

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE CERÂMICAS CALCINADAS DA
REGIÃO AMAZÔNICA

BOLSISTA: LEANDRO DOS REIS BIASE GOMES

Cnpq

MANAUS

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO PARCIAL
PIB-E/0039/2012

DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE CERÂMICAS CALCINADAS DA
REGIÃO AMAZÔNICA

Bolsista: Leandro dos Reis Biase Gomes

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza

Manaus

2013

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	05
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	06
3. METODOLOGIA.....	08
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	09
5. CONCLUSÕES.....	14
6. CRONOGRAMA.....	16
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	17

Lista de Figuras

Figura 1 - Célula Unitária do sistema monoclinico.....	6
Figura 2 - Difração de raios-x.....	7
Figura 3 - Componentes do Gráfico de Rietveld.....	7
Figura 4 - Difratoograma experimental Argila-Roraima.....	9
Figura 5 - Difratoograma padrão experimental cerâmica-branca.....	10
Figura 6 - Difratoograma cerâmica-negra.....	11
Figura 7 - Difratoograma observado experimentalmente e calculado.....	12
Figura 8 - Célula unitária da Mulita.....	13
Figura 9 - Programa GSAS EXPGUI.....	13

1 INTRODUÇÃO

A ciência dos materiais nos tem permitido estudar as propriedades físicas e químicas, de como os átomos se organizam dentro desse material e ainda investigar sua estrutura para entendimento de suas propriedades físicas. Onde essas investigações consistem na análise de átomos contidos nessa estrutura, podendo assim averiguar o tamanho do cristalito, defeitos estruturais, ocupação de sítios etc. [1]

Dentro desse interesse, está sendo realizado o estudo e análises nos solos argilosos e agregados sintetizados de argila calcinada (ASAC) da região amazônica, sendo estes definidos como: Argila (estado natural da amostra), cerâmica branca e cerâmica negra, amostras que foram obtidas no estado de Roraima.

O termo “cerâmica” vem da palavra grega *Keramikos* que significa “matéria-prima queimada”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são normalmente atingidas através de um tratamento térmico a altas temperaturas.

Para estudo dessas estruturas será utilizada a difração de raios-X. O uso da difração de raios-X é realizado pelo motivo dos átomos dessas estruturas envolverem distâncias inter atômicas na escala de Angstrom (10^{-10} m), onde o espectro de luz visível, não será capaz de identificar os átomos contidos nesse material. Portanto, como os raios-X possui espectro com o mesmo comprimento de onda que essas distâncias inter atômicas, ele será necessário para obtenção de dados presentes nos materiais estudados. A difração nos permitirá comparar os difratogramas da argila in natura e a argila pós-tratamento térmico (cerâmica branca e cerâmica negra).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Estruturas cristalinas são arranjos regulares, tridimensionais de átomos no espaço. A regularidade com que os átomos se organizam nos sólidos decorre de condições geométricas impostas pelos átomos envolvidos, pelo tipo de ligação atômica e pela compactidade. Essas estruturas cristalinas observadas nos sólidos são descritas através de um conceito geométrico definido como rede espacial, que pode ser explicada pela forma, como esses átomos se organizam e configuram dentro dessas geometrias, a fim de minimizar a energia do sólido. [2]

O arranjo mais estável da ordenação desses átomos em um cristal será aquele que minimiza a energia por unidade de volume, que preserve a neutralidade elétrica, minimiza a forte impulsão íon-íon e que agrupa os átomos o mais compactamente possível. [2]

O padrão de átomos em um cristal pode ser encontrado experimentalmente por difração de raios-X.

Os cristais são estruturas tridimensionais ordenadas com repetições de células unitárias idênticas. A célula unitária é constituída de menor volume possível que, quando repetida, é representativa de todo o cristal. As dimensões de uma célula unitária podem ser descritas com três comprimentos de arestas a , b , c (figura 1) e três ângulos (α, β, γ) . A localização 3D de átomos dentro da célula unitária pode ser listada como coordenadas cartesianas (x, y, z) . [3]

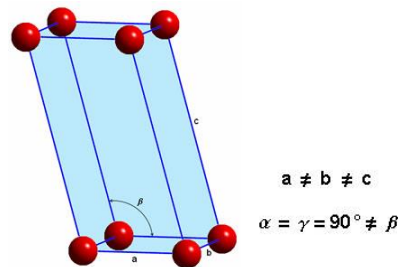


Figura 1. Célula Unitária do sistema monoclinico

Para o estudo de estruturas cristalinas é necessário o uso de raios-x. Para que sejam detectáveis esses átomos, é necessário usar uma forma de radiação eletromagnética com comprimento de onda na ordem dos comprimentos de ligação, tais como os raios-x.

A difração é um fenômeno que ocorre com ondas eletromagnéticas quando essas passam por uma fenda (orifício) ou contornam um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza, que o seu comprimento de onda de acordo com a lei de Bragg, que impõe uma condição para que ocorra a difração de raios X, por um conjunto de planos cristalinos com espaçamento interplanar d . A difração só ocorrerá para uma determinada direção, tal que a condição de Bragg seja satisfeita, uma direção característica de cada família de planos, dada pelo ângulo de Bragg.

$$2d \sin \theta = n\lambda ; (n = \text{inteiro}) \quad (1)$$

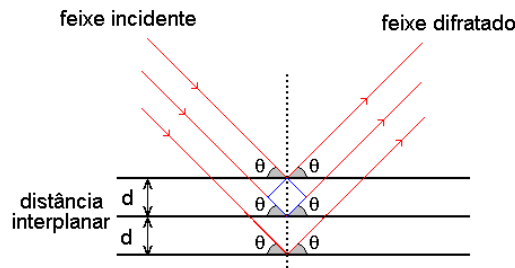
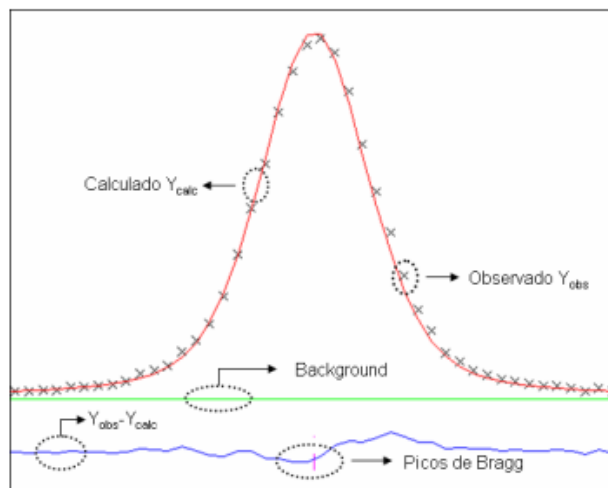


Figura 2. Difração de raios-x, sobre uma amostra cristalina formada por camadas obedecendo a Lei de Bragg ($2d\text{sen}\theta = n\lambda$).

O Método Rietveld é um método de caracterização muito conceituado e de grande confiabilidade, pois o método propõe refinamento de forma simplificada que consiste no ajuste dos parâmetros estruturais de um determinado material cristalino a partir de um padrão de difração da amostra. O padrão de difração observado foi obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento 2θ constante. Esse processo só tornou-se viável na década de 60 com o desenvolvimento de sistemas computadorizados mais confiáveis, mas nos últimos anos ocorreram avanços bastante significativos. Através do método Rietveld podem-se extrair informações importantes como: parâmetros de rede, fator de ocupação, concentração e a largura de pico a meia altura (FWHM) entre outros. [4]

É importante salientar que o método de Rietveld é feito através do método de mínimos quadrados pela função de minimização, de tal maneira que o difratograma teórico, calculado pelo programa, se aproxime o máximo possível do difratograma experimental. [4]

$$s_Y = \sum_i \omega_i (y_i - y_{ct})^2 \quad (2)$$



Figuras 3 – Componentes do Gráfico de Rietveld

3 METODOLOGIA

A caracterização das amostras foi realizada, usando as seguintes técnicas:

- 1) Medidas do padrão de difração de raios-x (XRD) que permitiram a identificação das fases formadas no material (Argila, Cerâmica branca, Cerâmica negra) com auxílio de bancos de dados como o ICSD, disponibilizado no Portal Capes ou literatura especializada. As medidas foram realizadas num difratômetro de bancada disponível no IFAM em colaboração com o Prof. Lizandro Manzato.
- 2) Simulação dos padrões XRD usando o método de Rietveld que determinará precisamente os valores dos parâmetros estruturais relevantes para as fases presentes no material, como parâmetros de rede, tamanhos de cristalitos, existência de tensões, orientações preferenciais, percentuais relativos de fases, etc. Estes dados serão obtidos aplicando-se programas como: DBWS9807 ou GSAS.

O grupo de Física Experimental recém-formado no Departamento de Física da UFAM hoje conta com três pesquisadores: Dr. Eduardo Cotta, Dra. Daniela Menegon Trichês e Dr. Sérgio Michielon de Souza.

Nosso grupo possui estreita colaboração com os pesquisadores Dr. João Cardoso de Lima (UFSC), Dr. Kleber Daum Machado (UFPR) e Me. Lizandro Manzato (IFAM).

Para realização deste projeto contamos principalmente com a infraestrutura do Laboratório de Síntese Mecânica – IFAM coordenado pelo Prof. Lizandro Manzato. Este laboratório conta com um difratômetro de bancada Bruker, modelo D2 Phaser, uma glove box e um analisador de tamanho de partícula e um DSC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos com a difração de raios-x do padrão experimental definida como Argila-Roraima foram positivos. A investigação feita da estrutura cristalina dessa argila foi realizada por um banco de dados de cristalografia (ICSD) cedido pela Capes. As fases identificadas são Alumino silicatos hidratados (Alumina, Al_2O_3) e Dióxido de Silício (Sílica, SiO_2), que são minerais abundantes na crosta terrestre. [5]

Os Alumino silicatos identificados com o auxílio do banco de dados são: 1) Halloysite (Min. name), ICSD#26716, Aluminium Silicate Hydroxide (chem name), $(OH)_8 Al_2 Si_2 O_3$ (Structured), C1 m1 (space group), Monoclinic (cryst Sys). 2) Kaolinite 1A (Min. Name), ICSD#66571, Dialuminium Phyllo-Disilicate Tetrahydrate (Chem name), $Al_2 (Si_2 O_5) (OH)_4$ (Structured), C1 (space Group), triclinic (Cryst sys).

O grupo óxido de silício é composto por: 1) Quartz low (Min name), ICSD#100344, Silicon Oxide (chem name), $Si O_2$ (structured), P 32 2 1 (space group), trigonal/rhombohedral (cryst sys). 2) Quartz (Min name), ICSD#, Silicon Oxide (Chem name), $Si O_2$ (Structured), P 32 2 1 (space group), trigonal/rhombohedral (cryst sys).

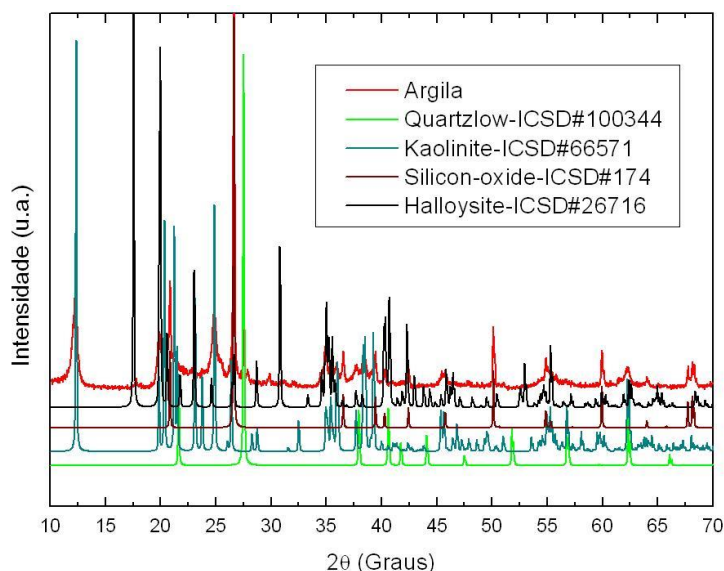


Figura 4 - Difratoograma experimental Argila-Roraima indexada ao padrão teórico (ICSD) contendo as quatro fases – Halloysite, Kaolinite 1A, Quartz Low e Quartz.

O Difratoograma (figura 3) demonstra as quatro fases que são à base de formação da argila. Verifica-se que cada fase possui diferentes estruturas cristalinas e também diferentes grupos espaciais sendo estes: Halloysite (monoclínica), Kaolinite 1A (Triclinic), Quartz Low (trigonal/rhombohedral) e Quartz (trigonal/rhombohedral). A partir da análise de cada pico, as estruturas contidas em cada fase formam na argila uma estrutura constituída por camadas. Devido à baixa cristalinidade houve dificuldade para identificação dessas fases, é viável informar também que uma das dificuldades encontradas para caracterizar a estrutura do padrão experimental, é que cada pico é a formação de um plano que geram essas camadas, como se pode notar pelas informações fornecidas pelos dados cristalográficos de cada fase. É importante salientar que essa argila tem maior predominância de Caulinita (Kaolinite 1A), os ajustes desses padrões foram de relevante importância.

Após a análise da Argila em seu estado natural, o próximo passo a ser dado foi a análise dessa argila calcinada (tijolo) que foi definida como “cerâmica branca”. Essa calcinação é o tratamento térmico para que a argila caulínica possa desenvolver rigidez (tijolo), existe a necessidade que a mesma sofra um processo de calcinação, em temperaturas entre 500°C e 800°C [6].

Observa-se que após esse processo, a calcinação destruiu ainda mais a estrutura da cerâmica branca. Essa destruição tornou amorfa a estrutura (figura 2), não deixando margens para identificação de fases precisamente.

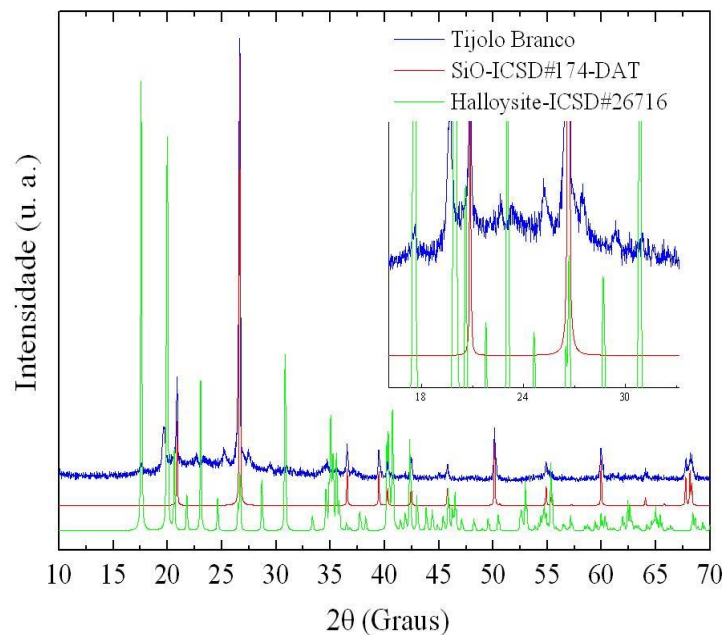


Figura 5 – Difratograma padrão experimental cerâmica-branca com aspecto amorfo causado pela destruição da estrutura argila.

Através da calcinação a argila adquiriu o aspecto rígido (tijolo), causando estado amorfo no óxido de silício ICSD#174, e destruindo boa parte das outras estruturas adquirindo assim uma estrutura amorfa (estrutura que não tem ordenação espacial) na região que vai de $X = 16.06$ à $X = 33.09$ em 2θ (graus) superfície curva (figura2).

Diante desse impasse em que a calcinação destruiu a estrutura argilosa, fez-se novamente a calcinação, mas, a altas temperaturas e obteve-se um tijolo negro que foi definido como “Cerâmica negra”. Nitidamente esta cerâmica adquiriu aspecto vítreo, o qual forneceu alta rigidez ao material.

O surgimento dessa rigidez, explica-se que seja o surgimento de uma nova fase chamada “mulita”.

Descrição: Mullite (Min name), ICSD#23726, Aluminium Silicon Oxide (chem name), P b a m (space group), Orthorombic (Cryst Sys), $Al_{2.35}Si_{.64}O_{4.82}$ (Structured).

A Mulita é um mineral raro na natureza. Devido as suas excelentes propriedades físicas, tais como: resistência à fluência (capacidade de alterar o seu tamanho e sua resistência mecânica) e altas temperaturas, estabilidade química, baixa constante dielétrica e baixo coeficiente de expansão térmica. [7,8]

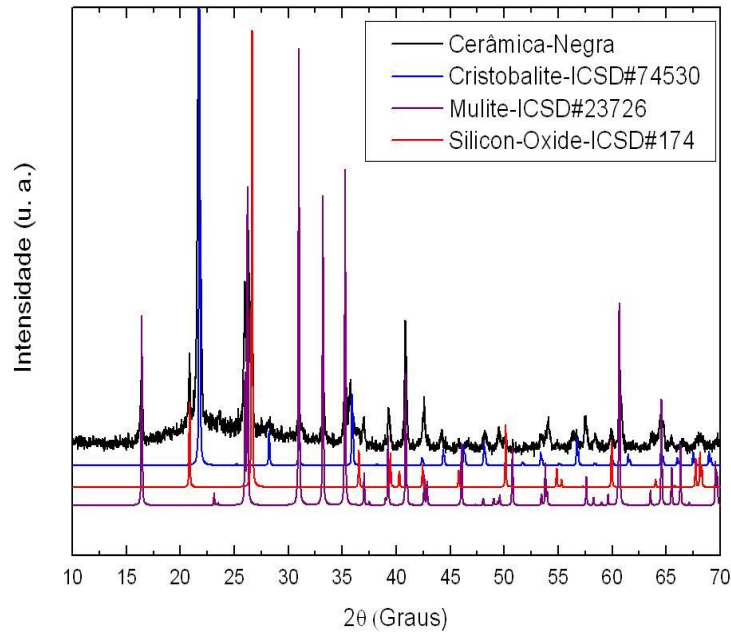


Figura 6 – Difratoograma cerâmica negra indexada a suas respectivas fases: Mullita, Cristobalita e Quartzito.

A obtenção da Mullita em quantidade significativa é obtida a temperaturas que variam entre 1.300°C e 1.500°C. Outra fase surge também com a calcinação da cerâmica negra, é a “Cristobalita”.

Descrição: Cristobalite (Min name), ICSD#74530, Silicon Oxide (chem name), Si O² (Structured), P 41 21 2 (space group), tetragonal (cryst sys).

A Cristobalita é um óxido de Silício (SiO₂) que surge em uma faixa de 1200°C em pequena intensidade.[9]

De maneira analítica, a origem desta Cristobalita está associada à presença de óxido de silício amorfo, que entra em total acordo com os dados obtidos pelo difratograma da cerâmica branca (figura 3), onde ela obteve um estado amorfo do óxido de silício. De fato, o difratograma da cerâmica-negra mostra de forma clara a evolução dessas fases.

Para a quantificação dessas fases, tornou-se necessário o uso do software GSAS EXPGUI para o refinamento da estrutura cristalina do material, pelo método de Rietvel. [4]

A figura 6 mostra as intensidades das reflexões calculadas e observadas das amostras da cerâmica-negra. O difratograma azul é a curva das diferenças entre os dados experimentais e os calculados pelo programa, é claramente observável que de acordo com esses dados obtidos a predominância da fase Mullita.

O método permitiu refinar a estrutura cristalina, porém o método não resolve uma estrutura desconhecida, por isso foi utilizado o banco de dados cristalográficos (ICSD) para identificação dessas fases e assim iniciar o refinamento.

Com o refinamento foi possível determinar o volume (Å³) e a porcentagem de massa (%) que será apresentada na tabela 1.

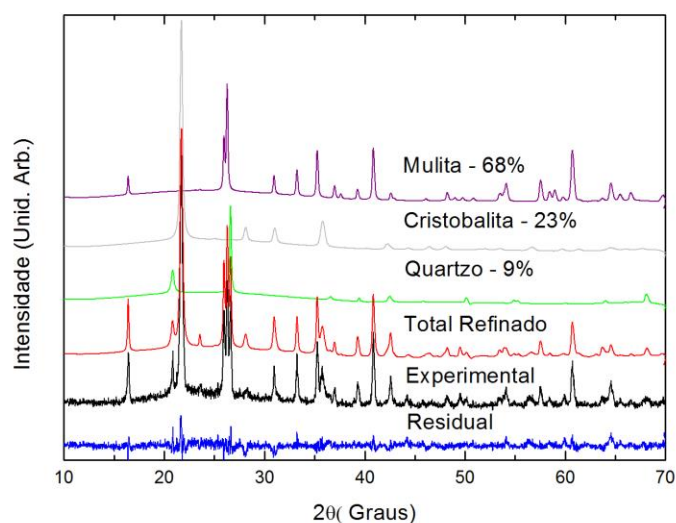


Figura 7 – Difratoograma observado experimentalmente e calculado pelo método de Rietveld para a fração cerâmica-negra.

Tabela 1 – Resultados do refinamento de Rietveld e quantificação das fases cristalinas identificadas na fração cerâmica-negra.

Fase	Mulita	Cristobalita	Quartzo
Grupo Espacial	P b a m	P 41 21 2	P 32 2 1
a(Å)	7.540(2)	5.022(3)	4.914(3)
b(Å)	7.697(6)	5.022(3)	4.914(3)
c(Å)	2.885(8)	7.027	5.410(6)
α(graus)	90.000	90.000	90.000
β(graus)	90.000	90.000	90.000
γ (graus)	90.000	90.000	120.000
Volume (Å ³)	167.503	177.251	113.165
Porcentagem em massa (%)	67,65(1)	23,11(4)	9,23(5)

Com o refinamento do padrão experimental foi possível variar o fator térmico (vibração molecular) UISO, ocupação de sítios. A partir dessa variação e também da orientação preferencial, ocorreu mudança na estequiometria da fase mulita. De acordo com a estrutura, a partir do banco de dados (ICSD) a estrutura será apresentada na seguinte forma:



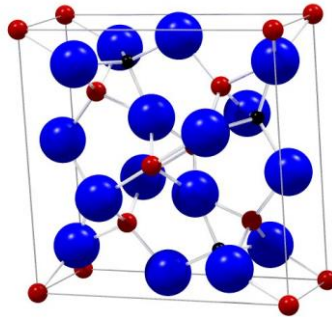


Figura 8 – Célula unitária da Mulita

O cálculo para obtenção da nova estequiometria consiste em realizar a multiplicação do Mult. Occupancy e a soma dos seus respectivos elementos, de acordo com a figura 8. Analisando a estequiometria, observa-se que o balanceamento das amostras praticamente duplicou com o refinamento, ou seja, a explicação para isso é que os grãos que “surgiram” nessas frações possivelmente, não foram identificados pela difração de raios-x. Sendo assim, o método foi preciso em identificar a totalidade desses grãos contidos na Mulita.

* name	type	ref/damp	fractional coordinates			Mult	Occupancy	Uiso
1 Al1	AL+3	0 0 0	0.000000	0.000000	0.000000	2	1.0000	0.02952
2 Al2	AL+3	0 0 0	0.238000	0.294500	0.500000	4	0.1000	0.06212
3 Al3	AL+3	0 0 0	0.351200	0.159000	0.500000	4	0.4000	0.09000
4 Si1	SI+4	0 0 0	0.351200	0.159000	0.500000	4	0.5000	0.07193
5 O1	O-2	0 0 0	0.372900	0.280800	0.000000	4	1.0000	0.05609
6 O2	O-2	0 0 0	0.142000	0.077700	0.500000	4	1.0000	0.07107
7 O3	O-2	0 0 0	0.000000	0.500000	0.500000	2	0.6000	0.13379
8 O4	O-2	0 0 0	0.050900	0.448200	0.500000	4	0.2100	0.06381

Figura 9 – Programa GSAS EXPGUI contendo os parâmetros de refinamento phase 2.

O cálculo realizado para obter a nova estequiometria, foi feito da seguinte forma:

$$\text{Mult(site)} \times \text{Occupancy (SOF)}$$

- 1) Al (2 x 1 + 4 x 0,10 + 4 x 0,40) = 4
- 2) Si (4 x 0,50) = 2
- 3) O (4 X 1 + 4 X 1 + 2 X 0,60 + 4 X 0,21) = 10,04

5 Conclusões

Neste trabalho foi realizada uma descrição precisa da aplicação do método de Rietveld para o refinamento estrutural da cerâmica calcinada ou “cerâmica negra”. Foi de importante relevância o uso desse método, para verificar os parâmetros termodinâmicos ocorridos na estrutura da cerâmica após sua calcinação. Na primeira calcinação ocorrida, verificou-se que a cerâmica adquiriu estado desordenado ou amorfo (cerâmica branca), calcinou-se novamente o material e este adquiriu uma nova estrutura (cerâmica negra).

A necessidade no uso do método de Rietveld para estudar essa nova estrutura, foi o ajuste e análise realizada por ele, na orientação preferencial da estrutura cristalina da cerâmica calcinada, fornecendo resultados altamente positivos das fases analisadas. Com isso, tornou-se uma ferramenta indispensável para caracterização do padrão experimental.

O método apresentou de forma objetiva e clara o volume (\AA^3) e porcentagem em massa das respectivas fases da cerâmica, onde a predominância foi da fase Mulita com 67,65%. Esse mineral é raro na natureza e com isso conclui-se que, com o tratamento térmico (calcinação) a altas temperaturas é possível a obtenção deste em altas porcentagens.

E finalmente, ajustando a orientação preferencial dos grãos da Mulita, foi possível observar a mudança estequiométrica. A conclusão se dá em que, de acordo com essa orientação preferencial, havia grãos que não foram detectados pela difração dos raios-x.

Desta forma este projeto de iniciação científica, cumpriu com sua proposta de apresentar a determinação estrutural e óptica de cerâmicas calcinadas da região amazônica e sua estrutura cristalina, em que o método de Rietveld foi imprescindível para caracterização e refinamento de padrões detectados pela difração de raios-x.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Kittel, Introduction to solid state Physics, John Wiley and Sons, Inc. New York, 2nd, 1956.
- [2] <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=6> – 03/10/2013 – 18:21
- [3] Carter, Charles W. Jr. e Robert M. doce eds. *Methods in Enzymology*. **276**, (1997).
Rhodes, Gale *Cristalografia. Feito Crystal Clear*. Academic Press, San Diego, 1993.
- [4] Sears, Zemansky, Física IV ótica e Física Moderna.
- [5] Rietveld, H.M., Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica*, v. 22, p.151-152, 1967
- [6] Shriver & Atkins – Química Inorgânica, Bookman, 2008, 4a. Ed. (Tradução da 4ª. ed. – Oxford Univ. Press, 2006 – D.F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J.P. Rourke, M. T. Weller e F. A. Armstrong, Cap. 25 – Catálise, p 702.
- [7] American Society for Testing And Materials. Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland Cement. Concret: ASTM C. 618, 3p. In: *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia, 1991.
- [8] S. Satoshi, C. Contreras, H. Juarez, A. Aguilera, J. Serrato, *Int. J. Inorg. Mart.* 3, 7(2001) 625.
- [9] W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman (1982). *Rock-Forming Minerals*, 2nd Ed., Longman Group Limited, London and New York (1982) p. 719-811.
- [10] M. V. Gerotto, S. S. Cabo, M. D. M. Innocentini, V. C. Pandolfelli, Kaolin and Meta-Kaolin application as a microsilica alternative for high-alumina self-flowing refractory castables, *Cerâmica* 46(300) 2000.