

**Universidade de Brasília
Instituto de Física**

Dissertação de Mestrado

**UTILIZAÇÃO DE PICOS DE REFLEXÃO DE ALTA ORDEM DE RAIOS -X DE
SÍNCROTRON PARA O ESTUDO DA INTERCALAÇÃO DE ÁGUA EM
ARGILA SINTÉTICA NO REGIME DE BAIXA UMIDADE RELATIVA**

CYNTIA LARISSA SILVA DA FONSÊCA

Brasília

Março de 2014

**UTILIZAÇÃO DE PICOS DE REFLEXÃO DE ALTA ORDEM DE RAIOS -X DE
SÍNCROTRON PARA O ESTUDO DA INTERCALAÇÃO DE ÁGUA EM
ARGILA SINTÉTICA NO REGIME DE BAIXA UMIDADE RELATIVA**

CYNTIA LARISSE SILVA DA FONSÊCA

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Geraldo José da Silva

Brasília

Março de 2014

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos e a todos que são importantes para mim.

“Você não sabe o quanto eu caminhei pra chegar até aqui. Percorri milhas e milhas antes de dormir, eu nem cochilei. Os mais belos montes escalei, nas noites escuras de frio chorei. A vida ensina e o tempo traz o tom pra nascer uma canção. Com a fé do dia a dia encontro a solução...”

Toni Garrido, Da Gama, Lazão, Bino

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus. A minha mãe Teresa e meu pai Fonsêca, pois sem o apoio e ensinamentos deles eu não seria quem eu sou hoje.

Ao meu querido professor e orientador Dr. Geraldo José da Silva, por me incentivar, ensinar e orientar nessa caminhada, a quem tenho profunda admiração.

A minha família, meus irmãos Ribamar, Josyclea, Manuella, Sara, Pedro, Fábio, Junior, Fernando, Andreia, Gilberto, Mauro (in memoria). Aos meus sobrinhos, em especial a minha “doida” Amanda Renata, o Davi “Lucas” e a minha nova princesinha Cecília.

Aos meus companheiros de grupo Giovanni Grassi, por me co-orientar, Leander Michels pelo apoio e sugestões e ao meu “irmãozinho” Mário Altoé por estar ao meu lado nos momentos bons e difíceis.

Não posso esquecer-me de agradecer quem esteve no começo da minha jornada, o Prof. Dr. Fabio Henrique Silva Sales, responsável pela minha iniciação nesse caminho.

Aos meus amigos de São Luis-MA, Talitinha, Myrlene, Carliane, Alessandra, Aline Sands e Leilinha.

Ao meu querido amigo Edaian que apostou três latinhas de skol que eu não terminaria o mestrado (risos).

As minhas amigas queridas Jana e Tati por estarem comigo todos os momentos da minha vida.

Aos meus colegas da época de graduação Marcel, Tereza, Gilberto, Braúna, Karen, Jadson, Rondnele, Alberth, Wellington, Wallace, Ricardo, Luis Fernando pela força, mesmo distantes.

Às moças lindas da Física do CEFET-MA, Ramony, Raysa, Luciana e Danielle.

Aos colegas de Mestrado, obrigada pelo apoio, em especial aos meus amigos Zeh, Thiago, Junior, Neymar e Lucélia.

À Sandra e ao Thales, da secretaria de Pós-Graduação da Física e ao Alexandre “Turista” do Instituto de Física.

Ao LNLS e seu corpo técnico pelo tempo de linha e apoio disponibilizado.

À Universidade de Brasília / Instituto de Física.

À CAPES pela concessão da bolsa.

RESUMO

Nesse trabalho sugerimos um modelo de procedimento experimental utilizando a técnica de espalhamento de raios-X para o estudo da dinâmica de intercalação de água na argila sintética Lítio-Fluorohectorita, que é uma argila expansível considerada pura. Sua fórmula química por meia célula unitária é dada por $Li_{0,6} - (Mg_{2,4} Li_{0,6})Si_4 O_{10} F_2$. Seus planos cristalinos formam plaquetas, nas quais a água pode intercalar fazendo com que essas se expandam na direção de empilhamento formando 0, 1, 1,5 e 2 camadas de água (WL). Adotando a nossa argila como sendo centrossimétrica estudamos o comportamento do processo de intercalação de água na camada intermediária da Lítio-Fluorohectorita para o regime de uma camada de água. O resultado desse procedimento mostrou um comportamento diferenciado entre as amplitudes dos picos de reflexão de alta ordem, usualmente não estudados para esse tipo de argila devido a sua baixa intensidade. À medida que a água entra na camada intermediária no regime de 1WL, mostramos que há diminuição da intensidade de espalhamento para as reflexões (002 e 006) e aumento para as reflexões (003 e 005) assim como não há mudança significativa na intensidade do pico (004). Utilizamos dados experimentais, cuja análise da intensidade dos picos confirmou qualitativamente o nosso modelo.

ABSTRACT

In this work we suggest a model of experimental procedure using the X-ray scattering technique to study the dynamics of water intercalation in the synthetic clay Lithium-Fluorohectorite (Li-Fh), which is a swollen clay, considered pure. Its chemical formula per half unit cell is: $Li_{0,6} - (Mg_{2,4} Li_{0,6})Si_4 O_{10} F_2$. Its crystalline planes form platelets, in which the water can intercalate making so these platelets to expand in the stacking direction, forming 0, 1, 1.5 and 2 water layers (WL). Adopting the centrosymmetric clay model, we studied the behaviour of the water intercalation in the intermediary layer of Li-Fh for one water layer regime (1WL).

The results of this procedure show different behaviour among the peaks of high order reflection, usually not studied for this clay because its low intensity. As the water penetrates the intermediary layer, in the 1WL regime, we show that there is a reduction in the scattering intensity for the reflections (002 and 006) and an increase in the scattering intensity for the reflections (003 and 005). Also we show that there is no significant change in the intensity for the reflection peak (004). We used the experimental data whose intensity analysis confirmed qualitatively our model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1: Representação esquemática das camadas das argilas: a) camada tetraédrica, b) camada octaédrica.	19
Figura 1. 2: Representação esquemática de folhas tetraédricas e octaédricas de uma argila esmectita.	19
Figura 1. 3: Representação Esquemática da estrutura cristalina das argilas Esmectitas.	21
Figura 1. 4: Tamanhos das argilas esmectitas em três estados de hidratação diferente.	23
Figura 1. 5: (a) grão de argila. (b) partícula de argila na escala microscópica formada por aglomerado de camadas. (c) configuração de uma camada dentro da partícula. (d) partícula de argila em escala atômica, onde d_{001} é a distância interplanar associada a reflexão (001)	25
Figura 1. 6: Comportamento do pico (001) versus umidade relativa (H ₀). Ocorre uma transição de fase quando a umidade relativa atinge 68%, onde o vetor de espalhamento q é definido adiante.	26
Figura 1. 7: Distancia interplanar para o sódio, onde a distância interplanar é dada pela relação $d_{001} = 2\pi Q$	27
Figura 1. 8: Pico (001) para Li-Fh. Evolução do pico com 1, 1,5, 2 e 3WL, onde as cores estão associadas a uma determinada umidade relativa.	29
Figura 2. 1: Laboratório de Luz Sincrotron típico, a figura mostra o anel e as linhas de luz onde os experimentos são realizados. 1.Gerador de elétrons; 2.Acelerador Linear; 3.Booster; 4.Anel de Armazenamento; 5.Linha de Luz; 6.Estação Experimental. Fonte: LNLS	32
Figura 2. 2: Esquema de espalhamento para determinar a seção de choque diferencial.	36
Figura 2. 3: (a) Campo elétrico incidente de uma onda plana fazendo o elétron oscilar ao longo da direção de polarização, assim irradia uma onda esférica; (b) Por geometria $\sin\psi = -\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'$, onde $\hat{\epsilon}(\hat{\epsilon}')$ representa a polarização do feixe incidente (espalhado).	37

Figura 2. 5: Espalhamento elástico de um feixe de raios x entre dois elétrons.(a) O raio-X espalhado é observado na direção k' ; (b) diferença de fase entre as ondas incidente e espalhada definida pelo vetor Q	39
Figura 2. 6: Representação esquemática para a Lei de Bragg.	46
Figura 2. 7: Espalhamento em um cristal. As moléculas são organizadas em redes com o vetor posição Rn e distancia interplanar.....	46
Figura 3. 1: Foto do Anel Síncrotron do LNLS com destaque na Linha XRD1.	53
Figura 3. 2: Configuração experimental utilizada para controle de umidade relativa no experimento de abril de 2012[15] na linha XRD1 do LNLS.....	54
Figura 3. 3: Exemplo de um espectro de raios-X da Li-Fh com umidade relativa de 38,48% coletado na linha XRD1 no LNLS em Abril de 2012[13].....	55
Figura 3. 4: Exemplo 3D de varredura da umidade relativa para Li-Fh, de 1WL, 1,5WL e 2WL.....	56
Figura 3. 5: Espectro de raios-X da Li-Fh que foi mantida em um forno a 120°C por 96h com umidade relativa de 0,00% coletado na linha XRD1 no LNLS [13].	57
Figura 3. 6: Equipamento utilizado para fazer o controle de umidade relativa da amostra de Li-Fh: controladores mássicos; central dos controladores mássicos; sensor de umidade; leitor do sensor de umidade; válvulas de sentido de fluxos e; saturador.....	58
Figura 3. 7: Forno acoplado no interior da câmara: (a) controlador P.I.D do forno; (b) forno in situ acoplado à câmara com ambiente controlado para condução dos experimentos de difração de raios-X na linha XRD2 do LNLS..	59
Figura 3. 8: Cristal analisador de Germânio posicionado entre a amostra e o detector.	60
Figura 3. 9: Espectro de raios-X da Li-Fh que foi mantida a uma temperatura de 120°C por 8h, in situ, com umidade relativa de 0,00% coletado na linha XRD2 no LNLS em Agosto de 2013[14]......	61
Figura 3. 10: Exemplo de um espectro de raios-X da Li-Fh com umidade relativa de 38,48% coletado na linha XRD2 no LNLS em Agosto de 2013[14].	61
Figura 4. 1: Representação esquemática dos elementos que compreendem Li-Fh para o caso de 0WL, onde o íon Li está entre duas células unitárias	

(retângulo verde) .Como posição de origem (0 Å) foi escolhido o centro de simetria do silicato , ou seja, a posição dos átomos de Li e Mg. Os números à esquerda são as coordenadas Z_j das famílias de planos cristalinos para cada elemento químico e à direita as suas respectivas proporções, levando-se em consideração a fórmula estrutural da Li-Fh equação (1.3). 64

Figura 4. 2: Comportamento da distancia interplanar em relação à umidade relativa. Na figura podemos observar o comportamento discretos dos vários estados de hidratação para a Li-Fh. Percebemos picos intermediários, coexistindo com picos puros, principalmente nas regiões de 45% à 60% de umidade relativa entre 1WL e 1,5WL, nas regiões de 65% à 80% entre 1,5WL e 2WL. Para a região destacada (círculo vermelho) foi ajustada uma função [12] e será a região estudada neste trabalho 68

Figura 4. 3: Zoom da região destacada na Figura 2. Ajuste de uma função logarítmica para a região de até 40% de umidade relativa de 1WL. 69

Figura 4. 4: (a) Dados experimentais do projeto LNLS #XRD2-15197 e os ajustes feitos para os picos (001-006) com os resultados de suas respectivas amplitudes versus posição de pico; (b) Ajuste por mínimos quadrados (curva vermelha) dos parâmetros descritos a partir dos dados experimentais (azul) para o caso de 0WL 72

Figura 4. 5: (a) Dados experimentais do projeto LNLS #XRD2-15197 e os ajustes feitos para os picos (001-006) com os resultados de suas respectivas amplitudes versus posição de pico; (b) Ajuste por mínimos quadrados (curva vermelha) dos parâmetros descritos a partir dos dados experimentais (azul) para o caso de 1WL 74

Figura 4. 6: Gráfico das intensidades do comportamento do fator de estrutura com a inserção de moléculas de Oxigênio, onde, por exemplo, H2O-8 significa inserção de 8 moléculas de água..... 76

Figura 4. 7: Zoom do gráfico do comportamento do fator de estrutura com a inserção de moléculas de água para o caso de 1WL, onde: (a) e (d) região (002) e (006) a seta indica que intensidade do pico diminui quando inseridos moléculas de água; (b) e (c) região (003) e e (005) a seta indica que a intensidade do pico aumenta..... 77

Figura 4. 8: Zoom do gráfico do comportamento do fator de estrutura com a inserção de moléculas de água para o caso de 1WL, pico (004). 78

Figura 4. 9: Gráfico das intensidades (equação. 2.31) em função do número de moléculas de água.	79
Figura 4. 10: Zoom do gráfico das intensidades em função da inserção de moléculas de água: (a) e (d) pico (002) e (006), respectivamente, diminuem a intensidade; (b) pico (004) cuja intensidade não altera; (c) pico (005) intensidade aumenta.	81
Figura 4. 11: Ajustes de Gaussianas:(a) pico (002), para 9H ₂ O ; (b) pico (005), para 6H ₂ O ; (c) pico (006), para 1H ₂ O.	83
Figura 4. 12: Gráfico das amplitudes de espalhamento em função do numero de moléculas de água, inseridas na camada intermediaria:(a) região (002) ; (b) região (005) ; (c) região (006). A linha tracejada representa uma situação que possivelmente não seria atingida experimentalmente.	85
Figura 4. 13: Dados experimentais selecionados do projeto de pesquisa LNLS #XRD1-14379. Cada curva experimental está associada a um dado valor de umidade relativa.	86
Figura 4. 14: Exemplos de ajustes de Gaussianas dos picos experimentais apresentados na Figura 16: (a) região (002); (b) região (005); (c) região (006).	87
Figura 4. 15: Gráficos das intensidades experimentais (pontos discretos) em função da umidade relativa e suas respectivas tabelas de valores ajustados: (a) pico (002); (b) pico (005) ; (c) pico (006). As linhas verticais são barras de erros associadas ao ajuste feito para cada amplitude. As retas vermelhas são ajustes lineares mostrando o comportamento em função da umidade relativa para cada um dos picos acima descritos.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. 1: Disposição da classificação das camadas das argilas.....	20
Tabela 2. 1: Organização das <i>Beamlines</i> no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) (2013).	33
Tabela 4. 1: Posição e proporção dos elementos descritos na Figura 1, para o caso de 0WL.	66
Tabela 4. 2: Tabela de valores dos parâmetros.....	69
Tabela 4. 3: Parâmetros de ajuste obtidos do programa “ <i>gg0wl.m</i> ”.	73
Tabela 4. 4: Parâmetros do Programa de simulação para 1WL.	75

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	16
CAPÍTULO 1	17
1.1- Nanosilicatos.....	18
1.2- Estrutura das Camadas.....	18
1.3- Célula Unitária.....	21
1.4- Poros.....	21
1.5- Intercalação de Água	22
1.6- Subgrupos.....	23
1.7- Hectoritas	23
1.8- Fluorohectoritas	24
1.9- Sódio-Fluorohectorita (Na-FH)	25
1.10- Lítio-Fluorohectorita (Li-Fh).....	28
CAPÍTULO 2	30
2.1- Introdução aos raios-X	31
2.2- Luz Síncrotron.....	31
2.3- Raios-X	34
2.4- Espalhamento de Raios-X.....	35
2.5- Elétron Livre	37
2.6- Dois Elétrons.....	38
2.7- Espalhamento por um átomo	41
2.8- Espalhamento por uma molécula.....	42
2.9- Materiais não-cristalinos.....	42
2.10- Materiais Cristalinos.....	45
2.11- Posições e Intensidades de Picos de Difração de Raios-X.....	47
2.12- Contribuições Gaussianas e Lorentzianas e Voigt.....	49
CAPÍTULO 3	51
3.2- Experimento realizado em Abril de 2012.....	52
3.3- Experimento realizado em Agosto de 2013.....	57
CAPÍTULO 4	63

4.1- Introdução aos Resultados.....	64
4.2- Motivação do Trabalho.....	67
4.3- Parte 1- Obtenção dos Parâmetros Z_4 , v e n_0	71
4.4- Parte 2- Inserção de água para o regime de 1WL	75
4.4.1- Simulação com o cálculo da Função Interferência.	78
4.4.2- Intensidade de Pico – Modelo e Experimento.	81
CAPÍTULO 5	91
5.1- Conclusões e Perspectivas	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
APÊNDICE A- Código de Ajuste para programas de Simulação matemática.	96
APÊNDICE B- Código de Ajuste para programas de Simulação matemática com a função Interferencia.....	99

APRESENTAÇÃO

Atualmente as argilas sintéticas e o estudo de suas estruturas através da técnica de raios-X tem despertado grande interesse na área científica, logo optou-se por trabalhar com um tipo de argila chamada Lítio-Fluorohectoria, pois suas propriedades, quando submetida à hidratação, ainda não são bem conhecidas.

Este trabalho tem o intuito de estudar o comportamento dos picos de raios-X de alta ordem dessa argila quando inserida água em sua camada intermediária para a região de uma camada de água. No primeiro Capítulo será abordado um breve estudo sobre os nanosilicatos, o que são, suas propriedades, estrutura e tipos.

No segundo Capítulo faremos uma revisão bibliográfica sobre os raios-X, sua produção, modelos matemáticos e, especificamente, sua utilização no estudo das argilas.

No terceiro Capítulo, serão descritos os aparatos experimentais associados a dois experimentos realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e os dados lá obtidos.

No quarto Capítulo sugerimos teoricamente um procedimento experimental para estudar o processo de inserção de moléculas de água nessa argila comparando com dados experimentais existentes.

No último Capítulo apresentamos as conclusões, e como perspectiva futuras sugerimos um procedimento experimental utilizando a técnica de espalhamento de raios-X para o estudo da dinâmica de intercalação de água em argilas.

CAPÍTULO 1

Neste Capítulo discutiremos sobre os nanosilicatos sintéticos, quais os tipos mais comuns, sua organização estrutural, poros, subgrupos, os processos de intercalação de água e falaremos sobre a Fluorohectorita, argila que será estudada neste trabalho.

1.1- Nanosilicatos

As argilas atualmente estão inclusas dentro da ciência de materiais modernas, ao lado de materiais sintéticos complexos como os coloides, polímeros, cristais líquidos, biomateriais entre outros [1]. Historicamente as argilas (nanosilicatos) vêm sendo amplamente estudadas e aplicadas na indústria moderna, essas encontradas nas formas rígidas ou plásticas.

As argilas são encontradas no solo, por isso grande parte de suas características estão relacionadas com a sua interação com a água e com o ar. Pertencem ao grupo dos filossilicatos, palavra que se origina do grego *phylon*, - que significa folha,- são silicatos com propriedade de se organizarem sob a forma de várias folhas (lamelas, placas, camadas) empilhadas, onde atômica e molecularmente se encontram em sessões tetraédricas e octaédricas. As argilas sintéticas, ou seja, aquelas que passam por um processo químico para desassociar as impurezas do material, são melhores para serem analisadas e devido a esse fato essas têm gerado um grande interesse tanto do ponto de vista teórico como experimental.

1.2- Estrutura das Camadas

Fundamentalmente a maior parte das argilas está distribuída em dois tipos fundamentais de camadas: tetraédrica, onde geralmente um átomo de Silício é tetraedricamente ligado a quatro átomos de Oxigênio, e octaédrica, onde normalmente Alumínio ou Magnésio são octaedricamente ligados a seis átomos de Oxigênio ou hidroxilas (Figura 1.1).

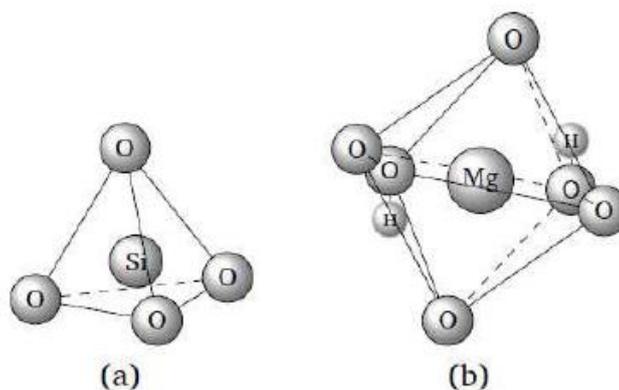
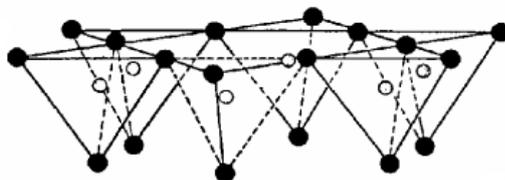


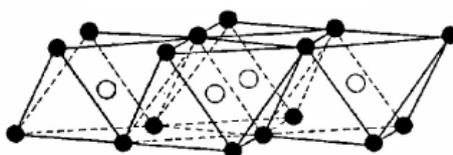
Figura 1. 1: Representação esquemática das camadas das argilas: a) camada tetraédrica, b) camada octaédrica.

A microestrutura da argila permite que ela absorva água e uma argila hidratada é um sistema complexo, ou seja, um sistema composto da conexão das estruturas atômicas, mas quando junta várias partículas formando um aglomerado, não mostram características comuns das propriedades individuais. As argilas esmectitas estão no grupo dos minerais onde todos apresentam a propriedade de expandir e contrair suas estruturas enquanto mantém a integridade cristalográfica bidimensional, incham e alteram seu volume, por isso são ditas expansíveis. A estrutura da argila esmectita é dada por uma camada octaédrica entre duas tetraédricas (Figura 1. 2).

Folha tetraédrica



Folha octaédrica



● oxigênios ou hidroxilas
○ alumínio
○ silício

Figura 1. 2: Representação esquemática de folhas tetraédricas e octaédricas de uma argila esmectita.

As estruturas das camadas das argilas são formadas por várias camadas empilhadas, as partículas de argilas são chamadas de lamelares e possuem estrutura cristalina que se dá pela força que é criada devido à ligação do tipo de hidrogênio entre o átomo de oxigênio associado ao cátion arranjado tetraedricamente e o íon de hidroxila associado ao grupo octaédrico, criando um cristal estável, mas apesar de possuir estrutura cristalina a nível microscópico, a organização das partículas na argila se apresentam de maneira desordenada [2].

As argilas são classificadas de acordo com a estrutura de suas camadas e carga líquida (Tabela 1.1).

Tabela 1. 1: Disposição da classificação das camadas das argilas.

CAMADAS	ESTRUTURA	CARGA LIQUIDA	EXEMPLO
1:1	1 Folha Tetraédrica 1 Folha Octaédrica	Desprezível	Caulinita $Al_2S_{12}O_5(OH)_4$ Muito comum no cerrado
2:1	1 Folha octaédrica 2 Folhas tetraédricas	Carga Elétrica Líquida Neutra, ou caso exista um cátion existe carga líquida.	Montmorillonita $(Na,Ca)_{0.33}(Al,$ $Mg)_2S_{14}O_{10}(OH)_2$ Cloritas (Mg, $Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$

1.3- Célula Unitária

As argilas esmectitas tem sua célula padrão composta de uma camada octaédrica entremeada por duas camadas tetraédricas idênticas, 20 átomos de Oxigênio, 4 grupos de hidroxilas em um arranjo com 8 tetraedros, 6 octaedros e 4 cavidades hexagonais formadas por átomos de Oxigênio na superfície (Figura 1. 3). O tamanho das partículas se dá em dimensões geralmente micro ou nanométricas.

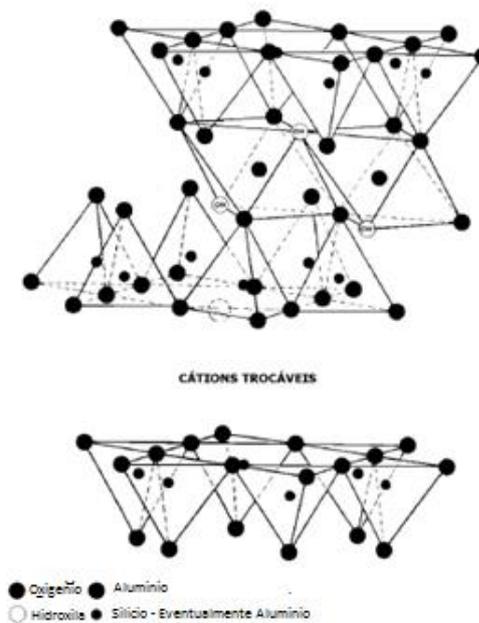


Figura 1. 3: Representação Esquemática da estrutura cristalina das argilas Esmectitas.

1.4- Poros

São uns dos principais componentes da argila, pois são neles que ocorre a maior parte da sua interação com a água. Podem ser classificados (as amostras em pó) pelos poros de diferentes tamanhos da seguinte forma.

- Nanoporos- possui 10nm, aproximadamente de comprimento, pode intercalar ions e moléculas "convidadas", permitindo controlar, até certo ponto, a distância entre a separação das folhas.
- Mesoporos- com 1µm, se originam dos espaços das partículas de argila.
- Macroporos- são originados do processo de empacotamento, geralmente resultado da má formação da amostra.

1.5- Intercalação de Água

A intercalação de água pode ser feita através de dois processos distintos: absorção e adsorção.

A absorção acontece quando submetemos a argila a umidade e os cátions das intercamadas que estão livres são solvatados pela água, interação que depende da umidade, temperatura e pressão. Com a variação desses parâmetros surgem alguns regimes de hidratação, caracterizados pela formação de camadas de água (Water Layers) nos nanoporos e acontece até uma temperatura de 120°C, ou quando a água se insere na argila ficando presa na estrutura cristalina octaédrica das camadas, esse acontece a até uma temperatura aproximada de 500°C.

Já o processo de adsorção ocorre quando a água é atraída para a superfície da argila. Todas as argilas adsorvem, mas não necessariamente absorvem água. A expansão depende apenas da carga líquida das camadas e da contribuição das interações Coulombianas entre o cátion vizinho e a camada hospedeira. As argilas apresentam uma razão superfície/massa (área superficial) alta.

Em alguns subgrupos de argilas, pode ser criada uma densidade superficial de carga devida a substituição de metais no plano cristalino, ou mudanças do cátion entre as camadas e este fato afeta a absorção de água entre as camadas permitindo controlar o espaço entre as plaquetas. As argilas possuem como principal característica a absorção de água, e podem ser

expansíveis como as esmectitas que permitem uma variação considerável de seu volume de acordo com a entrada de água e não expansíveis (Figura 1. 4).

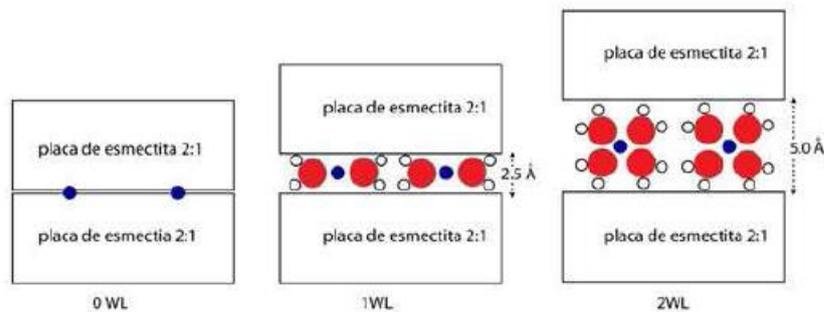


Figura 1. 4: Tamanhos das argilas esmectitas em três estados de hidratação diferente.

1.6- Subgrupos

As argilas são divididas em subgrupos segundo o tipo e proporção dos elementos nela embutidos. São divididas em montemorilonitas, bedeitas, hectoritas, saponitas, nontronitas.

1.7- Hectoritas

São argilas minerais que se originam em Hector, California EUA e no Amargosa Valley, Nevada EUA são compostas de tetraedros de silício (SiO_4) e octaedros de hidroxila com magnésio (Mg) e lítio (Li) no seu centro. Sua fórmula para a célula unitária é dada por:

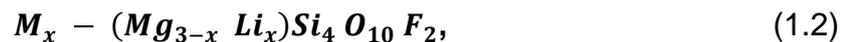


Onde o M^{+} é geralmente Na^{+} ou K^{+} . Essa argila foi escolhida para o estudo por possuir propriedades reológicas (viscosidade) no sistema (água+argila)

superiores as de outras argilas e também por ser comumente usadas em materiais como: aerossóis, colas, látex de borracha, esmaltes cerâmicos, cosméticos, produtos para higiene pessoal, produtos de limpeza, tintas de emulsão, eletrodeposição, revestimento de agregados, clarificação de cervejas e vinhos e para fabricação de argilas organofílicas etc [3].

1.8- Fluorhectoritas

É um tipo de argila sintética considerada pura onde as hidroxilas que aparecem nas hectoritas são substituídas pelos íons de Flúor. Sua fórmula por meia célula unitária é dada por:



M é o cátion posicionado entre os planos, seus planos cristalinos são compostos por duas camadas tetraédricas, que possuem no seu centro um átomo de silício, envolvendo uma camada octaédrica, que por sua vez possui átomos de Lítio ou Magnésio no centro. A quantidade x dos átomos de Li é responsável pela carga superficial negativa das plaquetas formando uma estrutura de pilhas que é contrabalanceada pelo cátion M (Figura 1.5).

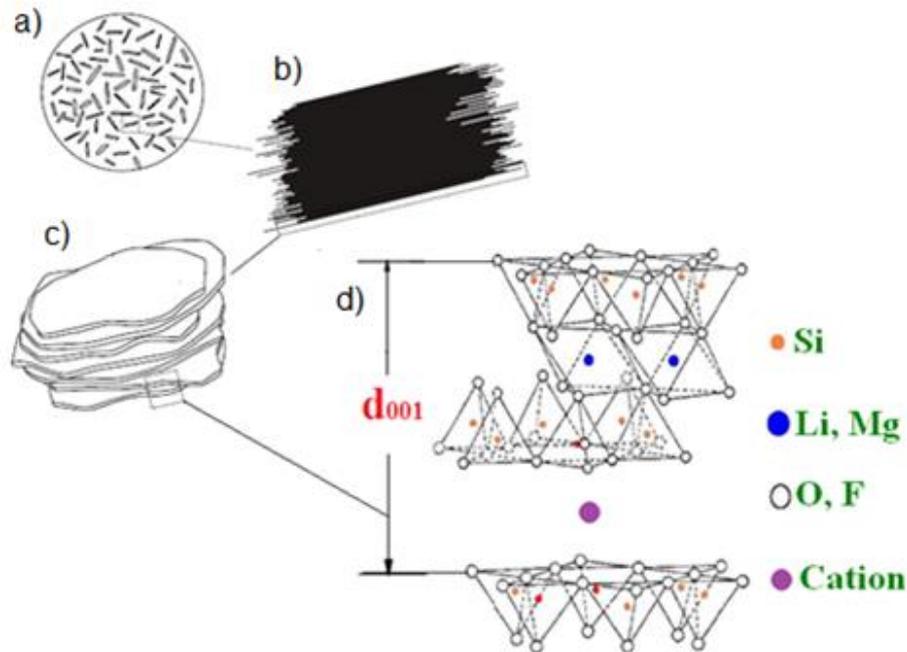


Figura 1. 5:(a) grão de argila. (b) partícula de argila na escala microscópica formada por aglomerado de camadas. (c) configuração de uma camada dentro da partícula. (d) partícula de argila em escala atômica, onde d_{001} é a distância interplanar associada a reflexão (001)

Neste trabalho iremos analisar um tipo de fluorohectorita, onde o cátion interplanar é o Litio (Li-Fh), sua dinâmica de intercalação de água em relação à umidade já são bem conhecidas, pois já foram objetos de estudos em outras ocasiões [4][5][6].

1.9- Sódio-Fluorohectorita (Na-FH)

A Sódio-Fluorohectorita é originada quando temos o cátion interplanar de Sódio, este é um filossilicato 2:1 com várias lamelas cristalinas elementares empilhadas.

Neste tipo de Fluorohectorita a água pode intercalar entre suas plaquetas fazendo com que estas se expandam, o que é típico destes tipos de argila. Na direção de empilhamento de 0, 1, 2 camadas de água elas adquirem uma estrutura bem ordenada.

Este tipo de argila vem sendo amplamente estudada nos últimos 10 anos [4][7][8], pois possui propriedades bastantes interessantes quando

intercalado água em suas camadas. Uma dessas propriedades é que a densidade diminui à medida que a água é inserida, e isto é explicado através de dois efeitos contrários:

1. Quando este tipo de argila expande, o espaço entre duas camadas cresce consideravelmente, aumentando o volume entre as camadas, diminuindo a densidade e,
2. Os meso-poros são preenchidos com água (macroscopicamente), com densidade maior que o ar, e faz com que o volume dos meso-poros diminua, ou seja, a densidade diminui com o aumento da hidratação.

Esses tipos de argilas podem apresentar um comportamento de histerese quando submetidos à variação de umidade, isso pode ser observado em experimentos de raios-X onde os gráficos da referência [7] apresentam um salto em forma de degrau no ponto de transição de um regime de intercalação para outro (Figura 1.6).

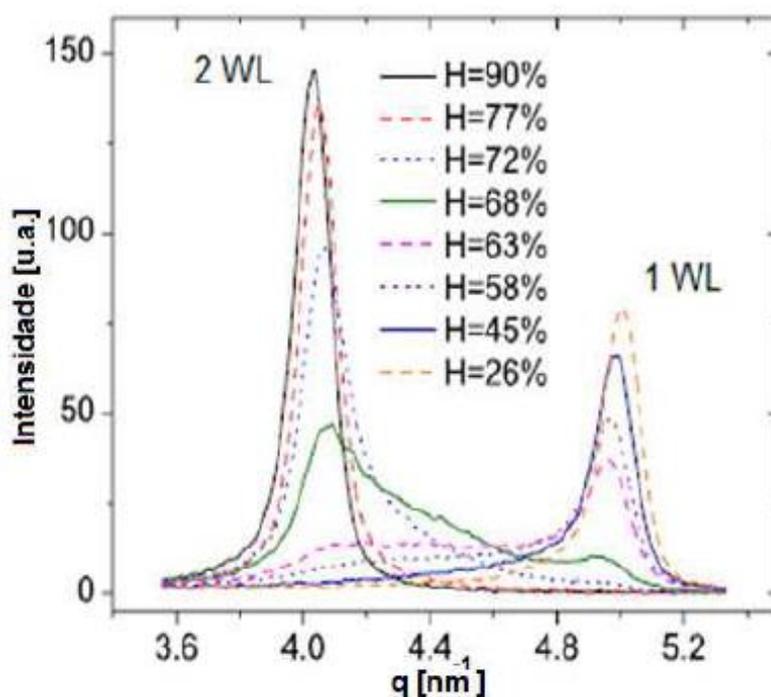


Figura 1. 6: Comportamento do pico (001) versus umidade relativa (H). Ocorre uma transição de fase quando a umidade relativa atinge 68%, onde o vetor de espalhamento q é definido adiante.

Outro fato interessante ocorre durante o processo de intercalação e difusão de água em argila, é a coexistência de diferentes estados de hidratação. E com a mudança na umidade e /ou temperatura ocorre mudança nas posições de picos, o nanosilicato salta de um estado de hidratação para outro (Figura 1.7).

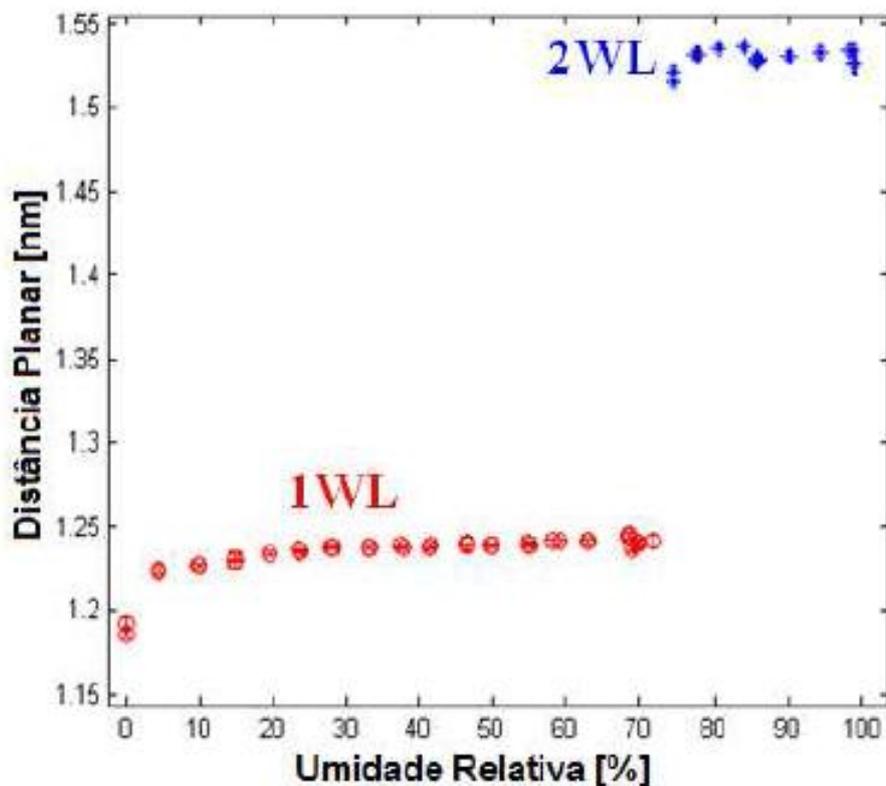


Figura 1. 7:Distancia interplanar para o sódio, onde a distância interplanar é dada pela relação $d_{001} = \frac{2\pi}{Q}$.

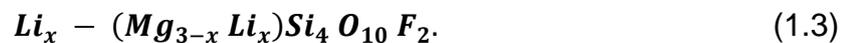
Já existe um modelo utilizado usualmente para se explicar a coexistência de dois estados de hidratação, este é um modelo matemático quantitativo para tratar o processo de difração de minerais lamelares misto, é o modelo de intercalação aleatório de Hendrix-Teller (Ht) [9], neste trabalho não nos interessa as regiões onde ocorrem a coexistência de picos.

Podemos observar na Figura 1.6, que a posição do pico muda conforme a umidade relativa aumenta, podemos observar também que a transição de 1

camada de água (WL) para 2 camada de água (WL) muda quando temos a umidade em torno dos 68%. A Figura 1.7 mostra a posição do pico em distância entre os planos.

1.10- Lítio-Fluorohectorita (Li-Fh)

Quando o íon intercalado é o Lítio, obtemos a Lítio-Fluorohectorita (Li-Fh). Sua fórmula química dada por meia cela unitária é:



Devido à mudança no íon intercalante há também uma mudança nos estados de hidratação, onde teremos o zero, uma, uma e meia, duas e três camadas de água [10], ou seja, duas camadas a mais que o sódio. Isto ocorre porque os íons de Lítio, por terem raio iônico menor que o sódio, interagem fortemente com a água formando estruturas que podem entrar nos espaços vazios dos tetraedros.

Na Figura 1.8 podemos observar o comportamento e evolução do pico (001) em função da umidade relativa. Com o aumento da umidade, os planos cristalinos são afastados um do outro e o pico de difração se move, pois a água solvata o íon de Lítio [11].

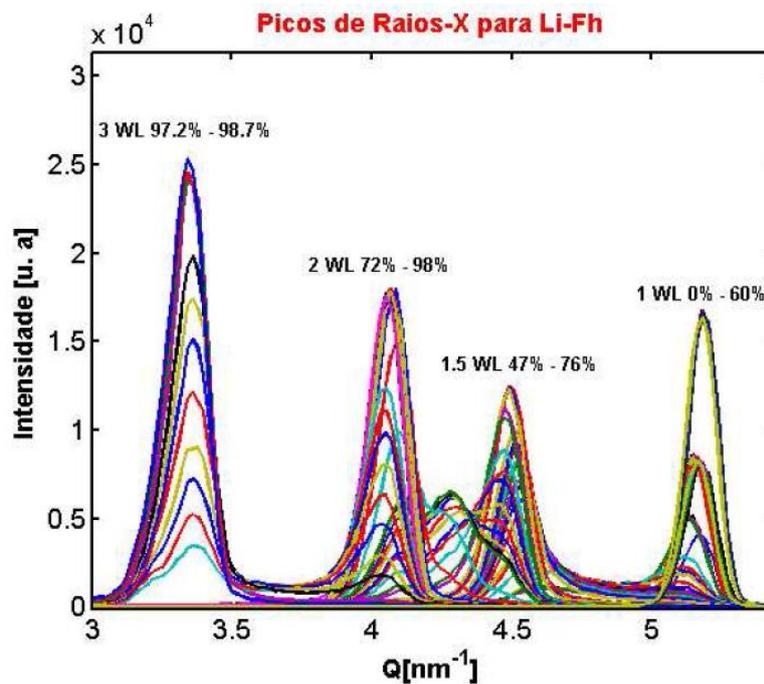


Figura 1. 8: Pico (001) para Li-Fh. Evolução do pico com 1, 1,5, 2 e 3WL, onde as cores estão associadas a uma determinada umidade relativa.

Notamos também que surge o estado de uma e meia de água quando o íon intercalante é o Lítio, isto se deve ao fato do seu raio atômico ser menor que o sódio.

CAPÍTULO 2

Aqui faremos uma revisão bibliográfica sobre os Raios-X tomando por base a referência [12]. Discutiremos sobre radiação sincrotron, espalhamento de raios-X por um elétron, átomo e molécula. Esse capítulo tem por objetivo mostrar alguns conceitos essenciais da técnica de raios-X.

2.1- Introdução aos raios-X

Descobertos em 1895, pelo físico Alemão Wilhelm Conrad Roentgen, os raios-X são hoje de grande importância para a comunidade científica.

Roentgen detectou pela primeira vez os raios-X quando estudava o fenômeno de luminescência produzida por raios catódicos num tubo de Crookes, ele percebeu que quando fornecia energia cinética aos elétrons do tubo, estes emitiam uma radiação que marcava a chapa fotográfica.

Na década de 1970, percebeu-se que a radiação síncrotron, emitida por partículas carregadas em anéis de armazenamento, construído para experimentos de física nuclear de alta energia, era uma fonte de raios-X muito mais intensa e versátil, e hoje é bastante utilizada em experimentos científicos.

2.2- Luz Síncrotron

Produzida a partir de um acelerador síncrotron, ou seja, aceleradores circulares de elétrons, a luz síncrotron é uma radiação eletromagnética emitida por partículas carregadas com velocidades relativísticas. Quando mudam de direção eles emitem ondas eletromagnéticas, chamadas de luz branca, que é da ordem de grandeza mais intensa que a radiação produzida por fontes convencionais de raios-X.

O anel de armazenamento de elétrons é a principal fonte de luz síncrotron. Este anel de armazenamento é uma câmara de ultra alto vácuo, onde os elétrons estão confinados, movendo-se em seções retas onde nas extremidades existem dipolos magnéticos os quais defletem os elétrons de modo a terem uma orbita fechada (Figura 2.1-(1) (2) (3) (4)). E quando defletida, estes elétrons emitem uma radiação eletromagnética tangente a curvatura deles, é então que essa radiação é extraída do anel por meio de linhas de vácuo, que são linhas de luz, e chegam a estação experimental que são chamadas de *beamlines* (Figura 2.1-(5)(6)).

Em uma estação de luz síncrotron há muitas *beamlines*, cada uma utilizada para um determinado campo de pesquisa.

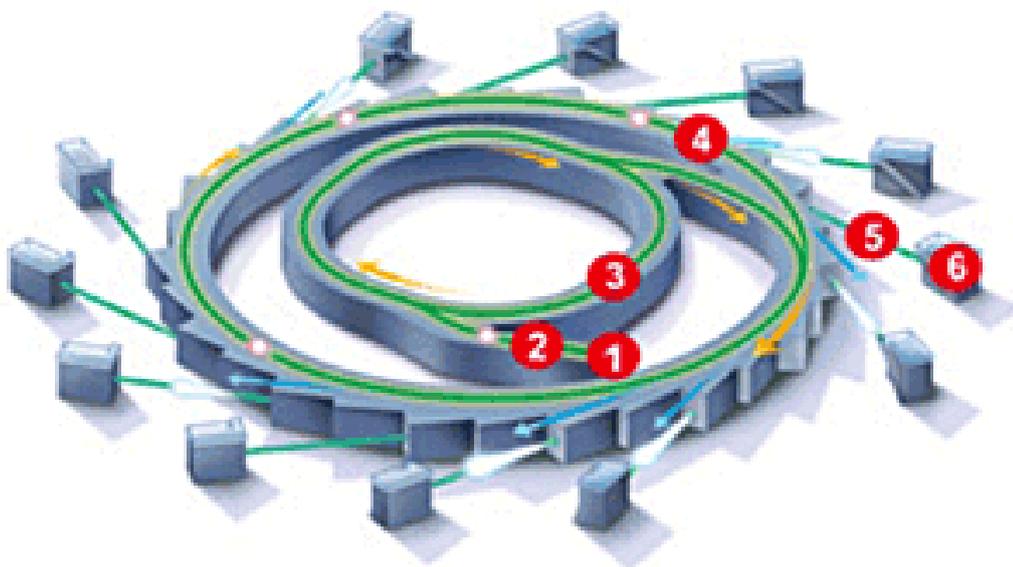


Figura 2. 1: Laboratório de Luz Síncrotron típico, a figura mostra o anel e as linhas de luz onde os experimentos são realizados. 1.Gerador de elétrons; 2.Acelerador Linear; 3.Booster; 4.Anel de Armazenamento; 5.Linha de Luz; 6.Estação Experimental. Fonte: LNLS

No Brasil temos o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde temos quinze *beamlines* no total, sendo que sete estão dedicadas ao estudo de materiais, isto é, à maneira que seus átomos e moléculas se arranjam no espaço, as demais *beamlines* são dedicadas principalmente para a espectroscopia de materiais, ou seja, a maneira que seus elétrons reagem a uma radiação eletromagnética, ficando dividida em dois outros grupos. Estas *beamlines* são divididas conforme tabela abaixo (Tabela 2.1).

Tabela 2. 1: Organização das *Beamlines* no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) (2013).

DESTINA-SE	GRUPOS	BEAMLINES
Estudo dos Materiais	Grupo 1: <i>X-Ray Diffraction</i> (Difração de Raios-X)	XRD1 (<i>X-Ray Diffraction</i> 1);
		XRD2 (<i>X-Ray Diffraction</i> 2);
		XPD (<i>X-Ray Photoelectron Diffraction</i>).
	Grupo 2: <i>Crystallography of Macromolecules</i> (Cristalografia de Macromoléculas)	MX1 (<i>Macromolecules X-Ray</i> 1)
		MX2 (<i>Macromolecules X-Ray</i> 2).
	Grupo 3: <i>Small Angle X-Ray Scattering</i> (Espalhamento de Raios-X à Baixo Ângulo)	SAXS1 (<i>Small Angle X-Ray Scattering</i> 1)
SAXS2 (<i>Small Angle X-Ray Scattering</i> 2).		
Espectroscopia de materiais	Grupo 4: <i>X-Ray Absorption and Fluorescence Spectroscopy</i> (Absorção de Raios-X e Espectroscopia de Fluorescência)	XRF (<i>X-Ray Fluorescence</i>);
		XAFS1 (<i>X-Ray Absorption and Fluorescence Spectroscopy</i> 1);
		XAFS2 (<i>X-Ray Absorption and Fluorescence Spectroscopy</i> 2);

		DXAS (<i>Dispersive X-Ray Absorption Spectroscopy</i>).
	Grupo 5: <i>UV and Soft X-Ray Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Raios-X Macio e Ultravioleta)	PGM (<i>Plane Grating Monochromator</i>);
		SXS (<i>Soft X-Rays Spectroscopy</i>);
		TGM (<i>Toroidal Grating Monochromator</i>);
		SGM (<i>Spherical Grating Monochromator</i>).

2.3- Raios-X

Classicamente os comprimentos das ondas eletromagnéticas dos raios-X estão na faixa dos Angstroms (Å) e estas ondas têm comprimento de onda λ , ou um número de onda $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, equivalente. Temos que para uma onda plana a sua variação espacial e temporal pode ser dada por $E_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$. E escrevemos a polarização do campo elétrico em termos do vetor unitário $\boldsymbol{\varepsilon}'$ e do vetor de onda k .

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \boldsymbol{\varepsilon}' E_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}. \quad (2. 1)$$

Quanticamente, um feixe monocromático de raios-X é quantizado em fótons, tendo energia $\hbar\omega$ e momento $\hbar k$. Sendo que sua intensidade é dependente do número de fótons que passam em uma determinada área por unidade de tempo.

A relação entre o comprimento de onda λ e a energia do fóton ε é dada por:

$$\lambda [\text{Å}] = \frac{hc}{\varepsilon} = \frac{12.398}{\varepsilon [\text{keV}]} \quad (2. 2)$$

Os fótons de raios-X podem interagir de duas maneiras distintas com a matéria, eles podem ser absorvidos ou podem ser espalhados.

2.4- Espalhamento de Raios-X

Quando temos o espalhamento, o campo elétrico dos raios-X incidente exerce uma força na carga eletrônica que é acelerada e irradia a onda espalhada. Como temos que o comprimento de onda da onda espalhada é o mesmo da onda incidente, então dizemos que o espalhamento é elástico, mas temos isso apenas para a descrição clássica. Quanticamente, o fóton de raios-X possui momento $\hbar k$ e energia $\hbar\omega$, e essa energia pode ser transferida para o elétron resultando em um fóton incidente, esse é um processo conhecido como Efeito Compton. No nosso caso utilizaremos a aproximação clássica, pois esta é uma importante ferramenta na investigação das estruturas de materiais.

Temos que em um processo de espalhamento o feixe interage com o objeto espalhado, desta forma podemos medir a eficiência do processo de espalhamento (Figura 2.2).

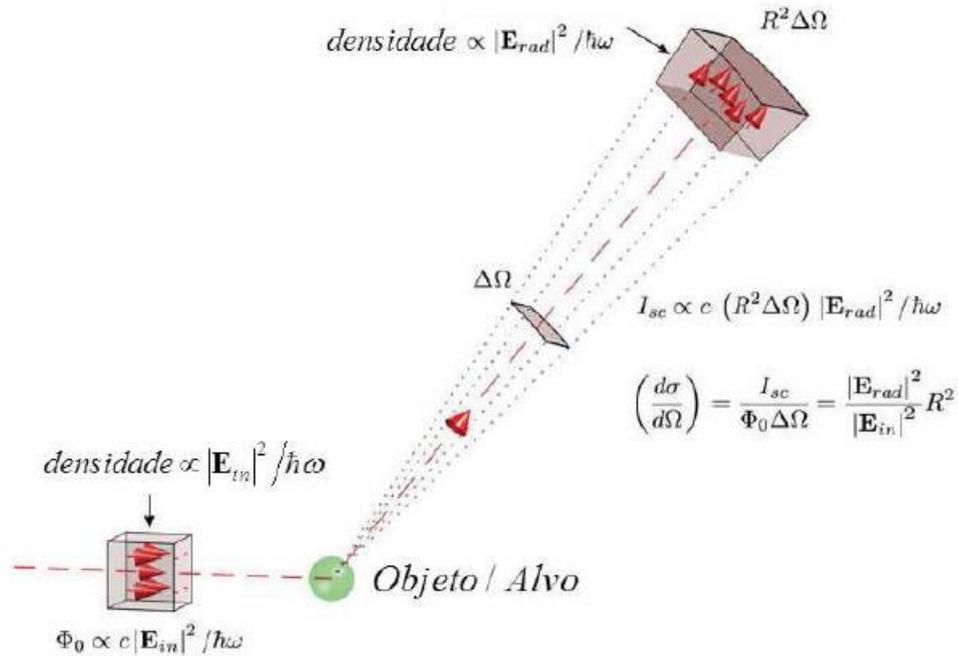


Figura 2. 2: Esquema de espalhamento para determinar a seção de choque diferencial.

Chamamos de seção de choque diferencial $d\sigma/d\Omega$ a quantidade fundamental determinada em um experimento de espalhamento, e esta é definida da seguinte forma:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{I_{sc}}{\Phi_0 \Delta\Omega}. \quad (2.3)$$

Onde, Φ é o numero de fótons que passa por uma determinada área por segundo, ou seja, a intensidade do feixe incidente. I_{sc} é o número de fótons espalhados por segundo no detector, este que fica a uma distancia R do objeto formando um ângulo solido $\Delta\Omega$.

A seção de choque também pode ser dada em termos dos campos elétricos incidentes e irradiados, pois o fluxo de feixe incidente é proporcional ao $|E_{in}|^2$, e a intensidade espalhada registrada pelo detector é proporcional a $|E_{rad}|^2$, assim nossa seção de choque torna-se:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{|E_{rad}|^2 \cdot R^2}{|E_{in}|^2} \quad (2.4)$$

2.5- Elétron Livre

A forma mais elementar de espalhamento é por um elétron livre, onde este elétron será forçado a vibrar quando colocado em um campo elétrico de um feixe de raios-X incidente.

Ele vibrando irá agir como uma fonte e irradiar uma onda esférica $E_{rad} \propto \tilde{\epsilon} e^{ik \cdot R}/R$, desta forma analisamos o campo irradiado em um ponto de observação x (Figura 2.3).

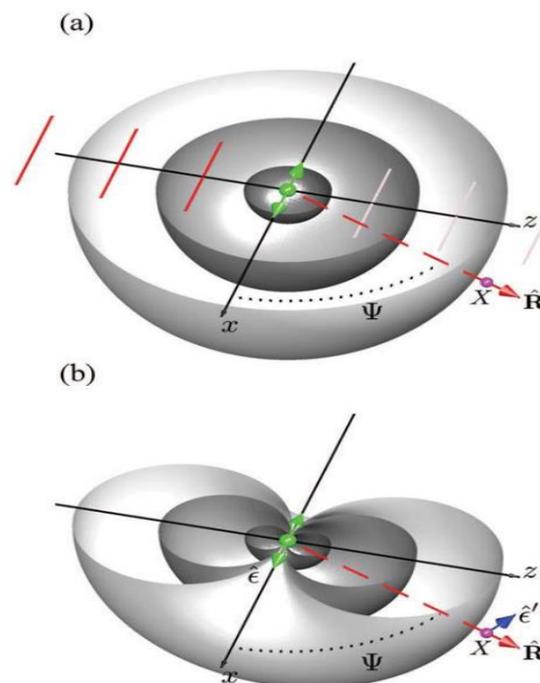


Figura 2. 3: (a) Campo elétrico incidente de uma onda plana fazendo o elétron oscilar ao longo da direção de polarização, assim irradia uma onda esférica; (b) Por geometria $\sin\psi = -\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'$, onde $\hat{\epsilon}'$ representa a polarização do feixe incidente (espalhado).

Desta forma pode ser definido o que chamamos de Fator de Polarização (*Polarization factor*) para o espalhamento o qual depende da fonte de raios-X.

$$P = \begin{cases} 1 & \text{Síncrotron: Plano de espalhamento Vertical} \\ \cos^2 \psi & \text{Síncrotron: Plano de Espalhamento Horizontal} \\ \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \psi) & \text{Fonte não Polarizada} \end{cases}$$

Quando integramos a seção de choque diferencial em todos os ângulos possíveis, temos a seção de choque total para o espalhamento Thomson.

2.6- Dois Elétrons

Como um elétron é a unidade elementar e é considerado sem estrutura, a junção de dois elétrons pode ser considerada a estrutura mais simples a se trabalhar.

O espalhamento ocorre incidindo feixes de raios-X, representado pelo vetor de onda \mathbf{k} , nos elétrons, separados pela distância \vec{r} . O sistema é definido através da localização do vetor. Dessa forma podemos definir uma diferença de fase entre as ondas incidentes e espalhadas $\Phi = (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}$. Onde $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ é o vetor transferência de momento \mathbf{Q} (Figura 2.3).

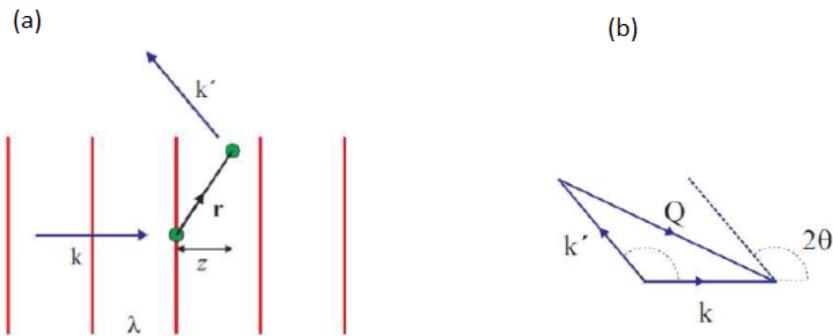


Figura 2. 4: Espalhamento elástico de um feixe de raios x entre dois elétrons.(a) O raio-X espalhado é observado na direção k' ; (b) diferença de fase entre as ondas incidente e espalhada definida pelo vetor Q .

Como estamos trabalhando com a teoria clássica de espalhamento, temos que $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$, pois temos um espalhamento elástico, de forma que a magnitude do nosso vetor de espalhamento está relacionada com o ângulo de espalhamento. Assim temos que:

$$Q^2 = k^2 + k'^2 - 2k k' \cos(2\theta)$$

Fazendo $k = k'$

$$Q^2 = k^2(2 - 2 \cos(\theta + \theta))$$

$$= 2k^2(1 - \cos(\theta + \theta))$$

$$Q^2 = 4k^2 \sin^2 \theta. \quad (2.10)$$

Assim, $(Q) = 2k \sin \theta$, lembrando que $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Substituindo então o valor de k , o nosso vetor de espalhamento fica definido como;

$$|\mathbf{Q}| = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin\theta. \quad (2.11)$$

Podemos definir a amplitude de espalhamento para um sistema de dois elétrons como:

$$A(\mathbf{Q}) = -r_o(1 + e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}). \quad (2.12)$$

E a intensidade é dada por:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{Q}) &= A(\mathbf{Q}) \cdot A^*(\mathbf{Q}) \\ &= -r_o(1 + e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}) \cdot -r_o(1 + e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}) \\ &= r_o^2[1 + 2\cos(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}) + 1]. \end{aligned}$$

Assim a intensidade fica:

$$I(Q) = 2r_o^2[1 + \cos(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r})]. \quad (2.13)$$

Para uma distribuição de elétrons a amplitude fica como um somatório em todos os arranjos:

$$A(\mathbf{Q}) = -r_o \sum_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j}, \quad (2.14)$$

onde r_o representa a posição inicial do elétron j . E esta equação pode ser substituída por uma integral quando temos os elétrons distribuídos continuamente. Assim o modelo padrão de difração de uma amostra pode ser construída considerando o espalhamento de todos os elétrons de um átomo.

2.7- Espalhamento por um átomo

Dois elétrons formam a unidade elementar de uma estrutura. A junção de vários elétrons temos apresenta o átomo, e este pode ser descrito como uma distribuição de carga em torno do núcleo contendo uma determinada densidade de $\rho(\mathbf{r})$.

Em um elemento de volume $d\mathbf{r}$, na posição \mathbf{r} a carga é dada por:

$$-e\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.15)$$

Calculando a amplitude de espalhamento devemos considerar a contribuição $d\mathbf{r}$ pelo fator de fase $e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}$ e integrar sobre $d\mathbf{r}$, o que resulta em:

$$f^0(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r})e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.16)$$

Essa integral da densidade é igual ao numero total de elétrons Z em um átomo, assim:

$$f^0(Q) = \begin{cases} Z & \text{para } Q \rightarrow 0 \\ 0 & \text{para } Q \rightarrow \infty. \end{cases}$$

Onde $f^0(Q)$ é chamado de fator de forma atômica em unidades de comprimento de espalhamento Thonson $-r_0$.

2.8- Espalhamento por uma molécula

A junção de vários átomos forma uma molécula, assim podemos dizer que o fator de forma para uma molécula é dada pela soma dos fatores de forma de cada átomo. Desta forma, temos:

$$F^{Mol}(Q) = \sum f_j(Q)e_j^{iQ \cdot r_j}. \quad (2.17)$$

onde, $f_j(Q)$ é o fator de forma atômica de j-ésimo átomo da molécula.

A intensidade $|F^{Mol}(Q)|^2$ pode ser calculada experimentalmente, permitindo determinar as posições r_j dos átomos nas moléculas. Mas o comprimento de espalhamento de uma molécula simples não é suficiente para produzir um sinal que seja possível medir, até mesmo em fontes síncrotrons, muito intensas de raios-X.

2.9- Materiais não-cristalinos

Os raios-X são principalmente utilizados na determinação das estruturas dos materiais em escala atômica.

Para um sistema não cristalino, ou seja, aquele que não possui arranjos atômicos regulares, podemos calcular a amplitude de espalhamento determinando uma média.

Como neste caso teremos um sistema onde r está aleatoriamente orientado com relação a Q , podemos generalizar a amplitude de espalhamento considerando duas partículas, uma na origem com amplitude de espalhamento f_1 , e outra na posição r de espalhamento f_2 . Assim temos a amplitude instantânea dada por:

$$A(\mathbf{Q}) = f_1 + f_2 e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.18)$$

E a intensidade é:

$$I(\mathbf{Q}) = A(\mathbf{Q})A^*(\mathbf{Q}) \quad (2.19)$$

$$I(\mathbf{Q}) = f_1^2 + f_2^2 + f_1 f_2 e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} + f_1 f_2 e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}.$$

Se $|\mathbf{r}|$ é constante, variando sua direção randômicamente, então a intensidade é obtida através da média orientacional.

$$\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle = \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle. \quad (2.20)$$

Onde,

$$\langle I(\mathbf{Q}) \rangle_{\text{Media.Orientacional}} = f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle_{\text{Media.Orientacional}} \quad (2.21)$$

Temos que a média orientacional do fator de fase é dada por:

$$\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle = \frac{\int e^{iQr \cos\theta} \sin\theta \, d\theta \, d\phi}{\int \sin\theta \, d\theta \, d\phi}. \quad (2.22)$$

Onde $\int \sin\theta \, d\theta \, d\phi = 4\pi$ e

$$\begin{aligned} \int e^{iQr \cos\theta} \sin\theta \, d\theta \, d\phi \\ = 4\pi \frac{\sin(Qr)}{Qr}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Desta forma a média orientacional do fator de fase é:

$$\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle_{orient} = \frac{\sin(Qr)}{Qr} \quad (2.24)$$

Quando temos um sistema de N partícula com amplitudes de espalhamento f_1, f_2, \dots, f_N , a Média Orientacional passa a ser em função de todas as partículas contidas neste sistema.

$$\begin{aligned} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N f_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \right|^2 \right\rangle = |f_1|^2 + |f_2|^2 + \dots + |f_n|^2 + \\ + 2f_1f_2 \frac{\sin(Qr_{12})}{Qr_{12}} + 2f_1f_3 \frac{\sin(Qr_{13})}{Qr_{13}} + \dots + 2f_1f_N \frac{\sin(Qr_{1N})}{Qr_{1N}} + \end{aligned}$$

$$+2f_2f_3 \frac{\sin(Qr_{23})}{Qr_{23}} + 2f_2f_N \frac{\sin(Qr_{2N})}{Qr_{2N}} + \dots + 2f_{n-1}f_N \frac{\sin(Qr_{n-1,N})}{Qr_{n-1,N}}. \quad (2.25)$$

Então a intensidade, para um sistema não cristalino passa a ser:

$$\langle I(\mathbf{Q}) \rangle = \sum_{j=1}^N f_j^2 + 2 \sum_{i \neq j=1}^N f_i f_j \frac{\sin(Qr_{ij})}{Qr_{ij}}. \quad (2.26)$$

2.10- Materiais Cristalinos

Os materiais cristalinos são definidos por possuir uma periodicidade regular de pontos no espaço, a rede cristalina ou retículo cristalino.

Geometricamente sua unidade básica repetida no espaço para gerar a rede cristalina é chamada célula unitária. São sete sistemas cristalinos ou grupos de simetria. Em três dimensões, os grupos de simetria pontuais incluem quatorze tipos de redes, cada um com uma célula unitária característica.

O espalhamento de raios-X em um material cristalino ocorre obedecendo a Lei de Bragg:

$$2 d \sin\theta = n \lambda, \quad (2.27)$$

onde d representa a distância entre os planos atômicos de um cristal, λ é o comprimento de onda incidente, θ corresponde ao ângulo de incidência e n é um número inteiro (ordem de interferência) (Figura 2.6).

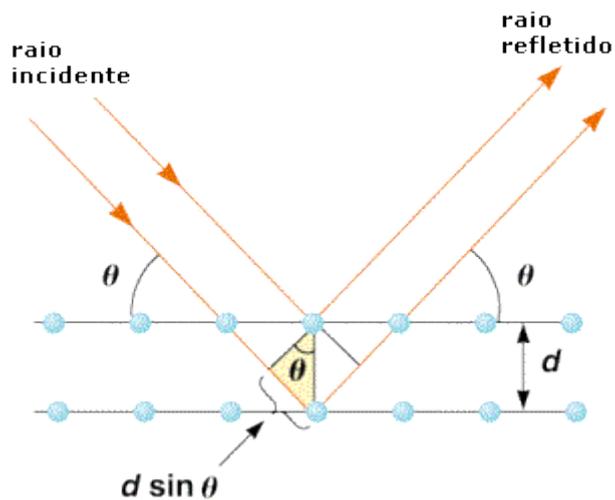


Figura 2. 5: Representação esquemática para a Lei de Bragg.

A amplitude de espalhamento é calculada em um cristal definindo os pontos da rede no espaço os quais refletem a simetria do cristal (Figura 2.7)

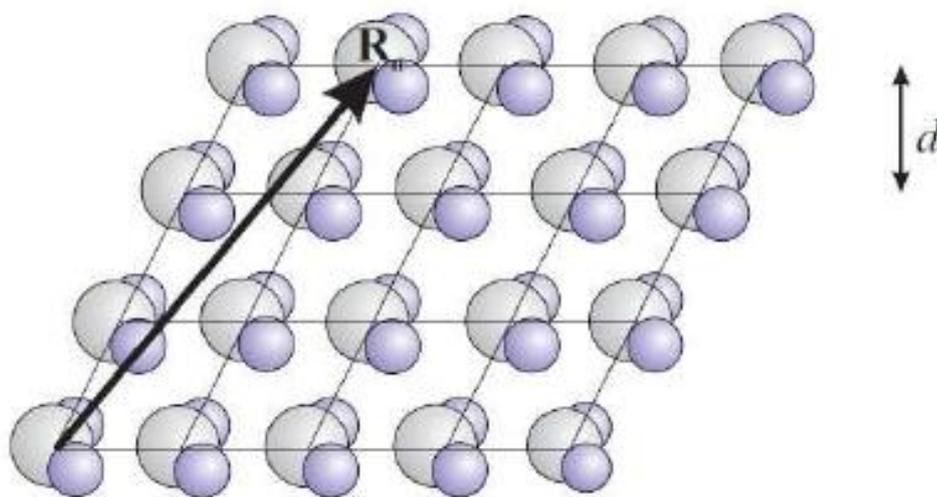


Figura 2. 6: Espalhamento em um cristal. As moléculas são organizadas em redes com o vetor posição R_n e distancia interplanar.

Assim a amplitude de espalhamento é dada:

$$F^{crystal}(\mathbf{Q}) = \sum_j f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \sum_n e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_n}, \quad (2.28)$$

Onde $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ é o vetor que define a rede, r_j é a posição dos átomos com respeito a qualquer sitio da rede. O primeiro termo da expressão é o fator de estrutura da célula unitária, o segundo é a soma sobre os sítios da rede cristalina. Em uma dimensão, temos que

$$I \propto \left| \sum_n e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_n} \right|^2 = \frac{\sin^2\left(N\frac{Qa_1}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{Qa_1}{2}\right)}. \quad (2.29)$$

Tendo a mesma área e coordenada máxima é possível fazer uma aproximação por uma gaussiana [:

$$\frac{\sin^2\left(N\frac{Qa_1}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{Qa_1}{2}\right)} = N^2 e^{-\frac{N(Qa_1)^2}{4\pi}}, \quad (2.30)$$

Onde N é o tamanho da rede. Podemos perceber que a intensidade do espalhamento de raios x em um cristal se comporta como uma gaussiana.

2.11- Posições e Intensidades de Picos de Difração de Raios-X

A intensidade dos picos de difração depende de fatores relacionados à sua composição química e estrutura cristalina, às características geométricas da medida, ao comprimento de onda da radiação utilizada e efeitos térmicos.

Essa intensidade é dada em termos do fator de estrutura $G(\mathbf{Q})$, do fator de polarização de Lorentz, $L_p(\mathbf{Q})$ e da função interferência $\Phi(\mathbf{Q})$, sendo $\mathbf{Q} \equiv \mathbf{q}$, é dado por [12]:

$$I(q) \propto |F(q)|^2 L_p(q) \Phi(q) \quad (2.31)$$

Considerando o composto em como sendo um sistema Fluorohectorita centrossimétrica, o fator de estrutura $F(q)$ pode ser escrito da seguinte forma:

$$F(q) = 2 \sum n_j f_j e^{-W \left(\frac{q}{4\pi}\right)^2} \cos Z_j \cdot q \quad (2.32)$$

O somatório é feito ao longo de todos os átomos da célula unitária e n_j refere-se ao número de átomos do tipo j que se encontra a uma distância Z_j do plano de átomos de Li e Mg, que foi selecionado como a origem da estrutura. W_j são os fatores de correção de temperatura Debye-Waller. No caso das argila que estudamos é usual admitir para W_j o valor médio de $W = 1,6 \text{ \AA}^2$ à temperatura ambiente.

Para o Fator de Polarização e Lorentz a expressão geralmente conhecida é dada por:

$$L_p = \frac{P}{\sqrt{1-\xi^2} q (\xi q)^{\nu+1}}, \quad (2.33)$$

Onde $\xi = \lambda/4\pi$, P representa a contribuição de polarização que depende da fonte de radiação, no nosso caso é igual a 1, e o expoente ν está relacionado com o número de cristais orientados favoravelmente para a intensidade difratada de ser aceita no detector num determinado ângulo de Bragg.

2.12- Contribuições Gaussianas e Lorentzianas e Voigt

Para experimentos de raios-X a largura à meia altura do pico tem duas contribuições: a resolução instrumental e a largura intrínseca da amostra. A resolução instrumental está associada a uma função do tipo gaussiana e a largura da amostra à uma Lorentziana. A convolução destes dois tipos de funções nos dá uma função do tipo Voigt:

$$\begin{aligned} I(x, x_G, w_G, x_L, w_L) &= (G \otimes L)(x; x_G, w_G; x_L, w_L) = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau; x_G, w_G) L(x - \tau; x_L, w_L) d\tau \end{aligned} \quad (2.34)$$

Onde x_G e x_L são as posições Gaussianas e Lorentzianas, respectivamente.

Sabendo que :

$$G(x, x_G, w_G) = \frac{1}{w_G \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_G)^2}{2w_G^2}} \quad (2.35)$$

e

$$L(x, x_L, w_L) = \frac{1}{\pi w_L [1 + \frac{(x-x_L)^2}{w_L^2}]} = \frac{1}{\pi} \frac{w_L}{[(x-x_L)^2 + w_L^2]} \quad (2.36)$$

Substituindo $G(x, x_G, w_G)$ e $L(x, x_L, w_L)$ na função Voigt, temos :

$$\Phi(Q) = A \frac{2 \ln(2)}{\pi^2} \frac{w_L^2}{w_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln(2)} \frac{w_L}{w_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln(2)} \frac{Q \cdot Q_c}{w_G} - t\right)^2} dt, (2.37)$$

Onde A é a área da curva. Aqui a posição de pico, antes dada por x_c foi substituída por Q_c , pois é comum em um espectro de raios-X colocar os dados no espaço dos Q .

CAPÍTULO 3

Descrevemos aqui detalhadamente os dois procedimentos experimentais adotados neste trabalho. Ambos realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP. Devido a limitação de tempo de medida o primeiro preocupou-se em fazer a varredura em toda faixa de umidade relativa visando um conhecimento mais geral do processo de intercalação de água e o outro em escolher determinadas faixas de umidades objetivando melhor qualidade nos dados experimentais.

3.1- Dados Experimentais

A ser detalhado no Capítulo 4, o objetivo deste trabalho é verificar o comportamento das reflexões de raios-X de alta ordem para um certo intervalo de umidade na região de 1WL. Essencialmente o nosso trabalho está baseado em simulação matemática dessas reflexões usando o termo $|F(q)|^2$ da expressão (Intensidade) para a situação ideal de 1WL, num processo de preenchimento de moléculas de água entre camadas. *A motivação inicial não é experimental.* Entretanto usaremos dados experimentais existentes, que tiveram como objetivo principal determinar as distâncias interplanares da argila Li-Fh relacionando-a com a umidade relativa, para confirmar nossas hipóteses. Para isto descrevemos abaixo dois experimentos realizados no LNLS nos anos de 2012 [13] e 2013 [14].

Esses trabalhos experimentais tiveram como objetivo principal determinar as distâncias interplanares da argila sintética Li-Fluorohectorita, relacionando-a com a variação da umidade.

O procedimento experimental realizado em Abril de 2012 [13] fez uma varredura mais fina em passos de umidade, sem a preocupação com a resolução num intervalo de 0 à 100% de umidade relativa. No experimento realizado em Agosto de 2013 [14], preocupou-se com a resolução, porém não objetivou uma varredura fina em umidade, mas somente os representantes de cada estado de hidratação. Abaixo descrevemos cada um desses procedimentos.

3.2- Experimento realizado em Abril de 2012

As medidas de raios-X foram realizadas na linha XRD1 Figura 3.1 em abril de 2012 [13] sob temperatura e umidade relativa controladas.



Figura 3. 1: Foto do Anel Síncrotron do LNLS com destaque na Linha XRD1.

A temperatura foi controlada através da utilização de *banho térmico*, à 25,0°C durante toda a realização do experimento. A umidade relativa foi controlada através da regulação de fluxo de ar seco (N_2) direto da fonte disponível na cabana experimental e ar úmido nas proporções desejáveis, como pode ser visto na Figura 3.2.

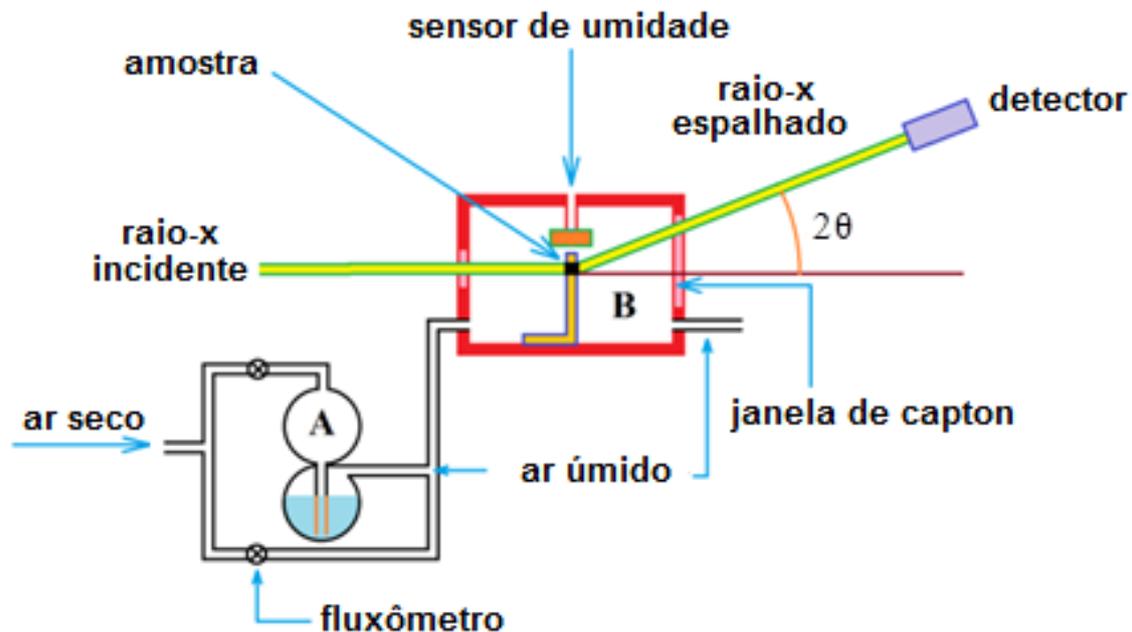


Figura 3. 2: Configuração experimental utilizada para controle de umidade relativa no experimento de abril de 2012[15] na linha XRD1 do LNLS.

A produção de ar úmido é feita através borbulhando ar seco num frasco ‘saturador’. O controle dos fluxos de ar seco e úmido são os responsáveis pela umidade requerida. Tal controle é minucioso e sensível, uma vez que o controle dos fluxos foi feito com a utilização de fluxômetros e válvulas de controles manuais. O comprimento de onda selecionado no monocromador foi de $\lambda = 1,03 \text{ \AA}$ e a energia do feixe $E = 12,004 \text{ KeV}$. A distância entre a amostra e o detector bidimensional *Mytten* (que permite medidas simultâneas no intervalo angular de 9°) foi $429,66 \text{ mm}$.

Antes da análise de dados, foi adotado um procedimento padrão para correção do *background*, bem como a subtração do espectro do *kapton*. A amostra de Li-Fh na forma de pó foi medida de $2,61$ à $33,39$ em 2θ (*tth*) (de $2,77$ à $34,95$ no espaço recíproco, com vetor Q de espalhamento, Figura 3.3.

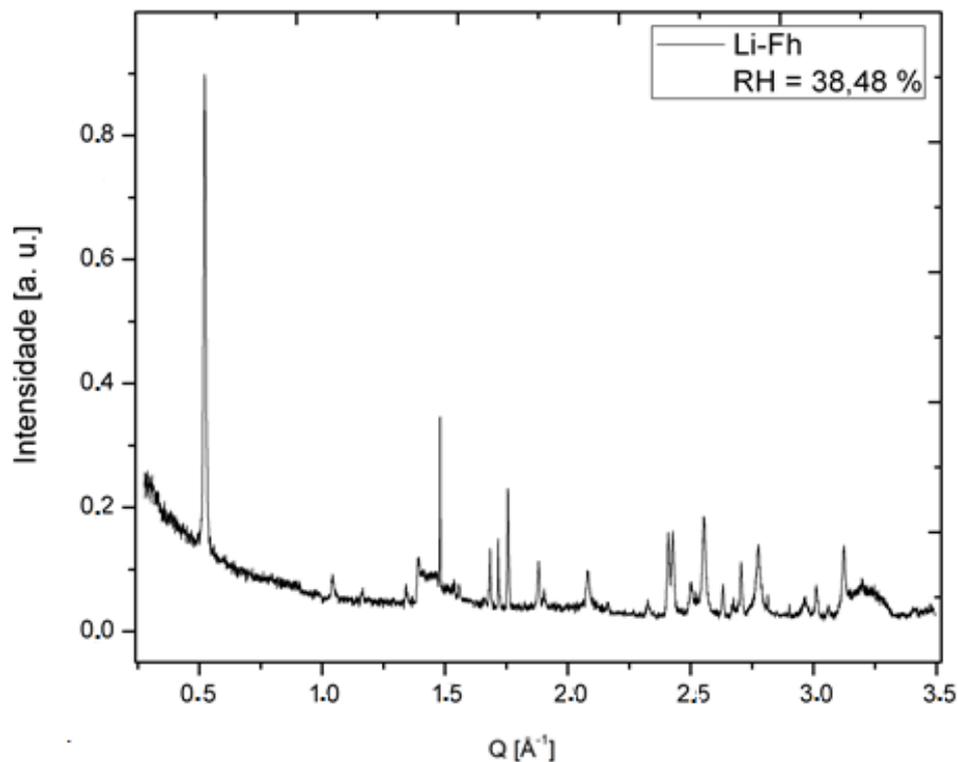


Figura 3. 3: Exemplo de um espectro de raios-X da Li-Fh com umidade relativa de 38,48% coletado na linha XRD1 no LNLS em Abril de 2012[13]

A Figura 3.3 mostra a título de exemplo um único espectro de raios-X para um valor específico de umidade relativa, no caso 38,48%, coletado da amostra de Li-Fh em pó.

O passo em *tth* foi de 0,005 com 20s de exposição por passo, enquanto o passo em umidade relativa foi de 0,5% varrendo de 38,48% à 91,05% Figura 3.4.

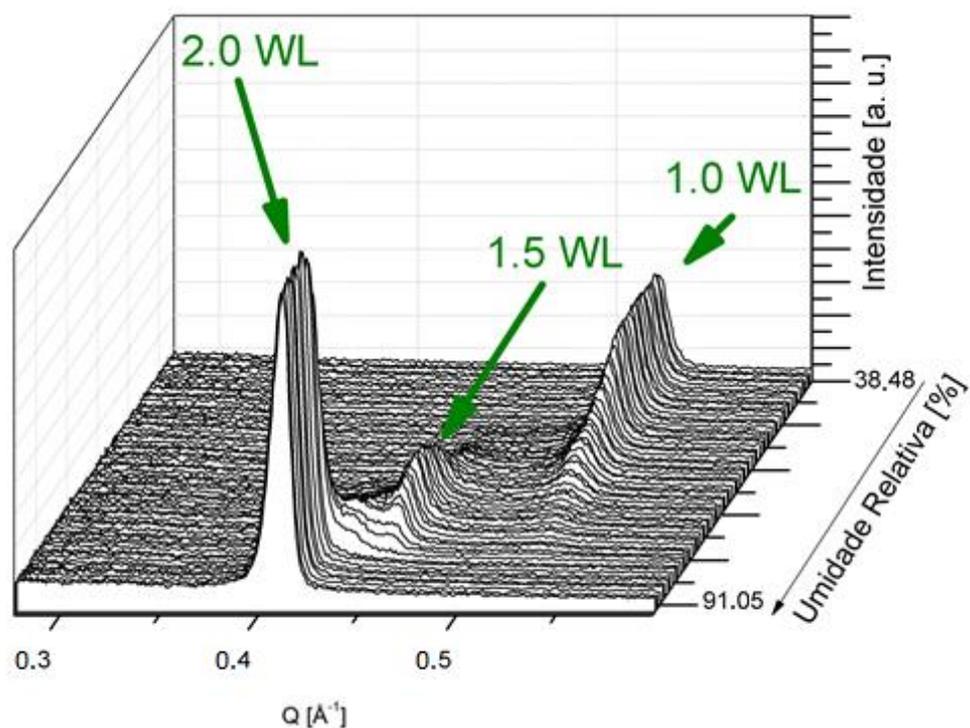


Figura 3. 4: Exemplo 3D de varredura da umidade relativa para Li-Fh, de 1WL, 1,5WL e 2WL.

As descrições relatadas até aqui se referem às medidas de difração de raios-X para amostras com umidade. O experimento com amostras desidratadas, ou seja, no estado de hidratação de 0WL, o procedimento difere do anterior em dois aspectos. Em primeiro lugar não foi necessário o controle de umidade, apenas expor a amostra a um fluxo contínuo de N_2 . Aqui também não se fez uso do *banho térmico*, pois a temperatura desejada era de 120°C .

Além disso, as amostras necessitam de um tratamento prévio especial, que consiste em mantê-las a 120°C . Para tanto, as amostras utilizadas foram mantidas em um forno a 124°C por $96h$ e então introduzidas em capilares que foram fechados nas duas extremidades em um ambiente também controlado com fluxo contínuo de N_2 para assegurar que não houvesse água nos poros da argila. Feito isso, esse material foi rapidamente levado à câmara (com fluxo contínuo de N_2) no local do experimento, realizado com a mesma estatística da configuração anterior. O difratograma obtido aqui pode ser visualizado na Figura 3.5.

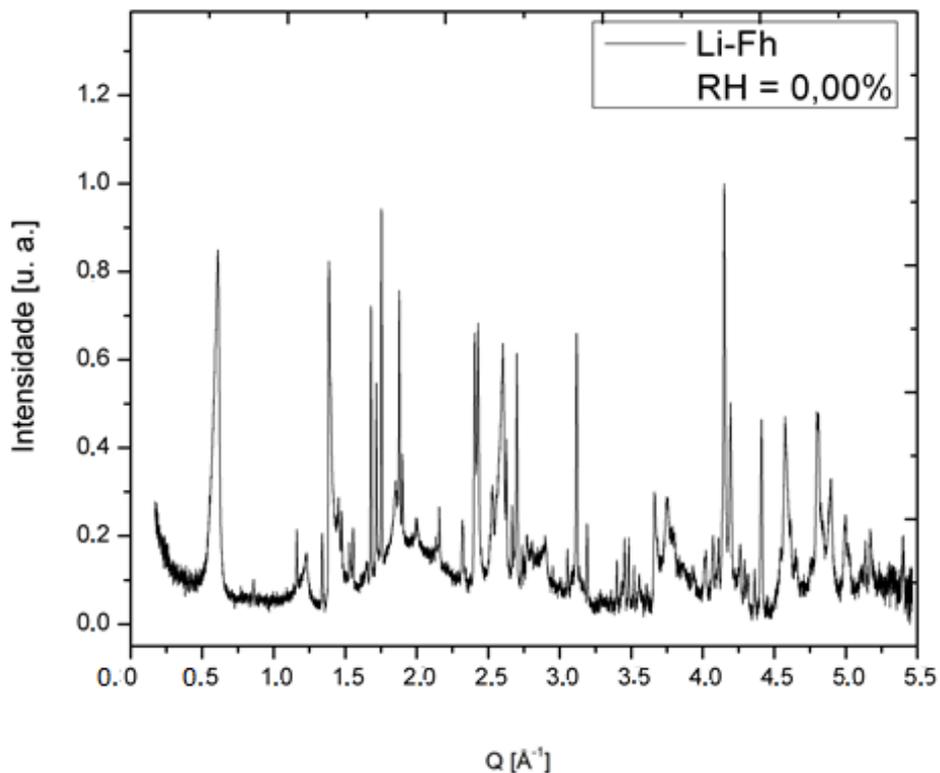


Figura 3. 5: Espectro de raios-X da Li-Fh que foi mantida em um forno a 120°C por 96h com umidade relativa de 0,00% coletado na linha XRD1 no LNLS [13].

Como um dos procedimentos de análise seria extrair a amplitude dos picos de Bragg ($00l$), procedimento este que será descrito no Capítulo 4, foi obtido o espectro de raios-X na mesma região do espaço recíproco da Li-Fh, além da utilização de duas amostras padrões para calibração de posição e largura de pico, HKUST e Si, respectivamente.

3.3- Experimento realizado em Agosto de 2013

O experimento de difração de raios-X realizado em agosto de 2013 [14] na linha XRD2 teve um ganho enorme com relação àquele de abril de 2012 [13], pois durante 10 dias o colaborador Giovanni Grassi do nosso grupo de

pesquisa esteve no LNLS calibrando e praticando o ajuste fino de umidade relativa com uso de um equipamento de controle mássico de fluxo (Figura 3.6)

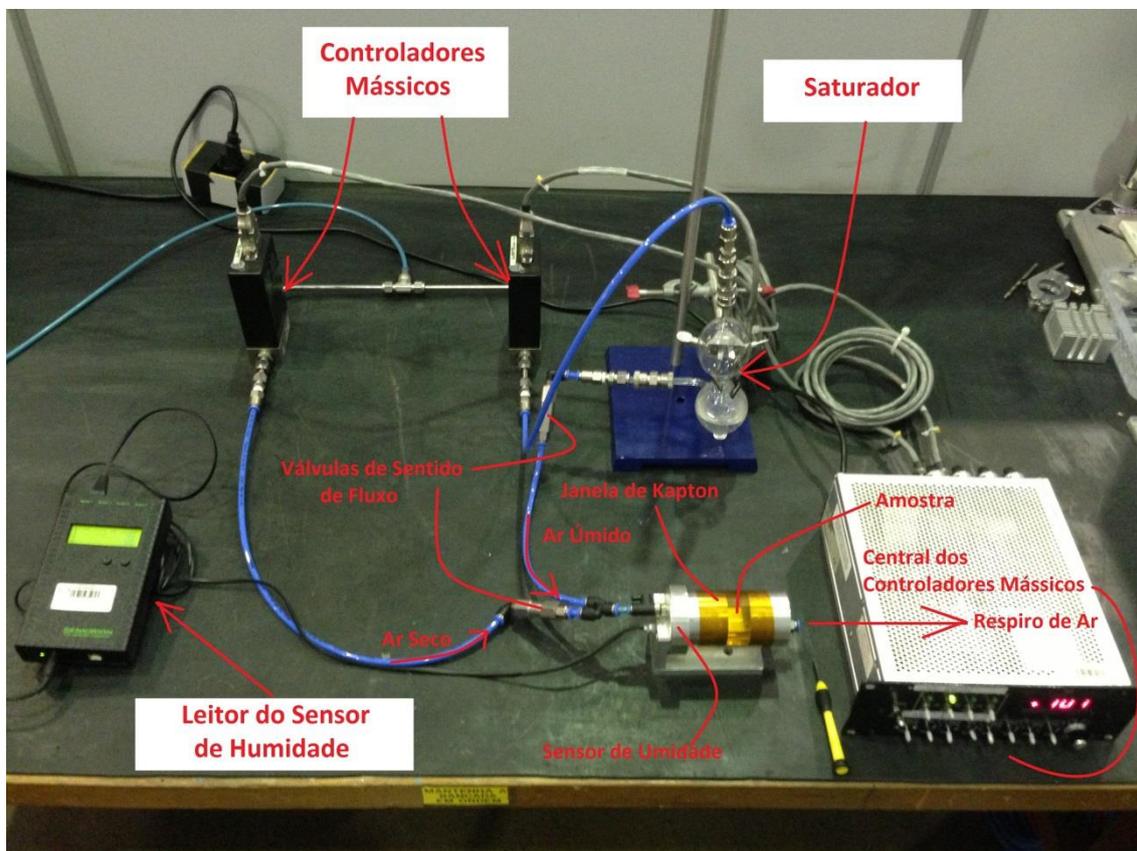


Figura 3. 6: Equipamento utilizado para fazer o controle de umidade relativa da amostra de Li-Fh: controladores mássicos; central dos controladores mássicos; sensor de umidade; leitor do sensor de umidade; válvulas de sentido de fluxos e; saturador.

A Figura 3.6 mostra os equipamentos utilizados na realização do experimento em agosto de 2013 para as medidas de Li-Fh com umidade: controladores mássicos; central dos controladores mássicos; sensor de umidade; leitor do sensor de umidade; válvulas de sentido de fluxos e; saturador. Neste experimento não foi feita varredura de umidade relativa, apenas foram escolhidos determinados valores de umidade (0,00%, 2,50%, 64,50% e 80,00%) representando os estados de hidratação de 0WL, 1WL, 1,5WL e 2WL, respectivamente.

Outro importante ganho nessas medidas está relacionado à obtenção dos difratogramas da Li-Fh desidratada (0WL), pois a amostra foi mantida *in*

situ a 120°C em um forno (Figura 3.7) por 8h além de ter sido mantida sob as mesmas condições durante a aquisição de dados, o que garantiu o estado puro de 0WL. Esse forno foi acoplado no interior da câmara que continha o porta-amostras.

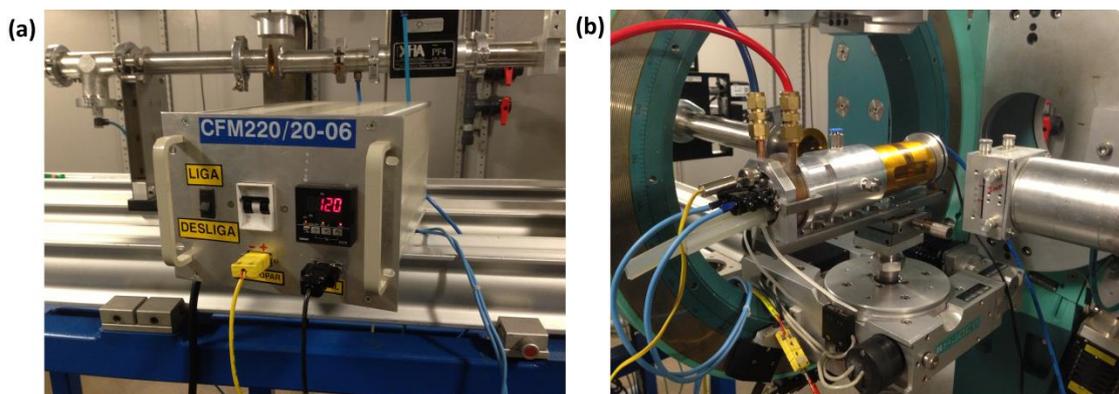


Figura 3. 7: Forno acoplado no interior da câmara: (a) controlador P.I.D do forno; (b) forno in situ acoplado à câmara com ambiente controlado para condução dos experimentos de difração de raios-X na linha XRD2 do LNLS.

Com objetivo de diminuir os efeitos causados pela linha de base, diminuir o ruído do sinal e estreitar as larguras das linhas para obtermos dados mais precisos e ajustes mais confiáveis, optamos pela utilização de um cristal analisador de Germânio entre a amostra e o detector (pontual) (Figura 3.8), resultando em espectros de raios-X como o apresentado na Figura 3.9. Aqui foi utilizado um feixe síncrotron de raios-X, com comprimento de onda de $\lambda = 1,548 \text{ \AA}$ e energia $E = 8,0093 \text{ KeV}$.

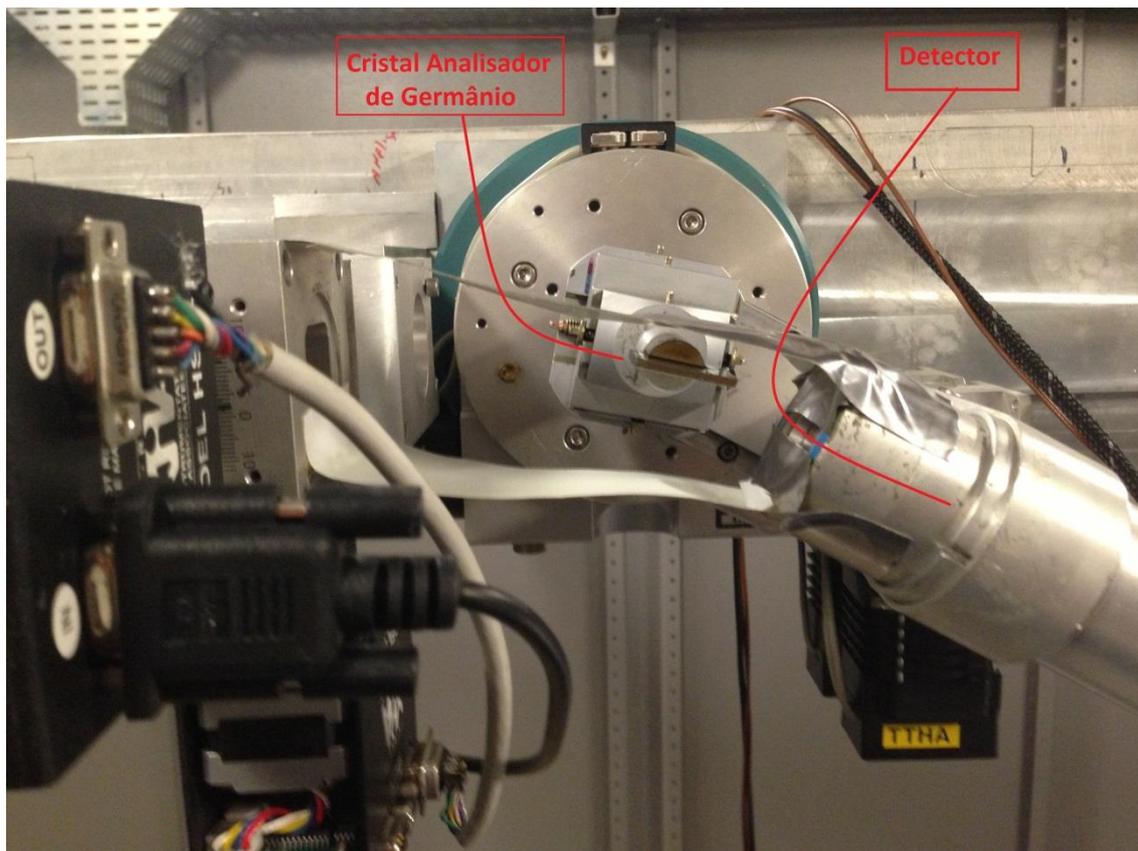


Figura 3. 8: Cristal analisador de Germânio posicionado entre a amostra e o detector.

A adoção de tal configuração (Ge) limita a intensidade do feixe difratado em cerca 10%, porém, o sinal detectado é o desejado, descrito no parágrafo anterior.

Os gráficos abaixo mostram dois resultados de espectro de raios-X obtidos no LNLS sob essa nova configuração.

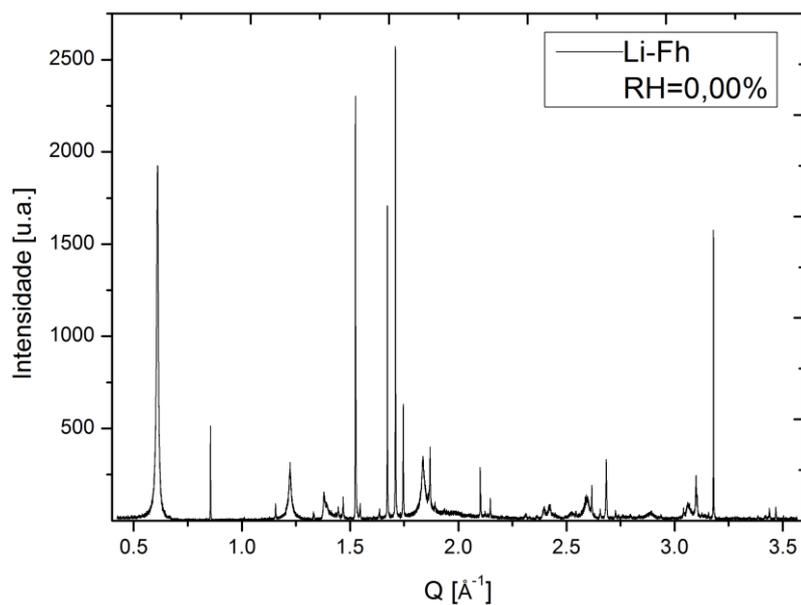


Figura 3. 9: Espectro de raios-X da Li-Fh que foi mantida a uma temperatura de 120°C por 8h, in situ, com umidade relativa de 0,00% coletado na linha XRD2 no LNL5 em Agosto de 2013[14].

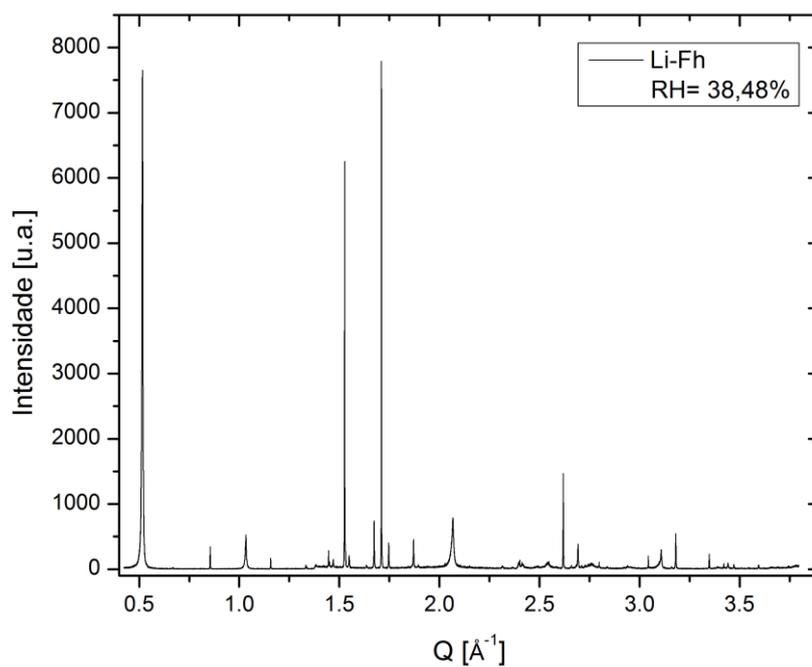


Figura 3. 10: Exemplo de um espectro de raios-X da Li-Fh com umidade relativa de 38,48% coletado na linha XRD2 no LNL5 em Agosto de 2013[14].

Fica claro o aumento de resolução obtido nessa configuração: as linhas são bem definidas e mais estreitas. Numa configuração dessa é possível estudar reflexões de ordem superior levando-se em conta a perda de intensidade durante o processo. Isso demanda um sistema sob condições físicas estáveis, que neste caso foi obtida pelo aparato descrito anteriormente do controle da umidade.

CAPÍTULO 4

Neste Capítulo sugerimos teoricamente um procedimento experimental para estudar o processo de inserção de moléculas de água na argila Lítio-Fluorohectorita. Comparamos os resultados com dados experimentais existentes.

4.1- Introdução aos Resultados

De maneira semelhante aos estudos realizados para a Na-Fh [14], podemos considerar a Li-Fluorohectorita (Figura 4.1), como sendo centrossimétrico e escrever o Fator de Estrutura como descrito na equação (2.32). Como já dito anteriormente, em se tratando do tipo de argila que estamos trabalhando, e na situação onde não há variação de temperatura, é usual adotarmos um valor médio para o fator de Debye-Waller. De acordo com a referência [15] adotaremos $W = 1,6 \text{ \AA}^2$.

Na Figura 4.1 temos a representação esquemática idealizada para as posições Z_j e para cada proporção dos elementos dos silicatos para o OWL. Os valores das posições para cada elemento na direção Z_j perpendicular aos planos cristalinos foram obtidos por simulação numérica a partir de uma análise do perfil de densidade de sistemas argilosos semelhantes à nossa amostra [16].

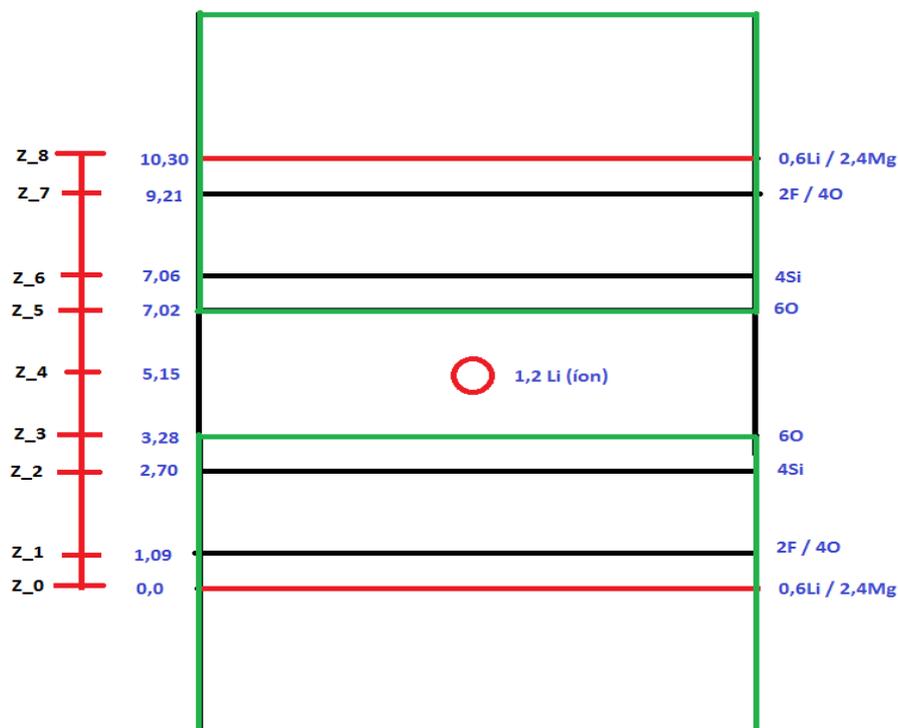


Figura 4. 1: Representação esquemática dos elementos que compreendem Li-Fh para o caso de OWL, onde o íon Li está entre duas células unitárias (retângulo verde). Como posição de origem (0 Å) foi escolhido o centro de simetria do silicato, ou seja, a posição dos átomos de Li e Mg. Os números à esquerda são as coordenadas Z_j das famílias de planos cristalinos para cada elemento químico e à direita as suas respectivas proporções, levando-se em consideração a fórmula estrutural da Li-Fh equação (1.3).

Consideraremos posição Z_8 , como sendo aquela associada ao pico de maior intensidade q_{001} , através da relação:

$$Z_8 = \frac{2\pi}{q_{001}}, \quad (4.1)$$

Onde q_{001} é obtido a partir dos dados experimentais. Considera-se constante a posição de cada plano cristalino na célula unitária. A partir de Z_8 determinamos as posições relativas Z_j dos planos cristalinos da célula unitária superiora, ou seja:.

$$\mathbf{Z}_4 = \frac{Z_8}{2}, \mathbf{Z}_5 = Z_8 - Z_3, \mathbf{Z}_6 = Z_8 - Z_4 \text{ e } Z_7 = Z_8 - Z_1 \quad (4.2)$$

Na Tabela 4.1 apresentamos detalhadamente o que foi descrito anteriormente.

Tabela 4. 1: Posição e proporção dos elementos descritos na Figura 1, para o caso de 0WL.

Tabela das Posições Z_j e proporções n_j			
Z_j	Posição Z_j (Å)	Proporção n_j dos elementos	
Z_0	0,0	nLi	0,6
		nMg	2,4
Z_1	1,09	nF	2,0
		nO	4,0
Z_2	2,70	nSi	4,0
Z_3	3,28	nO	6,0
Z_4	5,15	nLi	1,2
Z_5	7,02	nO	6,0
Z_6	7,06	nSi	4,0
Z_7	9,21	nF	2,0
		nO	4,0
Z_8	10,30	nLi	0,6
		nMg	2,4

Em se tratando de 1WL o valor de Z_8 é em torno de 12,08 (Å) obtido experimentalmente a partir da posição q_{001} . Procedimento semelhante pode ser adotado para outros estados de hidratação. Entretanto para estados de Hidratação maior que 1WL a posição do íon intermediário (neste caso o Li) não é descrita de maneira única utilizando a relação $Z_4 = \frac{Z_8}{2}$ [15].

O fator de Polarização e de Lorentz é dado pela equação (2.33). No limite de medidas com alta resolução, para um cristal perfeito $\nu = 0$ e para um pó perfeito $\nu = 1$ [13]. Para as argilas naturais e medidas com resolução finita o correto valor de ν é desconhecida, e o máximo que se pode dizer é que elas estão entre esses dois casos [16].

Veremos a partir de nossos resultados que para nossa amostra $\nu \rightarrow 1$, ou seja, uma orientação semelhante à do pó perfeito. (todas as orientações são possíveis)

4.2- Motivação do Trabalho

Segundo estudos realizados [11] a posição do pico (001) da argila sintética Li-FH em função da umidade relativa apresentam estados de hidratação únicos. Diferente de outras argilas, como por exemplo, a Na-Fh, que possui estados inteiros de Hidratação, ou seja, 0WL, 1WL, 2WL e 3WL, a Li-Fh tem um estado intermediário 1,5WL.

Neste trabalho a posição do Pico (001) foi utilizada para o estudo do comportamento do processo de intercalação de água, nesta argila, tendo como parâmetro de controle a umidade relativa na amostra. A Figura 4.2, resume o trabalho citado.

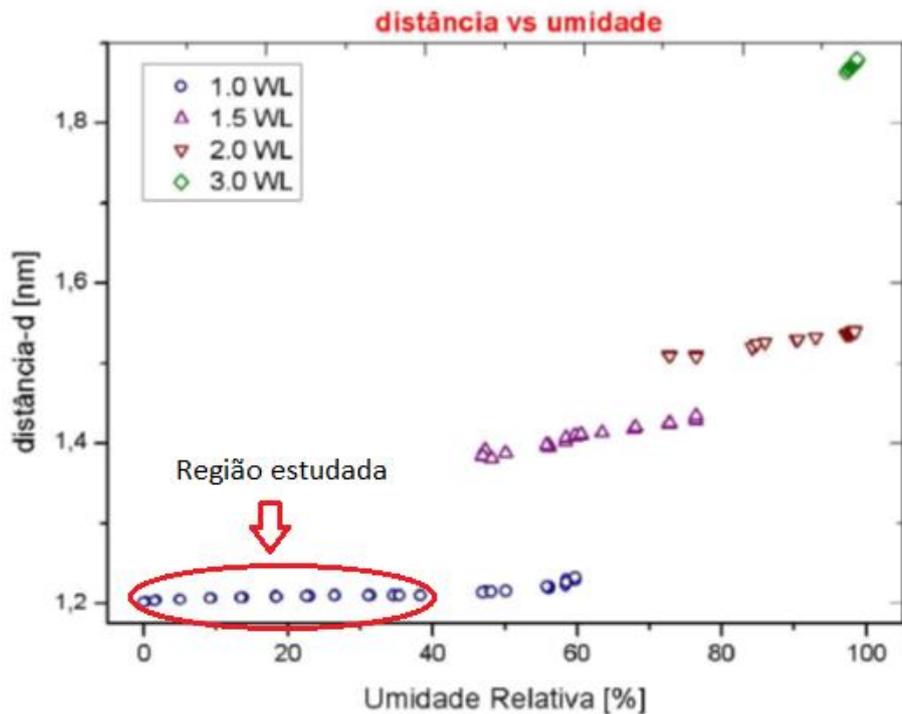


Figura 4. 2: Comportamento da distancia interplanar em relação à umidade relativa. Na figura podemos observar o comportamento discretos dos vários estados de hidratação para a Li-Fh. Percebemos picos intermediários, coexistindo com picos puros, principalmente nas regiões de 45% à 60% de umidade relativa entre 1WL e 1,5WL, nas regiões de 65% à 80% entre 1,5WL e 2WL. Para a região destacada (círculo vermelho) foi ajustada uma função [12] e será a região estudada neste trabalho

E para a região de 1WL o autor ajustou funções que descrevem o comportamento desta região [11] (Figura 4.3).

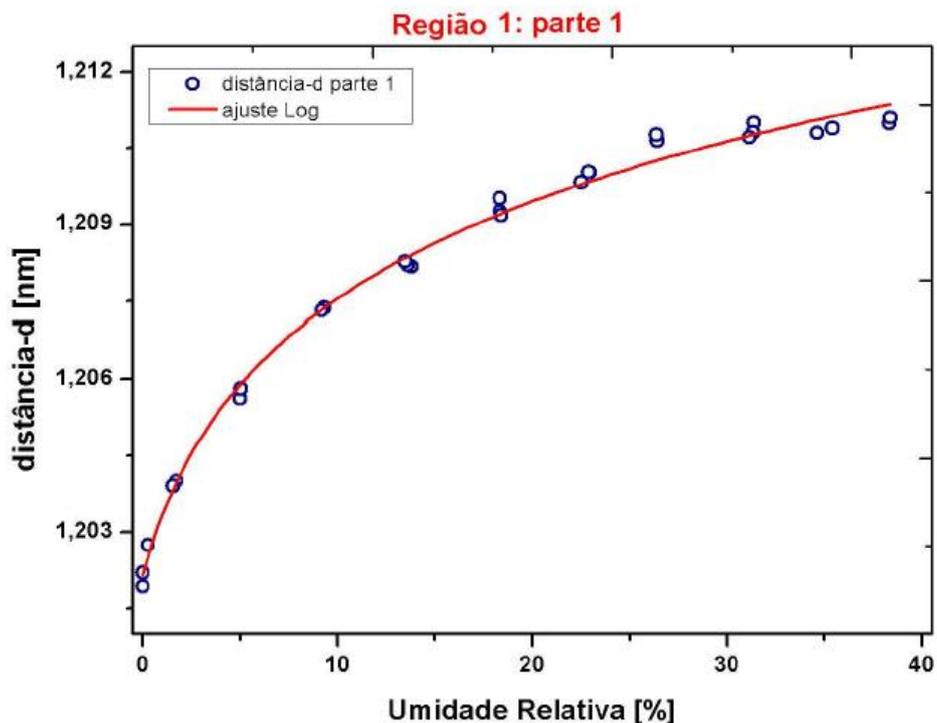


Figura 4. 3: Zoom da região destacada na Figura 2. Ajuste de uma função logarítmica para a região de até 40% de umidade relativa de 1WL.

Para esta região foi ajustado uma função logarítmica, cujo objetivo era obter a função inversível para os propósitos do trabalho citado [11] dada por:

$$d(RH) = d_0 + d_m \ln(RH + h)$$

Onde d é a distância interplanar, RH é a umidade relativa e d_0 , d_m e h são parâmetros de ajustes.

Tabela 4. 2: Tabela de valores dos parâmetros

Parâmetro	Valor	Erro
d_0	1,1996	$4,970 \times 10^{-4}$
d_m	0,00318	$0,00318 \times 10^{-4}$
h	2,24165	0,32175

Na Figura 4.3, para o intervalo de umidade apresentado, a variação da distância interplanar foi de $\Delta d \approx 1,211 - 1,203 = 0,008 \text{ \AA}$. Este resultado

mostra que, apesar da variação significativa, da umidade não houve mudança do estado de hidratação, pois, a água preenche primeiramente o espaço intermediário, para só então provocar sua mudança de estado de hidratação. A questão que surgiu foi: seria possível determinar, através da técnica de espalhamento de raios-X a dinâmica desta intercalação? Propusemos, então, estudar as reflexões de ordem superior em busca de um comportamento que nos permitisse observar isto. O procedimento adotado foi o de simular o processo de preenchimento de água para esta região específica e depois com os dados experimentais que temos (não foram direcionados para esta análise) verificar sua possibilidade. A pequena variação da distância entre planos intermediários em função da umidade permite-nos supor com certo grau de confiabilidade que o íon Li pode ser descrito como estando na posição $Z_4 = \frac{Z_8}{2}$ assim como as moléculas de água, para o regime de 1WL, como apresentado na Figura 4.1.

Lembrando que, para estados de Hidratação maior que 1WL a posição do íon intermediário (neste caso o Li) não é descrita de maneira única (o confinamento das moléculas de água apresenta maior liberdade).

Nosso trabalho está dividido em duas partes, na primeira parte pretendemos verificar a partir do ajuste da expressão (Fator de estrutura) a posição do íon intercalante entre as placas da argila (posição Z_4), o valor de ν para as situações de 0WL e 1WL. E, também, para a camada de 1WL estimar o número de moléculas de água na posição intermediária.

Na segunda parte do trabalho estudamos o comportamento dos picos de reflexão de alta ordem quando inseridas moléculas de água na camada intermediária, considerando fixa as distâncias interplanares para o caso de 1WL. Também nesta etapa comparamos os resultados simulados com dados experimentais.

4.3- Parte 1- Obtenção dos Parâmetros Z_4 , v e n_0

Para obter as informações a respeito da posição do íon intercalante (Z_4), do valor de v e do número de moléculas de água intercaladas na estrutura da argila (n_0), deve-se considerar além da expressão para o fator de estrutura os termos de Lorentz -Polarização e o termo de temperatura ou fator de Debye-Waller.

Como dito anteriormente, a posição Z_4 está relacionada com a posição Z_8 advinda de dados experimentais, através da relação :

$$Z_4 = \psi \cdot Z_8$$

Onde ψ é um parâmetro de ajuste que fornece a posição relativa de Z_4 .

No Apêndice A, apresentamos o programa escrito na linguagem *MATLAB* (que também pode ser utilizada no *OCTAVE* ou *SCILAB*) que faz o ajuste dos parâmetros acima descritos. Foi utilizada a ferramenta “*cftool*” que permite fazer ajustes de mínimos quadrados. Para acessar o programa descrito no Apêndice A, utilizamos o comando $f(x) = gg0wl(x, s, nLi0, psi, 0.609, 1901, 1.554)$, onde s , $nLi0$ e psi são os parâmetros a serem ajustados, correspondentes respectivamente ao v , $n_{Li_{ion}}$ e ψ . Ao alimentar o programa existe a possibilidade de limitar os intervalos superior e inferior dos valores ajustados, baseado no conhecimento físico do problema. Pela fórmula química (Seção 1.4) $n_{Li_{ion}}$ é limitado ao valor de 1,2. E o índice v está no intervalo entre 0 e 1, como dito anteriormente. Também na expressão acima os valores 0.609, 1.901, 1.554 são respectivamente a posição e a intensidade do pico (001) e o comprimento de onda dos raios-X utilizados no experimento (agosto/2013) descrito acima.

Os resultados do ajuste obtidos podem ser observados na Figura 4.4 e Tabela 4.3.

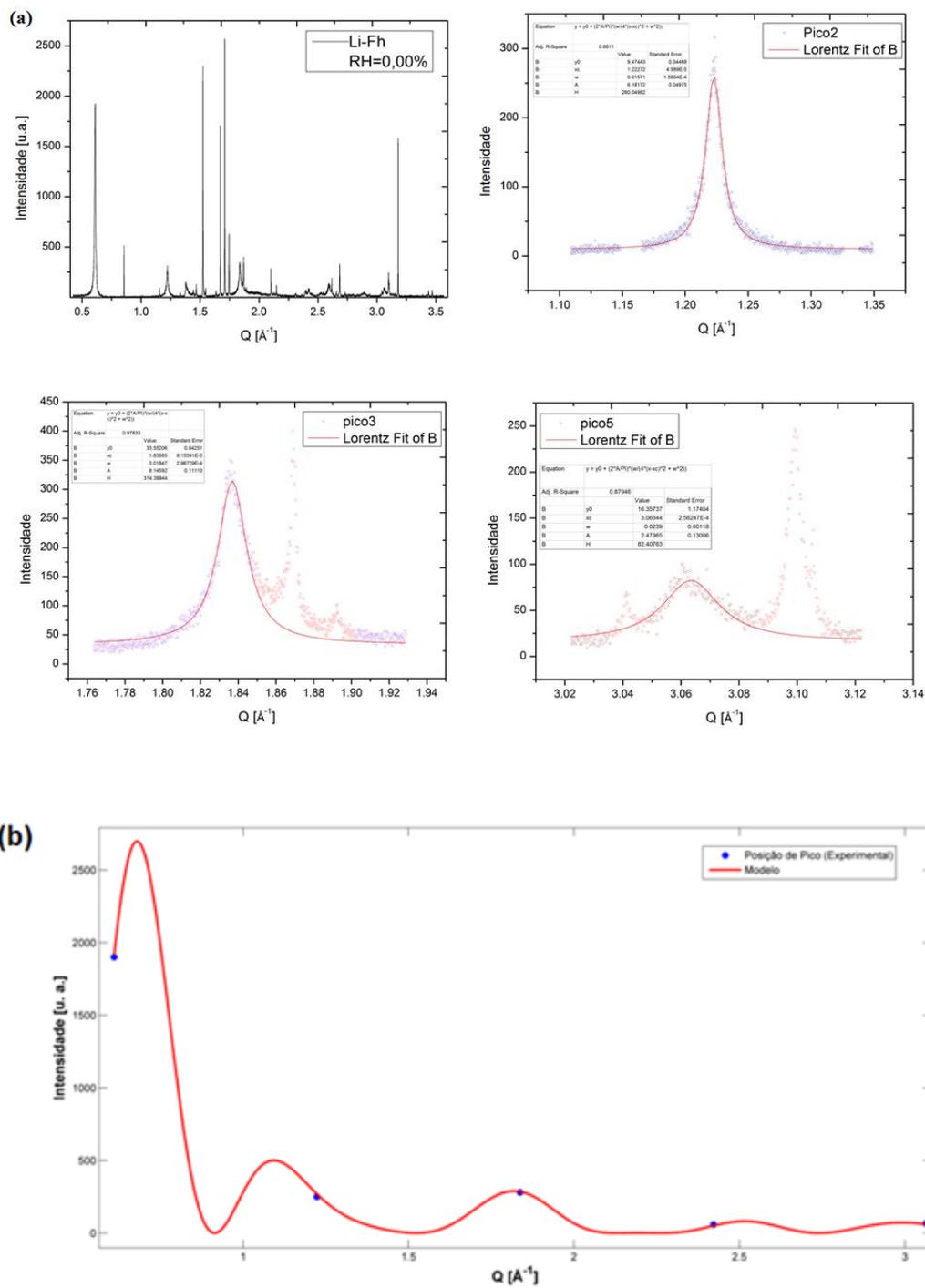


Figura 4. 4: (a) Dados experimentais do projeto LMLS #XRD2-15197 e os ajustes feitos para os picos (001-006) com os resultados de suas respectivas amplitudes versus posição de pico; (b) Ajuste por mínimos quadrados (curva vermelha) dos parâmetros descritos a partir dos dados experimentais (azul) para o caso de OWL

Na Tabela 4.3, estão descritos os valores ajustados

Tabela 4. 3: Parâmetros de ajuste obtidos do programa “gg0wl.m”.

f(x) = gg0wl(x, s, nLi0, psi, 0.609, 1901, 1.554)	
Parameter	Value
nLi0	1.2 (<i>fixed at bound</i>)
ψ	0.4977 (-3.168, 4.164)
s	0.999 (<i>fixed at bound</i>)

Estes resultados confirmam que o íon intercalante (Li) está na posição intermediária $Z_4 = \frac{Z_8}{2}$ e que o valor de $\nu = 0,999$ mostra que a orientação da nossa amostra está mais próxima do comportamento de pó.

Na segunda etapa para o caso de 1WL, admitimos que a posição do íon intercalante e do Oxigênio da molécula de água estão na posição intermediária ($Z_4 = 0,5 \cdot Z_8$)[17] onde Z_8 para este caso foi obtido a partir de $(\frac{2\pi}{q_{001}})$, onde ($q_{001} = 0.5188$).

Procedendo de maneira semelhante ao descrito anteriormente, utilizamos o comando $f(x) = gg1wl(x, s, nO4, 0.5188, 7855.8442, 1.554)$, onde os parâmetros a serem ajustados são s e $nO4$ correspondendo, respectivamente, ao índice de orientação ν e ao número de Oxigênios da molécula de água intercalada. Neste caso os valores $0.5188, 7855.8442, 1.554$ são respectivamente a posição e intensidade do pico (001) e o comprimento de onda dos raios-X utilizados no experimento (agosto/2013) para o caso de 1WL.

Os resultados do ajuste obtidos podem ser observados na Figura 4.5 e Tabela 4.4.

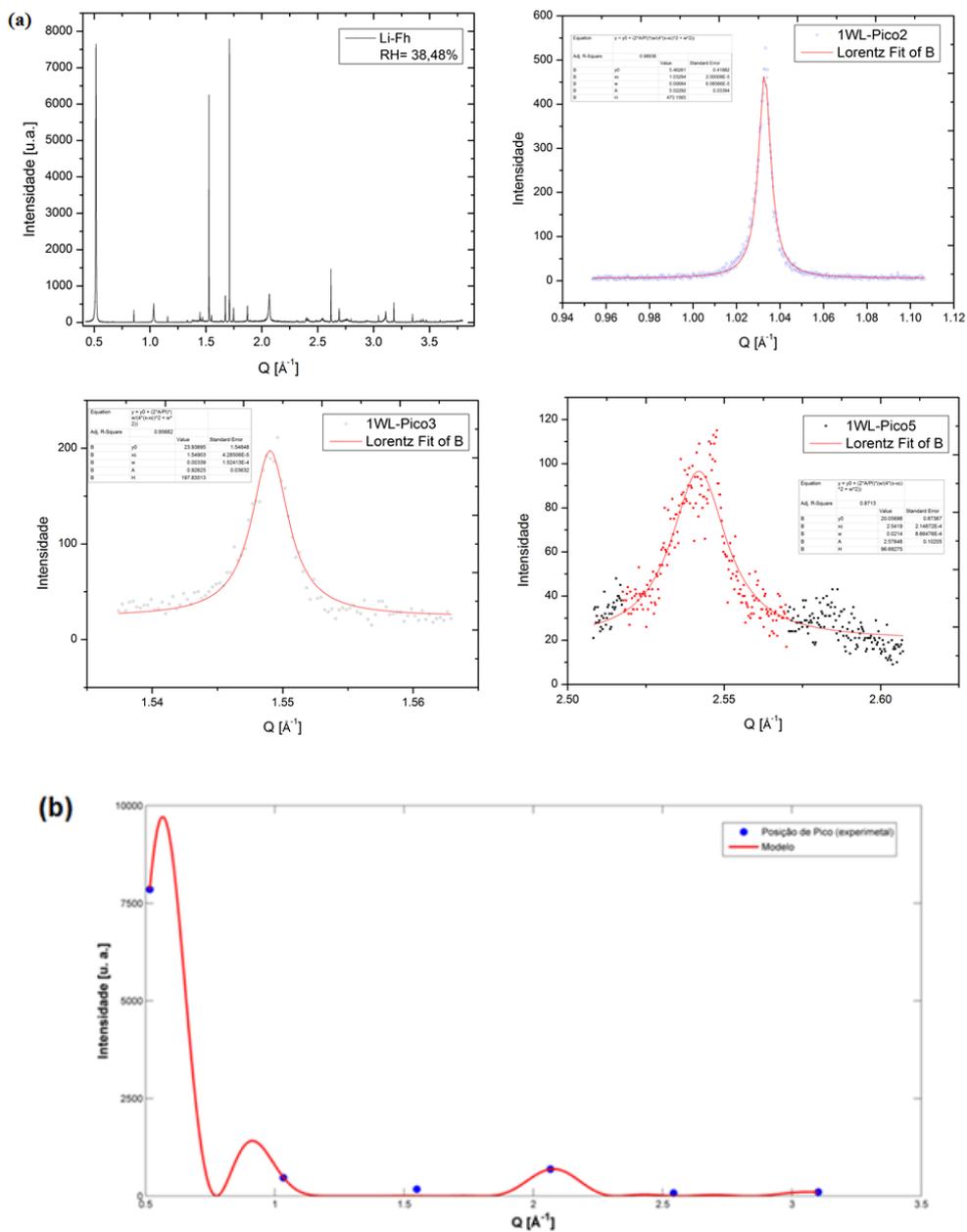


Figura 4. 5: (a) Dados experimentais do projeto LNL #XRD2-15197 e os ajustes feitos para os picos (001-006) com os resultados de suas respectivas amplitudes versus posição de pico; (b) Ajuste por mínimos quadrados (curva vermelha) dos parâmetros descritos a partir dos dados experimentais (azul) para o caso de 1WL

Na Tabela 4.4 temos os valores atribuídos aos parâmetros pelo programa:

Tabela 4. 4: Parâmetros do Programa de simulação para 1WL.

f(x) = gg1wl(x, s, nO4, 0.5188, 7855.8442, 1.554)	
Parâmetros	Valores
nO4	1.5 (-1.309, 4.498)
s	0.8113 (0.4464, 1.176)

Para o valor de $v = 0,8133$ (menor que 0,999 do caso anterior), é razoável supor que as moléculas de água favorecem a certa orientação da amostra, mas mesmo assim está próxima do comportamento de pó.

O parâmetro $nO_4 = 1,5$ corresponde ao número de moléculas de água por célula unitária obtidos para esta situação particular de 1WL. Esse valor será utilizado como parâmetro de referência na segunda parte deste trabalho.

4.4- Parte 2- Inserção de água para o regime de 1WL

Nosso objetivo principal, nesta parte do trabalho, é analisar o comportamento do Fator de Estrutura da célula unitária desta argila (Li-FH) quando intercalar água entre suas camadas para os picos de alta ordem.

As moléculas de água foram introduzidas no cálculo do fator de estrutura e o comportamento dos picos de alta ordem foi gerado em função do número dessas moléculas. Para o caso dos raios-X é suficiente considerar a molécula de Oxigênio, pois a contribuição dos Hidrogênios para o espalhamento é muito pequena.

Optamos pela primeira camada de água (1WL), pois como vimos anteriormente, é possível supor que essas moléculas estejam na região intermediária entre as placas ($Z_4 = 0,5 \cdot Z_8$). Além disso, o grau de liberdade na direção perpendicular à superfície das placas, da região intermediária é bem menor em relação a outros estados de hidratação.

Utilizando o código descrito no Apêndice A, e adaptando para a linguagem algébrica do MAPLE, fizemos simulações da expressão $|F(q)|^2$, anteriormente descrita na equação 2.32, onde o único parâmetro de alimentação do programa

foi o número de moléculas de Oxigênio (aqui denotado por O4). A Figura 6 mostra os resultados dessa simulação para a situação entre 1 e 10 moléculas de Oxigênio.

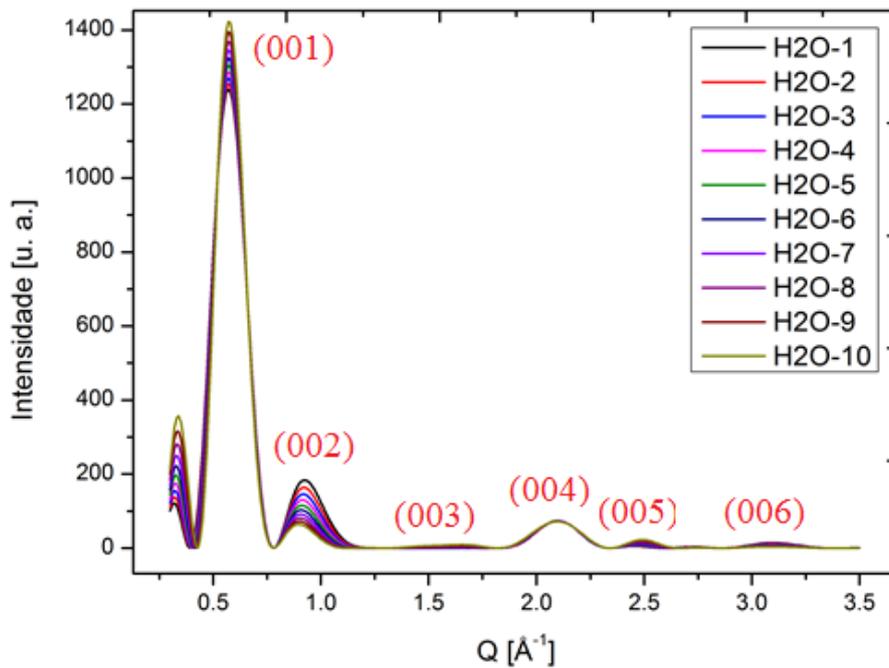


Figura 4. 6: Gráfico das intensidades do comportamento do fator de estrutura com a inserção de moléculas de Oxigênio, onde, por exemplo, H2O-8 significa inserção de 8 moléculas de água

A simulação mostrou comportamentos interessantes para as intensidades dos picos de alta ordem, cujo resultado está descrito na Figura 4.7.

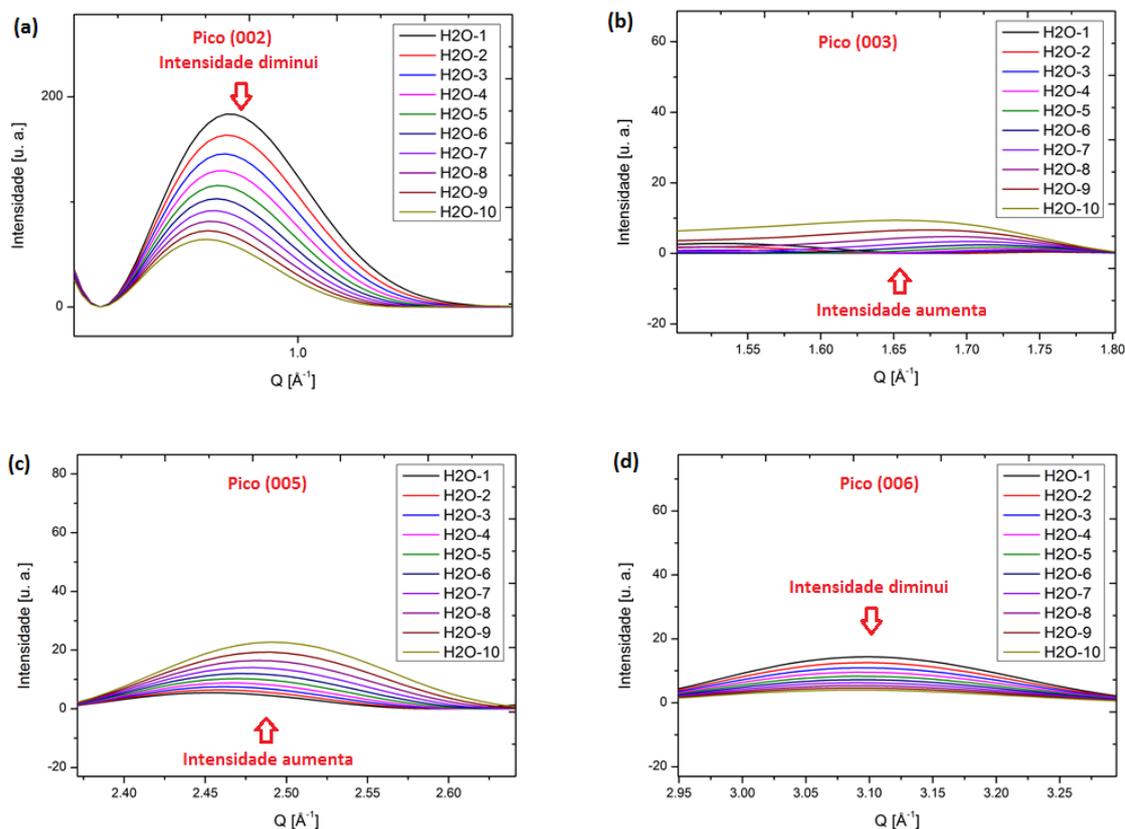


Figura 4. 7: Zoom do gráfico do comportamento do fator de estrutura com a inserção de moléculas de água para o caso de 1WL, onde: (a) e (d) região (002) e (006) a seta indica que intensidade do pico diminui quando inseridos moléculas de água; (b) e (c) região (003) e (005) a seta indica que a intensidade do pico aumenta

Deve-se lembrar aqui que as posições de pico mostradas na Figura 4.7 acima não são os picos advindos da condição de Bragg para o espalhamento de raios-X. Eles são decorrentes da utilização única do termo $|F(q)|^2$ na equação (2.31).

Para os picos (002) e (006), Figura 4.7(a) e (d), vemos que à medida que o número de moléculas de Oxigênio aumenta o pico vai diminuindo. Para os picos (003) e (005), Figura 4.7(b) e (c), a intensidade do pico aumenta proporcionalmente ao número de Oxigênios inseridos. E finalmente, percebemos que o pico (004), Figura 4.8, não sofre mudança significativa com o aumento do número de moléculas de água.

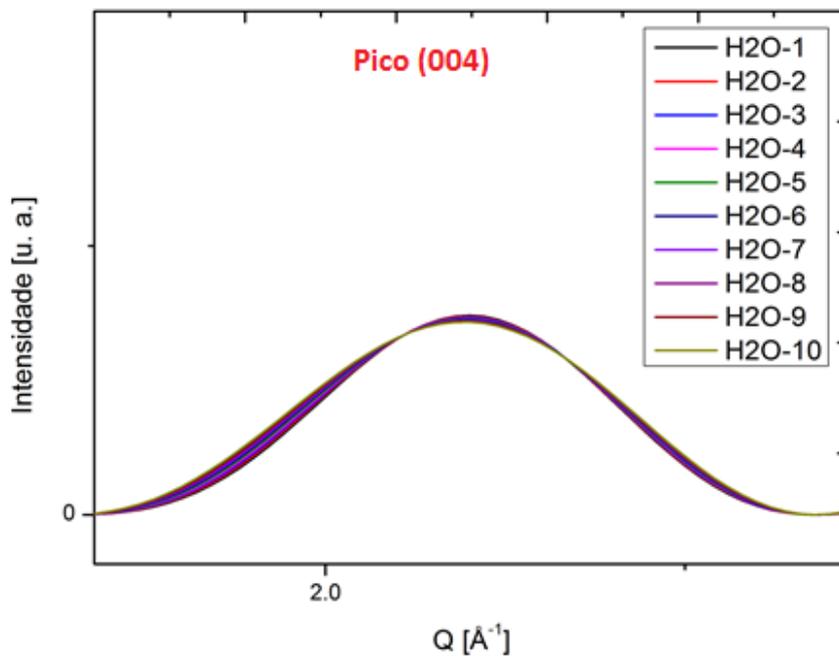


Figura 4. 8: Zoom do gráfico do comportamento do fator de estrutura com a inserção de moléculas de água para o caso de 1WL, pico (004).

No caso acima do pico (004), o fato de ele permanecer constante permite que ele seja utilizado como padrão de referência e permita comparar dados advindos de experimentos distintos, pois sabemos que intensidade também está associada uma série de fatores não relacionados com a amostra.

Para tornar um pouco mais realista os nossos cálculos introduzimos a função interferência (ϕ) aos dados (Apêndice B). Escolhemos como função interferência (ϕ) Gaussianas de mesma largura e amplitude situadas nas posições de reflexão (001-006).

4.4.1- Simulação com o cálculo da Função Interferência.

Baseando-se na equação (2.30), que atribui a forma de uma Gaussiana para representar a soma sobre os sítios da rede cristalina a nossa função interferência será dada por:

$$\phi(q) = e^{-\frac{(q-n.q_c)^2}{0,001}}$$

Onde q_c é a posição do pico de maior intensidade, tirado de dados experimentais e n é um número inteiro que corresponde aos picos de ordem superior. O valor 0,001 está associado à largura da Gaussiana e consequentemente ao tamanho do cristal estudado. Não estamos interessados nesse tipo de análise e portanto, mantivemos esse valor típico constante.

As Figuras 4.9 e 4.10 a seguir foram obtidas a partir de procedimentos semelhante ao item anterior, acrescidas da contribuição da função interferência.

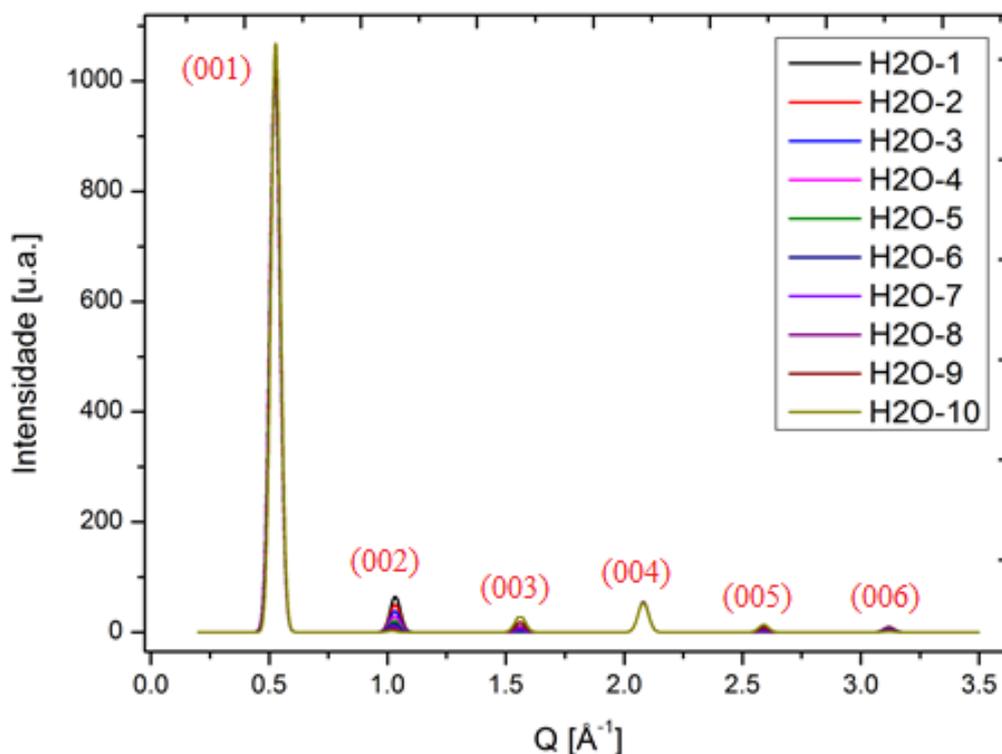
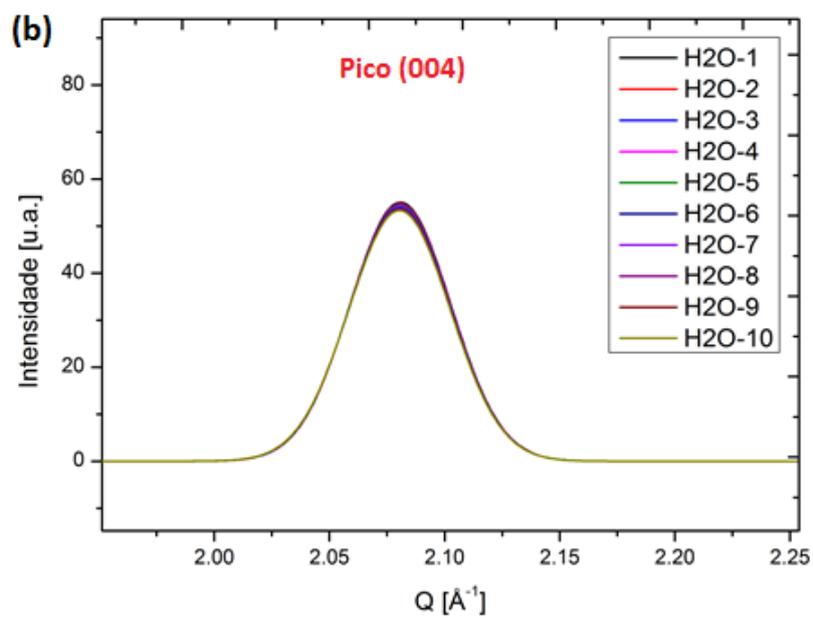
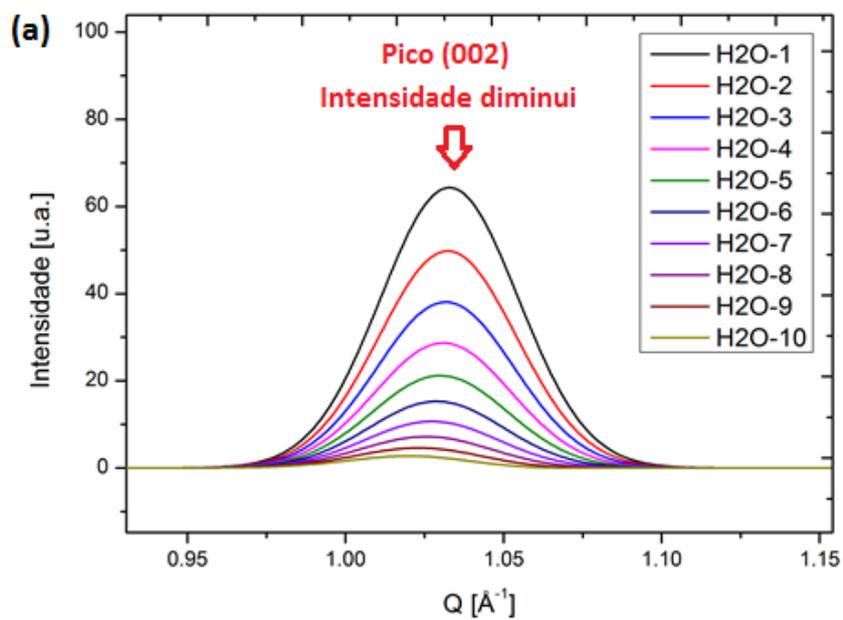


Figura 4. 9: Gráfico das intensidades (equação. 2.31) em função do número de moléculas de água.

Após inserir a função interferência a largura da Gaussiana *convolui* a expressão para o Fator de Estrutura da célula unitária $|F(q)|^2$ e sua posição de pico obedece a Lei de Bragg. Os mesmos comportamentos, quanto a relação

inserção de água e intensidade de pico (Figura 4.10), anteriormente analisados, se mantêm.



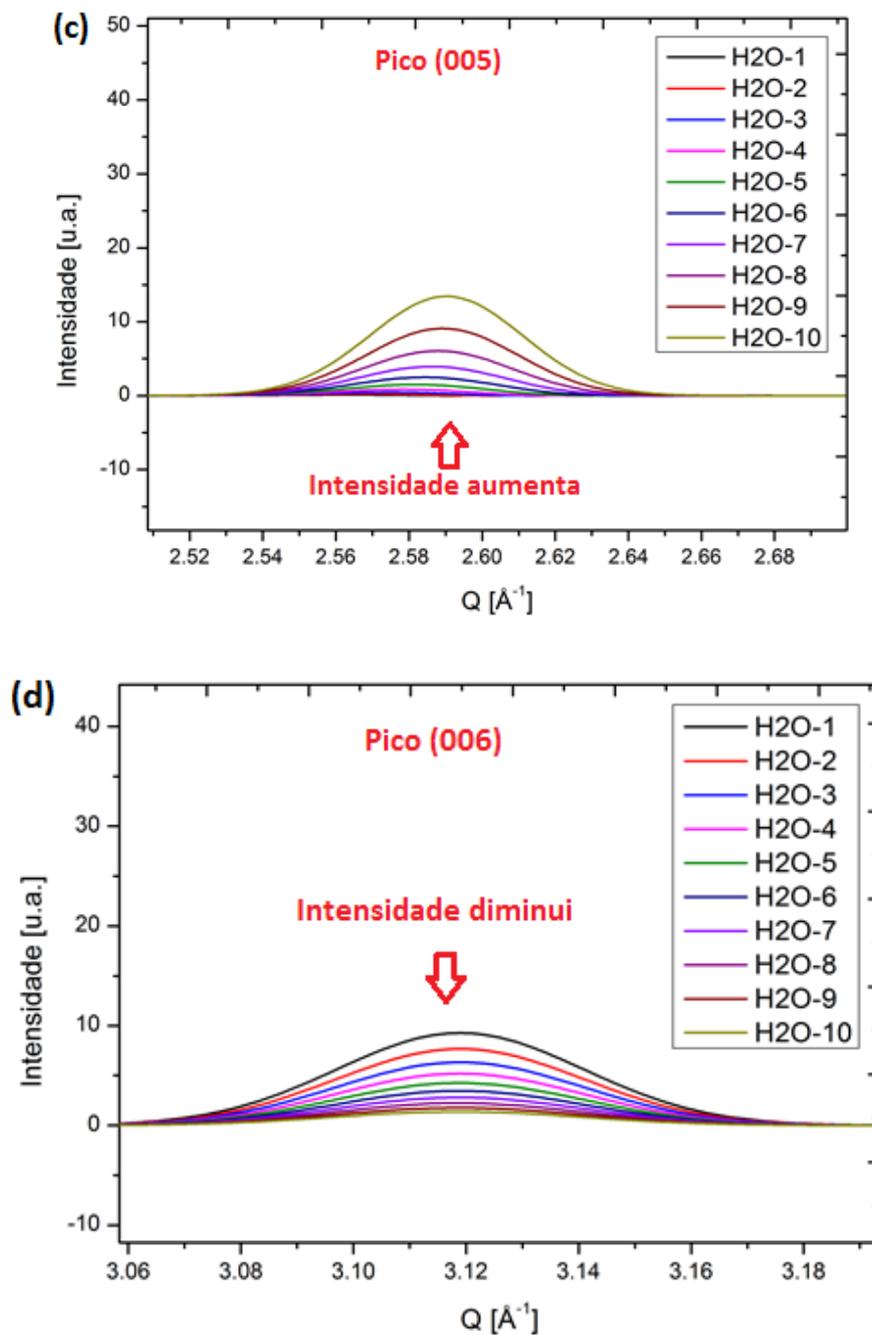


Figura 4. 10: Zoom do gráfico das intensidades em função da inserção de moléculas de água: (a) e (d) pico (002) e (006), respectivamente, diminuem a intensidade; (b) pico (004) cuja intensidade não altera; (c) pico (005) intensidade aumenta.

4.4.2- Intensidade de Pico – Modelo e Experimento.

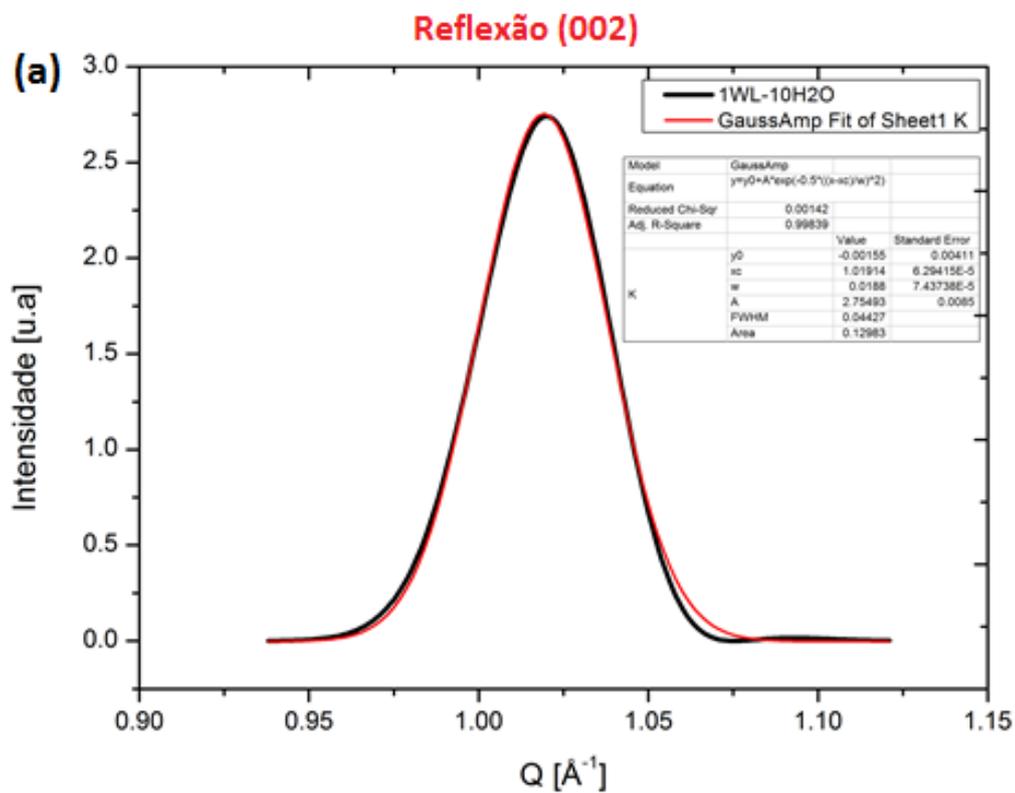
O objetivo desta parte do trabalho é verificar o comportamento da amplitude de espalhamento (intensidade) em função do número de moléculas

de água inseridas na camada intermediária. Esta verificação está dividida em duas etapas: a primeira etapa mostra-se teoricamente como a amplitude para cada uma das reflexões se comporta como função das águas inseridas. A segunda etapa objetiva ajustar Gaussianas aos dados experimentais do projeto de pesquisa LNLS #XRD1- 14379, numa região intermediária do estado de 1WL, e comparar estes resultados com os da primeira etapa no intuito de confirmar o modelo sugerido.

Etapa 1.

Para cada reflexão simulada foi ajustada uma Gaussiana amplitude

$I = I_0 + I_M e^{-\left(\frac{q-q_c}{w}\right)^2}$. Na Figura 4.11 têm-se alguns exemplos destes ajustes.



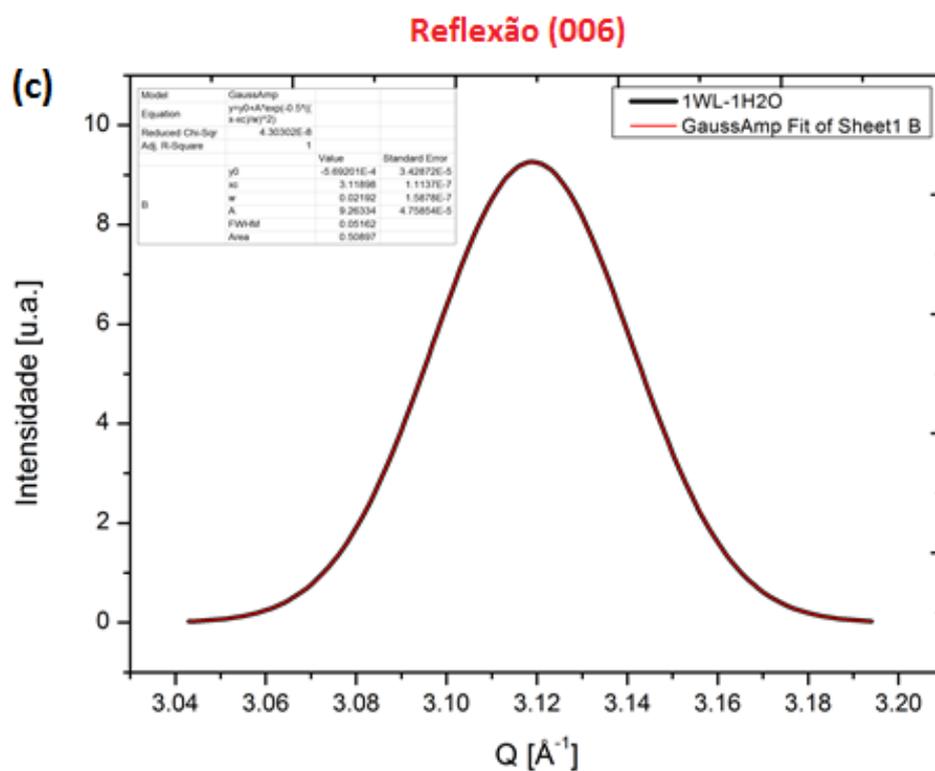
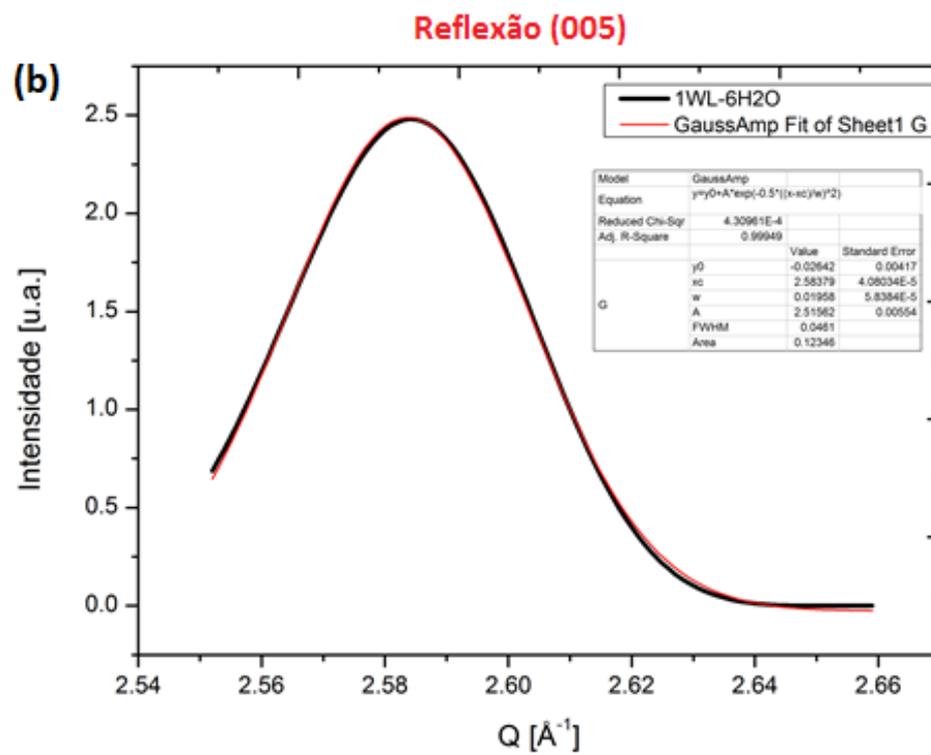
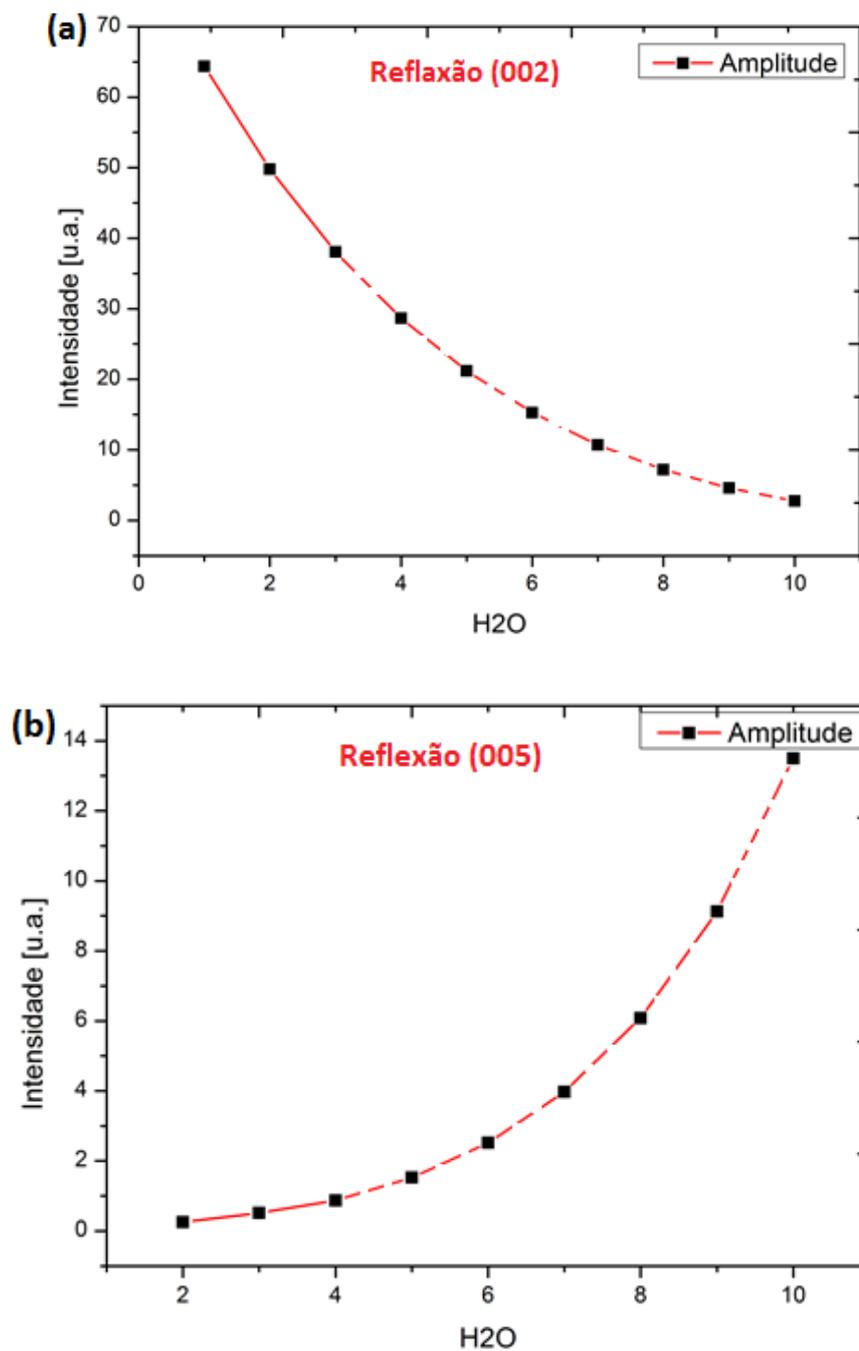


Figura 4. 11: Ajustes de Gaussianas:(a) pico (002), para 9H2O ; (b) pico (005), para 6H2O ; (c) pico (006), para 1H2O.

A Figura 4.12 mostra a amplitude de espalhamento (intensidade I_M) em função do número de moléculas de água para reflexões (002) (005) e (006) no caso simulado.



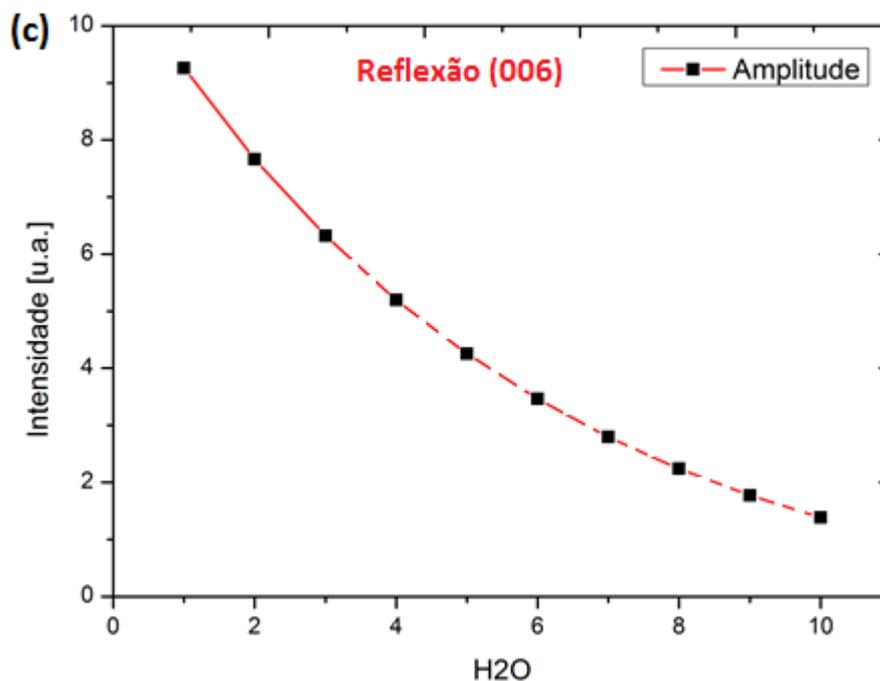


Figura 4. 12: Gráfico das amplitudes de espalhamento em função do número de moléculas de água, inseridas na camada intermediária:(a) região (002) ; (b) região (005) ; (c) região (006). A linha tracejada representa uma situação que possivelmente não seria atingida experimentalmente.

Nesta figura (Figura 4.12) a linha está dividida em linha contínua e linha tracejada. É fato que existe uma diferença entre o simulado e o experimental por que a partir de certo número de moléculas de água inserida, o sistema muda de estado de hidratação.

Baseado no cálculo feito na primeira parte deste trabalho (4.3-Parte1) associamos o número 1,5 moléculas de água ao valor de umidade relativa 38,48 %. Pode-se, portanto, supor que não mais que 3 ou 4 moléculas de água por célula unitária seriam suficiente para a transição para outro estado de hidratação. O que se sabe é que há uma relação linear entre o número de moléculas de água e a umidade [19]. Então, a linha tracejada provavelmente numa situação real não seria atingida.

Num trabalho futuro cada valor de umidade relativa será investigado em relação ao número de moléculas de água.

O que se pode concluir desta primeira etapa é o comportamento aproximadamente linear na origem das intensidades em função do número de

moléculas de água inseridas. Crescente no caso da reflexão (005) e decrescente nas reflexões (002) e (006).

Etapa 2.

Nesta parte do trabalho objetivamos analisar dados experimentais e fazer uma analogia com os dados teóricos.

Os dados experimentais foram selecionados a partir de dados do projeto de pesquisa LNLS #XRD1-14379. Essa seleção usou como critério de escolha aquela região do estado de hidratação 1WL distante das vizinhanças de 0WL e 1,5WL.

Na Figura 4.13 apresentamos os picos escolhidos na região descrita acima.

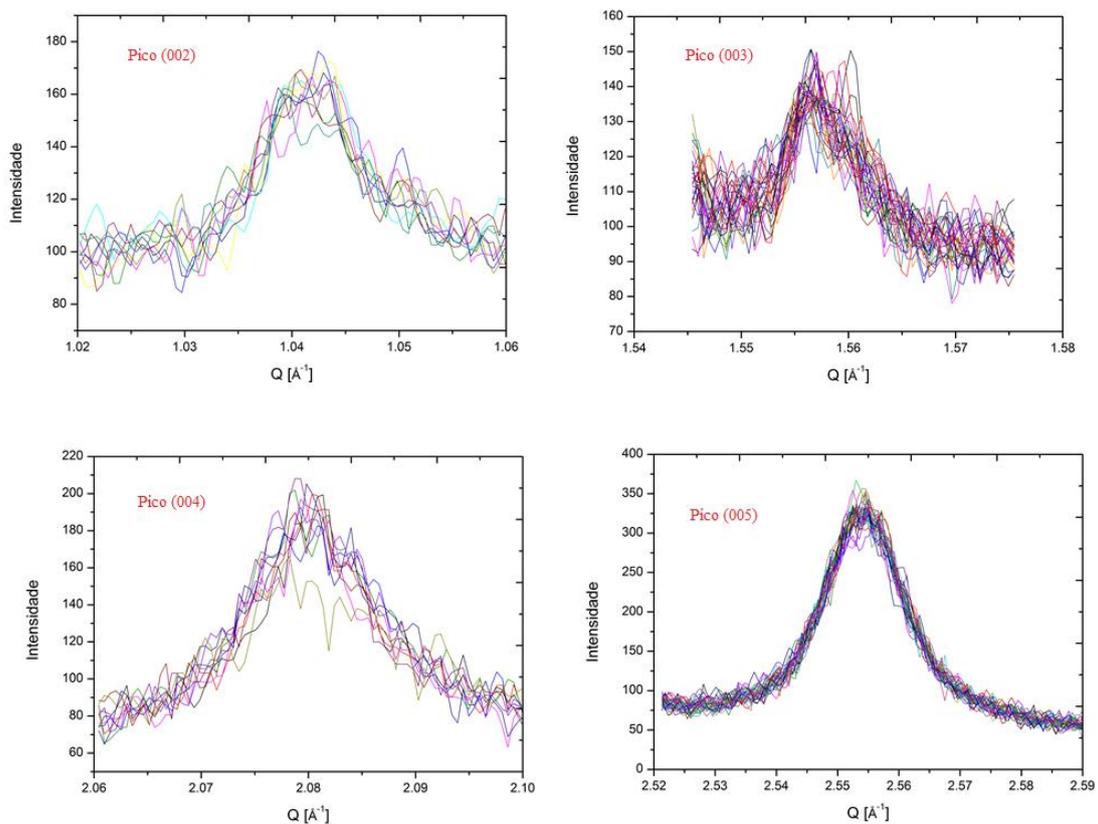


Figura 4. 13: Dados experimentais selecionados do projeto de pesquisa LNLS #XRD1-14379. Cada curva experimental está associada a um dado valor de umidade relativa.

Para cada reflexão e cada valor de umidade relativa, ajustamos uma Gaussiana-Amplitude com o intuito específico de obtermos o valor máximo da sua intensidade.

Na Figura 4.14, como exemplo, escolhemos representantes de alguns picos de reflexão (002), (005) e (006).

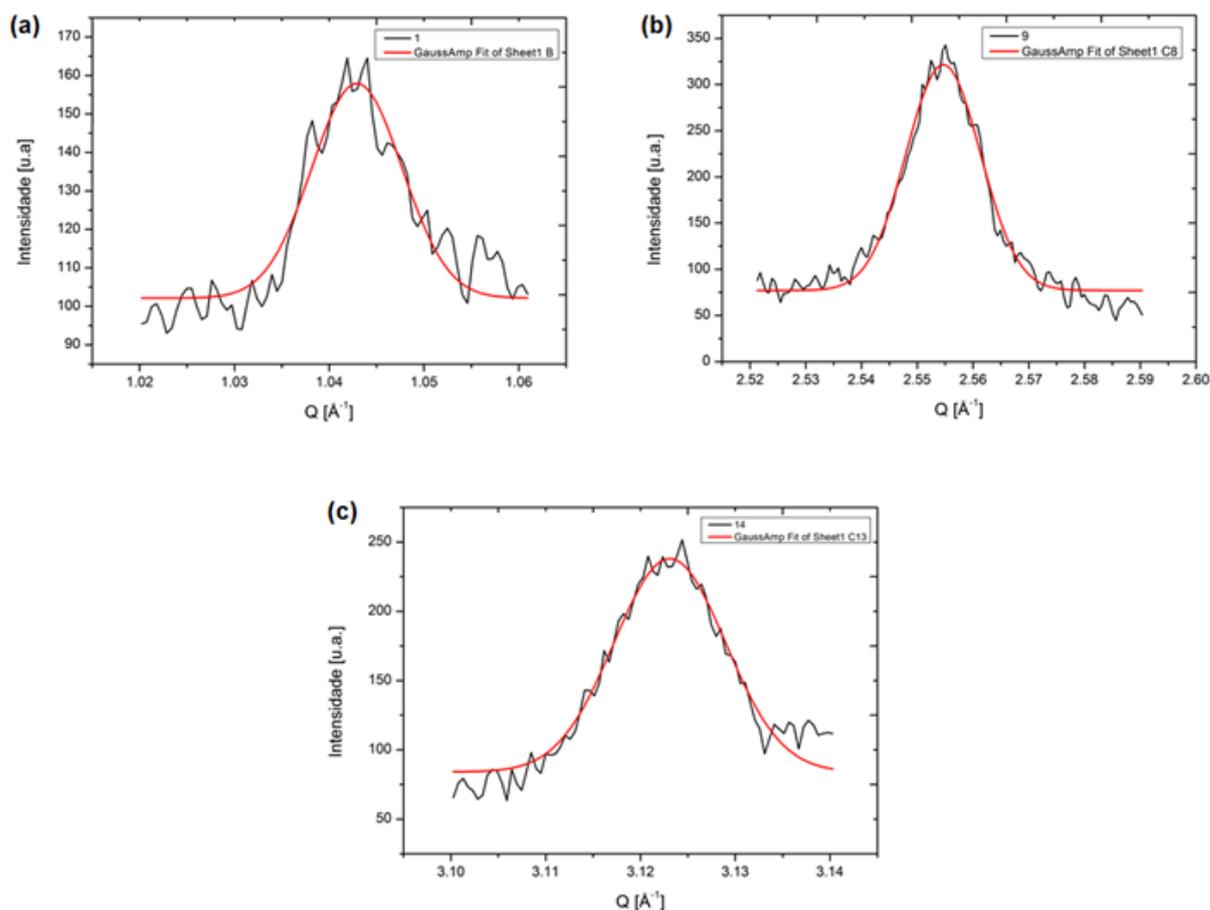
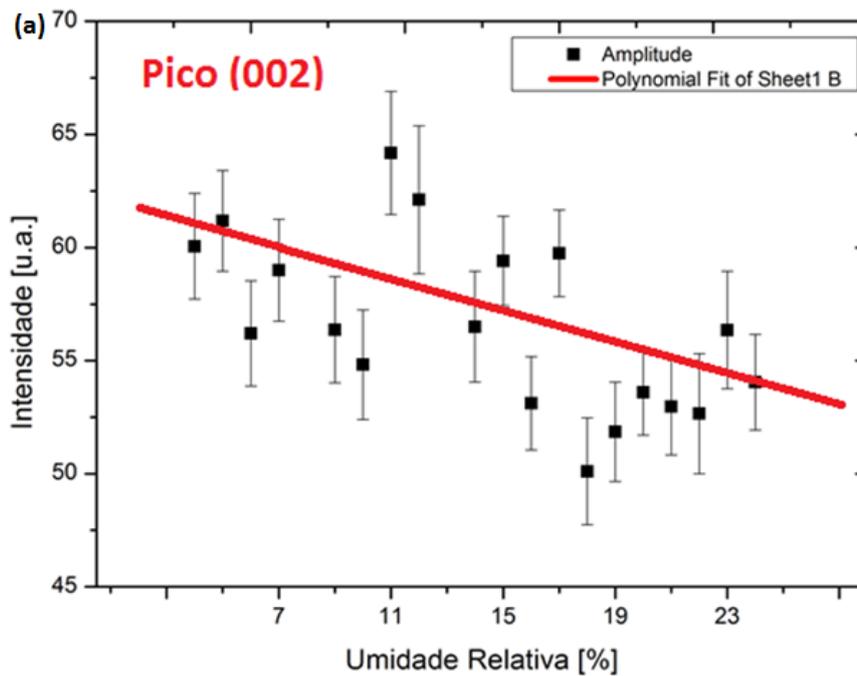


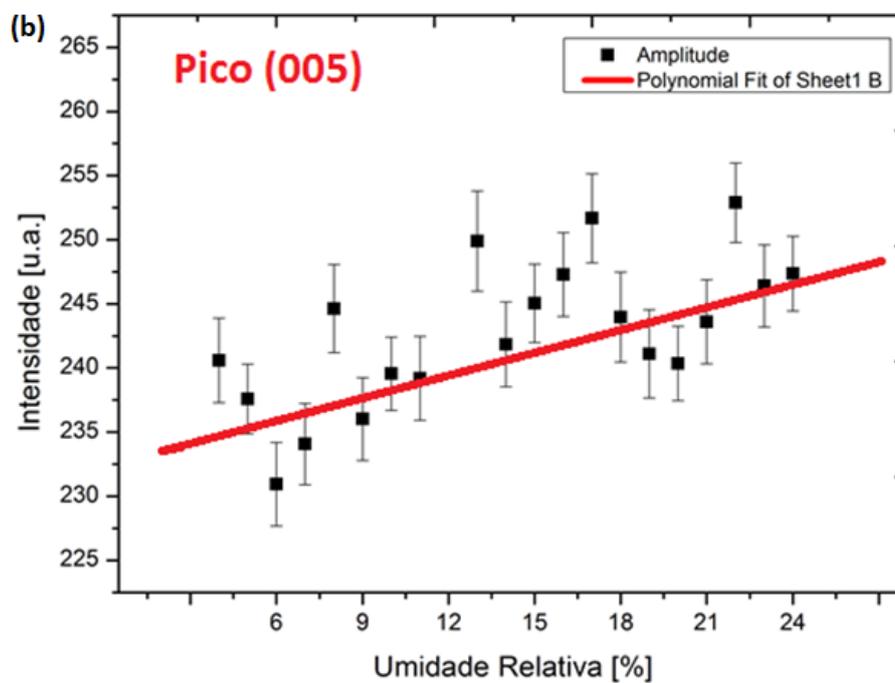
Figura 4. 14: Exemplos de ajustes de Gaussianas dos picos experimentais apresentados na Figura 16: (a) região (002); (b) região (005); (c) região (006).

Esses dados ajustados são representativos da qualidade de todos os outros picos. A exceção foi a família (003) de picos, que devido a sua baixa intensidade, não apresentou resultados confiáveis e por isso foram descartados. Comportamento semelhante foi observado com a família (004) de picos.

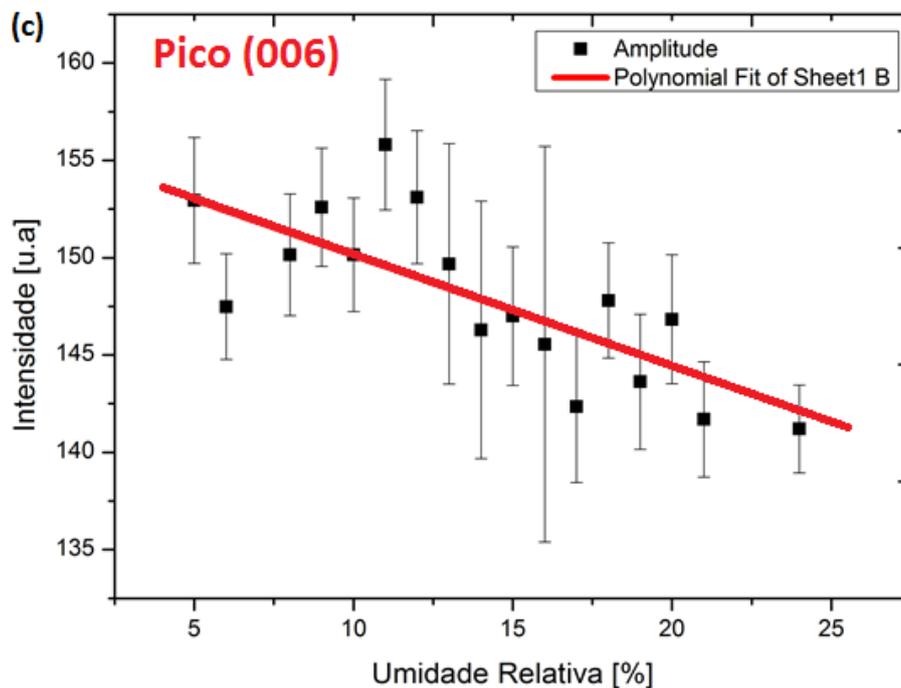
Os resultados dessa análise estão mostrados na Figura 4.15.



Equation	$y = \text{Intercept} + B1 \cdot x^1$		
		Value	Standard Error
B	Intercept	61.42352	1.8094
B	B1	-0.34844	0.11357



Equation	$y = \text{Intercept} + B1 \cdot x^1$		
		Value	Standard Error
B	Intercept	234.17849	2.32792
B	B1	0.58851	0.15068



Equation	$y = \text{Intercept} + B1 \cdot x^1$		
		Value	Standard Error
B	Intercept	155.82003	1.79781
B	B1	-0.5706	0.11548

Figura 4. 15: Gráficos das intensidades experimentais (pontos discretos) em função da umidade relativa e suas respectivas tabelas de valores ajustados: (a) pico (002); (b) pico (005) ; (c) pico (006). As linhas verticais são barras de erros associadas ao ajuste feito para cada amplitude. As retas vermelhas são ajustes lineares mostrando o comportamento em função da umidade relativa para cada um dos picos acima descritos.

Os gráficos da Figura 4.15 são resultados dos ajustes feitos para a intensidade, ajustadas por Gaussianas, de dados experimentais selecionados na região de 1WL para os picos (002), (005) e (006). As barras de erros dão uma ideia clara da qualidade dos dados experimentais: estes foram obtidos do experimento LNLS #XRD1 14397, cujo objetivo foi analisar a dinâmica da intercalação de água na amostra de Li-Fh para todo intervalo de umidade relativa. Como o tempo de medida era limitado, o foco não foi para a região aqui estudada. Mesmo assim fizemos os ajustes acima mostrados para verificar a tendência da intensidade em função de cada pico. O parâmetro que nos interessa é o sinal da declividade da reta ajustada. Ele é negativo para os picos (002) e (006) e positivo para o pico (005). Isto está em acordo com os

gráficos da Figura 4.12, que também apresentam valores negativos de declividade para os picos (002) e (006) e positivo para o pico (005). Em ambos os casos estamos num regime linear. Quanto ao valor relativo das declividades não se pode fazer uma comparação quantitativa com esses dados experimentais. O ideal será fazer uma montagem, como a descrita no experimento LNLS #XRD2 15197 [14] e este será objeto de trabalho futuro.

CAPÍTULO 5

Apresentamos aqui as conclusões obtidas neste trabalho e as perspectivas futuras.

5.1- Conclusões e Perspectivas

O objetivo deste trabalho foi sugerir um procedimento experimental utilizando a técnica de espalhamento de raios-X para o estudo da dinâmica de intercalação de água em argilas. Baseado num modelo centrossimétrico para descrever o Fator de Estrutura da célula unitária dessas argilas [4], observou-se um comportamento diferenciado, entre eles, para a amplitude dos picos de reflexão de alta ordem.

À medida que a água entra na camada intermediária no regime de 1WL, mostramos que há diminuição da intensidade de espalhamento para as reflexões (002 e 006) e aumento para as reflexões (003 e 005) assim como não há mudança significativa na intensidade do pico (004). Para referendar o modelo apresentado utilizamos dados experimentais, acima descritos, e a análise dos picos apresentados confirmou qualitativamente o nosso modelo.

Estudos de picos de alta ordem para esse tipo de problema não é comum devido a sua baixa intensidade em relação ao pico (001). Isso demanda alta intensidade de raios-X encontrada nas fontes sincrotron. Outro parâmetro muito sensível é o controle da umidade que acreditamos ter atingido (*know-how*) no experimento de 2013 [14].

Como perspectivas futuras para que possamos fazer um estudo quantitativo desse problema é necessário levar em consideração os seguintes procedimentos:

a) Do ponto de vista experimental.

Realizar experimentos no LNLS sob a perspectiva da montagem experimental feita no projeto #XRD2 15197 [14]:

- i) Controle fino e estável da umidade na faixa de 1WL utilizando o controladores mássicos de fluxo de ar.
- ii) Utilização do cristal analisador de Germânio ou Silício para a qualidade dos dados.

- iii) Fazer varredura em torno dos picos (002 até 006).
 - iv) Estabelecer a relação direta entre umidade e número de moléculas de água.
 - v) Estender esta análise para outros elementos intercalantes, como por exemplo, o CO₂.
- b) Do ponto de vista teórico:
- i) Indexar outros índices de Miller relacionados com a terceira componente (h, k, 1), ((h, k, 2), ..., (h, k, 6).
 - ii) Considerar outros estados de hidratação, como por exemplo, 2WL e 3WL.
 - iii) Usar programas de 'Dinâmicas Molecular' para fazer análise destes estados de hidratação maior. '*Adsorption e Reflex*' do *Materials* por exemplo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fossum, J. in *Soft Condensed Matter: Configurations, Dynamics and Functionality*, A.T. Skjeltorp and D. Sherrington ed.; Editora Campus: Kluwer Academic, Amsterdam (2000).
- [2] DiMasi, E.; Fossum, J. O.; Gog, T.; Venkataraman, C. *Phys. Rev. E* 2001, 64, 061704.
- [3] P. Souza Santos, S. Perche Toledo, Helena Souza Santos Caulins Halosícticos das Regiões Sudeste e Sul do Brasil. *Química Nova*, 30, 146-152 (1997).
- [4] da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Maløy, K. J.; Lutnæs, S. B. (2002) *Physical Review E*, 66, 011303.
- [5] Michels, L. E.; Hemmen, H.; Droppa Junior, R.; Grassi, G.; da Silva, G. J. and Fossum, J. O. (2012) Synchrotron X-ray scattering studies of Li-Fluorohectorite synthetic clay: Random intercalation states. *Proceedings of 2nd International Workshop on Complex Physical Phenomena in Materials*. Porto de Galinhas-PE, Brazil.
- [6] Ribeiro, L. *Estudo dos processos de intercalação e difusão de água em nanosilicatos sintéticos por espalhamento e absorção de raios X de sincrotron*, (Tese de Doutorado), UnB (2009).
- [7] da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; M L Y, K. J. Hydration Transitions in a Nanolayered Synthetic Silicate. A Synchrotron X-ray Scattering Study. *Physical Review B*, 67, 94114-94120 (2003).
- [8] H. Hemmen; L. R. Alme; J. O. Fossum and Y. Méheust X-ray studies of interlayer water absorption and mesoporous water transport in a weakly hydrated clay. *Physical Review E*, 82, 036315 (2010).
- [9] Hendricks, S.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 147–167.

- [10] Rômulo P. Tenório; Engelsberg, M.; Fossum, Jon Otto and da Silva, Geraldo J. Intercalated Water in Synthetic Fluorhectorite Clay. *Langmuir*, 26, 9703-9709 (2010).
- [11] Michels, L. E. *Dinâmica da umidade no preenchimento de meso e nanoporos em nanosilicatos sintético*, (Dissertação de mestrado),UnB- Instituto de Física- Brasília (2012).
- [12] Jens Als-Nielsen and Des McMorro Elements of Modern X-ray Physics. Wiley,UK, 2011.
- [13] Projeto de pesquisa LNLS #XRD1-14397, “*Humidity absorption and diffusion in nano-porus clays*”, (2012).
- [14] Projeto de pesquisa LNLS #XRD2-15197, “ *Studies of intercalated hydration of Li-Fluorhectorite clay*”, (2013).
- [15] G.W. Brindly and G. Brown, *Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-ray Identification* ~Mineralogical Society, London, 1980!, Vol. 5, Chap. 4, p. 257.
- [16] N.T. Skipper, K. Refson, and J.D.C. McConnell, *J. Chem. Phys.* **94**, 7434, (1991).
- [17] Duane Milton Moore and Robert C. Reynolds, Jr., *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd ed. ~Oxford University Press, New York, 1997!, Vol. 1, p. 90.
- [18] Lacerda, F.G.*Simulação Monte Carlo dos processos de intercalação d'água em argilas esmectitas visando aplicações no espalhamento de raios X*, (Monografia), UnB- Instituto de Física (2011).
- [19] Michels, L. E.; Hemmen, H. ; Rozynek,Z.; Rustenberg, K.H.;Plivelic, T.S.; da Silva, G.J.; Fossum, J.O. *Intercalation and Retention of Carbon Dioxide in Synthetic Fluorohectorite Clay at Near-Ambient Condition*, (to be Submitted),NTNU- Noruega (2013).
- [20] *Quím. Nova* vol.30 no.5 São Paulo Sept./Oct. 2007(Special calys: chemically modified clays - a review)
- [21] *Cerâmica* vol.56 no.338 São Paulo Apr./June 2010. (Utilization of smectit clays from the northeast of Brazil for preparing an organophilic adsorber)

APÊNDICE A- Código de Ajuste para programas de Simulação matemática.

Aqui descrevemos a sintaxe ajustado no programa *MATLAB* (*SCILAB*, *OCTAVE*) com o calculo do Fator de Estrutura para OWL.

```
function gN = gg0wl(x, s,nLi0, psi,xc, yc, lambda)    %

Z8 = 2*pi./xc; %xi := .6; xf := 3.5;
Z0 = 0;
Z1 = 1.09;
Z2 = 2.70;
Z3 = 3.28;
Z4 = psi.*Z8;
Z5 = Z8-Z3;
Z6 = Z8-Z2;
Z7 = Z8-Z1;

nMg0 = 2.4;
% nLi0 = 1.2;
nO1 = 4;
nF1 = 2;
nSi2 = 4;
nO3 = 6;
nLi4 = 1.20;

Dd = x.^2./(4*pi).^2;
vi = lambda./(4*pi);
v = xc;
Ddv = v.^2/(4*pi).^2;
yv = yc;

% Lorentz-Polarization
Lp = 1./(sqrt(1-(vi.*x).^2).*(vi.*x).^(s+1.0));
Lpv = 1./(sqrt(1-(vi.*v).^2).*(vi.*v).^(s+1.0));

%Debye-Waller
W = 1.58;
dw = exp(-W.*Dd);
dwv = exp(-W.*Ddv);
Lpdw = Lp.*dw.^2;

% Fatores de amplitudes
fLi = 3.0*exp(-.19.*Dd)./(1.0+.11444*x.^1.945).^1.94;
fvLi = 3.0*exp(-.19*Ddv)./(1.0+.11444*v.^1.945).^1.94;
```

```

f0 = 6.0*exp(-.19*Dd) ./ (1.0+0.7341e-1*x.^2.99).^309221;
fv0 = 6.0*exp(-.19*Ddv) ./ (1.0+0.7341e-1*v.^2.99).^309221;

fF = 9.264*exp(-.19*Dd) ./ (1.0+0.7527e-
2*(x+1.21).^3.72).^546+.7875;
fvF = 9.264*exp(-.19*Ddv) ./ (1.0+0.7527e-
2*(v+1.21).^3.72).^546+.7875;

fNi = 26.0*exp(-.29*Dd) ./ (1.0+.47476*x.^2.5865).^371347;
fvNi = 26.0*exp(-.29*Ddv) ./ (1.0+.47476*v.^2.5865).^371347;

fMg = 8.794*exp(-.47*Dd) ./ (1.0+0.958e-2*(x+0.7156e-
1).^2.3457).^546+1.2081;
fvMg = 8.794*exp(-.47*Ddv) ./ (1.0+0.958e-2*(v+0.7156e-
1).^2.3457).^546+1.2081;

fSi = exp(-0.6e-2*Dd) .* (14.0 ./ (1+0.3e-
1*x.^1.05).^4.68+.19497);
fvSi = exp(-0.6e-2*Ddv) .* (14.0 ./ (1+0.3e-
1*v.^1.05).^4.68+.19497);

% Fatores de amplitudes em x=0.
f0Li = 3;
f0F = 9.264;
f0O = 6;
f0Ni = 26;
f0Mg = 8.794;
f0Si = 14;

G0 = nLi0.*fLi.*cos(Z0.*x)+nMg0.*fMg.*cos(Z0.*x);
Gv0 = nLi0.*fvLi.*cos(Z0.*v)+nMg0.*fvMg.*cos(Z0.*v);

G1 = nO1.*fO.*cos(Z1.*x)+nF1.*fF.*cos(Z1.*x);
Gv1 = nO1.*fvO.*cos(Z1.*v)+nF1.*fvF.*cos(Z1.*v);

G2 = nSi2.*fSi.*cos(Z2.*x);
Gv2 = nSi2.*fvSi.*cos(Z2.*v);

G3 = nO3.*fO.*cos(Z3.*x);
Gv3 = nO3.*fvO.*cos(Z3.*v);

G4 = nLi4.*fLi.*cos(Z4.*x);
Gv4 = nLi4.*fvLi.*cos(Z4.*v);

G5 = nO3.*fO.*cos(Z5.*x);
Gv5 = nO3.*fvO.*cos(Z5.*v);

G6 = nSi2.*fSi.*cos(Z6.*x);
Gv6 = nSi2.*fvSi.*cos(Z6.*v);

G7 = nO1.*fO.*cos(Z7.*x)+nF1.*fF.*cos(Z7.*x);

```

$$Gv7 = nO1.*fv0.*\cos(Z7.*v)+nF1.*fvF.*\cos(Z7.*v);$$

$$G8 = nLi0.*fLi.*\cos(Z8.*x)+nMg0.*fMg.*\cos(Z8.*x);$$

$$Gv8 = nLi0.*fvLi.*\cos(Z8.*v)+nMg0.*fvMg.*\cos(Z8.*v);$$

$$GTotal = G0+G1+G2+G3+G4+G5+G6+G7+G8;$$

$$GvTotal = Gv0+Gv1+Gv2+Gv3+Gv4+Gv5+Gv6+Gv7+Gv8;$$

$$Gorig =$$

$$2*(nLi0.*f0Li+nMg0.*f0Mg+nO1.*f0O+nF1.*f0F+nSi2.*f0Si+nO3.*f0O)+nLi4.*f0Li;$$

$$IGTotal = (2*dw.*GTotal./Gorig).^2;$$

$$IGvTotal = (2*dwv.*GvTotal./Gorig).^2;$$

$$g = Lp.*IGTotal;$$

$$gv = Lpv.*IGvTotal;$$

$$gN = yv.*g./gv;$$

APÊNDICE B- Código de Ajuste para programas de Simulação matemática com a função Interferencia.

Aqui descrevemos a sintaxe ajustado no programa *MAPLE* com o calculo do Fator de Estrutura para 1WL e a função interferência.

```

Pai := evalf(Pi); s := 0.9;
qc := .52; yc := 1000; Z[8] := 2*Pai/qc; qi := .2; qf := 3.5;

> Z[0] := 0; Z[1] := 1.09; Z[2] := 2.70; Z[3] := 3.28;
> Z[4[a]] := (1/2)*Z[8];
> Z[4] := (1/2)*Z[8];
> Z[4[b]] := (1/2)*Z[8];
> Z[5] := Z[8]-Z[3]; Z[6] := Z[8]-Z[2]; Z[7] := Z[8]-Z[1];

> nMg[0] := 2.4; nLi[0] := .6; nO[1] := 4; nF[1] := 2; nSi[2] :=
4; nO[3] := 6; nLi[4] := .60;
> Dd := q^2/(4*Pai)^2; lambda := 1.04; xi := lambda/(4*Pai);
> x := qc; Ddx := x^2/(4*Pai)^2; y[x] := yc;

% Lorentz-Polarization
> Lp := 1/(sqrt(1-(xi*q)^2)*(xi*q)^(s+1));
> Lpx := 1/(sqrt(1-(xi*x)^2)*(xi*x)^(s+1));

> W := 1.58; dw := exp(-W*Dd);
> dwx := exp(-W*Ddx);

> Lpdw := Lp*dw^2;
> with(plots);
> gLp := plot(Lp, q = qi .. qf, color = red);

```

```

> gdw := plot(dw^2, q = qi .. qf, color = green);
> gLpdw := plot(Lpdw, q = qi .. qf, color = blue);
> display(gLp, gdw, gLpdw);

% Fatores de amplitudes

> f[Li] := 3.0*exp(-.19*Dd)/(1.0+.11444*q^1.945)^1.94; fx[Li] :=
3.0*exp(-.19*Ddx)/(1.0+.11444*x^1.945)^1.94;

> f[O] := 6.0*exp(-.19*Dd)/(1.0+0.7341e-1*q^2.99)^.309221; fx[O]
:= 6.0*exp(-.19*Ddx)/(1.0+0.7341e-1*x^2.99)^.309221;

> f[F] := 9.264*exp(-.19*Dd)/(1.0+0.7527e-
2*(q+1.21)^3.72)^.546+.7875; fx[F] := 9.264*exp(-
.19*Ddx)/(1.0+0.7527e-2*(x+1.21)^3.72)^.546+.7875;

> f[Ni] := 26.0*exp(-.29*Dd)/(1.0+.47476*q^2.5865)^.371347;
fx[Ni] := 26.0*exp(-.29*Ddx)/(1.0+.47476*x^2.5865)^.371347;

>f[Mg]:= 8.794*exp(-.47*Dd)/(1.0+0.958e-2*(q+0.7156e-
1)^2.3457)^.546+1.2081; fx[Mg] := 8.794*exp(-
.47*Ddx)/(1.0+0.958e-2*(x+0.7156e-1)^2.3457)^.546+1.2081;

> f[Si] := exp(-0.6e-2*Dd)*(14.0/(1+0.3e-1*q^1.05)^4.68+.19497);
fx[Si] := exp(-0.6e-2*Ddx)*(14.0/(1+0.3e-1*x^1.05)^4.68+.19497);

> f0[Li] := 3; f0[F] := 9.264; f0[O] := 6; f0[Ni] := 26; f0[Mg]
:= 8.794; f0[Si] := 14;

> plot({f[F], f[Li], f[Mg], f[Ni], f[O], f[Si]}, q = .6 .. 5);

% Número de Moléculas de água.

> N[wat[a]] := 3.5; N[wat[b]] := 3.5;

% Fator de Estrutura

> G[0] := nLi[0]*f[Li]*cos(Z[0]*q)+nMg[0]*f[Mg]*cos(Z[0]*q);
Gx[0] := nLi[0]*fx[Li]*cos(Z[0]*x)+nMg[0]*fx[Mg]*cos(Z[0]*x);

> G[1] := nO[1]*f[O]*cos(Z[1]*q)+nF[1]*f[F]*cos(Z[1]*q); Gx[1]
:= nO[1]*fx[O]*cos(Z[1]*x)+nF[1]*fx[F]*cos(Z[1]*x);

> G[2] := nSi[2]*f[Si]*cos(Z[2]*q); Gx[2] :=
nSi[2]*fx[Si]*cos(Z[2]*x);

```

```

> G[3] := nO[3]*f[0]*cos(Z[3]*q); Gx[3] :=
nO[3]*fx[0]*cos(Z[3]*x);

> G[4[a]] := N[wat[a]]*f[0]*cos(Z[4[a]]*q); Gx[4[a]] :=
N[wat[a]]*fx[0]*cos(Z[4[a]]*q);

>G[4] := nLi[4]*f[Li]*cos(Z[4]*q); Gx[4] :=
nLi[4]*fx[Li]*cos(Z[4]*q);

>G[4[b]] := N[wat[b]]*f[0]*cos(Z[4[b]]*q); Gx[4[b]] :=
N[wat[b]]*fx[0]*cos(Z[4[b]]*q);

> G[5] := nO[3]*f[0]*cos(Z[5]*q); Gx[5] :=
nO[3]*fx[0]*cos(Z[5]*x);

> G[6] := nSi[2]*f[Si]*cos(Z[6]*q); Gx[6] :=
nSi[2]*fx[Si]*cos(Z[6]*x);

> G[7] := nO[1]*f[0]*cos(Z[7]*q)+nF[1]*f[F]*cos(Z[7]*q); Gx[7]
:= nO[1]*fx[0]*cos(Z[7]*x)+nF[1]*fx[F]*cos(Z[7]*x);

> G[8] := nLi[0]*f[Li]*cos(Z[8]*q)+nMg[0]*f[Mg]*cos(Z[8]*q);
Gx[8] := nLi[0]*fx[Li]*cos(Z[8]*x)+nMg[0]*fx[Mg]*cos(Z[8]*x);

>G[Total]:=
G[0]+G[1]+G[2]+G[3]+G[4[a]]+G[4]+G[4[b]]+G[5]+G[6]+G[7]+G[8];
Gx[Total] :=
Gx[0]+Gx[1]+Gx[2]+Gx[3]+Gx[4[a]]+Gx[4]+Gx[4[b]]+Gx[5]+Gx[6]+Gx[7]
]+Gx[8];

>G[orig]:=
2*(nLi[0]*f0[Li]+nMg[0]*f0[Mg]+nO[1]*f0[O]+nF[1]*f0[F]+nSi[2]*f0
[Si]+nO[3]*f0[O])+nLi[4]*f0[Li];

> IG[Total] := (2*dw*G[Total]/G[orig])^2; IGx[Total] :=
(2*dwx*Gx[Total]/G[orig])^2;

> NULL;

> fescrive := fopen("p52Wt07.txt", WRITE, TEXT);

> NULL;

> g := Lp*IG[Total]; gx := Lpx*IGx[Total]; y[x];

% Função Interferência

> f := exp(-(q-qc)^2/(0.1e-2))+exp(-(q-2*qc)^2/(0.1e-2))+exp(-
(q-3*qc)^2/(0.1e-2))+exp(-(q-4*qc)^2/(0.1e-2))+exp(-(q-
5*qc)^2/(0.1e-2))+exp(-(q-6*qc)^2/(0.1e-2));

```

```
> plot(f, q = qi .. qf);  
> g[N] := y[x]*g*f/gx;  
> NULL;  
> plot2 := plot(g[N], q = qi .. qf, color = red);  
> display(plot2);  
> fator := 0.1e-2; vi := qi/fator; vf := qf/fator;  
> q := fator*y;  
> gesc := [seq([q, g[N]], y = vi .. vf)];  
> writedata(fescreve, gesc);  
> NULL;  
> fclose(fescreve);
```