



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MOLECULARES

**DETERMINAÇÃO DO GRAU DE HIDRATAÇÃO DA NÍQUEL –
FLUROHECTORITA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X ORIUNDOS DE
FONTE DE LUZ SÍNCROTRON.**

Jeane Silveira de Oliveira*

Orientador : Prof. Dr. Luciano Ribeiro

*Bolsista CAPES

ANÁPOLIS – GO

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MOLECULARES

Jeane Silveira de Oliveira

**DETERMINAÇÃO DO GRAU DE HIDRATAÇÃO DA NÍQUEL –
FLUROHECTORITA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X ORIUNDOS DE
FONTE DE LUZ SÍNCROTRON.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás, Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, como requisito necessário para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares (Físico-Química Molecular).

Orientador: Prof. Dr. Luciano Ribeiro

*Bolsista CAPES

ANÁPOLIS – GO

2013

DETERMINAÇÃO DO GRAU DE HIDRATAÇÃO DA NÍQUEL-FLUOROHECTORITA
POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X ORIUNDOS DE FONTE DE LUZ SÍNCROTRON

JEANE SILVEIRA DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada por:



Prof. Dr. Luciano Ribeiro (UEG)



Prof. Dr. José Daniel Ribeiro de Campos (UEG)



Profa. Dra. Maria Suely Pedrosa Mundim (UnB)

ANÁPOLIS – GO
OUTUBRO 2013

“Como é feliz o homem que acha a sabedoria, o homem que obtém entendimento, pois a sabedoria é mais proveitosa do que a prata e rende mais do que o ouro.”

Provérbios de Salomão (3:13 e 14)

AGRADECIMENTOS

Tenho muito a agradecer:

Ao meu orientador, Prof. Luciano Ribeiro, pela atenção, paciência, compreensão e principalmente pela oportunidade de trabalhar com ele. Quero expressar meu respeito pela pessoa do meu orientador, minha gratidão por todas as vezes que o incomodei com minhas dúvidas e ele prontamente me ajudou, por me tranquilizar nas apresentações de trabalho e principalmente por acreditar na minha capacidade. Agradeço também pelos conselhos que me deu ao longo do trabalho, conselhos que vou lembrar a vida inteira.

A Ediléia pelo apoio dado ao longo desses dois anos, pelas conversas que tivemos, enfim, por tudo o que ela fez por mim e meus colegas.

Aos professores Solemar Silva Oliveira, Hamilton Barbosa Napolitano e José Divino dos Santos pela atenção dada no decorrer das disciplinas.

A Capes pelo apoio financeiro.

Ao meu amigo Eduardo pelo companheirismo no curso das disciplinas, pelos conselhos e pela amizade que cultivamos nesse tempo. Ao José Elias pelos conselhos e pela amizade. As minhas queridas amigas Lauriane e Christina pela amizade, carinho e confiança que me passam.

A minha Mãe, ao meu irmão Daniel, por todo apoio que me deram, pelo incentivo, pela paciência e principalmente pelo amor e o carinho que sempre me deram.

Ao Marcelo, por todo o carinho e dedicação que têm dado a mim e a minha família, pela amizade e por todas as vezes que me faz sorrir.

Enfim, muito obrigada a todos os meus amigos e colegas....

RESUMO

As argilas são um dos principais constituintes do solo e são largamente utilizadas devido às suas propriedades: de plasticidade, maleabilidade, afinidade pela água e aderência a certas superfícies. Elas apresentam a propriedade de serem “empilhadas” devido à intercalação de íons. As fluorohectoritas são argilas quimicamente sintetizadas, consideradas puras. Apresentam estrutura 2:1 e suas plaquetas apresentam tamanho variando entre 20 nm e 10 µm, no caso da níquel-fluorohectorita (Ni-FH), o cátion intercalante é o níquel. De acordo com a literatura, a troca do cátion intercalante altera as propriedades da fluorohectorita. Muitos estudos têm sido realizados para a Sódio-Fluorohectorita (Na-FH), mas pouco se conhece sobre a Ni-FH, diante disso propôs-se um estudo do comportamento da argila num intervalo de temperatura próximo à ambiente. Para obtenção de dados que permitissem analisar o comportamento dos regimes de hidratação da Ni-FH, foi realizada difração de raios X em uma amostra, com varreduras de intervalos precisos de 1 °C, na região da temperatura ambiente, sem um controle da umidade relativa e pressão atmosférica na amostra. Os padrões de difração obtidos passaram por normalização, remoção de *background* e ajustes com a função pseudo-Voigt para suavizar as curvas experimentais e obter parâmetros que permitissem analisar como a Ni-FH comporta-se sob variações de temperatura. Através das posições dos picos, calculou-se a distância basal da argila para cada um dos valores de temperatura experimentados. Verificou-se que no intervalo de 32 °C à 14 °C a Ni-FH apresenta dois estados hidratados, que sugere-se ser 1WL e 2WL, sendo que de um para o outro a distância basal aumenta cerca de 2Å. Analisando as mudanças nas posições dos picos 1WL e 2WL percebe-se que a umidade relativa exerce maior influência sobre o comportamento da argila do que a variação da temperatura no experimento. Através da análise das larguras a meia altura (FWHM) ajustadas, percebe-se que de modo geral, o tamanho do cristalito de argila aumenta conforme a umidade relativa sobe. O estudo realizado deixa claro que a umidade relativa é o parâmetro que exerce maior influência sob variações do tamanho do cristalito de Ni-FH e expõe a necessidade de novos experimentos em uma faixa de temperatura maior, para que se verifique a existência de outros estados de hidratação. Os resultados obtidos, quando comparados aos estudos existentes para a Na-FH revela que embora o cátion intercalado seja diferente, a Na-FH e a Ni-FH possuem algumas similaridades.

Palavras Chave: Níquel-Fluorohectorita, difração de raios X, umidade relativa e temperatura.

ABSTRACT

Clays are major constituent of the soil and due to its properties (plasticity, malleability, and affinity for water and adhesion to certain surfaces) they are widely used in industry and research. The particles are formed in a stacked structure due the interlayer cations. The fluorhectorite is 2:1 clay chemically synthesized. It has platelets structure with the size ranging from 20 nm to 10 μm , in the case of Nickel-fluorhectorite (Ni-FH) the interlayercation is Nickel. According to the literature, the properties of fluorohectorite are strongly dependent on the interlayer cation. Many studies have been conducted with sodium-fluorhectorite (Na-FH), but little is known about the Ni-FH, before it proposed a study of the behavior of clay in a range the closer environmental temperature. X-ray diffraction, performed in a synchrotron facility, was conducted in order to study the hydration regimes of Ni-FH. The experiment consists in a temperature variation, with precise intervals of 1°C, without moisture control of atmospheric pressure on the sample. The diffraction patterns were treated with background subtraction and the peaks were adjusted with a pseudo-Voigt function in order to obtain the experimental parameters. The peak positions were used to calculate the basal spacing of the clay at each temperature. The results show that in the region of 14 °C to 32 °C, the Ni-hydrated FH has two hydration states, 1 and 2 water layers (WL), with an increase of approximately 2 Å in basal spacing. The analysis was consisted in two parts: the peak position and width at half maximum (FWHM). From the former it was showed that the water intercalation process is more dependent on the relative humidity than the temperature variation. And from the latter it was showed that the crystallite size of the clay increases as the relative humidity rises. The study exposes a need for more experiments at higher temperature range in order to reach other hydration states. The results, when compared to the well-known Na-FH, shows that although the interlayer cation is different both clays have some similarities.

Keywords: Nickel-fluorohectorite, X-Ray Diffraction, relative humidity and temperature.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. ARGILAS	3
2.1 Argilas minerais e suas aplicações	3
2.2 Estrutura cristalina das argilas	3
2.3 Cátion Intercalado.....	5
2.4 Poros	6
2.5 Intercalação e Inchamento.....	6
2.6 Umidade Relativa	7
2.7 Esmectita	8
2.8 Hectoritas	8
2.9 Fluorohectorita.....	9
2.10 Sódio-Fluorohectorita (Na-FH).....	9
2.11 Níquel –Fluorohectorita (Ni-FH).....	12
3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	14
3.1 Raios X.....	14
3.2 O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).....	14
3.3 - Absorção e Espalhamento.....	15
3.3.1 Espalhamento de luz por um elétron	17
3.3.2 Espalhamento de luz por um átomo	20
3.3.3 Espalhamento de luz por uma molécula	21
3.3.4 Estrutura Cristalina.....	22
3.3.5 Espalhamento por um Cristal.....	23
3.4 Difração de Raios X e Lei de Bragg	25
3.5 Funções de ajuste.....	27
3.6 Obtenção dos dados.	30
4. RESULTADOS	33
4.1 Dados experimentais	33
4.2 Procedimentos de ajuste.....	35

4.2.1	Normalização	35
4.2.2	Remoção de <i>Background</i>	35
4.2.3	Ajuste com a <i>pseudo-Voigt</i>	36
5.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	41
6.	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	48
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
	ANEXO I: Remoção de <i>Background</i>	54
	ANEXO II: Suavização da Curva.....	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Distâncias basais para a Na-FH (SILVA, et al., 2002).....	11
Tabela 2: Valores de Temperatura e Umidade Relativa correspondente a cada medida realizada.	33
Tabela 3: Valores ajustados para posição do pico (q), distâncias basais obtidas (d) e larguras a meia altura (ω_L)	38
Tabela 4: Distância basal média ($d_{\text{média}}$) e posição do pico média ($q_{\text{média}}$) para os estados de hidratação presentes na amostra.	41
Tabela 5: Valores ajustados para as larguras ajustadas.....	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: a) Um tetraédro silicato . b) Octaédro de alumínio ou magnésio.	4
Figura 2: Diferentes tipos de estruturas em camadas.....	5
Figura 3: Representação esquemática de diferentes estados hidratados de uma estrutura 2:1. Moléculas de água ficam ao redor o cátion intercalante, quanto mais água, maior a distância basal.	7
Figura 4: Padrão de difração para geometria de espalhamento em massa. Nesse caso, para o regime de 1WL, estão presentes os picos 001 a 004. Os símbolos Q e ? referem-se ao quartzo e a impurezas minerais não identificadas. (SILVA, et al., 2002).....	10
Figura 5: Reprodução Fig.9 de (HEMMEN, ALME, <i>et al.</i> , 2010). O espaçamento basal d é uma função da umidade relativa. O gráfico da esquerda, revela um comportamento de histerese nas transições de um estado hidratado para outro.	11
Figura 6 : Diagrama esquemático do processo de diálise de uma Na-FHT para uma níquel. Em destaque a membrana foi fechado em ambas às extremidades e colocada na presença de água destilada. Adaptado de (AALERUD, 2001).....	12
Figura 7: Representação esquemática do espalhamento de luz.	16
Figura 8: O ponto X encontra-se no mesmo plano de polarização da onda incidente e a aceleração observada deve ser multiplicada por um fator $\cos \psi$	18
Figura 9: Representação esquemática do espalhamento de luz por um átomo.	20
Figura 10: Representação esquemática do espalhamento de luz por uma molécula.	21
Figura 11: Planos (001), (010) e (100) de uma cela unitária cúbica.	23
Figura 12: Espalhamento de luz para um cristal. A figura mostra o vetor de rede R_n e o espaçamento d da rede.	24
Figura 13: Representação esquemática da incidência de raios X em um cristal.	26
Figura 14: Gráfico da pseudo-Voigt em função de x . Para a curva com círculos, η é igual a zero o que torna a pseudo-Voigt uma Lorentziana e para a curva com quadrados, η é igual a 1 tornando a função uma Gaussiana pura.	28
Figura 15: Pico ajustado com a função pseudo-Voigt os valores ajustados de ωG e ωL são 0,039 e 0,040, respectivamente. A parte inferior da figura mostra o resíduo do ajuste (THOMPSON, et al., 1987).....	30
Figura 16 : Apresentação da cápsula utilizada na experimentação. (a) cápsula fechada e (b) porta-amostra da cápsula.	31

Figura 17 : Foto tirada na realização do experimento na linha de luz síncrotron XRD1 no LNLS.....	32
Figura 18: Variação da umidade relativa com a temperatura na realização dos experimentos.	34
Figura 19: Padrões de difração obtidos no experimento na linha XRD1 do LNLS para uma redução de temperatura de 32 °C à 14 °C com umidade relativa oscilando entre 58% a 80%.34	
Figura 20: Padrões de difração Normalizados.....	35
Figura 21: A linha preta refere-se ao " <i>scan1</i> " antes do ajuste com a Eq. (42), os pontos em vermelho mostram a zona de remoção de <i>background</i> e a linha em azul refere-se ao padrão obtido após a remoção.....	36
Figura 22: Padrão obtido após a remoção de <i>background</i> e a suavização dos dados experimentais.	37
Figura 23: Valores de ω_G em função da Umidade Relativa.	39
Figura 24: Padrão de difração para a temperatura 32 °C. Os círculos cor de rosa representam o ajuste da pseudo-Voigt. as linhas roxa e verde representam as componentes Lorentzianas e as linhas laranja e vermelha são as componentes Gaussianas.	40
Figura 25: Variação da distância basal (<i>d</i>) com a temperatura para os dois estados hidratados presentes na amostra.	42
Figura 26: Distância basal <i>versus</i> Umidade Relativa. O coeficiente linear da reta ajustada para o regime de 2WL é 0,035 e 0,0213 para a reta ajustada ao regime de 1WL.....	43
Figura 27: Larguras a meia altura da Lorentziana em função da Umidade Relativa (RH) (a) e em função da Temperatura (b).....	45
Figura 28: Área calculada em função da Temperatura e da Umidade Relativa. Os pontos verdes referem-se as áreas dos picos mais intensos da Figura 20.	46
Figura 29: Diferentes formas de pico para as umidades relativas experimentadas.	47
Figura 30: Exemplo do script utilizado pelo programa Gnuplot para o ajuste da Lorentziana.	55
Figura 31: Informações armazenadas no arquivo <i>fit.log</i> para uma das medidas realizadas. As informações de todos os ajustes realizados em arquivos de um mesmo diretório são armazenadas em um só arquivo <i>fit</i>	56

1. INTRODUÇÃO

As argilas constituem um dos mais tradicionais materiais, cujas aplicações tiveram papel de destaque na história do homem, essencialmente como material de construção e cerâmica. À parte destes tradicionais enfoques, ainda são poucos os estudos dedicados a conhecer as propriedades das argilas (FOSSUM, et al., 2006).

O interesse pelas argilas se deve primariamente a duas razões: sua facilidade de obtenção e suas propriedades extraordinárias. As argilas são abundantes, baratas além de colaborarem com a preservação do meio ambiente. As argilas que ocorrem naturalmente são em sua maioria misturas altamente heterogênea de minerais e quase invariavelmente contêm “impurezas” na forma de minerais associados e materiais amorfos. Entretanto, o aumento da disponibilidade de argilas quimicamente sintetizadas, fornecendo uma estrutura química bem controlada, tem levado a um interesse mais profundo pelas argilas naturais como modelos de sistemas interessantes, tanto do ponto de vista teórico/simulação (SKIPPER, et al., 1991), (SKIPPER, et al., 1991), (SKIPPER, et al., 1990), como experimental (SILVA, et al., 2003).

Uma análise detalhada mostra que argilas são formadas por pequenos cristais, normalmente em forma de plaquetas, que se juntam para formar conglomerados, que formam um cristalito de argila. Essas plaquetas podem apresentar estrutura tetraédrica ou octaédrica, que se sobrepõem, formando camadas, entre as quais pode – se inserir substâncias externas sem que as camadas hospedeiras se alterem. As argilas possuem propriedade de absorver água com muita facilidade, o que permite que ela se expanda em até 20 vezes o seu volume (PAIVA, et al., 2008). Ao colocar uma amostra de argila na presença de água ela passa por dois processos: adsorção, em que a água é atraída para a superfície das argilas, e absorção, que é o processo de incorporação de moléculas de água na estrutura cristalina. Condições de temperatura, alteram as condições de umidade relativa e volume da argila.

Uma argila hidratada é um sistema complexo e as interações entre cátions das intercamadas, moléculas de água e a superfície carregada dos silicatos levam a propriedades estruturais e dinâmicas de hidratação que não estão muito bem compreendidas.

Nos últimos anos, vários pesquisadores têm trabalhado com a argila Sódio-Fluorohectorita (Na-FH). Para essa argila, sabe-se que existem três estados de hidratação bem definidos 0WL, 1WL e 2WL, sendo que para alguns intervalos de temperatura pode ocorrer a coexistência de dois estados (SILVA, FOSSUM, *et al.*, 2002); (SILVA, et al., 2003). Até o

momento, a técnica mais utilizada em estudos da Na-FH tem sido o espalhamento de raios X, no entanto também há trabalhos utilizando Ressonância Magnética Nuclear (TENÓRIO, et al., 2008) e absorção de raios X (RIBEIRO, et al., 2007) (RIBEIRO, et al., 2012). Atualmente existe interesse não só na intercalação, mas também na forma como ocorre a difusão de água nos nanossilicatos sintéticos (HEMMEN, et al., 2010).

Neste trabalho foi realizado um estudo por difração de raios X síncrotron na Níquel-Fluorohectorita (Ni-FH), uma argila sintética cujo cátion intercalante é o níquel, obtida por pesquisadores da *Norwegian University of Science and Technology* (NTNU) em Trondheim na Noruega. Esse estudo tem como objetivo compreender a dinâmica de intercalação de água em nanossilicatos sintéticos expansíveis. O experimento para obtenção dos dados foi realizado em 2007 pelo prof. Dr. Luciano Ribeiro na linha XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas – SP.

A escolha da luz síncrotron deve-se ao fato de se tratar de um feixe altamente energético e colimado. A radiação utilizada no experimento tem um comprimento de onda de 1,19073Å e energia 10,41249 keV. Para a obtenção dos dados, as varreduras foram realizadas fazendo um controle da temperatura, de modo que $\Delta T=1^{\circ}\text{C}$ de 32°C para 14°C . A umidade relativa oscilou livremente em torno de 60% a 80%, uma faixa em que trabalhos anteriores observavam fenômenos ainda não bem esclarecidos (HEMMEN, et al., 2010).

Os dados obtidos por difração de raios X síncrotron fornecem as posições e intensidades dos feixes difratados. Através de modelos matemáticos aplicados a esse fenômeno físico, as informações obtidas no experimento são utilizadas para caracterizar a Ni-FH. Esses dados foram analisados e ajustados utilizando os programas Gnuplot 4.6 e o OriginPro8. Os ajustes realizados permitem analisar as mudanças de estados hidratados da argila sob influência de pequenas variações de temperatura. Observa-se que a umidade relativa exerce maior influência sobre a distância basal, do que a temperatura.

Esse trabalho é dividido em quatro capítulos apresentados na seguinte forma: No Capítulo 2 são abordados alguns conceitos da classificação das argilas e é apresentada a Fluorohectorita a partir da qual se obtém a Ni-FH. Capítulo 3 é uma breve revisão sobre difração de raios X síncrotron e as funções de ajuste utilizadas na realização do trabalho. Neste capítulo é feita ainda uma descrição do procedimento experimental realizado para obtenção dos dados. Capítulo 4 apresenta os resultados. Capítulo 5 faz uma discussão dos resultados e por último o Capítulo 6 fala das conclusões e das perspectivas de trabalhos futuros.

2. ARGILAS

2.1 Argilas minerais e suas aplicações

Desde a antiguidade o homem utiliza materiais geológicos para construir utensílios domésticos e objetos cerâmicos utilizados para auxiliar sua sobrevivência. Na construção civil, as argilas são de fundamental importância, pois grande parte dos materiais de construção que são utilizados hoje provém de algum tipo de argila. Atualmente argilas minerais são utilizadas na indústria petroleira, na fabricação de tintas, tijolos, louças, borrachas e ainda na fabricação de produtos químicos, farmacêuticos e insumos agrícolas. Pode-se dizer que as argilas são minerais economicamente importantes por sua grande aplicação e importantes propriedades físicas e químicas.

O interesse pela argila como matéria prima para os produtos citados se deve ao fato de serem abundantes na natureza, possuírem granulometria fina, serem maleáveis, aderentes, pela capacidade de troca iônica e possuírem certa afinidade com a água (MEIRA, 2001).

De acordo com o Serviço Geológico do Brasil (SGB), argilas são sedimentos formados por partículas muito pequenas, “abaixo de $4\ \mu\text{m}$ ”. Argilas minerais são as menores estruturas físicas da geologia. São constituídas por camadas de silicatos, formando planos bem definidos, com boa clivagem, por isso são chamadas de filossilicatos.

Pode-se dizer ainda que argilas são misturas altamente heterogêneas de minerais, o que torna sua análise experimental mais difícil. Atualmente é possível obter argilas sintetizadas, com estruturas bem controladas o que permite uma investigação mais detalhada.

Argilas minerais dividem-se em grupos, e os principais são: caulitas, talco-pirofilitas e esmectitas que inclui montmorilonita, vermiculitas, mica e cloritas. Argilas são classificadas comercialmente de acordo com sua ocorrência e uso (MEIRA, 2001).

2.2 Estrutura cristalina das argilas

A unidade básica dos filossilicatos são tetraedros de silício e oxigênio. Estes tetraedros unem-se compartilhando três de seus quatro oxigênios com outros tetraedros vizinhos formando camadas (BRIGATTI, et al., 2006). Estruturas octaédricas geralmente são formadas por cátions centrais de alumínio ou magnésio ligados a seis hidroxilas ou oxigênios.

As camadas das argilas podem ser principalmente, tetraédricas ou octaédrica, ambas as estruturas são mostradas na Figura 1:

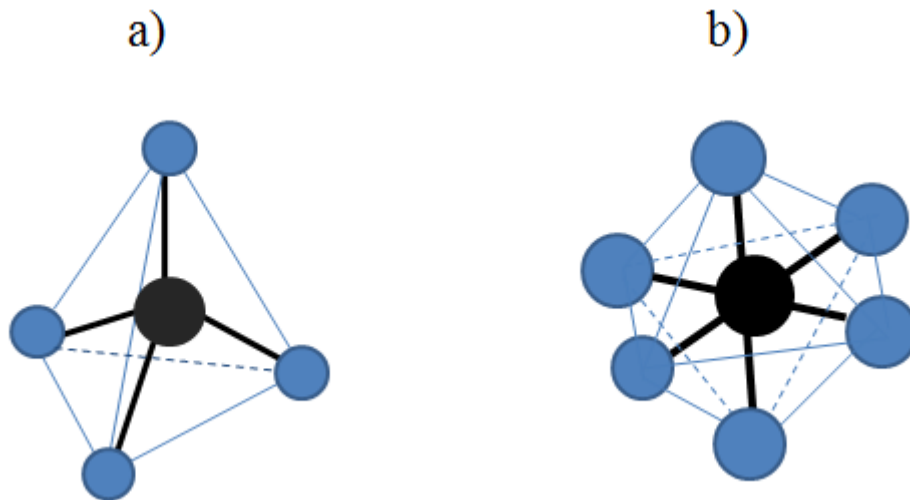


Figura 1: a) Um tetraédrico silicato . b) Octaédrico de alumínio ou magnésio.

A maioria das argilas, tanto as minerais como as sintéticas, tem estrutura em camadas entremeadas com cátions, o que confere as argilas uma importante propriedade: a troca de cátions, principalmente em meio aquoso. Os íons das substâncias aquosas podem entremear nas camadas, saindo com facilidade por causa da intensidade de sua ligação, quando troca-se o cátion entremeadado, algumas propriedades da argila são modificadas, como, por exemplo, a plasticidade. Essa troca iônica pode ocorrer também em meio não aquoso.

O termo plaqueta é usado para designar diferentes associações de dois tipos de camadas que empilhadas formam cristalitos. A substituição na camada octaédrica ou tetraédrica por cátions menos carregados induzem uma carga líquida negativa na superfície de cada plaqueta. Para equilibrar essa carga estrutural da camada, plaquetas empilham-se formando um cristalito com cátions entremeados entre as plaquetas (BRIGATTI, et al., 2006).

As camadas formam-se pela associação de estruturas octaédricas e tetraédricas. Essas camadas são 1:1, 2:1 e camadas 2:1:1. As camadas 1:1 são formadas por uma estrutura octaédrica e uma tetraédrica (MEUNIER, 2005) e tem carga elétrica líquida muito pequena ou nula. O plano de junção entre as camadas tetraédrica e octaédrica é formado pelos oxigênios dos tetraedros que não são compartilhados com outros tetraedros, e pelos grupos (OH^-) da camada octaédrica, que não são substituídos pelos oxigênios das camadas tetraédricas.

Na camada 2:1 há uma estrutura octaédrica entre duas estruturas tetraédricas, esse grupo de argilas pode ser subdividido em outros grupos de acordo com a carga da camada. Em algumas argilas 2:1, a estrutura tem um cátion interlamelar localizado na cavidade ditrigonal feita por duas camadas tetraédricas opostas. Tanto nas camadas como entre as

camadas, existem ligações (intralamelares) de natureza muito forte. Entre as lâminas ou plaquetas há ligações (interlamelares) que podem ser de natureza eletrostática (SAMPAIO, 2006). Se todos os buracos octaédricos são ocupados, a camada denomina-se trioctaédrica. Se apenas dois terços das posições octaédricas estão ocupadas e o terço restante está vazio, a camada denomina-se dioctaédrica (LUNA, et al., 1999).

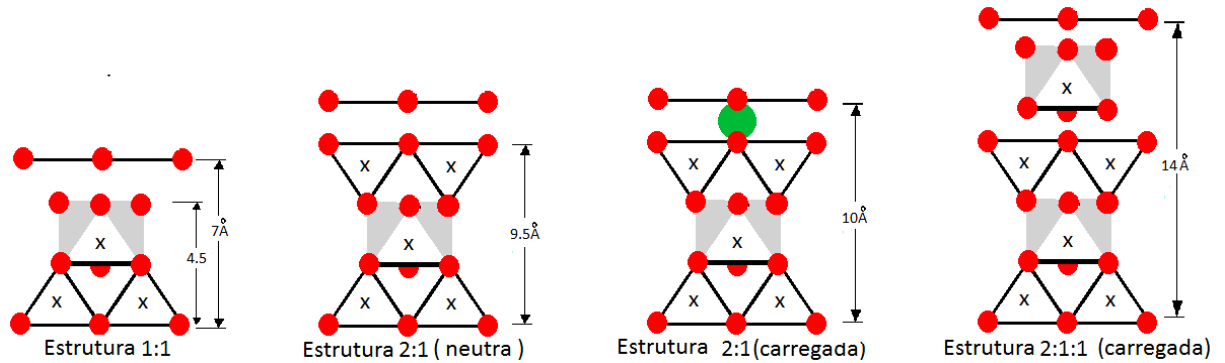


Figura 2: Diferentes tipos de estruturas em camadas.

Os grupos de argilas diferem-se pela combinação das camadas tetraédricas e octaédricas, pelo tipo de ligação entre as plaquetas (dependendo do cátion entremeado muda-se a distância basal), pela existência ou não de substituição isomórfica e da natureza dos íons presentes no centro das unidades octaédricas (ROMERO, 2012).

2.3 Cátion Intercalado

Em alguns filossilicatos as camadas não são eletricamente neutras devido às substituições de alguns cátions por outro de carga distinta. O balanço da carga se mantém pela presença no espaço interlamelar, de cátions individuais (ROMERO, 2012). A magnitude da carga intercalada define o quão forte as camadas se unem. Cargas negativas mais altas implicam em camadas mais próximas.

Nos minerais dos tipos 1:1 ou 2:1+1 é criada uma força devida as ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio associado ao cátion arranjado tetraédricamente e o íon hidroxila associado ao grupo octaédrico. Estes minerais são referidos como “estruturas com alta carga” (VELDE, 1992), exemplos destas são as micas e as cloritas. Há ainda, estruturas de carga elétrica baixa. Estas estruturas podem expandir-se incorporando moléculas polares, como a água, causando um aumento do espaçamento entre as camadas.

2.4 Poros

Materiais sólidos apresentam porosidades em sua estrutura, o que pode exercer influência sobre densidade, condutividade térmica e resistência mecânica. Em materiais lamelares, a porosidade pode ser uma característica inerente da estrutura cristalina (FERREIRA, et al., 2007). No processo de expansão ou contração a porosidade de uma argila pode ser alterada.

Nas amostras de argila seca esses poros podem formar-se durante a sedimentação e secagem da amostra, e podem ser de tamanhos variados:

- Nanoporos ($\sim 1\text{nm}$): a altura do espaço entre duas plaquetas é um exemplo de nanoporo. A capacidade que os silicatos em camadas tem de incorporar água e íons hóspedes, (o que permite até certo ponto, controlar parâmetros como umidade relativa, temperatura e pressão (KNUDSEN, et al., 2003)) tornam as argilas materiais nanoporosos.
- Mesoporos ($\sim 1\text{nm} - 50\mu\text{m}$): formam-se no espaço entre os cristalitos.
- Macroporos: ocorre como efeito do empacotamento, aplicando pressão numa amostra o tamanho dos macroporos diminuem.

2.5 Intercalação e Inchamento

Estruturas com baixo valor de carga líquida possuem propriedade de expandir-se por intercalação. Tais estruturas podem mudar de volume incorporando moléculas de água ou outros líquidos polares no espaçamento interlamelar.

Fatores como temperatura e umidade relativa determinam o número de camadas de água intercalada. Quando se fala em intercalação é conveniente definir estados de hidratação que dependem da natureza química do cátion intercalante, para isso usa-se o termo *water layer ou WL* (que em tradução livre significa camada d'água). No caso da Na-Fluorhectorita, a intercalação produz três estados hidratados bem definidos: *OWL*, *1WL*, *2WL* (SILVA, et al., 2002).

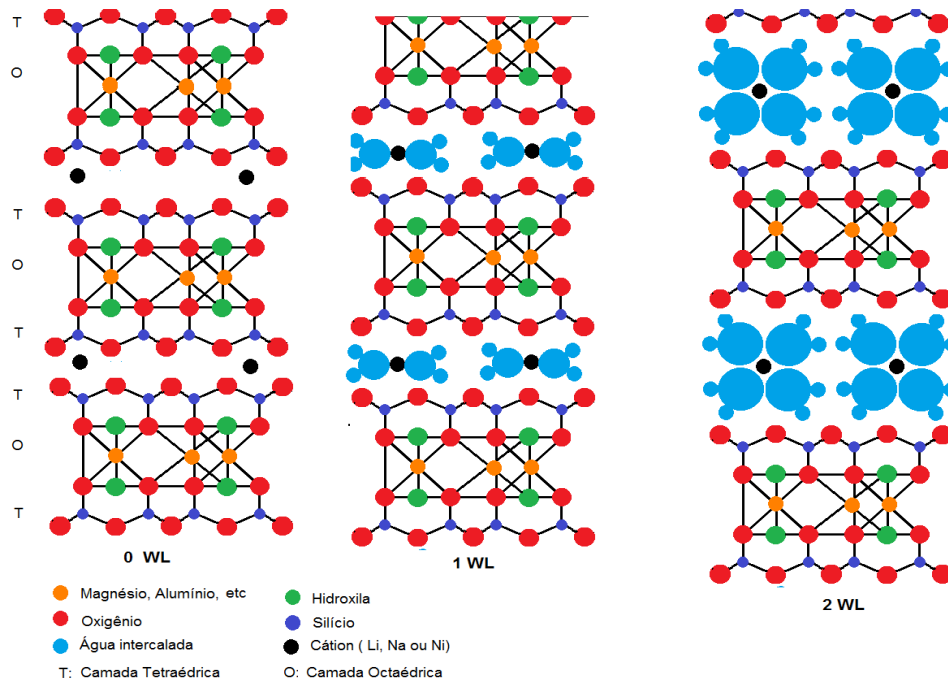


Figura 3: Representação esquemática de diferentes estados hidratados de uma estrutura 2:1. Moléculas de água ficam ao redor o cátion intercalante, quanto mais água, maior a distância basal.

Água pode entremear uma argila de duas maneiras:

- Adsorção: hidroxilas “seguram” uma camada de moléculas de água aos átomos de oxigênio evidentes na superfície do cristal (FINK, 2003) formando um reservatório de água na superfície da camada.

- Absorção: incorpora-se moléculas de água na estrutura cristalina.

Todas as argilas minerais têm capacidade de adsorver água, mas apenas estruturas com baixa carga líquida podem absorver água, como é o caso das esmectitas e as vermiculitas.

2.6 Umidade Relativa

Umidade Relativa (RH do inglês *relative humidity*) é o índice que mede se uma massa de ar está próxima da saturação ou não. Pode-se definir RH como a razão entre a pressão parcial de vapor de água na mistura gasosa de ar e a pressão saturada de vapor de água, a uma dada temperatura.

A umidade relativa é expressa em porcentagem. Mantendo-se a temperatura constante, a RH varia se vapor de água é adicionado ou retirado do ambiente. Variações de temperatura também produzem variações nos valores de RH.

2.7 Esmectita

Esmectitas pertencem ao grupo de minerais 2:1, e podem expandir e contrair sua estrutura enquanto mantêm sua integridade bidimensional. São encontradas em solos ácidos e básicos. Esmectitas minerais ocorrem com maior frequência em solos de clima temperado (VELDE, et al., 2008). Pelo fato de incorporarem moléculas polares, estas estruturas “incham” em função da molécula introduzida. Nas condições naturais, possuem um inchamento limitado entre 0 e 10Å.

Podem ser tanto dioctaédricas como trioctaédricas com íons de alumínio ou ferro. As diferenças na carga da camada e no cátion intercalado resultam em diferentes propriedades químicas e físicas, a distância basal é um exemplo de uma propriedade física que se altera conforme muda o cátion intercalado. A carga da camada é suficientemente alta para que as plaquetas individuais sejam capazes de empilhar-se partilhando cátions, e ao mesmo tempo moderada suficiente para permitir intercalação de moléculas de água entre os espaços interlamelares das plaquetas. Pela possibilidade de variar a distância basal, seja por intercalação de água ou por secagem, há uma grande possibilidade de aplicações dos argilominerais do grupo esmectita. Pela forma como as moléculas de água presentes na estrutura da argila interagem com agentes orgânicos, este grupo de argilas possuem um grande potencial como despoluentes orgânicos (CHATTERJEE, 2007).

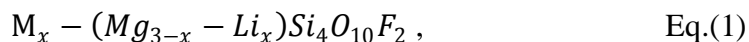
2.8 Hectoritas

Hectoritas pertencem ao subgrupo trioctaédrico das esmectitas e são constituídas por duas camadas tetraédricas de silício entremeadas por uma camada octaédrica. Sua composição química envolve sódio, lítio, magnésio, silício, hidrogênio e oxigênio. A camada tetraédrica é composta de silício e oxigênio e na maioria dos casos não contribui para a carga da camada (ZHOU, et al., 2010). Na camada octaédrica, tem-se magnésio, lítio, ferro e hidroxilas e a substituição de Li^+ por Mg^+ cria uma carga negativa nas camadas.

Possuem grande importância industrial por apresentar estrutura em camadas, pela alta capacidade de troca catiônica, área superficial, entre outras propriedades (NEAM, et al., 2004).

2.9 Fluorohectorita

As fluorohectoritas são argilas quimicamente sintetizadas, consideradas puras. Apresentam estrutura 2:1 e suas plaquetas tem tamanho variando entre 20nm e 10 μ m. Na síntese da fluorohectorita, as hidroxilas são substituídas por íons de flúor (KAVIRATNA, et al., 1996), de modo que sua fórmula química por meia cela unitária é dada por:



onde, M refere-se ao cátion entremeado por camadas. A proporção x de átomos de lítio define a carga superficial das plaquetas.

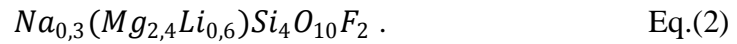
A fluorohectorita apresenta elevada carga por cela unitária, cerca de $-1,2e$ por cela unitária proveniente da substituição de Li^+ por Mg^{2+} na camada octaédrica e apresenta uma área superficial de 3m²/g com partículas que medem aproximadamente 20000 Å (KAVIRATNA, et al., 1996). Esse valor de carga é relativamente grande comparado as cargas por cela unitária de outros tipos de argilas como a laponita (0,40e por cela unitária) ou montemorilonita (0,60e por cela unitária). De acordo (LØVOLL, et al., 2005) fluorohectoritas suspensas em água não se esfoliam com facilidade devido a sua alta densidade de carga superficial.

A fluorohectorita pode incorporar moléculas de água em sua estrutura, expandindo-se na direção de empilhamento das plaquetas. Essa incorporação de água produz estados de hidratação bem definidos. Para algumas argilas como a Na-Fluorohectorita e a Ni-Fluorohectorita o processo de intercalação pode ser controlado por temperatura e umidade relativa (SILVA, et al., 2003).

2.10 Sódio-Fluorohectorita (Na-FH)

A Na-FH é uma fluorohectorita cujo cátion intercalante é o sódio. Essa argila é uma argila sintética, obtida por processo de diálise descrito na referência (SILVA, et al., 2002). Na última década a Na-FH tem sido muito estudada (DiMASI, et al., 2001), (SILVA, et al., 2002), (SILVA, et al., 2003), (MÉHEUST, et al., 2006), (TENÓRIO, et al., 2008), (HEMMEN, et al., 2009), (HANSEN, et al., 2012) e a técnica mais utilizada no estudo da Na-FH é o espalhamento de raios X.

A Na-FH tem fórmula química por meia cela unitária dada por:



Através dos estudos realizados, concluiu-se que a Na-FH apresenta três estados de hidratação 0WL, 1WL e 2WL. A intercalação de água na argila pode ser controlada por umidade relativa e temperatura. A Figura 4 mostra o padrão de difração de uma argila para temperaturas diferentes, evidenciando que quando a temperatura aumenta, muda-se o estado de hidratação da argila. (SILVA, et al., 2002) conclui que os domínios bem cristalizados consistem de pilhas de aproximadamente 100 plaquetas que formam cristalitos com espessura da ordem de 0,1µm.

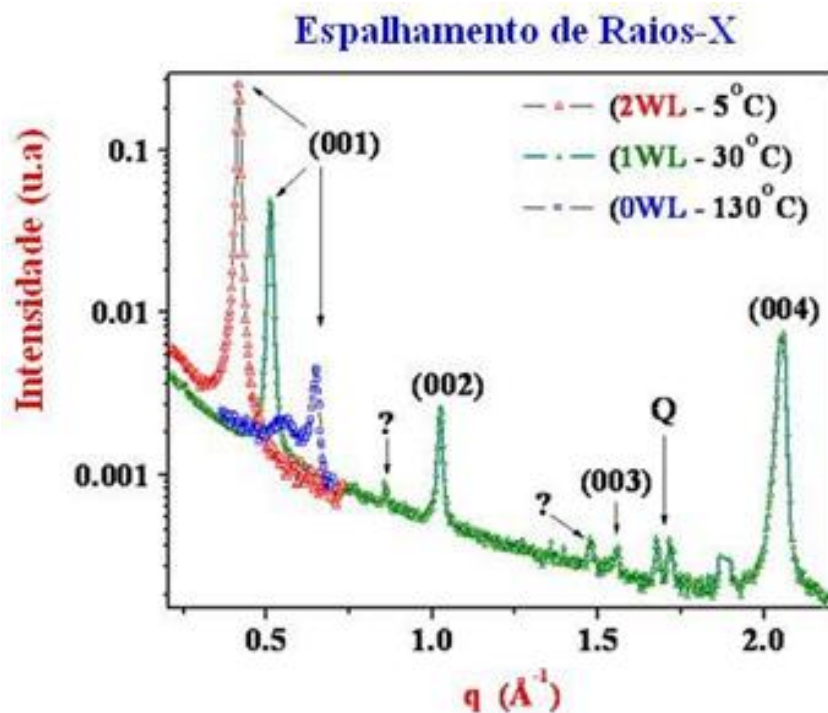


Figura 4: Padrão de difração para geometria de espalhamento em massa. Nesse caso, para o regime de 1WL, estão presentes os picos 001 a 004. Os símbolos Q e ? referem-se ao quartzo e a impurezas minerais não identificadas. (SILVA, et al., 2002)

Utilizando a lei de Bragg e os dados obtidos experimentalmente, determinam-se as distâncias basais para cada um dos três estados hidratados. Os resultados encontrados por (SILVA, et al., 2002) são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Distâncias basais para a Na-FH (SILVA, et al., 2002)

<i>Regime de Intercalação</i>	<i>distância basal média (Å)</i>
1 WL	$9,69 \pm 0,06$
2WL	$12,38 \pm 0,07$
3WL	$15,17 \pm 0,08$

Em experimentos cuja temperatura e umidade relativa foram controladas, verificou-se a coexistência de regimes de hidratação, na região da temperatura de 30°C existem os estados 1WL e 2WL (SILVA, et al., 2003). Essa coexistência de estado pode ser explicada pelo modelo de Hendricks–Teller (HENDRICKS & TELLER, 1942), que foi um dos primeiros modelos matemáticos para tratar o processo de difração de lamelares mistos quantitativamente. As distâncias basais são 9,70 Å para 0WL 12,2 Å para 1WL e 15,3 Å para 2WL, que estão muito próximos dos valores encontrados no trabalho anterior.

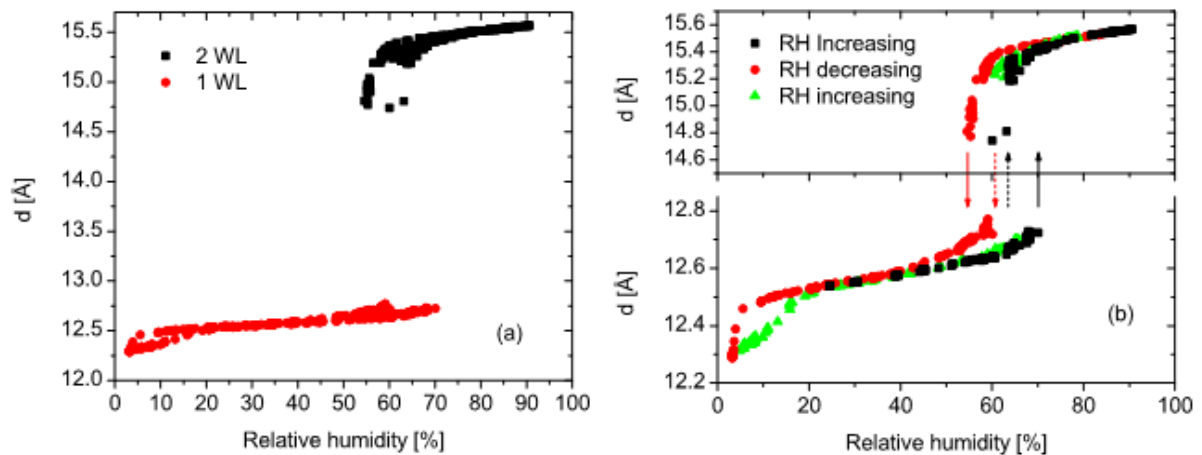


Figura 5: Reprodução Fig.9 de (HEMMEN, ALME, et al., 2010). O espaçamento basal d é uma função da umidade relativa. O gráfico da esquerda, revela um comportamento de histerese nas transições de um estado hidratado para outro.

Na referência (HEMMEN, et al., 2010), observa-se que mantendo a temperatura fixa e variando a umidade relativa produzem-se alterações no espaçamento basal d e nos estados de hidratação. Analisando a Figura 5 fica evidente que no intervalo de umidade relativa de 55% a 65% os estados 2WL e 1WL estão presentes. No estado de 2WL a distância basal encontrada é em média 15,5 Å e no caso de 1WL é 12,5 Å. Esses resultados são praticamente os mesmos determinados por (SILVA, et al., 2002).

A referência (TENÓRIO, et al., 2008) trata-se de um estudo utilizando RMN os quais fornecem dados que comparados com dados obtidos para outras argilas 2:1 e de simulações moleculares produzem informações importantes sobre fatores que regem a geometria e a dinâmica da água intercalada na Na-FH. Nesse estudo são identificados dois locais diferentes para as moléculas de água intercalada, além disso, o papel da água interlamelar na troca do cátion fica esclarecido. A troca de prótons é mais evidente na Na-FH do que na Na-Vermiculita e essa troca não é limitada ao regime de 2WL.

Neste trabalho, é abordada a Ni-Fluorohectorita, ou seja, o cátion interplanar é o Níquel.

2.11 Níquel –Fluorohectorita (Ni-FH)

No caso da Ni-FHT o cátion intercalante é o níquel. A obtenção dessa argila foi apresentada em (AALERUD, 2001). Em linhas gerais, o método de obtenção foi feita através de uma diálise em uma amostra da Na-FH. Ela consistiu na troca do íon intercalado sódio por um de níquel. A Figura 6 descreve o processo que consiste em diluir a amostra Na-FH, originalmente em pó, em água destilada e colocá-la em membranas de diálise e por diferença de concentração ir trocando um íon por outro. Após esse processo ela é seca e pensada.

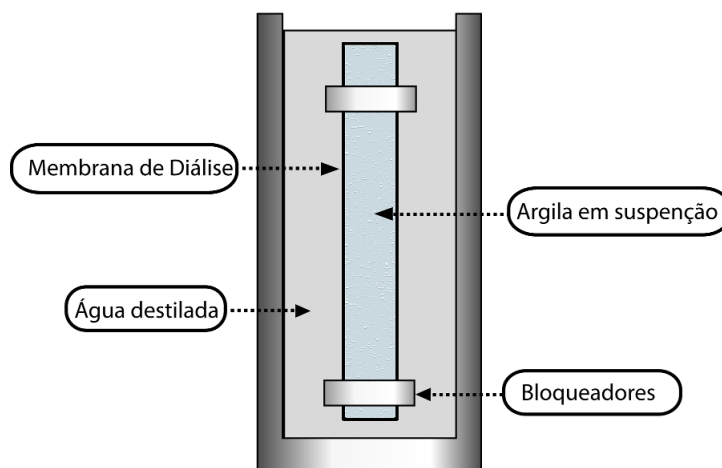
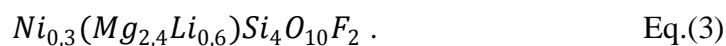


Figura 6 : Diagrama esquemático do processo de diálise de uma Na-FH para uma níquel. Em destaque a membrana foi fechado em ambas às extremidades e colocada na presença de água destilada. Adaptado de (AALERUD, 2001).

A fórmula química da Ni-FH é:



Um dos poucos trabalhos sobre a Ni-FH, em espalhamento de raios X foi realizado por (AALERUD, 2001). Eles mostraram que, para essa amostra existe um estado de hidratação adicional (3WL) em relação à sódio. Entretanto o estado 2WL que ocorre à temperatura ambiente parece ser bem instável e completamente dependente da influência da umidade relativa e do gradiente de temperatura aplicado.

Nesse sentido foi proposta ¹ a realização de uma medida de difração de raios X síncrotron no LNLS para a Ni-FH. Foi sugerido uma varredura, de intervalos precisos de 1 °C, na região da temperatura ambiente, por outro lado não haveria um controle da umidade relativa e pressão atmosférica na amostra. Nesse experimento, os espectros mostraram que se a variação de temperatura for feita em passos pequenos a estabilidade do regime de 2WL perdura por um intervalo de 10 °C.

Ainda são poucos os trabalhos sobre a Ni-FH, sendo que a técnica mais utilizada para estudá-la até o momento é a absorção de raios X.

¹ Medidas realizadas no LNLS, Projeto XRD1-D12A # 4772

3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

3.1 Raios X

Raios X são ondas eletromagnéticas e foram descobertas em 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen, que em seus trabalhos não informou como ocorreu a descoberta, as poucas informações que se tem, são obtidas de uma entrevista concedida a um jornalista americano no final de janeiro de 1896 (MARTINS, 1998). De acordo com relatos de Röntgen, a descoberta de raios X ocorreu durante a realização de um experimento com tubos de descarga elétrica, em uma sala escura, com tubo de vácuo envolto em cartolina negra. Próximo do tubo de vácuo havia uma tela coberta com platinocianeto de bário, na qual surgiu uma luminosidade, resultante da fluorescência do material. A conclusão do experimento de Röntgen é que: aplicar uma alta voltagem entre o cátodo e o ânodo de um tubo de raios catódicos, o choque dos elétrons com o alvo produz uma radiação eletromagnética, chamada por ele de raios X (por ser algo, até então, desconhecido) que tem comprimento de onda na ordem de 10^{-10} m e frequência da ordem de 10^{18} Hz.

A descoberta de raios X implicou em uma grande revolução na medicina, nas descobertas arqueológicas e no estudo da composição da matéria, da estrutura atômica. O estudo da natureza dos átomos utilizando raios X é possível porque a colisão dos elétrons acelerados com os núcleos atômicos produz espectros característicos de cada material. Ao fazer um experimento utilizando raios X em uma amostra de determinado material, o que se vê é um espectro contínuo, com picos estreitos (espectro característico). Um espectro contínuo é produzido quando elétrons de alta energia colidem com núcleos atômicos, permitindo a definição de um comprimento de onda de corte, que é o comprimento de onda emitido quando o elétron perde toda sua energia em uma só colisão. O espectro característico de raios X é produzido quando elétrons de alta energia arrancam elétrons de camadas internas do átomo, quando o espaço vazio é preenchido por um elétron da camada mais externa.

Ao interagir com a matéria, a radiação eletromagnética sofre três efeitos principais: absorção, espalhamento e a emissão.

3.2 O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

Síncrotron é um acelerador de partículas que fornece luz policromática. Essa luz é basicamente a radiação eletromagnética emitida por partículas carregadas (elétrons ou pósitrons) aceleradas com altas velocidades em um anel circular. A fonte de luz síncrotron possui características como: espectro de emissão contínuo e amplo (com comprimentos de onda que vão de $0,1\mu\text{m}$ a $0,1\text{nm}$), radiação linearmente polarizada no plano da orbita dos elétrons, feixes formados por pulsos breves e colimados e concentrados num cone de ângulo muito pequeno (cerca de $0,5\text{mrad}$) (SILVA, et al., 2005). Na fonte de luz síncrotron existe um anel de armazenamento de elétrons, consistido em uma câmara de ultra alto vácuo, onde os elétrons são mantidos confinados com uma energia constante. Os elétrons têm um movimento em seção reta, onde nas extremidades existem dipolos magnéticos que defletem o elétron, fazendo com que ele apresente um caminho fechado (órbita). O anel de armazenamento do LNLS tem um diâmetro médio de $29,7\text{m}$, e uma circunferência de $93,2\text{m}$.

Os cientistas utilizam essas linhas de luz para reunir informações sobre propriedades químicas e estruturais da matéria. Atualmente o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron é utilizado pela comunidade acadêmica e empresarial, por pesquisadores brasileiros e estrangeiros.

A primeira fonte de luz síncrotron do Brasil começou a operar em 1997 em Campinas, São Paulo. O projeto de construção de uma fonte como essa no Brasil começou por volta de 1983, mas tornou-se operacional somente em 1997. O LNLS é administrado pela Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron e mantido com recursos financeiros do Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT).

Nesse trabalho foi utilizada a linha XRD1, que é uma das três linhas dedicadas a difração de raios X.

3.3 - Absorção e Espalhamento

Como já foi dito anteriormente, raios X é uma onda eletromagnética e pode ser caracterizado como um único raio polarizado, com um vetor campo elétrico \vec{E} oscilando perpendicularmente a um vetor campo magnético \vec{B} perpendicular a direção de propagação da onda. Uma das propriedades mais importantes dos raios X, é que ao interagir com a matéria, radiação pode ser absorvida ou espalhada pelo material em que incide.

O espalhamento pode ser elástico (espalhamento Thomson) e inelástico (espalhamento Compton).

- **Espalhamento Compton:** Ao interagir com um elétron, uma pequena parte do momento linear do fóton é transferida ao elétron, fazendo com que a onda refletida tenha uma energia menor que a onda incidente, o que é conhecido como espalhamento inelástico. Neste caso a energia E e o comprimento de onda λ não são conservados.

- **Espalhamento Thomson:** Quando uma onda eletromagnética interage com a matéria, os elétrons do material passam a vibrar com a mesma frequência de oscilação do campo elétrico \vec{E} da onda incidente, essa vibração faz com que os elétrons emitam ondas com mesma frequência ν e comprimento de onda λ da onda incidente (WARREN, 1990). Esse fenômeno é conhecido como espalhamento coerente ou espalhamento elástico. Esta é uma descrição clássica do espalhamento, ou seja, considera-se que as transferências de momento linear sejam tão pequenas que a energia E e o comprimento de onda λ são considerados conservados. Para difração de raios X em cristais, interessa o espalhamento coerente ou elástico (ZACHARIASE, 2004).

É importante destacar que o poder de espalhamento f de um átomo aumenta com o número de elétrons ligados ao átomo (ALS-NIELSEN & McMORROW, 2001). O valor de f é um pouco menor que o número atômico multiplicado com o poder de espalhamento de um único elétron. Isto ocorre porque as ondas que saem de elétrons diferentes pertencem ao mesmo átomo estarão em ligeira diferença de fase.

Define-se o vetor espalhamento como a diferença entre o vetor de onda incidente e o vetor de onda espalhada, como mostra a Eq.(4):

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f . \quad \text{Eq.(4)}$$

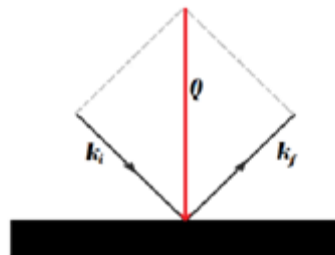


Figura 7: Representação esquemática do espalhamento de luz.

Na absorção, parte da intensidade dos raios X é transmitida ao material. Considerando um feixe de raios X com intensidade inicial I_0 , ao atravessar uma amostra de

espessura x , sua intensidade será menor que I_0 . A Lei de Beer-Lambert dá a relação entre a transmissão da onda eletromagnética e a espessura da camada do meio absorvente:

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad \text{Eq.(5)}$$

onde I_0 é a intensidade dos raios X incidentes, x é espessura da amostra e I é a intensidade transmitida através da amostra. Para a maioria das energias, o coeficiente de absorção é uma função da energia e depende da densidade ρ da amostra, do número atômico Z e da massa atômica A .

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3}. \quad \text{Eq.(6)}$$

Para qualquer material o coeficiente de absorção μ é definido como o recíproco da espessura x do material, necessária para reduzir a intensidade do feixe por um fator $1/e$. O coeficiente de absorção é uma indicação da densidade eletrônica do material e diminui conforme aumenta a energia dos fótons (WILLMOTT, 2011).

3.3.1 Espalhamento de luz por um elétron

Quando uma onda eletromagnética incide em um elétron, ele é forçado a vibrar com a mesma frequência do campo elétrico \vec{E} da onda incidente. Esse campo acelera o elétron fazendo com que o mesmo emita radiação eletromagnética que se espalha em todas as direções (PECHARSKY, et al., 2008), pode-se dizer que o elétron emite uma onda esférica. A habilidade de um elétron espalhar raios X é expressa em termos de um *comprimento de espalhamento* (ALS-NIELSEN & McMORROW, 2001).

De acordo com a referência (ALS-NIELSEN & McMORROW, 2001), a unidade elementar de espalhamento de um átomo é o elétron. Ao vibrar o elétron passa a ser uma fonte e emite radiação eletromagnética.

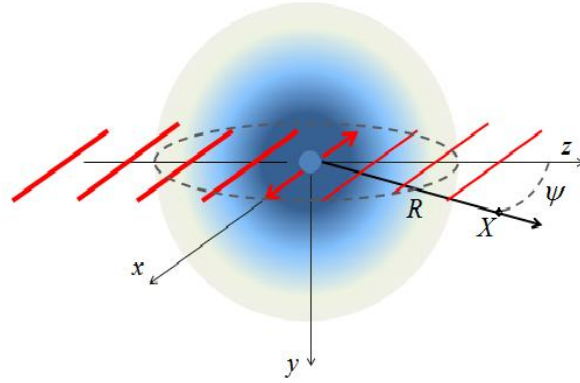


Figura 8: O ponto X encontra-se no mesmo plano de polarização da onda incidente e a aceleração observada deve ser multiplicada por um fator $\cos \psi$

Inicialmente, avalia-se o campo irradiado num ponto X que encontra-se a uma distância R da fonte e um ângulo ψ em relação a direção da linha incidente, a densidade de energia é proporcional ao quadrado do campo elétrico da onda irradiada E_{rad} . A intensidade do campo é proporcional a carga do elétron $-e$ e a aceleração $a_X(t')$, onde t' é o tempo de medido antes do tempo de observação t devido a velocidade de propagação da radiação ($c=2,99 \times 10^8 m/s$) (ALS-NIELSEN & McMORROW,2001). O campo elétrico em unidades do SI é dado por:

$$E_{rad} = -\frac{-e}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} a_X(t'), \quad \text{Eq.(7)}$$

onde $t' = t - R/c$ é o tempo de retardamento. Se $\psi = \pi/2$, o observador que está no ponto X observa uma aceleração nula, já no caso em que $\psi = 0$ a aceleração é máxima. Considerando que a força resultante que atua sobre o elétron é igual ao produto de sua massa por sua aceleração, pode-se afirmar que:

$$F_R = m \cdot a_X(t'). \quad \text{Eq.(8)}$$

A força que atua sobre o elétron devido ao campo elétrico é :

$$F = -eE_{x0}e^{-i\omega_0 t'}. \quad \text{Eq.(9)}$$

A aceleração é dada por :

$$a_X(t') = \frac{-eE_{x0}e^{-i\omega_0 t'}}{m} \cos \psi. \quad \text{Eq.(10)}$$

Fazendo $t' = t - R/c$:

$$a_X(t') = \frac{-e}{m} E_{x0} (e^{-i\omega_0 t} e^{i\omega_0 R/c}) \cos \psi, \quad \text{Eq.(11)}$$

onde $E_{inc} = E_{x0} e^{-i\omega_0 t}$ é o campo elétrico da onda incidente. Assim a equação acima pode ser reescrita como:

$$a_X(t') = \frac{-e}{m} E_{inc} e^{i\omega_0 R/c} \cos \psi. \quad \text{Eq.(12)}$$

Substituindo a Eq.(11) na Eq.(7)

$$E_{rad} = -\frac{-e}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} \frac{-e}{m} E_{inc} e^{i\omega_0 R/c} \cos \psi. \quad \text{Eq.(13)}$$

A razão entre o módulo do campo incidente e do campo radiado é dada por :

$$\frac{E_{rad}}{E_{inc}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} \frac{e^{ikR}}{R} \cos \psi. \quad \text{Eq.(14)}$$

O termo $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2}$ é chamado *comprimento de espalhamento Thomson ou raio clássico do elétron* e tem valor $2,82 \times 10^{-5} \text{Å}$ (ALS-NIELSEN & McMORROW, 2001).

Detectores de raios X “contam” o número de fótons que passam pelo detector por unidade de tempo para medir a intensidade. Isto pode ser expresso como energia por segundo, ou ainda como a energia que passa por uma área A do detector dividida pela energia de cada fóton. A energia por unidade de área é proporcional ao quadrado do módulo do campo elétrico E^2 (tanto da onda incidente quanto da onda irradiada) e ao ângulo sólido (ALS-NIELSEN, et al., 2001), de modo que :

$$\frac{I_e}{I_0} = \frac{E_e^2 R^2 \Delta\Omega}{E_0^2 A_0}. \quad \text{Eq.(15)}$$

Para experimentos de espalhamento de raios X, a quantidade fundamental a ser determinada é a chamada *seção diferencial de choque*, definida como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(\text{Número de raios X espalhados por segundo em } \Delta\Omega)}{(\text{Fluxo incidente})(\Delta\Omega)}. \quad \text{Eq.(16)}$$

Para o espalhamento Thomson, a *seção diferencial de choque* é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(I_0)}{\left(\frac{I_0}{A_0}\right)(\Delta\Omega)}, \quad \text{Eq.(17)}$$

substituindo a Eq. (15) na Eq. (17) obtém:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{E_e^2 R^2}{E_0^2} = r_0^2 \cos^2 \psi. \quad \text{Eq.(18)}$$

De acordo com (ALS-NIELSEN & McMORROW,2001), sessão diferencial de choque pode ser escrita como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 P, \quad \text{Eq.(19)}$$

onde, P é denominado fator de polarização e varia de acordo com o plano de espalhamento da seguinte forma:

$$\begin{aligned} P &= 1 && \text{(Síncrotron: Plano de espalhamento vertical)} \\ P &= \cos^2\psi && \text{(Síncrotron: Plano de espalhamento horizontal)} \\ P &= \frac{1}{2}(1 + \cos^2\psi) && \text{(Linha de luz não polarizada).} \end{aligned} \quad \text{Eq.(20)}$$

3.3.2 Espalhamento de luz por um átomo

A amplitude de espalhamento de um átomo que possui número atômico Z é igual ao número atômico vezes a amplitude de espalhamento de um único elétron do átomo, (WASEDA, et al., 2011), pode-se dizer que é uma sobreposição de contribuições de diferentes elementos de volume de uma distribuição de cargas com densidade de cargas $\rho(\vec{r})$.

Para avaliar essa superposição, considera-se um elemento de volume em uma posição \vec{r} (ver Figura 9) A diferença de fase entre duas cristas sucessivas é 2π , e entre dois elementos de volume essa diferença é igual a 2π multiplicada pelo valor de \vec{r} . (ALS-NIELSEN, et al., 2001).

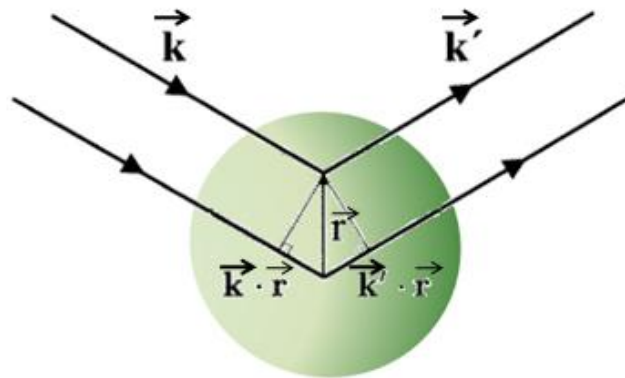


Figura 9: Representação esquemática do espalhamento de luz por um átomo.

Chamando o vetor da onda incidente de \vec{k} e o vetor da onda espalhada de \vec{k}' , a diferença de fase resultante é dada por:

$$\Delta\phi(\vec{r}) = (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r} = \vec{Q} \cdot \vec{r}, \quad \text{Eq.(21)}$$

onde \vec{Q} é o vetor transferência de onda.

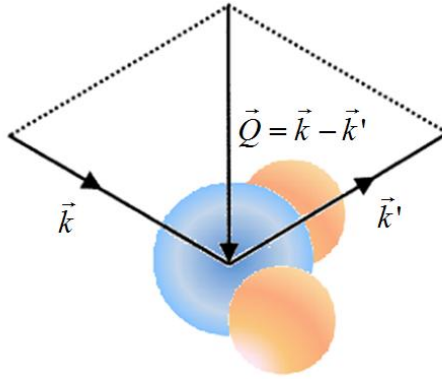


Figura 10: Representação esquemática do espalhamento de luz por uma molécula.

Para o espalhamento elástico $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$, de modo que usando relações trigonométricas observadas na Figura 10, o módulo do vetor \vec{Q} é dado por:

$$|\vec{Q}| = 2k \sin \theta = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin \theta. \quad \text{Eq.(22)}$$

De acordo com a referência (ALS-NIELSEN & McMORROW,2001), um elemento de volume $d\vec{r}$ em \vec{r} dará uma contribuição $-r_0 \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ para o campo espalhado com um fator de fase $e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}}$. O comprimento de espalhamento resultante é :

$$-r_0 f^0(\vec{Q}) = -r_0 \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}, \quad \text{Eq.(23)}$$

onde $f^0(\vec{Q})$ é chamado fator atômico de forma. O lado direito da igualdade é uma transformada de Fourier de uma distribuição de elétrons da amostra. Se \vec{Q} tende a zero, então $f^0(\vec{Q})$ é igual ao número de elétrons do átomo e se \vec{Q} tende ao infinito, $f^0(\vec{Q})$ tende a zero.

3.3.3 Espalhamento de luz por uma molécula

Toda a introdução feita até aqui é necessária para compreender o espalhamento de raios X por moléculas. Moléculas são compostas de átomos que possuem um fator atômico de forma $f^0(\vec{Q})$. O fator de forma de uma molécula é a soma dos fatores de forma de todos os n átomos que a compõe.

Para uma molécula que contém n átomos o fator de forma é dado por:

$$F^{mol}(\vec{Q}) = \sum_{r_r} f_n(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_n}. \quad \text{Eq.(24)}$$

O $|F^{mol}(\vec{Q})|^2$ pode ser determinado experimentalmente para vários valores de \vec{Q} , o que torna possível prever a posição \vec{r}_n dos átomos da molécula. Para que se obtenha um sinal mensurável, é necessária uma amostra com várias moléculas agrupadas em um arranjo cristalino ou não.

3.3.4 Estrutura Cristalina

Um cristal é um arranjo atômico ou molecular cuja estrutura repete-se numa forma periódica tridimensional, sendo que, uma das principais características de materiais cristalinos é a simetria translacional e pontual. Devido o tamanho e ao número de átomos e moléculas que compõem um cristal, define-se uma *cela unitária* como a menor estrutura que representa um cristal. Um cristal é formado por repetições de sua cela unitária.

Matematicamente, uma cela unitária é definida por seis parâmetros \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} que indicam as dimensões da cela ao longo dos eixos α , β e γ que são os ângulos existentes nos vértices da cela unitária. Os conjugados de \vec{a}^* , \vec{b}^* e \vec{c}^* definem uma nova rede chamada rede recíproca. Os vetores da rede recíproca são dados por:

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \text{Eq.(25)}$$

$$\vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \text{Eq.(26)}$$

$$\vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \text{Eq.(27)}$$

onde \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} são os vetores primitivos da rede direta.

Pequenas distâncias no espaço real são distâncias maiores na rede recíproca. Os vetores da rede recíproca são definidos como combinações de \vec{a}^* , \vec{b}^* e \vec{c}^* onde h , k e l são números inteiros chamados *índices de Miller*.

Quando os *índices de Miller* são representados entre parênteses (hkl) representam um plano cristalográfico no retículo. É importante considerar que se um índice de Miller é zero, o plano é paralelo a seu eixo, a Figura 11 ilustra os planos (001), (010) e (100).

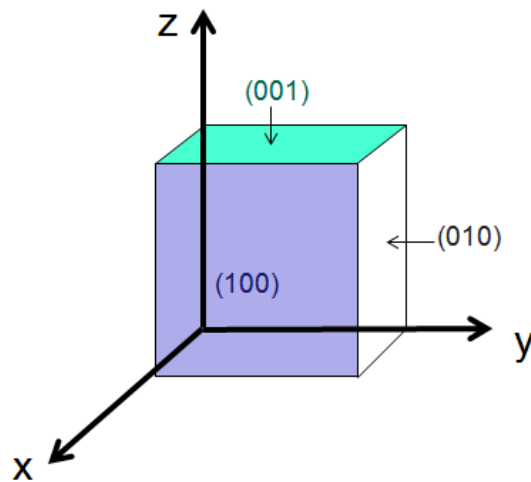


Figura 11: Planos (001), (010) e (100) de uma cela unitária cúbica.

A combinação matemática dos *índices de Miller* ajuda a compreender o processo de difração no espaço recíproco. A difração é a combinação de dois fenômenos físicos: espalhamento e interferência. O processo de espalhamento dá origem a um vetor \vec{Q} que anteriormente foi definido como vetor transferência de onda. Ao estudar o fenômeno de difração pode-se sobrepor o vetor transferência de onda no espaço recíproco, a difração ocorre quando a “ponta” do vetor \vec{Q} coincide com um dos pontos do espaço recíproco. Se o ângulo Θ está em uma condição que faça \vec{Q} sair de um ponto do espaço recíproco e ir para outro ponto como mostra a Figura 9, tem-se uma condição de difração.

Com a difração de raios X, obtém-se um padrão de difração que depende da estrutura atômica do material em questão. Nesse padrão os picos de intensidade estão nos pontos onde h , k e l são inteiros. Determinando as intensidades de cada pico, existem métodos bem definidos para resolução da estrutura. A informação no espaço recíproco é unidimensional, pois o mesmo é isotrópico.

3.3.5 Espalhamento por um Cristal

Para facilitar a compreensão de um cristal, é conveniente definir uma rede de pontos no espaço (que reflita a simetria do cristal) e escolhe-se uma célula unitária a já foi definida anteriormente.

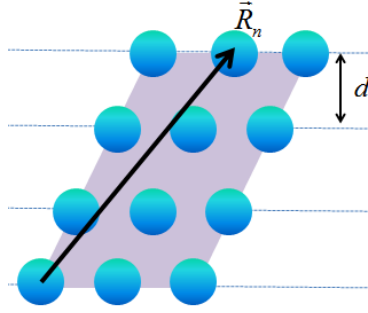


Figura 12: Espalhamento de luz para um cristal. A figura mostra o vetor de rede \vec{R}_n e o espaçamento d da rede.

Os vetores de rede \vec{R}_n , mostrados na Figura 12, definem a rede de pontos e \vec{r}_j as posições dos átomos medidas a partir de um ponto específico da rede. A posição de qualquer átomo em um cristal é dada por:

$$\vec{r} = \vec{R}_n + \vec{r}_j. \quad \text{Eq.(28)}$$

O fator de espalhamento para um cristal pode ser escrito como :

$$F^{crystal}(\vec{Q}) = \sum_{\vec{r}_j} f_j(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_n}, \quad \text{Eq.(29)}$$

onde o primeiro somatório refere-se ao fator de estrutura da cela unitária e o segundo somatório refere-se a soma da rede. Todos os termos do segundo somatório são fatores de fase situados num círculo unitário no plano complexo, de modo que, para que exista é necessário que:

$$\vec{Q} \cdot \vec{R}_n = 2\pi \times n^o \text{ inteiro}. \quad \text{Eq.(30)}$$

A rede de Bravais é constituída por um conjunto de pontos cujas posições são dadas pelos vetores de rede da seguinte forma:

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}, \quad \text{Eq.(31)}$$

onde \vec{a}, \vec{b} e \vec{c} são os vetores primitivos da rede definidos anteriormente. Para resolver a equação Eq.(28), a única maneira é usar o recíproco da rede de Bravais, de modo que qualquer ponto da rede recíproca é dado por:

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad \text{Eq.(32)}$$

onde h, k e l são os índices de Miller. A Eq.(30) pode ser reescrita como:

$$\vec{G} \cdot \vec{R}_n = 2\pi(hn_1 + kn_2 + ln_3), \quad \text{Eq.(33)}$$

$$\vec{G} \cdot \vec{R}_n = 2\pi \times n^{\circ} \text{inteiro.} \quad \text{Eq.(34)}$$

Esta solução requer que $\vec{Q} = \vec{G}$. Isto prova que $F^{crystal}(\vec{Q})$ é não nulo, somente se, \vec{Q} coincidir com um vetor da rede recíproca. Esse fato é conhecido como condição de Laue para difração em cristais.

O espalhamento só é observado em alguns pontos específicos da rede recíproca. A intensidade espalhada por um cristal permite determinar a posição dos átomos na cela unitária. Estas considerações podem ser generalizadas para cristais contendo moléculas.

3.4 Difração de Raios X e Lei de Bragg

Há relatos de que raios X foram usados em 1912 para confirmar a estrutura ordenada de cristais. O físico Max Von Laue descobriu que um feixe de raios X direcionado a um cristal sofre difração, ou seja, o feixe incidente é dividido em feixes secundários gerando um padrão de difração em um anteparo (CHESMAN, et al., 2004). Esses padrões mostraram que cristais formavam mosaicos, ou seja, tinham posições bem definidas em uma rede, formando uma estrutura ordenada. Outra conclusão que se pode chegar, é que átomos de um cristal estão arranjados a uma distância aproximadamente igual ao comprimento de onda λ dos raios X.

Mais tarde Willian Henry Bragg e seu filho Willian Lawrence Bragg obtiveram um método qualitativo para obter as condições de difração, considerando a difração como consequência das reflexões dos feixes de raios X por planos de redes diferentes, pertencentes a mesma família (GIACOVAZZO, et al., 2002).

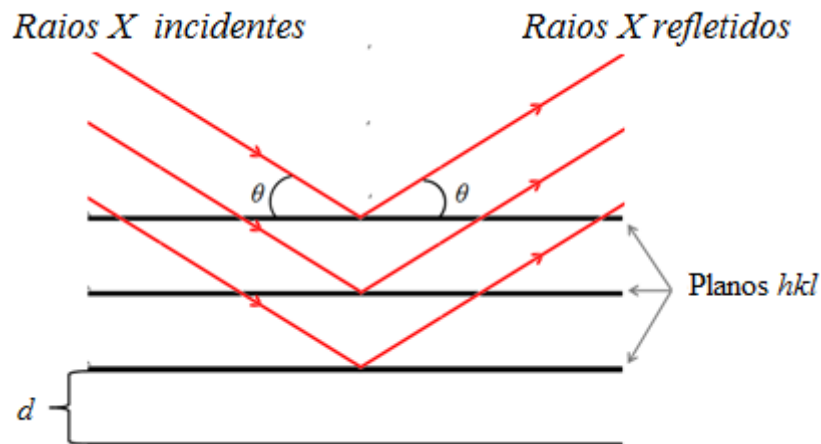


Figura 13: Representação esquemática da incidência de raios X em um cristal.

A lei de Bragg explica porque faces de um cristal com boa clivagem refletem feixes de raios X para determinados ângulos de incidência θ . Ela relaciona a distância entre os planos atômicos (d), o comprimento de onda (λ) do feixe incidente, o ângulo de incidência (θ) e a ordem da reflexão (n).

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad \text{Eq.(35)}$$

Em estudos de difração de raios X, a Lei de Bragg é fundamental para a determinação das distâncias planares. A Figura 13 mostra como raios X são refletidos por planos cristalinos. A diferença de fase entre ondas refletidas pelo primeiro plano e o segundo é $2d \sin \theta$. Se a diferença entre duas ondas sucessivas é igual a um comprimento de onda λ , ou a um múltiplo inteiro deste, ocorre interferência construtiva, ou seja, as ondas estão em fase.

Isolando o termo $\sin \theta$ na Eq. (22) e substituindo o resultado na Eq.(35) temos:

$$n\lambda = 2d \left(\frac{\lambda q_c}{4\pi} \right), \quad \text{Eq.(36)}$$

resolvendo a Eq.(36) para o termo d :

$$d = \frac{2n\pi}{q_c} \quad \text{Eq.(37)}$$

Pode-se dizer que uma onda difratada é o resultado de uma série de ondas interferindo-se construtivamente.

3.5 Funções de ajuste

Experimentos de difração de raios X fornecem padrões de difração, a partir dos quais é possível obter informações que permitem caracterizar a estrutura de materiais cristalinos. Toda a análise é feita a partir das intensidades difratadas, nas quais identificam-se picos de intensidade, que variam de acordo com a orientação do cristal durante o experimento. Pela forma dos picos, é necessário usar formalismos que facilitem a análise destas intensidades. Neste trabalho analisa-se o pico (001), que para argilas, normalmente são alargados além da resolução experimental. Utiliza-se a função pseudo-Voigt para ajustar as formas dos picos. (SILVA, et al., 2002)

A intensidade medida pode ser escrita como:

$$I_{medida} \propto L_p(q)|G(q)|^2\Phi(q), \quad \text{Eq.(38)}$$

onde $L_p(q)$ é o fator de polarização de Lorentz, $G(q)$ é o fator de estrutura e $\Phi(q)$ é a função interferência.

O fator de polarização de Lorentz pode ser escrito da seguinte forma:

$$L_p(q) = \frac{P}{\sqrt{1 - \zeta^2 q^2}(\zeta q)^{\nu+1}}. \quad \text{Eq.(39)}$$

Que é uma generalização do fator de Lorentz, onde $\zeta = \lambda/4\pi$ e P é a contribuição da polarização, definida anteriormente pela Eq.(20). De acordo com a literatura, para medidas cujos planos de espalhamento são verticais, $P=1$ (ALS-NIELSEN & McMORROW,2001). O expoente ν é relacionado com o número de cristais que estão favoravelmente orientados a difração aceita no detector para um certo ângulo de Bragg. Para baixas resoluções e para argilas naturais, o valor de ν é desconhecido, enquanto que, para altas resoluções esse valor fica $\nu=0$ para um cristal perfeito e $\nu=1$ para um pó perfeito (SILVA, et al., 2002).

De acordo com (SILVA, et al., 2002) a fluorohectorita pode ser considerada como um sistema centrossimétrico, o que permite escrever seu fator de estrutura como:

$$G(q) = 2 \sum_j n_j f_j e^{-W_j q^2/(4\pi)^2} \cos(qZ_j) \quad \text{Eq.(40)}$$

O somatório é tomado sobre todos os átomos da cela unitária e n_j refere-se ao número de átomos do tipo j localizados a uma distância Z_j do planos dos átomos de Li e Mg ,

tomados como origem da estrutura. Os W_j são os fatores de correção de temperatura de Debye-Waller. De acordo com (SILVA, et al., 2002) para os casos de intercalação usa-se os fatores f_j dos átomos constituintes e um único fator de Debye-Waller $W_j = W = 1,6$.

$\Phi(q)$ é a chamada função de interferência e para dados de difração de raios X. É obtida através do ajuste com a função pseudo-Voigt. A função pseudo-Voigt é uma combinação linear de funções Gaussianas e Lorentzianas. (GUINEBRETIÈRE, 2010).

Gaussiana
$$G(q) = \frac{\sqrt{4\ln 2}}{\sqrt{\pi}\omega_G} e^{-\frac{4\ln 2}{\omega_G^2}(q-q_c)^2}, \quad \text{Eq.(41)}$$

Lorentziana
$$L(q) = \frac{2}{\pi} \frac{\omega_L}{4(q-q_c)^2 + \omega_L^2}. \quad \text{Eq.(42)}$$

Na pseudo-Voigt as funções descritas em $G(q)$ e $L(q)$ são misturadas na proporção entre η e $1-\eta$, onde η é o parâmetro da função pseudo-Voigt na mistura, ou seja, a contribuição da Gaussiana na combinação da linear das funções $G(q)$ e $L(q)$. O parâmetro η varia de 0 (Lorentziana pura) a 1(Gaussiana pura) como mostra a Figura 14.

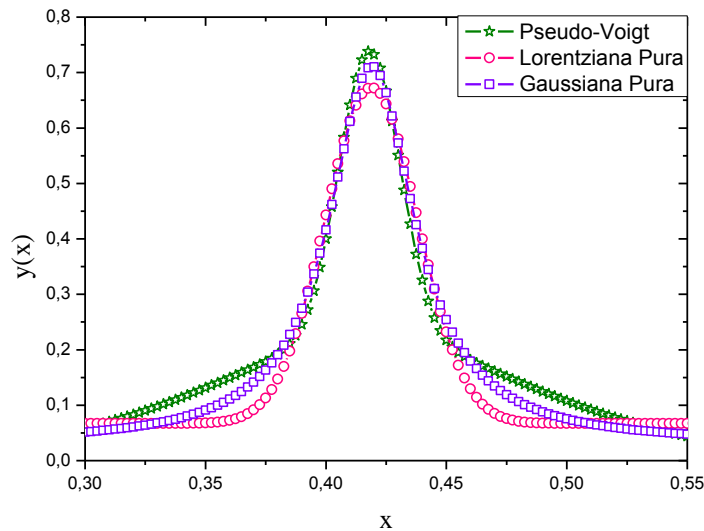


Figura 14: Gráfico da pseudo-Voigt em função de x. Para a curva com círculos, η é igual a zero o que torna a pseudo-Voigt uma Lorentziana e para a curva com quadrados, η é igual a 1 tornando a função uma Gaussiana pura.

Na análise dados experimentais muitas vezes torna-se necessário o ajuste das curvas obtidas experimentalmente. De acordo com (WERTHEIM, et al., 1974), informações importantes residem na forma da linha.

A função de resolução instrumental poderia a princípio ser determinada por uma deconvolução de Fourier, mas isso exigiria dados com excelente qualidade estatística e um gasto computacional muito grande. Uma alternativa é usar a função pseudo-Voigt descrita anteriormente, (WERTHEIM, et al., 1974) sugerem que a função pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Phi(\omega, \eta, q) = \Phi_0 + A \left[\eta \frac{2}{\pi} \frac{\omega_L}{4(q-q_c)^2 + \omega_L^2} + (1 - \eta) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} \omega_G} e^{-\frac{4 \ln 2}{\omega_G^2} (q - q_c)^2} \right], \quad \text{Eq.(43)}$$

ω_G e ω_L é a largura total a meia-altura (FWHM). O parâmetro η depende das larguras das funções Gaussiana e Lorentzianas, ω_G e ω_L . A é área abaixo da curva.

A função da Eq.(43) chamada pseudo-Voigt, é uma aproximação da função Voigt que é mais conveniente do ponto de vista da programação. A função exibe bons resultados na análise do tamanho do cristalito e nos efeitos de empilhamento, na resolução experimental e instrumental (LANGFORD, 1978).

De acordo com (THOMPSON, et al., 1987) o parâmetro η relaciona-se com as larguras ω_G e ω_L e pode ser representada por uma expansão em série simples:

$$\eta = 1,36603 \frac{\omega_L}{\omega} - 0,47719 \frac{\omega_L^2}{\omega^2} + 0,1116 \frac{\omega_L^3}{\omega^3}, \quad \text{Eq.(44)}$$

ao invés de usar diretamente η e ω no procedimento de ajuste, é mais conveniente usar ω_G e ω_L pois são prontamente identificados com os efeitos do tamanho da partícula, resolução instrumental e possivelmente com o “*strain*”. A aproximação usada para ω é outra expansão em série simples derivada de uma série de convoluções geradas por computador (THOMPSON, et al., 1987) e pode ser escrita da seguinte forma:

$$\omega = \left(\omega_G^5 + 2,69269 \omega_G^4 \omega_L + 2,42843 \omega_G^3 \omega_L^2 + 4,47163 \omega_G^2 \omega_L^3 + 0,07842 \omega_G \omega_L^4 + \omega_L^5 \right)^{\frac{1}{5}}. \quad \text{Eq.(45)}$$

Na Figura 15 é mostrada uma representação gráfica da reflexão 116, que é o pico mais forte no padrão de difração para o Al_2O_3 . A linha representa a função pseudo-Voigt ajustada a esse pico.

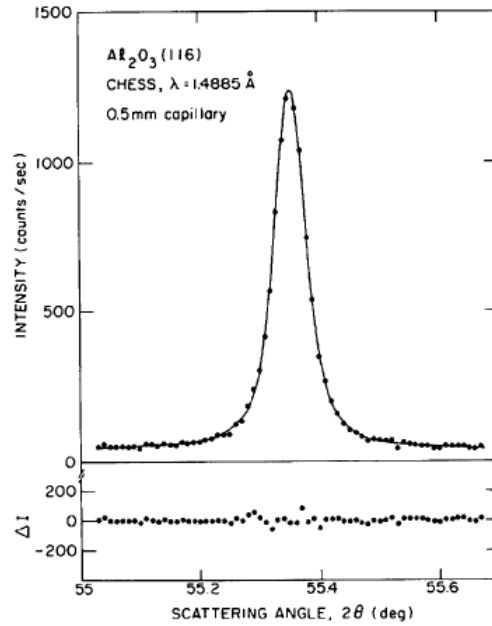


Figura 15: Pico ajustado com a função pseudo-Voigt os valores ajustados de ω_G e ω_L são 0,039 e 0,040, respectivamente. A parte inferior da figura mostra o resíduo do ajuste (THOMPSON, et al., 1987).

Gaussianas e Lorentzianas não se ajustam adequadamente a forma do pico desta reflexão, mas a função pseudo-Voigt, ajusta-se excelentemente pelo método dos mínimos quadrados (THOMPSON, et al., 1987) como mostra a linha cheia na Figura 15.

Uma outra informação que o ajuste da pseudo-Voigt fornece é a largura de linha a meia altura da Lorentziana (ω_L) a qual é relacionada com a resolução experimental (SILVA, et al., 2002). A equação de Scherrer relaciona esse parâmetro às dimensões do cristalito (D_{hkl}), a espessura média do cristalito é inversamente proporcional a largura do pico:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}}. \quad \text{Eq.(46)}$$

Na equação acima, K é uma constante, λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes, β_{hkl} é a Largura do pico a meia altura e θ_{hkl} é o ângulo de difração. (HAMMOND, 2009).

3.6 Obtenção dos dados.

Os experimentos para aquisição dos dados foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas – SP, na linha XRD1 em junho de 2007, por pesquisadores da UnB e pelo professor Luciano Ribeiro. O feixe utilizado tinha energia de 10,4 keV, operando com um comprimento de onda de 1,19073 Å. Os experimentos foram realizados em uma câmara de experimentação que era possível o controle da umidade relativa,

mas nesse específico experimento, ela oscilou livremente e ficou em uma faixa de 58% a 80%. Porém, o controle da temperatura foi rigoroso e sempre nas variações de temperatura foram utilizados os mesmos procedimentos para o gradiente de temperatura. A temperatura variou de um grau em um grau, perfazendo uma redução de 32 °C a 14°C. Nessa faixa de temperatura era esperado uma transição nos regimes de intercalação de água de 2WL para 1WL. Em experimentos anteriores, como foi relatado na seção 2.10, com amostras semelhantes, alguns pontos ainda não tinham sido bem esclarecidos.

Foi decidido que as observações no experimento iria se prender somente na análise da reflexão de Bragg na direção 001. As justificativas para tal decisão foram necessárias para ajustar o tempo obtido na linha de luz síncrotron com o tempo necessário para as variações de temperatura combinadas com tempo para outras reflexões maiores.

Para a realização do experimento na linha de luz síncrotron XRD1 do LNLS foi utilizado uma cápsula para o controle de temperatura e umidade relativa na amostra. A Figura 16 apresenta a cápsula fechada e também ela aberta, onde se pode observar na Figura 16(a), o sensor utilizado para a leitura de temperatura e umidade relativa, bem como, na Figura 16(b) a cápsula aberta com destaque a amostra utilizada.

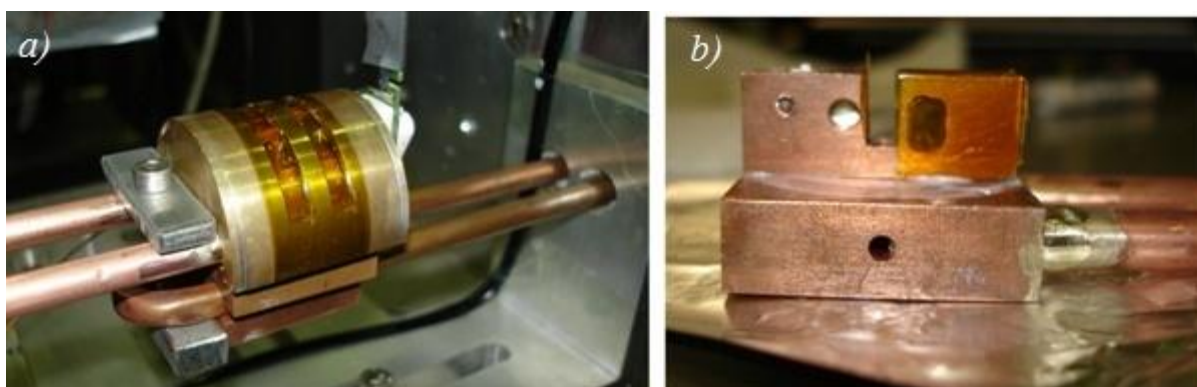


Figura 16 : Apresentação da cápsula utilizada na experimentação. (a) cápsula fechada e (b) porta-amostra da cápsula.

Acompanhe que a cápsula foi construída em cobre, em forma de uma caixa semicilíndrica, ver Figura 16(a), que se encaixa perfeitamente em um porta-amostra, ver Figura 16(b), também de cobre. O semicilíndrico possui uma abertura transversal perpendicularmente ao seu comprimento, por onde incidem os raios X. E em uma das suas áreas da base foram conectados dois dutos, de cobre, utilizados na troca da atmosfera interna dentro da cápsula. O porta-amostra, Figura 16(b), também possui dois dutos para controle de temperatura e umidade relativa na cápsula.

Perceba, que enquanto, um dos pares dos tubos fazem um percurso fechado dentro do porta-amostra, o outro par fornece a possibilidade da troca da atmosfera interna da câmara

experimental, por meio de conexões que ligadas a um banho térmico. Também é utilizado entre essas duas peças um resistor elétrico e/ou uma pastilha peltier.

A Figura 17 pode-se ver a experimentação na linha de luz XRD1. Em destaque a fonte de raios X, detector, a cápsula de experimentação e os dutos que são utilizados para controlar a temperatura no interior da cápsula.

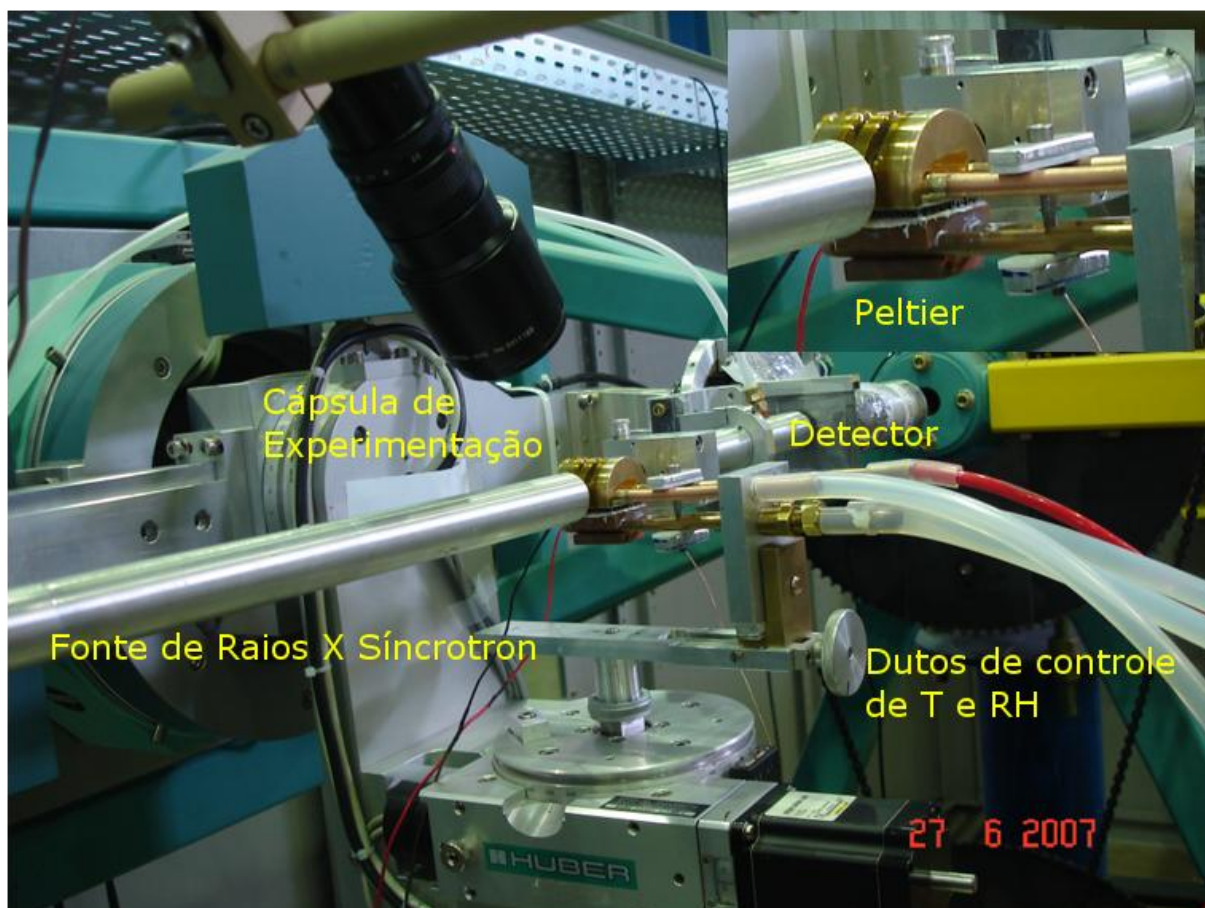


Figura 17 : Foto tirada na realização do experimento na linha de luz síncrotron XRD1 no LNLS.

No canto superior da Figura 17, apresenta também em destaque um dispositivo eletrônico, comumente chamado de pastilha Peltier, que auxiliava no gradiente de temperatura.

4. RESULTADOS

Nesse capítulo serão apresentados os ajustes descritos na seção 3.5 deste trabalho e os resultados do experimento descrito na seção 3.

Através das medidas realizadas na linha XRD1 do LNLS obteve-se 15 espectros de difração de raios X síncrotron, cada um com valores de umidade relativa e temperaturas diferentes. Para esse trabalho, procurou-se obter variações pequenas na temperatura, enquanto a umidade relativa esteve livre para variar.

4.1 Dados experimentais

A Tabela 2 mostra a temperatura e a umidade relativa de cada medida realizada no experimento. Acompanhe que a temperatura inicial foi de 32 °C e por seguinte baixada em pequenos intervalos. Durante toda a realização do experimento, a temperatura e a umidade relativa na atmosfera da câmara de experimentação foi monitorada, por um sensor (Sensirion modelo BT7-71) colocado dentro da cápsula e muito próximo da argila.

Tabela 2: Valores de Temperatura e Umidade Relativa correspondente a cada medida realizada.

Scan	Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)
1	32,0	74,0
8	31,0	60,0
12	29,0	58,0
13	28,0	62,0
17	27,0	76,0
20	26,0	79,0
21	25,0	79,0
22	24,0	80,0
23	22,0	80,0
31	19,0	68,5
32	18,0	63,8
33	17,0	62,8
34	16,0	62,6
35	15,0	64,3
36	14,0	62,4

A Figura 18 apresenta graficamente os resultados da Tabela 2. Observa-se que RH oscila praticamente entre 60% a 80%.

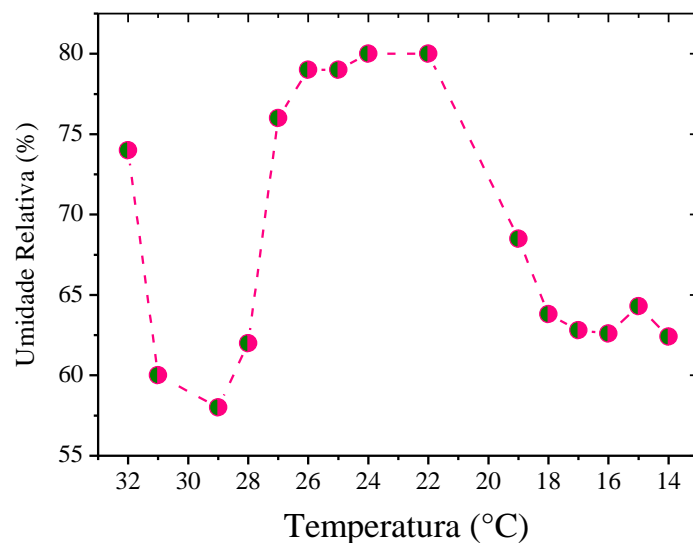


Figura 18: Variação da umidade relativa com a temperatura na realização dos experimentos.

Os dados de espalhamento da linha XRD1 forneceram os padrões de difração que são apresentados na Figura 19.

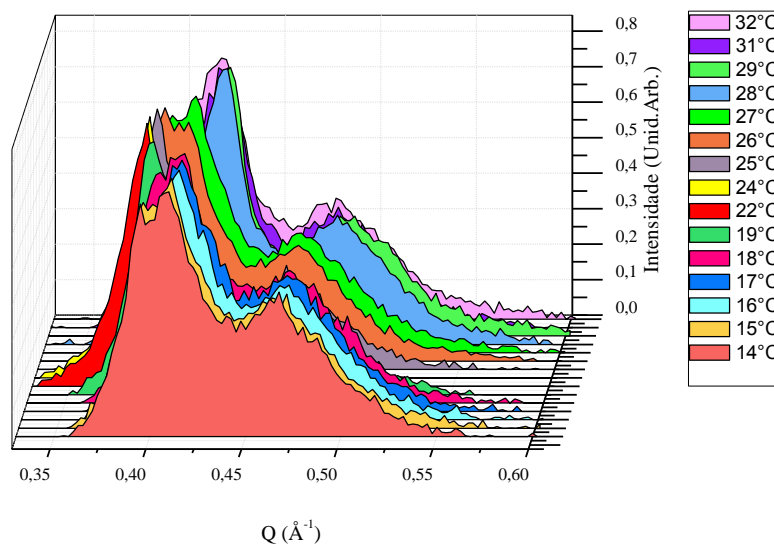


Figura 19: Padrões de difração obtidos no experimento na linha XRD1 do LNLs para uma redução de temperatura de 32 °C à 14 °C com umidade relativa oscilando entre 58% a 80%.

Nota-se a existência de dois picos, o que sugere que nesse intervalo de temperatura com a umidade relativa oscilando entre 60% a 80% o nanossilicato sintético Ni-FH apresenta dois estados hidratados.

4.2 Procedimentos de ajuste.

4.2.1 Normalização

Os dados foram normalizados antes de iniciar os ajustes para o tratamento e a obtenção das larguras de linha e posição do pico de Bragg.

O procedimento de normalização dos dados foi realizado no programa Origin8. A normalização foi realizada em relação ao pico mais intenso do padrão. O resultado da normalização é mostrado na Figura 20.

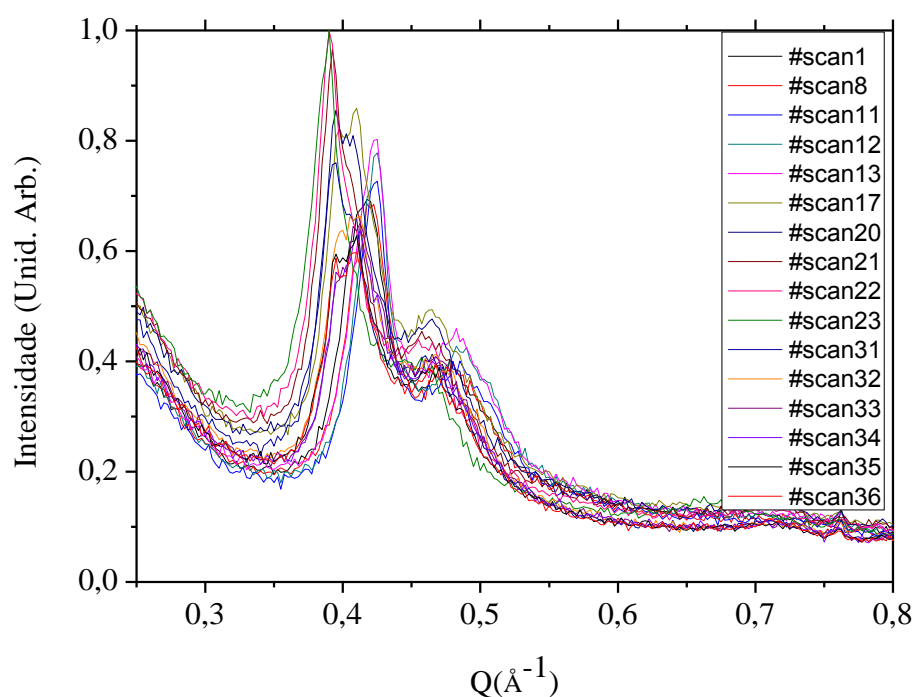


Figura 20: Padrões de difração Normalizados.

4.2.2 Remoção de *Background*.

Após a normalização, foi realizada remoção de *background* ajustando a função descrita pela Eq.(41) aos padrões de difração mostrados na Figura 20 . O procedimento de ajuste foi feito no programa Gnuplot 4.6.

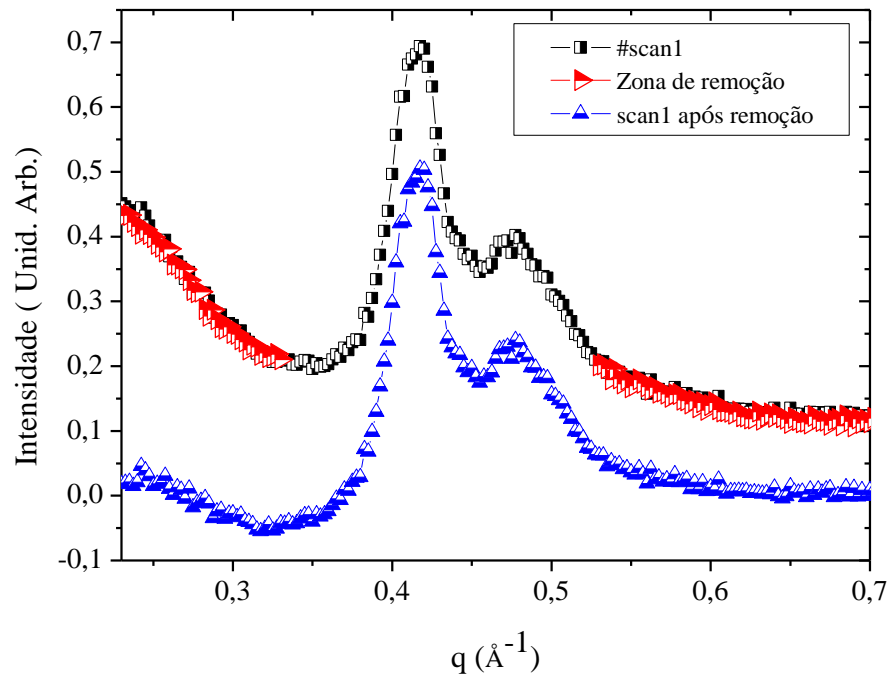


Figura 21: A linha preta refere-se ao "scan1" antes do ajuste com a Eq. (42), os pontos em vermelho mostram a zona de remoção de *background* e a linha em azul refere-se ao padrão obtido após a remoção.

Para realização do ajuste, foi criado um *script* para o Gnuplot com a função e os parâmetros ajustáveis, o mesmo encontra-se no Anexo I deste trabalho.

4.2.3 Ajuste com a *pseudo-Voigt*.

Embasado na forma do pico de Bragg a literatura (FINGER, 1989) utiliza a função pseudo-Voigt em ajustes de espalhamento de raios X, desta forma, obtêm-se as larguras dos picos intrínsecos a amostra. A função pseudo-Voigt, descrita na seção 3.5.2 do capítulo 3 foi ajustada aos dados para obter o ajuste da curva experimental. Para cada espectro, foi realizado um ajuste que fornece posições dos picos (q_c), larguras a meia altura ω_G e ω_L .

Pelo fato dos espectros terem dois picos, a função usada no ajuste é a soma de duas pseudo-Voigt. O resultado dos ajustes pode ser conferido na Figura 22.

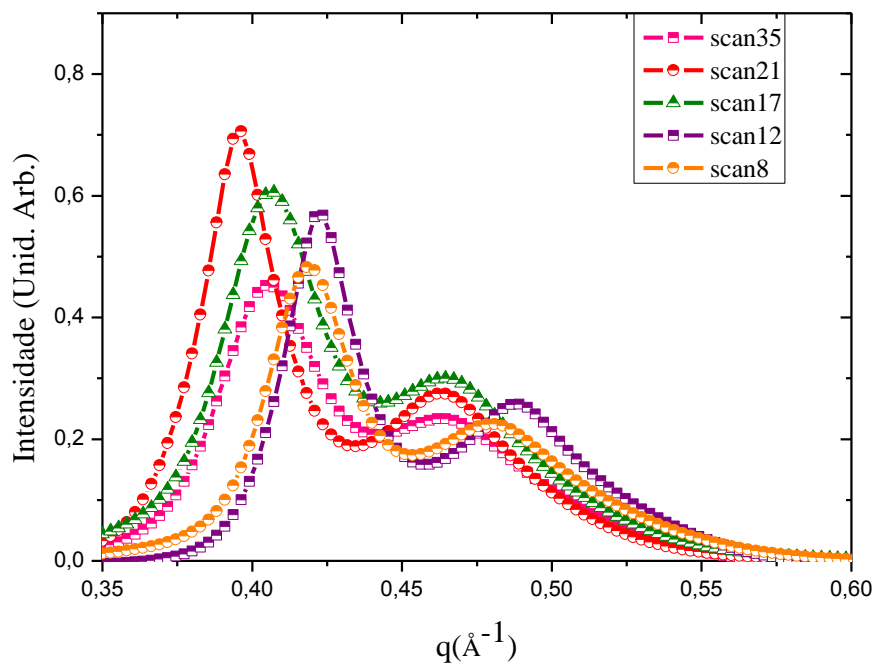


Figura 22: Padrão obtido após a remoção de *background* e a suavização dos dados experimentais.

O ajuste realizado com a pseudo-Voigt fornece informações como posição dos picos, largura da linha a meia altura, intensidade dos picos e área. Nesse trabalho, a posição dos picos é de fundamental importância para compreender a dinâmica de hidratação da Ni-FH, pois ela nos informa o quanto o sistema está hidratado, obtido a partir da distância basal da amostra.

Através das posições dos picos (q) dadas pelo ajuste, as distâncias basais (d) são calculadas para cada uma das medidas através da equação $d = 2\pi/q_c$. A Tabela 3 apresenta os valores das posições dos picos ajustadas e as suas respectivas distâncias basais extraídas dos ajustes apresentado na Figura 23.

Tabela 3: Valores ajustados para posição do pico (q), distâncias basais obtidas (d) e larguras a meia altura (ω_L)

Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)	Posição do pico (Å ⁻¹)		Distância planar (Å)	
		1 WL	2 WL	1 WL	2 WL
32,0	74,0	0,41516	0,47876	15,13433	13,12385
31,0	60,0	0,41839	0,48105	15,01771	13,06153
29,0	58,0	0,42208	0,48832	14,88635	12,86705
28,0	62,0	0,42072	0,48399	14,93454	12,98203
27,0	76,0	0,40559	0,46638	15,49132	13,47236
26,0	79,0	0,40133	0,46288	15,65591	13,57411
25,0	79,0	0,39546	0,46359	15,88826	13,55321
24,0	80,0	0,39173	0,45859	16,03966	13,7011
22,0	80,0	0,38896	0,45752	16,15393	13,73326
19,0	68,5	0,39831	0,46449	15,77469	13,5270
18,0	63,8	0,4054	0,46718	15,49892	13,44929
17,0	62,8	0,40955	0,46981	15,34161	13,37397
16,0	62,6	0,40861	0,46901	15,37716	13,39667
15,0	64,3	0,40444	0,46538	15,53563	13,50122
14,0	62,4	0,40431	0,46624	15,54044	13,47629

Com as informações de umidade relativa, temperatura e distâncias basais é possível analisar quais os efeitos da mudança desses parâmetros no processo de intercalação de água no nanossilicato sintético Níquel-Fluorohectorita.

Nesta etapa, fez-se em primeiro momento um ajuste para obter as larguras das componentes gaussianas ω_G que são associadas a resolução instrumental. Esse valor não foi determinado experimentalmente. As larguras obtidas são mostradas na Figura 23.

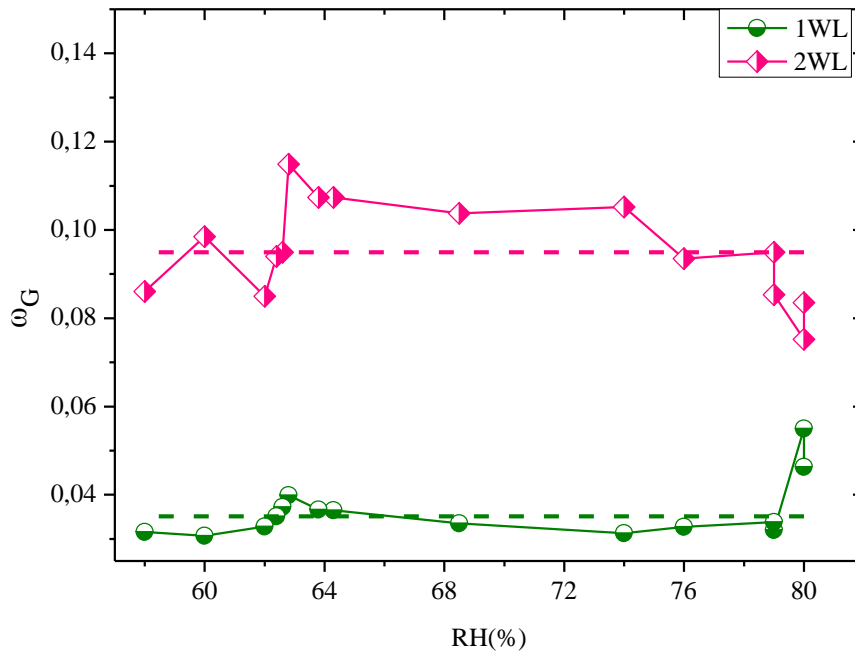


Figura 23: Valores de ω_G em função da Umidade Relativa.

A partir dos valores obtidos nessa etapa do ajuste, calculou-se o valor médio de ω_G para os regimes de 2WL e 1WL. Os valores determinados foram 0,0351 para 2WL e 0,09492 para o regime 1WL.

A segunda etapa do ajuste foi realizada fixando os valores de ω_G . Os principais parâmetros ajustados nessa etapa foram as posições dos picos e as larguras das componentes Lorentzianas.

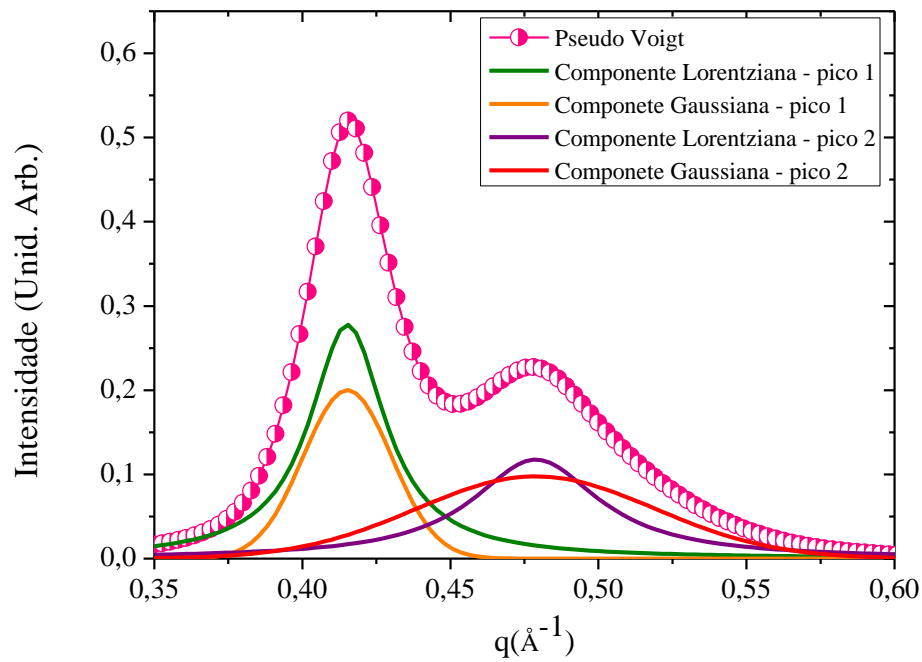


Figura 24: Padrão de difração para a temperatura 32 °C. Os círculos cor de rosa representam o ajuste da pseudo-Voigt. as linhas roxa e verde representam as componentes Lorentzianas e as linhas laranja e vermelha são as componentes Gaussianas.

A Figura 24 representa o resultado do ajuste de um dos padrões de difração ajustados pela pseudo-Voigt mantendo os ω_G fixos.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A presença de dois picos de difração em todas as medidas realizadas sugere que no intervalo de temperatura entre 32 °C a 14 °C, a Ni-FH possui dois estados de hidratação. Pela posição dos picos, calculou-se a distância basal de cada estado. Comparando os valores obtidos com os resultados apresentados por (SILVA, et al., 2002) para a Na-FH, os dois estados de hidratação presentes na Ni-FH foram denominados 2WL (picos mais intensos) e 1WL (picos menos intensos).

A distância d entre os planos varia em média 2,3 Å entre os estados 2WL e 1WL, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4: Distância basal média ($d_{\text{média}}$) e posição do pico média ($q_{\text{média}}$) para os estados de hidratação presentes na amostra.

	$q_{\text{média}} \text{ (Å}^{-1}\text{)}$	$d_{\text{média}} \text{ (Å)}$
1 WL	$0,41 \pm 0,01$	$13,39 \pm 0,26$
2 WL	$0,47 \pm 0,01$	$15,48 \pm 0,38$

Os valores obtidos para a distância planar da Ni-FH estão próximos dos valores obtidos por (SILVA, et al., 2002) para o pico 001 da Na-FH para o caso de 2WL. Já para o estado 1WL a Ni-FH apresenta uma distância planar maior do que a encontrada para a Na-FH. Essa diferença entre os valores das distâncias basais era esperada, tendo em vista que o cátion intercalante é diferente para as argilas Ni-FH e Na-FH. Para a amostra utilizada nesse trabalho o estado de hidratação 0WL não é observado no intervalo de temperatura analisado.

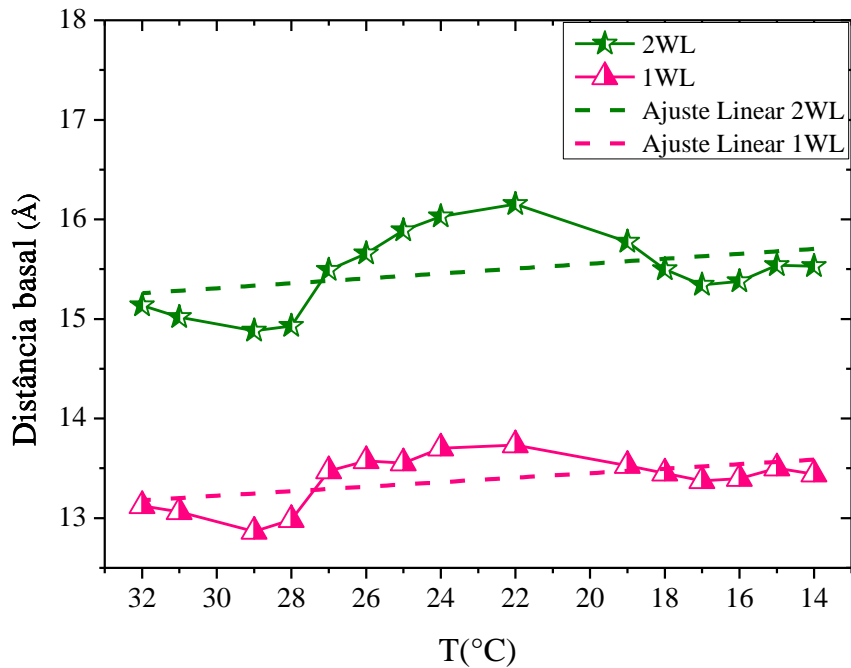


Figura 25: Variação da distância basal (d) com a temperatura para os dois estados hidratados presentes na amostra.

A Figura 25 mostra como a distância basal varia de acordo com a temperatura. A umidade relativa não foi controlada na câmara de experimentação, o que provocou uma oscilação desses valores durante a realização das medidas. Observa-se que variações de temperatura provocam alterações na distância basal da argila, entretanto, como se pode observar houve uma resposta sensível às flutuações da umidade, o que leva a concluir que a umidade relativa tem maior influência sobre o comportamento dos picos do que a variação de temperatura no intervalo apresentado no experimento, quanto maior a umidade relativa maior a distância basal. Neste intervalo de temperatura não verificou-se nenhuma transição de estado de hidratação.

O ajuste linear dos pontos da Figura 25 permite afirmar que de modo geral, quando a temperatura diminui, a distância basal tende a aumentar, tanto para os estados de 1WL como 2WL.

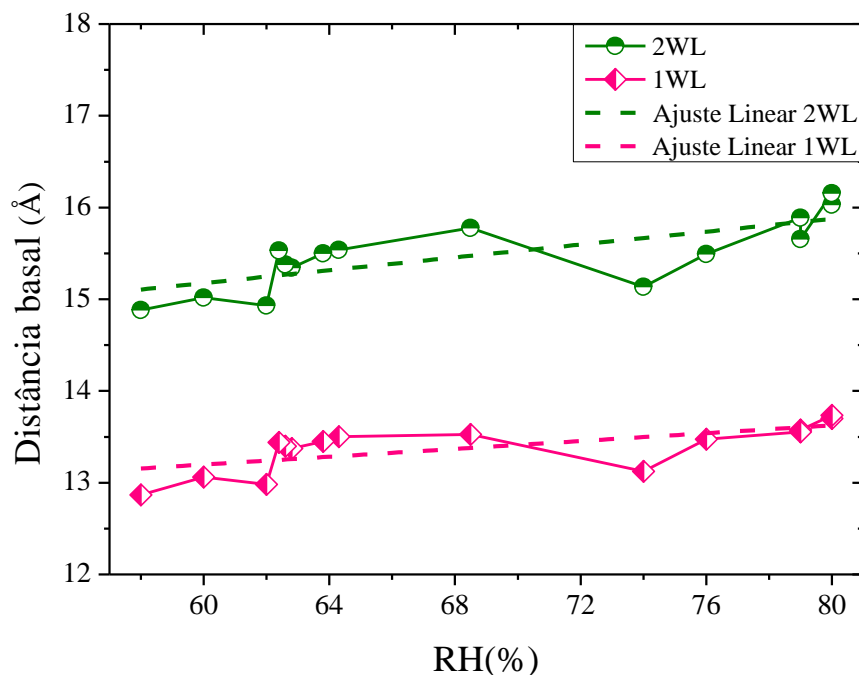


Figura 26: Distância basal *versus* Umidade Relativa. O coeficiente linear da reta ajustada para o regime de 2WL é 0,035 e 0,0213 para a reta ajustada ao regime de 1WL.

A Figura 26 mostra a distância basal como função da umidade relativa. Os coeficientes lineares das retas ajustadas aos regimes de 2WL e 1WL mostram que, de modo geral, a distância basal aumenta a medida que umidade relativa aumenta.

Analisando a Figura 26 é possível afirmar que as maiores distâncias basais correspondem aos valores de maior umidade relativa 80% e 79% que corresponde a faixa de temperatura 26 °C para 22 °C. Nesses valores de umidade relativa a distância basal é em média 16,1 Å para 2WL e 13,6 Å para 1WL. As menores distâncias basais correspondem a 12,8 Å e estão na faixa de umidade de 58% a 62% que corresponde a faixa de temperatura 31 °C para 28 °C.

A Tabela 5 mostra que no intervalo de 32° à 29°C a umidade diminui provocando uma diminuição de aproximadamente 0,24 Å na distância basal tanto para 1WL quanto para 2WL. No intervalo de 28°C a 20°C a umidade relativa aumenta e a distância basal aumenta cerca de 1,09 Å para 2WL e 0,72 Å para o estado 1WL. No intervalo de 19 °C a 14 °C a umidade relativa diminui novamente e a distância basal diminui cerca de 0,5 Å para o 2WL e 0,37 Å para 1WL.

Os ajustes fornecem informações sobre as larguras de linha a meia altura (FWHM) da Lorentziana e Gaussiana cuja convolução resulta na pseudo-Voigt, que é a

função usada no último ajuste realizado. A Tabela 5 mostra os valores obtidos com os ajustes realizados.

Tabela 5: Valores ajustados para as larguras ajustadas.

T (°C)	RH (%)	FWHM(\AA^{-1}).	
		1 WL	2 WL
32,0	74,0	0,05232	0,0309
31,0	60,0	0,04499	0,02864
29,0	58,0	0,04681	0,0234
28,0	62,0	0,04686	0,025
27,0	76,0	0,04841	0,0365
26,0	79,0	0,04561	0,0379
25,0	79,0	0,04662	0,0327
24,0	80,0	0,04535	0,0287
22,0	80,0	0,04957	0,0321
19,0	68,5	0,04765	0,0368
18,0	63,8	0,05078	0,0396
17,0	62,8	0,04698	0,0398
16,0	62,6	0,04965	0,0428
15,0	64,3	0,04786	0,0378
14,0	62,4	0,04985	0,0415

A largura a meia altura da curva ajustada aos dados experimentais é relacionada com a espessura do cristalito pela equação de Scherrer, escrita na sessão 4.2 deste trabalho.

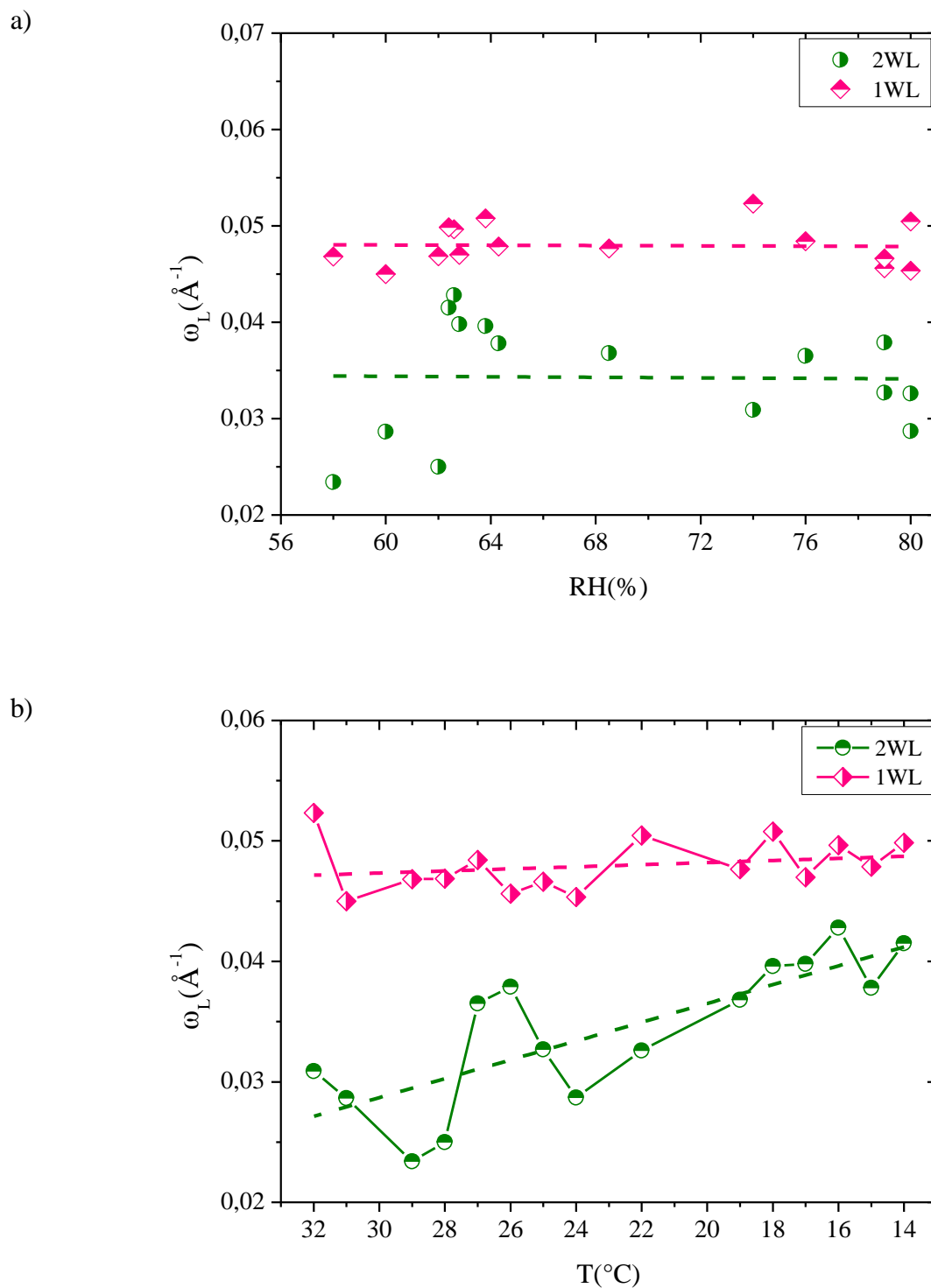


Figura 27: Larguras a meia altura da Lorentziana em função da Umidade Relativa (RH) (a) e em função da Temperatura (b).

Uma análise qualitativa da Figura 27, mostra que a medida que a temperatura diminui, ω_L oscila, para os dois regimes de hidratação presentes na amostra sugerindo que a espessura do cristalito muda sua espessura no intervalo analisado. O fato da umidade relativa não ser um parâmetro controlado, dificulta relacionar variações de temperatura e umidade relativa a essas variações da espessura do cristalito.

Os gráficos da Figura 27 mostram que ω_L oscila mais para o regime 2WL do que para o regime 1WL, sugerindo que na faixa de temperatura analisada o regime 1WL seja mais estável que o regime de 2WL.

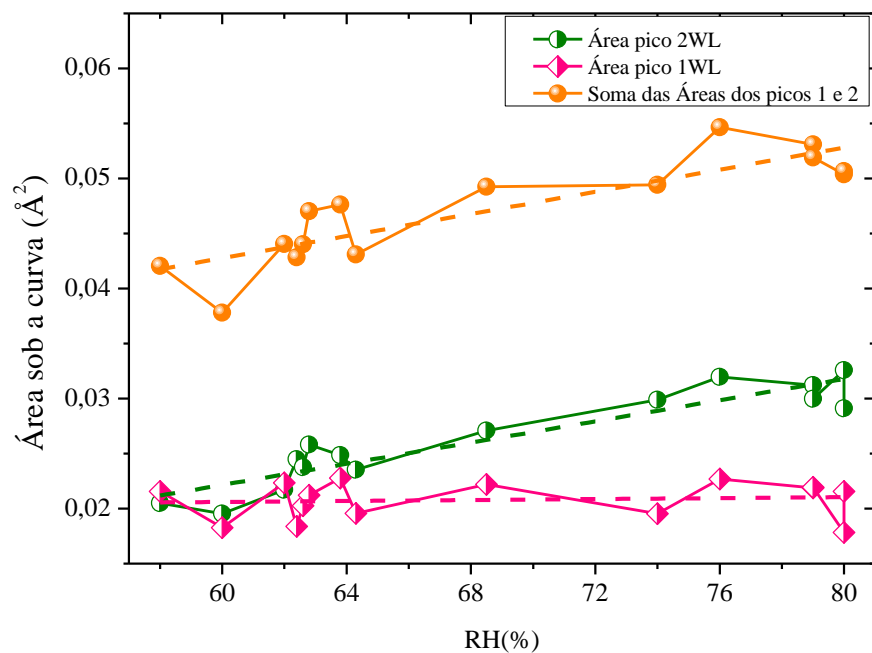


Figura 28: Área calculada em função da Temperatura e da Umidade Relativa. Os pontos verdes referem-se as áreas dos picos mais intensos da Figura 20.

O gráfico da Figura 28 representa a área sob a curva ajustada pela pseudo-Voigt. Essa área está relacionada com o número de espalhadores à medida que o número de espalhadores varia muda-se a forma do pico. A umidade relativa altera a estrutura da argila e a forma do pico como mostra a Figura 29. A distância basal aumenta com o aumento de RH, isso implica que o número de unidades espalhadoras também se altera com a mudança de umidade relativa.

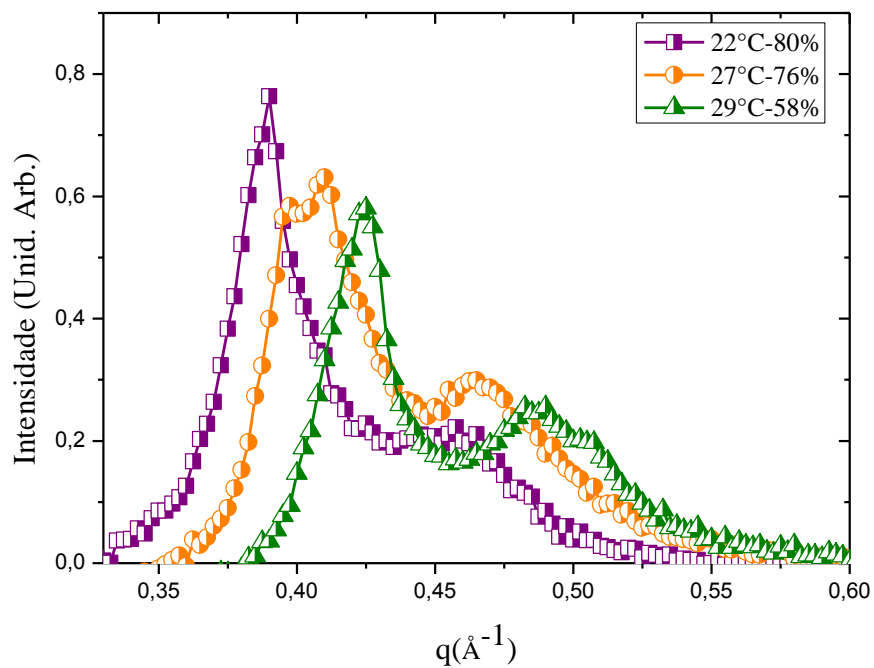


Figura 29: Diferentes formas de pico para as umidades relativas experimentadas.

De modo geral, com o aumento de RH observam-se valores de área maiores, implicando em um aumento de espalhadores.

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Experimentos realizados por (SILVA, et al., 2003), (FOSSUM, et al., 2006), (TENÓRIO, et al., 2008), (HEMMEN, et al., 2010), (HANSEN, et al., 2012) reúnem muitas informações sobre a Na-FH, no entanto, ainda há poucos estudos sobre a Ni-FH. As poucas informações encontradas estão em teses e dissertações de programas de mestrado e doutorado da NTNU. No entanto para a Na-FH sabe-se que ela exhibe três estados de hidratação bem definidos 0WL, 1WL e 2WL e que esses estados podem coexistir na faixa de umidade relativa de 55% a 75% (HEMMEN, et al., 2009).

Através do experimento e do estudo realizado nesse trabalho, algumas propriedades da Ni-FH ficaram mais claras, principalmente o papel da umidade relativa na influência da distância basal. Os resultados apresentados no capítulo 4 revelam que em uma faixa de temperatura próxima à ambiente (14°C à 32°C) a Ni-FH tem dois estados de hidratação, coexistindo, identificados pelos picos presentes nos padrões de difração obtidos. Pelos valores de umidade relativa correspondente a cada valor de temperatura e pelas distâncias basais encontradas, sugere-se que estes estados são 1WL e 2WL. É importante ressaltar que com os dados obtidos não foi possível determinar o número de moléculas de água em torno do cátion intercalado. Algo que pode ser obtido por outras técnicas experimentais e também é claro, por simulações.

Na faixa de temperatura e umidade analisado, o estado 0WL não está presente. Baseando se pelo padrão obtido percebe-se que os valores de umidade relativa e temperatura estudados os regimes de 1WL e 2WL coexistem, sendo o regime de 2WL mais dominante. As distâncias basais para 1WL são em média $13,39 \pm 0,26 \text{ \AA}$ e para 2WL é $15,48 \pm 0,38 \text{ \AA}$. Os valores encontrados estão próximos dos obtidos por (SILVA, et al., 2002) para a Na-FH no caso de 2WL e para 1WL a distância basal para a Ni-FH é maior do que para a Na-FH. Essa diferença era esperada, já que o cátion intercalante é diferente para as duas argilas.

Através da análise da largura a meia altura da Lorentziana ω_L foi possível fazer uma análise qualitativa da variação do tamanho do cristalito da argila, o que mostrou que na amostra analisada, a porção do cristalito que está no regime de 2WL exhibe maior instabilidade em seu tamanho do que a porção que se encontra no regime 1WL.

Diante dos resultados encontrados, pode-se dizer que no intervalo analisado a umidade relativa exerce maior influência, nos espaçamentos basais e nas mudanças de regimes hidratados, do que a variação da temperatura.

Para trabalhos futuros, sugere-se um estudo detalhado com um intervalo de temperatura maior, no qual seja possível analisar se os picos 0WL e 3WL estão presentes e também, como ocorre à transição dos estados 0WL para 1WL, 1WL para 2WL. Ainda pode-se fazer um estudo com a temperatura fixa, na faixa da temperatura ambiente ou para baixas e altas temperaturas, sempre com umidade relativa variando. O resultado destas análises mostra que um bom procedimento é manter fixa a temperatura e varrer a umidade por ser um parâmetro mais sensível.

É interessante ainda realizar simulações computacionais que forneçam informações sobre a solvatação do níquel para melhor compreensão do processo de hidratação da Níquel-Fluorohectorita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AALERUD, T. N. **Synchrotron X-ray Scattering Studies of Water Intercalation in Synthetic Nickel-Fluorohectorite**. NTNU Department of Physics. Trondheim. 2001.
- ALS-NIELSEN, J.; MCMORROW, D. **Elements of Modern X-ray Physics**. West Sussex: John Wiley & Sons, 2001.
- BRIGATTI, M. F.; E.GALAN; THENG, B. K. G. Structure and mineralogy of clay minerals. In: F.BERGAYA; THENG, B. K. G.; G.LAGALY **Handbook of clay science**. 1ª Ed. ed. [S.l.]: Elsevier, v. 1, 2006. p. 19-86.
- CHATTERJEE, R. **Interaction of M-dinitrobenzene (DNB) with Calcium and Potassium Saturated Reference Smectites in Aqueous Suspensions**. 1ª. ed. Ames: ProQuest, 2007.
- CHESMAN C., MACEDO A. e ANDRE C. . **Física Moderna Experimental e Aplicada**. 2ªEd.- São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004. p. 51.
- CPRM. **Serviço Geológico do Brasil**, 22 set. 2009. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?inford=1255&sid=129#topo>>. Acesso em: 25 maio 2012.
- DiMASI, E.; FOSSUM, J. O.; GOG, T.; VENKATARAMAN, C..Orientational order in gravity dispersed clay colloids: A synchrotron x-ray scattering study of Na fluorohectorite suspensions. **Physical Review E**, v. 64, 2001.
- FERREIRA, O. P.; ALVEZ, O. L.; MACEDO, J. de S.; GIMENEZ, I. de F.; BARRETO, L. S. . Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Química Nova**, São Paulo, 30, n. 2, 2007.
- FINGER, L. W. Modern Powder Diffraction. **Mineralogical Society of America**, Washington, 20, 1989. 309.
- FINK, J. K. **Oil Field Chemicals**. Boston: Gulf Professional Publishing, 2003. 58-64 p.
- FOSSUM, J.O.; MÉHEUST Y.; PARMAR K.P.S.; KNUDSEN K.D.; MÅLØY K.J.;FONSECA D.M. . Intercalation enhanced electric polarization and chain formation of nano-layered particles. **Europhysics Letters**, p. 438-444, 2006.
- GIACOVAZZO, C.; MONACO, H. L.; ARTIOLI, G.; VITERBO, D. MILANESIO, M. ; GILLI, G.; GILLI, P.; ZANOTTI, G.e; FERRARIS, G. . **Fundamentals of Crystallography**. New York: Oxford University Press INC, 2002. 168 p.
- GUINEBREBRETIERE, R. **X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials**. 3ª. ed. London: ISTE, 2010. 138 p.
- HAMMOND, C. **The Basics of Crystallography and Diffraction**. Oxford: Oxford University Press, 2009. 217 p.
- HANSEN, E. L.; HEMMEN, H.; FONSECA, D. M.; COUNTANT, C.; KNUDSEN, K. D.; PLIVELIC, T. S.; BONN, D.; FOSSUM, J. O. . Swelling transition of a clay induced by heating. **Scientific Reports**, v. 2, 2012.

HEMMEN, H.; RINGDAL, N. I.; AZEVEDO, E. N. De; ENGELSBURG, M.; HANSEN, E. L.; MÉHEUST, Y.; FOSSUM, J. O.; KNUDSEN, K. D. . The Isotropic-Nematic Interface in Suspensions of Na-Fluorohectorite Synthetic Clay. **Langmuir**, v. 25, p. 12507–12515, 24 ago. 2009.

HEMMEN, H.; ALME, L. R.; FOSSUM, J. O.; MEHEUST, Y. . X-ray studies of interlayer water absorption and mesoporous water transport in a weakly hydrated clay. **Phys. Rev. E**, v. 82, 2010.

HENDRICKS, S.; TELLER, E. **J. Chem. Phys.**, v. 10, 147–167. 1942.

KAVIRATNA, P. D.; PINNAVAIA, T. J.; SCHROEDER, P. A. Dielectric properties of smectite clays. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 57, p. 1897–1906, 1996.

KNUDSEN, K. D.; FOSSUM, J. O.; HELGESEN, G.; BERGAPLASS, V. .Pore characteristics and water absorption in a synthetic smectite clay. **Journal of applied Crystallography**, 36, 2003. 587–591.

LANGFORD, J. I. A Rapid Method for Analysing the Breadths of Diffraction and Spectral Lines using the Voigt Function. **J. Appl. Cryst.**, 11, 1978. 10-14.

LØVOLL, G.; SANDNES, B.; MÉHEUST, Y.; MÅLØY, K.J.; FOSSUM, J.O.; SILVA, G.J. da; MUNDIM, M.S.P.; DROPPA, JR.; FONSECA, D.M. . Dynamics of water intercalation fronts in a nano-layered synthetic silicate: A synchrotron X-ray scattering study. **Physica B: Condensed Matter**, v. 370, p. 90-98, 2005.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas Pilarizadas - Uma introdução. **Química Nova**, v. 22, p. 104-109, 1999.

MARTINS, R. D. A. A Descoberta dos raios -x : O primeiro comunicado de Röntgen. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, p. 373 - 391, 1998.

MÉHEUST, Y.; SANDNES, B.; LØVOLL, G.; MÅLØY, K. J.; FOSSUM, J. O.; SILVA, G. J. DA; MUNDIM, M. S. P.; DROPPA, R.; FONSECA, D. d. MIRANDA. . Using synchrotron X-ray scattering to study the diffusion of water in a weakly-hydrated clay sample. **Clay Science**, v. 12, p. 66-70, 2006.

MEIRA, J. M. L. Argilas : que são , suas propriedades e classificações. **Comunicações Técnicas**, Janeiro 2001. Disponível em: <http://www.visaconsultores.com/pdf/VISA_com09.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2013.

MEUNIER, A. **Clays**. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2005.

NEAM, M.; ZAHARIA, C.; CATRINESCU, C.; YEDILER, A.; MACOVEANU, M.; KETTRUP A. .Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 48, p. 287-294, 2004.

PAIVA, L. B. D.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2ª. ed. New Jersey: Springer, 2008. 170 p.

- RIBEIRO, L.; MUNDIM, M. S. P.; SILVA, G. J.; MUNDIM, K. C. . Temperature investigation of intercalation and diffusion processes in synthetic nanosilicates by means synchrotron X-ray absorption spectroscopy. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 156, p. 20, 2007.
- RIBEIRO, L.; SILVA, G. J.; MUNDIM, M. S. P.; SOUSA, M. H.; Fossum, J. O.; MUNDIM, K. C. . Estudo dos Processos de Intercalação de Água em Nanosilicatos Sintéticos Utilizando Radiação Síncrotron. **Revista processos químicos**, v. 7, p. 7-19, 2012.
- ROMERO, E. G. Universidad Complutense de Madrid, 2012. Disponível em: <<http://www.ucm.es/info/crismine/Marisa/Estructura.htm>>. Acesso em: 11 jun. 2012.
- SAMPAIO, E. Universidade de Évora. **Mineralogia do solo**, 2006. Disponível em: <<http://home.dgeo.uevora.pt/~ems/files/Anexo%20B-03.pdf>>. Acesso em: 04 jun. 2012.
- SILVA, G.J. da; FOSSUM, J.O.; DiMASI, E.; MALOY, K.J.; LUTNAES, S.B... Synchrotron x-ray scattering studies of water intercalation in a layered synthetic silicate. **Phys. Rev.** , 66, 2002.
- SILVA, G. J. da; FOSSUM, J. O.; DiMASI, E.; MALOY, K.J. .Hydration transitions in a nanolayered synthetic silicate: A synchrotron x-ray scattering study. **Phys. Rev. B** **67**, **094114**, 2003.
- SKIPPER, N. T.; SOPER, A. K.; McCONNELL, J. D. C.; REFSON, K..The structure of interlayer water in hydrated 2:1 clay. **Chem. Phys. Lett.**, v. 166, n. 2, p. 141-145, 1990.
- SKIPPER, N. T.; REFSON, K.; MCCONNELL, J. D. C. .Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays. **J. Chem. Phys.**, v. 94, n. 11, p. 7434-7445, 1991.
- SKIPPER, N. T.; SOPER, A. K.; MCCONNELL, J. D. C. .The structure of interlayer water in vermiculite. **J. Chem. Phys.**, v. 94, n. 8, p. 5751-5760, 1991.
- TENÓRIO, R. P.; ALME, L. R.; ENGELSBERG, M.; FOSSUM, J. O.; HALLWASS, F. . Geometry and Dynamics of Intercalated Water in Na-Fluorhectorite Clay Hydrates. **J.Phys.Chem.C** **2008**, v. 112, p. 575-580, 2008.
- THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS., J. B. . Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al₂O₃. **J. Appl. Cryst.**, 20, 1987. 79-83.
- VELDE, B. . **Introduction to Clay Minerals**: chemistry, origins, uses, and environmental significance. 1^a. ed. New York: Chapman and Hall, 1992.
- VELDE, B.; MEUNIER, A. .**The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks**. 1^a. ed. Berlin: Springer, 2008.
- WARREN, B. E. . **X-Ray Diffraction**. 2^a. ed. New York: Courier Dover Publications, 1990.
- WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. .**Xray Diffraction Crystallography**. New York: Springer, 2011. 67 p.
- WERTHEIM, G.K.; BUTLER, M.A.; WEST, K.W.; BUCHANAN, D.N.E. .Determination of the Gaussian and Lorentz content of experimental line shapes. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 45, n. 11, p. 1369-1371, 1974.

WILLMOTT, P. **An Introduction to Synchrotron Radiation: techniques and Applications.** 1^a. ed. New Jersey: John Wiley and Sons, Ltd, 2011.

ZACHARIASE, W. H. **Theory of x-ray diffraction in crystals.** 2^a. ed. New York: Dover, 2004.

ZHOU, C. H.; TONG, D.; LI, X. Synthetic Hectorite: Preparation, Pillaring and applications in Catalysis. In: GIL, A., et al. **Pillared Clays and Related Catalysts.** New York: Springer, 2010. p. 67-97.

ANEXO I: Remoção de *Background*

Após a normalização, foi realizada para cada uma das medidas a remoção de *background*. Para isso, utilizou-se o Gnuplot, um software livre, de fácil acesso e compatível com os sistemas operacionais mais populares (Windows e Linux).

Para realização do ajuste, criou-se o arquivo “*Normalizados.dat*” arquivo com extensão *.dat* o qual reúne todos as medidas já normalizadas. Uma cópia deste arquivo foi criada e renomeada como “*Normalizados_2.dat*” do qual os picos foram removidos para que o ajuste seja realizado sem afeta-los. O script criado tem extensão *.GNU* e os arquivos de entrada e saída tem extensão *.dat*.

Após a execução do script no Gnuplot, um arquivo “*scanNlore.dat*” é gerado no mesmo diretório dos arquivos de entrada. Esse arquivo é então utilizado para ajustes de suavização da curva no Origin8.

```
cd 'C:\Users\Jeane\Dropbox\Jeane - Mestrado\Novo Ajuste'  
  
chi = 1.19/(4*3.14159926)  
ni = 0.5  
y1 = 0.01  
y0 = 0.01  
  
f(x) = y0 + y1*(1./(sqrt(1.-chi**2.*x**2.)*(chi*x)**(ni + 1.)))  
  
FIT_LIMIT = 1e-10  
  
fit f(x) 'Normalizados_2.dat' u 1:2 via y0, y1, ni  
  
pause -1  
  
plot 'Normalizados.dat' u 1:($2-f($1))  
  
pause -1  
  
set table 'scan1lore.dat'  
  
replot  
unset table  
replot  
  
chi = 1.19/(4*3.14159926)  
ni = 0.5  
y1 = 0.01  
y0 = 0.01
```

```

f(x) = y0 + y1*(1./sqrt(1.-chi**2.*x**2.)*(chi*x)**(ni + 1.))
FIT_LIMIT = 1e-10

fit f(x) 'Normalizados_2.dat' u 1:3 via y0, y1, ni

pause -1

plot 'Normalizados.dat' u 1:($3-f($1))

pause -1

set table 'scan8lore.dat'
replot
unset table
replot

chi = 1.19/(4*3.1415926)
ni = 0.5
y1 = 0.01
y0 = 0.01

```

Figura 30: Exemplo do script utilizado pelo programa Gnuplot para o ajuste da Lorentziana.

No final de cada ajuste, as informações e parâmetros do mesmo são armazenadas no arquivo fit.log. A seguir é apresentado , um exemplo do arquivo com as informações do ajuste:

```

*****
Mon Aug 12 13:23:07 2013

FIT:  data read from 'Normalizados_2.dat' u 1:2
      format = x:z
      #datapoints = 189
      residuals are weighted equally (unit weight)

function used for fitting: f(x)
fitted parameters initialized with current variable values

Iteration 0
WSSR      : 214.131      delta(WSSR)/WSSR : 0
delta(WSSR) : 0        limit for stopping : 1e-010
lambda    : 71.6749

initial set of free parameter values

y0        = 0.01
y1        = 0.01
ni        = 0.5

```

```

After 124 iterations the fit converged.
final sum of squares of residuals : 0.0910861
rel. change during last iteration : -5.38596e-011

degrees of freedom (FIT_NDF) : 186
rms of residuals (FIT_STDFIT) = sqrt(WSSR/ndf) : 0.0221294
variance of residuals (reduced chisquare) = WSSR/ndf : 0.00048971

Final set of parameters      Asymptotic Standard Error
=====
y0      = 0.0691037    +/- 0.008329 (12.05%)
y1      = 0.000285244  +/- 0.0001663 (58.3%)
ni      = 0.869212     +/- 0.1503 (17.29%)

correlation matrix of the fit parameters:

      y0   y1   ni
y0    1.000
y1   -0.967 1.000
ni    0.961 -1.000 1.000

```

Figura 31: Informações armazenadas no arquivo *fit.log* para uma das medidas realizadas. As informações de todos os ajustes realizados em arquivos de um mesmo diretório são armazenadas em um só arquivo *fit*.

ANEXO II: Suavização da Curva

A suavização dos padrões de difração foram realizados a função pseudo-Voigt, utilizando o programa Gnuplot 4.6. Para realização do ajuste, criou-se um script o qual foi utilizado para todas as medias, sendo necessário mudar apenas o nome dos arquivos de entrada e saída. A função pseudo-Voigt, e seus parâmetros são escritos como mostra a figura abaixo:

```
#!/gnuplot
cd 'C:\Users\Jeane\Dropbox\Jeane - Mestrado\Novo Ajuste\ultima tentativa com wG1 e wG2
variando'
set grid
set xlabel 'Q (A^{-1})'
set ylabel 'ntensidade (u.a.)'
set xrange [0.35:0.62]
set yrange [-0.03:1.1]

y0 = 0.01

A = 0.02
xc1 = 0.42
wL1 = 0.03
wG1 = 0.04

B = 0.03
xc2 = 0.478761
wL2 = 0.06
wG2 = 0.08
#
#
Lp(x) = 1./(sqrt(1-xi**2*x**2)*(xi*x)**(ni+1)); Lp(x) = 1.
#
w1 = (wG1**5. + 2.6927*wG1**4.*wL1 + 2.4284*wG1**3.*wL1**2. +
4.471*wG1**2.*wL1**3. + 0.0784*wG1*wL1**4. + wL1**5.)*(1./5.)
w2 = (wG2**5. + 2.6927*wG2**4.*wL2 + 2.4284*wG2**3.*wL2**2. +
4.471*wG2**2.*wL2**3. + 0.0784*wG2*wL2**4. + wL2**5.)*(1./5.)

mu1 = 1.36603*(wL1/w1) - 0.47719*(wL1**2./w1**2.) + 0.1116*(wL1**3./w1**3.)
mu2 = 1.36603*(wL2/w2) - 0.47719*(wL2**2./w2**2.) + 0.1116*(wL2**3./w2**3.)

lorentzian1(x) = (2/pi) * (wL1 / (4*(x-xc1)**2 + wL1**2))
gaussian1(x) = (sqrt(4*log(2)) / (sqrt(pi) * wG1)) * exp(-(4*log(2)/wG1**2)*(x-xc1)**2)

lorentzian2(x) = (2/pi) * (wL2 / (4*(x-xc2)**2 + wL2**2))
gaussian2(x) = (sqrt(4*log(2)) / (sqrt(pi) * wG2)) * exp(-(4*log(2)/wG2**2)*(x-xc2)**2)

f(x) = y0 + Lp(x)*(A*((mu1)*lorentzian1(x) + (1-mu1)*gaussian1(x))\
```

$$+ B*((\mu_2)*\text{lorentzian2}(x) + (1-\mu_2)*\text{gaussian2}(x))$$

```
FIT_LIMIT = 1e-8  
set fit errorvariables logfile 'sn_FIT_1.log'  
fit f(x) 'sn1.dat' u 1:2 via y0,A,xc1,wG1,wL1,B,wL2,wG2,xc2
```

onde os parâmetros ajustados são a posição do pico x_1 , as larguras das linhas a meia altura da Lorentziana wL_1 e wL_2 e da Gaussiana wG_1 e wG_2 , a amplitude A e o “fator de forma” ou *profile shape factor* μ_1 .

Para que a função ajustasse os dois picos, adicionou-se uma amplitude B , uma posição para o segundo pico x_2 , uma largura w_2 e um fator de forma μ_2 .