

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

ANDERSON MARCIO DE LIMA BATISTA

**SÍNTESE DO PADRÃO DIFRATOMÉ-
RICO DE ÓXIDO DE CÉRIO PARA DE-
TERMINAÇÃO DA LARGURA INS-
TRUMENTAL**

FORTALEZA

2013

ANDERSON MARCIO DE LIMA BATISTA

SÍNTESE DO PADRÃO DIFRATOMÉ- RICO DE ÓXIDO DE CÉRIO PARA DE- TERMINAÇÃO DA LARGURA INS- TRUMENTAL

Dissertação de Mestrado submetida a Co-ordenação do Curso de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.

FORTALEZA

2013

ANDERSON MARCIO DE LIMA BATISTA

SÍNTESE DO PADRÃO DIFRATOMÉ- RICO DE ÓXIDO DE CÉRIO PARA DE- TERMINAÇÃO DA LARGURA INS- TRUMENTAL

Dissertação de Mestrado submetida a Co-ordenação do Curso de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. José de Araújo Nogueira Neto
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Fábio Furlan Ferreira
Universidade Federal do ABC

*A Deus,
à minha esposa Daiana,
a meus pais e irmão.*

AGRADECIMENTOS

O meu maior agradecimento a Deus, por ter me dado ânimo, disposição, saúde e dedicação para concluir mais esta etapa de minha carreira. Pelo dom de minha vida e de todos os meus familiares e amigos. A Nossa Senhora, por sua interseção e bênçãos; ao seu castíssimo esposo São José, e São Geraldo Magela, aos quais tenho profunda devoção.

Ao meu orientador professor Dr. José Marcos Sasaki, pela paciência, pelas discussões, conselhos e acima de tudo, pela amizade.

Agradeço também à minha amada esposa Daiana Cordeiro Rodrigues, que trilhou cada passo dessa jornada junto comigo, me dando e me sendo apoio nos momentos mais difíceis; sendo compreensiva, paciente e amável. Ao meu sogro César Rodrigues, minha Sogra Maria da Conceição Cordeiro Rodrigues por serem sempre solícitos. Ao Davi Ribeiro Rodrigues, por ter muito me ensinado com sua pureza de criança.

Aos meus pais, João Evangelista Batista de Lima e Maria das Graças de Lima Batista, pela formação cidadã e por todos os seus esforços em me educarem conforme a ética e o bom senso exigem. Pelo apoio que eu também encontrei neles e pelo amor que me é dado todos os dias. Ao meu irmão Marcelo de Lima Batista e a sua esposa Katiana Sheila Conde da Silva, por terem sido muito prestativos e companheiros durante toda minha vida.

Ao fundador da comunidade Salve Rainha (comunidade ao qual sou consagrado) Francisco Gonçalves de Menezes Junior, pelos conselhos, confiança, e vários ensinamentos. Aos meus queridos co-fundadores e amigos Lee Anderson Rebouças e Telma Portela, ao qual tenho muito respeito e admiração. A todos os meus irmãos em Cristo, que tantas vezes me serviram de exemplos de santidade e de perseverança para alcançar os meus objetivos.

Aos meus grandes amigos do Grupo de Difração de Raios X da Universidade Federal do Ceará: Tiago Muniz, Tiago Braga, Édipo, Tereza Raquel, Addany, Mateus, Diego, Wegner, Erandir, Franzé, Yuri do Carmo, Núbia, Joel e Nelcione. Que contribuíram em muito para este trabalho através de discussões e sugestões. As minhas amigas de mestrado Joelane e Suely pelo apoio.

A Universidade Federal do Ceará, ao programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, na pessoa do coordenador prof. Dr. Igor Frota. A EMBRA-

PA, na pessoa da Dr^a. Celli. Ao departamento de Geologia, na pessoa do Prof. Dr. José Nogueira (prof. Zeca). A Universidade Federal de Sergipe, na pessoa do prof. Dr. Mário Valério. Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS.

A FUNCAP pelo auxílio financeiro para manter os meus estudos e pesquisa durante o mestrado.

RESUMO

Com uso da difração de raios-X por pó, é possível determinar parâmetros físicos de uma rede cristalina e até quantificar suas fases. Alguns desses parâmetros são: as dimensões da célula unitária (parâmetros de rede), seu volume, tamanho de cristal, microdeformação e etc. Contudo, é preciso ser cauteloso com a preparação da amostra e com o alinhamento do difratômetro para que os parâmetros obtidos pela medida sejam confiáveis. Para que os erros sistemáticos não afetem os valores desses parâmetros, utilizam-se materiais padrões que são denominados *SRM - Standard Reference Materials* (Material Padrão de Referência). Em qualquer medida de difração de raios-X, o difratograma obtido de uma amostra a ser analisada apresenta efeitos externos, que podem ser, por exemplo, a forma como foi preparada a amostra ou provocado pelo próprio equipamento. Levando em conta que os efeitos instrumentais (sistemáticos) sempre estarão presentes numa medida, então, a questão é saber quantificar esse efeito. O SRM escolhido para esse propósito é o óxido de cério (CeO_2) obtido a partir de sulfato de cério tetra hidratado ($Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$) adquirido da *Sigma-Aldrich*. As principais características do SRM são: cristais com dimensões da ordem de μm , quimicamente inerte, homogêneo, baixa microdeformação e os picos de difração sejam estreitos e intensos. Todas essas condições são essenciais, especialmente o tamanho dos cristais, para determinar a chamada largura instrumental. Segundo a equação de Scherrer, a largura a meia altura (FWHM) de um pico de difração é inversamente proporcional ao tamanho médio dos cristais, ou seja, medidas feitas em cristais espessos, homogêneos e de baixa microdeformação produzirá picos estreitos, e conseqüentemente, a largura e perfis dos picos de difração estão associados a efeitos instrumentais (por exemplo: divergência, fendas, dispersão espectral e etc.). O objetivo deste trabalho consiste em sintetizar o CeO_2 com as condições apresentadas anteriormente para que seja possível, através de auxílio computacional, determinar a largura instrumental do difratômetro. Segundo os resultados apresentados pelo autor do presente trabalho, verifica-se que o óxido de cério sintetizado pode ser utilizado como material padrão de referência para difratometria.

Palavras-chave: Difração de raios X, Óxido de Cério e Material Padrão de Referência.

ABSTRACT

With the use of X-ray powder diffraction, it is possible to determine physical parameters of a crystal lattice and quantify its phases. Some of these parameters are: the dimensions of unit cell (lattice parameters), volume, crystal size, microstrain, etc. However, it is necessary to be cautious with sample preparation as well as with the diffractometer alignment in order to obtain reliable parameters. For the systematic errors do not affect the values of these parameters, patterns samples are used which are denominated Standard Reference Materials-SRM. In X-ray powder diffraction measurement, the patterns obtained from a sample has external effects, such as the way of preparing sample or effects caused by the equipment itself. Taking into account the instrumental effects (systematic), which will always be present in a measurement, thus, the challenge is how to quantify this effect. The SRM selected for this purpose is cerium oxide (CeO_2) which were obtained from cerium sulfate tetrahydrate ($Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$) purchased from Sigma-Aldrich. The major features of SRM are: crystals have dimensions on the order of μm , chemically inert, homogeneous, low microstrain, narrow and intense diffraction peaks. All these conditions are essential, especially the crystal size to determine the instrumental width. According to the Scherrer equation, the full width at half maximum (FWHM) of a diffraction peak is inversely proportional to the average size of the crystals, in other words, measurements made in thick crystals, homogeneous, low microstrain will produce narrow peaks, and consequently, the total width and profile of the diffraction peaks are associated with instrumental effects (for example: divergence, lenses, spectral dispersion, etc). The objective of this work is to synthesize CeO_2 with the conditions described earlier and to determine the instrumental width of the diffractometer. According to the results presented by the authors of this work, it was observed that cerium oxide can be used as Standard Reference Materials for X-ray Diffraction analysis.

Keywords: X-ray Diffraction, Cerium Oxide and Standard Reference Material.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Parâmetros físicos de materiais utilizados como padrões de difração.....	18
Tabela 2.1 – Exemplo (adaptado) de aplicação do método dos mínimos quadrados.....	33
Tabela 2.2 – Valores das somatórias das Equações.....	33
Tabela 3.1 – Configurações do difratômetro usado do LNLS, linha XDS.....	41
Tabela 4.1 – Tempo de aquecimento das alíquotas de AF – 06 a 950°C.	43
Tabela 4.2 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 06a.	44
Tabela 4.3 – Valores do refinamento de AF – 06a.	44
Tabela 4.4 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 06b.	47
Tabela 4.5 – Valores do refinamento de AF – 06b.....	47
Tabela 4.6 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 06c.	50
Tabela 4.7 – Valores do refinamento de AF – 06c.	50
Tabela 4.8 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 06d.	52
Tabela 4.9 – Valores do refinamento de AF – 06d.....	52
Tabela 4.10 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 06e.	54
Tabela 4.11 – Valores do refinamento de AF – 06e.....	54
Tabela 4.12 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 06f.....	57
Tabela 4.13 – Valores do refinamento de AF – 06f.	57
Tabela 4.14 – Valores dos tamanhos e microdeformações de cristais de óxido de cério referentes as várias temperaturas de aquecimento de AF - 06.	59
Tabela 4.15 – Tempo de aquecimento para as amostras AF – 10a e 10b.....	59
Tabela 4.16 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 10a.	60
Tabela 4.17 – Valores do refinamento de AF – 10a.	60
Tabela 4.18 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 10b.	63
Tabela 4.19 – Valores do refinamento de AF – 10b.....	63
Tabela 4.20 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 10d.	65
Tabela 4.21 – Valores do refinamento de AF – 10d.....	65
Tabela 4.22 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 10e.	67
Tabela 4.23 – Valores do refinamento de AF – 10e.....	67
Tabela 4.24 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 10e (fenda Soller).	70
Tabela 4.25 – Valores do refinamento de AF – 10e (fenda Soller).....	70
Tabela 4.26 – Valores dos tamanhos e microdeformações de cristais de óxido de cério referentes as várias temperaturas de calcinação de AF - 10.	71

Tabela 4.27 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 11a.	72
Tabela 4.28 – Valores do refinamento de AF – 11a.	73
Tabela 4.29 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 11a.	76
Tabela 4.30 – Valores do refinamento de AF – 11a (desaglomerada e peneirada).	76
Tabela 4.31 – Valores dos coeficientes de refinamento de <i>LaB6</i>	79
Tabela 4.32 – Valores do refinamento de <i>LaB6</i>	79
Tabela 4.33 – Quantidade dos elementos que compões o <i>LaB6</i>	82
Tabela 4.34 - Quantidade dos elementos que compões o <i>LaB6</i>	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura cristalina do CeO₂	19
Figura 2.1 – Difração de raios X por planos paralelos cristalinos.....	21
Figura 2.2 – Curva de difração.	22
Figura 2.3 – Planos cristalinos paralelos.	23
Figura 2.4 – Efeito Borrmann em um cristal de quartzo espesso.	25
Figura 2.5 – Intensidade transmitida para um cristal pouco espesso (a) e muito espesso (b).	26
Figura 2.6 – Comportamento assintótico da FWHM para monocristais de Silício (a) até 500nm e (b) até 10000nm.	27
Figura 2.7 – Gráfico de Williamson-Hall calculado para um cristal de CeO₂	31
Figura 2.8 – Distância mínima (desvio) entre o ponto experimental e a curva de ajuste.	32
Figura 2.9 – Ajuste da curva calculada (conforme a Equação (2.37)) sobre os pontos experimentais segundo Tabela 2.1.....	34
Figura 3.1 – Foto do forno da marca EDG com sistema rotativo.....	38
Figura 3.2 – Etapas de aquecimento do óxido de cério no forno rotativo.	39
Figura 3.3 – Esquema da rota de síntese do CeO₂	39
Figura 3.4 – Imagens do CeO₂ após a retirada da estufa.	40
Figura 4.1 – Difratoograma de AF – 06a. Tempo de aquecimento: 15h.....	44
Figura 4.2 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 06a.	45
Figura 4.3 – FWHM de AF – 06a.....	46
Figura 4.4 – Difratoograma de AF – 06b.	47
Figura 4.5 – FWHM de AF – 06b.	48
Figura 4.6 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 06b.....	48
Figura 4.7 – Difratoograma de AF – 06c.....	49
Figura 4.8 – FWHM de AF – 06c.....	50
Figura 4.9 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 06c.	51
Figura 4.10 – Difratoograma de AF – 06d.	51
Figura 4.11 – FWHM de AF – 06d.	52
Figura 4.12 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 06d.....	53
Figura 4.13 – Difratoograma de AF – 06e.	54

Figura 4.14 – FWHM de AF – 06e.....	55
Figura 4.15 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 06e.	55
Figura 4.16 – Microscopia de AF – 06e.	56
Figura 4.17 – Microscopia de óxido de cério, sintetizado por Audebrand (2000) a 900°C.	56
Figura 4.18 – Difratoograma de AF – 06f.	57
Figura 4.19 – FWHM de AF – 06f.	58
Figura 4.20 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 06f.....	58
Figura 4.21 – Difratoograma da amostra AF – 10a (10h de aquecimento).	60
Figura 4.22 – Gráfico da FWHM <i>versus</i> 2θ para a amostra AF – 10a.	61
Figura 4.23 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 10a.	62
Figura 4.24 – Difratoograma da amostra AF – 10b.....	62
Figura 4.25 – Gráfico da FWHM <i>versus</i> 2θ para a amostra AF – 10b.....	63
Figura 4.26 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 10b.....	64
Figura 4.27 – Difratoograma da amostra AF – 10d (36h de aquecimento).....	65
Figura 4.28 – Gráfico da FWHM <i>versus</i> 2θ para a amostra AF – 10d.....	66
Figura 4.29 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 10d.....	66
Figura 4.30 – Difratoograma da amostra AF – 10e (72h de aquecimento).	67
Figura 4.31 – Gráfico da FWHM <i>versus</i> 2θ para a amostra AF – 10e.	68
Figura 4.32 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 10e.	68
Figura 4.33 – Difratoograma da amostra AF – 10e (72h de aquecimento – fenda Soller).	69
Figura 4.34 – Gráfico da FWHM <i>versus</i> 2θ para a amostra AF – 10e (fenda Soller)...	70
Figura 4.35 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 10e (fenda Soller).	71
Figura 4.36 – Difratoograma da amostra AF – 11a (72h de aquecimento).	72
Figura 4.37 – Gráfico da FWHM <i>versus</i> 2θ para a amostra AF – 11a.	73
Figura 4.38 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 11a.	74
Figura 4.39 – MEV de AF – 11a.	74
Figura 4.40 – Aglomerado de partículas de AF – 11a.....	75
Figura 4.41 – Difratoograma de AF – 11a após processo de desaglomeração e peneiramento.	76
Figura 4.42 - Gráfico da FWHM <i>versus</i> 2θ para a amostra AF – 11a (desaglomerada e peneirada).	77

Figura 4.43 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 11a (desaglomerada e peneirada).	77
Figura 4.44 – Difratoograma (normalizado) de AF – 11a após processo de peneiramento, em fonte de luz síncrotron. Os picos indicados pelas setas são do Alumínio.	78
Figura 4.45 – Difratoograma do hexaboreto de lantânio.....	79
Figura 4.46 - Gráfico da FWHM <i>versus</i> 2θ para o LaB6	80
Figura 4.47 – Gráfico de Williamson-Hall para o LaB6	80
Figura 4.48 – Microscopia do LaB6 , código de referência SRM660b.....	81
Figura 4.49 – Microscopia do CeO2 após desaglomeração e peneiramento.	81
Figura 4.50 – EDS para o LaB6	82
Figura 4.51 - EDS para o CeO2	82
Figura 4.52 – Comparação das FWHM do LaB6 (SRM660b) com as do CeO2 (AF – 11a desaglomerada e peneirada).	83
Figura 4.53 – FWHM do óxido de cério (S2) adquirido da <i>Nanotech</i> e tratado termicamente.	84
Figura 4.54 – FWHM do óxido de cério sintetizado neste trabalho.	84

LISTA DE SÍMBOLOS

B – Largura a meia altura.

B_p – Largura a meia altura devido a partícula.

B_s – Largura a meia altura devido a microdeformação.

I_T – Intensidade transmitida.

R_{exp} – R esperado do refinamento.

R_{wp} – R ponderado do refinamento.

θ_B – Ângulo de Bragg.

d – Distância interplanar.

FWHM – *Full Width at Half Maximum* (largura a meia altura).

NIST – *National Institute of Standard and Technology*.

S – Razão entre o R_{wp} e R_{exp} . Indica a convergência dos pontos do refinamento.

SRM – *Standard Reference Material*.

t – Tamanho médio das partículas.

WH – Williamson-Hall.

CeO_2 – Óxido de cério.

LaB_6 – Hexaboreto de lantânio.

δ – Pequena variação adicionada ou retirada ao ângulo de Bragg.

λ – Comprimento de onda da radiação.

σ – Desvio ou erro.

ϵ – Microdeformação.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE SÍMBOLOS	14
1. INTRODUÇÃO	17
1.1 Material Padrão de Referência	17
1.2 O óxido de cério	19
1.3 Objetivos.....	19
1.3.1 Objetivo geral.....	19
1.3.2 Objetivos específicos	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	21
2.2 A Lei de Bragg	21
2.3 A equação de Scherrer	22
2.4 A largura a meia altura	26
2.5 A equação de Williamson-Hall.....	30
2.6 O Método Rietveld	31
2.6.1 O método de mínimos quadrados.....	31
2.6.2 Refinamento	35
3 SEÇÃO EXPERIMENTAL	37
3.1 Preparação da amostra	37
3.2 Técnicas de caracterização do CeO₂	40
3.2.1 Difratômetro de raios X.....	40

	16
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura..... 40
3.2.3	Radiação Síncrotron 40
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO 42
4.1	AMOSTRA AF-06 (amostra teste)..... 42
4.1.1	AF – 06a 43
4.1.2	AF – 06b (Tempo de aquecimento: 30h.)..... 46
4.1.3	AF – 06c (Tempo de aquecimento: 44h). 49
4.1.4	AF – 06d (Tempo de aquecimento: 58h)..... 51
4.1.5	AF – 06e (Tempo de aquecimento: 72h). 53
4.1.6	AF – 06f (Tempo de aquecimento: 100h). 56
4.2	AMOSTRA AF-10 59
4.2.1	1ª PARTE 59
4.2.1.1	Amostra AF-10a 60
4.2.1.2	Amostra AF-10b (tempo de aquecimento: 20h). 62
4.2.2	2ª PARTE 64
4.2.2.1	Amostra AF-10d 64
4.2.2.2	Amostra AF-10e (72h de aquecimento)..... 67
4.2.2.3	Amostra AF-10e (fenda Soller). 69
4.3	AMOSTRA AF – 11 71
4.3.1	Amostra AF-11a (72h de aquecimento sem fluxo de ar)..... 72
4.3.2	Amostra AF-11a (desaglomerada e peneirada). 75
4.3.3	Hexaboreto de lantânio (LaB6). 78
5	CONCLUSÃO 85
	REFERÊNCIAS 86

1. INTRODUÇÃO

1.1 Material Padrão de Referência

A difração de raios X constitui uma das principais técnicas de caracterização de materiais. Contudo, em ciência sempre buscamos fazer comparações que nos ajudam a medir quantidades e então descrevê-las. Também procuramos diminuir os erros nas medições dessas quantidades. Quando é aplicada a difração de raios X para caracterizar um material e é utilizada técnicas de refinamento, por exemplo, estamos fazendo essas comparações. Ao analisar o difratograma de uma amostra, esse resultado não aparece isento de influências, que podem ser causadas por falha humana ou pelo próprio equipamento.

Quando se deseja obter algum parâmetro estrutural de uma amostra sem efeitos causados pelo equipamento, em geral é feita uma comparação do pico de difração da amostra com o pico de difração de uma amostra padrão de referência. Assim, pode-se verificar, até que ponto o equipamento afetou o difratograma da amostra, e se esse efeito perturbou ou não o parâmetro, sob pena de ter resultados não realísticos da caracterização da amostra.

Um material padrão de referência para determinação da largura instrumental deve apresentar algumas características que o coloca na condição de SRM (*Sample Reference Materials*). Algumas dessas características são citadas segundo Galvão (GALVÃO, 2011):

[...] os tamanhos de cristalitos devem, necessariamente, estar dentro da faixa de 5 a $10\mu\text{m}$. Materiais que possuem coeficientes de absorção linear (μ) alto são os mais adequados, embora isto não seja essencial. Quanto maior a simetria cristalina de um material, menos será a incidência de sobreposições das reflexões de difração apresentadas nos difratogramas. Por essa razão, os materiais cúbicos ou hexagonais, que tem alta simetria cristalina, são normalmente utilizados como padrões internos. De maneira geral, os materiais com tendência a apresentar orientação preferencial devem ser evitados no uso como padrões.

Podem ser consideradas ainda, as seguintes características:

- Sítios (unidade assimétrica) em posições especiais;
- Tamanho dos cristais uniformes (largura estreita da distribuição de tamanho de cristalitos), sem direção preferencial;
- Baixo nível de microdeformação;
- Ser quimicamente inerte e estável;

- Alto nível de homogeneidade.

Padrões internos são aqueles que podem ser “misturados” a amostra de interesse para realizar uma análise quantitativa de fases ou determinação precisa de parâmetro de rede. Existem também os chamados padrões externos, que são materiais “independentes”, ou seja, não precisam ser agregados a outros materiais para a realização da medida. A Tabela 1.1 mostra alguns materiais padrão de referência:

Tabela 1.1 – Parâmetros físicos de materiais utilizados como padrões de difração.

SRM	Simetria	Grupo espacial	Parâmetros de rede (Å)
$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	Trigonal	$R\bar{3}c$	$a = 4,760; c = 12,990$
Y_2O_3	Cúbica	$Ia\bar{3}$	$a = 10,60$
Si	Cúbica	$Fd\bar{3}m$	$a = 5,430$
CeO₂	Cúbica	$Fm\bar{3}m$	$a = 5,411$
LaB₆	Cúbica	$Pm\bar{3}m$	$a = 4,156$
LiF	Cúbica	$Fm\bar{3}m$	$a = 4,027$

Fonte: Galvão (2011).

Neste trabalho, reproduziu-se uma rota de síntese do óxido de cério para obtenção de um padrão de referência para determinação da largura instrumental. Será apresentada essa rota e os seus resultados. De modo geral, os SRM's são muito caros, entretanto, o principal objetivo não é a obtenção de óxido de cério com baixo custo, e sim, de uma forma mais controlada em termos de estrutura cristalina, de modo que esse material não seja comprado e sim produzido pelo próprio laboratório. O óxido de cério sintetizado será utilizado como material padrão de referência para obter a largura instrumental do difratômetro de raios X. Atualmente, o SRM mais utilizado com esse fim é o hexaboreto de lantânio (LaB_6) comercializado pelo *National Institute of Standards and Technology – NIST*, com o valor de US\$ 988,00 por somente 6g de material¹.

Balzar (BALZAR *et al*, 2004) sintetizou o óxido de cério a partir do sulfato de cério tetra hidratado, e fez essa comparação com o hexaboreto de lantânio. Entretanto, com as condições utilizadas ele obteve partículas nanométricas. Audebrand (AUDEBRAND *et al*, 2000) também realizou essa síntese, a partir de sulfato e nitrato de cério, porém, também obteve partículas de tamanho semelhante.

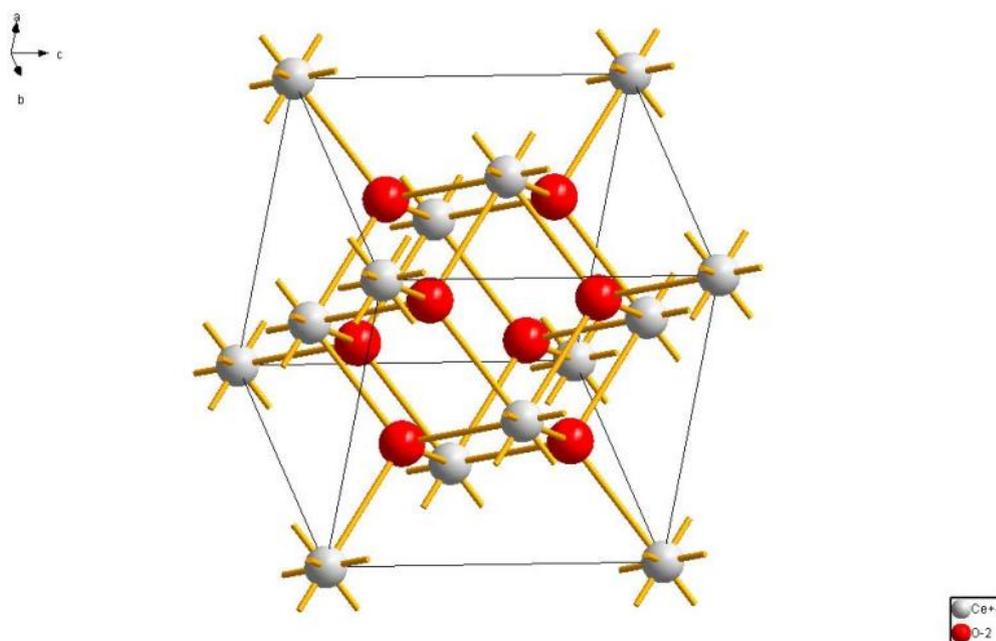
¹ Disponível em: <https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=660b>. Acesso em: 16 de junho de 2013.

1.2 O óxido de cério

O cério é um metal da família dos lantanídeos, conhecidos como *terras raras* (apesar de ser abundante) e tem número atômico $Z = 58$. A utilização de compostos de cério tem aplicabilidade na indústria e no meio ambiente. Na indústria, por sua influência na melhoria das propriedades dos materiais, como maior área superficial, a forma e a porosidade da partícula. Tem como uma de suas principais aplicações no meio ambiente, como catalisador, é na degradação de compostos orgânicos poluentes (MARTINS *et al.*, 2007).

Como os elementos constituintes do CeO_2 são um oxigênio e um metal, ele é classificado como uma cerâmica. Seu grupo espacial é o $Fm3m$, e sua estrutura cristalina tem simetria cúbica de face centrada (CFC) como mostra a Figura 1.1.

Figura 1.1 – Estrutura cristalina do CeO_2 .



Fonte: Batista (2013).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em produzir um material padrão de referência “alternativo” policristalino para determinação da largura instrumental de difratômetros de raios X.

1.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar óxido de cério pelo método de precipitação;
- Controle da microestrutura pelo tempo e temperatura de síntese;
- Avaliar a microestrutura da estrutura cristalina pelos padrões de difração.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

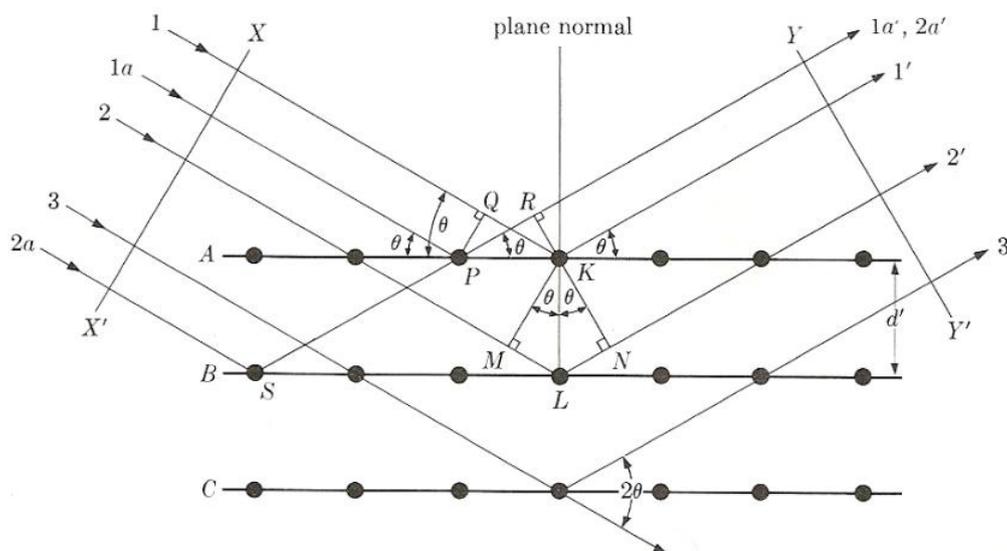
2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Historicamente, os raios X foram descobertos em meados de 1895 por Wilhelm C. Röntgen, quando realizava experimentos com raios de tubos catódicos. A essa radiação proveniente dos tubos catódicos ele denominou Raios X, exatamente por não conhecê-la. Sua descoberta teve várias aplicações em medicina (radiografia) e lhe rendeu o prêmio Nobel de Física no ano de 1901. O pesquisador von Laue conhecia, a partir dos experimentos de Röntgen, que o comprimento de onda dos raios X era da ordem de 10^{-8} cm . Laue também tomou conhecimento da tese de doutorado de P. P. Ewald, onde este considerava a estrutura cristalina dos materiais como sendo osciladores harmônicos tridimensionais equiespaçados a uma distância de 10^{-8} cm . Portanto, Laue inferiu que essa radiação poderia interferir construtivamente com a matéria. Após estudarem o trabalho de Laue (as três equações de Laue), os W. H. Bragg (pai) e W. L. Bragg (filho) demonstraram matematicamente como acontece essa interferência entre os raios X e os planos cristalográficos.

2.1.1 A Lei de Bragg

A lei de Bragg mostra as condições geométricas para que ocorra, de fato, difração de raios X por planos cristalinos. A seguir é apresentada uma maneira de entender melhor esta lei.

Figura 2.1 – Difração de raios X por planos paralelos cristalinos.



Fonte: Cullity (2001).

Observando a Figura 2.1, pode-se inferir que a diferença de caminho entre os raios 1 e 2 é $ML + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta$, onde d' é a distância interplanar, ou seja, a distância KL . Se as frentes de onda 1 e 2 estão em fase, a diferença entre seus caminhos percorridos deve ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda desses raios. Portanto, $ML + LN = n\lambda$ que nos leva a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d' \sin \theta \quad (2.1)$$

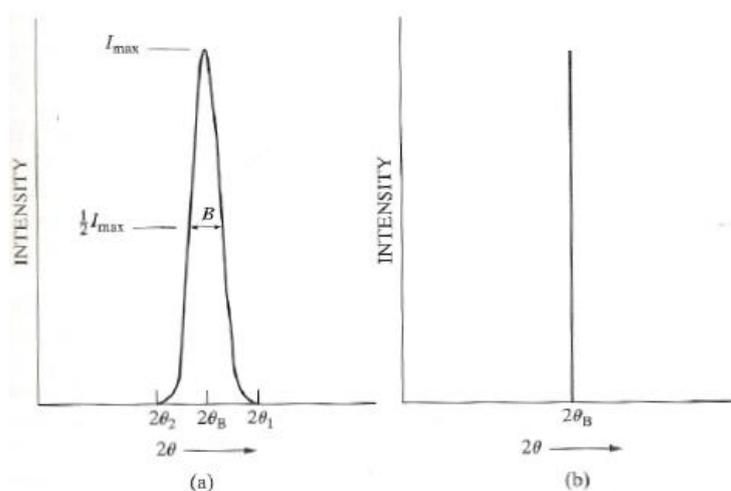
A quantidade n é denominada *ordem de reflexão* e está relacionada a diferença de caminhos óticos, assumindo valores inteiros. Considerando apenas o valor correspondente a primeira reflexão, a Equação 2.1, assume a forma mais conhecida da Lei de Bragg.

$$\lambda = 2d \sin \theta. \quad (2.2)$$

2.1.2 A equação de Scherrer

A equação de Scherrer exprime a espessura dos cristais em função da largura à meia altura (*Full Width at Half Maximum – FWHM*) da curva de difração. Observe que segundo a Figura 2.2, a largura² B pode ser aproximada de modo que $B = \frac{2\theta_1 - 2\theta_2}{2} = \theta_1 - \theta_2$.

Figura 2.2 – Curva de difração.



Fonte: Cullity (2001).

² A largura está relacionada com a diferença entre ângulos, ou seja, $B(2\theta)$. Em muitas referências, B exprime a largura integral, contudo, neste trabalho significa a FWHM.

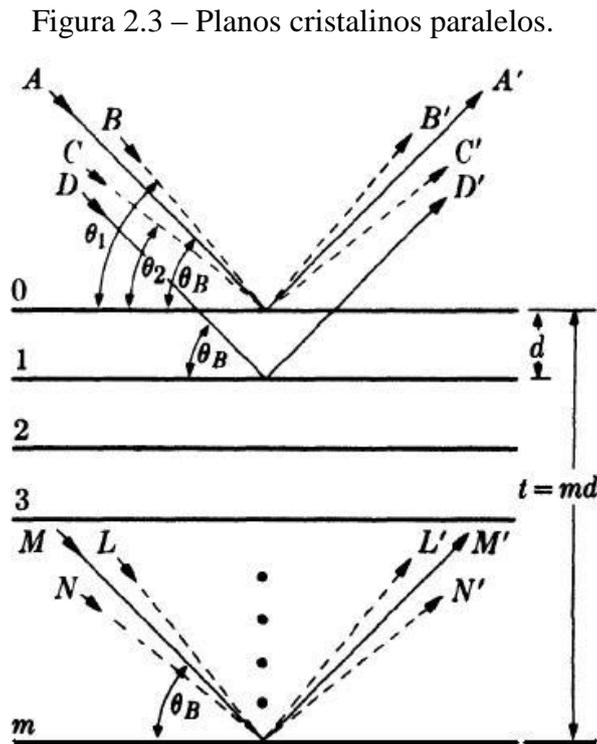
Verificando a Figura 2.3, será considerado que $\theta_1 = \theta_B + \delta$ e $\theta_2 = \theta_B - \delta$, onde δ é uma variação bastante pequena, de modo que é válido considerar a aproximação $\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta_B$. Portanto, o raio B' na Figura 2.3 forma um ângulo θ_1 com o plano da superfície de tal modo que L' no m -ésimo plano esteja a $(m + 1)\lambda$ defasado de B' , onde λ é o comprimento de onda. Da mesma forma, θ_2 é tal que, a defasagem entre N' e C' seja de $(m - 1)\lambda$. Assim sendo, podemos escrever:

$$2t \sin \theta_1 = (m + 1)\lambda. \quad (2.3)$$

$$2t \sin \theta_2 = (m - 1)\lambda. \quad (2.4)$$

Fazendo a diferença entre as Equações (2.3) e (2.4),

$$2t (\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = (m + 1 - m + 1)\lambda \Rightarrow t (\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda. \quad (2.5)$$



Fonte: Cullity (2001).

Fazendo uso da identidade $\sin X - \sin Y = 2\sin\left(\frac{X-Y}{2}\right)\cos\left(\frac{X+Y}{2}\right)$, podemos escrever (2.5) como:

$$2t \operatorname{sen} \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \cos \left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) = \lambda. \quad (2.6)$$

Se $\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}$ é bem pequeno, implica que, $\operatorname{sen} \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \approx \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right)$. Então, a Equação (2.6) fica:

$$2t \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \cos \left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \approx \lambda. \quad (2.7)$$

Organizando (2.7) e fazendo uso de $\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B$,

$$t(\theta_1 - \theta_2) \cos \frac{2\theta_B}{2} \approx \lambda. \quad (2.8)$$

Mas, $\theta_1 - \theta_2 = B$ e substituindo em (2.8) fica:

$$tB \cos \theta_B \approx \lambda \Rightarrow t \approx \frac{\lambda}{B \cos \theta_B}. \quad (2.9)$$

Finalmente, para que se possa retirar o sinal de aproximação, introduz-se uma constante k , que depende da forma dos cristais e da reflexão (JAMES, 1962). θ_B é o ângulo de Bragg e a equação final é chamada de *equação de Scherrer*:

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B}. \quad (2.10)$$

Onde B é a largura à meia altura (FWHM) devido ao tamanho dos cristalitos.

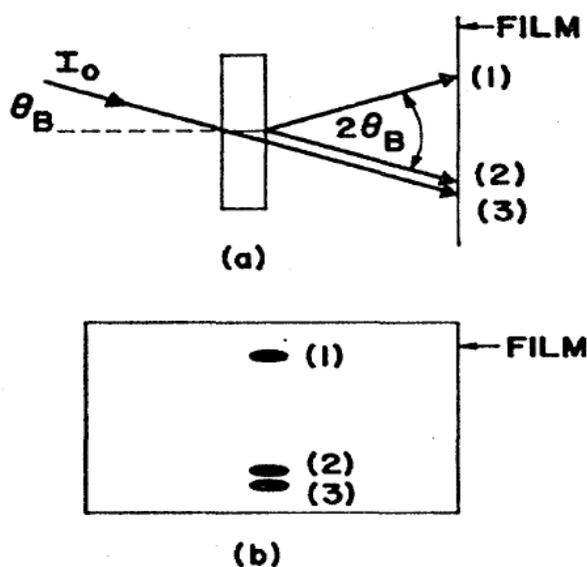
A equação de Scherrer tem uma limitação: é aplicável somente dentro da validade da *teoria cinemática da difração de raios X*. Quando o tamanho dos cristais começa a ser de ordem micrométrica, a Equação (2.10) perde sua validade, sendo necessário introduzir conceitos da *teoria dinâmica da difração de raios X*. Segundo Muniz, (2012):

Como esta equação não leva em consideração os efeitos dinâmicos que se acentuam com o aumento da espessura, temos que a validade da equação está restrita a uma certa região de pequenas espessuras. Uma maneira de comprovar esta evidência está em calcularmos valores de K para espessuras diferentes e é de se esperar, que a constante deixe de ser a mesma para espessuras diferentes. Isto se deve ao fato que para pequenas espessuras os efeitos dinâmicos não terão uma contribuição significativa para os resultados, mas para espessuras de maiores

valores os efeitos dinâmicos tornar-se-ão mais acentuados de maneira que o valor da constante irá variar, de modo que isto evidencia a limitação da equação de Scherrer, e também da abordagem da teoria cinemática da difração para cristais relativamente espessos (D da ordem de $10^{-6}m$).

Os fenômenos: Efeito Borrmann ou transmissão anômala, Extinção Primária e Secundária (BATTERMAN, 1964), são explicados apenas pela Teoria Dinâmica e seus efeitos são consideráveis apenas quando a espessura do cristal é da ordem de micrômetros (MUNIZ, 2012). Com o uso de um cristal espesso de quartzo, Borrmann notou que em um filme fotográfico posto para detectar os feixes transmitido e refletido de raios X, houve o aparecimento de um terceiro ponto (2). Ver Figura 2.4.

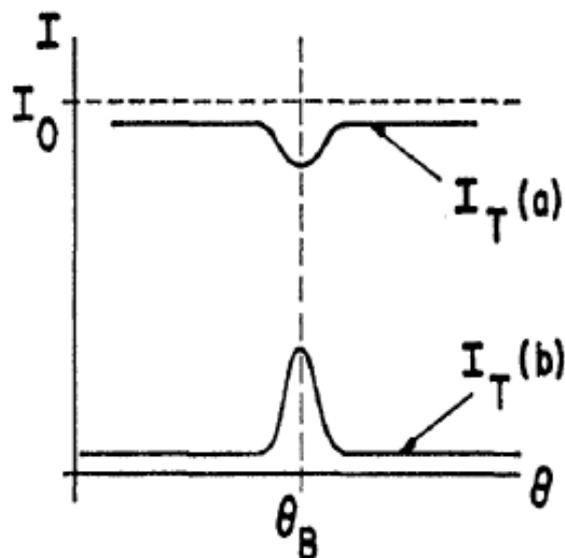
Figura 2.4 – Efeito Borrmann em um cristal de quartzo espesso.



Fonte: Batterman (1964).

Esse fenômeno, afeta diretamente a intensidade transmitida dos picos de difração. Para um cristal espesso, a intensidade difratada aumenta, contrariando a teoria cinemática que mostra que essa intensidade deve diminuir. Esse aumento está relacionado com a soma dos feixes (2) e (3) (ver Figura 2.5).

Figura 2.5 – Intensidade transmitida para um cristal pouco espesso (a) e muito espesso (b).



Fonte: Batterman (1964).

Os fenômenos de extinção primária e secundária são caracterizados pela formação de reflexões sucessivas no interior de cristais perfeitos ou quase perfeitos, respectivamente. Para o caso da *extinção primária*, essas reflexões acontecem no interior de cristais bem ordenados em sua estrutura cristalina. O feixe incidente é difratado por planos inferiores, e antes de ser propagado fora do cristal, sofre novamente difração pelos planos superiores causando uma redução na intensidade do feixe difratado fora do cristal. A *extinção secundária* acontece quando um feixe difratado por um bloco monocristalino é então difratado uma segunda vez por outro bloco que tenha uma pequena desorientação do plano. Neste último caso, os cristais têm seu reticulado mais desordenado, ou seja, sua microdeformação é mais elevada que a do caso anterior. Este efeito não é tão facilmente observado (BUHRKE *et al*, 1998).

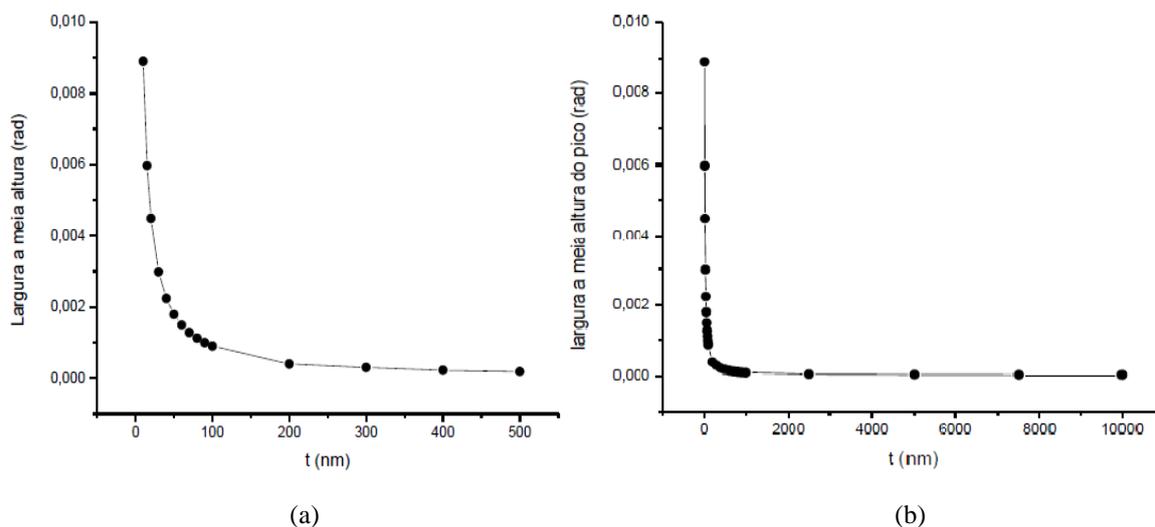
Quando se lida com materiais que tenha espessura da ordem micrométrica, todos esses fenômenos devem ser conhecidos.

2.1.3 A largura a meia altura

A largura a meia altura dos picos de difração é a medida da largura do pico na metade de sua intensidade máxima (ver Figura 2.2). Conforme o tamanho dos cristais aumenta, essa largura tende a diminuir. Ver Equação de Scherrer. Contudo, na medida em que há o aumento do tamanho médio desses cristais, a FWHM tem um comporta-

mento assintótico. Com o auxílio de uma rotina desenvolvida por Muniz (2012), foi possível gerar os gráficos das FWHM *versus* Tamanho (t) dos cristais. Ver Figura 2.6. Observe que, matematicamente, a FWHM tende a zero para cristais muito espessos.

Figura 2.6 – Comportamento assintótico da FWHM para monocristais de Silício (a) até 500nm e (b) até 10000nm.



Fonte: Muniz (2012).

Segundo Stokes, a largura instrumental pode ser retirada a partir das transformadas de Fourier. Considere que as funções $h(x)$, $g(x)$ e $f(x)$ sejam os perfis global (instrumental e da amostra), perfil devido apenas a amostra e o perfil instrumental, respectivamente. A função $h(x)$ pode ser descrita matematicamente pela convolução das outras duas funções perfil.

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x - y)dy. \quad (2.11)$$

Considerando que $h(x)$, $g(x)$ anulam-se fora de $-\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}$ e que nesse intervalo é possível encontrar os coeficientes de Fourier, $F(t)$, $G(t)$ e $H(t)$. Esses coeficientes relacionam-se com as funções perfil das seguintes maneiras:

$$f(x) = \sum_t F(t) \exp\left[-\frac{2\pi ixt}{a}\right] \quad (2.12)$$

$$g(x) = \sum_t G(t) \exp\left[-\frac{2\pi ixt}{a}\right] \quad (2.13)$$

$$h(x) = \sum_t H(t) \exp \left[-\frac{2\pi i x t}{a} \right] \quad (2.14)$$

De modo que $t = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$

Ou como transformada de Fourier:

$$F(t) = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} f(x) \exp \left[\frac{2\pi i t x}{a} \right] dx \quad (2.15)$$

$$G(t) = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} g(x) \exp \left[\frac{2\pi i t x}{a} \right] dx \quad (2.16)$$

$$H(t) = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} h(x) \exp \left[\frac{2\pi i t x}{a} \right] dx \quad (2.17)$$

Tomando as Equações (2.12) e (2.13) e substituindo em (2.11), fica:

$$h(x) = \int_{-a/2}^{a/2} \sum_t \sum_{t'} F(t) G(t') \exp \left[-\frac{2\pi i y t}{a} \right] \exp \left[-\frac{2\pi i (x-y)t'}{a} \right] dy \quad (2.18)$$

Organizando, chega-se a

$$h(x) = \sum_t \sum_{t'} F(t) G(t') \exp \left[-\frac{2\pi i x t}{a} \right] \int_{-a/2}^{a/2} \exp \left[-\frac{2\pi i y (t - t')}{a} \right] dy$$

mas a integral, assume os seguintes valores,

$$\int_{-a/2}^{a/2} \exp \left[-\frac{2\pi i y (t - t')}{a} \right] dy = \begin{cases} a, & \text{se } t = t' \\ 0, & \text{se } t \neq t' \end{cases}$$

O que, para $t = t'$, leva a

$$h(x) = \sum_t a F(t) G(t) \exp \left[-\frac{2\pi i x t}{a} \right]. \quad (2.19)$$

Comparando a Equação (2.19) com a Equação (2.14), tem-se:

$\sum_t H(t) \exp\left[-\frac{2\pi ixt}{a}\right] = \sum_t aF(t)G(t) \exp\left[-\frac{2\pi ixt}{a}\right]$, de onde se tira,

$$F(t) = \frac{1}{a} \frac{H(t)}{G(t)}. \quad (2.20)$$

Esse resultado descreve o coeficiente de Fourier da função perfil instrumental, em função das outras funções perfil global e da amostra. Desse modo, substituindo a Eq. (2.20) em (2.12), resulta em:

$$f(x) = \sum_t \frac{1}{a} \frac{H(t)}{G(t)} \exp\left[-\frac{2\pi ixt}{a}\right]. \quad (2.21)$$

Por se tratar de uma constante que não influencia no perfil, o termo $1/a$, é geralmente desconsiderado (FERNANDES, 2004).

Ainda conforme Fernandes (2004) são sumarizados os procedimentos para retirar a função perfil instrumental devido a Stokes:

1. Determinam-se os coeficientes de Fourier dos perfis de intensidade $h(x)$ e $g(x)$ do material analisado e da amostra de referência;
2. Divide-se cada um dos coeficientes de $h(x)$ pelos respectivos coeficientes de $g(x)$, do material a analisar e da amostra de referência;
3. Utilizam-se os coeficientes resultantes como coeficientes de uma série de Fourier que permite sintetizar o perfil $f(x)$.

O uso desse procedimento de desconvolução deve ser visto com certa reserva, pois, os coeficientes de $h(x)$ nem sempre são possíveis de determinar, devido aos erros estatísticos de contagem. Desse modo, qualquer pequena variação pode levar a alterações consideráveis na forma do perfil de $f(x)$ (FERNANDES, 2004).

Toda amostra analisada em um difratômetro, apresenta influências do equipamento. Essas influências podem ser causadas essencialmente pela divergência do feixe e alinhamento do goniômetro. Para tanto, quando se realiza uma medida de difração é preciso fazer a correção instrumental. Essa correção pode ser feita com o uso da equação de Cagliotti (CAGLIOTTI *et al*, 1958):

$$B = \sqrt{Utg^2\theta + Vtg\theta + W} \quad (2.22)$$

Em que U , V e W são parâmetros refináveis. A Equação descreve bem a largura a meia altura para as funções de Gauss, Pseudo-Voigt e Pearson VII (PECHARSKY, 2005).

2.1.4 A equação de Williamson-Hall

Ao contrário do que exprime a equação de Scherrer; Williamson e Hall verificaram que a largura dos picos de difração B tem uma componente da largura associado com o tamanho t dos cristais e da microdeformação ϵ dos cristalitos. Ou seja, a largura total deve ser da forma $B = B_p + B_s$, levando em consideração que as funções sejam do tipo lorentziana, onde: B_p e B_s são as larguras devido ao tamanho e microdeformação, respectivamente (WILLIAMSON; HALL, 1953).

Se $B_p = \frac{\lambda}{t \cos \theta}$ e $B_s = 4\epsilon \operatorname{tg} \theta$, onde $\epsilon = \pm \frac{\Delta d}{d}$ é chamada de microdeformação na direção do vetor reflexão, então a largura total do pico de difração deve ser,

$$B = \frac{\lambda}{t \cos \theta} + 4\epsilon \operatorname{tg} \theta. \quad (2.23)$$

Organizando,

$$\frac{B \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{t} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \operatorname{sen} \theta. \quad (2.24)$$

Esta é a equação de Williamson-Hall. Note que substituindo a lei de Bragg em (2.23), conclui-se que a largura B é uma função linear da $\operatorname{tg} \theta$, ou seja:

$$B = \frac{2d \operatorname{sen} \theta}{t \cos \theta} + 4\epsilon \operatorname{tg} \theta \Rightarrow B = \frac{2d}{t} \operatorname{tg} \theta + 4\epsilon \operatorname{tg} \theta$$

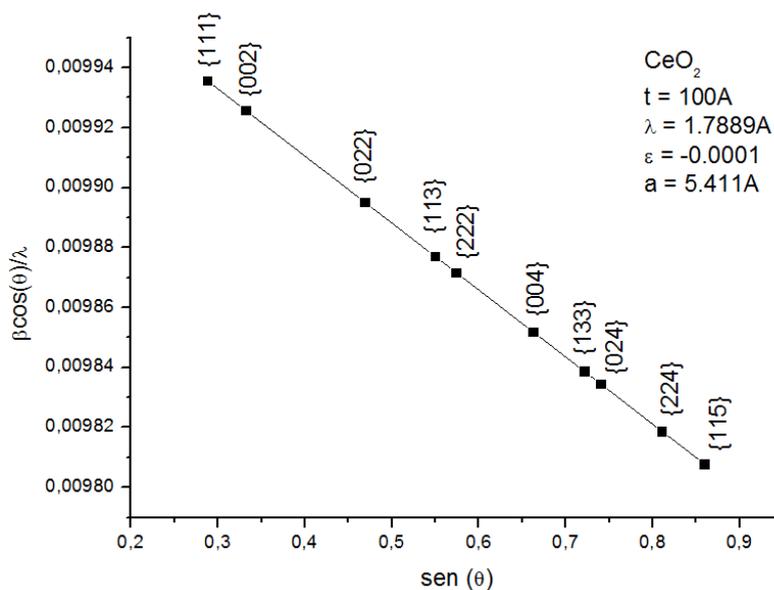
$$\therefore B = \left(4\epsilon + \frac{2d}{t}\right) \operatorname{tg} \theta. \quad (2.25)$$

Neste modelo, a largura B depende apenas dos índices hkl , pois os valores de 4ϵ e $\frac{2d}{t}$ dependem apenas dos índices das reflexões (WILLIAMSON; HALL, 1953).

Fazendo a idealização de uma estrutura cristalina, pode-se imaginar um cristal teórico de modo que tenha baixo nível de microdeformação e elevado nível de homogeneidade, dessa forma o gráfico de Williamson-Hall para esse cristal deve ter, segundo a

Equação (2.24), o comportamento de uma reta. O gráfico da Figura 2.7 mostra os pontos calculados com o uso da Equação (2.24) para um cristal de CeO_2 considerando um tamanho $t = 100\text{\AA}$ e microdeformação de $-0,0001$.

Figura 2.7 – Gráfico de Williamson-Hall calculado para um cristal de CeO_2 .



Fonte: Batista (2013).

Note que os pontos representam famílias de planos de reflexão presentes no padrão de difração de uma amostra policristalina de CeO_2 . Os pontos que se encontram exatamente sobre a reta são uma idealização de um cristal homogêneo: tamanho e microdeformação constantes. Portanto, para SRM's que são cristais reais e ainda, produzidos a partir de síntese, o gráfico de Williamson-Hall deve ser semelhante ao da Figura 2.7.

2.1.5 O Método Rietveld

2.1.5.1 O método de mínimos quadrados

Se considerarmos as variáveis x e y que definem o fenômeno a ser analisado sujeito a n medidas, tais que formem um conjunto de par ordenados tais como,

$$A = \{(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)\}. \quad (2.26)$$

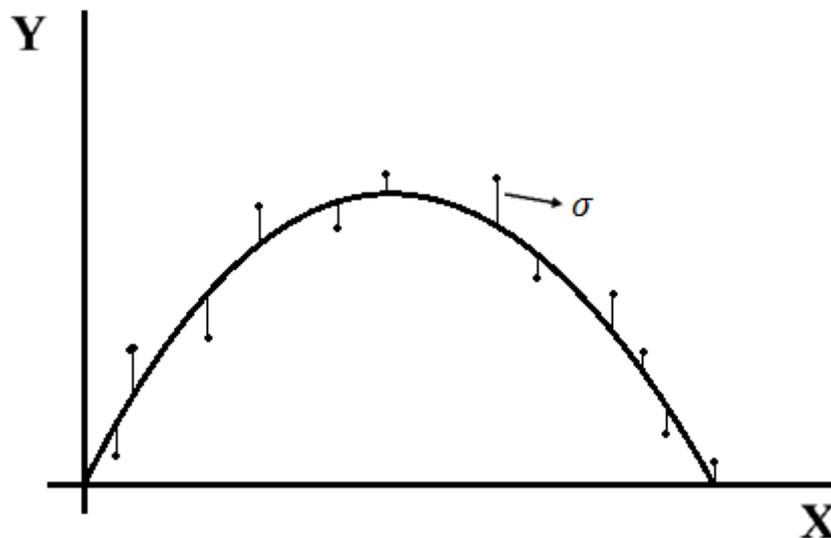
Seja uma função definida $f: \mathbb{R}^{k+1} \rightarrow \mathbb{R}$, tal que, $y(x) = f(x, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k)$, onde $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$ são parâmetros desconhecidos. Então o método de mínimos quadrados consiste em determinar esses parâmetros através da minimização da função,

$$S(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k) = \sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k)]^2 \quad (2.27)$$

Onde y_i está relacionada aos valores dos y 's do conjunto A (valores experimentais) e $f(x_i; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k)$ são os valores ajustados. Mais precisamente, o método minimiza a soma dos quadrados dos desvios ou erros $\sigma_i = y_i - f(x_i; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k)$. Tendo que observar a condição de mínimo

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_1} = \frac{\partial S}{\partial \alpha_2} = \dots = \frac{\partial S}{\partial \alpha_k} = 0 \quad (2.28)$$

Figura 2.8 – Distância mínima (desvio) entre o ponto experimental e a curva de ajuste.



Fonte: Batista (2013).

Para uma melhor visualização, será demonstrado um exemplo do método para um polinômio de segundo grau.

Sejam duas grandezas (x, y) dadas pela Equação (2.26). Denominamos de ajuste quadrático, quando a função que relaciona as grandezas experimentais é definida como $f: \mathbb{R}^4 \rightarrow \mathbb{R}$, tal que, $f(x, a, b, c) = a + bx + cx^2$, isto é, um ajuste quadrático é definido pela equação de uma parábola. Aplicando o método a função quadrática, tem-se,

$$S(a, b, c) = \sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i; a, b, c)]^2 = \sum_{i=1}^n [y_i - a - bx - cx^2]^2. \quad (2.29)$$

Lembrando as condições de mínimo (Eq. (2.28)), deve ser considerado que,

$$\frac{\partial S}{\partial a} = \frac{\partial S}{\partial b} = \frac{\partial S}{\partial c} = 0. \quad (2.30)$$

Aplicando essas condições em (2.29), encontra-se:

$$\sum_{i=1}^n y_i = na + b \sum_{i=1}^n x_i + c \sum_{i=1}^n x_i^2 \quad (2.31)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i y_i = a \sum_{i=1}^n x_i + b \sum_{i=1}^n x_i^2 + c \sum_{i=1}^n x_i^3 \quad (2.32)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 y_i = a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i^3 + c \sum_{i=1}^n x_i^4 \quad (2.33)$$

Como os valores de x_i e y_i são conhecidos (valores experimentais), é possível resolver esse sistema de modo a determinar os parâmetros a , b e c . Para ilustrar melhor como o método dos mínimos quadrados se aplica, considere o exemplo a seguir³.

Considere os valores apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Exemplo (adaptado) de aplicação do método dos mínimos quadrados.

x	0	0,2	0,4	0,5	0,7	1,0
$f(x)$	0	0,2	0,6	0,512	1,2	2,05

Fonte: Ruggiero (1996).

Os resultados das somatórias das Equações (3.31), (3.32) e (3.33), podem ser visualizados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Valores das somatórias das Equações.

x_i	x_i^2	x_i^3	x_i^4	y_i	$x_i y_i$	$x_i^2 y_i$
0	0	0	0	0	0	0
0,2	0,04	0,008	0,0016	0,2	0,04	0,008
0,4	0,16	0,064	0,0256	0,6	0,24	0,0384
0,5	0,25	0,125	0,0625	0,512	0,256	0,128
0,7	0,49	0,343	0,2401	1,2	0,84	0,588
1,0	1,0	1,0	1,0	2,05	2,05	2,05

³ Exemplo adaptado do livro de RUGGIERO, M. A. G.; LOPES, V. L. R. **CÁLCULO NUMÉRICO Aspectos Teóricos e Computacionais**. 2ed. Pearson Makron Books: São Paulo, 1996.

$\sum_{i=1}^6 x_i$	$\sum_{i=1}^6 x_i^2$	$\sum_{i=1}^6 x_i^3$	$\sum_{i=1}^6 x_i^4$	$\sum_{i=1}^6 y_i$	$\sum_{i=1}^6 x_i y_i$	$\sum_{i=1}^6 x_i^2 y_i$
= 2,8	= 1,94	= 1,54	= 1,3298	= 4,562	= 3,426	= 2,8124

Fonte: Batista (2013).

O que leva ao seguinte sistema linear,

$$6a + 2,8b + 1,94c = 4,562 \quad (2.34)$$

$$2,8a + 1,94b + 1,54c = 3,426 \quad (2.35)$$

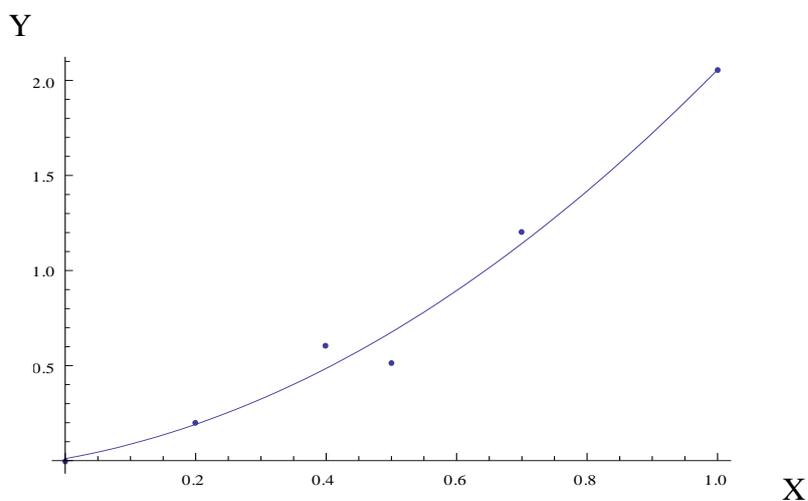
$$1,94a + 1,54b + 1,3298c = 2,8124 \quad (2.36)$$

A solução desse conjunto de equações é satisfeita para os valores $a = 0,0110092$, $b = 0,614728$ e $c = 1,43026$. De tal modo que a função calculada deve ser

$$f(x_i; a, b, c) = 0,0110092 + 0,614728x + 1,43026x^2. \quad (2.37)$$

A Figura 2.9 apresenta o ajuste da curva calculada pela Equação (2.37), mostrando o resultado da aplicação do método dos mínimos quadrados sobre os dados da Tabela 2.1.

Figura 2.9 – Ajuste da curva calculada (conforme a Equação (2.37)) sobre os pontos experimentais segundo Tabela 2.1.



Fonte: Batista (2013).

2.1.5.2 Refinamento

O Método de Refinamento Rietveld (RIETVELD, 1969) é baseado no método dos mínimos quadrados – consiste em minimizar a diferença entre os pontos medidos e observados no difratograma – que foi brevemente apresentado no tópico anterior. Esse método foi utilizado para determinar os parâmetros estruturais e as larguras de picos do óxido de cério.

Para cada ponto do difratograma é calculada uma intensidade (y_i) do i -ésimo ponto e comparada com a intensidade observada (y_{oi}) desse mesmo ponto. O programa varia os parâmetros instrumentais e estruturais de tal modo que a diferença entre as intensidades calculada e observada seja minimizada. A quantidade a ser minimizada é (PAIVA SANTOS, 2009),

$$M = \sum_k w_k (y_{oi} - y_i)^2. \quad (2.38)$$

Onde, $w_k = 1/y_o$. A condição de mínimo se dá pela derivada parcial da função minimização (M) em relação aos parâmetros a serem refinados, ou seja,

$$\frac{\partial M}{\partial \alpha_k} = 0. \quad (2.39)$$

A “sequência de passos” que um programa de refinamento usa, segue a ordem do exemplo resolvido no tópico anterior. É gerado um sistema linear, resolve-se esse sistema encontrando os coeficientes (parâmetros) e a partir dos valores dos parâmetros é construída uma função que modela a curva calculada. Esse conjunto de valores é então usado como valores iniciais para um novo refinamento, onde o processo segue os mesmos passos. Quando um refinamento está sendo realizado, busca-se uma convergência entre os valores de cada ponto das curvas experimental e calculada. Essa convergência pode ser observada através dos resultados apresentados pelos índices R_{wp} , R_{exp} e S , onde os índices dos dois primeiros R 's significam ponderado e esperado, respectivamente. Matematicamente,

$$R_{wp} = 100 \left(\frac{\sum_k w_k (y_{oi} - y_i)^2}{\sum_k w_k y_{oi}^2} \right)^{1/2} \quad (2.40)$$

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{N-P}{\sum_k w_k y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (2.41)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.42)$$

Onde N é o número de pontos utilizados no refinamento e P o número de parâmetros refinados.

O coeficiente R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para R_{wp} (PAIVA SANTOS, 2009), e o valor de S a medida que se aproxima de 1, indica que o refinamento está convergindo bem os pontos. Quando é atingido o valor próximo de $S = 1$, então o refinamento pode ser concluído.

3 SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação da amostra

A síntese de um SRM é deveras cuidadosa. É necessário que os instrumentos de preparação da solução e de síntese, por exemplo, vidrarias, tubos de alumina, cadinhos, espátulas, enfim, todos equipamentos de laboratório, sejam extremamente limpos, ou seja, livres de contaminantes. É preciso que se faça um processo sistemático de como realizar a síntese, e que *deve ser criteriosamente seguido*. A seguir, será descrita a rota utilizada para sintetizar o CeO_2 . O método de síntese utilizado pelo autor deste trabalho foi o de precipitação.

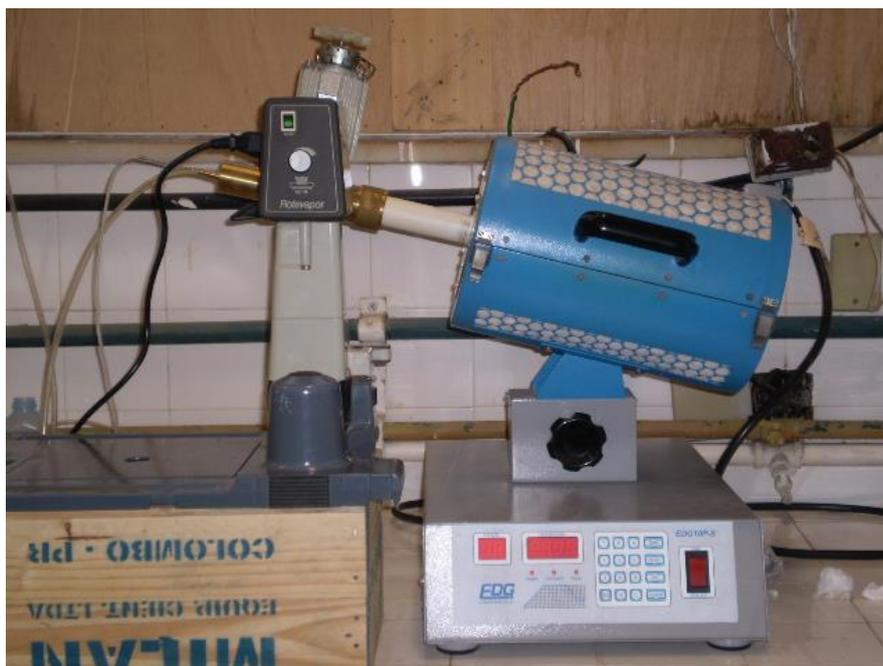
Foi utilizada uma balança *TECNAL, classe I, Mark 210 A*, para medir uma massa $m = 39,826g$ do reagente $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (sulfato de cério tetra hidratado) adquirido da Sigma-Aldrich (pureza de 99,99%). Após a pesagem foi adicionada água destilada ao reagente e a solução aquosa foi agitada em um agitador magnético, para que houvesse a diluição completa do mesmo. Logo em seguida foram adicionados 50 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH), deixando em agitação até a completa homogeneização da solução. Em seguida, foram adicionados 40 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em constante agitação. Após esse procedimento, a solução foi centrifugada (centrífuga *QUIMIS*) para promover a precipitação. A taxa de centrifugação foi de 5 *min/ciclo*, sendo realizados três ciclos, com frequência de 1500 *rpm*.

Nos intervalos entre ciclos é retirado todo o sobrenadante e o precipitado final transferido para o béquer⁴. Foi mais uma vez posta para agitar, e durante a agitação adicionou-se 20 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 15 mL de peróxido de hidrogênio. A agitação foi interrompida, quando a solução ficou translúcida, mas com tom amarelado (bem suave). Dependendo das quantidades em que os compostos químicos são adicionados, como por exemplo, HNO_3 ou H_2O_2 , a solução pode ficar completamente transparente ou não. Neste caso, a solução ficou translúcida, mas com tom amarelado. A solução foi então, posta em uma estufa *TECNAL*, a 100°C permanecendo até a completa secagem. Ao ser retirada, apresentou uma coloração amarelada (ver Figura 3.4).

⁴ Pode-se usar água destilada para retirada completa do precipitado.

Assim sendo, no tratamento térmico foi utilizando um forno túnel⁵ da marca *EDG equipamentos, 10P bipartido* (Figura 3.1), com um sistema de rotação externo (CARVALHO, 2011) a uma temperatura de 1200°C, de modo que a determinados intervalos de tempo pré-estabelecidos de acordo com a condição de calcinação, foram sendo retiradas alíquotas para a análise de difração de raios X, para o caso da amostra AF – 06 e 10. Já para a amostra AF – 11, não houve essas pausas para a retirada de alíquotas.

Figura 3.1 – Foto do forno da marca EDG com sistema rotativo.

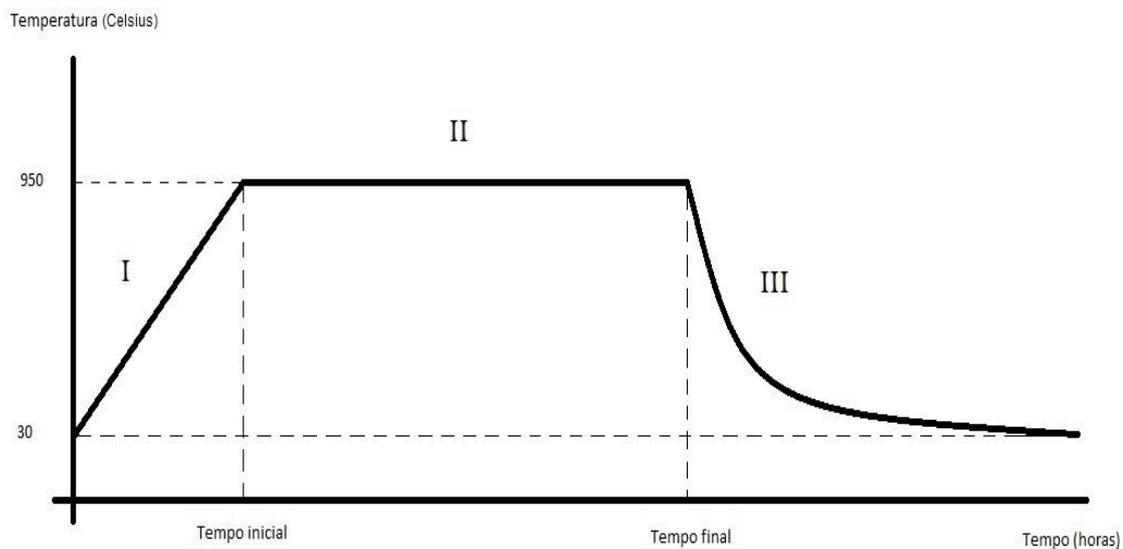


Fonte: Carvalho (2011).

A Figura 3.2 mostra as etapas de calcinação de cada amostra sintetizada. A etapa I indica a rampa de aquecimento; a etapa II indica o patamar de aquecimento, de onde é contado o tempo de calcinação e a etapa III indica a curva de arrefecimento.

⁵ O motivo pelo qual foi escolhido o forno com sistema rotativo, é devido ao fato de que ele contribui para que o nível de homogeneidade da amostra seja elevado.

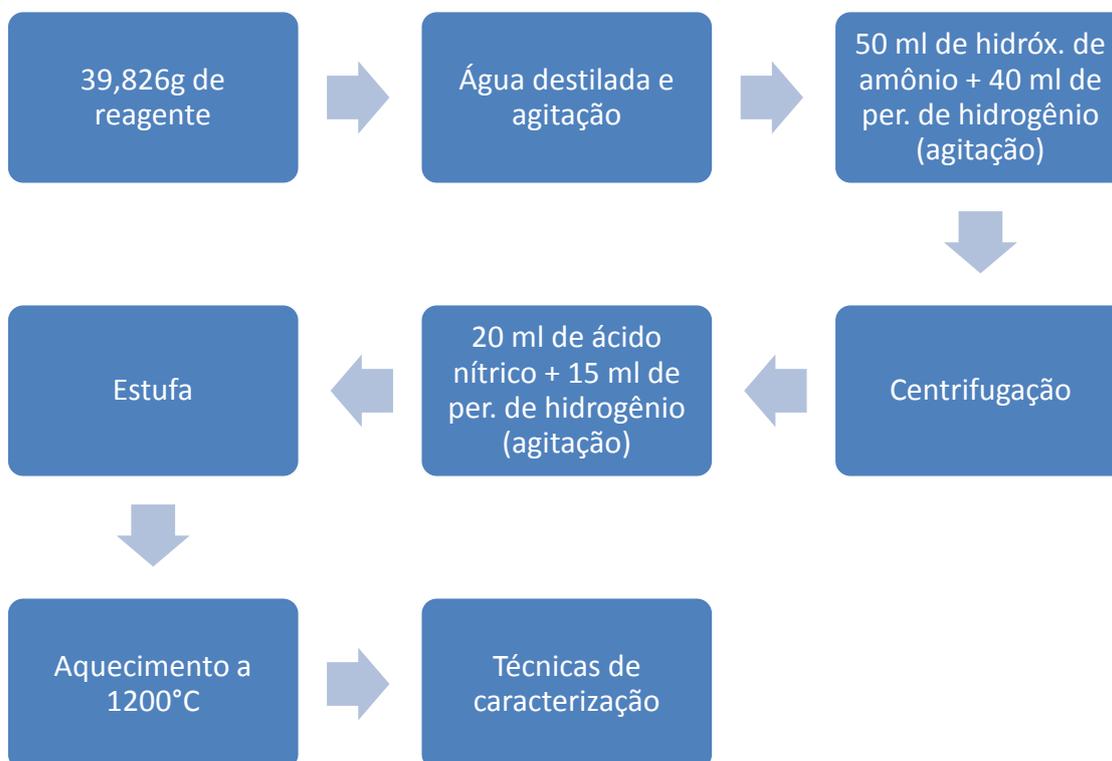
Figura 3.2 – Etapas de aquecimento do óxido de cério no forno rotativo.



Fonte: Batista (2013).

A Figura 3.3 mostra um esquema simplificado da síntese descrita anteriormente.

Figura 3.3 – Esquema da rota de síntese do CeO_2 .



Fonte: Batista (2013).

Figura 3.4 – Imagens do CeO_2 após a retirada da estufa.



Fonte: Batista (2013).

3.2 Técnicas de caracterização do CeO_2

3.2.1 Difratorômetro de raios X

Em todas as medidas foi utilizado um difratômetro de marca PanAlytical modelo X'Pert Pro MPD, operação $40kV \times 40mA$, radiação $CoK\alpha$, o feixe incidente é obtido com um monocromador híbrido que consiste de um espelho e um monocromador parabólico de Ge e os dados são coletados em um detector Pixel, de 2ª geração da PanAlytical.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Tanto as microscopias quanto as análises de EDS foram realizadas em um MEV TM-3000 Hitachi, com magnificação de até 30000 vezes e aceleração de voltagem variável de 5 e 15kV.

3.2.3 Radiação Síncrotron

Como a proposta deste trabalho é determinar a largura instrumental dos picos de difração, então o uso de uma fonte de radiação síncrotron é necessária, devido a baixa divergência e alta intensidade do feixe. Foram realizadas medidas do óxido de cério e do hexaboreto de lantânio no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Essas medidas foram realizadas na estação XDS – *X-ray Diffraction and Spectroscopy Beamline*. O comprimento de onda da radiação foi de $1,24014\text{\AA}$.

Tabela 3.1 – Configurações do difratômetro usado do LNLS, linha XDS.

Modo	Faixa de energia [keV]	Espelho colimador	DCM	Espelho focalizador
		Espelho / ângulo [mrad] / forma	Cristal / forma	Espelho / ângulo [mrad] / forma
1	4.8-10	Si / 2.75 / cilíndrico	1. Si(111) / plano 2. Si(111) / sagi- talmente arquea- do	Rh / 2.75 / cilíndrico

Fonte: <<http://lnls.cnpem.br/xrd/beamline-operating-modes/>>. Acesso em: 16 de julho de 2013.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já foram apresentados neste trabalho, os perfis difratométricos das amostras padrão de referência para determinação da largura instrumental, devem obrigatoriamente apresentar suas larguras a meia altura o mais estreitas possível. Esse modelo de difratograma é uma espécie de identidade desses tipos de materiais, pois seus tamanhos devem ser micrométricos. Foram realizadas muitas sínteses do óxido de cério; em torno de 20 amostras foram produzidas computando as que não foram apresentadas neste trabalho. Como todo trabalho experimental, contamos com muitas fontes de imprevistos.

A seguir estão apresentados os difratogramas das amostras analisadas; são apresentados também, os gráficos de Williamson-Hall, FWHM *versus* 2θ e EDS de alguns materiais. Todos os resultados apresentados seguiram a rota de síntese apresentada no Capítulo 3, com variações apenas nas quantidades do reagente utilizado. Outros parâmetros que foram variados dizem respeito ao fluxo de ar e tempo de aquecimento. Para todos os resultados são apresentadas tabelas referentes aos valores informados pelo programa de refinamento. Essas tabelas foram apresentadas com o intuito de fornecer mais informações sobre o resultado do refinamento.

4.1 AMOSTRA AF-06 (amostra teste)

Após algumas tentativas de produção da amostra teste, apenas a amostra aqui denominada de AF – 06 foi produzida seguindo todas as etapas previstas. Na produção das amostras anteriores, tivemos alguns problemas como oscilações na energia elétrica que acarretava no desligamento do forno e problemas com o rotoevaporador. A amostra teste foi sintetizada conforme seção precedente a 950°C e foi dividida em alíquotas que correspondiam a diferentes tempos de calcinação. Essas alíquotas receberam as denominações, AF – 06a, 06b, 06c, 06d e 06e. O procedimento usado nesses intervalos foi o seguinte: após a síntese, a amostra foi posta no forno rotativo e sofreu aquecimento a 950°C por 15h. Após esse período foi retirada apenas uma alíquota para medida de difração. Essa alíquota recebe a denominação de AF – 06a. Então, o restante da amostra é novamente posto no forno, agora programado para passar mais 15h, totalizando 30h de aquecimento. A partir de então, novamente é retirada outra alíquota (AF – 06b). E assim, segue-se até a amostra AF – 06e.

Tabela 4.1 – Tempo de aquecimento das alíquotas de AF – 06 a 950°C.

Alíquota	Tempo de aquecimento
AF – 06a	15h
AF – 06b	30h
AF – 06c	44h
AF – 06d	58h
AF – 06e	72h

Fonte: Batista (2013).

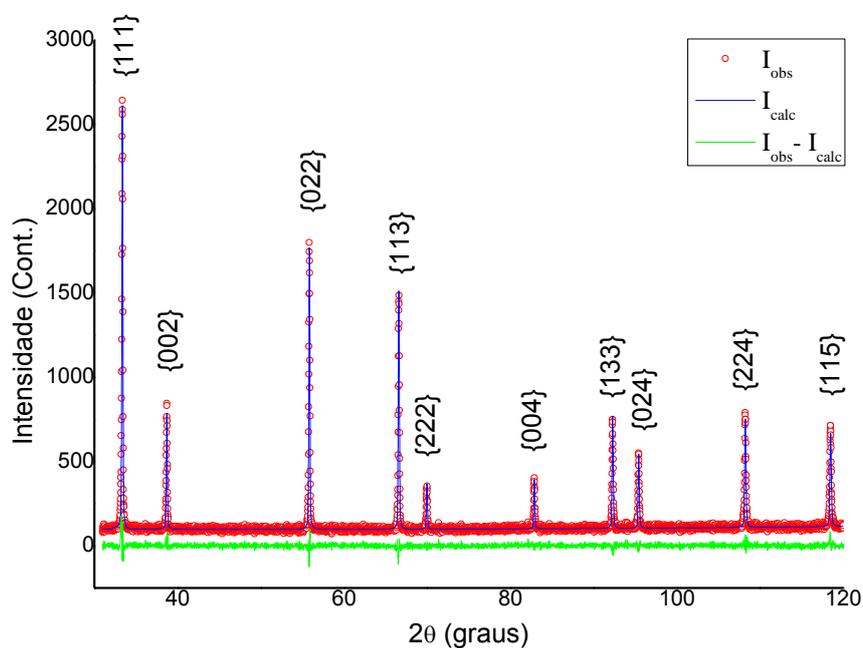
Como se trata da amostra teste, foi utilizada uma temperatura de apenas 950°C e o processo de aquecimento se deu sem fluxo de ar. Em seguida foi feita a análise das fases que integram essa amostra e foi constatada apenas a fase referente ao óxido de cério. Os difratogramas das alíquotas comprovam que a síntese utilizada é, de fato, uma rota adequada para a produção de CeO_2 .

A seguir, são demonstrados os padrões de difração de cada alíquota referente a amostra AF - 06.

4.1.1 AF – 06a

O padrão difratométrico de AF – 06a expressa o perfil observado (em vermelho), o calculado (em azul) e a diferença entre eles (em verde). Todos os difratogramas obedecerão a essa legenda. Comprovada a fase de óxido de cério, o refinamento foi realizado para verificação da homogeneidade da amostra e calcularmos o tamanho médio das partículas pela equação de Williamson-Hall. A Tabela 4.2 expressa os valores do ultimo ciclo do refinamento.

Figura 4.1 – Difratoograma de AF – 06a. Tempo de aquecimento: 15h.



Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.2 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 06a.

Coeficiente	Valor
R-P	6,50%
R-WP	8,33%
R-EXP	9,03%
S	0,92

Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.3 – Valores do refinamento de AF – 06a.

{hkl}	2θ(°)	FWHM (°)	Tamanho (nm)	Erro (t)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	Erro ($\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$)	Sen θ
{111}	33,371	0,147	75	4,3	0,00133	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,2871
{002}	38,707	0,146	77	4,4	0,00130	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,3314
{022}	55,844	0,147	81	4,9	0,00123	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,4683
{113}	66,586	0,149	85	5,1	0,00118	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5489
{222}	69,959	0,150	86	5,2	0,00117	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5733
{004}	82,874	0,156	90	5,4	0,00111	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,6618

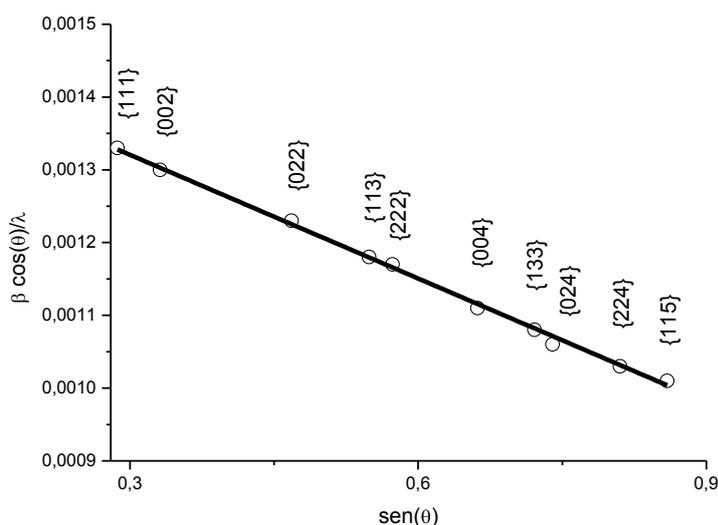
{133}	92,285	0,164	93	5,5	0.00108	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7211
{024}	95,423	0,167	94	5,5	0.00106	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,7398
{224}	108,240	0,186	97	5,5	0.00103	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8102
{115}	118,479	0,210	99	5,3	0.00101	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8593

Fonte: Batista (2013).

Como já foi dito anteriormente, o gráfico de Williamson-Hall mostra o nível de homogeneidade, e também, a partir dele, é possível calcular o tamanho médio das partículas e sua microdeformação média. Portanto, para a amostra em questão, o gráfico da Figura 4.2 fornece o tamanho médio dos cristais $t \cong 671\text{Å}$. Note que o tamanho médio, é ainda bastante pequeno. Certamente, esse baixo valor para o tamanho está relacionado a temperatura. Para todas as amostras que passaram pelo processo térmico a essa temperatura, devem apresentar tamanhos semelhantes. Obviamente, as que passarem mais tempo no forno apresentarão um tamanho médio maior. Pela inclinação da reta do gráfico apresentado na Figura 4.2, tira-se o valor da microdeformação desta amostra. Esse valor é de $\epsilon \cong -2.53 \cdot 10^{-4}$.

O nível de homogeneidade da amostra é baixo, pois a distância dos pontos a reta é bastante próxima. Esse fato se dá graças ao uso da rotação no processo. Essa rotação é responsável por tornar a amostra mais homogênea (CARVALHO, 2011).

Figura 4.2 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 06a.

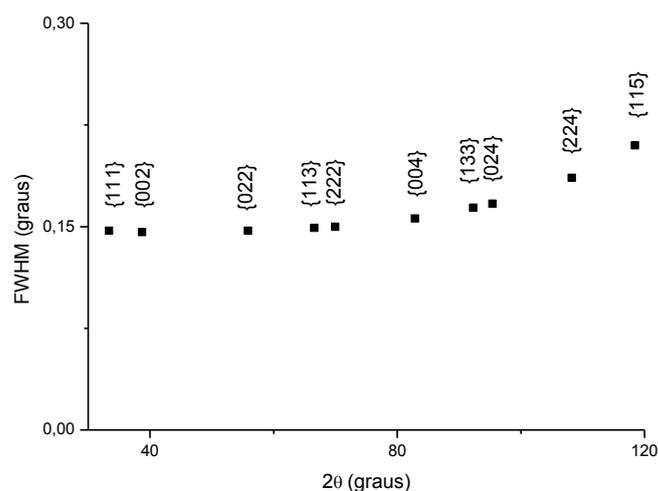


Fonte: Batista (2013).

Um dos parâmetros mais utilizados para avaliar o SRM é a largura a meia altura em função de 2θ (ver Figura 4.53). Quando o material está em boas condições para

ser utilizado como padrão de referência, o tamanho médio das partículas deve ser aproximadamente uniforme. Essa característica gera larguras a meia alturas com valores muito próximos. Portanto, o gráfico de FWHM por 2θ de um padrão de referência deve iniciar de um valor baixo e apresentar uma curva com inclinação bastante suave com relação ao eixo das larguras, caracterizando larguras uniformes devido a tamanhos de partículas constantes.

Figura 4.3 – FWHM de AF – 06a.



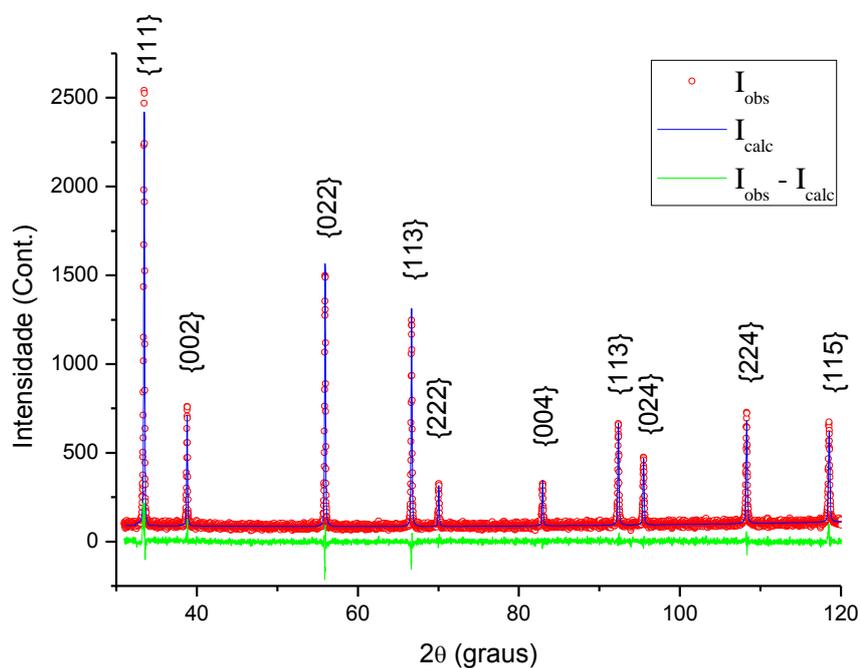
Fonte: Batista (2013).

O gráfico de Figura 4.3 mostra que a FWHM de AF – 06a inicia em um valor elevado. Isso já era esperado, pois o seu tamanho médio de partícula é pequeno. Isso é um dos indicativos de que essa amostra ainda não está na condição de padrão. Como a FWHM é inversamente proporcional ao tamanho dessas partículas, é preciso aumentar esses tamanhos. Isso pode ser feito elevando a temperatura e o tempo de aquecimento da amostra. Os resultados subsequentes, mostram graficamente como está o tamanho e a homogeneidade da amostra AF – 06 para tempos de aquecimento variados.

4.1.2 AF – 06b (Tempo de aquecimento: 30h.)

Essa amostra passou 30h no forno rotativo. Pelo gráfico apresentado na Figura 4.5, é possível inferir que houve um decréscimo na largura a meia altura. Portanto, houve um aumento no tamanho médio desses cristais. Pela Figura 4.6, calcula-se o tamanho médio em $t \cong 781\text{Å}$ e a microdeformação em $\epsilon \cong -1,43 \cdot 10^{-4}$. Note-se que a microdeformação é menor que a anterior. Houve também um aumento do tamanho das partículas em relação ao resultado anterior. Entretanto, esse valor ainda não é o esperado.

Figura 4.4 – Difratoograma de AF – 06b.



Fonte: Batista, (2013).

Tabela 4.4 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 06b.

Coeficiente	Valor
R-P	7,28%
R-WP	9,30%
R-EXP	9,55%
S	0,97

Fonte: Batista (2013).

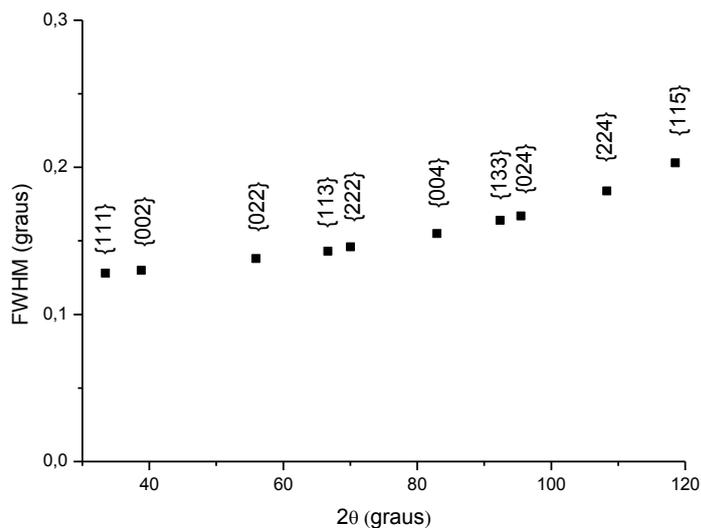
Tabela 4.5 – Valores do refinamento de AF – 06b.

{hkl}	2θ(°)	FWHM (°)	Tamanho (nm)	Erro (t)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	Erro $\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)$	Sen θ
{111}	33,468	0,128	87	5,5	0,00115	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,2879
{002}	38,803	0,130	87	5,5	0,00115	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,3322
{022}	55,935	0,138	87	5,4	0,00115	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,4690
{113}	66,672	0,143	88	5,5	0,00113	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5495
{222}	70,044	0,146	88	5,4	0,00113	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5739
{004}	82,952	0,155	91	5,5	0,00110	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,6623

{133}	92,358	0,164	93	5,5	0.00107	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7215
{024}	95,494	0,167	94	5,5	0.00106	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7402
{224}	108,304	0,184	99	5,6	0.00101	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8106
{115}	118,537	0,203	103	5,6	0.00097	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8596

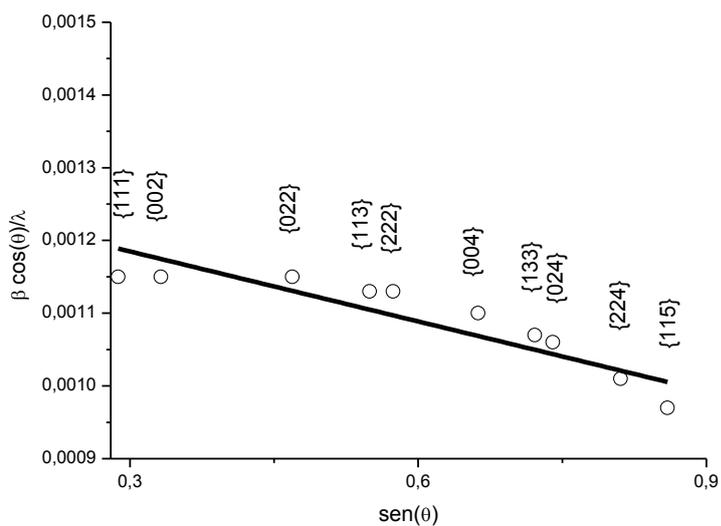
Fonte: Batista (2013).

Figura 4.5 – FWHM de AF – 06b.



Fonte: Batista (2013).

Figura 4.6 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 06b.



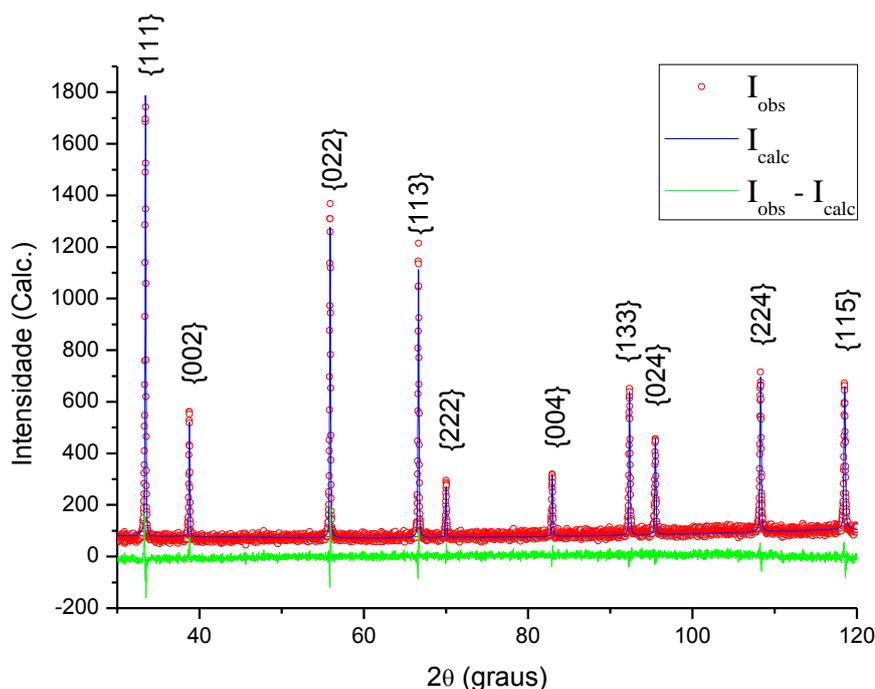
Fonte: Batista (2013).

Houve uma diminuição do valor inicial do gráfico de Williamson-Hall. Isto está relacionado a uma diminuição da largura a meia altura⁶ a medida que a amostra vai tendo sua microdeformação minimizada e suas espessuras maiores. Mais precisamente, essa diminuição no valor da microdeformação está diretamente relacionada com a tangente da curva.

4.1.3 AF – 06c (Tempo de aquecimento: 44h).

Essa amostra passou 44h no forno rotativo. A sua largura a meia altura é um pouco menor que as anteriores (ver Tabela 4.7). Seu tamanho ficou da mesma ordem da amostra anterior é $t \cong 793\text{\AA}$ e sua microdeformação é $\epsilon \cong -9.78 \cdot 10^{-5}$. Aqui houve uma diminuição considerável na microdeformação, em relação a AF – 06a e AF – 06b.

Figura 4.7 – Difratoograma de AF – 06c.



Fonte: Batista (2013).

⁶ Lembrando que a ordenada do gráfico de Williamson-Hall depende também da FWHM. E como tanto o $\cos \theta$ quanto λ são aproximadamente os mesmos para todas as amostras, isso mostra que os pontos na ordenada dependem da largura a meia altura.

Tabela 4.6 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 06c.

Coeficiente	Valor
R-P	9,76%
R-WP	12,77%
R-EXP	10,07%
S	1,27

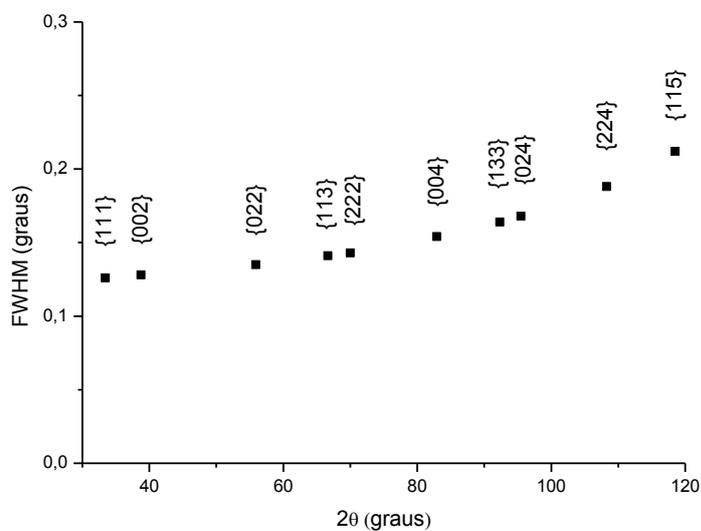
Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.7 – Valores do refinamento de AF – 06c.

{hkl}	$2\theta(^{\circ})$	FWHM ($^{\circ}$)	Tamanho (nm)	Erro (t)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	Erro $(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda})$	Sen θ
{111}	33,438	0,126	85	6,9	0,00118	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,2877
{002}	38,773	0,128	85	6,9	0,00118	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,3319
{022}	55,907	0,135	86	6,8	0,00116	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,4688
{113}	66,646	0,141	87	6,7	0,00115	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5494
{222}	70,017	0,143	89	6,7	0,00114	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5737
{004}	82,928	0,154	90	6,5	0,00113	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,6621
{133}	92,336	0,164	91	6,4	0,00111	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7214
{024}	95,473	0,168	93	6,3	0,00110	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7401
{224}	108,285	0,188	95	6,2	0,00107	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,8105
{115}	118,520	0,212	95	6,0	0,00106	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8595

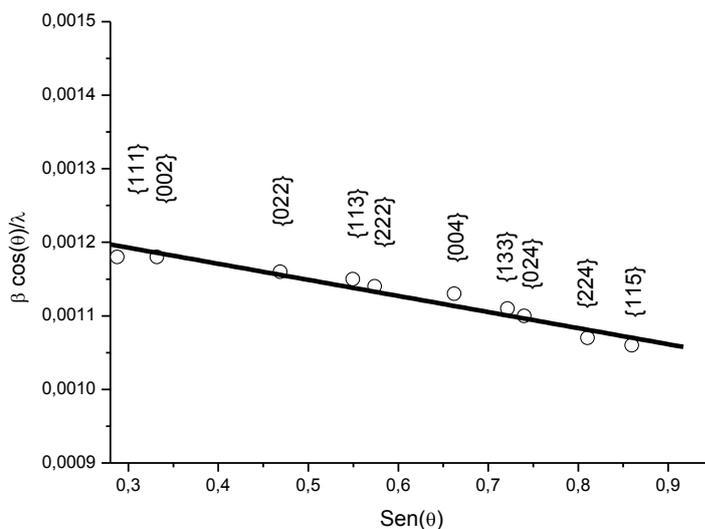
Fonte: Batista (2013).

Figura 4.8 – FWHM de AF – 06c.



Fonte: Batista (2013).

Figura 4.9 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 06c.

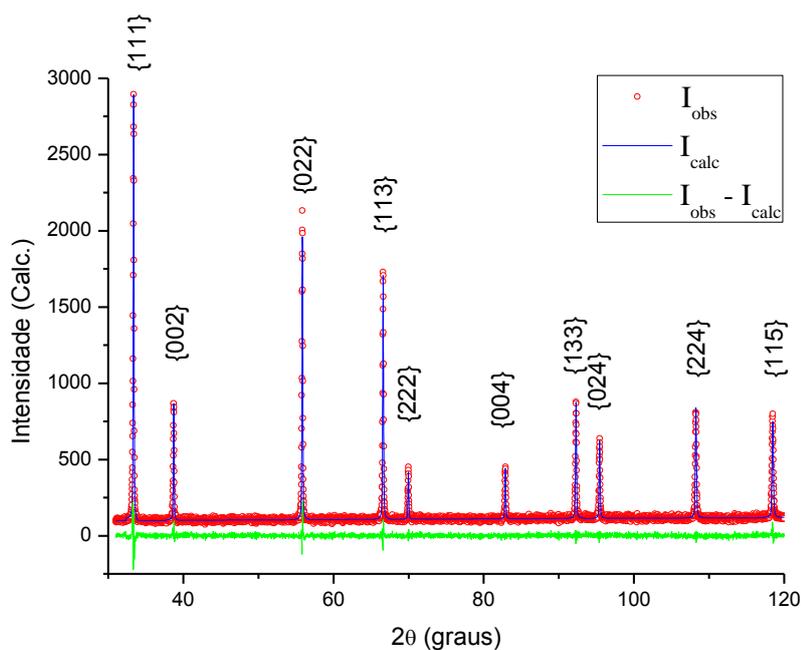


Fonte: Batista (2013).

4.1.4 AF – 06d (Tempo de aquecimento: 58h).

Esta amostra passou 58h no forno rotativo. Seus tamanhos e microdeformação são $t \cong 793\text{\AA}$ e $\epsilon \cong -9.59 \cdot 10^{-5}$. Este resultado apresenta um bom nível de intensidade dos picos de difração. Contudo, segundo a Tabela 4.9, a largura a meia altura (dimensão das partículas) ainda não pode ser considerada adequada.

Figura 4.10 – Difratoograma de AF – 06d.



Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.8 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 06d.

Coeficiente	Valor
R-P	6,29%
R-WP	8,12%
R-EXP	8,78%
S	0,92

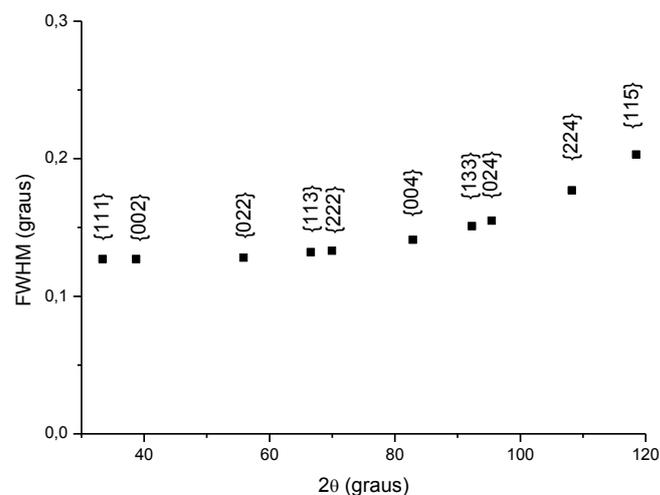
Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.9 – Valores do refinamento de AF – 06d.

{hkl}	2 θ (°)	FWHM (°)	Tamanho (nm)	Erro (t)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	Erro $\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)$	Sen θ
{111}	33,385	0,127	84	6,8	0,00119	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,2872
{002}	38,721	0,127	86	7,0	0,00117	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,3315
{022}	55,857	0,128	91	7,5	0,00110	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,4684
{113}	66,598	0,132	93	7,6	0,00108	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5490
{222}	69,970	0,133	94	7,7	0,00106	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5734
{004}	82,884	0,141	97	7,7	0,00103	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,6619
{133}	92,294	0,151	98	7,5	0,00102	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7211
{024}	95,431	0,155	98	7,4	0,00102	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7398
{224}	108,246	0,177	99	6,9	0,00101	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,8103
{115}	118,483	0,203	99	6,5	0,00101	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8593

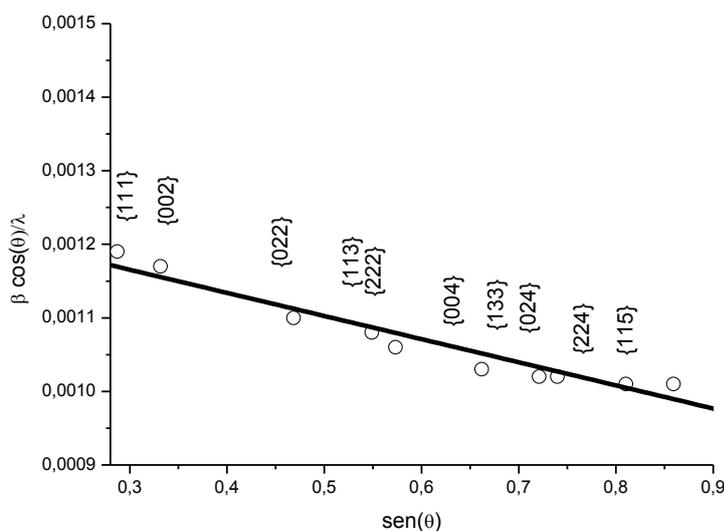
Fonte: Batista (2013).

Figura 4.11 – FWHM de AF – 06d.



Fonte: Batista (2013).

Figura 4.12 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 06d.

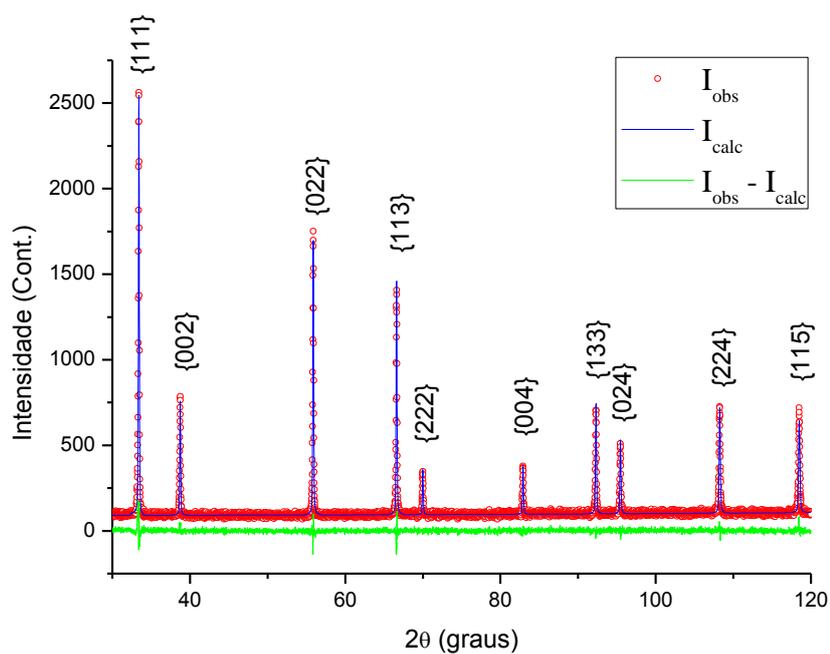


Fonte: Batista (2013).

4.1.5 AF – 06e (Tempo de aquecimento: 72h).

Para esta amostra que passou 72h no forno rotativo, o tamanho e a microdeformação são $t \cong 751\text{\AA}$ e $\epsilon \cong -1.69 \cdot 10^{-4}$. Veja que a partir desse valor, a microdeformação aumenta e o tamanho diminui em relação aos resultados anteriores. Há suspeitas de que as muitas paradas, no processo de aquecimento da amostra, possam ocasionar alguma deformação na rede. Contudo, essa amostra foi a que se mostrou mais homogênea, ou seja, os pontos calculados estão muito próximos da reta. Isso também pode ser observado nos valores da Tabela 4.10 que mostram uma maior uniformidade.

Figura 4.13 – Difratoograma de AF – 06e.



Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.10 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 06e.

Coeficiente	Valor
R-P	6,69%
R-WP	8,58%
R-EXP	9,34%
S	0,92

Fonte: Batista (2013).

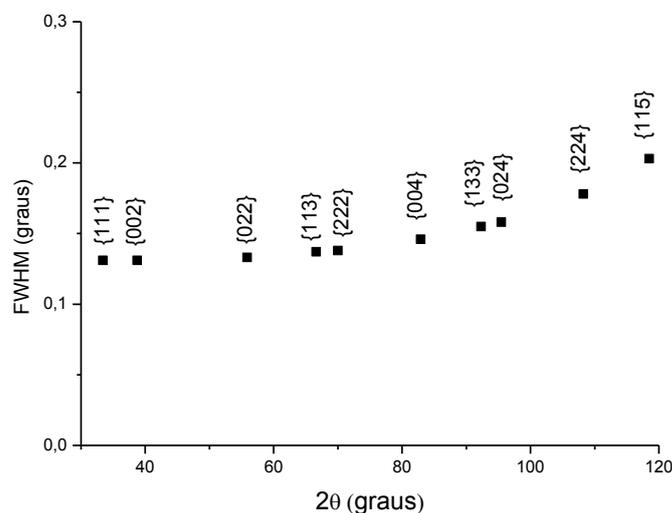
Tabela 4.11 – Valores do refinamento de AF – 06e.

{hkl}	$2\theta(^{\circ})$	FWHM ($^{\circ}$)	Tamanho (nm)	Erro (t)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	Erro $(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda})$	Sen θ
{111}	33,409	0,131	82	6,4	0,00122	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,2874
{002}	38,745	0,131	83	6,6	0,00121	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,3317
{022}	55,879	0,133	87	7,0	0,00115	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,4685
{113}	66,619	0,137	90	7,1	0,00112	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5492
{222}	69,991	0,138	91	7,2	0,00110	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5735
{004}	82,902	0,146	94	7,2	0,00107	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,6620
{133}	92,311	0,155	95	7,1	0,00105	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7212

{024}	95,448	0,158	96	7,1	0,00104	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7399
{224}	108,261	0,178	98	6,8	0,00102	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,8104
{115}	118,496	0,203	99	6,5	0,00101	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8594

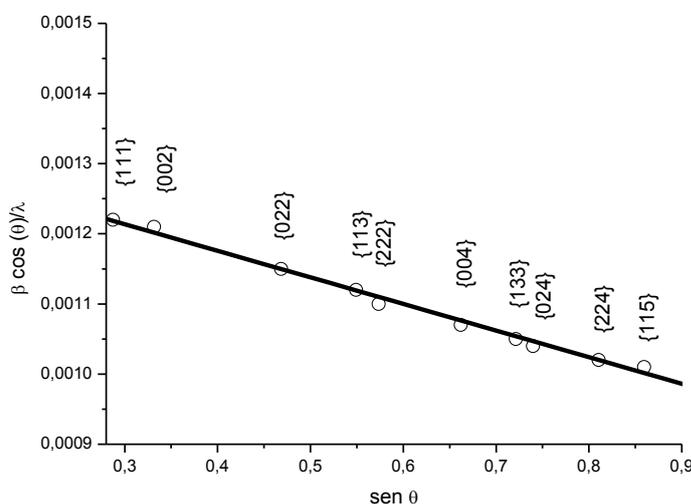
Fonte: Batista (2013).

Figura 4.14 – FWHM de AF – 06e.



Fonte: Batista (2013).

Figura 4.15 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 06e.

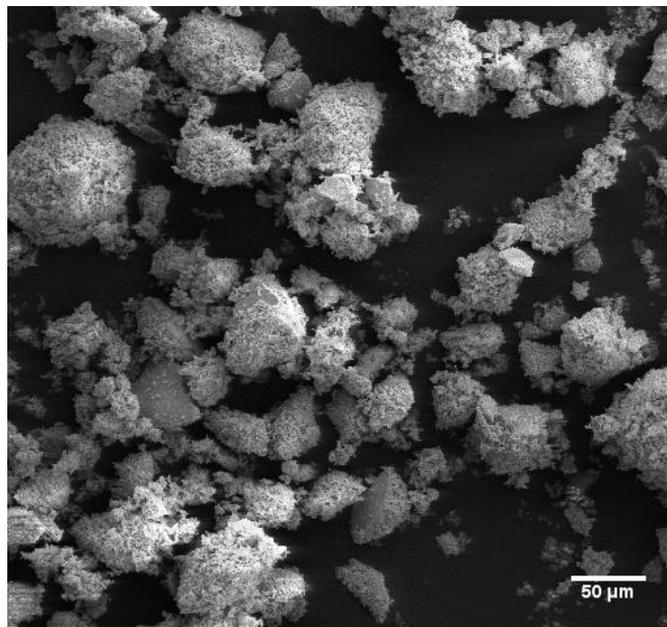


Fonte: Batista (2013).

Dessa alíquota foi realizada a microscopia para verificar a morfologia das partículas. As medidas foram realizadas em um MEV TM-3000 Hitachi. Como pode ser observado a partir da Figura 4.16 e Figura 4.17, o material sintetizado é formado de *clusters* de nanopartículas. As imagens são apresentadas apenas a título de comparação, pois suas escalas e temperaturas de síntese são diferentes. A Figura 4.17 mostra o óxido

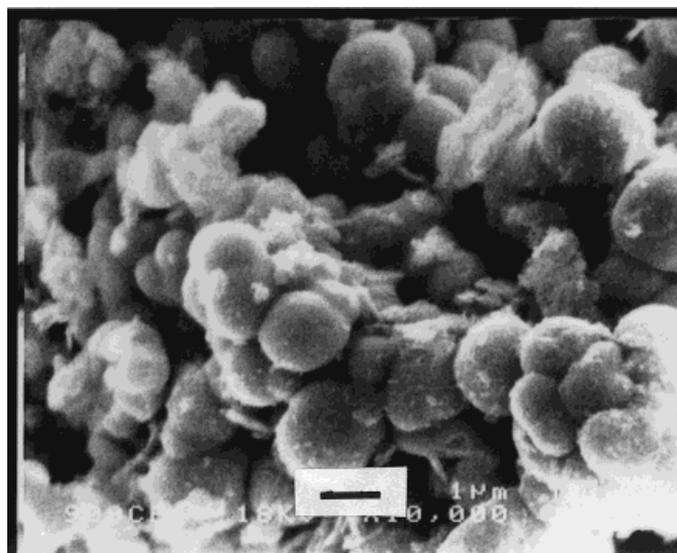
de cério sintetizado por Audebrand (AUDEBRAND, 2000) a partir do mesmo precursor (sulfato de cério tetra hidratado), a 900°C.

Figura 4.16 – Microscopia de AF – 06e.



Fonte: Batista (2013).

Figura 4.17 – Microscopia de óxido de cério, sintetizado por Audebrand (2000) a 900°C.



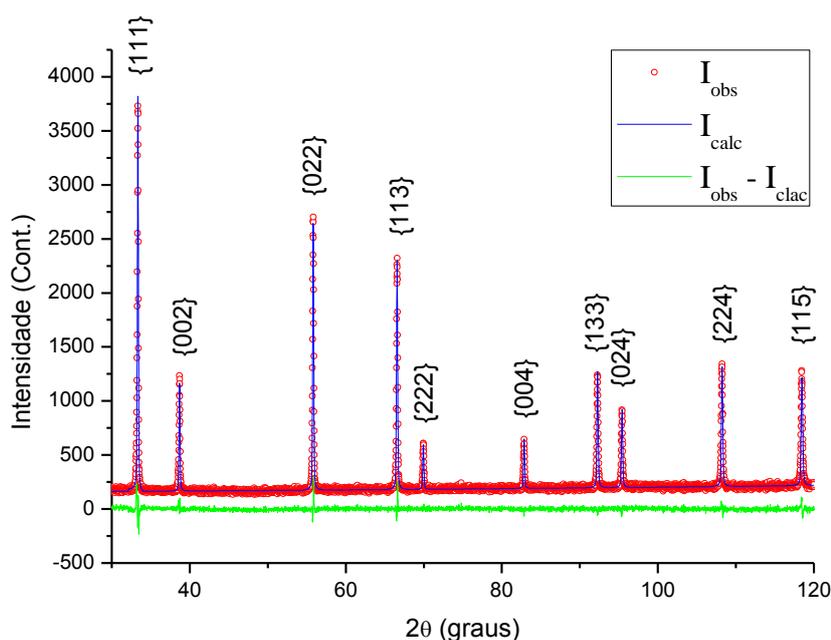
Fonte: Audebrand *et al* (2013).

4.1.6 AF – 06f (Tempo de aquecimento: 100h).

Esta alíquota passou 100h no forno rotativo. Seu tamanho médio de partícula foi de $t \cong 629\text{Å}$ e sua microdeformação de $\epsilon \cong -2.16 \cdot 10^{-4}$. Essa queda no valor do tamanho médio e aumento da microdeformação parecem deixar claro que o tempo mui-

to extenso e vários intervalos de tempo (paradas) entre uma medida e outra deve ser evitado. A cada nova medida, a amostra seguinte passa de novo pela rampa (região I da Figura 3.2) e nesta etapa, é fornecida energia para aumento do tamanho das partículas. Provavelmente, isso explique o “porque” de a amostra ter apresentado o maior tamanho em 58h e não em 72h de aquecimento. A Tabela 4.13 mostra o aumento na FWHM e diminuição no tamanho médio dessas partículas.

Figura 4.18 – Difratoograma de AF – 06f.



Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.12 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 06f.

Coeficiente	Valor
R-P	5,17%
R-WP	6,74%
R-EXP	6,72%
S	1,00

Fonte: Batista (2013).

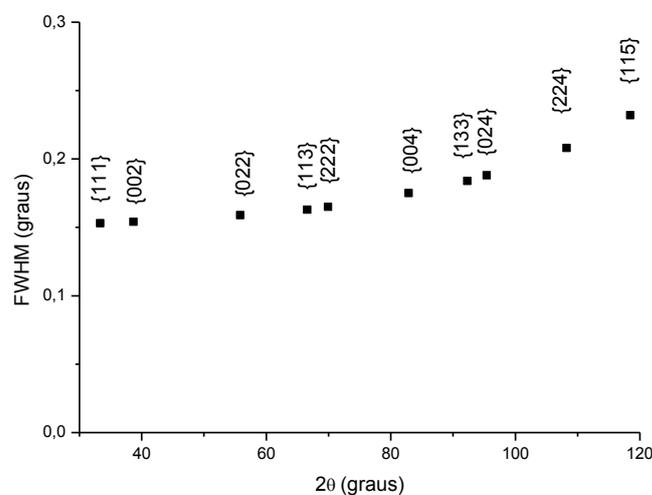
Tabela 4.13 – Valores do refinamento de AF – 06f.

{hkl}	2θ(°)	FWHM (°)	Tamanho (nm)	Erro (t)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	Erro $\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)$	Sen θ
{111}	33,351	0,153	70	4,7	0,00143	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,2870
{002}	38,688	0,154	71	4,8	0,00142	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,3312
{022}	55,828	0,159	73	4,9	0,00137	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,4681

{113}	66,571	0,163	75	5,1	0,00133	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5488
{222}	69,944	0,165	76	5,1	0,00132	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5732
{004}	82,861	0,175	78	5,1	0,00128	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,6617
{133}	92,275	0,184	80	5,2	0,00124	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7210
{024}	95,413	0,188	81	5,2	0,00123	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7397
{224}	108,234	0,208	84	5,2	0,00119	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,8102
{115}	118,475	0,232	86	5,1	0,00116	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,8593

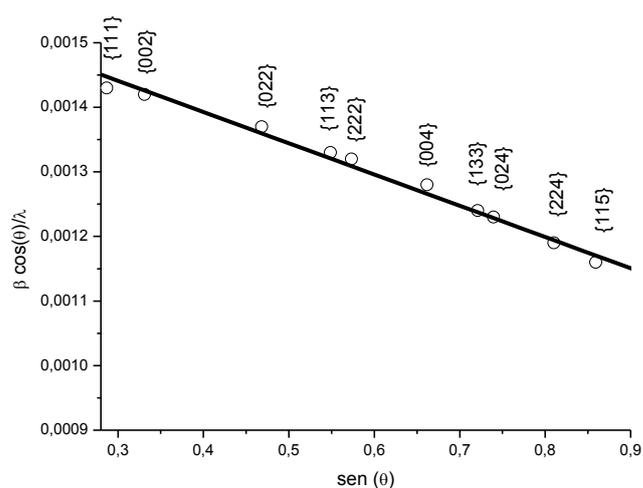
Fonte: Batista (2013).

Figura 4.19 – FWHM de AF – 06f.



Fonte: Batista (2013).

Figura 4.20 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 06f.



Fonte: Batista (2013).

A Tabela 4.14 apresenta de maneira sumarizada os valores de tamanho, micro-deformação e tempo de aquecimento das alíquotas da amostra AF – 06.

Tabela 4.14 – Valores dos tamanhos e microdeformações de cristais de óxido de cério referentes as várias temperaturas de aquecimento de AF - 06.

Amostra	Tempo de aquecimento (h)	Tamanho (Å) (aproximado)	Microdeformação
AF – 06a	15	671	$-2,53 \cdot 10^{-4}$
AF – 06b	30	781	$-1,43 \cdot 10^{-4}$
AF – 06c	44	793	$-9,78 \cdot 10^{-5}$
AF – 06d	58	793	$-9,59 \cdot 10^{-5}$
AF – 06e	72	751	$-1,69 \cdot 10^{-4}$
AF – 06f	100	629	$-2,16 \cdot 10^{-4}$

Fonte: Batista (2013).

4.2 AMOSTRA AF-10

A amostra AF – 10 foi dividida em duas partes (1ª e 2ª parte). O objetivo de fazer essa divisão era variar a forma de aquecimento com relação ao tempo. Todas as medidas foram realizadas nas mesmas condições de difração, numa faixa de variação angular de $2\theta = 30^\circ - 120^\circ$ e fenda de $1/8$.

4.2.1 1ª PARTE

A primeira parte foi planejada para passar 72h de aquecimento, com intervalos de 10h entre cada pausa. O procedimento tomado para esses intervalos foi o mesmo descrito para a amostra teste (AF – 06). Ou seja, toda a primeira parte foi posta no forno, passados 10h de aquecimento, era retirada uma alíquota (para fazer a difração) e o restante voltava para o forno e assim por diante. Dessa maneira, seriam obtidos AF – 10a (10h de aquecimento), AF – 10b (20h), AF – 10c (30h), AF – 10d (40h), AF – 10e (50h), AF – 10f (60h) e AF – 10g (72h). Contudo, não foi possível cumprir toda essa rota, sendo apresentados os resultados apenas das amostras AF – 10a e 10b.

Tabela 4.15 – Tempo de aquecimento para as amostras AF – 10a e 10b.

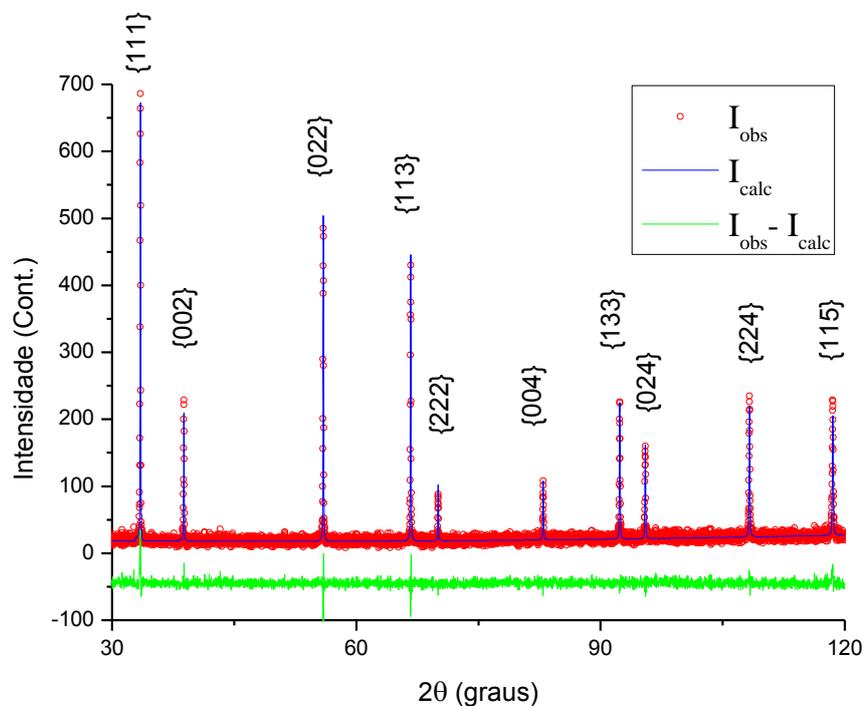
Amostra	Tempo de aquecimento
AF – 10a	10h
AF – 10b	20h

Fonte: Batista (2013).

4.2.1.1 Amostra AF-10a

A Figura 4.21 apresenta o difratograma de AF – 10a. Para efeito de melhor visualização da FWHM, a Tabela 4.17 apresenta os valores do refinamento.

Figura 4.21 – Difratograma da amostra AF – 10a (10h de aquecimento).



Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.16 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 10a.

Coeficiente	Valor
R-P	13,72%
R-WP	17,57%
R-EXP	20,16%
S	0,87

Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.17 – Valores do refinamento de AF – 10a.

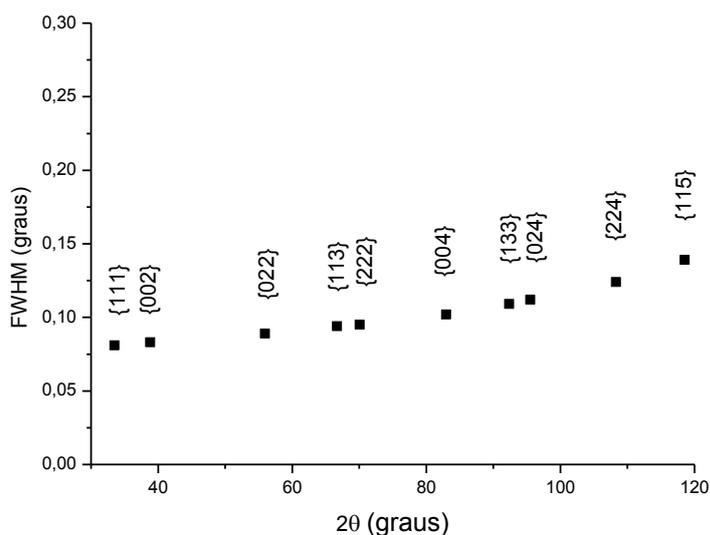
{hkl}	2θ(°)	FWHM (°)	Tamanho (nm)	Erro (t)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	Erro $\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)$	Sen θ
{111}	33,489	0,081	132	16,7	0,00076	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,2881
{002}	38,823	0,083	131	16,2	0,00076	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,3324

{022}	55,951	0,089	130	15,3	0,00077	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,4691
{113}	66,686	0,094	131	14,7	0,00077	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5496
{222}	70,056	0,095	132	14,7	0,00076	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,5740
{004}	82,960	0,102	134	14,3	0,00075	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,6624
{133}	92,363	0,109	136	13,8	0,00074	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7215
{024}	95,498	0,112	136	13,6	0,00073	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,7402
{224}	108,301	0,124	141	13,3	0,00071	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8106
{115}	118,528	0,139	144	12,8	0,00069	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8595

Fonte: Batista (2013).

Como é possível notar, os valores da largura a meia altura, são inicialmente, baixos. A Figura 4.22 apresenta o gráfico de FWHM *versus* 2θ .

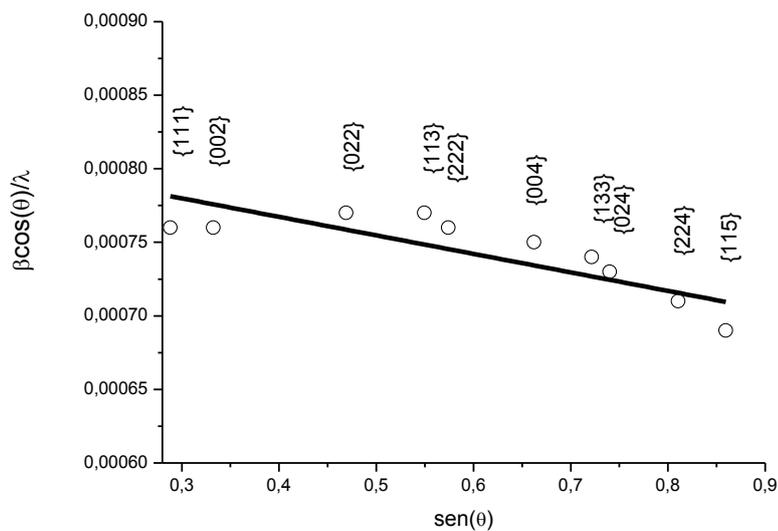
Figura 4.22 – Gráfico da FWHM *versus* 2θ para a amostra AF – 10a.



Fonte: Batista (2013).

A partir da equação de Williamson-Hall (Eq. 2.24), é possível calcular o tamanho médio dessas partículas. Com o auxílio do gráfico (ver Figura 4.23), calcula-se esse tamanho (t) no valor de $\cong 1223\text{\AA}$ ($0,12\mu\text{m} \pm 0,00001$). Entretanto, esse tamanho, já indica o potencial que a amostra tem para se enquadrar na condição de SRM. O nível de microdeformação dessa amostra, também calculado a partir da Eq. (2.24), é de aproximadamente, $-5,63 \times 10^{-5}$.

Figura 4.23 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 10a.

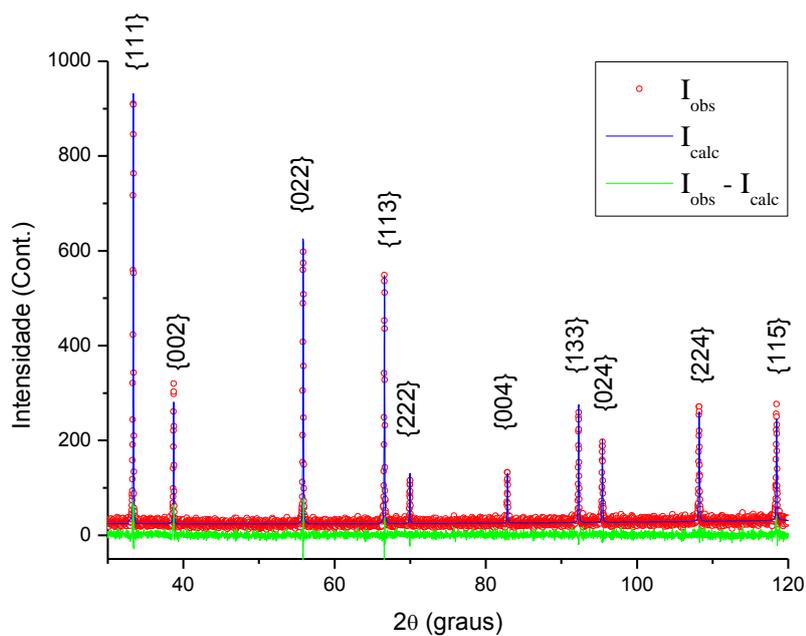


Fonte: Batista (2013).

4.2.1.2 Amostra AF-10b (tempo de aquecimento: 20h).

Como indicado na Tabela 4.15, a amostra AF – 10b teve um tempo de aquecimento correspondente a 20h. Estão apresentados, a seguir, os resultados correspondentes a essa amostra. O tamanho médio dessas partículas é de $t = 1150\text{\AA}$ ($0,11\mu\text{m} \pm 0,00001$) e a microdeformação de $\epsilon = -8.65 \cdot 10^{-5}$.

Figura 4.24 – Difratoograma da amostra AF – 10b.



Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.18 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 10b.

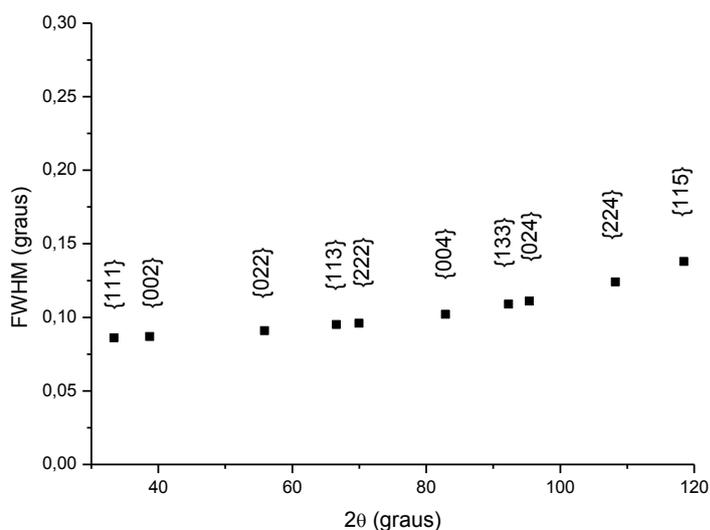
Coeficiente	Valor
R-P	12,26%
R-WP	15,65%
R-EXP	17,83%
S	0,88

Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.19 – Valores do refinamento de AF – 10b.

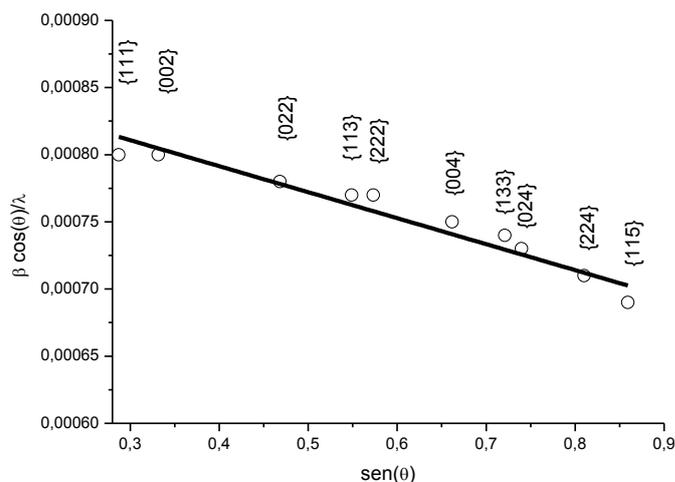
{hkl}	$2\theta(^{\circ})$	FWHM ($^{\circ}$)	Tamanho (nm)	Erro (t)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	Erro ($\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$)	Sen θ
{111}	33,379	0,086	124	14,8	0,00080	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,2872
{002}	38,714	0,087	125	14,7	0,00080	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,3315
{022}	55,849	0,091	127	14,6	0,00078	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,4683
{113}	66,589	0,095	129	14,4	0,00077	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5489
{222}	69,961	0,096	130	14,4	0,00077	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5733
{004}	82,874	0,102	134	14,3	0,00075	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,6618
{133}	92,283	0,109	136	13,8	0,00074	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7211
{024}	95,420	0,111	137	13,8	0,00073	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7397
{224}	108,234	0,124	141	13,3	0,00071	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,8102
{115}	118,470	0,138	145	12,9	0,00069	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8593

Fonte: Batista (2013).

Figura 4.25 – Gráfico da FWHM *versus* 2θ para a amostra AF – 10b.

Fonte: Batista (2013).

Figura 4.26 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 10b.



Fonte: Batista (2013).

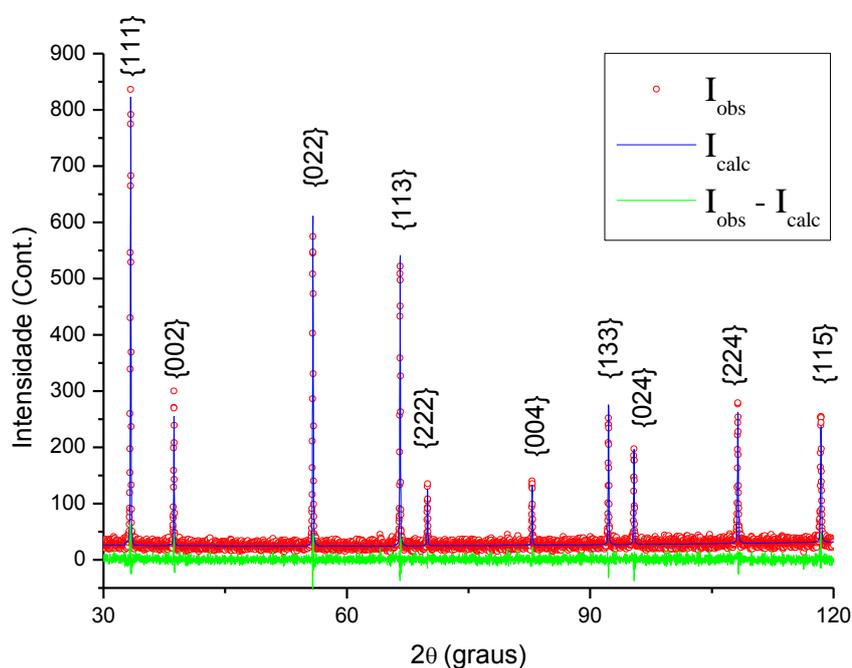
4.2.2 2ª PARTE

A segunda parte de AF – 10 foi planejada da mesma maneira que a primeira. A diferença está nos intervalos de tempo entre os processos de aquecimento. Neste caso, o objetivo foi realizar apenas duas paradas. Uma com 36h e a outra com 72h, com fluxo de ar. Parece óbvio que durante a rampa de aquecimento, que tem duração de 2h até chegar aos 1200°C (patamar de aquecimento), as partículas também sofrem influências dessa energia térmica cedida a elas, de tal modo que há crescimento nessa etapa do processo térmico. Por isso que foram planejados esses intervalos, para tentar verificar essa influência em seu crescimento e conseqüentemente, na largura a meia altura.

4.2.2.1 Amostra AF-10d

Para a amostra AF – 10d que foi calcinada por 36h a 1200°C, a FWHM não apresentou ainda os resultados esperados. Os valores de tamanho e microdeformação são, $t = 1061\text{Å}$ ($0,10\mu\text{m} \pm 0,00001$) e $\epsilon = -1,29 \cdot 10^{-4}$. A Tabela 4.21 mostra os valores da largura a meia altura, que podem ser observados graficamente pela Figura 4.28.

Figura 4.27 – Difratoograma da amostra AF – 10d (36h de aquecimento).



Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.20 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 10d.

Coeficiente	Valor
R-P	12,13%
R-WP	15,51%
R-EXP	15,75%
S	0,87

Fonte: Batista (2013).

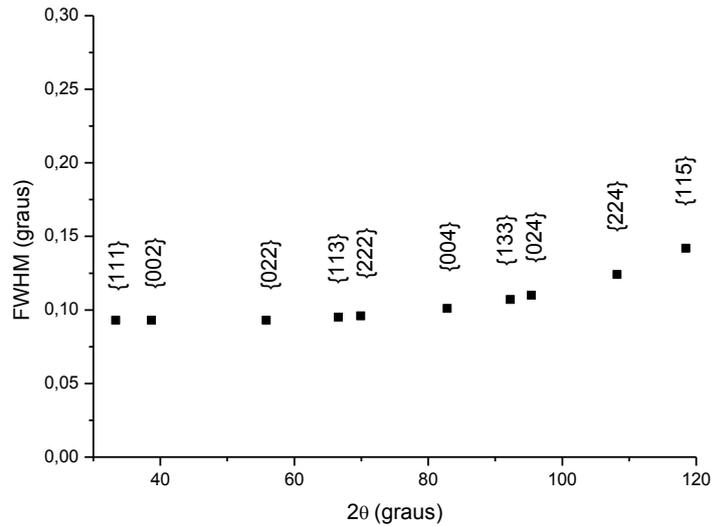
Tabela 4.21 – Valores do refinamento de AF – 10d.

{hkl}	2θ(°)	FWHM (°)	Tamanho (nm)	Erro (t)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	Erro $\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)$	Sen θ
{111}	33,350	0,093	115	12,7	0,00087	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,2869
{002}	38,686	0,093	117	12,9	0,00086	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,3312
{022}	55,823	0,093	125	14,0	0,00080	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,4681
{113}	66,565	0,095	129	14,4	0,00077	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5488
{222}	69,937	0,096	130	14,4	0,00077	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5731
{004}	82,852	0,101	135	14,5	0,00074	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,6617

{133}	92,263	0,107	138	14,3	0,00072	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7209
{024}	95,401	0,110	138	14,1	0,00072	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7396
{224}	108,217	0,124	141	13,3	0,00071	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,8101
{115}	118,455	0,142	141	12,3	0,00071	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8592

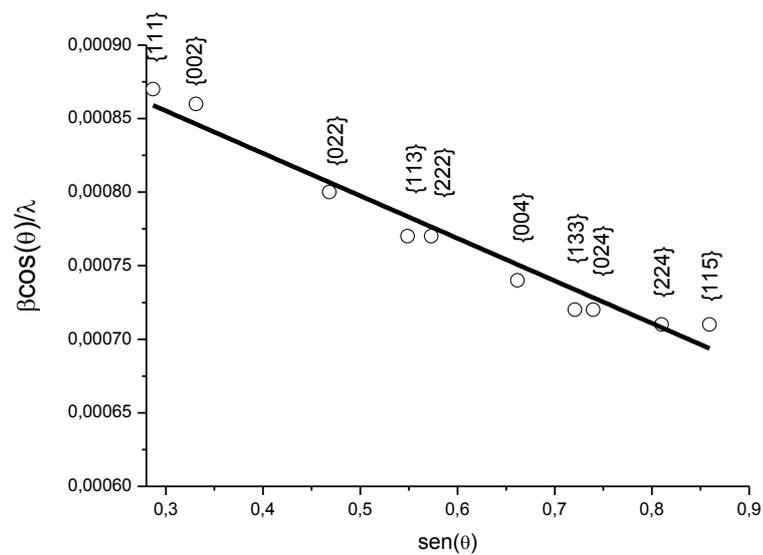
Fonte: Batista (2013).

Figura 4.28 – Gráfico da FWHM *versus* 2θ para a amostra AF – 10d.



Fonte: Batista (2013).

Figura 4.29 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 10d.

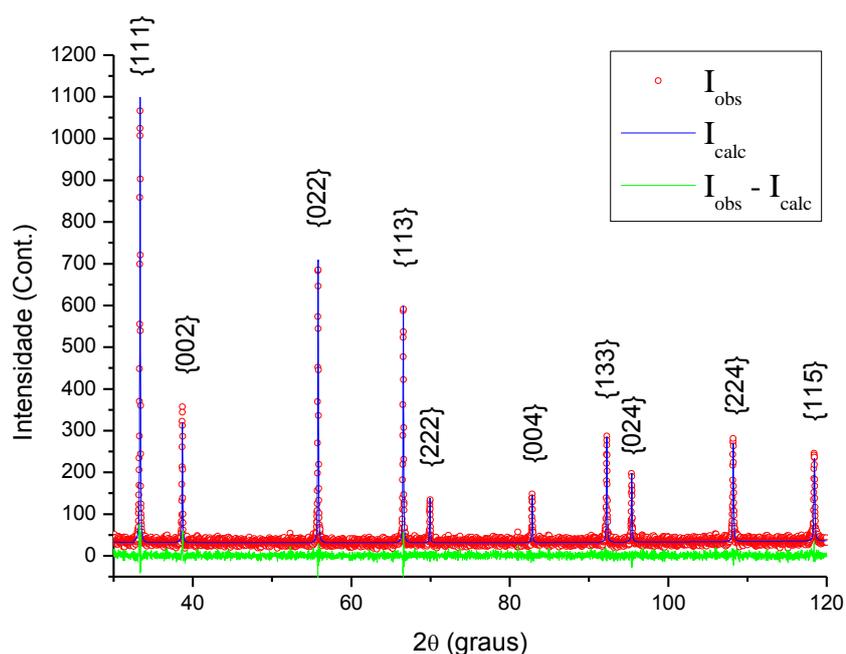


Fonte: Batista (2013).

4.2.2.2 Amostra AF-10e (72h de aquecimento).

Essa amostra passou 72h de calcinação a 1200°C. Sua largura a meia altura não apresentou melhorias com relação ao resultado anterior. Ver Tabela 4.23. O tamanho médio de suas partículas é $t = 1053\text{\AA}$ ($0,10\mu\text{m} \pm 0,00001$) e sua microdeformação de $\epsilon = -9,79 \cdot 10^{-5}$.

Figura 4.30 – Difratoograma da amostra AF – 10e (72h de aquecimento).



Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.22 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 10e.

Coeficiente	Valor
R-P	10,39%
R-WP	14,06%
R-EXP	15,98%
S	0,88

Fonte: Batista (2013).

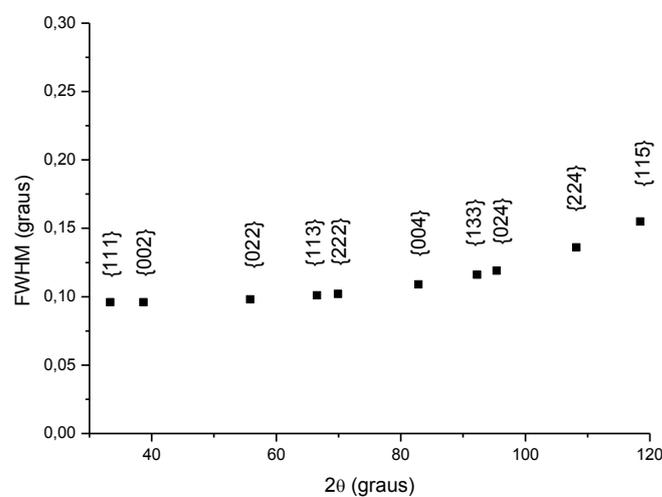
Tabela 4.23 – Valores do refinamento de AF – 10e.

{hkl}	$2\theta(^{\circ})$	FWHM ($^{\circ}$)	Tamanho (nm)	Erro (t)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	Erro ($\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$)	Sen θ
{111}	33,339	0,096	111	11,9	0,00090	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,2869
{002}	38,675	0,096	113	12,1	0,00088	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,3311
{022}	55,813	0,098	118	12,7	0,00084	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,4680

{113}	66,555	0,101	121	12,8	0,00082	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5487
{222}	69,928	0,102	123	12,8	0,00082	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5731
{004}	82,844	0,109	125	12,6	0,00080	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,6616
{133}	92,256	0,116	127	12,3	0,00078	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7209
{024}	95,394	0,119	128	12,1	0,00078	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7396
{224}	108,212	0,136	129	11,2	0,00077	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,8101
{115}	118,451	0,155	129	10,5	0,00077	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8592

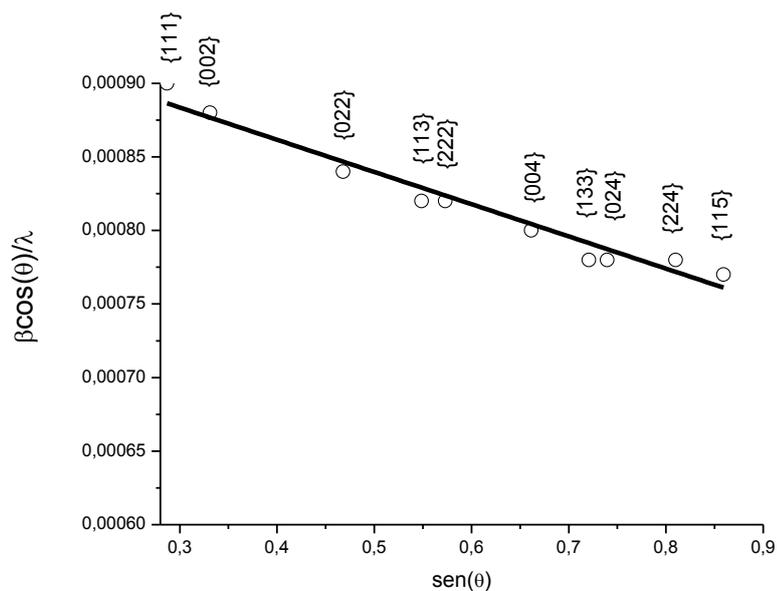
Fonte: Batista (2013).

Figura 4.31 – Gráfico da FWHM *versus* 2θ para a amostra AF – 10e.



Fonte: Batista (2013).

Figura 4.32 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 10e.



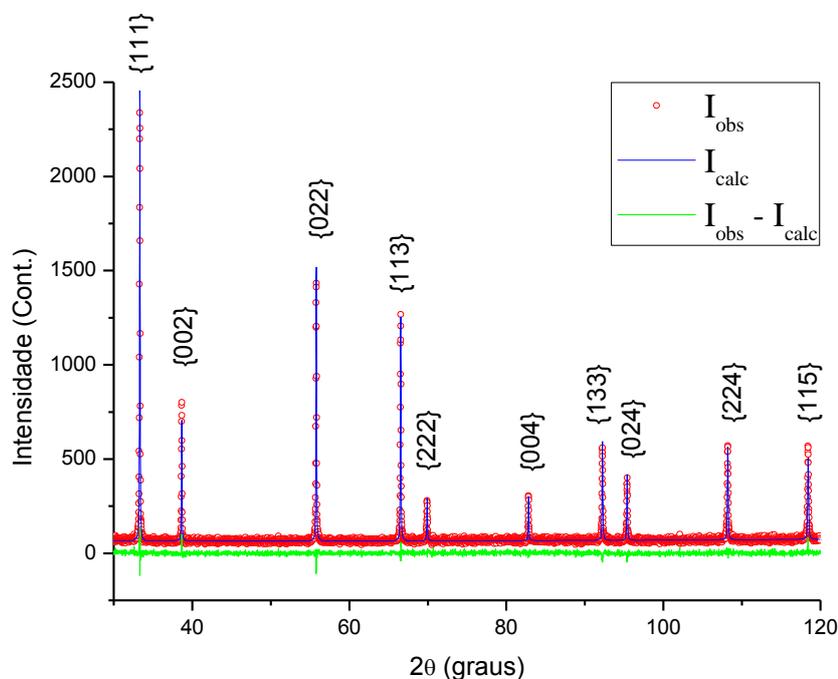
Fonte: Batista (2013).

4.2.2.3 Amostra AF-10e (fenda Soller).

Os resultados da amostra AF – 10, tanto da 1ª parte quanto da 2ª parte, não foram satisfatórios. Suas larguras ainda não estão adequadas para considerar o material como padrão. Outra característica que aparece nas amostras é que a intensidade dos picos não são altas. Uma maneira de resolver esse problema é utilizar uma fenda Soller, para diminuir a divergência do feixe incidente e difratado. Portanto, a amostra AF – 10e foi novamente analisada, porém, com o uso de uma fenda Soller de $0,04^\circ$ no feixe incidente e uma fenda Soller de $0,02^\circ$ no feixe difratado. Dessa maneira, tanto o feixe que incide quanto o feixe difratado deve ter sua divergência minimizada, antes de atingir o detector.

Observe que pela Tabela 4.32 a intensidade do difratograma aumentou para quase duas vezes o valor da intensidade dos resultados anteriores da amostra AF – 10, o que já indica a influência da utilização da fenda Soller. A largura a meia altura sofreu uma diminuição ainda bem discreta. Ver Tabela 4.25. Tira-se desses valores o tamanho médio de $t = 1115\text{\AA}$ ($0,11\mu\text{m} \pm 0,00001$) e uma microdeformação de $\epsilon = -8,40 \cdot 10^{-5}$. De certa forma, não houve uma melhoria significativa. Então deve ser analisado outro parâmetro: o fluxo.

Figura 4.33 – Difratograma da amostra AF – 10e (72h de aquecimento – fenda Soller).



Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.24 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 10e (fenda Soller).

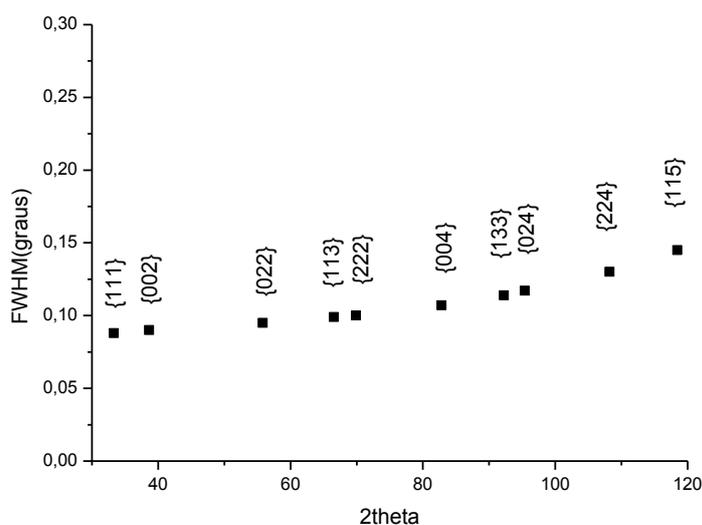
Coeficiente	Valor
R-P	7,67%
R-WP	9,71%
R-EXP	11,14%
S	0,87

Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.25 – Valores do refinamento de AF – 10e (fenda Soller).

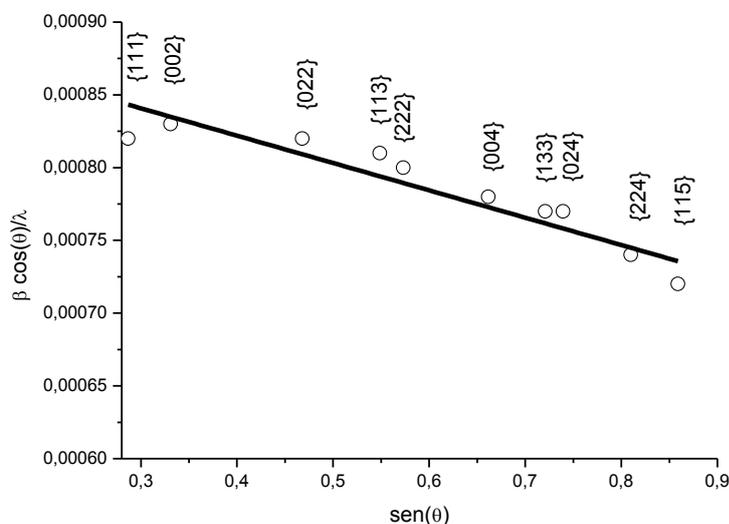
{hkl}	$2\theta(^{\circ})$	FWHM ($^{\circ}$)	Tamanho (nm)	Erro (t)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	Erro $(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda})$	Sen θ
{111}	33,325	0,088	122	14,1	0,00082	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,2867
{002}	38,661	0,090	121	13,8	0,00083	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,3310
{022}	55,799	0,095	122	13,4	0,00082	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,4679
{113}	66,542	0,099	124	13,3	0,00081	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5486
{222}	69,915	0,100	125	13,3	0,00080	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5730
{004}	82,831	0,107	128	13,0	0,00078	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,6615
{133}	92,243	0,114	130	12,7	0,00077	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7208
{024}	95,381	0,117	130	12,5	0,00077	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7395
{224}	108,199	0,130	134	12,2	0,00074	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,8100
{115}	118,439	0,145	138	11,8	0,00072	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8591

Fonte: Batista (2013).

Figura 4.34 – Gráfico da FWHM versus 2θ para a amostra AF – 10e (fenda Soller).

Fonte: Batista (2013).

Figura 4.35 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 10e (fenda Soller).



Fonte: Batista (2013).

A Tabela 4.26 sumariza os valores de tempo, tamanho e microdeformação para as alíquotas da amostra AF – 10.

Tabela 4.26 – Valores dos tamanhos e microdeformações de cristais de óxido de cério referentes as várias temperaturas de calcinação de AF - 10.

	Amostra	Tempo de calcinação (h)	Tamanho (Å) - WH	Tamanho (Å) - Scherrer	Microdeformação
1ª parte	AF – 10a	10	1223	1374	$-5,63 \cdot 10^{-5}$
	AF – 10b	20	1150	1329	$-8,65 \cdot 10^{-5}$
2ª parte	AF – 10d	36	1061	1310	$-1,29 \cdot 10^{-4}$
	AF – 10e	72	1053	1226	$-9,79 \cdot 10^{-5}$
	AF – 10e (Soller)	72	1114	1273	$-8,40 \cdot 10^{-5}$

Fonte: Batista (2013).

4.3 AMOSTRA AF – 11

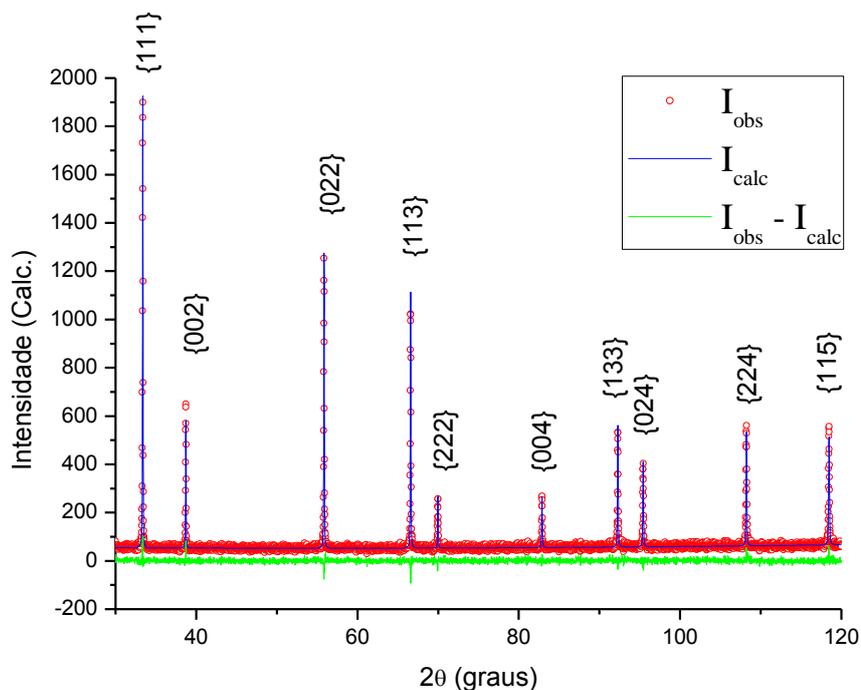
Nesta amostra foi usada a fenda Soller, nas mesmas condições que AF – 10e (Soller). Também foi dividida em duas partes para avaliar duas mudanças de parâmetros relacionados a rotação e ao fluxo. A amostra AF – 11a foi calcinada a 1200°C por 72h, com rotação, sem nenhum intervalo e sem fluxo de ar. A amostra AF – 11b, deveria ser

calcinação nas mesmas condições, porém com rotação por apenas 12h e as 60h restantes sem a rotação. Contudo, apenas para amostra AF – 11a foi possível concluir o processo.

4.3.1 Amostra AF-11a (72h de aquecimento sem fluxo de ar).

Como foi dito anteriormente, o parâmetro a ser alterado foi o fluxo de ar. Aqui, a calcinação se deu sem esse fluxo, para verificar se o mesmo intervém no crescimento das partículas de óxido de cério. Este é o melhor resultado obtido, em termos de largura a meia altura, no difratômetro PanAlytical. Como pode ser observado, segundo a Tabela 4.28, a largura a meia altura diminuiu consideravelmente em relação a todos os outros resultados anteriores. De tal modo que o tamanho médio das partículas é $t = 1231\text{Å}$ ($0,12\mu\text{m} \pm 0,00001$) e sua microdeformação de $\epsilon = -7,66 \cdot 10^{-5}$.

Figura 4.36 – Difratoograma da amostra AF – 11a (72h de aquecimento).



Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.27 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 11a.

Coeficiente	Valor
R-P	8,49%
R-WP	10,83%
R-EXP	12,32%
S	0,88

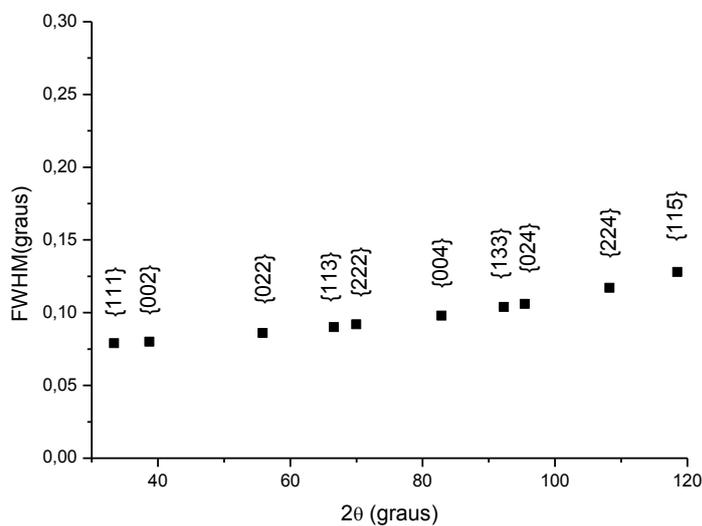
Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.28 – Valores do refinamento de AF – 11a.

{hkl}	$2\theta(^{\circ})$	FWHM ($^{\circ}$)	Tamanho (nm)	Erro (t)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	Erro ($\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$)	Sen θ
{111}	33,381	0,079	135	17,5	0,00074	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,2872
{002}	38,718	0,080	136	17,4	0,00074	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,3315
{022}	55,853	0,086	135	16,4	0,00074	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,4683
{113}	66,592	0,090	136	16,0	0,00073	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5490
{222}	69,961	0,092	136	15,7	0,00074	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5733
{004}	82,877	0,098	140	15,4	0,00072	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,6618
{133}	92,284	0,104	142	15,1	0,00070	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7211
{024}	95,423	0,106	144	15,1	0,00070	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7398
{224}	108,233	0,117	149	14,8	0,00067	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,8102
{115}	118,470	0,128	157	14,8	0,00064	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8593

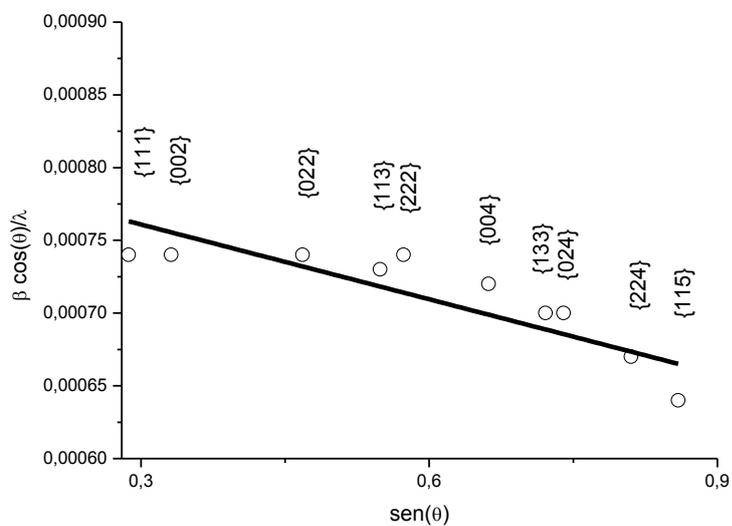
Fonte: Batista (2013).

Como é possível notar, os valores da largura a meia altura, são inicialmente, baixos. A Figura 4.37 apresenta o gráfico de FWHM *versus* 2θ . O valor da FWHM deste material já está comparável ao publicado por Balzar, (BALZAR, 2004). Ver Figura 4.53.

Figura 4.37 – Gráfico da FWHM *versus* 2θ para a amostra AF – 11a.

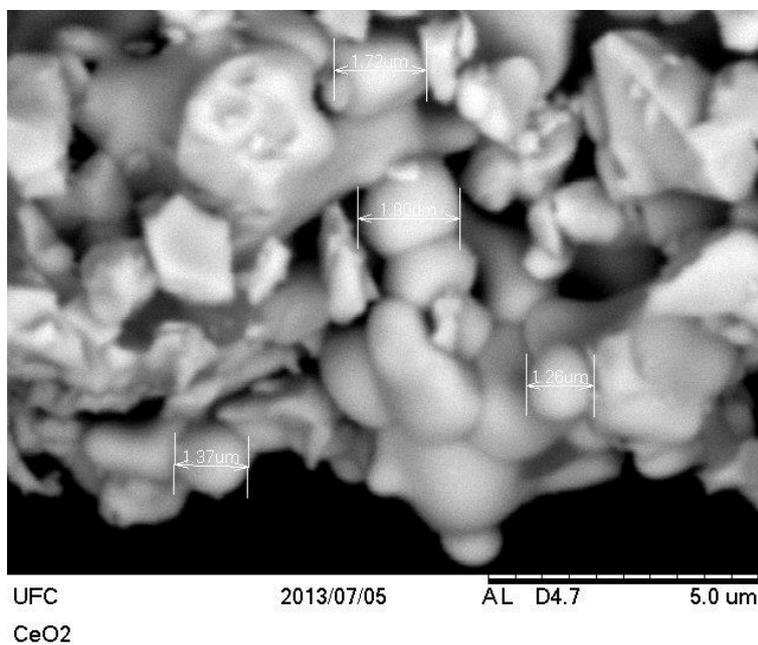
Fonte: Batista (2013).

Figura 4.38 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 11a.



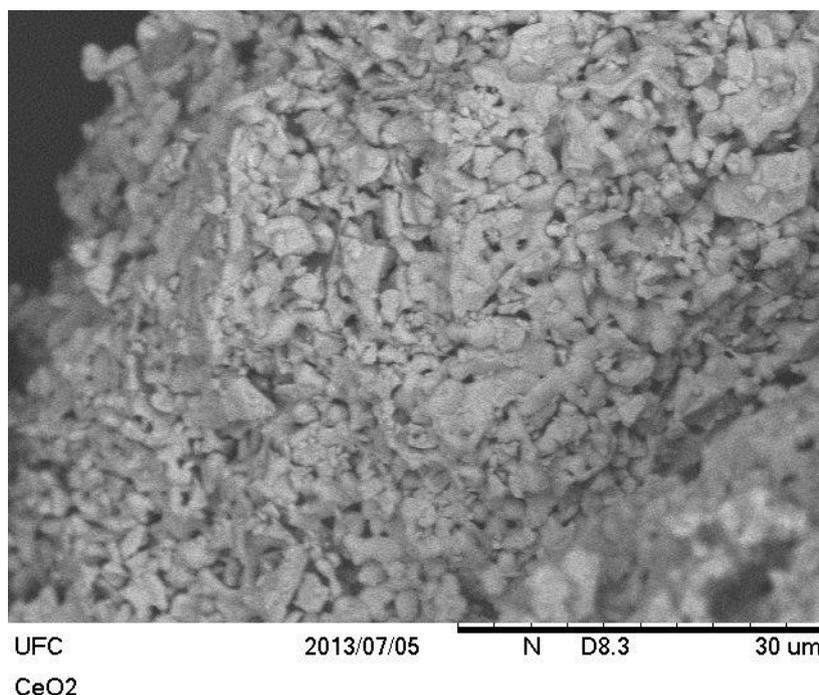
Fonte: Batista (2013).

Figura 4.39 – MEV de AF – 11a.



Fonte: Batista (2013).

Figura 4.40 – Aglomerado de partículas de AF – 11a.



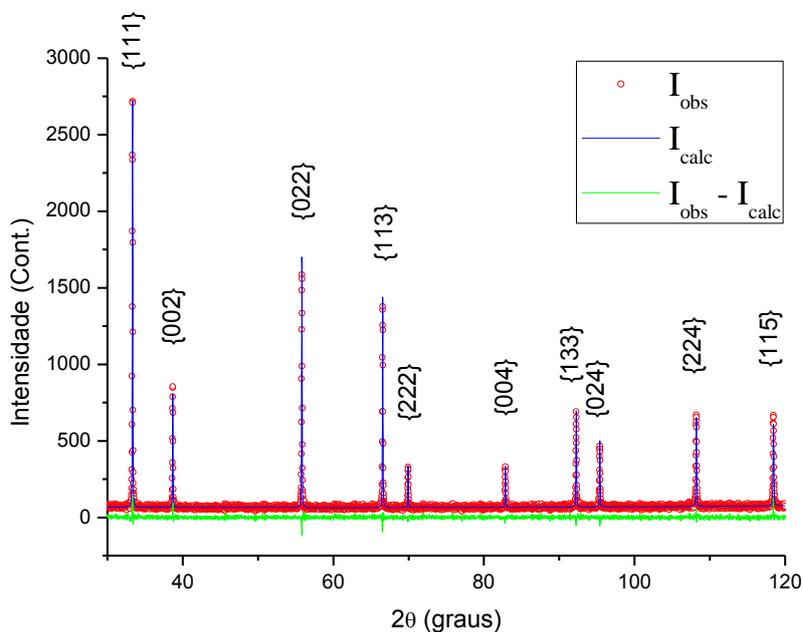
Fonte: Batista (2013).

4.3.2 Amostra AF-11a (desaglomerada e peneirada).

As microscopias apresentadas na Figura 4.39 e Figura 4.40, revelam que a amostra parece ter uma tendência a coalescer. Então foi utilizado um sonicador, na tentativa de desaglomerar as partículas. Em seguida foi feito um peneiramento com uma peneira de malha $10\mu m$. E em seguida realizada uma nova medida de difração, que é apresentada a seguir.

O tamanho médio dessas partículas por Williamson-Hall é de $t = 1233\text{\AA}$ ($0,12\mu m \pm 0,00001$) e sua microdeformação de $\epsilon = -7,25 \cdot 10^{-5}$. Já por Scherrer, fica, $t = 1402\text{\AA}$ ($0,14\mu m \pm 0,00001$). Esse foi o melhor resultado, tendo em vista os parâmetros variados nas medidas. Essas mesmas medidas foram realizadas no material padrão hexaboreto de lantânio, adquirido do NIST, com referência SRM660b.

Figura 4.41 – Difratoograma de AF – 11a após processo de desaglomeração e peneira-
mento.



Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.29 – Valores dos coeficientes de refinamento de AF – 11a.

Coeficiente	Valor
R-P	7,66%
R-WP	9,80%
R-EXP	11,19%
S	0,88

Fonte: Batista (2013).

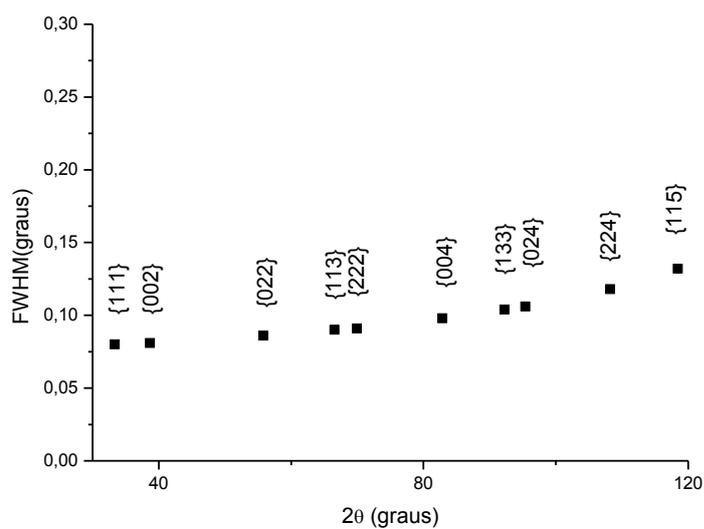
Tabela 4.30 – Valores do refinamento de AF – 11a (desaglomerada e peneirada).

{hkl}	2θ(°)	FWHM (°)	Tamanho (nm)	Erro (t)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	Erro ($\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$)	Sen θ
{111}	33,346	0,080	134	17,1	0,00075	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,2869
{002}	38,682	0,081	134	17,0	0,00075	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,3312
{022}	55,819	0,086	135	16,3	0,00074	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,4681
{113}	66,561	0,090	136	16,0	0,00073	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5487
{222}	69,933	0,091	137	16,0	0,00073	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5731
{004}	82,848	0,098	139	15,4	0,00072	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,6616
{133}	92,260	0,104	142	15,1	0,00070	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7209

{024}	95,398	0,106	144	15,1	0,00070	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7396
{224}	108,215	0,118	148	14,6	0,00067	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,8101
{115}	118,453	0,132	152	14,0	0,00066	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8592

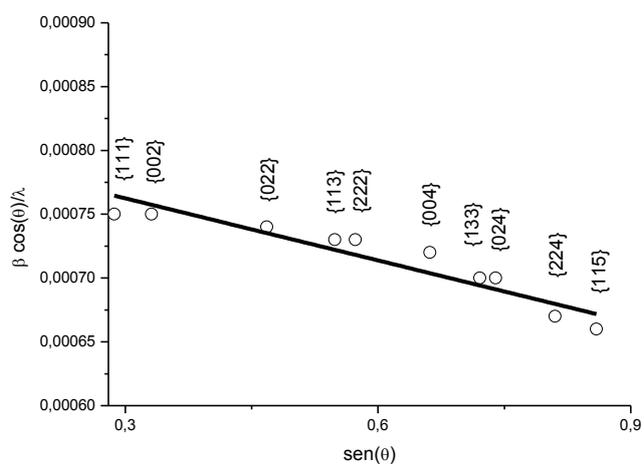
Fonte: Batista (2013).

Figura 4.42 - Gráfico da FWHM *versus* 2θ para a amostra AF – 11a (desaglomerada e peneirada).



Fonte: Batista (2013).

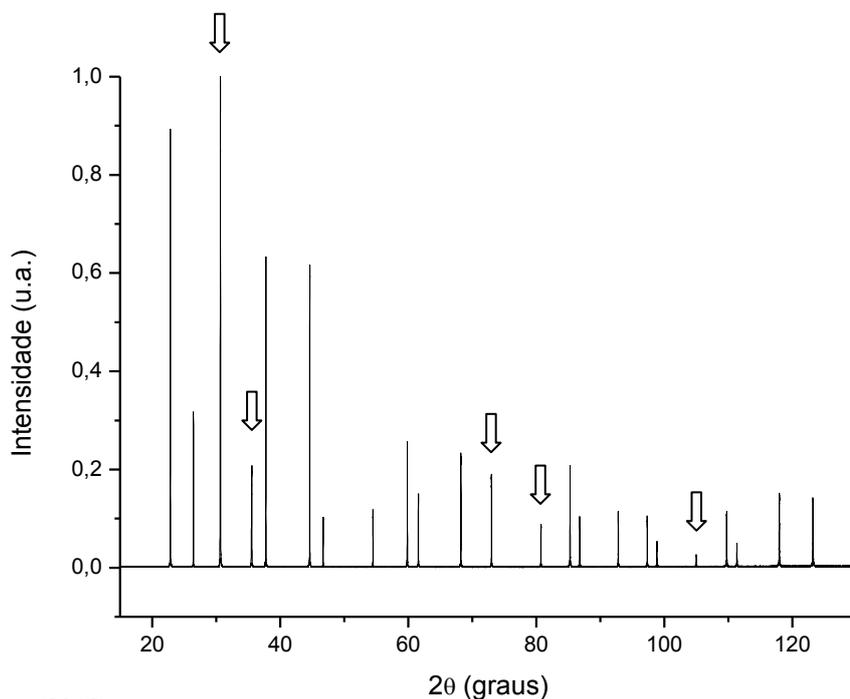
Figura 4.43 – Gráfico de Williamson-Hall para AF – 11a (desaglomerada e peneirada).



Fonte: Batista (2013).

Dessa mesma amostra, foi feita a medida em uma fonte de radiação síncrotron. O comprimento de onda utilizado foi de $\lambda = 1,240141\text{\AA}$. Porém, em virtude de problemas durante a medida, no difratograma aparecem alguns picos referentes ao alumínio, que compõe o porta amostra. Para essa radiação, a largura desses picos foi da ordem de $0,02^\circ$.

Figura 4.44 – Difratograma (normalizado) de AF – 11a após processo de peneiramento, em fonte de luz síncrotron. Os picos indicados pelas setas são do Alumínio.

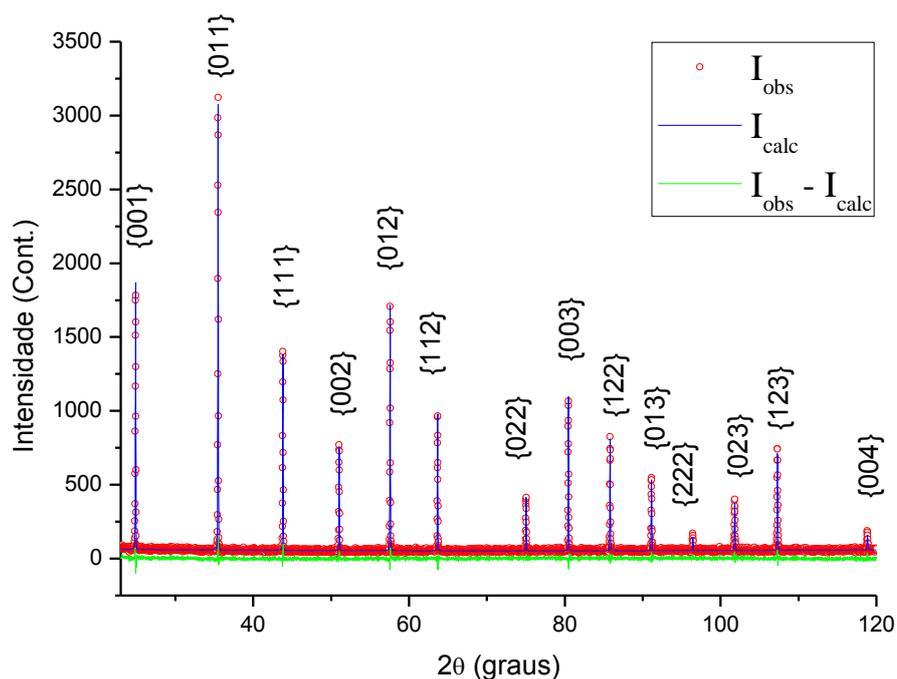


Fonte: Batista (2013).

4.3.3 Hexaboreto de lantânio (LaB_6).

Essa amostra de LaB_6 foi adquirida do *NIST* (SRM660b). O tamanho médio de suas partículas é de 1156\AA ($0,11\mu m \pm 0,00001$) e sua microdeformação é $\epsilon = -1,33 \cdot 10^{-4}$. Por esses valores é possível comparar o LaB_6 com o CeO_2 .

Figura 4.45 – Difratoograma do hexaboreto de lantânio.



Fonte: Batista (2013).

Tabela 4.31 – Valores dos coeficientes de refinamento de LaB_6 .

Coeficiente	Valor
R-P	8,32%
R-WP	10,80%
R-EXP	11,96%
S	0,90

Fonte: Batista (2013).

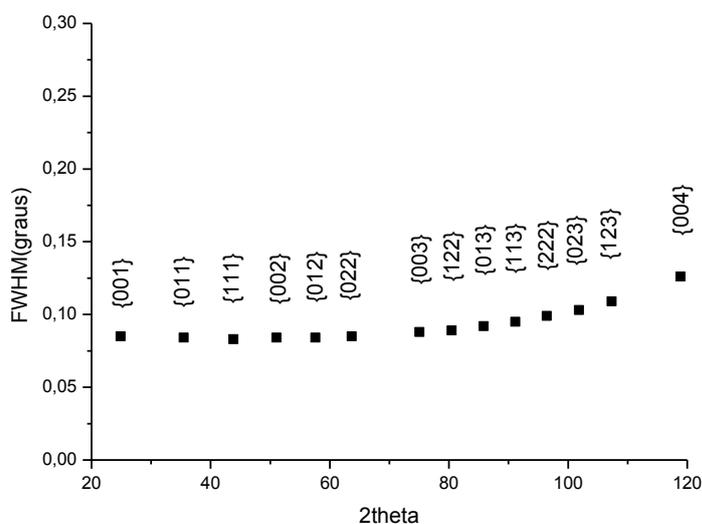
Tabela 4.32 – Valores do refinamento de LaB_6 .

{hkl}	$2\theta(^{\circ})$	FWHM ($^{\circ}$)	Tamanho (nm)	Erro (t)	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	Erro ($\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$)	Sen θ
{001}	24,908	0,085	123	14,8	0,00081	$10,0 \cdot 10^{-5}$	0,2157
{011}	35,491	0,084	128	15,6	0,00078	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,3048
{111}	43,823	0,083	133	16,5	0,00075	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,3732
{002}	51,039	0,084	135	16,7	0,00074	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,4308
{012}	57,580	0,084	139	17,3	0,00072	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,4816
{112}	63,676	0,085	142	17,5	0,00070	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,5275
{022}	75,039	0,088	147	17,8	0,00068	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,6090
{003}	80,472	0,089	151	18,2	0,00066	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,6459

{122}	80,472	0,089	151	17,9	0,00066	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,6459
{013}	85,819	0,092	152	17,7	0,00066	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,6808
{113}	91,129	0,095	154	17,4	0,00065	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7140
{222}	96,448	0,099	155	17,2	0,00064	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,7458
{023}	101,824	0,103	158	16,7	0,00063	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,8592
{123}	107,308	0,109	159	15,4	0,00063	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,7458
{004}	118,860	0,126	160	15,4	0,00063	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,8055

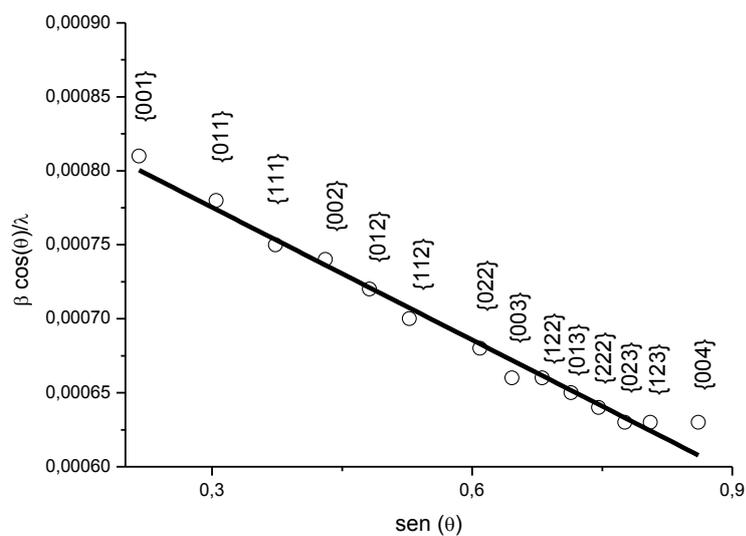
Fonte: Batista (2013).

Figura 4.46 - Gráfico da FWHM *versus* 2θ para o LaB_6 .



Fonte: Batista (2013).

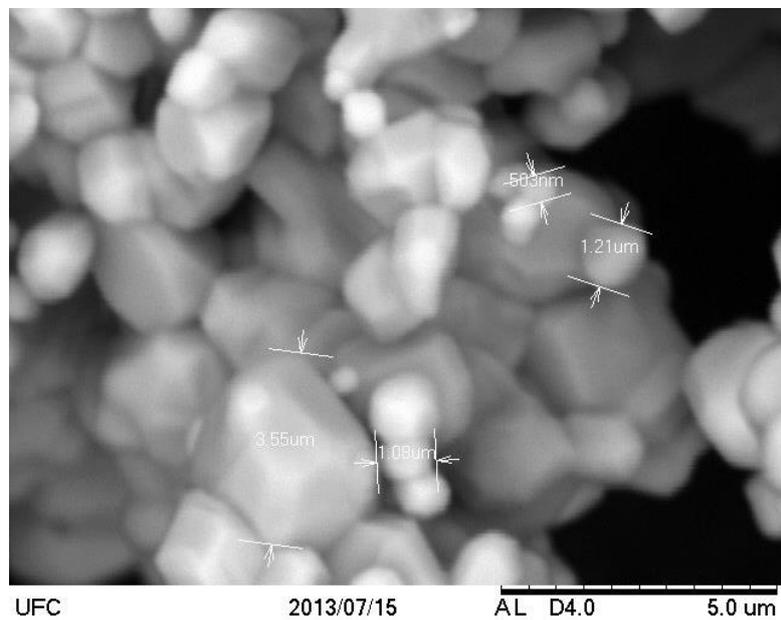
Figura 4.47 – Gráfico de Williamson-Hall para o LaB_6 .



Fonte: Batista (2013).

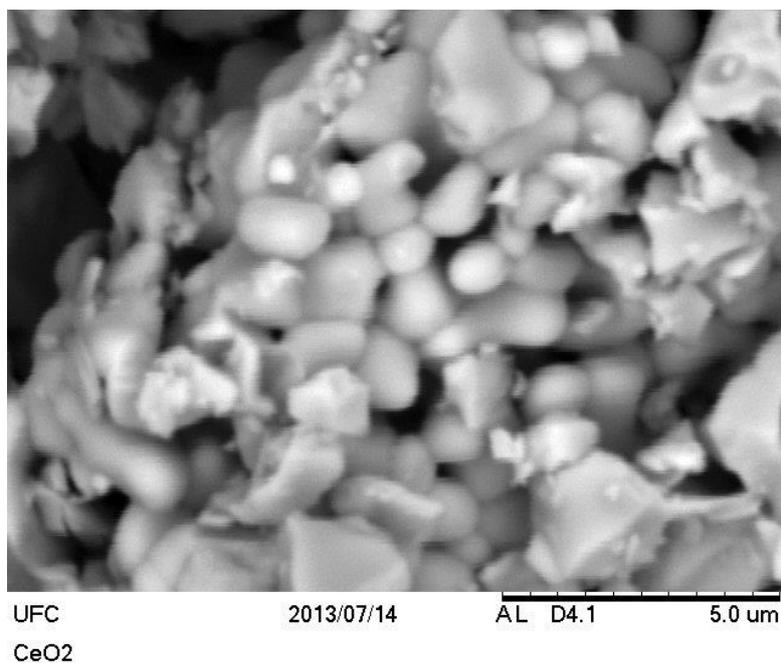
Foram realizadas as microscopias do LaB_6 e do CeO_2 para verificação desses tamanhos. O resultado está apresentado nas figuras a seguir.

Figura 4.48 – Microscopia do LaB_6 , código de referência SRM660b.



Fonte: Batista (2013).

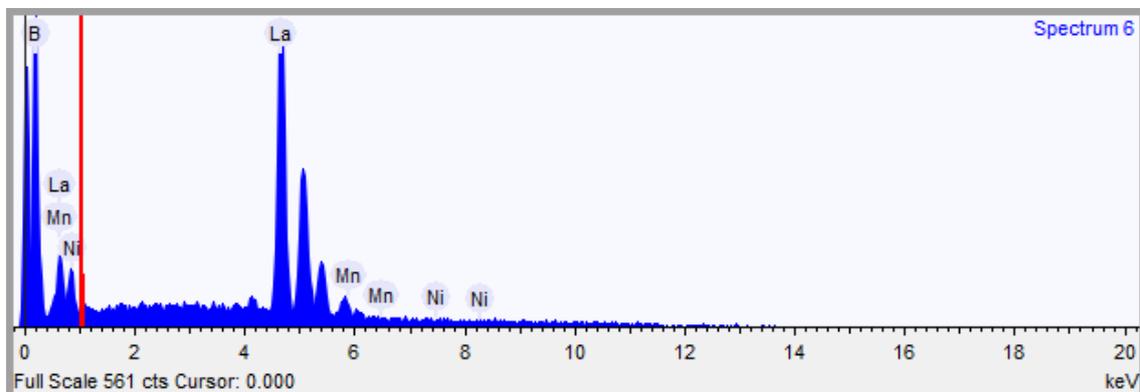
Figura 4.49 – Microscopia do CeO_2 após desaglomeração e peneiramento.



Fonte: Batista (2013).

Foram realizadas medidas de EDS para verificação da existência de outros elementos químicos na estrutura de cada material analisado. Para o LaB_6 obteve-se,

Figura 4.50 – EDS para o LaB_6 .



Fonte: Batista (2013).

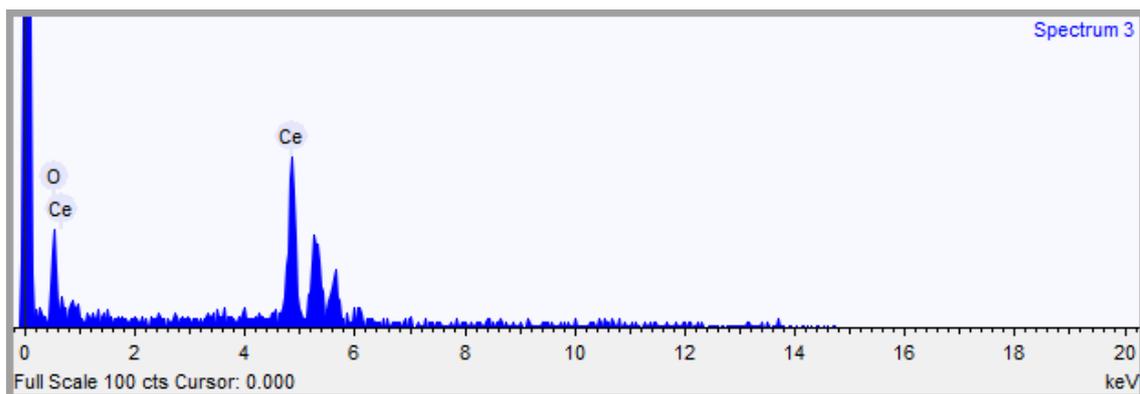
Tabela 4.33 – Quantidade dos elementos que compõem o LaB_6 .

Elemento	Peso %
Boro	35,576
Lantânio	62,226
Manganês	0,198

Fonte: Batista (2013).

E para o óxido de cério,

Figura 4.51 - EDS para o CeO_2 .



Fonte: Batista (2013).

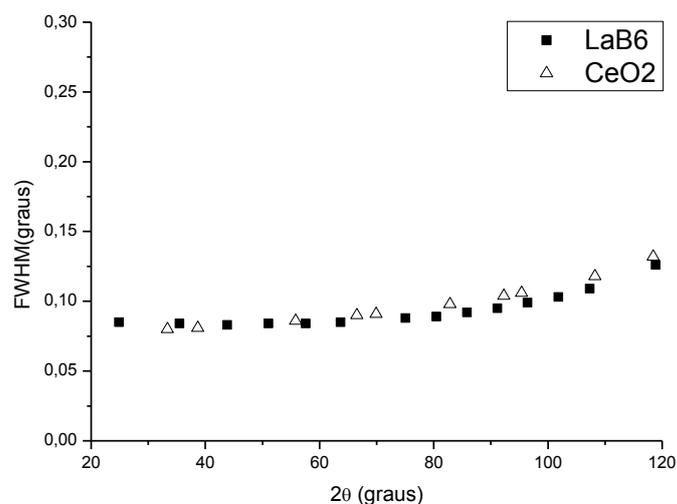
Tabela 4.34 - Quantidade dos elementos que compõem o LaB_6 .

Elemento	Peso %
Oxigênio	15,682
Cério	84,318

Fonte: Batista (2013).

Tanto na estrutura do CeO_2 quanto na do LaB_6 , a presença de outros elementos não interfere significativamente. Isso aproxima mais ainda o CeO_2 do LaB_6 , para o seu uso como material padrão de referência para determinação da largura instrumental. Comparativamente, as larguras a meia alturas do CeO_2 e do LaB_6 também estão muito próximas entre si. Veja a Figura 4.52.

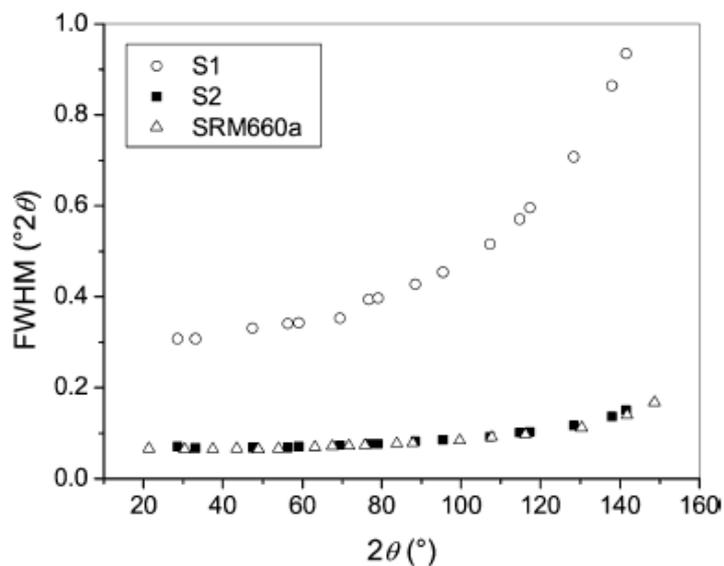
Figura 4.52 – Comparação das FWHM do LaB_6 (SRM660b) com as do CeO_2 (AF – 11a desaglomerada e peneirada).



Fonte: Batista (2013).

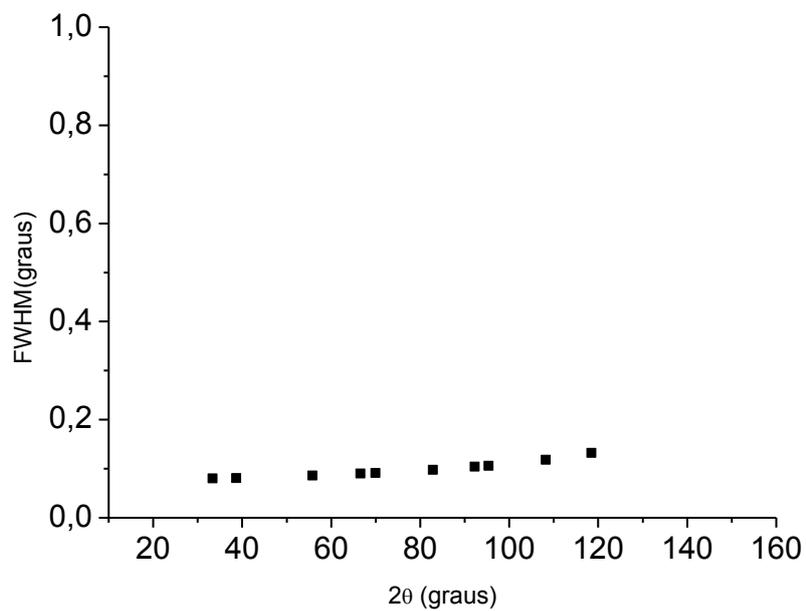
A Figura 4.53 mostra o resultado obtido por Balzar, (BALZAR *et al*, 2004). A legenda corresponde a óxido de cério sintetizado (S1), adquirido da Nanotech (S2) e do LaB_6 (SRM660a). Comparando a Figura 4.53 com a Figura 4.54 é possível verificar uma proximidade nos valores das FWHM do óxido de cério obtido neste trabalho com a amostra S2 apresentada por Balzar.

Figura 4.53 – FWHM do óxido de cério (S2) adquirido da *Nanotech* e tratado termicamente.



Fonte: Balzar *et al* (2004).

Figura 4.54 – FWHM do óxido de cério sintetizado neste trabalho.



Fonte: Batista (2013).

5 CONCLUSÃO

Baseado nos resultados obtidos, conclui-se que o óxido de cério tem um alto potencial para ser utilizado como material padrão de referência para determinação da largura instrumental. Servindo como uma opção além do hexaboreto de lantânio. Os valores das larguras dos picos de difração nos difratogramas do CeO_2 apresentam-se muito semelhantes aos do LaB_6 . O nível de microdeformação óxido de cério, também é tão baixo quanto o do hexaboreto de lantânio. Os resultados de EDS indicaram pouquíssimos elementos “estranhos”, mostrando uma compatibilidade entre ambos os materiais, e as formas das partículas do CeO_2 observadas por microscopia apresentam-se comparáveis com o LaB_6 .

A largura mais estreita encontrada neste trabalho foi de aproximadamente $0,08^\circ$. É possível que essa seja a largura instrumental do difratômetro usado, pois este valor foi encontrado pelo óxido de cério (sintetizado) e corroborado pelo hexaboreto de lantânio. Ver Tabela 4.30 e Tabela 4.32.

Como era esperado, as partículas que possuem baixa microdeformação, o valor de seus tamanhos calculados por Scherrer ou por Williamson-Hall estão muito próximos. A diferença entre os valores se deve, ainda, pela microdeformação que é considerada na equação de Williamson-Hall e não é considerada na equação de Scherrer.

É fato, que ainda há muito a se melhorar neste estudo. Variar outros parâmetros e tentar analisar os que foram iniciados e não foram concluídos, como por exemplo, realizar a calcinação com 72h de duração e rotação por apenas 12h, com fluxo e sem fluxo de ar.

REFERÊNCIAS

- [1] AUDEBRAND, N.; AUFRÉDIE, J. P.; LOUËR, D. An X-ray diffraction powder study of the microstructure and growth kinetics of nanoscale crystallites obtained from hydrated cerium oxides. **Chem. Mater.**, [S. l.], v. 12, p. 1791 – 1799, n. 6, fev./abr. 2000.
- [2] BALZAR, D. *et al.* Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample. **J. Appl. Cryst.**, [S. l.], v. 37, p. 911 – 924, fev./set. 2004.
- [3] BATTERMAN, B. W.; COLE, H. Dynamical diffraction of X-rays by perfect crystals. **Rev. Mod. Phys.** [S. l.], v. 36, p. 681 – 717, 1964.
- [4] BUHRKE, V. E.; JENKINS, R. SMITH, D. K. **A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis.** New York: Wiley-VCH, 1998.
- [5] CARVALHO, J. A. **Construção de um forno tubular rotativo utilizando lâmpadas halógenas para a síntese de nanopartículas.** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- [6] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction.** 3. ed. Canadá: Addison-Wesley Publishing Company, 2001.
- [7] FERNANDES, F. M. B. **Aplicações da difração de raios X ao estudo de materiais.** Universidade Nova Lisboa, [s.n.]: Lisboa, 2004.
- [8] GALVÃO, A. S. **Desenvolvimento de amostras padrão para difratometria.** 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências da Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2011.
- [9] GONÇALVES, N. S. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ferritas de níquel e de cobalto preparadas pelo método sol-gel proteico.** 2011. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- [10] HALL, W. H. X-ray line broadening in metals. **Proc. Phys. Soc. A**, [S. l.], v. 62, p. 741 – 743, ago. 1949.
- [11] IANOV, V. K. *et al.* Fractal structure of ceria nanopowders. **Inorg. Mater.** [S. l.], v. 44, p. 272 – 277, mai/2007. 2008.
- [12] JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray Powder Diffractometry.** New York: John Wiley & Sons, 1996.

- [13] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures**: for polycrystalline and amorphous materials. 2. ed. Canadá: John Wiley & Sons, 1974.
- [14] LANGFORD, J. I.; LOUËR, D. Powder Diffraction. **Rep. Prog. Phys.** [S.l.], v. 59, p. 131 – 234, 1996.
- [15] LEONARDI, A.; LEONI, M. SCARDI, P. Atomistic interpretation of microstrain in diffraction line profile analysis. **Thin Solid Films.** [S. l.], v. 530, p. 40 – 43, 2013.
- [16] Line position and line shape standard for powder diffraction. Certificate. Standard Reference Material 660b. National Institute of Standard and technology - NIST.
- [17] MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Quim. Nova**, [S. l.], v. 30, p. 2001 – 2006, n. 8, mar./out. 2007.
- [18] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. S. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Quim. Nova**, [S. l.], v. 28, p. 111 – 117, n. 1, jan./jun. 2005.
- [19] MASIMOV, M. X-ray extinction changes due to dislocations. **J. Appl. Cryst.**, [S.l.], v. 40, p. 990 – 998, mar./ago. 2007.
- [20] MUNIZ, F. T. L. **Estudo dos perfis pela teoria dinâmica da difração de raios-X**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- [21] *NATIONAL INSTITUTE OF STANDARD AND TECHNOLOGY - NIST*. Disponível em: <<http://www.nist.gov/index.html>>. Acesso em: 19 nov. 2012.
- [22] NUFFIELD, E. W. **X-ray diffraction methods**. New York: John Wiley & Sons, 1966.
- [23] OLIVEIRA, M. J. C. Síntese do óxido de cério (CeO_2) com alta área superficial por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. **Ver. Elet. Mat. Proc.** [S.l.], v. 63, p. 170 – 174, 2011.
- [24] PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. 2. ed. Nova Iorque: Springer, 2009.
- [25] QUEIROZ, C. A. S. *et al.* Síntese e caracterização de precursores de óxido de cério de alta pureza. **Cerâmica**. [S.l.], v. 47, p. 45 – 50, 2001.
- [26] RUGGIERO, M. A. G.; LOPES, V. L. R. **Cálculo numérico, aspectos teóricos e computacionais**. São Paulo: Pearson, 2009.
- [27] SANTOS, C. O. P. **Aplicações do método de Rietveld e potencialidades de método de Scarlett-Madsen**. [S.l.], [S.n.], 2009.

- [28] SASAKI, J. M.; BLEICHER, L. **Introdução a difração de raios-X em cristais**. Universidade Federal do Ceará, [s.n.]: Fortaleza, 2000.
- [29] SCHUARZENBACH, D. **Crystallography**. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [30] SOUZA, J.; JUNIOR, H. R. P. Filmes finos de CeO_2 depositados por spray pirólise. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 12. P. 30 – 43, n. 1, mar./Nov. 2007.
- [31] TAYLOR, J. K. **Handbook for SRM users**. NIST Special Publication. 1985.
- [32] UEKAWA, N. *et al.* Low temperature synthesis and characterization of porous anatase TiO_2 nanoparticles. **J. Coll. Inter. Scien.** [S.l.], v. 250, p. 285 – 290, out/2001 – ago/2002. 2002.
- [33] WARREN, B. E.; AVERBACH, B. L. The effect of coldwork distortion on X-ray patterns. **J. Appl. Cryst.**, [S.l.], v. 21, p. 595 – 599, 1950.
- [34] WARREN, B. E.; AVERBACH, B. L. The separation of coldwork distortion and Particles size broadening in X-ray patterns. **J. Appl. Cryst.**, [S.l.], v. 23, p. 497 – 498, 1952.
- [35] WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metall.**, [S. l.], v. 01, p. 22 – 31, jan. 1953.
- [36] X-ray powder diffraction intensity set. Certificate. Standard Reference Material 674b. National Institute of Standard and technology - NIST.
- [37] YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. New York: Oxford Science Publications, 1993.
- [38] ZACHARIASEN, W. H. **Theory of X-ray diffraction in crystals**. New York: Dover Publications, Inc., 1945.