados de R freqüentemente utilizados em cristais únicos na literatura.

R_{wp} é o parâmetro que melhor mostra a evolução do refinamento porque seu numerador é o residual que será minimizado. É definido como:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i [y_i(obs) - (1/c) y_i(cal)]^2}{\sum w_i [y(obs)]^2} \right]^{1/2}$$ **Equação 28**

Se R_{wp}, durante o refinamento, convergir para valores pequenos, isto sugere processamento no caminho certo. Se convergir para valores maiores que os do ciclo anterior, algo não vai bem, isto é, algum parâmetro ou alguns parâmetros têm forte correlação e, por isto, devem ser refinados em um ciclo mais adiante; ou, ainda, o modelo está totalmente incorreto.

S também é uma boa função para mostrar o andamento do refinamento. É definido como:

$$S = [S_y/(N-P)]^{1/2} = R_{wp}/R_e$$ **Equação 29**

onde:

$$R_e = \text{"Re}\,sperado\text{"} = [(N-P)/\sum w_i y_i]^{1/2}$$ **Equação 30**

N é o número de pontos analisados e P é o número de parâmetros refinados.

O número ideal para S é 1, isto se dá quando R_{wp} e R_e são iguais. Este parâmetro poderá indicar o fim do refinamento, quando atingir seu número ideal. Porém, S = 1,3 é considerado muito satisfatório.

Outro parâmetro estatístico, que é fortemente recomendado por HILL & FLACK (1987), é a estatística de Durbin-Watson, 'DW-d', definida por:

$$"DW-d" = \sum_{i=1}^{N} (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2 / \sum_{i=1}^{N} (\Delta y_i)^2$$ **Equação 31**

onde:

$\Delta y_i = y_{ci} - y_{ic}$

A função 'd' pode ser usada como indicadora da qualidade do perfil e da dimensão da função do perfil de reflexão de Bragg. Seu valor ideal é 2,00.

R_{wp} e S são os dois parâmetros principais e representam o resultado numérico de andamento do refinamento. Nada, porém, substitui o uso dos gráficos, onde realmente tem-se a visão geral do refinamento e do ajuste final.

5. TESTES DE APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD

5.1. Metodologia

A metodologia apresentada neste trabalho mostrou que o método de Rietveld não é apenas um programa de computador, em que se introduzem algumas variáveis e um diagrama qualquer e se obtêm resultados.

Como todo método analítico, devem-se compreender todos os fatores que possam influenciar nos resultados, desde a preparação de amostras até o resultado final da estrutura. Todos os passos devem ser analisados e interpretados, tornando esta metodologia interativa.

Para o treinamento, aperfeiçoamento e a "mise au point" da aplicação do método de Rietveld, optou-se pelo refinamento das estruturas conhecidas do quartzo e do coríndon, a partir de seus difratogramas digitalizados. Após ter assimilado a aplicação desta técnica nas estruturas destes dois minerais, aplicou-se o método para análise de estrutura muito mais complicada, a da criptomelana, de natureza criptocristalina.

É importante, também, determinarem-se critérios pormenorizados do equipamento utilizado, como: fendas, tipo de porta-amostras, tempo de contagem, variação do passo do goniômetro e suas implicações no método.

5.1.1. Experimento

Como já visto, fica claro que a aplicação do método envolve um grande conjunto de variáveis a serem determinadas e refinadas. Estas variáveis devem ser decompostas em modelos cristalográficos, instrumentais e referentes à preparação das amostras. Quanto a estas últimas, elas devem ser analisadas antes do refinamento para reduzir os erros do mesmo. Serão descritos, a seguir, os procedimentos adotados para a redução de erros instrumentais e de preparação de amostra, isto é, que podem ser controlados, permitindo uma coleta otimizada de dados em termos de resolução, tanto de intensidade quanto de posição angular.

5.1.2. Instrumento utilizado e aspectos gerais

O pré-requisito básico para a aplicação do método de Rietveld é que os dados estejam na forma digital. Para tanto, deve-se contar com equipamentos que produzam este tipo de resultado. O Laboratório de Difratometria de Raios X do Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo conta com um difratômetro do tipo Bragg-Brentano, modelo URD-6, de procedência da extinta Alemanha Oriental, acoplado a um gerador IRIS-C, da antiga União Soviética. Este difratômetro, segundo o fabricante, possui um motor de passo com precisão de 0,001° de 2θ e, portanto, os dados podem ser digitalizados para um computador compatível com o IBM-PC, com grande precisão. Estes dados podem ser convertidos para outros sistemas operacionais, como UNIX, para utilização dos programas de refinamento. Optou-se, porém, neste trabalho, pelo sistema operacional MS-DOS, de fácil acesso através dos computadores IBM-PC e com um grande conjunto de programas disponíveis. Para os refinamentos utilizaram-se dois computadores, um deles baseado no processador 386 de 22MHz e posteriormente o laboratório adquiriu um computador baseado no processador 486 de 66 MHz. O ultimo mostrou-se bem eficiente para a realização do trabalho.

O equipamento de difratometria de raios X utilizado é do tipo parafocal (Bragg-Brentano) e foi calibrado seguindo os preceitos do manual do usuário do mesmo, o que consistiu em: ajuste do ângulo zero do equipamento, da relação entre θ/2θ e da excentricidade do círculo H (vide apêndice 1).

Toda esta calibração foi feita com um porta-amostras fixo, que é o necessário para esta etapa do trabalho, já que há uma limitação mecânica com os outros dispositivos do equipamento. Posteriormente, foi utilizado o porta-amostras rotatório, que é mais recomendado, pois aumenta consideravelmente os valores da intensidade, possibilitando boa qualidade da mesma. A troca foi realizada e acompanhada pela medida do pico 111 do silício (material padrão). Esta medida indicou perda considerável na intensidade. O problema foi solucionado pelo ajuste da posição no centro do círculo com porta-amostras rotatório e ajustado de acordo com a medida do pico de silício estabelecida anteriormente no mesmo ângulo 2θ no porta-amostra fixo.

As fendas divergentes foram ajustadas com ajuda de um ecram (material fluorescente aos raios X), de acordo a iluminação dos raios X na amostra. A fenda de

recepção foi escolhida dentre várias outras, a partir de testes, levando-se em conta a resolução de picos de difração *versus* a perda de intensidade.

A melhor configuração encontrada para este equipamento, utilizando tubo de cobre submetido a potência de 0,8kVA (40kV, 20mA), foi: tubo de cobre com foco fino, fenda vertical = 0,22mm; soler= 0,6°; fenda horizontal = 4mm; porta-amostras rotatório (1Hz); fenda de recepção = 0,22mm; monocromador de grafite e detector de cintilação.

O critério de digitalização (passo do goniômetro *versus* tempo de exposição do detector) foi determinado a partir do trabalho de HILL & MADSEN (1987), que discutem o significado do passo e do tempo de contagem do detector e suas influências nos parâmetros globais. Sugerem, ainda, que o tempo seja determinado para cada detector pela sua capacidade de reproduzir os dados de intensidade e que o passo deve ser da ordem de 1/5 a 1/8 da largura a meia altura do pico que tem a menor influência instrumental.

As amostras de coríndon e de criptomelana apresentavam, originalmente, granulometria conveniente para a aplicação da técnica, ou seja <150 mesh. O quartzo foi moído em graal de ágata até a mesma granulometria.

O tempo de cada análise (obtenção de difratograma) desta fase foi de 17 horas para os dois experimentos.

5.1.3. Programas de computador utilizados

O conjunto de programas de computador utilizados para este trabalho são escritos para o sistema operacional MS-DOS. Estes programa são:

- meas_1 - Programa de aquisição de dados, que faz parte do pacote de programas APX-61 do equipamento URD-6. Este programa está escrito na linguagem FORTRAN e suas fontes estão disponíveis.

- trans1 - Programa que transforma os dados digitalizados para o formato DBWS, desenvolvido por André Luiz Bonacin Silva, em 1994, durante o seu estágio de iniciação científica no Laboratório de Difratometria de Raios X do Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Este programa foi desenvolvido em Pascal. Sua fonte está disponível.

- DBWS 9006PC e DBWS 9411 - Programas de refinamento de estruturas pelo método de Rietveld, gentilmente cedido por seus autores Dr. R. A. Young e Dr. C. O. Paiva-Santos, respectivamente. Ambas as versões são escritas para o sistema MS-DOS e os programas fonte estão disponíveis.

- DMPLOT (versão 3.41 beta) - Programa que exibe o padrão calculado, o medido e sua diferença. Este programa é distribuído conjuntamente com o pacote do DBWS, com a opção de registro. Fonte não disponível.

- Ritvconv versão 5.1 - Programa que converte os dados cristalográficos do DBWS para o programa de computador XPMA. Programa gentilmente cedido pelo autor, L. Zsolnai.

- XPMA versão 5.1- Programa que desenha a estrutura cristalina de forma que se possa estudá-la espacialmente e calcula distâncias de ligação, também gentilmente cedido pelo autor L. Zsolnai.

- zortep versão. 5.1 - Programa, baseado no programa ORTEP (JOHNSON 1965), que apresenta de forma gráfica o modelo cristalográfico obtido com os dados do refinamento, considerando os fatores de temperatura, gentilmente cedido pelos autores L. Zolnai e H. Prizkow.

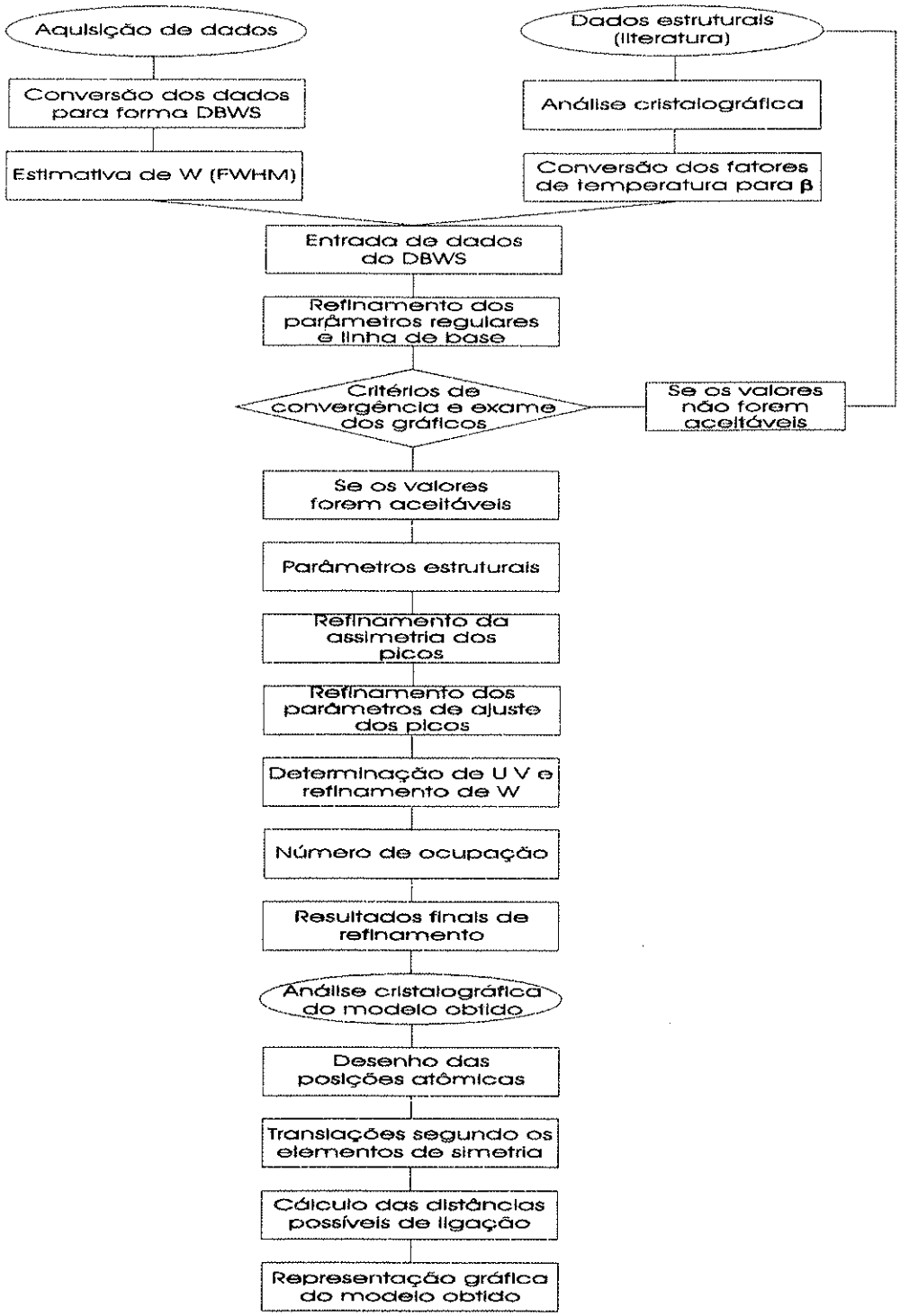
- Struvir- Programa de visualização da estrutura cristalina em três dimensões. Cedido pelo autor A. Le Bail.

5.1.4. Esquema de trabalho

Como foi visto na revisão teórica, o método é totalmente interativo entre programa e usuário, isto é, durante todo o processo de refinamento, devem-se tomar decisões de qual variável deve ser refinada em cada ciclo.

Criou-se para tanto um esquema lógico de procedimentos do refinamento, que é ilustrado no esquema 1. Este esquema abrange todo o processo, até o seu resultado final.

Esquema 1. Procedimentos do método de Rietveld



5.2. Amostras analisadas.

5.2.1. Quartzo (SiO_2, trigonal)

O quartzo é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre, sendo essencial na maioria das rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, podendo representar, às vezes, mais de 90% em volume da rocha (arenito e quartzito). Faz parte também de veios associados a mineralizações metálicas, solos e sedimentos.

Por sua importância geológica, suas propriedades são discutidas na literatura com pormenores, sejam físicas, químicas, termodinâmicas, cristalográficas etc.

O quartzo é um dos polimorfos da sílica, SiO_2. Com este nome existe a forma α, que à pressão atmosférica é estável até 573°C, quando transforma-se em quartzo β. Esta transformação é espontânea e reversível nesta temperatura, à pressão ordinária.

O quartzo α é constituído por tetraedros de SiO_4 ligados entre si pelos vértices a outros tetraedros (ou seja, é um tectossilicato). Cristaliza-se no sistema trigonal, classe de simetria 32, onde ocorre o fenômeno de enantiomorfismo.

É opticamente uniaxial negativo e apresenta, como poucos minerais, notável piezoeletricidade, motivo pelo qual tem grande aplicação industrial em equipamentos eletroacústicos, de comunicação, em relógios etc, sendo, por isso mesmo, objeto de estudos por parte de pesquisadores de várias áreas da ciência e tecnologia, em especial de ciência dos materiais. As variedades coloridas de quartzo (ametista, citrino, prásio, róseo, etc.) são objeto de estudos de gemólogos e físicos.

O enantiomorfismo do quartzo α (direito ou esquerdo) pode ser identificado, em condições adequadas, por aspectos morfológicos ou por meios ópticos (figuras de interferência). Em alguns casos, o quartzo apresenta geminação que pode combinar domínios dextrógiros e levógiros ou ambos.

Este mineral foi escolhido para analisar os procedimentos práticos, teóricos e computacionais do método de Rietveld por se tratar de um mineral de fácil obtenção, de pureza razoavelmente controlável por meios ópticos, por não apresentar clivagem (o que evita orientação preferencial), com boa definição das linhas de difração e, em geral, de boa cristalinidade, além de ser bem descrito na literatura.

5.2.1.1. Dados iniciais

A montagem do modelo cristalográfico inicial que se pretende refinar deve ser baseada em dados cristalográficos provenientes da literatura e do difratograma obtido.

Desta forma, iniciou-se o trabalho com ajuda do programa gráfico DMPLOT, que permite a visualização do difratograma, no qual foi determinado o parâmetro W inicial de FWHM (equação 21), considerando a parte angular desta equação como zero. Esta quantidade foi medida em picos com ângulo 2θ próximo a 90°, ângulo este que tem a menor perturbação do efeito de divergência. Através deste mesmo programa, determinou-se a proporção entre $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$.

Há vários estudos na literatura que apresentam os dados estruturais do quartzo α. Destes trabalhos, selecionou-se um como o modelo inicial e outro para a comparação dos dados finais. Estes dois modelos podem ser vistos na tabela 1.

Tabela 1 - Dados estruturais do quartzo. Grupo espacial $P3_221$

		1	2
	a(A)	4,9127(1)	4,9118(2)
	c(A)	5,4046(1)	5,4034(3)
Si	x	0,4705(3)	0,464(2)
	y	0	0
	$U_{1,1}$	0,00696(12)	-
	$U_{2,2}$	0,00542(12)	0,0082(6)*
	$U_{3,3}$	0,00614(12)	-
	$U_{1,2}$	-	-
	$U_{1,3}$	-	-
	$U_{2,3}$	-0,00016(10)	-
	M	-	1,00
O	x	0,4152(7)	0,402(1)
	y	0,2678(6)	0,256(2)
	z	0,1184(4)	0,127(2)
	$U_{1,1}$	0,01544(30)	-
	$U_{2,2}$	0,01106(26)	-
	$U_{3,3}$	0,01130(22)	0,0082(6)*
	$U_{1,2}$	0,00878(24)	-
	$U_{1,3}$	-0,00302(21)	-
	$U_{2,3}$	-0,00458	-
	M	0,5-	1,18(3)
	R_B	8,1	9,8
	R_{wp}	-	0,012

1- Cristal único YOUNG & POST(1962).

2- YOUNG *et al.* (1977).

*- usado o fator de temperatura isotrópico.

$U_{x,y}$- Fator de temperatura anisotrópico

[1] M- Número de ocupação

[1] Os números entre parênteses são os erros atribuídos a cada valor

Todos os relatos encontrados na literatura seguem a padronização dos dados estruturais proposta por DONNAY & LE PAGE (1978). Esta padronização é feita para unificar resultados de estrutura determinados por vários autores.

As posições atômicas ocupadas pelo silício e pelo oxigênio pertencem a um modelo romboédrico, grupo pontual 32 e grupo espacial $P3_221$:

	x	y	z
Si	0,47050	0	0
O	0,4152	0,2678	0,12884

De maneira prática, o modelo romboédrico não é conveniente para o trabalho proposto, já que envolve determinação dos ângulos do romboedro entre os parâmetros de cela. Desta forma, é mais fácil trabalhar com o sistema hexagonal com ângulos fixos de 90° 90° e 120° para α, β e γ respectivamente. A transformação é sugerida por BURNHAM (1965 apud DONNAY & LE PAGE 1976). A transformação de um sistema para outro proposto é feita através da aplicação da matriz nas coordenadas atômicas:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Esta matriz provoca uma translação do sistema original de 1/3 das posições x e y e mantém a posição de z.

Fazendo esta transformação, obtém-se:

	x	y	z
Si	0,47050	0,47050	0
O	0,41520	0,1474	0,12885

Para se ter o resultado padronizado por Donnay & Le Page, basta aplicar a matriz acima nas coordenadas obtidas.

Os dados iniciais para o refinamento do quartzo podem ser vistos na primeira coluna da tabela 2

Os valores iniciais da radiação de fundo foram fixados em zero.

A largura da base do pico (constante medida em função de FWHM) não foi determinada nos parâmetros iniciais, pela dificuldade de se delinear a interseção entre a radiação de fundo e a borda do pico. Esta constante foi determinada em estado avançado do refinamento. A indeterminação desta constante tem como efeito cortes nas bordas do pico, que provocam a indeterminação da intensidade integrada. A figura 2 mostra graficamente este efeito.

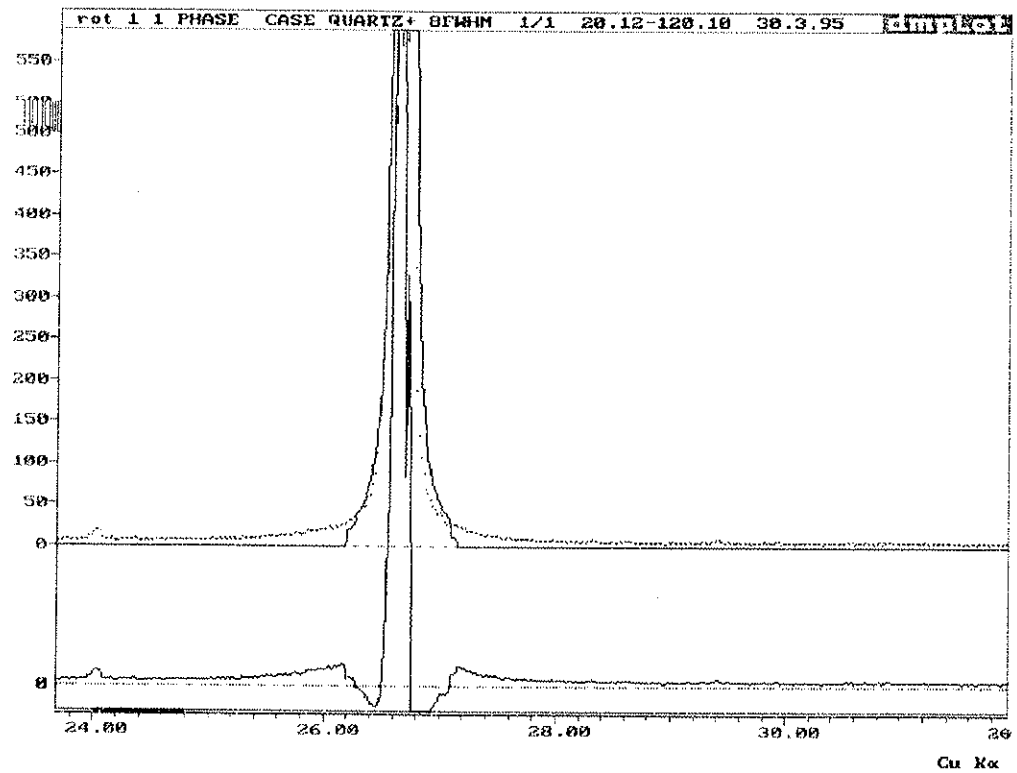


Figura 2. Representação gráfica da indeterminação da largura da base do pico.

Com a determinação dos parâmetros iniciais procedeu-se o refinamento propriamente dito. Utilizou-se para definir o ajuste de pico a função pseudo Voigt (equação 19).

5.2.1.2. Evolução do refinamento

Partindo dos dados descritos no item anterior procedeu-se o refinamento.

O primeiro parâmetro refinado foi o fator de escala, depois seguiram-se os de deslocamento de 2θ e os parâmetros relacionados à posição angular dos picos de

difração, incluindo os parâmetros de cela. O resultado destes refinamentos parciais podem ser vistos nas três primeiras colunas das tabelas 2 e 3. Notou-se durante o procedimento do refinamento que apenas três ciclos foram necessários para se obter um valor confiável. Os parâmetros de cela determinados neste ponto são bem próximos daqueles obtidos no término do refinamento, mostrando que há uma determinação quase que imediata deste parâmetros. A pequena indeterminação deste valor é causada pela sobreposição dos picos gerados por $K\alpha_1$ e por $K\alpha_2$, ou, a baixos ângulos, por assimetria dos picos. A minimização destes efeitos, através do refinamento do perfil dos picos, pode levar a valores mais precisos.

O quarto passo refere-se à determinação do primeiro parâmetro de radiação de fundo (BG_1 equação 14). Este também necessitou de apenas três ciclos para se determinar a primeira aproximação deste valor. O refinamento deste parâmetro é marcado pela redução drástica do fator Rw_p mostrando sua forte dependência com a radiação de fundo.

A coluna 5, indicada na tabela 3, refere-se ao ajuste das posições atômicas e da equação de perfil de pico e de FWHM. O final do refinamento é apresentado na coluna 6.

Observa-se, nas tabelas 2 e 3 e nas figuras 3, 4, 5, 6 e 7, o resumo dos resultados dos procedimentos adotados no refinamento.

Tabela 2 Resumo do refinamento dos parâmetros do quartzo.

	1	2	3	4	5	6
fator de escala	0,00278	0,0028(2)	0,0028(2)	0,0026(1)	0,0027(1)	0,00278(9)
deslocamento	0,0000	-0,0069(4)	-0,0073(7)	-,0070(3)	-0,0071(3)	-0,006(3)
Linha de base$_1$	0,0000			4,55(5)	4,55(5)	3,49(5)
linha de base$_2$	0,0000					-2,2(3)
linha de base$_3$	0,0000					2,2(5)
a_0(Å)	4,9129		4,9129(1)			4,9128((3)
b_0(Å)	5,4041		5,4041(1)			5,4040(5)
U	0,000					0,1419
V	0,000					0,0132
w	0,0080					0,00893
x_{sil}	0,47050				0,4690(4)	0,4691(3)
x_o	.41520				0,4207(6)	0,4197(4)
y_o	.14740				0,1523(7)	0,1526(5)
z_o	.12885				0,1285(6)	0,1289(3)
assimetria	0,0000					0,10642
η_a	0,5					0,0725
η_b	0,0000					0,0092
nº parâmetros. Variáveis	0	2	4	3	7	14

1- Dados Iniciais
2- Correções em 2θ
3- Parâmetros de cela
4- Correção de linha de base
5- Posições atômicas
6- Ajustes finais do perfil de pico

Tabela 3 Resumo da evolução do refinamento.

	1	2	3	4	5	6
R_{wp}	42,11	41,34	41,34	23,81	23,54	17,19
R_p	31,33	29,93	29,91	19,74	19,36	13,79
R_{esp}	18,89	18,89	18,89	18,89	18,88	18,88
S	2,22	2,19	2,19	1,26	1,25	0,91
DW-d	0,25	0,36	0,36	0,28	0,29	0,49
R_b	14,38	12,67	12,67	14,70	14,06	11,01

1- Dados Iniciais
2- Correções em 2θ
3- Parâmetros de cela
4- Correção de linha de base
5- Posições atômicas
6- Ajustes finais do perfil de pico

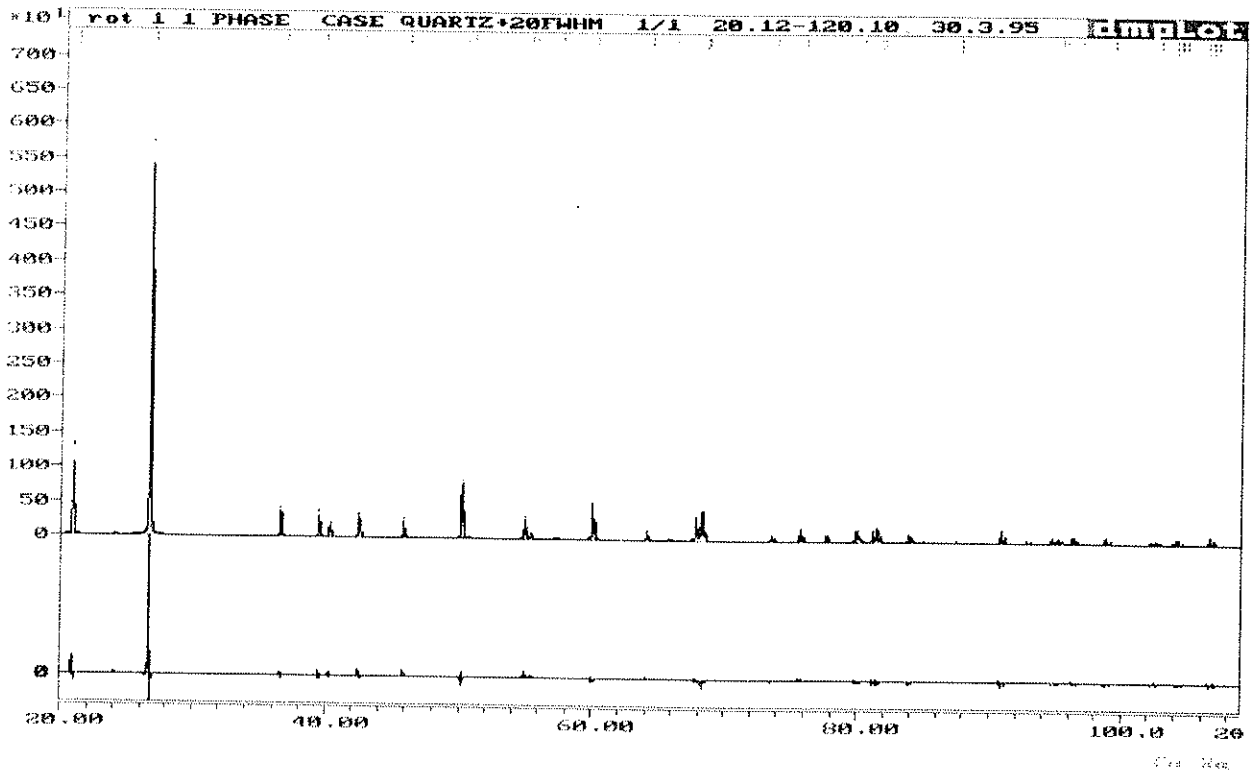


Figura 3. Representação gráfica do resultado do primeiro ciclo de refinamento do quartzo.

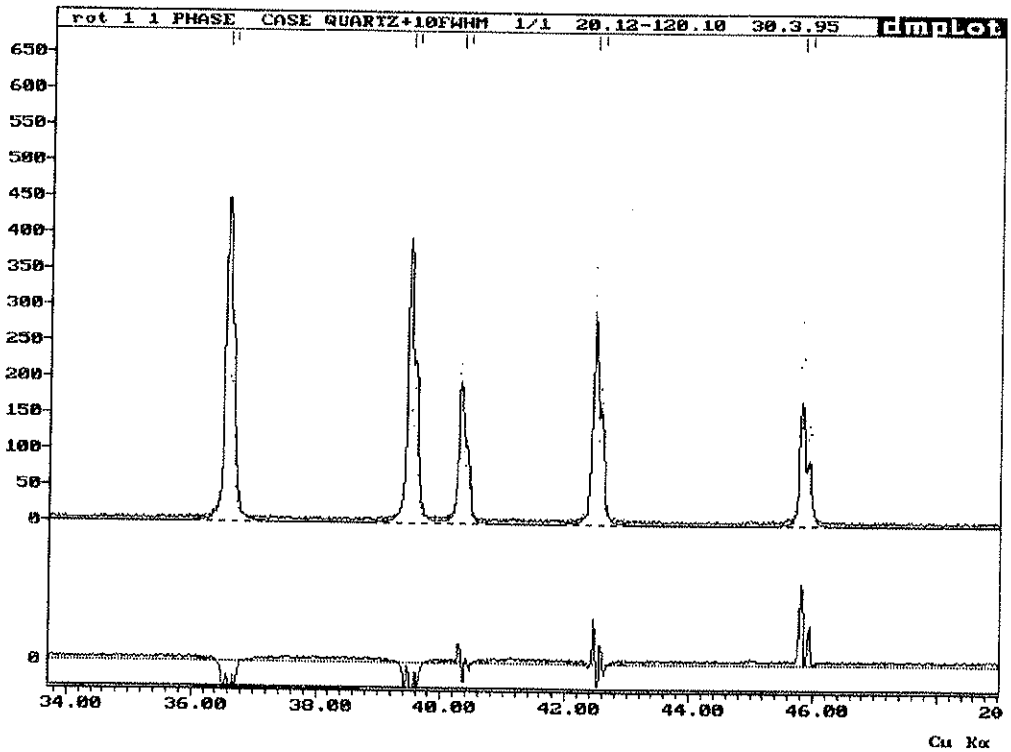


Figura 4. Representação gráfica ampliada dos dados iniciais.

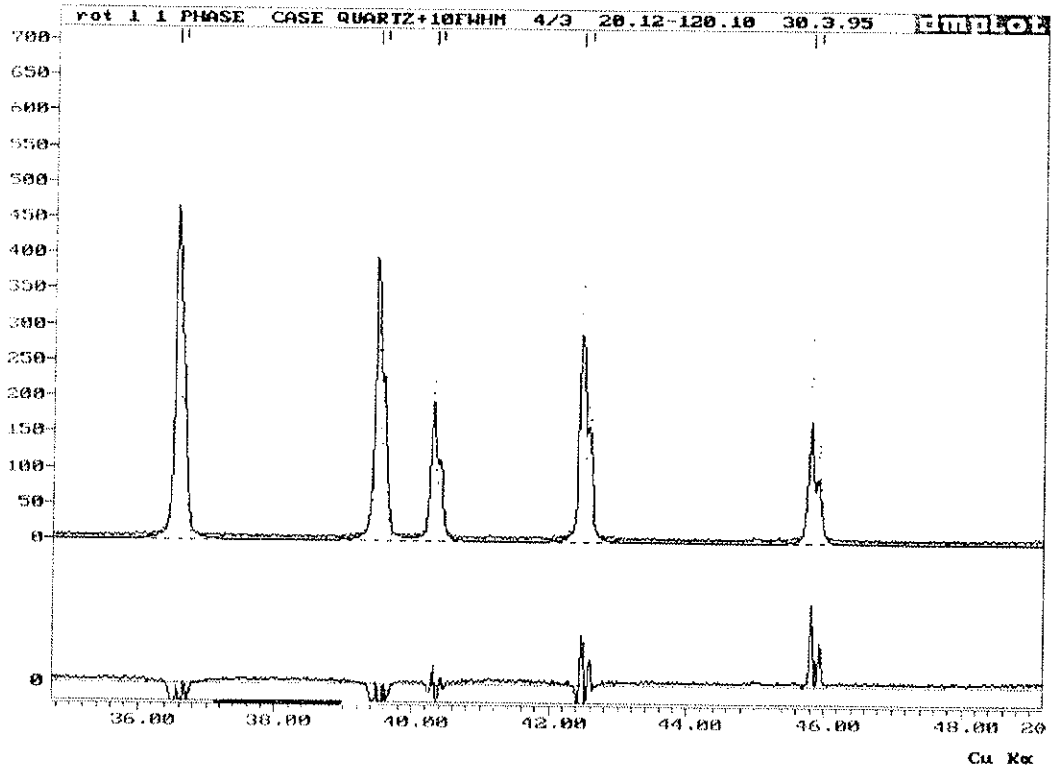


Figura 5. Ampliação do resultado gráfico do primeiro ciclo do refinamento dos parâmetros da cela unitária.

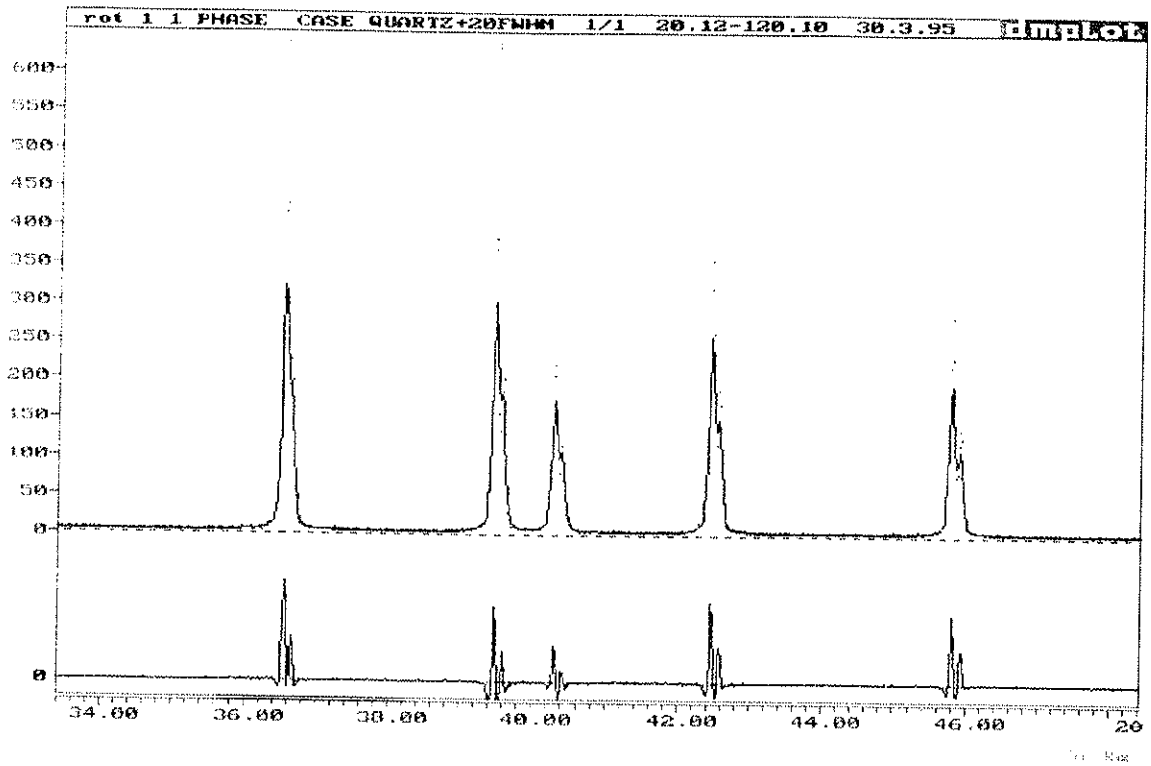


Figura 6. Resultado final (ampliado)

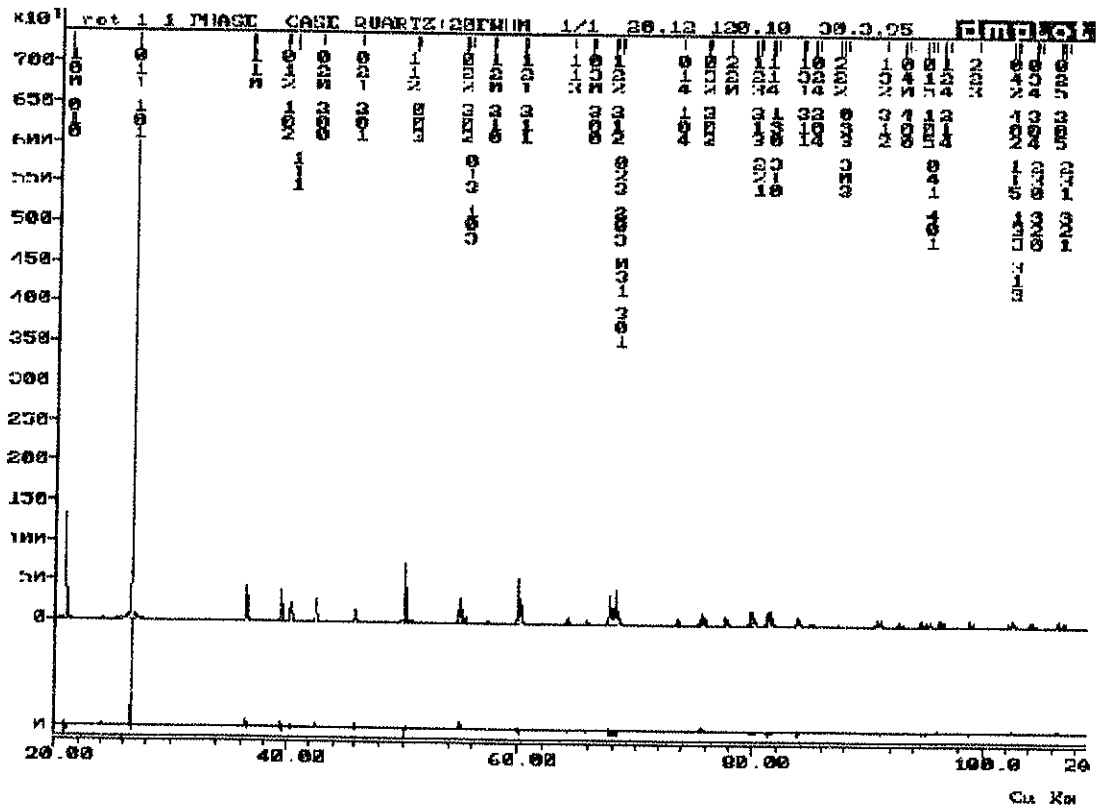


Figura 7. Resultado final do refinamento dos parâmetros instrumentais e cristalográficos do quartzo.

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - USP
— BIBLIOTECA —

5.2.1.3. Discussão dos resultados.

Os dados obtidos no refinamento da estrutura do quartzo, a partir do difratograma, exibem boa correlação com os dados apresentados na literatura, tendo como base as tabelas 1 e 2 e os devidos ajustes nos resultados. A figura 5, que mostra os dados iniciais e finais do diagrama, apresenta uma pequena discrepância dos valores do perfil de pico com os dados calculados. Esta discrepância pode ser devida à divergência axial, que é muito forte para ângulos abaixo de $30^0(2\theta)$ e de difícil equacionamento, tendo sido mencionada por THOMPSON & WOOD (1983), onde este pico é eliminado do refinamento. Outra possibilidade de explicação desta discrepância é a falta de determinação dos fatores térmicos. Infelizmente não é possível refiná-los empregando-se difração de raios X convencional. No restante do diagrama, a aplicação do ajuste do perfil apresenta-se bastante eficiente (figura 6).

Os critérios de refinamento mostraram que Rp e Rwp foram os que melhor definiram a evolução. Os demais prestaram-se apenas considerações estatísticas dos dados.

No final do refinamento, os parâmetros de *goodness fit* (S) e DW-d, descritos anteriormente, indicaram que há pequena perda na qualidade dos dados, gerada pela baixa intensidade das raias e da radiação de fundo, causando, assim, forte correlação entre os dados durante o refinamento. Estes problemas, contudo, não afetaram significativamente os dados estruturais finais. A perda de intensidade pode ter sido gerada pela opção de uma boa resolução angular na coleta dos dados, através da utilização de fenda suficientemente fechada para permitir a visualização dos ajustes do perfil. Outra possibilidade refere-se ao tempo de coleta de dados (10 segundos), que talvez pudesse ser um pouco maior, ou mesmo a necessidade de aplicação de potência maior no tubo. Desconfia-se, ainda, de problema eletrônico na amplificação do detector, causando na perda da intensidade.

Considerações teóricas a respeito dos limites de valores de *goodness fit* e DW-d são comuns na literatura. Poucos autores, porém, apresentam estes parâmetros em seus resultados. Isto torna difícil a avaliação prática a respeito destes critérios. A partir dos dados de THOMPSON & WOOD(1983), calculou-se o valor de S como 0,87,

que está próximo do valor final de S deste trabalho apresentado na tabela 3,ou seja S = 0,91.

As discrepâncias apresentadas acima não afetam os valores finais, que apontam dados cristalográficos bem próximos aos encontrados na literatura, mostrando que os critérios estatísticos não abalam a confiabilidade do método.

5.2.2. Coríndon (Al_2O_3, trigonal)

O coríndon é um mineral importante devido a sua dureza 9 da escala de Mohs, com inúmeras aplicações tecnológicas, sobretudo como abrasivo. Suas variedades coloridas constituem o rubi e a safira, de grande importância em gemologia, sendo que muitas amostras de coríndon incolor podem adquirir cores atraentes por bombardeamento de nêutrons ou tratamentos térmicos.

O coríndon ocorre em rochas ígneas insaturadas em sílica como os nefelina sienitos, sienitos e em xenólitos aluminosos de rochas ígneas. Pode ser também encontrado em sedimentos como mineral detrítico (DEER *et al.*, 1966).

O coríndon sintético para uso industrial, denominado comumente como alumina α, é obtido através do aquecimento, pouco acima de 450° C, de gel de alumina ou de gibbsita, boehmita ou diásporo. Do ponto de vista comercial, o coríndon produzido por aquecimento de bauxita é utilizado em grandes quantidades na fabricação de abrasivos.

Segundo DEER *et al.* (1966) este mineral oferece difratogramas de raios X de grande reprodutividade, tanto na posição angular (e conseqüentemente nos parâmetros da cela unitária), quanto na intensidade de onda difratada, sendo muito utilizado como padrão para difração de raios X.

O objetivo de se estudar o comportamento do *software* com este mineral é de verificar as variações nos perfis dos picos.

Estruturalmente, o coríndon é trigonal, grupo espacial $R\bar{3}c$, como pode ser visto no apêndice 2.

5.2.2.1. Dados iniciais

Os dados referentes ao difratograma foram coletados também a partir do programa de computador DMPLOT. Há uma grande quantidade de determinações de estrutura na literatura, mostrando que este é um bom mineral para realização de teste da técnica. A grande vantagem observada, neste caso, é que o coríndon não apresenta as complicações de interpretação da sua estrutura e possui apenas dois valores de posição atômica a serem refinados. Outra característica importante para este trabalho é a ausência de uma forte orientação preferencial, como também é o caso do quartzo.

Da mesma forma que foi efetuado com o quartzo, adotaram-se dois modelos, um para se ter os parâmetros iniciais e o outro para comparação dos dados obtidos. Os parâmetros iniciais são apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Dados estruturais do coríndon da literatura.

		1	2
	a(Å)	4,75999(3)	4,7597(1)
	c(Å)	12,9948(7)	12,9929(4)
Al	z	0,3521(9)	0,3518(1)
	U_{11}	0,00338(5)	0,0070(4)
	U_{33}	0,00335(4)	0,0066(5)
	M	-	0,289(1)
O	x	0,69367(5)	0.6915(2)
	U_{11}	0,00359(6)	0,0037(8)
	U_{22}	0,00332(4)	0,0022(10)
	U_{33}	0,00394(8)	0,0076(10)
	U_{23}	0,0070(6)	0,0051(9)
	M	0,5	0,5
	R_b	0,013	-

1- Dados de cristal único obtidos por CALVERT *et al.*. (1981).

2- Dados refinados pelo método de Rietveld obtidos por THOMPSON & WOOD (1983).

Os dados apresentados na tabela 4 estão com os fatores de temperatura na forma de U, necessitando, portanto, transformação para β para serem utilizados convenientemente pelo programa DBWS. A transformação foi efetuada com base

em THEOBALD (1992). Os resultados desta transformação podem ser vistos na tabela 5.

Tabela 5 Dados de fator de temperatura transformados para β

		1	2
Al	β_{11}	0,003926	0,008131
	β_{33}	0,000392	0,000772
O	β_{11}	0,004170	0,004298
	β_{22}	0,003856	0,002556
	β_{33}	0,000461	0,000889
	β_{23}	0,002581	0,001880

1- Dados de cristal único obtidos por CALVERT *et al.* (1981).

2- Dados refinados pelo método de Rietveld obtidos por THOMPSON & WOOD(1983).

5.2.2.2. Evolução do refinamento

Os passos do refinamento foram análogos aos executados para o quartzo. Determinaram-se, inicialmente, os parâmetros angulares, instrumentais e depois os cristalográficos. Achou-se desnecessário apresentar a evolução gráfica e dos dados, como no caso do quartzo e, por isto, apenas são mostrados os gráficos e os parâmetros iniciais e finais nas figuras 8, 9a, 9b e na tabela 6.

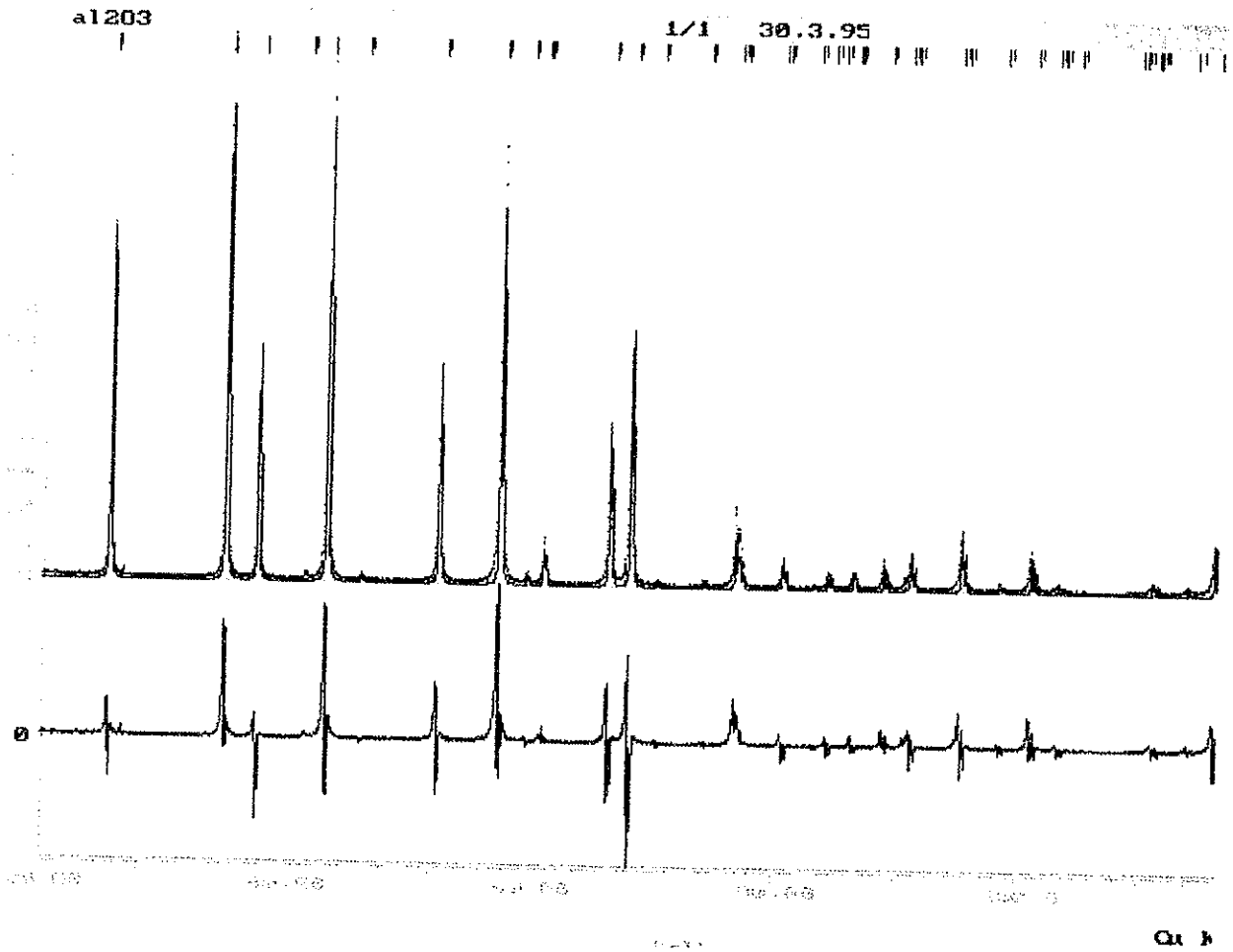
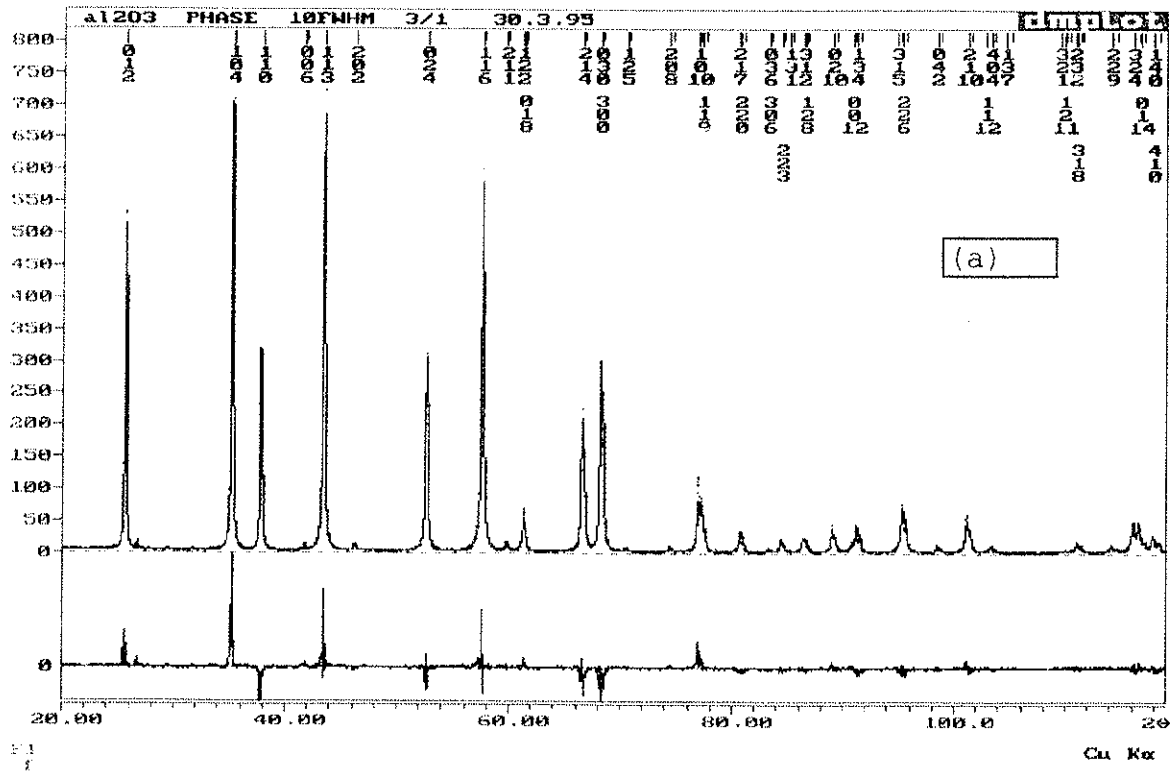


Figura 8. Representação gráfica dos dados iniciais do refinamento para o coríndon



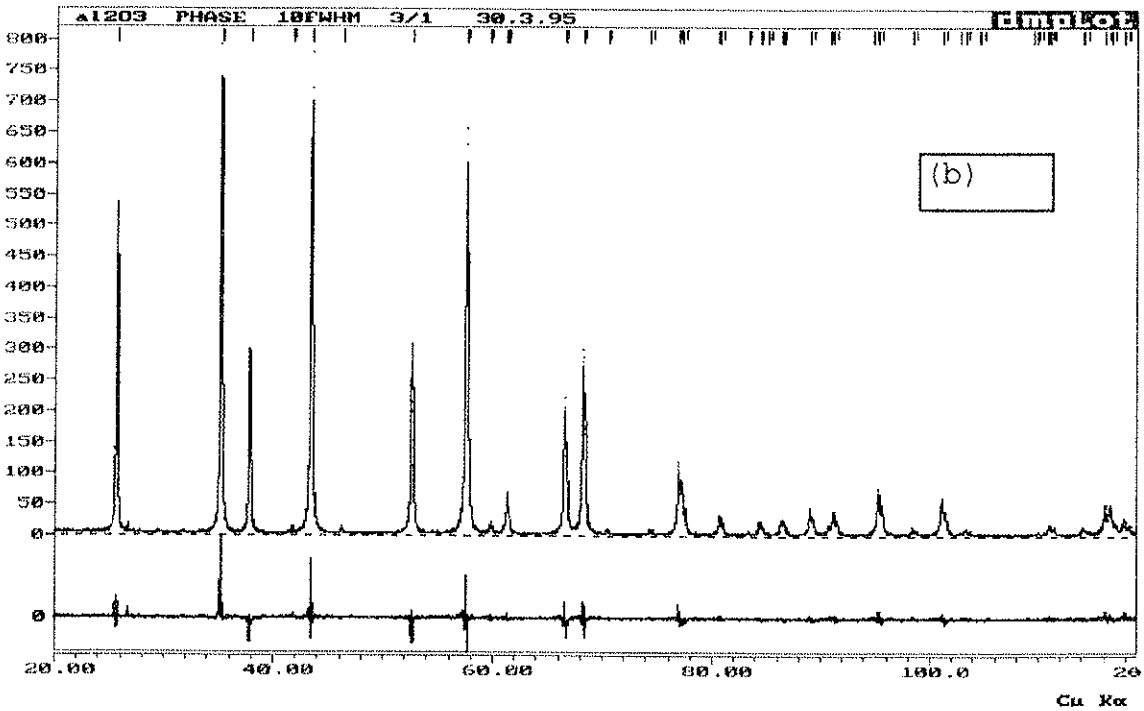


Figura 9. Resultado final do refinamento: (a) sem os parâmetros térmicos e (b) com os parâmetros térmicos.

Tabela 6 Dados iniciais (1) e finais (2 e 3) do refinamento. Em (3), foram introduzidos fatores de temperatura.

		1	2	3
	a(A)	4,75999(3)	4,7591	4,7591
	c(A)	12,9948(7)	12,9901	12,9901
Al	z	0,3521(9)	0,3520(1)	0,3523(1)
	β_{11}	0,003926	-	0,000216(5)
	β_{33}	0,000392	-	-0,00042(4)
	M	0,333	0,3333	0,3333
O	x	0,69367(5)	0,6929(2)	0,6937(2)
	β_{11}	0,00417	-	0,0105(1)
	β_{22}	0,003856	-	0,0105(1)
	β_{33}	0,000461	-	-0,00039(4)
	β_{23}	0,002581	-	0,002581
	M	0,5	0,5	0,5
	fator de escala	0,00034(3)	0,00030(3)	0,00032(3)
	deslocamento	0,0000	0,0115(4)	0,0113(3)
	Linha de base1	0,0000	3,1(3)	3,36(3)
	Linha de base2	0,00000	-2,5(7)	-1,94(6)
	U	0,00000	0,053(4)	0,029(3)
	V	0,00000	0,005(4)	0,024(3)
	W	0,02	0,0067(9)	0,0042(8)
	η_a	0.5	1,063	1,03(9)
	orientação preferencial.	0,000	0,978(4)	0,981(3)
	R_{wp}	61,81	14,24	12,16
	R_{exp}	23,15	23,13	23,12
	R_p	51,25	11,20	9,08
	S	2,66	0,62	0,53
	DW-d	0,1	0,26	0,43
	R_b	29,78	9,27	5,26

5.2.2.3. Discussão dos resultados

No final deste procedimento, verificou-se uma discrepância gerada pela indeterminação dos parâmetros térmicos, conforme dados apresentados na tabela 6. O

que se pôde observar neste refinamento é que os dados convergem para valores aleatórios, causados possivelmente pela rugosidade do material como discutido anteriormente. Porém, notou-se que o refinamento dos parâmetros térmicos promove uma redução significativa da diferença entre o modelo calculado e observado, mostrando que este é um valor de grande importância para uma melhor determinação da estrutura cristalina refinada como mostra a figura 9.

O gráfico final apresenta discrepâncias nas intensidades dos picos em todo o conjunto do diagrama, claramente interpretadas como sendo diferenças no fator de temperatura. Os demais resultados cristalográficos são bem satisfatórios. Os critérios de refinamento apresentam boa evolução, porém os parâmetros S e DW-d são baixos, reforçando a idéia de baixa intensidade dos picos difratados.

O refinamento dos parâmetros térmicos mostrou, sem dúvidas, a importância deste valor para o resultado, porém apontou a necessidade de um estudo mais aprofundado da relação deste parâmetro com a rugosidade apresentada pela amostra. Isto é, os valores obtidos sem a análise da rugosidade são aleatórios e podem levar a um falso mínimo.

5.3. Conclusões do capítulo

O refinamento das estruturas cristalinas do quartzo e do coríndon ajudou a treinar a aplicação da técnica, apontando os principais problemas encontrados, tanto nos parâmetros iniciais, como no andamento do refinamento. Isto é, os dois minerais estudados refletiram problemas cristalográficos e instrumentais, sendo que apenas com uma análise detalhada pôde-se proceder o refinamento de forma satisfatória. No final desta etapa, chegou-se às seguintes conclusões:

- A melhor configuração do equipamento apresenta problemas com a intensidade, devido, possivelmente, à baixa potência do tubo ou à opção do uso de uma fenda de pequena largura. Este problema reflete-se na determinação de pequenos valores da radiação de fundo e nos parâmetros S e DW-d e não nos dados cristalográficos. Examinando a equação que define o parâmetro S (equação 29), pode-se mostrar a dependência de uma intensidade mínima para que este tenha sentido estatístico. Como S é raramente apresentado na literatura, torna-se difícil a interpretação e correlação com outros resultados. Na evolução do refinamento, este parâmetro mostra-se bom indicador de variação do refinamento. Acredita-se, porém, com base na experiência deste trabalho, que a equação deva ser mais bem estudada para refletir a evolução do refinamento para qualquer intensidade, medida por qualquer difratômetro.

- A seqüência de trabalho apresentado no esquema 1 tem grande eficiência para a boa evolução do refinamento.

- Os dados obtidos de parâmetros de cela unitária são de grande precisão, mesmo sem o uso de técnicas de padrão interno ou externo e são obtidos no estágio inicial do refinamento.

- As posições atômicas encontradas correlacionam-se bem com aquelas apresentadas na literatura.

- Discrepâncias na intensidade podem ser geradas pela falta de determinação dos parâmetros térmicos ou por problemas instrumentais, como por exemplo a divergência axial .

Este capítulo encerra a fase de testes a respeito da técnica, habilitando a aplicação do método para um problema mais complexo.

6. CRIPTOMELANA (KMn_8O_{16} TETRAGONAL)

6.1. Introdução

A criptomelana é um mineral comum, constituinte de minérios supérgenos de manganês, de hábito coloforme, maciço, botrioidal ou mesmo agregado de finas agulhas que atapetam paredes de cavidades do minério, fornecendo aspecto de "veludo" (VALARELLI, 1967). Nunca se encontraram na natureza monocristais de criptomelana de dimensões adequadas para o estudo cristalográfico de cristal único.

Pertence a um grupo de minerais de hábito semelhante e de fórmula geral XMn_8O_{16}, onde X pode ser ocupado principalmente por K (criptomelana), Pb (coronadita), Ba (hollandita), além de H_3O, NH_4, Cu ou Zn. O manganês é essencialmente Mn^{IV}, que pode ser substituído por Mn^{III}, ao mesmo tempo que o O é substituído por OH.

Este grupo de minerais já foi designado por "grupo da psilomelana", "da criptomelana" e, modernamente, tem sido designado por "grupo da hollandita" (GIOVANOLI, 1969) ou, por classificação química, de α-MnO_2.

Estes minerais têm estrutura tipo rutilo e podem ser tetragonais de grupo espacial I 4/m ou monoclínicos (pseudo-tetragonais) de grupos espaciais I 2/m ou P 2_1/n.

O nome de grupo da hollandita deve-se ao fato deste mineral ser o único que apresenta monocristais, com os quais foi possível o estudo de estrutura cristalina: quatro cadeias duplas de octaedros de $[MnO_6]$ ligados pelas arestas, formando um túnel de simetria tetragonal, onde se alojam os cátions X. Esta estrutura pode ser descrita como de inomanganatos, sendo as cadeias alongadas na direção cristalográfica *c* (BYSTROM & BYSTROM, 1950 e 1951). A hollandita é o único mineral do grupo que ocorre também em veios hidrotermais.

Na natureza, além do hábito microcristalino e das substituições isomórficas, a criptomelana associa-se intimamente a outros minerais de manganês como nsutita, pirolusita, birnessita etc., tornando difícil a obtenção de amostras puras.

Por esse motivo, optou-se neste trabalho por uma das amostras de criptomelana sintéticas, obtidas por HYPOLITO (1980) e relatadas também por HYPOLITO *et al.* (1989), sintetizada no Laboratório de Química do Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da USP e gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Raphael Hypolito.

O objetivo dos experimentos de síntese deste material foi a determinação de $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ (variação da energia livre de Gibbs de formação) de criptomelana com várias proporções de K. O método de síntese e a composição química do material refinado sã apresentados por HYPOLITO *et al.* (1982 e 1989). Trata-se da amostra R-5 que tem a seguinte composição química :

$K_{0,44}Mn^{III}_{1,69}Mn^{IV}_{6,62}O_{16}.0,43H_2O$

O refinamento da estrutura deste análogo mineral constitui uma aplicação típica do método de Rietveld, por causa da impossibilidade de se conseguir sintetizar cristais de dimensões convenientes para o estudo por cristais únicos, além da possibilidade de se obterem dados cristalográficos de minerais formadores de uma série, com variação na quantidade de cátions na estrutura. Neste trabalho, procedeu-se o refinamento de um destes análogos minerais, deixando os demais membros da série para trabalhos futuros.

6.2. Dados iniciais

Os dados iniciais foram coletados segundo os mesmos procedimentos adotados nos refinamentos do quartzo e do coríndon, sendo que apenas a coleta de dados foi feita com passo diferente das anteriores. O passo e o tempo de contagem para cada ponto, foram determinados através de uma varredura rápida de 3 a 65^0 (2θ), verificando-se que a largura a meia altura era da ordem de 1,00(2θ). Os dados do modelo inicial provieram daqueles teóricos apresentados por ZHANG & BURNHAM (1994), segundo uma estrutura ideal. Os fatores de temperatura, não determinados por esses autores foram introduzidos a partir do trabalho do KUDO *et al.*. (1990). Tentaram-se introduzir os fatores de espalhamento atômico para o Mn^{III} e o Mn^{IV}, contudo a proximidade entre estes valores levou a concluir que os raios X não podiam discriminá-los. Desta forma, optou-se por utilizar o fator de estrutura do Mn^{IV}, que é

mais abundante neste mineral. Os dados estruturais podem ser vistos na tabela 7. O grupo espacial considerado foi I4/m, tetragonal.

Tabela 7. Dados iniciais utilizados no refinamento da criptomelana

		1	2
	a(Å)	9,832(1)	9,815
	c(Å)	2.8648(5)	2,847
K	z	½	1/2
	β_{11}	0,00607	-
	β_{22}	0,00061	-
	β_{33}	0,27104	-
	M	0,125	0,125
Mn	x	0,34911(9)	0,3434
	y	0,16647(9	0,1757
	β_{11}	0,00139	-
	β_{22}	0,00160	-
	β_{33}	0,00163	-
	β_{12}	0,00011	-
	M	0,5	0,5
O(1)	x	0,1539(5)	0,1487
	y	0,2019(4)	0,1868
	β_{11}	0,00239	-
	β_{22}	0,00238	-
	β_{33}	0,00601	-
	β_{12}	-0,00007	-
	M	0,5	0,5
O(2)	x	0,5424(4)	0,5380
	y	0,165(15	0,1645
	β_{11}	0,00174	-
	β_{22}	0,00280	-
	β_{33}	0,00669	-
	β_{12}	-0,00011	-
	M	0,5	0,5

1. Dados de criptomelana obtidos por KUDO *et al.*. (1990)

2 Dados teóricos da hollandita tetragonal sugeridos por ZHANG & BURNHAM (1994).

M é o número de ocupação

6.3. *Evolução do refinamento*

A evolução do refinamento mostrou-se adequada, apresentando valores tanto estruturais com experimentais satisfatórios. A raia principal da criptomelana apresentou discrepância em relação ao valor observado, o que foi atribuído à indeterminação dos valores térmicos, não refinados.

Refinou-se, ainda, a porcentagem de ocupação do potássio. Este fator mostrou-se muito próximo ao valor obtido da análise química de HYPOLITO *et al.* (1989).

Persistem, porém, baixos valores de S e DW-d, sendo este último, provavelmente, devido à baixa potência do feixe primário do difratômetro utilizado.

6.4. Dados finais

Os dados finais do refinamento podem ser vistos na tabela 8, em comparação com os dados da tabela 7. Comparativamente estes dados mostram boa correlação com os apresentados na literatura. Os valores de convergência apontam para um bom refinamento, porém persiste um baixo valor de S. O motivo deste baixo valor é discutido no capítulo final deste trabalho.

As figuras 10 e 11 corroboram graficamente para o julgamento da razoável qualidade do refinamento.

Bons valores de critérios de refinamento têm um grande valor estatístico. Entretanto, para se ter uma conclusão definitiva do modelo proposto para esta estrutura, deve-se apresentá-lo com distâncias entre átomos e sua representação gráfica. O próximo item trata deste assunto.

Tabela 8. Resultados do refinamento do mineral criptomelana

		1	2
	a(Å)	9,815	9,82(1)
	c(Å)	2,847	2,555(4)
K	z	1/2	1/2
	β_{11}	0,00607	-
	β_{22}	0,00061	-
	β_{33}	0,27104	-
	M	0,125	0,06(2)
Mn	x	0,3434	0,3493(5)
	y	0,1757	0,1687(5)
	β_{11}	0,00139	-
	β_{22}	0,00160	-
	β_{33}	0,00163	-
	β_{12}	0,00011	-
	M	0,5	0,5
O(1)	x	0,1487	0,157(1)
	y	0,1868	0,201(2)
	β_{11}	0,00239	-
	β_{22}	0,00238	-
	β_{33}	0,00601	-
	β_{12}	-0,00007	-
	M	0,5	0,5
O(2)	x	0,5380-	0,534(2)
	y	0,1645	0,160(2)
	β_{11}	0,00174	-
	β_{22}	0,00280	-
	β_{33}	0,00669	-
	β_{12}	-0,00011	-
	M	0,5	0,5
	fator de .escala		0,00035(6)
	deslocamento	0.00	-0,254(3)
	U	0,00	0,08908
	V	0,00	-
	W	0,8	0,39930
	η_a	0,5	0,0293
	assimetria.	0,00	0,02388
	R_{wp}	40,34	18.50
	R_{exp}	32,93	32,92
	R_p	29,42	13,77
	S	1,14	0,56
	DW-d	0,08	0,42
	R_b	40,72	8,50

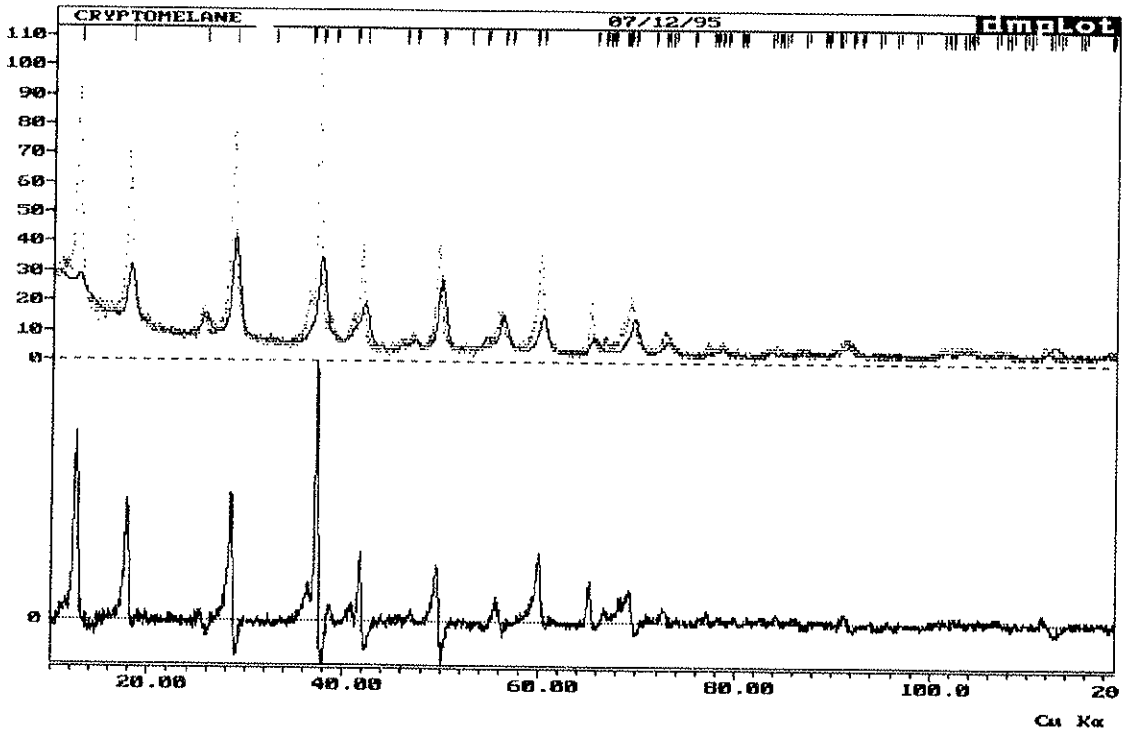


Figura 10. Representação gráfica dos resultados do primeiro refinamento dos dados da criptomelana

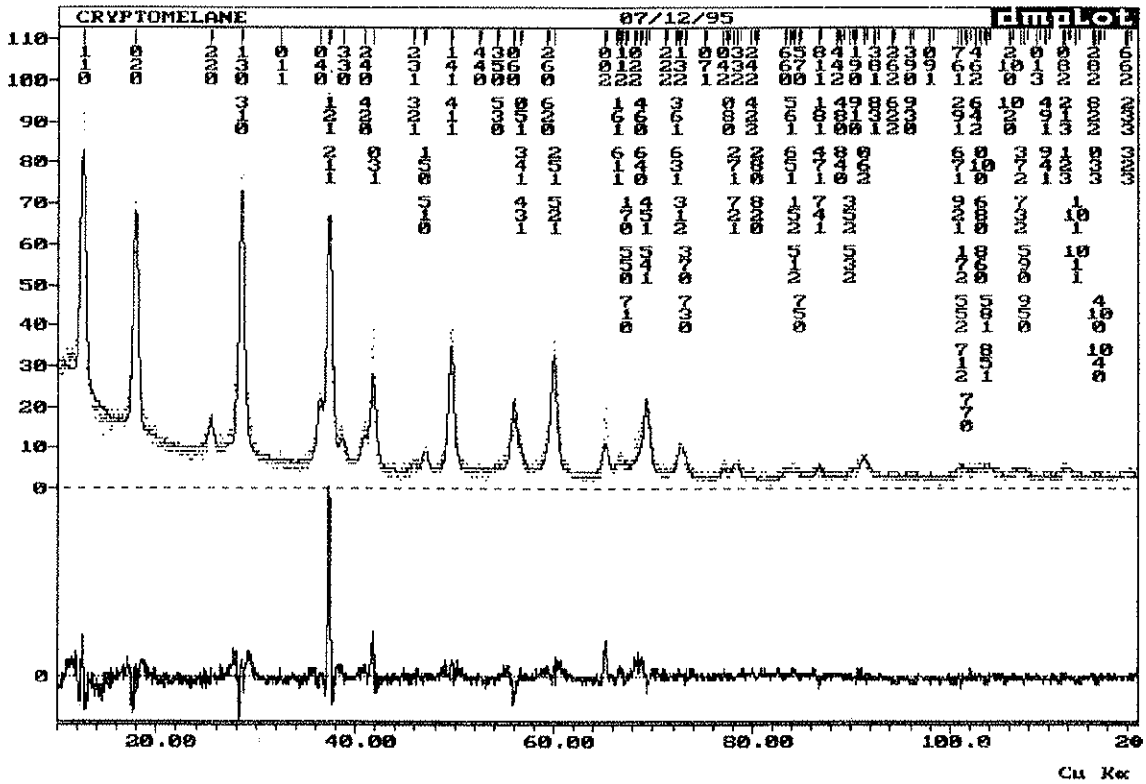


Figura 11. Representação gráfica dos padrões calculado e observado no final do refinamento da criptomelana.

6.5. Modelo proposto

Após a determinação do modelo, utilizaram-se os programas XPMA e STRUVIR para desenhá-lo. Estes programas permitem que se obtenham as translações do grupo espacial da estrutura e calculam a distância entre os átomos para cada posição (tabela 9). Para a representação final do modelo estrutural, utilizou-se o programa Zortep. A principal virtude deste último é o desenho dos átomos como elipses, isto é, levando em conta os fatores térmicos. Uma figura do modelo obtido pode ser vista na figura 12. O programa Zortep foi utilizado apenas como forma ilustrativa, já que os parâmetros térmicos não foram determinados neste trabalho.

A figura 12 mostra a projeção da estrutura de criptomelana no plano 001. considerando somente átomos contidos em uma cela unitária. A figura 13 mostra quatro celas unitárias, sem, contudo, representar a posição do potássio que localiza-se nos nós da translação.

Em que pesem as características deste material (criptocristalino de relativa baixa cristalinidade, com substituições de Mn^{IV} por Mn^{III}, e provavelmente também de K por H_3O) e a utilização do equipamento ÍRIS-C com tubo de cobre, os dados obtidos são perfeitamente adequados para definir a estrutura da criptomelana sintética a partir de dados de difratometria interpretados com auxílio do refinamento pelo método de Rietveld.

A criptomelana é formada por quatro cadeias duplas de octaedro de $[MnO_6]$ que são ligados por arestas nas cadeias individuais de direção [001] e também por arestas às cadeias laterais. As duplas cadeias ligam-se entre si por vértice. Esta estrutura define túneis onde se localizam os átomos de K da criptomelana, que podem ser hidratado ou substituído por H_3O.

O grau ou o número de ocupação (M) do potássio concorda com sua posição (coordenadas) e com o teor da fórmula química, bem como a deformação dos tetraedros confirmam, qualitativamente, a presença e Mn^{III} substituindo o Mn^{IV} (efeito John-Teller).

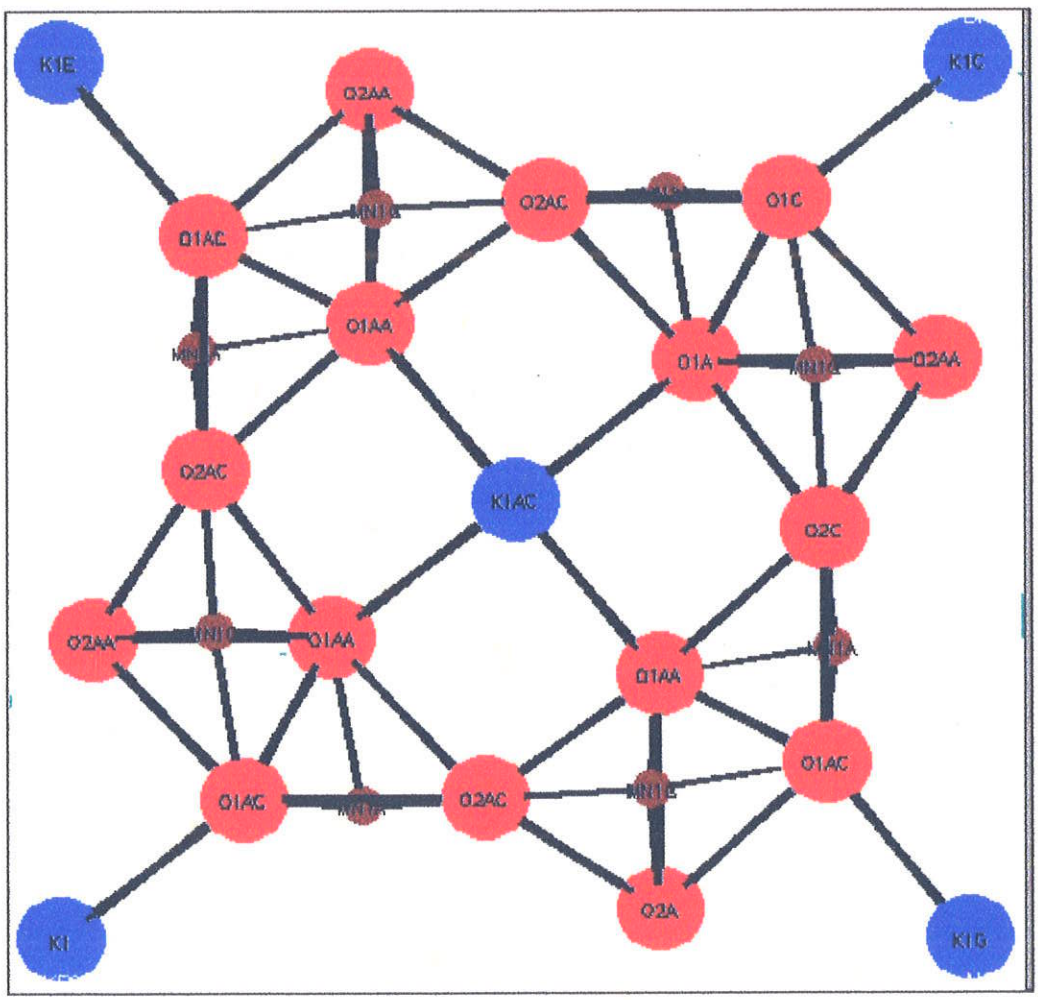
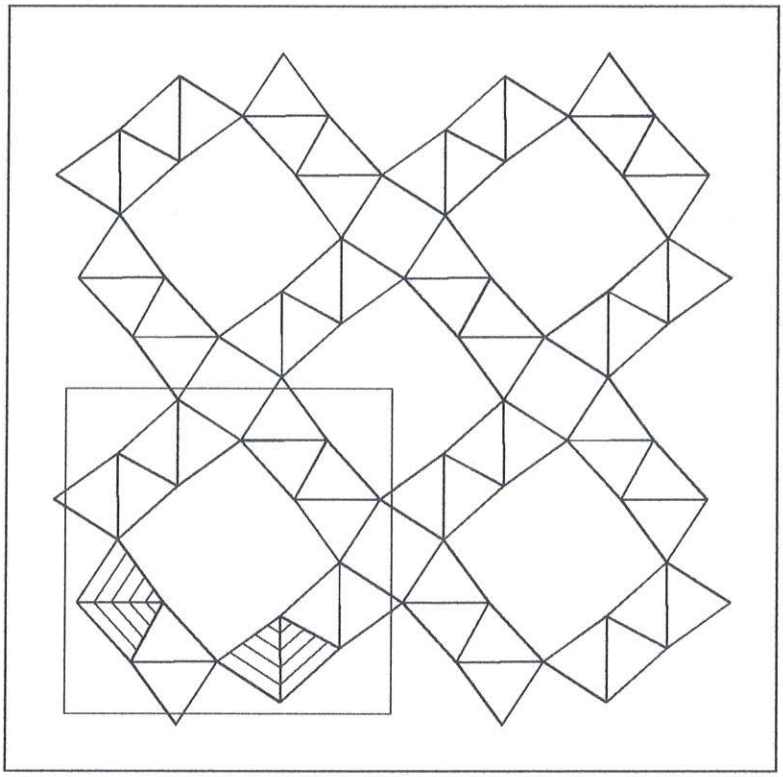


Figura 12. Representação gráfica plana da estrutura cristalina da criptomelana projetada no plano 001.



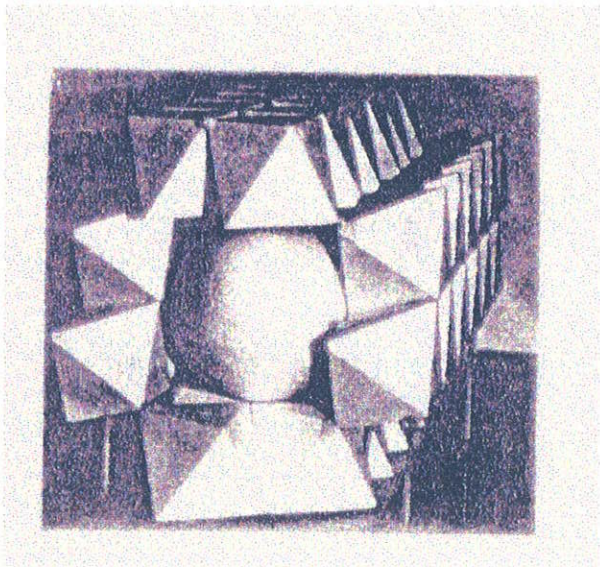


Figura 13. Representação gráfica do modelo estrutural da criptomelana com orientação da figura perpendicular a 001. (a)Figura plana com a representação da cela unitária e (b) figura tridimensional

Tabela 9. Listagem das posições atômicas dos átomos constituintes da criptomelana

	distâncias(Å) [1]	ângulos(°)[1]	distâncias(Å)[2]	ângulos(°) [2]
Octaedro				
Mn1A-O1C	1,9032		1,951(5)	
Mn1A-O2C	1,8249		1,900(4)	
Mn1A-O2AA	1,9425(x2)		1,931(3)(x2)	
Mn1A-O1A	1,9240(x2)		1,887(3)(x2)	
media	1,9102		1,915(14)	
O1C-O1A	2,4977		2,554(5)	
O1C-O2AA	2,8121		2,771(5)	
O2C-O1A	2,7444		2,736(5)	
O2C-O2AA	2,6780		2,770(5)	
O2AA-O1A	2,5018		2,517(6)	
O1C-O1A-O2C		90,34		92,93
O1C-O2AA-O2C		117,38		87,65
O1A-O1C-O2AA		58,32		56,25
O1A-O2C-O2AA		57,33		54,41
túnel				
K1AC-O1A	2,8875		2,857(4)	2,867(4)
K1AC-O2C	3,3650		3,319(4)	3,319(4)
O1A-K1AC-O2C		75,85		75,65(11)
O1AA-O1A-O1AA		90,00		90,00
O2AC-O2C-O2AC		90,00		90,00

(1) - Valores encontrados neste trabalho.
(2) Valores encontrados por KUDO *et al.* (1990)
Os símbolos atribuídos para cada átomo referem-se à figura 12

7. Conclusões e propostas de novos trabalhos.

7.1. Conclusões

Constatou-se que o método de Rietveld tem capacidade de resolver os problemas propostos na introdução deste estudo, sendo que os dados gerados a partir da técnica podem fornecer ao cristalográfo dados aproximados da estrutura cristalina do material, além de dados de parâmetros da cela unitária com grande precisão, dados a partir do perfil do pico como análise quantitativa e cristalinidade.

O processo do refinamento depende do conhecimento da amostra do ponto de vista cristalográfico, morfológico e instrumental.

O modelamento do perfil de todos os picos existentes no diagrama, levando ao cálculo das intensidades integradas de cada um dos picos, levando em conta as reflexões geradas por $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, assim como a orientação preferencial, leva a concluir que este método pode ser aplicado para uma análise quantitativa de grande precisão em comparação com as técnicas tradicionais.

O cálculo dos parâmetros de cela unitária depende de poucos passos do refinamento e independem do uso de um padrão interno, mostrando que esta técnica pode ser convenientemente utilizada em materiais com várias fases ou por vários minerais coexistentes em um mesmo material.

A grande limitação do método de Rietveld fica por conta da determinação dos parâmetros de temperatura, sendo que seu resultado depende do estudo da rugosidade da amostra analisada.

O método de Rietveld, apesar de ter sido determinado nos anos 60, ainda encontra-se em franco desenvolvimento, sendo que os pesquisadores que se aventuram nesta técnica devem ter uma constante troca de informações com outros usuários.

7.2. Propostas de novos trabalhos

Neste último item, apresentam-se idéias para novos trabalhos a respeito da técnica e de sua aplicação. Muitas delas são encontradas na literatura.

- Refazer este trabalho utilizando as outras equações de perfil de pico, e fazer um estudo comparativo entre as várias equações.
- Refazer este trabalho, levando em conta o fenômeno de rugosidade. Para isto, depende-se de um estudo aprofundado sobre a amostra e sua preparação.
- Aprofundar o estudo a respeito dos critérios de refinamento.
- Refazer este trabalho utilizando outros equipamentos (câmara de Debye-Scherrer, câmara de Guinier, nêutrons de alta resolução, síncroton).
- Estudo de minerais raros e que não possuam cristais convenientes para o estudo de cristais únicos.
- Estudar rochas, por exemplo granitos, que já tenham sido estudados por microssonda eletrônica, para a comparação da eficiência do método. Este item corresponde a determinação de componentes formadores de série e análise quantitativa dos componentes.
- Estruturar um banco de dados de materiais refinados pela técnica, para possível aplicação posterior.

8. APÊNDICE 1. EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA A MEDIDA DE DIFRAÇÃO

A medida de intensidade de uma onda difratada pode ser feita por vários tipos de equipamentos e por várias fontes de radiação. Estes equipamentos podem ser divididos quanto a sua forma de registro (filmes ou detectores), e quanto a sua óptica, parafocal ou direta. Neste trabalho, optou-se pela realização dos experimentos em óptica parafocal com detector para o registro e raios X gerados por tubo convencional. Com o objetivo de melhor ilustrar os efeitos instrumentais, esquematiza-se na figura 1 um equipamento do tipo Bragg-Brentano.

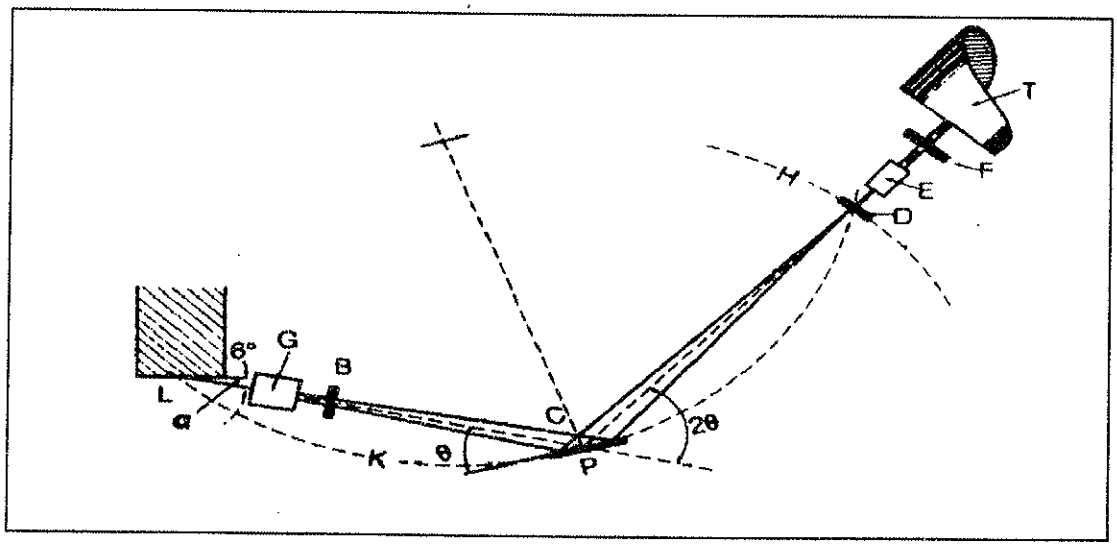


Figura 14- Esquema de um difratômetro do tipo Bragg-Brentano (JENKIS, 1989)

L = posição do tubo,

G, E = sistema soller,

B, D = sistema de fendas,

C = amostra,

F = fenda de espalhamento,

P = posição do porta-amostras,

T = detector

H = círculo formado entre o detector e o tubo com seu centro no porta-amostras,

K= círculo formado entre o tubo e a interseção com a linha H.

α = ângulo de saída dos raios X em relação ao tubo.

A figura (1) mostra um feixe divergente de radiação monocromática proveniente de um tubo de raios X (L) passando através de um sistema de placas colimadoras

paralelas (fendas soler) (G) e uma fenda divergente (B) e irradiando a superfície plana de uma amostra (C).

Todos os raios difratados na amostra em um ângulo 2θ convergem para uma linha na fenda de recepção (D). Ao lado da fenda de recepção, pode-se colocar uma fenda soler (E) e uma fenda de espalhamento (F).

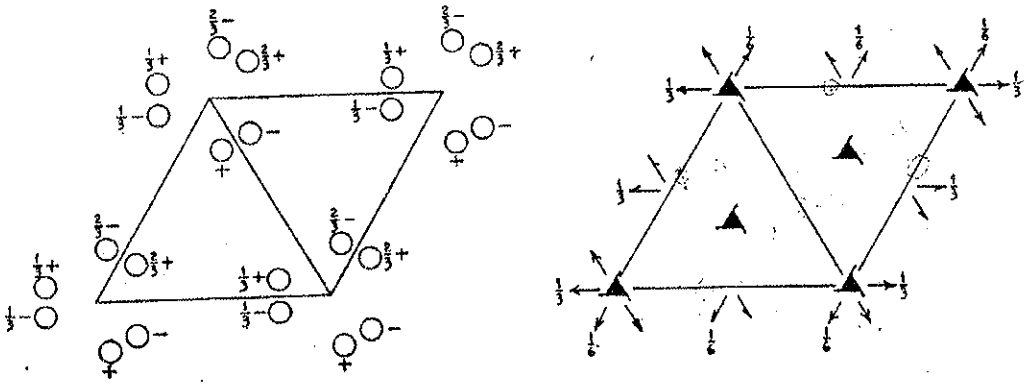
Um monocromador pode ser colocado ao lado da fenda de recepção, na posição da fenda de espalhamento. Os eixos da fenda de recepção estão em distâncias iguais ao eixo do goniômetro. Os raios X difratados são registrados por um detector de radiação (T), freqüentemente um contador de cintilação ou um contador proporcional de gás selado. A fenda de recepção e o detector movimentam-se em torno do círculo (H) ao longo do eixo (P) para varrer ângulos 2θ. Para varreduras $\theta/2\theta$, o goniômetro gira a amostra sobre o mesmo eixo do detector (T), mas com a metade da velocidade de rotação. A superfície da amostra permanece sempre tangencial ao círculo de foco (K). Podem-se trocar vários conjuntos de fenda com a finalidade de ressaltar efeitos para trabalhos específicos.

Dois círculos são gerados pela geometria parafocal: o círculo de foco indicado pela linha (K), e o círculo do goniômetro, pela linha (H). Nota-se que a fonte (L), a amostra (C) e a fenda de recepção (D) estão todas no círculo (H), local este de detecção da onda difratada.

Nos equipamentos mais modernos, o giro em 2θ é feito com motor de passo. Isto permite que dados sejam obtidos em forma digital, podendo ser lidos por qualquer computador. Desta forma, os dados registrados podem ser processados em computadores convencionais, permitindo a obtenção de informações adicionais.

9. Apêndice 2- Grupos espaciais utilizados neste trabalho.

Trigonal 32 $P\,3_2\,2\,1$ No. 154 $P3_221$ D_3^6

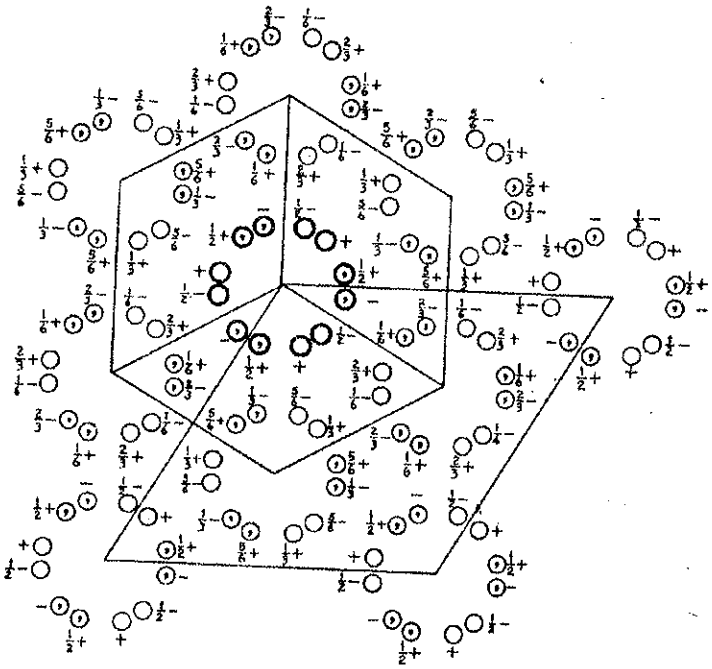


Origin at $3_2 21$ [2-axis normal to $(11\bar{2}0)$]

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions	Conditions limiting possible reflections
				General:
6	c	1	x,y,z; $\bar{y},x-y,\frac{2}{3}+z$; $y-x,\bar{x},\frac{1}{3}+z$; $y,x,\bar{z}$; $\bar{x},y-x,\frac{2}{3}-z$; $x-y,\bar{y},\frac{1}{3}-z$.	$hkil$: No conditions $000l$: $l=3n$
				Special: as above only
3	b	2	$x,0,\frac{1}{6}$; $0,x,\frac{5}{6}$; $\bar{x},\bar{x},\frac{1}{3}$.	
3	a	2	$x,0,\frac{5}{6}$; $0,x,\frac{1}{6}$; $\bar{x},\bar{x},0$.	

$R\bar{3}c$ D_{3d}^{6}

No. 167 $R\bar{3}2/c$ $\bar{3}m$ Trigonal

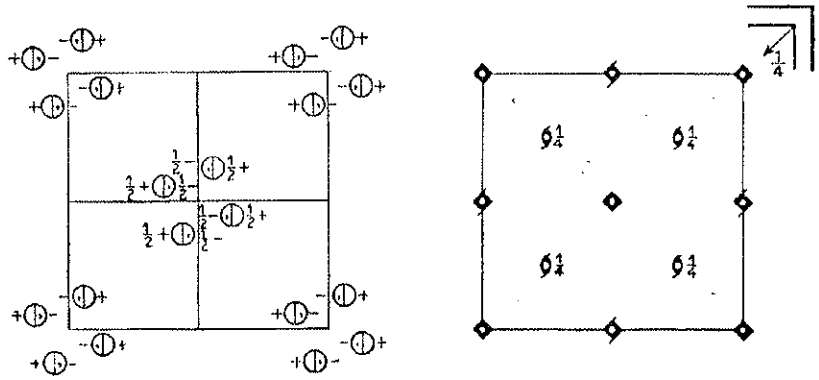


Origin at centre ($\bar{3}$)

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions	Conditions limiting possible reflections
			(1) RHOMBOHEDRAL AXES:	
12	*f*	1	x,y,z; z,x,y; y,z,x; $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$; $\bar{z},\bar{x},\bar{y}$; $\bar{y},\bar{z},\bar{x}$; $\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}+z,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+x$; $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}+z,\frac{1}{2}+y$; $\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}-z$; $\frac{1}{2}-z,\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}-x$; $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}-z,\frac{1}{2}-y$.	General: hkl: No conditions; hhl: $l=2n$
6	*e*	2	$x,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{4},x$; $\frac{1}{4},x,\frac{1}{2}-x$; $\bar{x},\frac{1}{2}+x,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}+x,\frac{3}{4},\bar{x}$; $\frac{3}{4},\bar{x},\frac{1}{2}+x$.	Special: as above, plus no extra conditions
6	*d*	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},0,0$; $0,\frac{1}{2},0$; $0,0,\frac{1}{2}$; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$.	hkl: $h+k+l=2n$
4	*c*	3	x,x,x; $\bar{x},\bar{x},\bar{x}$; $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}+x$; $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}-x$.	
2	*b*	$\bar{3}$	$0,0,0$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.	
2	*a*	32	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$.	

Tetragonal $4/m$ $\quad I\,4/m \quad$ No. 87

$I4/m$ C_{4h}^{5}



Origin at centre ($4/m$)

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions $(0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$	Conditions limiting possible reflections
				General:
16	i	1	$x,y,z;\ \bar{x},\bar{y},z;\ x,y,\bar{z};\ \bar{x},\bar{y},\bar{z};$ $\bar{y},x,z;\ y,\bar{x},z;\ \bar{y},x,\bar{z};\ y,\bar{x},\bar{z}.$	hkl: $h+k+l=2n$ $hk0$: $(h+k=2n)$ $00l$: $(l=2n)$
				Special: as above, plus
8	h	m	$x,y,0;\ \bar{x},\bar{y},0;\ \bar{y},x,0;\ y,\bar{x},0.$	no extra conditions
8	g	2	$0,\frac{1}{2},z;\ 0,\frac{1}{2},\bar{z};\ \frac{1}{2},0,z;\ \frac{1}{2},0,\bar{z}.$	hkl: $l=2n$; $(h+k=2n)$
8	f	$\bar{1}$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4};\ \frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4};\ \frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}.$	hkl: $h,k,(l)=2n$
4	e	4	$0,0,z;\ 0,0,\bar{z}.$	no extra conditions
4	d	$\bar{4}$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{4};\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{4}.$	hkl: $l=2n$; $(h+k=2n)$
4	c	$2/m$	$0,\frac{1}{2},0;\ \frac{1}{2},0,0.$	
2	b	$4/m$	$0,0,\frac{1}{2}.$	no extra conditions
2	a	$4/m$	$0,0,0.$	

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZAROFF, M. Y.; BUERGER, J.W. (1958). The powder method in X- ray crystallography, McGraw-Hill Book company, New York. 342p.

BORIE, B. (1981). An estimation of the surface roughness effect. *Journal of Applied Crystallography*, **14**, 219-222.

BURNHAM, C.W. (1962) Lattice Constant Refinament. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, **61**, 132-135.

BYSTROM, A.; BYSTROM, A.M. (1950). The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and α-MnO_2. *Acta Crystallographica,* **3**, 146-154.

BYSTROM, A.; BYSTROM, A.M. (1951). The positions of the barium atoms in hollandite. *Acta Crystallographica*. **4**, 469.

BYSTROM, A.M. (1949)The crystal structure of ramsdellite, an orthorhombic modification of MnO_2. *Acta Chemica Scandinavia,* **3**, 163-173.

CAGLIOTI, G., PAOLETTI, A.; RICCI, F.P.(1958) Choice of collimators for crystal spectometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments and Methods*, **3,** 223-228.

CALVERT, L.D.; GABE, E.J. ; LE PAGE,Y. (1981) Ruby spheres for aligning single crystal *Acta Crystallographica*, **A37**,C-314.

CHEETHAM, A.K. (1995) Ab initio structure solution with powder diffraction data. The Rietveld Method, International Union of Crystallography, Oxford University Press. 276-292.

CULLITY, B.D. (1967) Elements of X-ray Diffraction- London: Addison-Wesley, 514p.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.;ZUSSMAN, J. (1962). Rock-Forming Minerals, Longmans, London, **5**, 11-20.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A; ZUSSMAN, J. (1966). Minerais constituintes das rochas - uma introdução, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Gulbenkian, 547p.

DOLLASE, W.A. (1986) Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: Application of Math model. *Journal of Applied Crystallography,* **19**, 267-272.

DONNAY, D.H. ; LE PAGE, Y. (1978) The vicissitudes of the low-quartz crystal setting or pitfalls of enantiomorphism. *Acta Crystallographica.* **A34**, 584-594.

HENRY, N.F.M.; LONSDALE, K. (ed) (1952) International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press Birmingham, England, **I** , 558p.

HILL, R.J. ; FLACK, H.D. (1987) The use of the Durbin-Watson statistics in Rietveld analysis. *Journal of Applied Crystallography*, **20**, 356-361

HILL, R.J. ; MADSEN, I.C. (1987) Data collection strategies for constant wavelength Rietveld analysis. *Powder Diffraction* **2**(3), 146-163.

HOWARD, S.A.; PRESTON, K.D (1989) Profile fitting of powder diffraction patterns, *Revies in Mineralogy*, **20**, 217-275.

HYPOLITO, R. (1980) Criptomelana - síntese e estabilidade. Tese de livre-docência. Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo.

HYPOLITO, R.; GIOVANOLI, R.; VALARELLI, J. V. (1982) Obtenção de criptomelana a partir de Mn^{2+} e de outros minerais sintéticos de manganês. *Anais da Academia Brasileira de Ciências,* 54(4), *713-720.*

HYPOLITO, R.; GIOVANOLI, R.; VALARELLI, J.V.; NETTO,S.M. (1989) Nouvelles données d'enthalpie libre de formation $(\Delta G)^0_{f298}$ des cryptomélanes synthétiques: conséquences paragénétiques. *Sciences Géologiques Bulletin.*, 42(1), 55-62

JENKINS, R.(1989) Intrumentation. *Reviews in mineralogy,* **20,** 19-45

JONHSON, C.K. (1965) ORTEP: A Fortran thermal-ellipsoid plot program for crystal structure illustrations. ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennesse, USA.

KLUG, H.P. ; ALEXANDER, L.E. (1974) X-ray Diffraction Procedure for Polycrystaline and Amorphous Materials., 2. ed, John Wiley & Sons. New York, 966p.

KUDO, H.; MIURA, H..; HARIYA, Y.(1990) Tetragonal-monoclinic transformation of cryptomelane at high temperature. *Mineralogical Journal*, **15**(2), 50-63.

LAUE, M. V.(1952). Historical introduction. International Tables for X-ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England. **I**, 1-5.

MALMROS, G. ; THOMAS, J.O. (1977) Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic micro-densitometer. *Journal of Applied Crystallography*. **10**, 7-11.

PITSCHKE, W., HERMANN, H., MATTERN, N. (1993). 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**, 74-83.

POST, J. E. ; BISH, D.L. (1989) Rietveld refinement of crystal structure using powder X-ray diffraction data. *Reviews in Mineralogy* **20**, 300-304.

PRINCE, E. (1995) Mathematical aspects of Rietveld refinement. The Rietveld Method, International Union of Crystallography, Oxford University Press. 43-54.

RIETVELD, H.M. (1967) Line profile of neutrons powder-diffraction peak for structural refinement. *Acta Crystallographica* **22**, 151-152.

RIETVELD, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. **2**, 65-71

RIETVELD, H.M. (1995) The early days: a retrospective view. The Rietveld Method, International Union of Crystallography, Oxford University Press. 39-41.

SANTOS, C.O.P. (1990) Estudos de cerâmicas piezoelétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de raios X. 153p.Tese de doutorado. Instituto de Física e Química de São Carlos. Univesidade de São Paulo.

SIMONE, C. A (1983) Refinamento de estruturas cristalinas por difração de raios X pelo método de mínimos quadrados utilizando dados de amostras policristalinas, 143P. Dissertação de mestrado - Instituto de Física e Química de São Carlos da Univesidade de São Paulo.

THEOBALD, F. (1992) L'agitation thermique des atomes. In: *Cristallographie pour la Chimie et les Matériaux:* Diffraction. Osay, Publications Universtaires Scientifiques. pp.371-386

THOMPSON, P.; WOOD. I.G. (1983) X-ray Rietveld Refinement using Debye-Scherrer Geometry. *Journal of Applied Crystallography.*, **16**, 458-472.

VALARELLI, J.V. (1967) O Minério de Mangânes da serra do navio, amapá, 149 p., Tese de doutorado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

YOUNG, R.A (1995) Introduction to the Rietveld method, The Rietveld Method, International Union of Crystallography Oxford University Press. pp.1-38.

YOUNG, R.A., MACKIE, P.E. ; VON DREELE, R.B. (1977) Application of the pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns. *Journal of Applied Crystallography*. **10**, 262-269.

YOUNG, R. A.; POST, B. (1962) Electron density and thermal effects in alpha quartz. *Acta crystallographica*, **15**, 337-346.

YOUNG, R.A; WILES, D.B. (1982) Profile shape functions in Rietveld analysis *Journal of Applied Crystallography.*,**15,** 430-438.

ZHANG, J.; BURNHAM, C.W.(1994). Hollandite-type phase:Geometric consideration of unit-cell size and symmetry. *American Mineralogist*, **79**, 168-164