

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**DINÂMICA DA UMIDADE NO
PREENCHIMENTO DE MESO- E NANOPOROS
EM NANOSILICATOS SINTÉTICOS**

LEANDER EDWARD MICHELS BRITO MIRANDA

Orientador:

GERALDO JOSÉ DA SILVA

Co-orientador:

JON OTTO FOSSUM

Brasília, 13 de agosto de 2012

**DINÂMICA DA UMIDADE NO PREENCHIMENTO DE
MESO- E NANOPOROS EM NANOSILICATOS
SINTÉTICOS**

Por

Leander Edward Michels Brito Miranda

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Geraldo José da Silva

(Orientador) IF-UnB

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva

IF - UnB

Prof. Dr. Roosevelt Droppa Junior

CCNH - UFABC

“Largue os seus cabelos, abra seu coração
e feche os olhos”

Andrea & Armando

Agradecimentos

Quero agradecer à minha família, especialmente à minha mãe Adriane e aos meus avós Paulo e Marli por todo apoio e carinho que me deram nessa minha escolha. Agradeço ao meu pai Leander, meus irmãos Mathews, Iann, Victória e também minha querida Barbara e a família dela, minha sogra Maria, meu sogro Bob e meus cunhados Robert, John, Willy por todo o carinho que me deram. Não posso esquecer dos meus tios Andréa e Armando, pelas conversas que me tornaram uma pessoa mais madura e por me apresentarem o velho mundo, e das minhas tias Maria, Marlene, Vera Maria (as duas) e Marilu pelo carinho. Agradeço a todos vocês por fazerem parte da minha vida.

Agradeço especialmente ao professor Geraldo José da Silva, que mais que meu orientador é meu amigo e praticamente um pai, e ao meu co-orientador professor Jon Otto Fossum. Agradeço aos dois pela paciência e por me ensinarem a fazer este trabalho chegar à forma atual.

Agradeço ao professor Marcos Lacerda por sua ajuda nas atividades de laboratório, na minha formação, e pelos conselhos e incentivos.

Agradeço ao professor Roosevelt Droopa pela colaboração e incentivo.

Agradeço também aos professores e amigos Geraldo Magela, Paulo Caldas e Ricardo Gargano.

Agradeço aos professores Luciano Ribeiro (Mineirinho) e Adriana Ibaldo pelas conversas e companheirismo.

Agradeço ao amigo Henrik Hemmen que ajudou muito na evolução deste trabalho.

Aos professores Luiz Roncaratti, Pedro Henrique, Leonardo e Willian pelas conversas e conselhos proveitosos.

Ao professor Ademir Santana pela sua ajuda na solução das complicações que surgiram. Agradeço também aos professores Alexandra Mocelin, Arsen Melikyan, Amilcar Queiroz, Carlos Galvão, Fellipe Beakline, José Coaquira, José Maluf, Nádia Koche, Otil Lara, Pedro Rodrigues (Pedrão) e Sebastião William pela formação que me deram.

Aos professores da Escola das Nações Frederico Azevedo, Ivana Gomes e Regina Bortone pela ajuda, compreensão e apoio neste meu trabalho.

Aos funcionários do Instituto de Física, Sandra e Thales pela paciência e pelo apoio.

Agradeço aos grandes amigos da UnB, Luiz, Henrique, Felipão, Thiago, Daniel, Giovanni, Luciano, Rodrigo, Mário, Marcos (Mentira) e Davi pela companhia nessa jornada. Agradeço também aos colegas Igo, Erinaldo, Bruno, Natália, Marcos (Gaúcho), Marcos Vinícius, Rafael, Alessandro e Evandro pelas conversas prazerosas e por toda ajuda.

Agradeço ao amigo Marcel da UFPE, pelo apoio e a amizade.

Aos grandes amigos e vizinhos Benny, Talita e tia Katia, Luciano, Paulo, Victor, Gunther, Mirella, Bruno, Tiago, Rafael, Rodrigo (Tole), Thompson e Caio pelos incontáveis momentos de conversas e horas de descontração.

E finalmente agradeço à CAPES, à Pós-Graduação do IF e ao Research Council of Norway pelo apoio financeiro. Agradeço ao NTNU e ao LNLS pela ajuda financeira e pelos laboratórios onde este trabalho foi realizado.

Gostaria também de informar aos leitores que a ordem em que os nomes aparecem não importa, mas a importância é o que todos representaram nessa minha trajetória.

Resumo

A expansão das partículas de argilas esmectitas causam mudanças nas distâncias interplanares (espaçamento-d) como função da temperatura e da umidade relativa. Diferentemente do Sódio Fluorohectorita que possui os estados de hidratação de zero, uma e duas camadas de água, a amostra de Lítio Fluorohectorita, os estados de hidratação estáveis são os de zero, uma, uma e meia, duas e três camadas de água, com saltos discretos no espaçamento-d ocorrendo durante as transições entre esses estados. Mantendo a temperatura fixa e variando a umidade relativa do ambiente, somos capazes de reproduzir essas mudanças no espaçamento dentro dos estados de hidratação. A confiabilidade e a reprodutividade do controle dessa umidade permite-nos usar as distâncias interplanares como uma medida da umidade que circunda localmente as partículas de argila. Queremos usar essas observações para estudar o transporte de umidade ao longo da amostra. Impondo um gradiente de umidade em uma amostra com temperatura controlada quase unidimensional, e usando difração de raios X para coletar as distâncias interplanares, nós poderemos extrair padrões de umidade ao longo da amostra. A evolução temporal desses padrões descreve o transporte de água nos mesoporos dentro da argila.

Abstract

The swelling of layered smectite clay particles consists of a change in the interlayer repetition distance (d-spacing) as a function of temperature and humidity. In this work, a fine scan of the relative humidity under room temperature was done for the synthetic clay *Lithium Fluorohectorite*. This sample has hydrodynamically stable hydration states with zero, one, one and a half, two and three intercalated monolayers of water which are described in a similar work for the Sodium Fluorohectorite, with discrete jumps in d-spacing at the transitions between the hydration states. These changes are monotonous as a function of relative humidity, and one order of magnitude smaller than the shift in d-spacing that is typical for the transition between two hydration states. The reproducibility and reliability of this relative humidity controlled d-shift enables us to use the interlayer repetition distance d as a measure of the local humidity surrounding the clay particles. We provide an example of application of this observation: imposing a humidity gradient over a quasi-one-dimensional temperature-controlled sample, and using x-ray diffraction to record the d – spacing, we are able to extract profiles of the relative humidity along the sample length. Their time evolution describes the transport of water through the mesoporous space inside the clay.

Sumário

1	Nanosilicatos	1
1.1	Introdução	1
1.2	Estrutura das Camadas	3
1.3	Poros	4
1.4	Intercalação de água	5
1.5	Célula Unitária Padrão	7
1.6	Subgrupos	8
1.7	Hectoritas	8
1.8	Fluorohectoritas	8
1.9	Sódio-Fluorohectorita (Na-Fh)	9
1.9.1	O Zero WL	11
1.10	Lítio-Fluorohectorita (Li-Fh)	12
2	Raios X	13
2.1	Introdução	13
2.2	Raios X: Ondas e Fótons	14
2.3	Espalhamento de Raios X	15
2.4	Um elétron	17
2.5	Dois elétrons	19
2.5.1	Média Orientacional	21
2.6	Um Átomo	22

2.7	Uma Molécula	23
2.8	Um Cristal	24
2.9	Posições dos Picos de Difração de Raios X	27
2.9.1	Distribuição Gaussiana	27
2.9.2	Distribuição Lorentziana	27
2.9.3	Convolução	28
2.9.4	Voigt	28
2.9.5	Pseudo-Voigt	29
2.10	Intensidade de raios X para Nanosilicatos Lamelares	31
3	Difusão e Umidade	33
3.1	Introdução	33
3.2	Equação de Difusão	33
3.3	Random Walk e Difusão	34
3.4	Difusão em Argilas	35
3.5	Transformação de Boltzmann	35
3.5.1	Difusão Normal	36
3.6	Difusão Anômala	37
3.6.1	Subdifusão	37
3.7	Método	38
3.8	Umidade	38
4	Experimento e Resultados	41
4.1	Introdução	41
4.2	Parte I: Experimento de Intercalação de água	41
4.2.1	Experimento I	41
4.2.2	Parte I: Resultados	44
4.3	Parte II: Transporte de Umidade	52
4.3.1	Experimento II	52
4.3.2	Parte II: Resultados	55

5 Conclusão e Perspectivas	61
Referências	62
Apêndice A	66
Apêndice B	71

Lista de Figuras

1.1	(a) átomo de silício ligados a quatro oxigênios. (b) átomo de magnésio ligado a quatro átomos de oxigênio e duas hidroxilas.	2
1.2	Perfil da camada da argila esmectita.	3
1.3	Classificação das argilas quanto a sua estrutura e cargas. a) camada 1:1 que normalmente não tem carga líquida ou se possuir será desprezível. b) camada 2:1 possui carga total nula. c) camada 2:1 com a adição do cátion, o qual a deixa carregada. d) camada 2:1+1 com a folha octaédrica entre as camadas positivamente carregadas.	4
1.4	Representação de intercalação de água via simulação de Monte Carlo [2]. Os planos superiores e inferiores são as camadas que formam a argila e são identificadas na figura 1.2, no centro desses planos se encontram as moléculas de água, representadas pelas esferas vermelhas (oxigênio) ligadas às esferas brancas (hidrogênio), e os cátions representados pelas esferas azuis. (a) mostra o regime de uma camada de água e (b) regime de duas camadas de água.	6
1.5	Localização da inserção de água em uma argila mineral. A figura apresenta a água adsorvida na superfície do grão, absorvida no espaçamento lamelar e cristalina (hidroxila) dentro da estrutura. <i>t</i> e <i>o</i> se referem às camadas tetraédricas ou octaédricas respectivamente.	6
1.6	Tamanho das argilas esmectitas em três estados de hidratação diferentes.	7

1.7	(a) grãos de argila. (b) partícula de argila na escala microscópica formada por aglomeramento de camadas. (c) configuração de uma camada dentro da partícula. (d) partícula de argila em escala atômica.	9
1.8	Comportamento do pico (001) versus a umidade (H). Ocorre uma transição quando a umidade relativa atinge 68%.	10
1.9	Distância entre os planos para o sódio como íon intercalante.	11
2.1	Laboratório de luz síncrotron típico, a figura mostra o anel e as linhas de luz onde os experimentos são realizados, o 'booster' e o LINAC. . .	14
2.2	Onda eletromagnética transversal de raios X, onde os campos, E e H, são perpendiculares entre si e entre a direção de propagação k. A direção do campo elétrico é dada pelo vetor unitário de polarização $\hat{\epsilon}$. . .	15
2.3	Experimento de espalhamento genérico usado para determinar $d\sigma/d\Omega$. Que é proporcional à razão das intensidades dos campos incidente e espalhado. O detector está localizado a uma distância R da amostra e subtende um ângulo sólido $\Delta\Omega$	17
2.4	(a) O campo elétrico incidente de uma onda plana faz o elétron oscilar ao longo da direção de polarização, ele então irradia uma onda esférica. (b) Por geometria $\sin \Psi = -\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'$ onde $\hat{\epsilon}'$ representa a polarização do feixe incidente (espalhado).	18
2.5	Espalhamento elástico de um feixe de raios X em um sistema de dois elétrons. O raio-x incidente é caracterizado pelo vetor de onda k, e a frente de onda é representada pelas linha verticais. O raio-x espalhado é observado na direção k'.	19
2.6	A diferença de fase entre as ondas incidente e espalhada é definida pelo vetor Q.	20
2.7	Espalhamento elástico de um feixe de raios X com vetor de onda k espalha em um átomo para um direção especificada por k'.	23

2.8	Espalhamento de raio-x em uma molécula, que é formada por vários átomos.	23
2.9	Condição para interferência construtiva em um plano cristalino.	25
2.10	Espalhamento em cristal molecular. As moléculas são organizadas em redes com o vetor posição R_n e distância planar d	25
2.11	Ajuste do pico (001) do nanosilicato <i>Li-Fh</i> com a função Voigt. O eixo vertical é a intensidade, em unidades arbitrárias, e o eixo horizontal é o espaço dos momentos Q	29
2.12	Ajuste do pico (001) do nanosilicato <i>Li-Fh</i> com a pseudo-Voigt tipo II.	31
4.1	(a): Foto da célula fechada com duas janelas de kapton; (b): Foto do interior da célula mostrando o suporte metálico com o orifício onde a amostra, em pó, era colocada.	42
4.2	Esquema do experimento de intercalação onde (A) é o saturador responsável por gerar a umidade e (B) é a célula onde se encontrava a amostra.	43
4.3	Foto do experimento realizado na linha XRD1 do LNLS.	43
4.4	Pico (001) para Li-Fh. Da direita para esquerda temos os picos de uma, uma e meia, duas e três camadas de água. À temperatura de 25°, o pico de zero WL não é encontrado.	44
4.5	Gráfico tridimensional. O eixo-x representa o vetor de espalhamento (Q), o eixo-y intensidade e o eixo-z representa a umidade relativa (RH).	45
4.6	Comportamento da distância interplanar com relação à umidade relativa.	46
4.7	Distâncias planares do Li-Fh no estado de hidratação de 1WL.	47
4.8	Foi ajustado um função logarítmica na primeira parte do estado de 1WL.	48
4.9	Foi ajustada uma função exponencial para a segunda parte do estado de 1WL.	49
4.10	Estado de hidratação de uma camada e meia de água. Para esta região foi ajustada uma reta.	50

4.11	Distância planar para o estado de duas camadas de água.	51
4.12	Distâncias planares para o estado de hidratação de 3WL.	52
4.13	a) Anodo rotatório b) Sistema colimador pinhole c) Câmara onde fica a amostra d) Detector.	53
4.14	Célula onde estava posicionado o capilar. Essa célula permite a passagem de ar nos dois extremos.	53
4.15	Circuito do fluxo de ar, a seta indica a direção do fluxo de umidade ao longo da amostra.	54
4.16	Geometria do espalhamento, foi usado um detector bidimensional. O banho térmico era responsável por manter a temperatura constante de $25^{\circ}C$	55
4.17	Padrão de difração em duas dimensões. Conforme a umidade percorre a amostra é possível ver a transição de estados de hidratação ocorrendo.	55
4.18	Padrão unidimensional de difração obtido a partir da integração 2D. Os picos foram ajustados com a função pseudo-voigt, descrita anteriormente.	56
4.19	Evolução temporal das distâncias em cada posição do capilar. O primeiro mm corresponde à posição $16,4mm$ no capilar.	56
4.20	Evolução temporal da umidade relativa para cada posição do capilar. Foi usado a interpolação polinomial 'spline' para o ajuste dos dados.	57
4.21	Frente de umidade em função da posição. Cada curva representa um tempo de $1h$, começando da curva mais baixa e indo até curva mais alta de $92h$	58
4.22	Colapso das curvas de umidade ao introduzir o parâmetro de escala γ . As curvas de umidade foram plotadas como função de $\eta = \frac{x}{2t^{\gamma/2}}$ (a) e (b) para $\gamma = 0.75$ e $\gamma = 0.5$ respectivamente, mostrando que nenhum dos casos foi satisfatório	59
4.23	$\gamma = 1$ mostra que a curva envolve todos os padrões obtidos nos tempos $1h < t < 92h$	60

1	Sistema de referência usado para calcular o campo eletromagnético irradiado de uma distribuição de cargas quando submetido a uma onda plana incidente.	66
2	Uma onda plana polarizada com o campo elétrico ao longo do eixo z força o dipolo elétrico na origem a oscilar. Na região de radiação os campos irradiados de um dipolo são aproximadamente uma onda plana, com os campos E e B perpendiculares à direção de propagação.	67

Capítulo 1

Nanosilicatos

Neste capítulo serão apresentados alguns modelos padrões de argilas do tipo esmectita, suas características gerais e suas propriedades cristalinas enfatizando sua interação com a água.

1.1 Introdução

Nanosilicatos, ou mais especificamente no nosso caso, argilas, têm sido amplamente estudadas e discutidas como materiais geológicos, e as aplicações industriais modernas das argilas são baseadas na evolução de seu conhecimento. Dependendo da condição em que se encontra, ela pode ser tanto rígida quanto plástica (maleável). Não raro, aparecem notícias de desastres devido ao deslizamento de terra ou de um prejuízo de milhões de dólares devido ao entupimento de algum poço de petróleo. Nosso interesse em pesquisar a argila se deve a duas razões: sua facilidade de obtenção e sua abundância, que além de suas propriedades extraordinárias, são baratas e colaboraram para a preservação do meio ambiente. As argilas naturais são altamente heterogêneas e cheias de impurezas na forma de minerais associados e materiais amorfos. Somente com o surgimento de uma química limpa, nos últimos anos, é que se permitiu sintetizar este material tornando-o objeto de estudo em vários ramos da ciência, inclusive da física experimental e teórica.

As argilas são encontradas no solo, logo a maior parte de suas características estão relacionadas com a sua interação com a água e o ar. As argilas minerais constituem um campo de estudo da geologia, e originalmente no século 19 elas foram definidas como minerais de grãos com tamanho menor que $2 \mu m$ [1]. Esses minerais são classificados com respeito ao seu tamanho e apresentam estruturas minerais comuns. As argilas em particular pertencem ao grupo dos flossilicatos, que são silicatos com a propriedade de se organizarem sob a forma de várias folhas (também chamadas lamelas, placas ou camadas) empilhadas. A nível atômico, essas folhas possuem, normalmente, seções tetraédricas e octaédricas. Os tetraedros são formados, geralmente, por um átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio, formando a estrutura sílica (SiO_4), enquanto os octaedros são formados por átomos de magnésio, alumínio ou algum íon metálico, ligado a seis átomos de oxigênio ou hidroxilas (OH), como mostrado na figura 1.1.

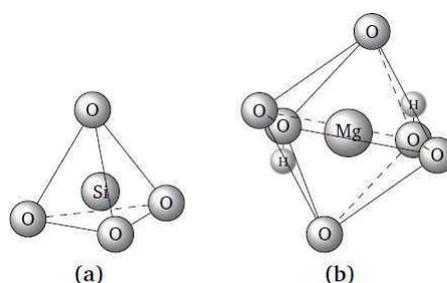


Figura 1.1: (a) átomo de silício ligados a quatro oxigênios. (b) átomo de magnésio ligado a quatro átomos de oxigênio e duas hidroxilas.

Um sistema complexo é um sistema composto de partes interconectadas que juntas exibem uma ou mais propriedades não óbvias das propriedades das partes individuais. A microestrutura de partícula de argila é o que lhe dá a capacidade de absorver água e uma argila hidratada é um sistema complexo. Essas argilas esmectitas são ditas expansíveis, pois na presença de água elas incham alterando o seu volume. Como estruturas cristalinas, as camadas de argilas podem ser facilmente descritas a partir de uma célula unitária. No caso das argilas do tipo esmectita, a célula unitária possui uma camada octaédrica entre duas camadas tetraédricas e seu perfil é mostrado na figura 1.2.

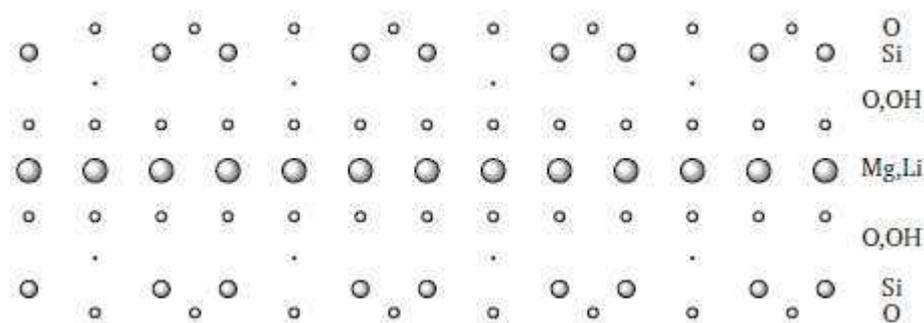


Figura 1.2: Perfil da camada da argila esmectita.

As camadas das argilas esmectidas são semelhantes, a sua organização dentro da partícula de argila ficará mais clara a seguir.

1.2 Estrutura das Camadas

As partículas de argila são formadas por várias camadas empilhadas, e por isso elas são lamelares. Apesar de uma partícula ser cristalina, a organização (posicionamento e orientação) das partículas individuais na argila apresenta bastante aleatoriedade.

Quando um tetraedro e um octaedro formam a superfície de plaquetas adjacentes, uma força é criada devido à ligação do tipo hidrogênio entre o átomo de oxigênio associado ao cátion arranjado tetraedricamente e o íon hidroxila associado ao grupo octaédrico. Esta força cria um cristal estável.

Classificamos as argilas de acordo com a estrutura de suas camadas e sua carga líquida, como por exemplo, argilas de camada 1:1, de camada 2:1, e de camada 2:1+1 (figura 1.3).

Uma argila 1:1 consiste de uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica. Normalmente a carga elétrica líquida de uma argila 1:1 é desprezível. Um dos exemplos mais comuns de uma argila 1:1 é a caulinita que possui a fórmula química $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ e é muito comum no cerrado.

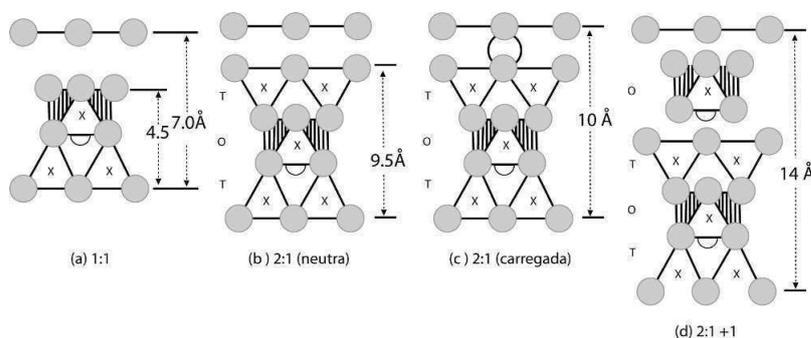


Figura 1.3: Classificação das argilas quanto a sua estrutura e cargas. a) camada 1:1 que normalmente não tem carga líquida ou se possuir será desprezível. b) camada 2:1 possui carga total nula. c) camada 2:1 com a adição do cátion, o qual a deixa carregada. d) camada 2:1+1 com a folha octaédrica entre as camadas positivamente carregadas.

Argilas 2:1 possuem uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas (argilas esmectitas). Essas argilas podem ser neutras ou possuir carga elétrica líquida caso exista um cátion entre as camadas. Dentro do grupo das dessas argilas naturais destacamos a montmorillonita, com fórmula química $(Na, Ca)_{0.33}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2$.

Um exemplo de argila do tipo 2:1 é o grupo das cloritas, com fórmula geral $(Mg, Fe)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$. Essas argilas normalmente não são expansíveis.

No presente trabalho tratamos apenas um tipo de argila esmectita. Reforçando o que já foi dito antes, com o advento, nos últimos anos, de uma química limpa somos capazes de produzir argilas sintéticas onde se tem controle dos parâmetros físico-químicos. Esse fato deu surgimento a um grande interesse na comunidade científica pelo estudo das propriedades físicas desse material, visando aplicações tecnológicas no ramo de novos nanomateriais.

1.3 Poros

Os poros são umas das principais componentes da argila, e são neles que ocorrem a maior parte da sua interação com a água. Por isso é importante indentificá-los e classifica-los.

Em caso de amostras em pó, classificamos os poros de diferentes tamanhos da seguinte forma:

- Nanoporos: São poros do tamanho médio de 10 nm, é nessa região que a argila pode intercalar íons e/ou moléculas convidadas, permitindo assim controlar, até certo grau, a distância de separação entre as folhas.
- Mesoporos: São poros da ordem de $1\mu m$, que se originam dos espaços entre as partículas da argila.
- Macroporos: São poros originados do processo de empacotamento, normalmente são resultados de má preparação da amostra.

Então com isso pode-se concluir que a maior parte da água que entra em contato com a argila se instala nos mesoporos. Porém os nanoporos possuem um papel muito importante nesta interação, o que ficará mais claro a seguir.

1.4 Intercalação de água

Existem dois processos de interação de água nesses materiais: absorção e adsorção. As proporções entre os átomos de íons metálicos das camadas octaédricas ou tetraédricas de uma plaqueta de argila podem resultar em uma carga elétrica diferente de zero relativamente baixa, permitindo que cátions das intercamadas sejam livres para se movimentarem entre elas. Quando submetidas à umidade, esses cátions são solvatados pelas moléculas de água. Essa interação depende essencialmente da umidade, temperatura e pressão. Conforme variamos esses parâmetros há o surgimento de regimes de hidratação distintos, caracterizados pela formação de camadas de água (water layers, ou WL) nos nanoporos. Esse processo de intercalação também é conhecido como processo de absorção.

Existe outro tipo de absorção, que acontece quando a água se insere na argila ficando presa na estrutura cristalina octaédrica das camadas. Enquanto o primeiro processo de absorção se observa até $120^{\circ}C$, este segundo existe até aproximadamente $500^{\circ}C$.

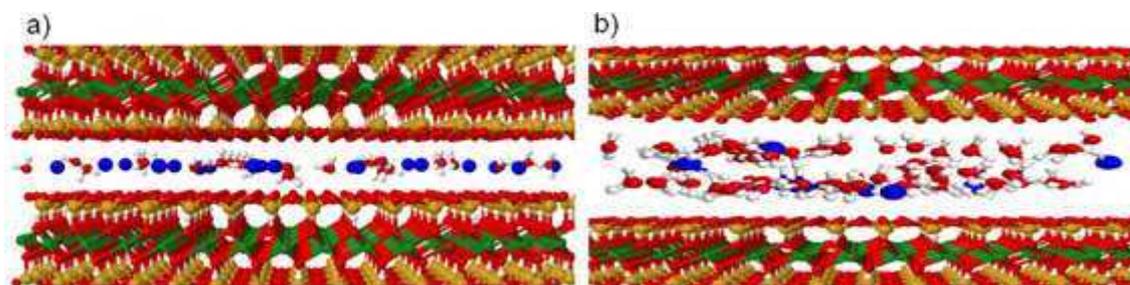


Figura 1.4: Representação de intercalação de água via simulação de Monte Carlo [2]. Os planos superiores e inferiores são as camadas que formam a argila e são identificadas na figura 1.2, no centro desses planos se encontram as moléculas de água, representadas pelas esferas vermelhas (oxigênio) ligadas às esferas brancas (hidrogênio), e os cátions representados pelas esferas azuis. (a) mostra o regime de uma camada de água e (b) regime de duas camadas de água.

A adsorção ocorre quando a água é atraída para a superfície da argila. A figura 1.5 mostra os dois tipos de inserção de água nas argilas: (i) *água cristalina* presa na estrutura interna como hidroxilas (OH^-) e as águas absorvidas que ficam nos espaços interlamelares na forma de H_2O .

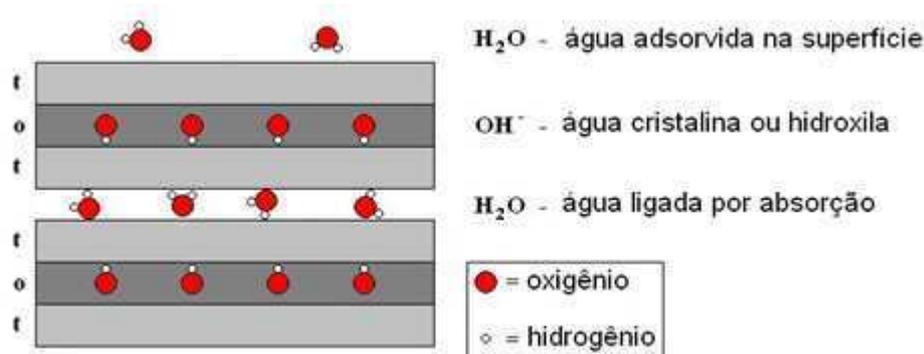


Figura 1.5: Localização da inserção de água em uma argila mineral. A figura apresenta a água adsorvida na superfície do grão, absorvida no espaçamento lamelar e cristalina (hidroxila) dentro da estrutura. t e o se referem às camadas tetraédricas ou octaédricas respectivamente.

Todas as argilas adsorvem mas não necessariamente absorvem água. Se uma argila mineral sofre uma expansão ou não, depende essencialmente da carga líquida das camadas e da contribuição das interações coulombianas entre o cátion visitante e a camada hospedeira. Devido principalmente ao fato das argilas possuírem pequenos grãos cristalinos e características de intercalação entre as folhas, as argilas apresentam uma razão superfície/massa (área superficial específica) alta. Como exemplo,

argilas expansíveis podem ter uma área superficial específica de 800cm^2 por grama, que é relativamente alta comparada a outras estruturas lamelares. A substituição de metais no plano cristalino, ou mudanças do cátion entre as camadas, pode criar uma densidade superficial de carga que, no caso de alguns subgrupos de argilas, afeta a absorção de água no espaço entre as camadas permitindo, assim, controlar o espaço entre as plaquetas. A habilidade de adsorver/absorver água é possivelmente a característica mais importante das argilas, por isso são classificadas como expansíveis ou não expansíveis. Argilas expansíveis como as esmectitas, permitem uma variação considerável do seu volume de acordo com a entrada de água, conforme a figura 1.6.

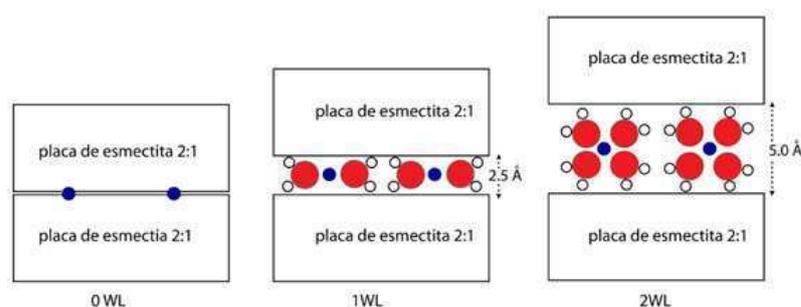


Figura 1.6: Tamanho das argilas esmectitas em três estados de hidratação diferentes.

Um sistema hidratado é um sistema complexo, a interação detalhada entre os cátions entremeados por camadas, as moléculas de água coordenadas e a superfície carregada dos silicatos levam a características estruturais estáticas ou dinâmicas de hidratação que ainda não são completamente entendidas.

1.5 Célula Unitária Padrão

Com respeito às estruturas do tipo esmectitas, a célula unitária padrão é composta de uma camada octaédrica entremeadada por duas camadas tetraédricas idênticas possuindo basicamente, a seguinte composição: 20 átomos de oxigênio e 4 grupos hidroxilas em um arranjo com 8 tetraedros, 6 octaedros e 4 cavidades hexagonais formadas por átomos de oxigênio na superfície.

1.6 Subgrupos

Diferenciadas pelo tipo e proporção dos elementos das camadas tetraédricas e octaédricas as esmectitas são divididas em subgrupos, cada qual com um nome próprio: montemorilonitas, bedeitas, hectoritas, saponitas, nontronitas. O nosso interesse específico está relacionado com as hectoritas e suas propriedades.

1.7 Hectoritas

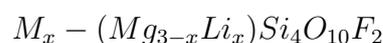
São compostas de tetraedros de silício (SiO_4) e octaedros de hidroxila com magnésio (Mg) e lítio (Li) no seu centro. Estas argilas minerais se originam nos depósitos localizados em Hector, Califórnia EUA e no Amargosa Valley, Nevada EUA. Uma fórmula típica para sua célula unitária cristalina é:



onde M^+ é geralmente Na^+ ou K^+ . A hectorita sódica possui propriedades reológicas (viscosidade principalmente) no sistema [argila + água] superiores às de outras argilas como, por exemplo, as bentonitas sódicas de Wyoming, além da cor branca do gel e das dispersões. É usada em aerosóis, colas, látex de borracha, clarificação de cervejas e vinhos, esmaltes cerâmicos, cosméticos e produtos para higiene pessoal, produtos de limpeza, tintas de emulsão e para eletrodeposição, para revestimento de agregados e para fabricação de argilas organofílicas etc. Cerca de 2000 toneladas de hectoritas organofílicas são produzidas nos EUA por ano [3].

1.8 Fluorhectoritas

É um nanosilicato sintetizado quimicamente e é considerado puro. As hidroxilas (grupo OH) que aparecem nas hectoritas são substituídas pelos íons de flúor. A sua fórmula química por meia célula unitária é dada por:



onde M se refere ao cátion posicionado entre os planos. Os planos cristalinos desse material 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 seu centro. A proporção x dos átomos de Li é responsável pela carga superficial negativa das plaquetas formando uma estrutura de pilhas, essa carga é contrabalanceada pelo cátion M . A figura 1.7 mostra a estrutura da fluorohectorita.

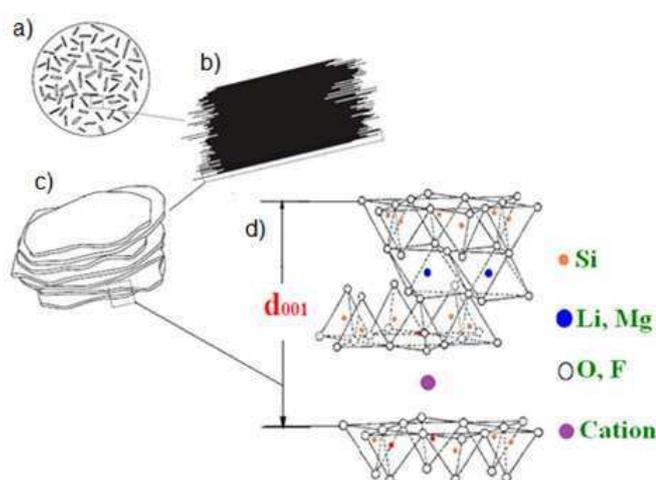


Figura 1.7: (a) grãos de argila. (b) partícula de argila na escala microscópica formada por aglomeração de camadas. (c) configuração de uma camada dentro da partícula. (d) partícula de argila em escala atômica.

A fluorohectorita abordada neste trabalho possui como cátion interplanar o íon de lítio (Li^+). Mas nos últimos 10 anos essa argila foi muito estudada para o caso do sódio (Na^+) como íon interplanar.

1.9 Sódio-Fluorohectorita (Na-Fh)

No caso onde este cátion é o Sódio (Na^+), a água pode intercalar entre suas plaquetas fazendo com estas se expandam, adquirindo uma estrutura bem ordenada ao longo da direção de empilhamento de 0, 1, 2 camadas de água ou simplesmente 0WL, 1WL, 2WL. Denominamos esta argila de Sódio-Fluorohectorita ou simplesmente Na-Fh.

O Na-Fh foi muito estudado durante os últimos 10 anos [4], [19], [21]. O íon Na^+ é o responsável por propriedades interessantes no estudo de intercalação de água da Na-Fh. Como, já dito, os estados de hidratação são zero, uma e duas camadas de água [4], e eles são mostrados na figura 1.8. A principal técnica experimental utilizada para estudar seu comportamento entre os diferentes estados de hidratação foi a técnica de espalhamento de raios X com o controle da temperatura e da umidade.

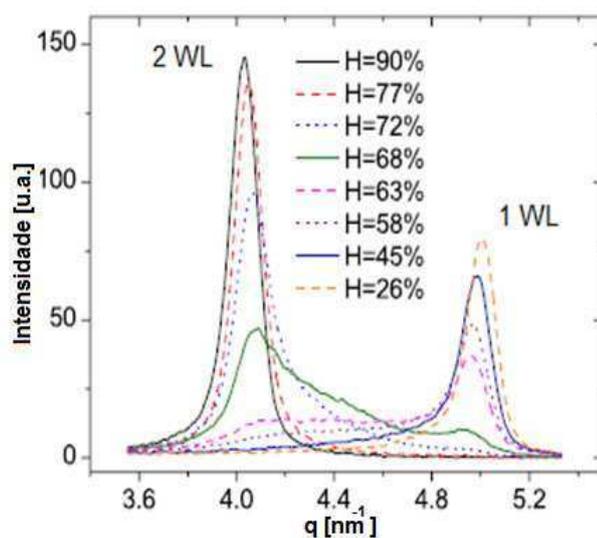


Figura 1.8: Comportamento do pico (001) versus a umidade (H). Ocorre uma transição quando a umidade relativa atinge 68%.

Como exemplo, mostramos na figura 1.8 o comportamento dos picos (001) em função da umidade, para a temperatura ambiente. A posição do pico muda conforme a umidade relativa aumenta. Transformando posição de pico em distância entre os planos temos a figura 1.9.

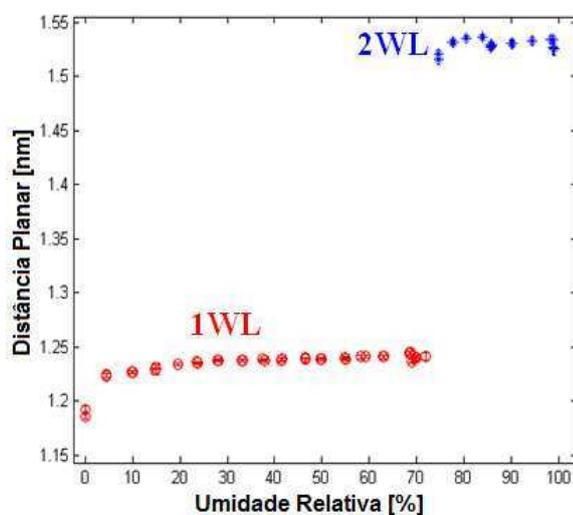


Figura 1.9: Distância entre os planos para o sódio como íon intercalante.

Com a umidade relativa por volta de 68% temos a transição de 1WL para 2 WL. O 0WL não foi atingido nesse trabalho.

1.9.1 O Zero WL

As argilas são materiais hidrofílicos, ou seja, são ávidos por água. Na temperatura ambiente, mesmo com 0% de umidade relativa, não é possível obter o estado de 0WL, pois a água se estrutura na superfície da argila mantendo-a no estado de 1WL. Para se obter o estado de 0WL precisa-se elevar a temperatura da amostra até cerca de 125°C , mantê-la por um/dois dias, e ainda assim será difícil conseguir ver este pico puro, pois no processo de manipulação e transporte, do forno para a linha de luz, o isolamento da amostra em geral não é perfeito.

1.10 Lítio-Fluorohectorita (Li-Fh)

Essa argila é o objeto de estudo desse trabalho, ela é obtida substituindo o sódio por lítio em um processo de diálise em um período de vários meses. Sua fórmula química por meia célula unitária é:



Apesar de ser semelhante ao Na-Fh, a mudança no íon intercalante causa mudanças nos estados de hidratação. Os estados são zero, uma, uma e meia, duas e três camadas de água [5]. Em comparação com o sódio entre 1 e 2WL, o Lítio apresenta dois estados extras, o de 1,5WL e o de 3WL. Estes estados ocorrem devido à forte interação dos íons de lítio com as moléculas de água formando estruturas que podem entrar em espaços vazios dos tetraedros. Isso também é devido ao raio iônico do Lítio que é menor que o do Sódio.

Neste trabalho fazemos dois experimentos com essa argila, um experimento de intercalação de água, onde o parâmetro de controle é a umidade, e um outro experimento de difusão unidimensional num regime de gradiente de umidade.

Capítulo 2

Raios X

2.1 Introdução

Neste capítulo desenvolvemos as ferramentas necessárias para prosseguir com o estudo de nanosilicatos. Os raios X foram a principal técnica deste trabalho, por isso foi abordado seu comportamento em diversas situações, desde um elétron livre até os cristais infinitos.

Os raios X foram descobertos por Wihelm Conrad Röntgen em 1895. Desde então eles se tornaram uma sonda valiosa para o estudo da estrutura da matéria. São vários os materiais para os quais os raios X foram fundamentais para sua descoberta. Eles vão desde compostos simples até estruturas complexas como o DNA. O progresso nos processos de entendimento teórico da interação de raios X com a matéria, e o conhecimento de como explorá-lo experimentalmente, foi firmado na década de 70. A maior limitação nesse período foi a fonte, a qual permaneceu praticamente a mesma desde 1912. Em 1970 percebeu-se que a radiação de sincrotron emitida por partículas carregadas aceleradas em anéis, construídas para experimentos de física nuclear, eram fontes versáteis e mais intensas. Os laboratórios sincrotron provaram ser muito úteis de forma a terem muitos anéis construídos somente para a produ-

ção de raios X. A figura 2.1 mostra um típico laboratório de luz sincrotron. Para o desenvolvimento da análise teórica do espalhamento de raios X neste capítulo, seguimos a sequência semelhante à delineada na referência [7].

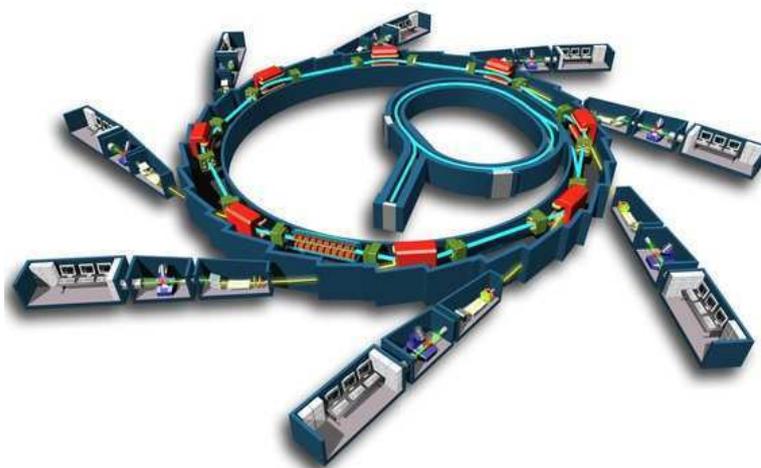


Figura 2.1: Laboratório de luz sincrotron típico, a figura mostra o anel e as linhas de luz onde os experimentos são realizados, o 'booster' e o LINAC.

2.2 Raios X: Ondas e Fótons

Na descrição clássica os raios X são ondas eletromagnéticas com o comprimento de onda da ordem de Ångström ($10^{-10}m$). A direção do feixe, ao longo da direção z , é perpendicular aos campos elétrico \mathbf{E} , e magnético \mathbf{H} . Essas ondas são caracterizadas pelo comprimento de onda λ , ou equivalentemente pelo número de onda $k = 2\pi/\lambda$. Matematicamente a amplitude do campo elétrico pode ser expressa na forma real como $E_0 \sin(kz)$ ou na forma complexa, que é mais compacta, $E_0 e^{ikz}$. A variação espacial e temporal de uma onda plana se propagando na direção z pode ser compactada em uma única expressão, $E_0 e^{i(kz - \omega t)}$. Em três dimensões a polarização do campo elétrico é escrita em termos do vetor unitário $\hat{\mathbf{e}}$, e do vetor de onda ao longo da direção de propagação \mathbf{k} de forma que:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{e}} E_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

Como as ondas eletromagnéticas são transversais temos que $\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{k} = 0$, e $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{H} = 0$ como mostrado na figura 2.2.

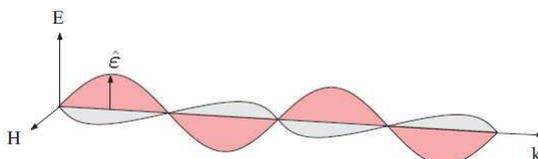


Figura 2.2: Onda eletromagnética transversal de raios X, onde os campos, \mathbf{E} e \mathbf{H} , são perpendiculares entre si e entre a direção de propagação \mathbf{k} . A direção do campo elétrico é dada pelo vetor unitário de polarização $\hat{\epsilon}$.

Na descrição quântica, um feixe monocromático de raios X é quantizado em fótons, cada um tendo uma energia $\hbar\omega$ e momento $\hbar\mathbf{k}$. A intensidade do feixe depende do número de fótons que passam em uma determinada área por unidade de tempo.

A relação numérica entre o comprimento de onda λ em \AA e a energia do fóton ϵ em keV é:

$$\lambda [\text{\AA}] = \frac{hc}{\epsilon} = \frac{12,398}{\epsilon[\text{keV}]} \quad (2.1)$$

Os fótons de raios X interagem com a matéria de duas formas: eles podem ser espalhados ou absorvidos [8]. Quando os raios X interagem com um meio denso, consistindo de um número muito grande de átomos ou moléculas, é conveniente tratar esse material como contínuo, imerso no vácuo (ou ar).

2.3 Espalhamento de Raios X

Na descrição de um evento de espalhamento, o campo elétrico do raios X incidente exerce uma força na carga eletrônica que é acelerada e irradia a onda espalhada. Classicamente o espalhamento é necessariamente *elástico*, ou seja, o comprimento de onda da onda espalhada é o mesmo que o da onda incidente. Isso não é verdade na descrição quântica, onde o fóton de raios X possui momento $\hbar\mathbf{k}$ e energia $\hbar\omega$. Essa energia pode ser transferida para o elétron resultando em um fóton espalhado com uma frequência menor que a do fóton incidente. Esse processo

de espalhamento *inelástico* é conhecido como efeito Compton. Entretanto, o espalhamento elástico de raios X é a principal ferramenta na investigação das estruturas de materiais e neste caso a aproximação clássica é suficiente.

A quantidade fundamental que é determinada em um experimento de espalhamento é a *seção de choque diferencial* $d\sigma/d\Omega$ que é definida por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{I_{sc}}{\Phi_0 \Delta\Omega} \quad (2.2)$$

onde a intensidade do feixe incidente é dado pelo fluxo, Φ_0 , que é o número de fótons que passam em uma determinada área por segundo. Esse feixe interage com o objeto e é espalhado. O número de fótons espalhados por segundo no detector é I_{sc} , onde o detector é posicionado a uma distância R do objeto e subtende um ângulo sólido $\Delta\Omega$. A seção de choque é então a medida da eficiência no processo de espalhamento, onde o fluxo do feixe incidente e o tamanho do detector foram normalizados. No caso da figura 2.3 pode-se obter uma expressão para Φ_0 em termos do campo elétrico incidente \mathbf{E}_{in} . A densidade de energia é proporcional a \mathbf{E}_{in} , a densidade de fótons é proporcional $|\mathbf{E}_{in}|^2/\hbar\omega$, enquanto o fluxo é essa densidade multiplicada pela velocidade da luz c . O mesmo argumento se aplica para intensidade I_{sc} do feixe espalhado, mas neste caso a densidade é proporcional a $|\mathbf{E}_{rad}|^2$. A seção de choque é dada:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{|\mathbf{E}_{rad}|^2 R^2}{|\mathbf{E}_{in}|^2} \quad (2.3)$$

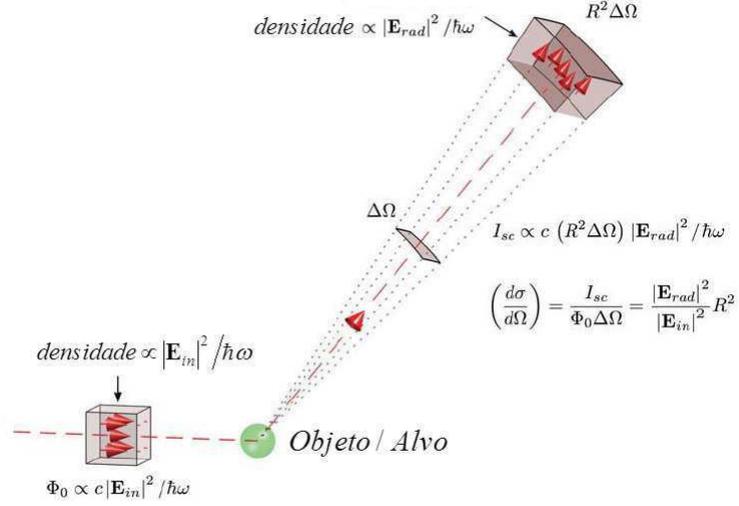


Figura 2.3: Experimento de espalhamento genérico usado para determinar $d\sigma/d\Omega$. Que é proporcional à razão das intensidades dos campos incidente e espalhado. O detector está localizado a uma distância R da amostra e subtende um ângulo sólido $\Delta\Omega$.

2.4 Um elétron

O caso de espalhamento mais elementar é o de um elétron livre. A habilidade de um elétron espalhar raios X é expressa em termos do *comprimento de espalhamento*. No processo de espalhamento o elétron será forçado a vibrar quando submetido à presença do campo elétrico do feixe de raios X incidente, como mostrado na figura 2.4. O elétron oscilante age como uma fonte e irradia uma onda esférica $\mathbf{E}_{rad} \propto \hat{\epsilon}' e^{ikR}/R$. Então avaliamos o campo elétrico no ponto de observação X . Esse ponto inicialmente é considerado estar no plano da onda incidente, e a um ângulo de $90^\circ - \Psi$ com respeito à propagação da onda espalhada.

A onda irradiada é proporcional à carga do elétron $-e$, e à aceleração, $a_X(t')$, onde t' é o tempo avaliado antes do tempo de observação t devido à velocidade da luz c , com a qual a radiação se propaga. O campo de radiação tem a seguinte forma:

$$E_{rad}(R, t) = \left(\frac{-e}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} \right) a_X(t') \sin \Psi \quad (2.4)$$

onde $t' = t - R/c$, que é o tempo retardado. A energia total que flui em uma casca esférica de raio R é a densidade de energia, proporcional a $|\mathbf{E}_{rad}|^2$, multiplicada pela

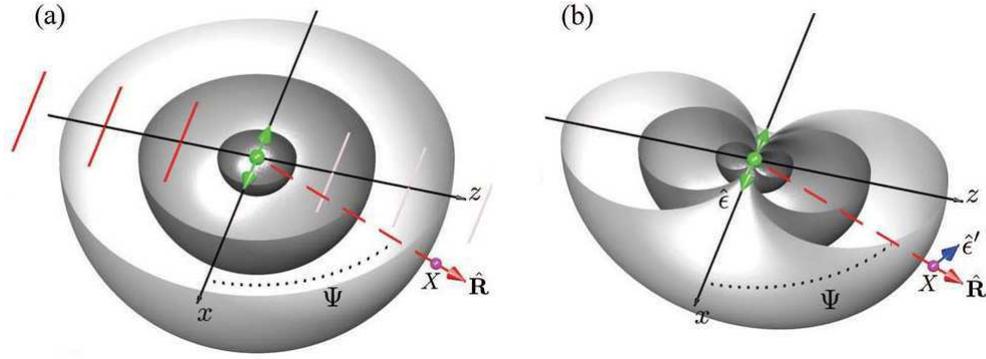


Figura 2.4: (a) O campo elétrico incidente de uma onda plana faz o elétron oscilar ao longo da direção de polarização, ele então irradia uma onda esférica. (b) Por geometria $\sin \Psi = -\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'$ onde $\hat{\epsilon}$ ($\hat{\epsilon}'$) representa a polarização do feixe incidente (espalhado).

área da superfície, que é proporcional a R^2 . Mas como esse fluxo é independente de R . A equação (2.4) representa o campo de radiação de um dipolo oscilante. Para um observador no ponto X no plano $x - z$, a aceleração observada é zero para $\Psi = 0^\circ$, e máxima para $\Psi = 90^\circ$.

A aceleração total é a força dividida pela massa do elétron que é:

$$a_X(t') = \frac{-eE_0e^{-i\omega t'}}{m} = \frac{-e}{m}E_{in}e^{i\omega(R/c)} = \frac{-e}{m}E_{in}e^{ikR}$$

onde $E_{in} = E_0e^{-i\omega t}$ é o campo elétrico da onda incidente. Rearranjando a equação (2.4) temos:

$$\frac{E_{rad}(R, t)}{E_{in}} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right) \frac{e^{ikR}}{R} \sin \Psi \quad (2.5)$$

Se $\hat{\epsilon}$ e $\hat{\epsilon}'$ são as polarizações dos campos incidente e irradiado, então da figura 2.4(b), $\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}' = \cos(90^\circ + \Psi) = -\sin(\Psi)$. Isso significa que a equação (2.5) já está corrigida para todos os ângulos de observação. O termo entre parênteses é chamado de *comprimento de espalhamento Thomson* ou *raio clássico do elétron*:

$$r_0 = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right) = 2.82 \times 10^{-5} \text{ \AA} \quad (2.6)$$

então a razão entre os campos incidente e irradiado é:

$$\frac{E_{rad}(R, t)}{E_{in}} = -r_0 \frac{e^{ikR}}{R} |\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'| \quad (2.7)$$

logo da equação (2.3) a seção de choque diferencial pode ser escrita como:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = r_0^2 |\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\varepsilon}'|^2 = r_0^2 P \quad (2.8)$$

O fator de polarização P , representado pelo termo $|\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\varepsilon}'|^2$, varia de acordo com a fonte geradora de raios X.

$$P = |\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\varepsilon}'| = \begin{cases} 1 & \text{sincrotron: plano de espalhamento vertical} \\ \cos^2\psi & \text{sincrotron: plano de espalhamento horizontal} \\ \frac{1}{2}(1 + \cos^2\psi) & \text{fonte não polarizada} \end{cases} \quad (2.9)$$

A seção de choque *total* para o espalhamento Thomson é encontrado integrando a seção de choque diferencial em todos os possíveis ângulos de espalhamento. No *apêndice A* foi feito uma dedução mais detalhada dessa seção.

2.5 Dois elétrons

A unidade mais elementar de espalhamento é um *elétron* que é considerado sem estrutura. Conseqüentemente a mais simples estrutura que se pode conceber são a de dois elétrons. A origem é definida coincidindo com a posição de um dos elétrons, enquanto a posição do outro é localizada pelo vetor \mathbf{r} . Para determinar a estrutura do sistema precisamos determinar o vetor \mathbf{r} .

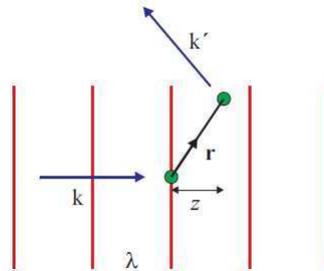


Figura 2.5: Espalhamento elástico de um feixe de raios X em um sistema de dois elétrons. O raio-x incidente é caracterizado pelo vetor de onda k , e a frente de onda é representada pelas linha verticais. O raio-x espalhado é observado na direção k' .

A onda incidente é especificada pelo vetor \mathbf{k} , e chega ao elétron em \mathbf{r} depois de ser espalhada pelo elétron na origem. A diferença de fase entre as ondas incidentes e espalhadas é $\phi = (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r} \equiv \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}$, que define o vetor transferência de momento \mathbf{Q} .

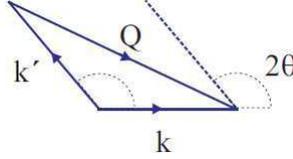


Figura 2.6: A diferença de fase entre as ondas incidente e espalhada é definida pelo vetor \mathbf{Q} .

Para um espalhamento elástico $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$, a magnitude do vetor de espalhamento está relacionada com o ângulo de espalhamento 2θ da seguinte forma:

$$\begin{aligned} Q^2 &= k^2 + k'^2 - 2kk' \cos(2\theta) \\ &= k^2(2 - 2\cos(2\theta)) \\ &= 2k^2(1 - \cos(2\theta)) \\ &= 4k^2 \sin^2\theta \end{aligned}$$

então temos:

$$|\mathbf{Q}| = 2k \sin \theta = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin \theta \quad (2.10)$$

A amplitude de espalhamento para sistema de dois elétrons pode ser escrita como:

$$A(\mathbf{Q}) = -r_o (1 + e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}}) \quad (2.11)$$

e segue que a intensidade é:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{Q}) &= A(\mathbf{Q}) A(\mathbf{Q})^* = r_o^2 (1 + e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}}) (1 + e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}}) \\ &= 2r_o^2 [1 + \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.12)$$

Esse resultado pode ser estendido para uma distribuição de elétrons. Neste caso a amplitude de espalhamento é a dada por:

$$A(\mathbf{Q}) = -r_o \sum_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.13)$$

onde \mathbf{r} representa a posição do elétron j . Se o caso for de elétrons que estão continuamente distribuídos, esta soma é substituída por uma integral. Então o modelo do padrão de difração de uma amostra pode ser construída considerando o espalhamento de todos os elétrons em um átomo.

2.5.1 Média Orientacional

Para calcular a intensidade do espalhamento no sistema mostrado na figura 2.5, foi necessário especificar o ângulo entre o vetor de espalhamento \mathbf{Q} e o vetor posição \mathbf{r} . Para muitos sistemas de interesse, como moléculas ou agregados em solução, \mathbf{r} está aleatoriamente orientado com respeito a \mathbf{Q} . O resultado obtido acima é generalizado da seguinte forma, consideramos duas partículas, uma na origem com amplitude de espalhamento f_1 , e outra na posição \mathbf{r} de espalhamento f_2 . A amplitude instantânea é:

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

a intensidade é:

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

Se o comprimento \mathbf{r} for fixo, mas sua direção aleatoriamente distribuída, então a intensidade medida é obtida fazendo uma média orientacional.

$$\langle I(\mathbf{Q}) \rangle_{\text{média orientacional}} = f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle_{\text{média orientacional}} \quad (2.14)$$

a média orientacional do fator de fase é:

$$\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle_{\text{orient.}} = \frac{\int e^{iQr \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi}{\int \sin \theta d\theta d\varphi}$$

onde $\int \sin \theta d\theta d\varphi = 4\pi$, equanto o numerador é

$$\begin{aligned} \int e^{iQr \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi &= 2\pi \int_0^\pi e^{iQr \cos \theta} \sin \theta d\theta = 2\pi \left(\frac{-1}{iQr} \right) \int_{iQr}^{-iQr} e^x dx \\ &= 4\pi \frac{\sin(Qr)}{Qr} \end{aligned}$$

Então a média orientacional do fator de fase é

$$\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle_{\text{orient.}} = \frac{\sin(Qr)}{Qr} \quad (2.15)$$

Para um sistema contendo N partículas, com amplitudes de espalhamento de $f_1 \dots f_N$.

O resultado é:

$$\begin{aligned} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N f_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \right|^2 \right\rangle &= |f_1|^2 + |f_2|^2 + \dots + |f_N|^2 \\ &+ 2f_1 f_2 \frac{\sin(Qr_{12})}{Qr_{12}} + 2f_1 f_3 \frac{\sin(Qr_{13})}{Qr_{13}} + \dots + 2f_1 f_N \frac{\sin(Qr_{1N})}{Qr_{1N}} \\ &+ 2f_2 f_3 \frac{\sin(Qr_{23})}{Qr_{23}} + \dots + 2f_2 f_N \frac{\sin(Qr_{2N})}{Qr_{2N}} \\ &+ \dots + 2f_{N-1} f_N \frac{\sin(Qr_{N-1,N})}{Qr_{N-1,N}} \quad (2.16) \end{aligned}$$

onde $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, etc. Esse formalismo foi derivado em 1915 por Debye, (Debye, 1915).

Entretanto nosso interesse é o espalhamento de raio-x em elétrons ligados em átomos, onde eles não podem mais ser considerados como pontuais, mas sim como distribuições.

2.6 Um Átomo

Classicamente os elétrons atômicos são vistos como nuvens carregadas em torno do núcleo com densidade $\rho(\mathbf{r})$, como mostrado na figura 2.7 A carga em um elemento de volume $d\mathbf{r}$, na posição \mathbf{r} , é então $-\epsilon\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, onde a integral de $\rho(\mathbf{r})$ é igual ao número total de elétrons Z em um átomo. A amplitude de espalhamento é

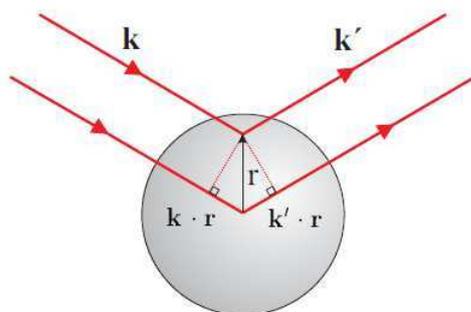


Figura 2.7: Espalhamento elástico de um feixe de raios X com vetor de onda \mathbf{k} espalha em um átomo para um direção especificada por \mathbf{k}' .

$$f^0(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \begin{cases} Z & \text{para } \mathbf{Q} \rightarrow 0 \\ 0 & \text{para } \mathbf{Q} \rightarrow \infty \end{cases} \quad (2.17)$$

onde $f^0(\mathbf{Q})$ é o *fator de forma atômica* em unidades do comprimento de espalhamento Thomson, $-r_0$.

2.7 Uma Molécula

O espalhamento de raios X em uma molécula está representado na figura 2.8.

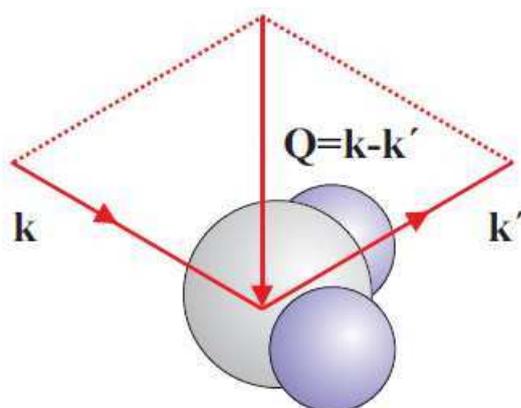


Figura 2.8: Espalhamento de raio-x em uma molécula, que é formada por vários átomos.

Uma molécula é formada por vários átomos, então o fator de forma dela será a soma dos fatores de forma de cada átomo. Numerando os diferentes átomos

em uma molécula por j temos:

$$F^{mol}(\mathbf{Q}) = \sum_j f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j}$$

onde $f_j(\mathbf{Q})$ é o fator de forma do átomo j em uma molécula. Pode-se obter a intensidade, $|F^{mol}(\mathbf{Q})|^2$, experimentalmente para vários valores de \mathbf{Q} , com isso é possível determinar a posição \mathbf{r}_j de cada átomo na molécula.

O comprimento de espalhamento de uma única molécula não é suficiente para produzir um sinal mensurável, nem mesmo nos mais potentes sincrotrons de hoje. Por isso é necessário uma amostra contendo muitas moléculas na forma de materiais cristalinos ou não-cristalinos.

2.8 Um Cristal

A definição de um material cristalino é sua periodicidade no espaço. Um tratamento elementar para espalhamento de raios X em uma rede cristalina é dada pela lei de Bragg:

$$m\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.18)$$

onde m é um número inteiro. Esta é condição para interferência construtiva das ondas que possuem um ângulo de incidência θ em relação aos planos da rede, separadas pela distância d , como mostrada na figura 2.9.

Para calcular a amplitude de espalhamento de um cristal precisamos definir os pontos da rede no espaço, figura 2.10, os quais devem refletir a simetria do cristal.

Se $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ é o vetor que define a rede, e \mathbf{r}_j a posição dos átomos com respeito a qualquer sítio particular da rede, então a posição de qualquer átomo no cristal é dado por $\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j$. Logo a amplitude de espalhamento do cristal é

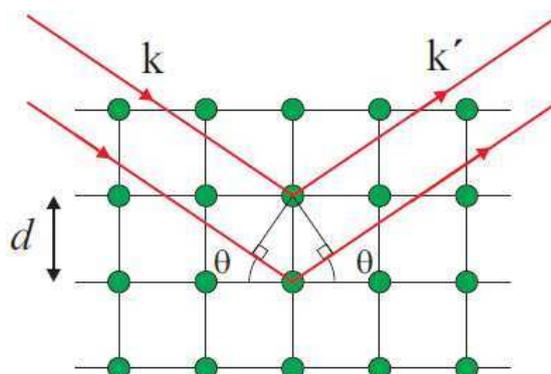


Figura 2.9: Condição para interferência construtiva em um plano cristalino.

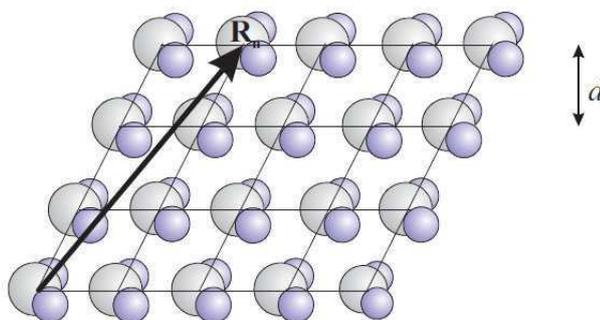


Figura 2.10: Espalhamento em cristal molecular. As moléculas são organizadas em redes com o vetor posição R_n e distância planar d

$$F^{\text{cristal}}(\mathbf{Q}) = \sum_j f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \sum_n e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_n} \quad (2.19)$$

onde o primeiro termo é o *fator de estrutura da célula unitária*, o segundo é a soma sobre os sítios (soma da rede) da rede cristalina. Se observarmos apenas a soma de rede em apenas uma dimensão temos:

$$I \propto \left| \sum_n e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_n} \right|^2 = \frac{\sin^2 \left(N \frac{\mathbf{Q}\cdot\mathbf{a}_1}{2} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\mathbf{Q}\cdot\mathbf{a}_1}{2} \right)}$$

mas por terem a mesma área e coordenada máximas é usualmente feita a seguinte aproximação:

$$\frac{\sin^2 \left(N \frac{\mathbf{Q}\cdot\mathbf{a}_1}{2} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\mathbf{Q}\cdot\mathbf{a}_1}{2} \right)} \rightarrow N^2 e^{-\frac{N(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{a}_1)^2}{4\pi}} \quad (2.20)$$

onde N é o tamanho da rede. Note que a intensidade do espalhamento de raios X em um cristal se comporta como uma gaussiana.

Uma condição necessária para que o segundo termo da equação 2.19 ocorra é

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \times \text{inteiro} \quad (2.21)$$

Nesta condição esta soma é da ordem do número de células unitárias. O vetor da rede possui a seguinte forma

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

onde $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ são os vetores que compõem a base da rede e (n_1, n_2, n_3) são inteiros. A única solução para equação 2.21 pode ser obtida introduzindo o conceito de rede recíproca. Os vetores de base que compõem essa nova rede são definidos por

$$\mathbf{a}_1^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}; \quad \mathbf{a}_2^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}; \quad \mathbf{a}_3^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

de forma que qualquer sítio na rede recíproca é dado por

$$\mathbf{G} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*$$

onde (h, k, l) são números inteiros chamados de índices de Miller. O produto dos vetores \mathbf{G} e \mathbf{R}_n é dado por

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi(hn_1 + kn_2 + ln_3) = 2\pi \times \text{inteiro}$$

e com isso a solução da equação 2.21 requer que

$$\mathbf{Q} = \mathbf{G}$$

Isso prova que $F^{\text{crystal}}(\mathbf{Q})$ não é nulo somente se \mathbf{Q} coincidir com o vetor da rede recíproca, esta condição é chamada de condição de Laue. O espalhamento em um cristal é então confinado a pontos distintos no espaço recíproco. A intensidade em cada ponto é modulada pelo quadrado do fator de estrutura da célula unitária.

Uma informação importante sobre a posição dos picos de difração de raios X será discutida a seguir.

2.9 Posições dos Picos de Difração de Raios X

Muitas funções têm sido usadas para modelar os picos de raios X, algumas das mais conhecidas são as funções *Voigt* e *Pseudo-Voigt*. Quando fazemos um experimento de raios X a largura a meia altura do pico tem duas contribuições: a *resolução instrumental* e a *largura intrínseca da amostra*. Os efeitos combinados dessas duas contribuições constituem em uma distribuição do tipo Voigt, a qual é uma convolução de duas funções, *Gaussiana* e *Lorentziana*. Mas uma expressão analítica para a Voigt não existe pois envolve cálculo de integrais por métodos numéricos e por isso optou-se por uma aproximação, a Pseudo-Voigt.

2.9.1 Distribuição Gaussiana

Como mostrado anteriormente, a distribuição Gaussiana tem a seguinte forma:

$$G(x, x_c, \omega_G) = \frac{1}{\omega_G \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_c)^2}{2\omega_G^2}} \quad (2.22)$$

onde x_c é posição do pico e ω_G é a largura a meia altura da Gaussiana.

2.9.2 Distribuição Lorentziana

Também conhecida como Cauchy-Lorentz é uma distribuição de probabilidade contínua com uma função de densidade de probabilidade. A Lorentziana tem a seguinte forma:

$$L(x, x_c, \omega_L) = \frac{1}{\pi \omega_L \left[1 + \left(\frac{x-x_c}{\omega_L} \right)^2 \right]} = \frac{1}{\pi} \frac{\omega_L}{[(x-x_c)^2 + \omega_L^2]} \quad (2.23)$$

onde x_c é a posição do pico e ω_L é a largura a meia altura.

2.9.3 Convolução

Convolução é uma operação matemática que toma duas funções, por exemplo, f e g , para criar uma terceira que representa o *overlap* entre f e a função reversa e transladada de g em um dado intervalo. A definição é

$$h(t) = (f \otimes g) = \int_0^t f(\tau)g(t - \tau) d\tau$$

A convolução é um tipo geral de média móvel.

2.9.4 Voigt

A distribuição voigt [13] é a convolução entre a Gaussiana e a Lorentziana.

$$I(x; x_G, \omega_G, x_L, \omega_L) = (G \otimes L)(x; x_G, \omega_G, x_L, \omega_L) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau; x_G, \omega_G)L(x - \tau; x_L, \omega_L) d\tau \quad (2.24)$$

onde x_G e x_L são as posições da Gaussiana e Lorentziana respectivamente. Substituindo as funções $G(x, x_c, \omega_G)$ por (2.22) e $L(x, x_c, \omega_L)$ por (2.23) temos:

$$\Phi(Q) = A \frac{2 \ln(2)}{\pi^{3/2}} \frac{\omega_L^2}{\omega_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln(2)} \frac{\omega_L}{\omega_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln(2)} \frac{Q - Q_c}{\omega_G} - t\right)^2} dt \quad (2.25)$$

onde A é a área da curva. Na equação 2.11 a posição do 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 , definido por 2.10, assim podemos analisa-los independente do tipo de experimento realizado, seja ele nêutrons, raios X ou elétrons.

A figura 2.11 mostra o pico (001) de raio-x do nanosilicato *Li-Fh* ajustado com a função Voigt

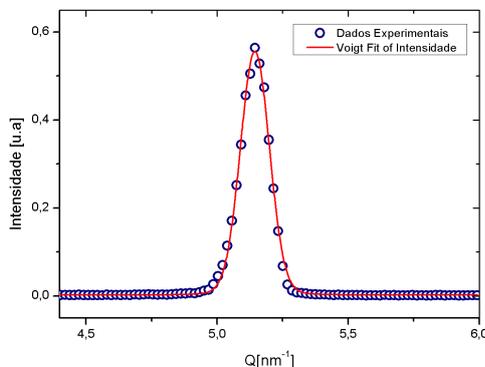


Figura 2.11: Ajuste do pico (001) do nanosilicato *Li-Fh* com a função Voigt. O eixo vertical é a intensidade, em unidades arbitrárias, e o eixo horizontal é o espaço dos momentos Q .

O gráfico acima mostra um ajuste típico de uma Voigt em um pico de raios X, dentre muitas informações que essa distribuição nos dá neste trabalho só utilizaremos a posição do pico Q_c pois este nos dá informação sobre as distâncias interplanares, mostrado na figura 1.7. A distância entre os planos é obtida isolando o termo $\sin(\theta) = \lambda/2d$ na equação 2.9 e substituindo na equação 2.10, fazendo isso temos então:

$$d = \frac{2\pi}{Q_C} \quad (2.26)$$

Por exemplo, a figura 2.11 $Q_C \approx 5.14$ então a distância entre os planos cristalinos é $d \approx 1,22 \text{ nm}$.

Como a solução dessa convolução nem sempre era possível uma aproximação desta curva é muito utilizada em trabalhos de raios X e ela está discutida na próxima seção.

2.9.5 Pseudo-Voigt

Essa curva foi utilizada muitos trabalhos [4], [21] e ela é gerada com a seguinte aproximação:

$$\Phi(x; x_G, \omega_G, \xi, x_L, \omega_L) = (1 - \xi)G(x, x_G, \omega_G) + \xi L(x, x_L, \omega_L)$$

onde $G(x, x_G, \omega_G)$ e $\xi L(x, x_L, \omega_L)$ são as funções gaussiana e lorentziana e ξ é o parâmetro de forma que ajusta a contribuição relativa das duas; se o parâmetro de forma for zero temos uma Gaussiana pura e se for 1 é uma Lorentziana pura.

A segunda versão dessa aproximação inclui as distribuições Gaussiana e Lorentziana como a mesma largura a meia altura ω

$$\Phi(x; x_c, \xi, \omega) = (1 - \xi)G(x, x_c, \omega) + \xi L(x, x_c, \omega) \quad (2.27)$$

onde o parâmetro de forma ξ e a largura ω são ambos funções das larguras da Gaussiana e Lorentziana respectivamente [9], [10] e são

$$\begin{aligned} \omega &= (\omega_G^5 + 2,69269\omega_G^4\omega_L + 2,42843\omega_G^3\omega_L^2 + 4,47163\omega_G^2\omega_L^3 + 0,07842\omega_G\omega_L^4 + \omega_L^5)^{1/5} \\ \xi &= 1,36603\frac{\omega_L}{\omega} - 0,47719\left(\frac{\omega_L}{\omega}\right)^2 + 0,11116\left(\frac{\omega_L}{\omega}\right)^3 \end{aligned} \quad (2.28)$$

Foi mostrado que tal combinação linear usando as mesmas linhas que a voigt dão uma aproximação excelente da aos valores da distribuição voigt, como por exemplo a largura a meia altura e as proporções das curvas [11].

Os padrões de amostra em difração de raios X são normalmente ajustadas com a função pseudo-Voigt. Para nosso propósito essa é uma boa aproximação para os dados experimentais. Nós utilizamos o método de mínimos quadrados na aproximação da função pseudo-Voigt tipo *II* na forma:

$$\Phi(Q) = A \left[\xi \frac{2}{\pi} \frac{\omega}{4(Q - Q_c)^2 + \omega^2} + 2 \frac{(1 - \xi)}{\omega} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\frac{4 \ln 2}{\omega^2} (Q - Q_c)^2} \right] \quad (2.29)$$

onde A é a área, ξ é o parâmetro de forma, Q_c é o centro da distribuição e ω é a largura a meia altura. A figura 2.12 mostra o comportamento da expressão 2.29.

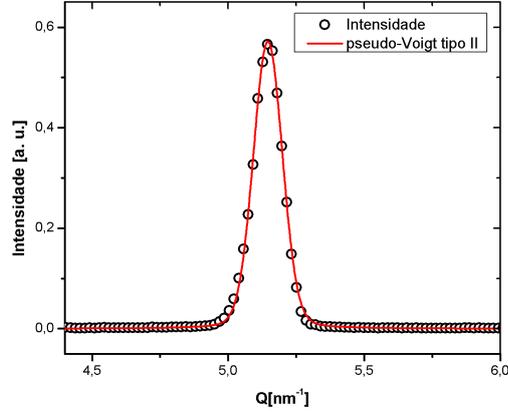


Figura 2.12: Ajuste do pico (001) do nanosilicato *Li-Fh* com a pseudo-Voigt tipo II.

A figura acima mostra que a pseudo-Voigt também pode ser utilizada para obter a posição do pico (001) do *Li - Fh*. Agora para essa informação ser retirada com mais rigor precisamos definir outras grandezas que contribuem para a intensidade nos nanosilicatos.

2.10 Intensidade de raios X para Nanosilicatos Lamelares

Em um experimento de difração de raios X a intensidade medida $I(Q)$ depende do fator de estrutura $F(Q)$, do fator de polarização de Lorentz $L_p(Q)$ e da função de interferência $\Phi(Q)$. Assim $I(q)$, sendo $Q \equiv q$, é dado por [4]

$$I(q) \propto |F(q)|^2 L_p(q) \Phi(q) \quad (2.30)$$

Nessa análise $\Phi(q)$ pode ser tanto a expressão 2.11 quanto a 2.29. Considerando que a Fluorohectorita é um composto centrosimétrico, podemos escrever o fator de estrutura como

$$F(q) = 2 \sum_j n_j f_j e^{-W_j q^2 / (4\pi)^2} \cos(qZ_j) \quad (2.31)$$

onde a soma é feita sobre todos os átomos da célula unitária, n_j se refere ao número de átomos do tipo j localizados à distância Z_j do plano dos átomos de Mg e Li , que são escolhidos como origem da estrutura, e W_j é o fator de Debye-Waller.

O fator de polarização de Lorentz tem a expressão geralmente conhecida por

$$L_p(q) = \frac{P}{\sqrt{1 - \zeta^2 q^2} (\zeta q)^{\nu+1}} \quad (2.32)$$

onde $\zeta = \lambda/4\pi$ e P é a contribuição da polarização dado pela expressão (2.9), que depende da fonte de raios X. O expoente ν está relacionado com o número de cristais com orientação favorável para intensidade difratada no detector em um determinado ângulo de Bragg. No limite de medida de alta resolução, $\nu = 0$ significa um cristal perfeito e $\nu = 1$ é para um pó perfeito. Para nanosilicatos naturais e para medidas com resoluções finitas, o valor correto de ν é desconhecido, mas é algo entre esses dois limites [4].

Capítulo 3

Difusão e Umidade

3.1 Introdução

Difusão é um fenômeno de transporte descrito como movimento espontâneo de matéria (partículas), calor ou momento. O transporte se origina na tendência do sistema atingir o equilíbrio químico e é consequência do movimento das partículas do maior para o menor potencial químico. Na maioria dos casos, o potencial químico está relacionado com a concentração [12]. Essa análise segue as referências [14] e [15] e os processos de difusão aqui estudados valem para *meios semi-infinitos*.

3.2 Equação de Difusão

Difusão é o processo pelo qual matéria é transportada de uma parte do sistema para outra como resultado do movimento aleatório de moléculas. O movimento de uma única molécula pode ser escrito em termos do modelo do bêbado (random walk), e com isso é possível calcular a distância média quadrada viajada em um dado intervalo de tempo. A transferência de calor por condução também é devido ao movimento aleatório das moléculas, então ambos os processos (difusão

e condução de calor) são análogos. Isso foi reconhecido por Fick (1885), que criou uma base quantitativa para a difusão adotando a equação matemática da condução do calor derivada por Fourier (1822). A teoria matemática da difusão de substâncias isotrópicas é usada com base na hipótese de que a taxa de transferência da substância difusiva por unidade de área da seção, é proporcional ao gradiente da concentração medida perpendicular à área da seção, ou seja

$$\mathbf{j} = -D(W)\nabla W(\mathbf{x}, t) \quad (3.1)$$

onde \mathbf{j} é a taxa de transferência por unidade de área, W é a concentração da substância difusiva, x é a coordenada espacial medida normal à seção e D é o coeficiente de difusão. Se combinarmos essa equação com a equação de continuidade

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

temos

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \nabla \cdot (D(W)\nabla W) \quad (3.2)$$

Em alguns casos, como a difusão em soluções diluídas, D pode ser tomado como uma constante, mas há casos, como na difusão em polímeros, em que ele pode depender da concentração. O sinal negativo da equação 3.1 é consequência da difusão ocorrer na direção oposta à direção de aumento da concentração. As expressões 3.1 e 3.2 são conhecidas como a *primeira* e a *segunda* lei de Fick e foram obtidas em analogia direta com a condução de calor.

3.3 Random Walk e Difusão

Esse modelo considera, como exemplo, um bêbado que começa em um dado ponto e então começa a dar passos em direções aleatórias. Às vezes o tamanho do passo também é aleatório. No limite em que o comprimento dos passos e tempo entre eles vão a zero, o bêbado exibe um comportamento na forma de *movimento Browniano*.

O *Teorema do Limite Central* [16] diz que a maior parte do andar aleatório se espalha como uma difusão normal. Matematicamente a difusão normal é definida como o crescimento *linear* da variância com o tempo de um grupo no andar aleatório, ou seja, $\langle(\Delta x)^2\rangle = D \cdot t$ onde D é a constante de difusão e t o tempo. Desse modo, os detalhes do modelo do andar aleatório mudam apenas com a constante de difusão.

No caso de difusão anômala, a variância não varia linearmente com o tempo, ou seja, $\langle(\Delta x)^2\rangle \propto D \cdot t^\gamma$ onde γ é o parâmetro adimensional chamado de parâmetro temporal e $\gamma = 1$ corresponde a difusão normal. Os casos em que $\gamma > 1$ são denotados como *superdifusão*. E nos casos $\gamma < 1$ são denotados como *subdifusão*.

3.4 Difusão em Argilas

Neste trabalho estudamos o transporte do vapor de água na rede porosa da argila, originada em ambos os espaços entre partículas (mesoporos) e as distâncias interplanares dos cristais (nanoporos). A maior parte desse transporte é esperada nos *mesoporos* da argila, ou seja, no espaço entre partículas. Entretanto, espera-se também que o transporte ocorra nos *nanoporos*, que são os espaços interplanares. Esses são dois tipos de poros completamente diferentes entre si, e o ingresso de água em cada um pode ter dependência com relação ao tempo de maneiras diferentes.

O vapor de água vai se distribuir nos espaços porosos disponíveis por difusão. O objetivo desse estudo é investigar qual tipo de processo difusivo se dá nesse material (normal ou anômalo). É importante salientar que aqui pretendemos estudar somente a frente de umidade da água.

3.5 Transformação de Boltzmann

Uma ferramenta matemática útil para estudar processos de difusão é a apli-

cação de transformações de similaridade, como a transformação de Boltzmann

$$\eta = \frac{x}{2t^{1/2}} \quad (3.3)$$

onde x é a coordenada espacial onde a difusão está ocorrendo e t é o tempo. Essa transformação leva a uma aproximação válida somente se algumas condições de meio infinito ou semi-infinito forem satisfeitas.

3.5.1 Difusão Normal

No experimento realizado, o vapor de água difunde em um meio altamente poroso colocado em um capilar de vidro bem fino e comprido. Assim, consideramos a difusão unidimensional do ponto de vista macroscópico. A equação de difusão unidimensional é

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} \right) \quad (3.4)$$

onde D é o coeficiente de difusão que também pode ser chamado de *difusividade* de Fick.

Boltzmann (1894) mostrou que para certas condições de contorno, garantido que D depende somente de W , a concentração W pode ser expressa em termos de uma única variável e que a equação diferencial parcial pode ser reduzida a uma equação diferencial ordinária. Utilizando a transformação 3.3 temos

$$\frac{\partial W}{\partial x} = \frac{1}{2t^{1/2}} \frac{dW}{d\eta} \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\frac{x}{4t^{3/2}} \frac{dW}{d\eta} \quad (3.6)$$

assim

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial W}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D}{2t^{1/2}} \frac{dW}{d\eta} \right) = \frac{1}{4t} \frac{d}{d\eta} \left(D \frac{dW}{d\eta} \right) \quad (3.7)$$

logo a equação 3.5 toma a seguinte forma

$$-2\eta \frac{dW}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D \frac{dW}{d\eta} \right) \quad (3.8)$$

As condições de contorno para um meio *semi-infinito* eram

$$\begin{aligned} W &= W_0, & x &= 0, & t &> 0 \\ W &= W_1, & x &> 0, & t &= 0 \end{aligned} \tag{3.9}$$

agora são

$$\begin{aligned} W &= W_0, & \eta &= 0 \\ W &= W_1, & \eta &= \infty \end{aligned} \tag{3.10}$$

Somente quando as condições iniciais e de contorno são expressas em termos de η , e x e t não são envolvidas separadamente, que a transformação 3.3 e a equação 3.8 podem ser usadas.

Esta seção mostra o modelo teórico por trás do fenômeno de difusão. Caso nosso experimento cumpra todas as condições aqui impostas podemos usar esse modelo como forma de determinar qual o tipo de difusão que ocorre nas argilas.

3.6 Difusão Anômala

A *difusão anômala* difere da difusão normal apenas pela velocidade com que ocorre. Em sistemas que apresentam velocidade de difusão menor que a difusão normal, esse fenômeno é chamado de *subdifusão*, e *superdifusão* é o nome utilizado para velocidades maiores que a normal.

3.6.1 Subdifusão

A *subdifusão* é observada em várias estruturas [17]. Assumindo o coeficiente de difusão generalizado $D_\gamma [cm/s^\gamma]$, a subdifusão pode ser caracterizada em uma dimensão pelo deslocamento quadrático médio

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2D_\gamma t^\gamma}{\Gamma(1 + \gamma)} \tag{3.11}$$

onde $0 < \gamma < 1$ e Γ é a função gamma. γ é o parâmetro temporal (coeficiente) que vai dizer que tipo de difusão ocorre no sistema.

Entretanto, em um sistema real, exibindo uma difusão normal ($\gamma = 1$), a difusividade de *Fick* em geral não é esperada ser constante, mas pode variar de ponto a ponto no meio difusivo. Um comportamento similar é esperado para *subdifusão*.

Generalizando a equação 3.4 nós temos

$$\frac{\partial^\gamma W(x, t)}{\partial t^\gamma} - \frac{t^{-\gamma}}{\Gamma(1 - \gamma)} W(x, 0) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_\gamma \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} \right) \quad (3.12)$$

onde é considerado somente o caso onde a difusividade D_γ não é constante, mas função da concentração do material difusivo $W(x, t)$.

3.7 Método

Ao obter a frente de difusão (umidade relativa vs posição x), introduzimos a nova variável de escala $\eta = \frac{x}{2t^{\gamma/2}}$ como a nova abcissa. Permitindo a variação do parâmetro temporal γ na forma $\eta = \frac{x}{2t^{\gamma/2}}$ devemos ter uma curva universal de acordo com a teoria acima. A partir do valor de γ que obtivermos, podemos classificar o processo como difusão normal ou subdifusão, de acordo com seção 3.3

3.8 Umidade

Experimentos conduzidos com o âmbito de estudar o comportamento difusivo em algum meio poroso são frequentemente encontrados no mundo científico [18], a exemplo, o nosso caso, onde a umidade é o parâmetro de controle.

Umidade é a quantidade de vapor de água presente na amostra. Ela pode ser medida de três formas diferentes: *umidade absoluta*, *umidade específica* e *umidade relativa*. A umidade relativa é mais frequentemente encontrada como forma de medir umidade no dia a dia e no laboratório.

Umidade Absoluta: a umidade absoluta AH, se refere à massa de água, m_{H_2O} contida em um volume particular v_{ar} .

$$AH = \frac{m_{H_2O}}{v_{ar}} \quad (3.13)$$

Umidade específica: umidade específica, SH, é a razão entre a massa do vapor de água, e a massa de ar, $m_{ar} \equiv m_{ar\text{ seco}} + m_{H_2O}$, em um volume particular de ar

$$SH = \frac{m_{H_2O}}{m_{ar}} \quad (3.14)$$

Umidade relativa

A descrição da quantidade de água frequentemente encontrada na literatura é feita utilizando a umidade de relativa, RH, que por sua vez é definida como a razão da *pressão parcial de vapor* da água e a *pressão de saturação de vapor* em uma mistura gasosa de ar e água a uma dada temperatura

$$RH = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^*} \cdot 100\% \quad (3.15)$$

onde p_{H_2O} é a pressão parcial de vapor da água em uma mistura gasosa e $p_{H_2O}^*$ é a pressão de vapor saturada na temperatura da mistura gasosa.

Pressão parcial de vapor: em uma mistura de gases *ideais* cada gás da mistura possui uma pressão parcial igual a que ele teria se tivesse ocupando o volume sozinho. A pressão parcial do gás é uma medida termodinâmica da atividade de suas moléculas. Os gases sempre fluem de uma região de maior pressão parcial para a de menor pressão; quanto maior essa diferença maior é este fluxo.

Gases são dissolvidos, difundem e reagem de acordo com as suas pressões parciais.

Pressão de saturação de vapor: é a pressão estática do vapor quando a fase de vapor de uma dado material está em equilíbrio com a fase líquida deste mesmo material. No caso do vapor de água, quando o ar está saturado (com este mesmo

vapor), a pressão de saturação de vapor é o equilíbrio dinâmico onde a taxa de condensação de água se iguala à sua taxa de evaporação.

A pressão de saturação de qualquer material depende somente da temperatura. Quando a temperatura cresce a pressão de saturação de vapor cresce não-linearmente. Quando o ar está na pressão de saturação de vapor, significa que ele está no *ponto de orvalho*. Assim, nessa situação, o ar possui uma umidade relativa de 100% e a condensação ocorre em qualquer aumento de vapor de água ou redução da temperatura.

Frequentemente esse termo é usado para descrever a tendência dos líquidos evaporarem, ou seja, é uma medida da tendência das moléculas e átomos de um líquido ou sólido escaparem.

Evaporação: é um processo onde átomos ou moléculas nos estados sólido ou líquido ganham energia suficiente para entrar no estado gasoso. Esse processo é oposto ao processo de condensação.

A evaporação ordinária é um fenômeno superficial onde o movimento térmico das moléculas de um líquido é superior à tensão superficial, ou seja, sua energia cinética excede a função de coesão (atração intermolecular entre moléculas semelhantes) da superfície. A taxa de evaporação das moléculas de água depende também da temperatura e das propriedades químicas da solução. As moléculas evaporadas exercem uma certa pressão parcial, e se as condições térmicas foram apropriadas, essa pressão parcial atinge a pressão de saturação de vapor, na qual as fases de vapor e líquido estão em equilíbrio. Para água pura, isso ocorre à temperatura $T = 100^{\circ}C$ (ponto de ebulição).

Em outras palavras, quando nos referimos a umidade relativa, comparamos a quantidade atual de vapor de água com a quantidade máxima deste mesmo vapor, o qual pode ser encontrado dado as condições da temperatura e pressão ambientes.

Capítulo 4

Experimento e Resultados

4.1 Introdução

Esse trabalho foi dividido em duas partes: um experimento de intercalação de água e outro de transporte de umidade. O primeiro foi realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas sob o Projeto XRD1 #10795, junho de 2011 - *Self-organization of synthetic clay particles in droplet deposits*, na linha de luz XRD1. O segundo foi realizado na Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Outubro/Novembro de 2011 usando o equipamento de espalhamento de raios-X NanoSTAR, da Bruker AXS.

4.2 Parte I: Experimento de Intercalação de água

4.2.1 Experimento I

O objetivo desse experimento foi determinar a relação entre a distância interplanar e a umidade para a fluorohectorita, tendo o lítio como íon intercalante, ou seja, Li-Fh. Os parâmetros físicos do experimento consistiram em manter a

temperatura fixa e variar a umidade relativa. Esse experimento foi realizado na linha XRD 1 no LNLS com a energia do feixe de 10 keV , que corresponde a um comprimento de onda $\lambda = 1,24\text{ \AA}$. A seção transversal do feixe incidente na amostra foi de $0,5$ por $0,4\text{ mm}$.

O processo de variação gradativa da umidade relativa foi iniciado em uma amostra inicialmente seca (umidade de 0%) onde se fez a varredura angular do feixe de raios X em torno do pico (001) da Li-Fh. A amostra, originalmente em pó, foi colocada em um orifício de 1 mm de diâmetro por 2 mm de espessura de um suporte metálico, condutor de calor, e anexado a uma base metálica conectada a um banho térmico. O conjunto consiste de um cilindro de base metálica com orifícios que permitem a entrada da água para o banho térmico e para o controle da umidade. A incidência dos raios X na amostra é feita através de janelas de kapton, material transparente aos raios X na faixa angular estudada. A figura 4.1 é uma foto dessa célula.

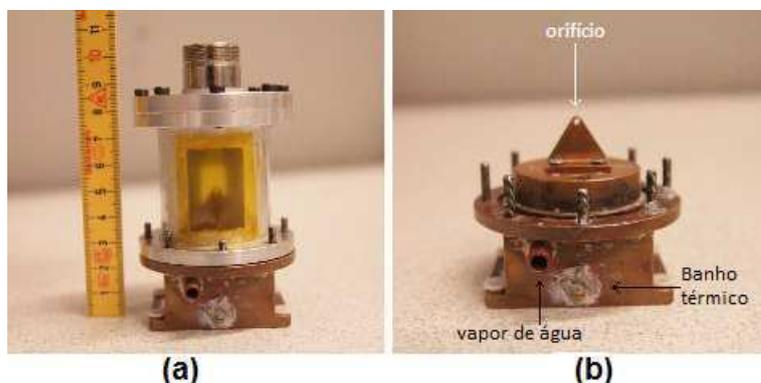


Figura 4.1: (a): Foto da célula fechada com duas janelas de kapton; (b): Foto do interior da célula mostrando o suporte metálico com o orifício onde a amostra, em pó, era colocada.

Para regular a umidade relativa dentro da célula, foi utilizada uma fonte ultra-pura de gás Nitrogênio (N_2), dividida em duas ramificações: uma, responsável por fazer a água destilada borbulhar em um saturador, gerando assim vapor de água, e a outra, alimentada com nitrogênio seco (umidade relativa de 0%). Antes de entrar na célula, esses dois ramos são unidos novamente. Em ambas as partes foram colocadas um fluxômetro para controlar a quantidade de ar seco e de umidade na

célula. Para aumentar a umidade relativa na célula aumenta-se o fluxo que vem do saturador e diminui-se o fluxo de N_2 . Bem próximo da amostra foi colocado o sensor de umidade *Sensirion modelo BT7 – 71*. A figura 4.2 representa essa montagem.

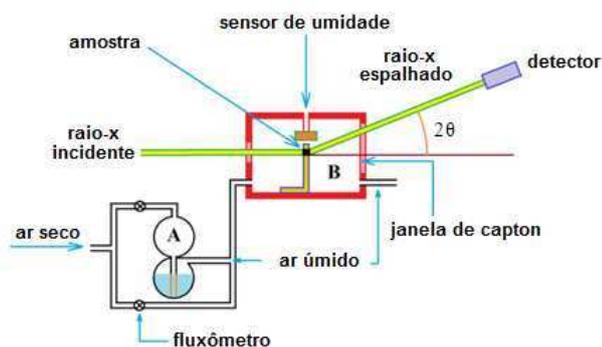


Figura 4.2: Esquema do experimento de intercalação onde (A) é o saturador responsável por gerar a umidade e (B) é a célula onde se encontrava a amostra.

A umidade relativa foi variada em intervalos de 3% indo de 0% até 98%, com a temperatura fixa de $25^{\circ}C$. Após o equilíbrio da umidade esperou-se um tempo de cerca de 15 minutos antes que qualquer medida fosse realizada. O aumento abrupto da umidade foi evitado para não causar histerese [19]. A figura 4.3 mostra uma foto da montagem experimental.

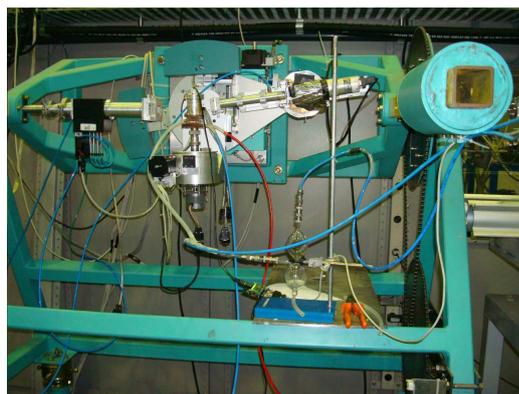


Figura 4.3: Foto do experimento realizado na linha XRD1 do LNLS.

Antes de cada medida por difração de raios X os valores de umidade e temperatura foram medidos e armazenadas no próprio arquivo 'spec' de controle e aquisição dos dados na linha XRD1 do LNLS.

4.2.2 Parte I: Resultados

Ao todo foram obtidos 80 picos de difração de raios X cada qual correspondendo a um determinado valor de umidade relativa. A figura 4.4 resume os dados obtidos desse experimento.

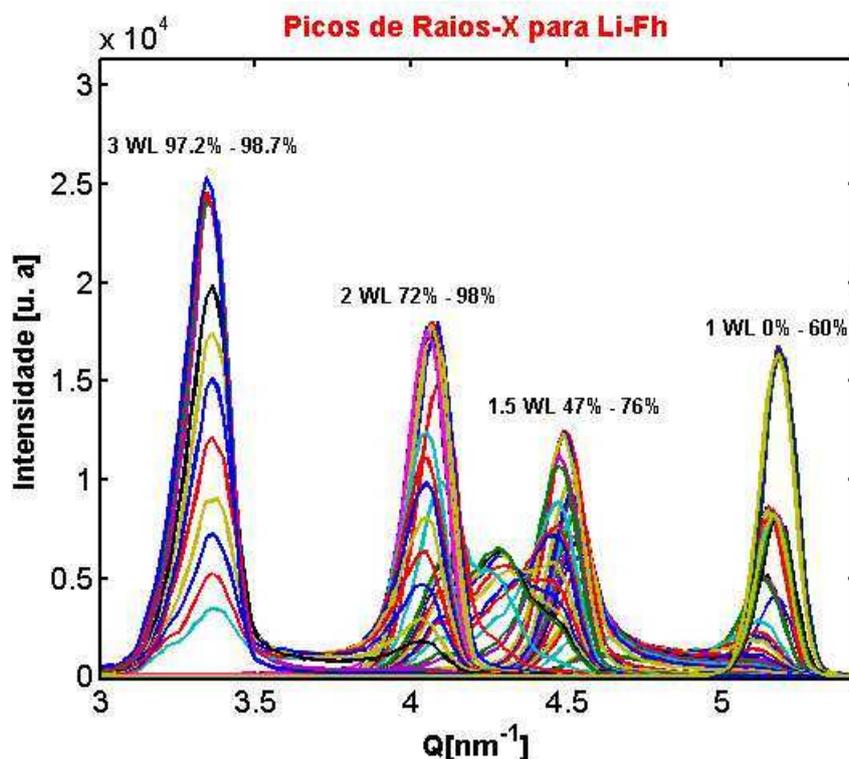


Figura 4.4: Pico (001) para Li-Fh. Da direita para esquerda temos os picos de uma, uma e meia, duas e três camadas de água. À temperatura de 25° , o pico de zero WL não é encontrado.

Nesta figura vemos a evolução do pico (001) em função da umidade relativa crescente. Conforme a umidade aumenta, os planos cristalinos são afastados um do outro e o pico de difração se move, pois a água solvata o íon Lítio. Os valores percentuais nesta figura mostram o intervalo de umidade relativa, o qual determina o estado de hidratação dominante. Por exemplo, o estado de duas camadas de água (2WL) está em um intervalo de umidade relativa de 72% a 98%.

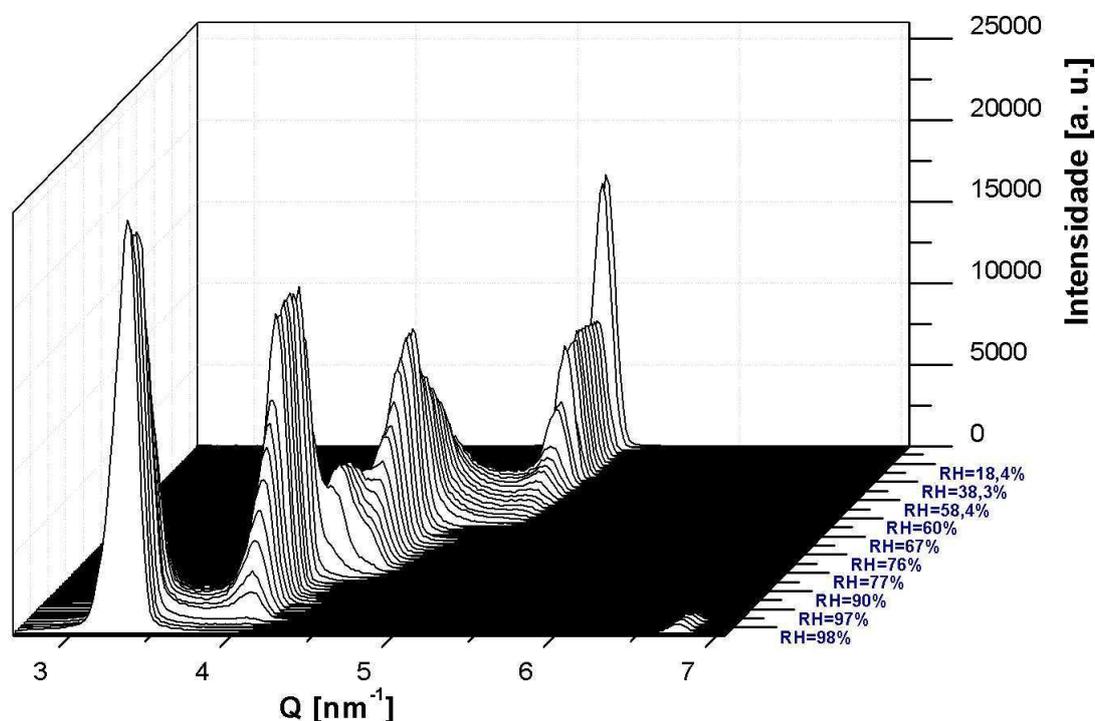


Figura 4.5: Gráfico tridimensional. O eixo-x representa o vetor de espalhamento (Q), o eixo-y intensidade e o eixo-z representa a umidade relativa (RH).

Também pode-se observar que existe uma justaposição de valores de umidade para diferentes estados de hidratação. Estes valores de umidade da justaposição são representados por dois picos de mesma cor na figura. Observe na figura 4.5 que a amplitude de um dos picos diminui à medida que outro aumenta.

Para efeito de comparação, a amostra Na-Fh, cujo íon intercalante é o Sódio, possui apenas dois estados de hidratação à temperatura ambiente, 1WL e 2WL. O estado de uma camada e meia de água surge quando o íon intercalante é o Lítio e isto é devido ao fato d'ele possuir raio atômico menor que o do Sódio, e conseqüentemente permitir que o $Li - H_2O$ (Lítio solvatado) entre nos espaços hexagonais que formam a base tetraédrica do plano lamelar [5].

Utilizando a equação 2.26 pode-se determinar quantitativamente a relação entre distância interplanar e umidade relativa e o resultado está na figura 4.6.

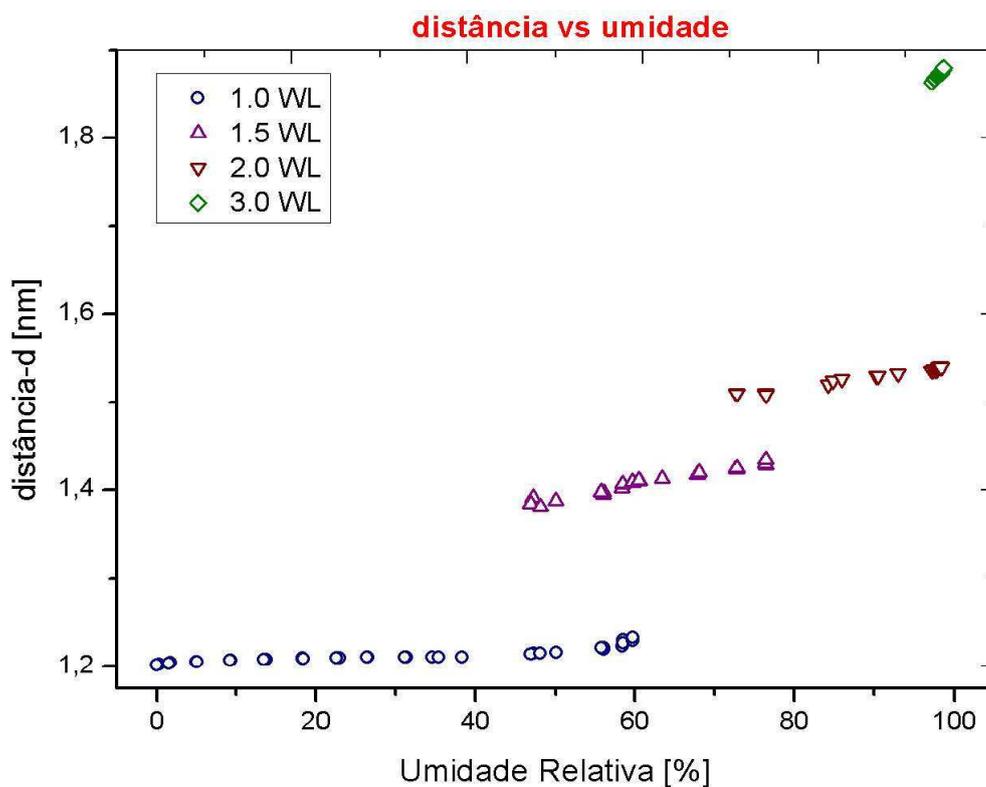


Figura 4.6: Comportamento da distância interplanar com relação à umidade relativa.

Nesta figura, pode-se observar o comportamento discreto dos vários estados de hidratação do Li-Fh. Nesta figura também existe, principalmente na região entre os estados de 1,5WL e 2WL, picos intermediários, coexistindo com os picos puros. A eles damos o nome de picos de *Hendricks-Teller (HT)*. Estes autores, em uma publicação de 1942 [6], explicaram a existência de picos intermediários a dois picos puros de um sistema bi-lamelar como sendo devidos à coexistência aleatória destes picos puros. Apesar de mais complexo, a coexistência de estados de hidratação numa argila poderia ser considerada do tipo HT.

No presente caso foi feito uma análise do comportamento destes picos intermediários em função da umidade, ajustando a cada um deles uma função Gaussiana. Analisando apenas a posição de pico desta Gaussiana, observamos a sua variação em função da umidade relativa. Os resultados e sua conclusão estão no apêndice B, pois este não é o foco deste trabalho.

O próximo passo consistiu em ajustar para cada estado de hidratação uma

função $d(RH)$ e depois calcular sua inversa $RH(d)$, onde $RH \equiv$ umidade relativa. Assim, essas relações serão usadas para transformar posição de pico da argila em umidade relativa no segundo experimento de transporte.

Região 1: 1WL

Fazendo um *zoom* na região 1 da figura 4.6 teremos o comportamento detalhado das distâncias interplanares, relacionadas à região de uma camada de água, com a umidade relativa e o resultado está na figura 4.7

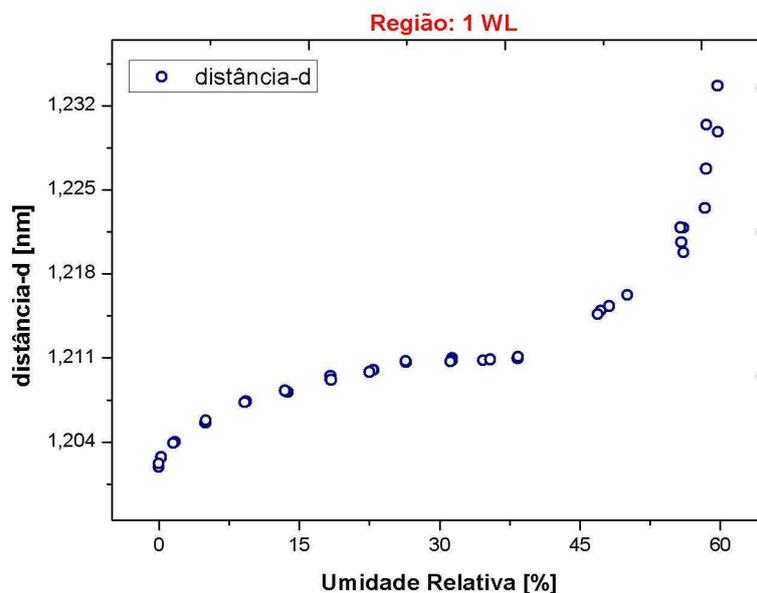


Figura 4.7: Distâncias planares do Li-Fh no estado de hidratação de 1WL.

Para poder ajustar uma função inversível foi necessário dividir essa região em duas partes.

A figura 4.8 mostra a primeira parte

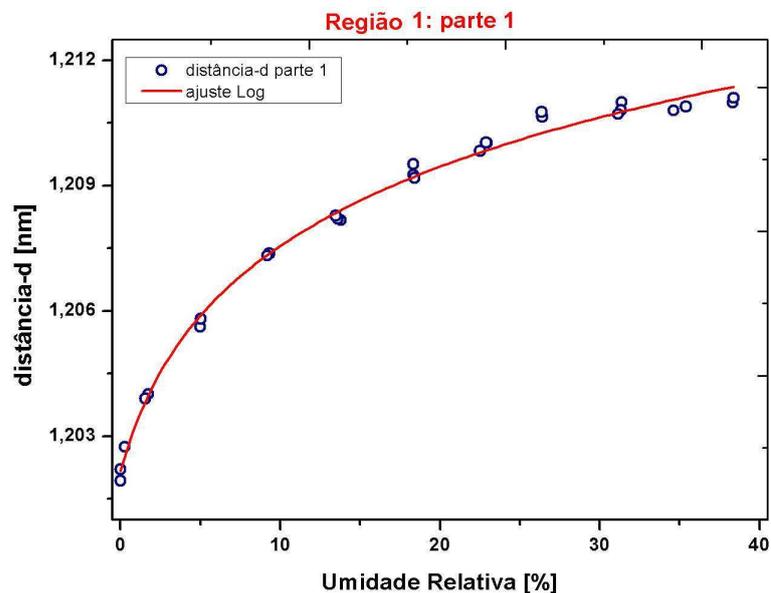


Figura 4.8: Foi ajustado um função logarítmica na primeira parte do estado de 1WL.

A função ajustada foi

$$d(RH) = d_0 + d_m \ln(RH + h) \quad (4.1)$$

onde d é a distância planar, RH é a umidade relativa e d_0 , d_m e h são parâmetros de ajuste. A tabela a seguir mostra os respectivos valores

Parâmetro	Valor	Erro
d_0	1,1996	$4,97011 \times 10^{-4}$
d_m	0,00318	$1,43313 \times 10^{-4}$
h	2,24165	0,32175

A função inversa para essa parte é

$$RH(d) = \exp\left(\frac{d - 1,1996}{0,00318}\right) - 2,24165 \quad (4.2)$$

A segunda parte da região 1 está representada na figura 4.9

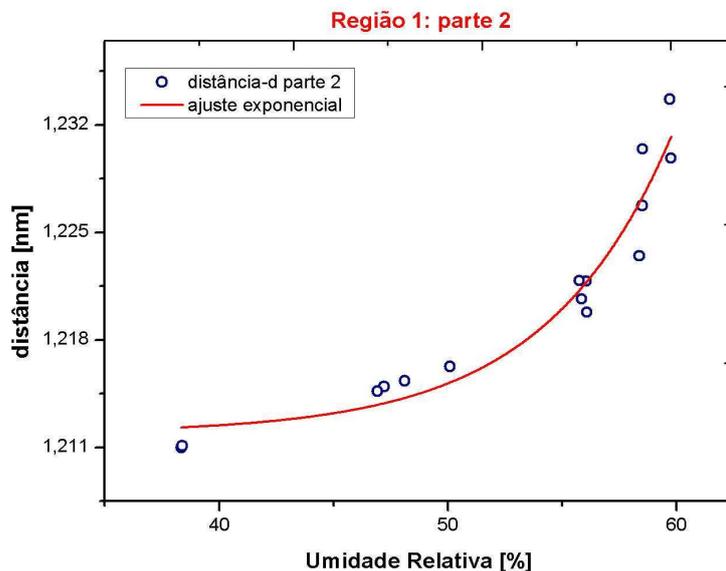


Figura 4.9: Foi ajustada uma função exponencial para a segunda parte do estado de 1WL.

A função ajustada foi

$$d(RH) = d_0 + d_m \exp(RH \cdot h) \quad (4.3)$$

Os parâmetros de ajuste estão indicados na tabela abaixo

Parâmetro	Valor	Erro
d_0	1,2119	0,00136
d_m	$3,5821 \times 10^{-7}$	$8,74146 \times 10^{-7}$
h	0,18244	0,0407

A função inversa para a segunda parte é

$$RH(d) = \frac{1}{0,18244} \ln \left(\frac{d - 1,2119}{3,5821 \times 10^{-7}} \right) \quad (4.4)$$

Região 2: 1,5WL

A figura 4.10 representa as distâncias interplanares neste estado de hidratação

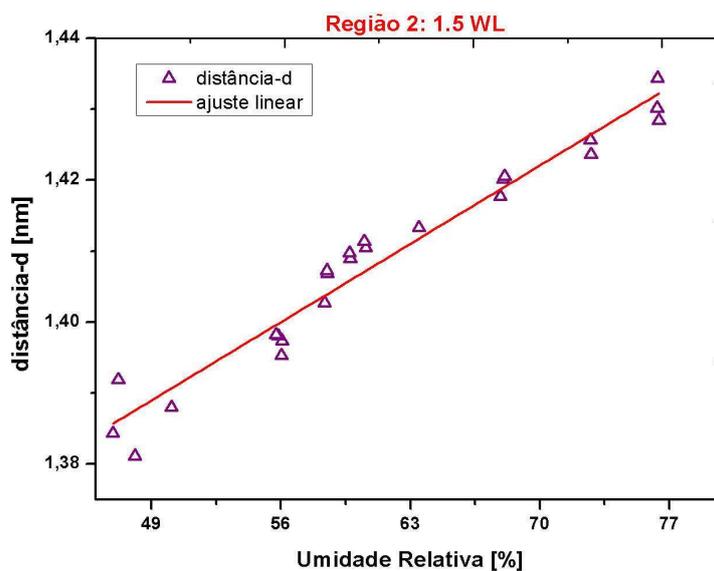


Figura 4.10: Estado de hidratação de uma camada e meia de água. Para esta região foi ajustada uma reta.

A função ajustada foi

$$d(RH) = d_0 + d_m \cdot RH \quad (4.5)$$

Os parâmetros de ajuste estão indicados na tabela abaixo

Parâmetro	Valor	Erro
d_0	1,31173	0,00456
d_m	0,00158	$7,3521 \times 10^{-5}$

A função inversa é

$$RH(d) = \frac{d - 1,31173}{0,00158} \quad (4.6)$$

Região 3: 2WL

A figura 4.11 mostra a relação entre a distância interplanar e a umidade relativa para esse estado de hidratação

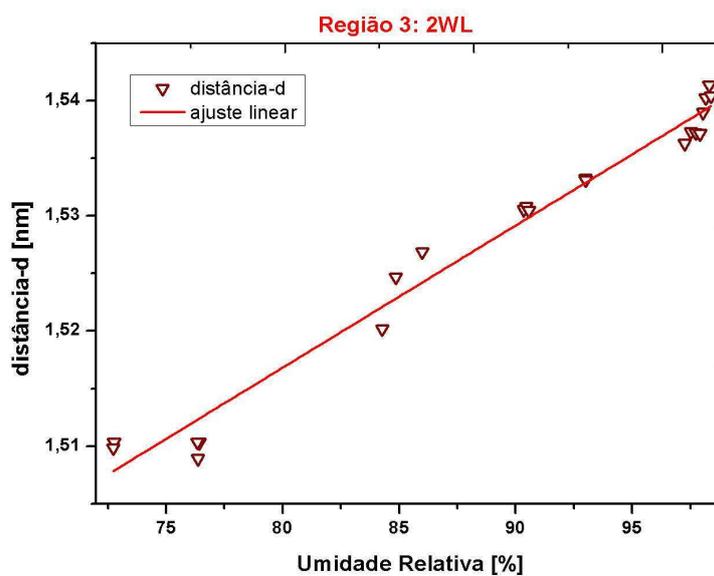


Figura 4.11: Dist3ncia planar para o estado de duas camadas de 3gua.

A fun33o ajustada foi

$$d(RH) = d_0 + d_m \cdot RH \quad (4.7)$$

Os par3metros de ajuste est3o indicados na tabela abaixo

Par3metro	Valor	Erro
d_0	1,41802	0,0039
d_m	0,00123	$4,35189 \times 10^{-5}$

A fun33o inversa 3

$$RH(d) = \frac{d - 1,41802}{0,0039} \quad (4.8)$$

Região 4: 3WL

A figura 4.12 mostra o último estado de hidratação estável para essa amostra.

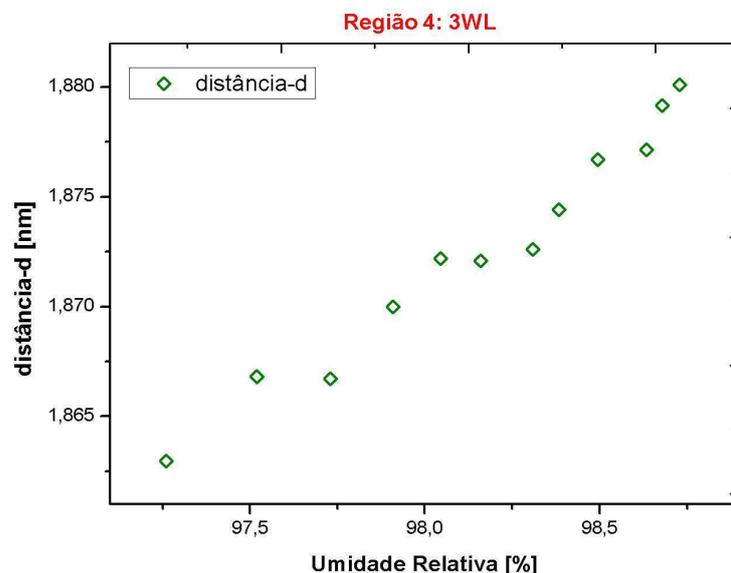


Figura 4.12: Distâncias planares para o estado de hidratação de 3WL.

Esse estado não foi atingido no experimento de transporte, por isso nenhuma função foi ajustada.

4.3 Parte II: Transporte de Umidade

4.3.1 Experimento II

O objetivo desse experimento é verificar o tipo de difusão que ocorre em um capilar preenchido com Li-Fh e sob um gradiente de umidade. O capilar aberto nos dois extremos tem comprimento de 10cm , diâmetro de 1mm e espessura de sua parede de 0.01mm . Antes do preenchimento do capilar, a Li-Fh foi colocada em uma estufa por três dias a uma temperatura de 120°C , para garantir a retirada de toda a água intercalada.

A difração de raios X foi feita utilizando o equipamento NanoSTAR, da Bruker AXS que está representado pela figura 4.13

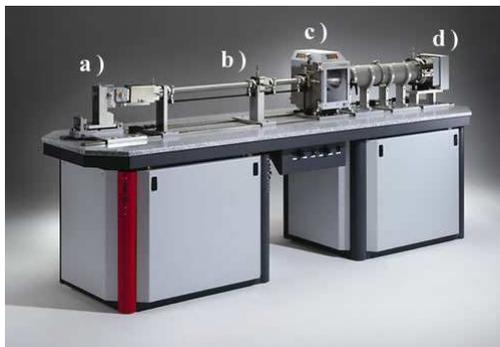


Figura 4.13: a) Anodo rotatório b) Sistema colimador pinhole c) Câmara onde fica a amostra d) Detector.

NanoStar: é um equipamento de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) que pode ser usado para estudar estruturas que possuem dimensões desde alguns nanômetros (*wide angle scattering*) até centenas de nanômetros (*small angle scattering*). Com esse sistema podemos obter informações sobre o tamanho das partículas, distribuições, entre outros. O uso de detector bidimensional e a possibilidade de posicionar a amostra a várias distâncias do detector faz do NanoStar útil para vários experimentos. Como a fonte geradora de raios X é um anodo rotatório de cobre então o comprimento de onda utilizado foi o da linha K_{α} do cobre, que equivale a $\lambda \approx 1,54 \text{ \AA}$.

Detector: é um ImagePlate modelo HiStar, ele é bidimensional registrando as posições ângulos de espalhamento do feixe de raios X. O diâmetro da área ativa é de 10,5 cm com resolução de 1024×1024 pixes [20].

A figura 4.14 mostra a célula onde o capilar estava posicionado.



Figura 4.14: Célula onde estava posicionado o capilar. Essa célula permite a passagem de ar nos dois extremos.

Diferentemente do experimento realizado na Parte I, para gerar o gradiente de umidade foi usado uma bomba peristáltica para fazer borbulhar a água destilada em dois saturadores conectados em série, que injetavam vapor de água em um extremo do capilar. Isso permitiu obter uma umidade próxima a que foi obtida no LNLS. No outro extremo do capilar foi usada *silica gel* para secar o ar bombeado. A umidade relativa foi monitorada durante todo o experimento, os valores mantidos constantes e iguais a

$$RH(\text{extremo úmido}) = 95,3\% \quad (4.9)$$

$$RH(\text{extremo seco}) = 0,8\%$$

A figura 4.15 mostra esquematicamente como foi montado o sistema para gerar o gradiente de umidade

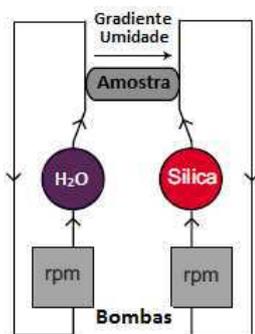


Figura 4.15: Circuito do fluxo de ar, a seta indica a direção do fluxo de umidade ao longo da amostra.

Com um circuito em cada extremo da amostra, tendo o mesmo fluxo de ar, o gradiente de umidade foi imposto ao longo do capilar.

A geometria do experimento na câmara do NanoStar está representado pela figura 4.16

O capilar foi posicionado na célula apenas de forma a assegurar que o vapor de água ingressasse somente na posição extrema ($x = 0$). Apenas uma região de comprimento igual a 2cm do capilar foi mapeada milímetro a milímetro. Em termos do comprimento do capilar isto ocorreu entre as posições inicial $x = 16,3\text{mm}$ e a

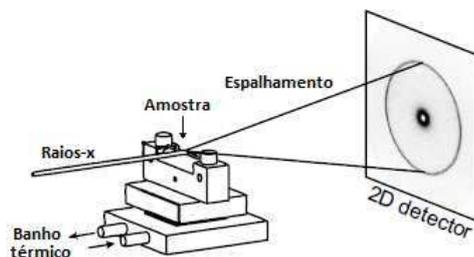


Figura 4.16: Geometria do espalhamento, foi usado um detector bidimensional. O banho térmico era responsável por manter a temperatura constante de 25°C .

posição final $x = 36,3\text{mm}$. Cada vez que a medida da última posição terminava, o sistema controlado por um 'motor de passos' automatizado, que permitia o controle xy da célula, retornava e começava medir a partir da primeira posição novamente.

4.3.2 Parte II: Resultados

A figura 4.17 mostra alguns padrões de difração em duas dimensões obtidas nesse experimento.

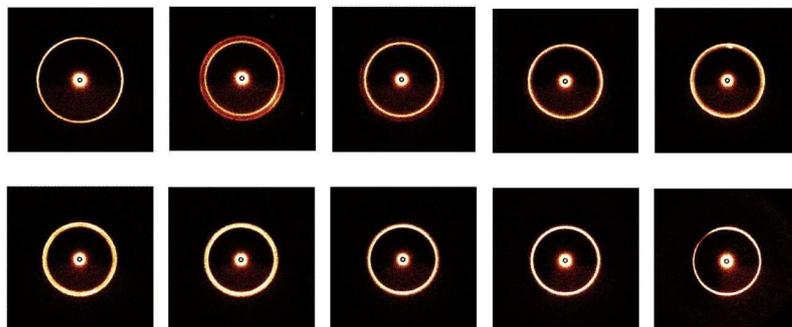


Figura 4.17: Padrão de difração em duas dimensões. Conforme a umidade percorre a amostra é possível ver a transição de estados de hidratação ocorrendo.

Após um processo de integração ao longo de cada anel e em função da distância radial obteve-se padrão unidimensional de difração, ilustrado na figura 4.18. Uma pseudo-Voigt dada pela expressão 2.29 foi utilizada para ajustar cada pico.

Ao todo foram obtidos 1260 picos ao longo de 92 horas. Para o ajuste da função pseudo-voigt de cada pico, nesta imensa massa de dados, um programa desenvolvido na linguagem Matlab, pelo grupo de Fluidos Complexos da NTNU foi

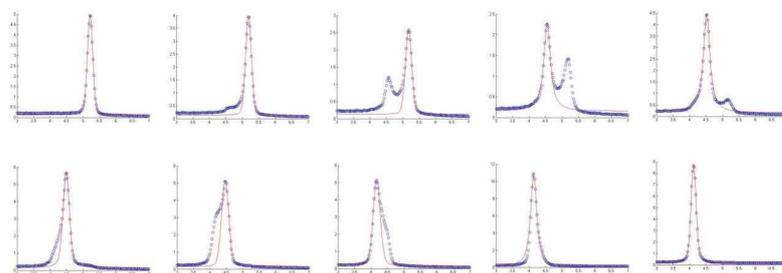


Figura 4.18: Padrão unidimensional de difração obtido a partir da integração 2D. Os picos foram ajustados com a função pseudo-voigt, descrita anteriormente.

adaptado e utilizado. Com isto foi possível obter as posições do pico Q_c de mais alta intensidade e conseqüentemente sua distância interplanar, todos em função da posição no capilar em que a medida foi tomada. A figura 4.19 mostra a evolução temporal das distâncias interplanares da argila no capilar para cada posição

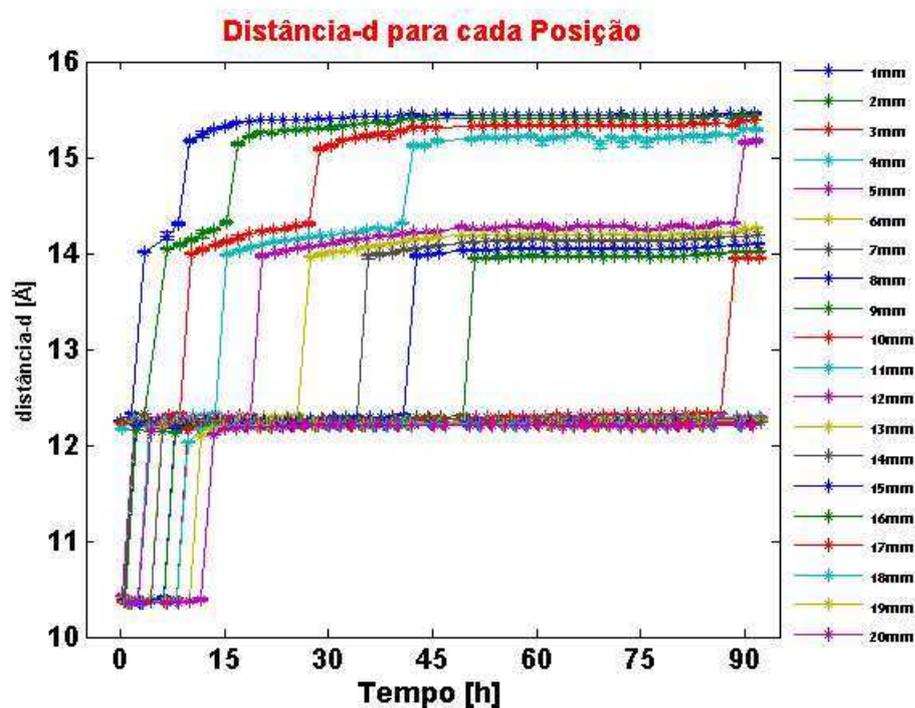


Figura 4.19: Evolução temporal das distâncias em cada posição do capilar. O primeiro mm corresponde à posição $16,4mm$ no capilar.

Cada curva indica uma posição ao longo do capilar, sendo que a primeira corresponde ao extremo mais úmido. Os estados de hidratação presentes são o de

0WL, 1WL, 1,5WL e 2WL.

A partir dos resultados obtidos no Experimento de Intercalação (parte I) foi possível determinar quantitativamente a relação entre umidade relativa e distância planar para todos os estados de hidratação e com isso, usar a posição de pico Q_c e sua correspondente distância interplanar, como sensores de umidade. Porém nessa análise foi omitido o *zero WL* pois durante a parte I não foi possível determinar a relação entre distância interplanar e umidade nesta região. Usando as relações obtidas nos resultados da parte I obtivemos a figura 4.20.

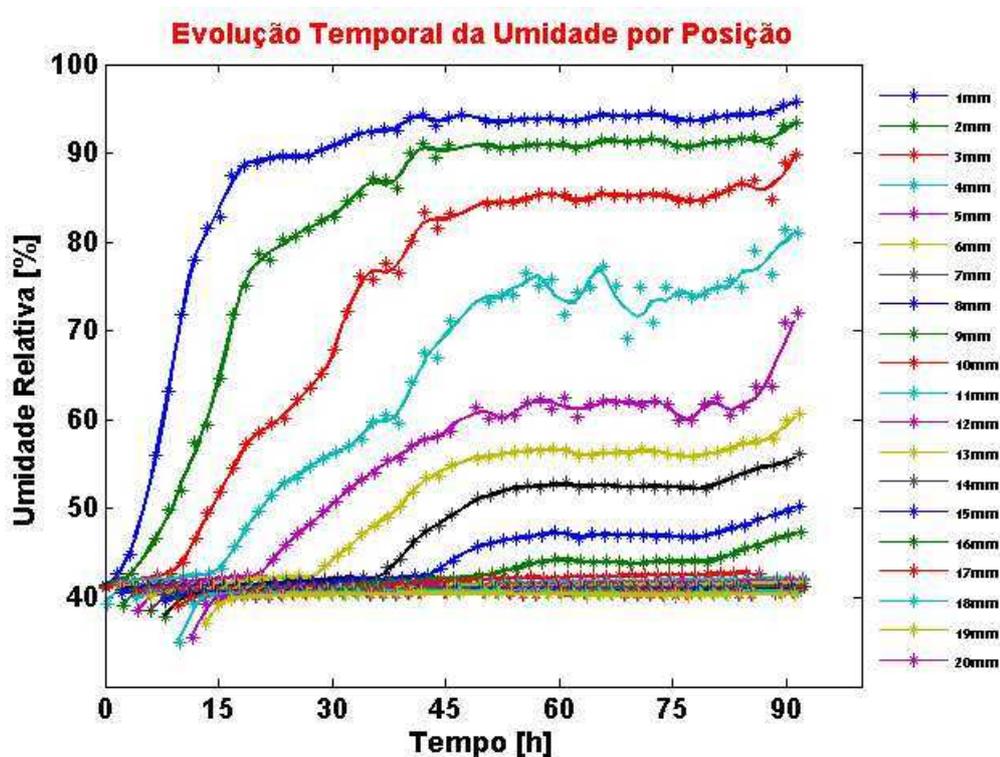


Figura 4.20: Evolução temporal da umidade relativa para cada posição do capilar. Foi usado a interpolação polinomial 'spline' para o ajuste dos dados.

Esse gráfico mostra como a umidade relativa evolui com o tempo para cada posição. Note que o lado mais úmido atinge a região de 2WL. Depois de 92 horas a frente de umidade ainda não percorreu os 20mm do capilar, por isso as demais posições continuam no regime de 1WL, o que é indicado pela grande densidade de curvas em torno da umidade relativa de 40%.

Com o objetivo de fazer a conexão matemática entre os pontos experimentais e a partir daí obter curvas contínuas da frente de umidade, uma função polinomial de splines foi utilizada para obter $RH_x(t)$.

Como resultado destes procedimentos obtivemos: umidade relativa, obtida do ajuste na figura 4.20; posição registrada no momento da medida e o tempo em que a medida foi realizada. Como a quantidade de dados é grande foi necessário escrever um programa para transformar

$$RH_x(t) \rightarrow RH_t(x)$$

e o resultado está na figura 4.21

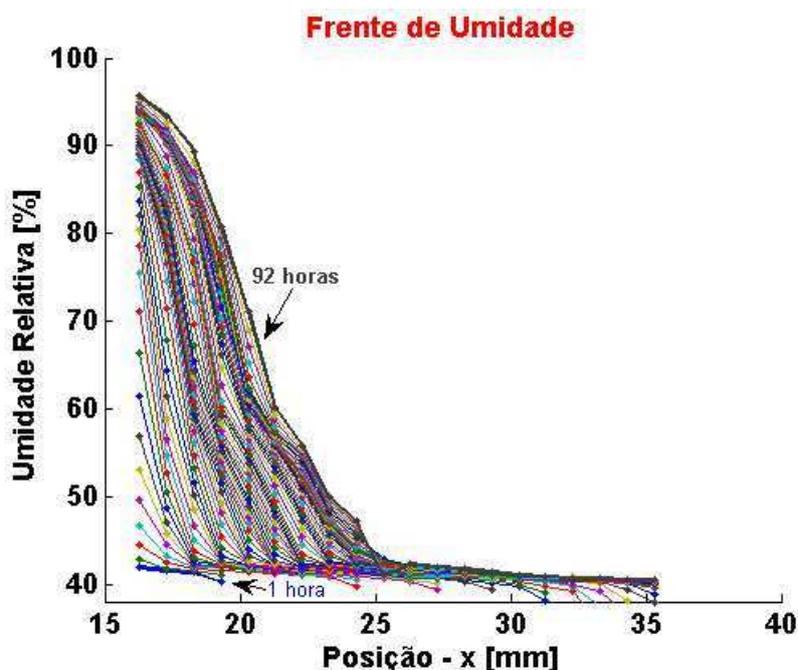


Figura 4.21: Frente de umidade em função da posição. Cada curva representa um tempo de $1h$, começando da curva mais baixa e indo até curva mais alta de $92h$.

Cada curva representa uma hora de experimento por isso elas são *isotérmicas*. A curva mais baixa (de cor azul) representa o começo do experimento ($t = 1h$), enquanto a mais alta é o fim ($t = 92h$), ao todo são 92 curvas. A forma da curva é característica de processos de difusão. Nas posições espaciais onde a frente de umidade não chegou, a distância interplanar é aproximadamente $\sim 12, 20 - 12, 38\text{\AA}$, que indica o estado de 1WL.

Agora que temos toda esta família de curvas gostaríamos de saber qual o processo difusivo dominante neste caso. Para isto uma análise a ser feita seria a de gerar uma curva mestra para este processo difusivo, como mencionado no Capítulo-3. Isto está discutido a seguir na próxima seção.

Introduzindo η

Na discussão feita no Capítulo 3 sobre difusão normal ou anômala, o método de introduzir o parâmetro de escala η foi proposto como forma de checar a anormalidade do processo de transporte. Isso pôde ser feito assumindo a condição de meio semi-infinito, onde um dos lados está a um determinado valor de concentração e o outro à concentração menor porém constante. No presente caso essas condições foram satisfeitas e foi feita uma mudança de variável nos dados mostrado na figura 4.21 usando a relação $\eta = \frac{x}{2t^{\gamma/2}}$ onde γ é o parâmetro adimensional chamado de parâmetro temporal. De acordo com a seção 3.7 este procedimento resulta numa curva mestra, onde todas as curvas anteriores colapsam. Para uma difusão normal esperamos $\gamma = 1$ e para qualquer valor $0 < \gamma < 1$ significa um comportamento *subdifusivo*. A figura 4.22 mostra o comportamento dos nossos dados para alguns valores de γ .

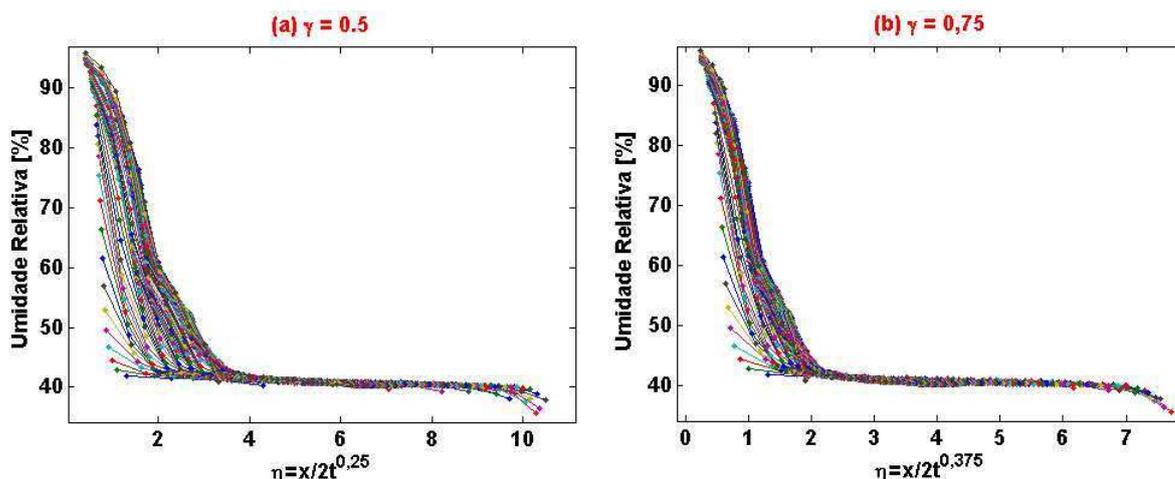


Figura 4.22: Colapso das curvas de umidade ao introduzir o parâmetro de escala γ . As curvas de umidade foram plotadas como função de $\eta = \frac{x}{2t^{\gamma/2}}$ (a) e (b) para $\gamma = 0.75$ e $\gamma = 0.5$ respectivamente, mostrando que nenhum dos casos foi satisfatório

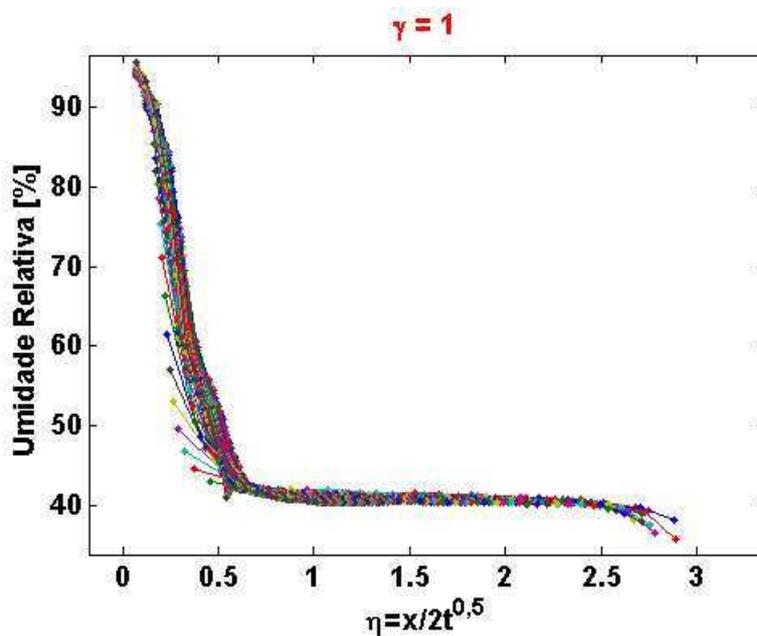


Figura 4.23: $\gamma = 1$ mostra que a curva envolve todos os padrões obtidos nos tempos $1h < t < 92h$.

O parâmetro temporal que provou ser o melhor na produção da curva mestra foi o $\gamma = 1$, como mostrado na figura 4.23. Valores para $\gamma > 1$ não foram testados, pois correspondem a processos de superdifusão que não teriam razão física para o presente caso.

Com isso podemos concluir que o processo de transporte causado por um gradiente de umidade em uma amostra de Li-Fluorohectorita quase unidimensional à temperatura constante é descrita por uma difusão normal, ou bem próximo disso. Um comportamento semelhante foi obtido no trabalho [21] para o Na-fluorohectorita.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas

O resultado do primeiro experimento mostra a diferença entre o Li-Fh e o Na-Fh. O Na-Fh que possui como cátion interplanar o íon Na^+ , possui dois estados de hidratação estáveis à temperatura ambiente, 1 e 2WL's. O Li-Fh, por ter como cátion interplanar o Li^+ , além desses estados possui um estado extra entre eles, chamado de 1,5WL e outro depois do 2WL, chamado de 3WL. Isso ocorre, pois o raio-iônico do Li^+ é menor que o do Na^+ possibilitando a interação com mais moléculas de água em seu redor, isso permite que este íon solvatado entre nos espaços das camadas tetraédricas criando essa camada de água extra de 1,5WL e também a de 3WL.

A posição dos picos de difração de raios X das argilas nos dá as distâncias interplanares, conforme a água intercala o cátion essas distâncias aumentam e a posição de pico se desloca. A quantidade de água é proporcional à umidade relativa, que é o que controlamos nesse experimento. Com isso foi possível determinar a posição de pico em função da umidade relativa e usar essa informação como forma de monitorar a difusão de umidade ao longo dos meso-poros de uma amostra quase-unidimensional de argila. Esse método usa a argila como sensor de umidade e isso sugere várias aplicações em casos em que não é possível posicionar um detector em sua amostra.

Finalmente, determinamos o processo de difusão que ocorre nessa argila colapsando os padrões de umidade em função da posição em uma única curva usando a transformação $\eta = \frac{x}{2t^{\gamma/2}}$, onde o valor de gamma que melhor colapsa as curvas foi $\gamma = 1$ indicando que a difusão é normal.

Em trabalhos futuros incluiremos nessa análise, o cálculo do coeficiente de difusão, o zero WL e estudaremos outras amostras com outro tipo de íon interplanar, por exemplo o Ni-Fluorohectorita, e compararemos então esses resultados com o Na-Fluorohectorita já publicados na referência [21] e Li-Fluorohectorita.

Referências Bibliográficas

- [1] DiMasi, E. Fossum, J. O. Gog, T. Venkataraman C.A. *Orientalional order in gravity dispersed clay colloids: A synchrotron x-ray scattering study of Na fluorohectorite suspensions*. Physical Review E, **64**, 061704, 2001.
- [2] Felipe Gomes Lacerda *Simulação Monte Carlo dos processos de intercalação d'água em argilas esmectitas visando aplicações no espalhamento de raios X*. Projeto Final, UnB 2011.
- [3] P. Souza Santos, S. Perche Toledo, Helena Souza Santos *Caulins Haloisíticos das Regiões Sudeste e Sul do Brasil*. Química Nova, **30**, 146-152, 1997.
- [4] da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Maloy K. J. and Lutnaes S. B. *Synchrotron x-ray scattering studies of water intercalation in a layered synthetic silicate..* Physical Review E, **66**, 011303, 2002.
- [5] Rômulo P. Tenório; Engelsberg, M.; Fossum, Jon Otto and da Silva, Geraldo J. *Intercalated Water in Synthetic Fluorhectorite Clay*. Langmuir, **26**, 9703-9709, 2010.
- [6] S. Hendricks and E. Teller *X-Ray Interference in Partially Ordered Layer Lattices* . Journal of Chemical Physics, **10**, 147, 1942.
- [7] Jens Als-Nielsen and Des McMorro *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, UK, 2011

-
- [8] Luciano Ribeiro *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
- [9] P. Thompson, D.E. Cox and J.B. Hastings *Rietveld refinement of debyescherrer synchrotron x-ray data from Al₂O₃*. Journal of Applied Crystallography, **20**, 79-83, 1987.
- [10] G.K. Wertheim, M.A. Butler, K.W. West and D.N.E. Buchanan *Determination of the gaussian and lorentzian content of experimental line shap*. Review of Scientific Instruments, **45**, 1369, 1974.
- [11] T. Ida, M. Ando and H. Toraya *Extended pseudo-voigt function for approximating the voigt profile*. Journal of Applied Crystallography, **33**, 1305-1310, 2000.
- [12] Jacob N. Israelachvili *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, USA, 2011.
- [13] J.A.C. Weideman *Computation of the Complex Error Function* Journal of Numerical Analysis, **31**, 1497-1518, (1994).
- [14] John Crank *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, UK, 1980.
- [15] Lars Ramstad Alme *Water transport in selected nanoporous media* Master Thesis, NTNU, 2007.
- [16] Loukas Vlahos and Heinz Isliker *Normal and Anomalous Diffusion: A Tutorial* Cornell, 2008.
- [17] Eduardo N. de Azevedo, Lars R. Alme, M. Engelsberg, Jon Otto Fossum and Paul Dommersnes *Fluid imbibition in paper fibers: Precursor front* Physical Review E, **78**, 066317, (2008)

- [18] Zbysek Pavlík, Jaromír Zumár, Milena Pavlíková and Robert Cerný *A Boltzmann transformation method for investigation of water vapor transport in building materials* Journal of Building Physics, **35**, 213–223, 2011.
- [19] 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.
- [20] Bruker AXS. NanoSTAR SAXS System User Manual Vol. 2, 2004.
- [21] 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.

Apêndice A - Radiação Clássica do Dipolo Elétrico

No Capítulo 2 o modelo clássico foi usado para descrever o espalhamento de raios-x por elétrons. A equação que relaciona a força entre o campo elétrico do raio-x foi colocada sem prova. Faremos aqui uma demonstração dessa equação. Temos uma onda eletromagnética plana com o campo elétrico \mathbf{E}_{in} incidindo em uma distribuição de cargas, a qual oscila em resposta e atua como uma fonte de radiação. O problema é então avaliar esse campo irradiado em uma posição no espaço X mostrado na figura -1

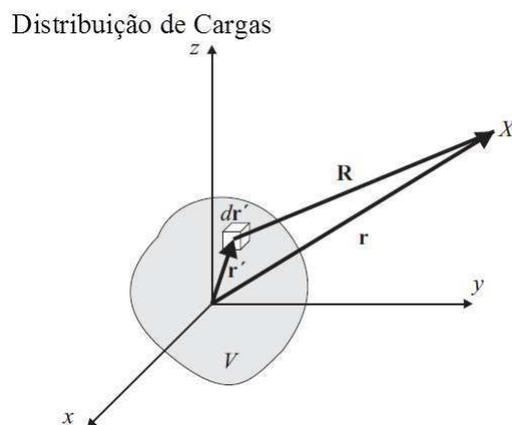


Figura 1: Sistema de referência usado para calcular o campo eletromagnético irradiado de uma distribuição de cargas quando submetido a uma onda plana incidente.

O problema é simplificado se assumirmos que r é muito maior que a extensão espacial da distribuição, chamado de *aproximação de dipolo* e da mesma forma r é

muito maior que o comprimento de onda da radiação λ , essa é chamada de *zona de radiação*. Assumimos também que os elétrons que formam a distribuição são livres.

Os campos elétricos e magnéticos em X podem ser calculados a partir do potencial escalar Φ e do potencial vetor \mathbf{A} :

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

O calculo dos campos em X é simplificado pois as ondas eletromagnéticas de raios-x são transversais, ou seja, os campos são perpendiculares à direção de propagação \mathbf{n} , como mostrado na figura 2.

Dipolo Elétrico

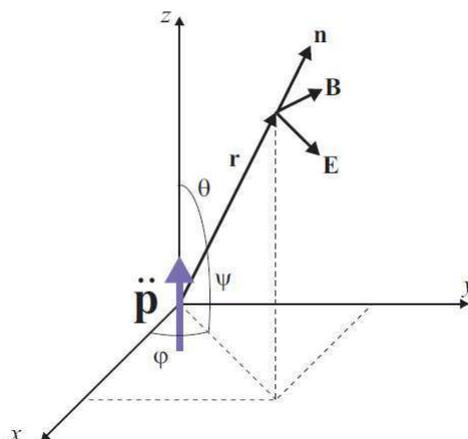


Figura 2: Uma onda plana polarizada com o campo elétrico ao longo do eixo z força o dipolo elétrico na origem a oscilar. Na região de radiação os campos irradiados de um dipolo são aproximadamente uma onda plana, com os campos \mathbf{E} e \mathbf{B} perpendiculares à direção de propagação.

Temos então que \mathbf{n} é colinear a $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ e da equação de onda pode ser mostrado que $|\mathbf{E}| = c|\mathbf{B}|$. Então é suficiente calcular \mathbf{B} de \mathbf{A} da equação 1.

O potencial vetor é dado por

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \int_V \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}', t - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/c)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

onde $\mathbf{J}(\mathbf{r}', t)$ é a densidade de corrente da fonte. Como os campos se propagam com velocidade finita c , os campos observados na posição X no tempo t dependem da

posição do elétron em um tempo anterior $t - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/c$. Por isso \mathbf{A} é chamado de potencial vetor *retardado*.

A *aproximação de dipolo* nos permite ignorar \mathbf{r}' na comparação com \mathbf{r} de forma que

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \int_V \mathbf{J}(\mathbf{r}', t - r/c) d\mathbf{r}'$$

lembrando que a densidade de corrente é igual ao produto da densidade de carga ρ pela velocidade \mathbf{v} ,

$$\mathbf{J} = \rho \mathbf{v}$$

Para uma distribuição de cargas discretas q_i a integral é substituída por uma soma de forma que

$$\int_V \mathbf{J} d\mathbf{r}' = \int_V \rho \mathbf{v} d\mathbf{r}' = \sum_i q_i \mathbf{v}_i = \frac{d}{dt'} \sum_i q_i \mathbf{r}'_i$$

O último termo é reconhecido como a derivada temporal do momento de dipolo elétrico, que é escrito como $\dot{\mathbf{p}}$.

Com um feixe incidente linearmente polarizado na direção z , o momento de dipolo e o potencial vetor vão ter uma componente somente nessa direção. Então para um único dipolo temos

$$A_z = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \right) \dot{p}(t')$$

e $A_x = A_y = 0$ da equação 1 temos que as componentes de \mathbf{B} são

$$B_x = \frac{\partial A_z}{\partial y}; \quad B_y = -\frac{\partial A_z}{\partial x}; \quad B_z = 0 \quad (2)$$

Para a componente B_x a derivada parcial de A_z com respeito a y é:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_z}{\partial y} &= \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \right) \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\dot{p}(t')}{r} \right) \\ &= \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \right) \left[\frac{1}{r} \frac{\partial \dot{p}(t')}{\partial y} - \frac{\dot{p}(t')}{r^2} \frac{\partial r}{\partial y} \right] \end{aligned}$$

Na zona de radiação de \mathbf{B} podemos desconsiderar o segundo termo acima, equanto a derivada do primeiro termo com respeito a y poder ser

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial}{\partial t'} \frac{\partial t'}{\partial y} \\ &= \frac{\partial}{\partial t'} \frac{\partial}{\partial y} \left(t - \frac{1}{c} \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \right) \\ &= -\frac{1}{c} \left(\frac{y}{r} \right) \frac{\partial}{\partial t'}\end{aligned}$$

Logo a componente x de \mathbf{B} na zona de radiação é:

$$\approx - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \right) \frac{1}{cr} \ddot{\mathbf{p}}(t') \left(\frac{y}{r} \right)$$

e para a componente y basta trocar na equação acima x por y e mudar o sinal. Então

$$\mathbf{B} \approx - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \right) \frac{1}{cr} \ddot{\mathbf{p}}(t') \times \hat{\mathbf{r}}$$

onde $\hat{\mathbf{r}}$ é o vetor unitário $(x/r, y/r, z/r)$. O valor numérico do produto vetorial acima é $\ddot{p} \cos \psi$ onde ψ é definido na figura 2. A direção do campo elétrico é perpendicular a $\hat{\mathbf{r}}$ e \mathbf{B} . Para o caso particular de $\psi = 0$ o campo elétrico \mathbf{E} tem sentido *oposto* de \ddot{p} e sua magnitude é

$$E(t) = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \right) \frac{1}{r} \ddot{p}(t') \cos \psi$$

Calculando a magnitude de \ddot{p} em termos do campo incidente $E_{in} = E_0 e^{-i\omega(t-r/c)}$ temos

$$\ddot{p} = q\ddot{z} = q \frac{F_{ora}}{massa} = q \frac{qE_{in}}{m} = \frac{q^2}{m} E_0 e^{-i\omega(t-r/c)}$$

inserindo na equação 5 com $q = -e$ e $\omega/c = k$ temos

$$E(t) = - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right) \left(\frac{e^{ikr}}{r} \right) E_{in}(t) \cos \psi$$

O fator de comprimento de espalhamento Thomson r_0 , é a razão entre o campo irradiado pelo campo incidente e é dado por:

$$\frac{E(t)}{E_{in}(t)} = -r_0 \left(\frac{e^{ikr}}{r} \right) \cos \psi \quad (3)$$

O fator $\cos\psi$ na equação 3 origina-se do fator de polarização para o espalhamento de raios-x, onde $\ddot{p}(t') \cos\psi$ pode ser pensado como uma aceleração aparente vista pelo observador. Se $\psi = 0$ a aceleração máxima é observada, onde para $\psi = 90^\circ$ a aceleração aparente é igual a zero.

Da equação 3 segue que a seção de choque diferencial é

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = r_0^2 \cos^2\psi$$

A seção de choque total para o espalhamento Thomson é dado pela integração nos ângulos φ e θ :

$$\begin{aligned} \sigma_T &= r_0^2 \int \cos^2\psi \sin\theta d\theta d\varphi = r_0^2 \int \sin^2\theta \sin\theta d\theta d\varphi = \left(\frac{8\pi}{3}\right) r_0^2 & (4) \\ &= 0,665 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 \\ &= 0,665 \text{ barn} \end{aligned}$$

Onde $1 \text{ barn} = 1,0 \times 10^{-28} \text{ m}^2 = 1,0 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$. A seção de choque clássica para o espalhamento de onda eletromagnética por um elétron livre é portanto independente da energia.

Referência

[7]; *Classical Electromagnetic Radiation*, M.A. Heald and J.B. Marion (Saunders College Publishing, 1995)

Apêndice B

Este trabalho foi aceito para publicação no *Proceedings of 2nd International Workshop on Complex Physical Phenomena in Materials, Hotel Armação, Porto de Galinhas - PE, Brazil, January 31- February 3, 2012.*

**Synchrotron X-ray scattering studies of Li-Fluorohectorite synthetic clay:
Random intercalation states**

L. E. Michels¹, H. Hemmen², R. Droppa Junior³, G. Grassi¹, G. J. da Silva¹ and J. O. Fossum^{2,4}.

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, IF-UnB, Brasília-DF, Brasil.

²Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology, NTNU, Trondheim, Norway, ³Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, UFABC, São Paulo-SP, Brasil, ⁴2011-12: Center for advanced study at the Norwegian Academy of Science and Letters, Oslo, Norway

Contact e-mail: leander@fis.unb.br

Synchrotron x-ray diffraction studies were performed on synthetic layered silicate Li-Fluorohectorite clay. Diffraction patterns along the stacking direction were obtained in bulk transmission with controlled temperature as a function of relative humidity. In the present study emphasis is on the transition peaks in between two hydration states which are associated to Hendricks-Teller like peaks.

Introduction

Li-Fluorohectorite (Li-Fh) is a 2:1 layered phyllosilicate clay. Its basal structural unit is formed by two inverted silicate tetrahedral sheets, sharing their apical oxygen with one octahedral sheet sandwiched in between, see Fig 1. It has the chemical formula per half unit cell $\text{Li}_x - (\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$, where the proportion x of the Li^+ ions determines the layer charge of the platelets, which are held together in a stacked structure by an interlayer cation.

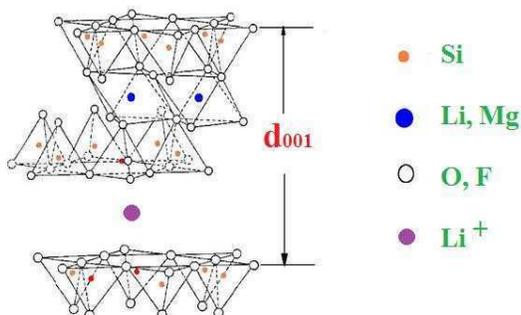


Figure 1 Diagram of the Li-Fh clay structure.

Water can be intercalated in between each platelet causing the clay to swell. This intercalation process, which can be controlled by temperature and relative humidity, yields stable hydration states which are quite well ordered along the stacking direction. The unit cell along the stacking direction is given by the repetition distance 'd' between the stacked platelets, and for Li-Fh it is around 1.0 nm for the case of 0 water layers (WL) and 1.2, 1.4, 1.6 and 1.8 nm for the cases of one, one and half, two and three water layers respectively [1]. In addition there can be random intercalation states present in such systems possibly resulting in so-called Hendricks-Teller scattering peaks [2].

The main objective of the present study is to map out the distance d_{001} as a function of relative humidity (RH) in Li-Fh, at fixed temperature, and look for Hendricks-Teller peaks at the transitions between hydration states. The temperature was kept constant by pumping water, from

a water bath, through a copper base in contact with the sample holder. Scans were done around the 001 stacking peaks and fitted with Voigt profiles in order to get the d-spacing.

Experiment preparation

Li-Fh powder is put inside the sample cell: a small hole in a copper piece, kept inside a closed cylinder together with the humidity sensor. We pump humidity-regulated air into this chamber. The regulation of humidity is done by combining air from a dry source (pure nitrogen) and nitrogen pumped through water and controlled by a flowmeter, see Figure 2. By controlling the respective fluxes from the two sources and merging them before entering the sample chamber the varying humidity is obtained. A humidity sensor Sensirion model BT7-71 is used to measure the humidity.

The x-ray scattering measurements were conducted at beamline XRD1 at the National Synchrotron Light Source - LNLS [3], using an x-ray wavelength of 0.124 nm, and a focused beam spot about 0.4 mm high and 0.5 mm wide.

In this experiment the relative humidity was monotonically increased from 0% to 90% at a constant temperature of 25°C. After each small increase in the humidity, the sample was left to equilibrate for 15 minutes. The humidity and temperature were measured before and after each x-ray scan. Any decrease in the humidity was avoided since it can cause hysteresis.

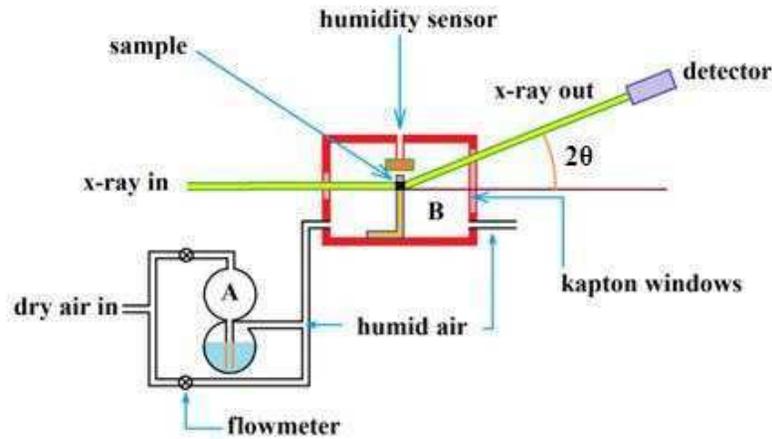


Figure 2 A sketch of the experimental setup showing the system of humidity generation (A) and the sample chamber (B).

Experimental Results and Data Analysis

Figure 3 shows two x-rays scattering profiles at different humidity. For the analysis of the peaks, we consider the measured intensity $I(q)$ dependent of the Lorentz-polarization factors $L_p(q)$ and of the interference function $\Phi(q_0, \Omega_G, \Omega_L)$ given by

$$I(q) \propto L_p(q_0) \Phi(q_0, \Omega_G, \Omega_L) \quad (1)$$

where $q_0 \equiv q - q_c$, and $q \equiv 4\pi \sin \theta / \lambda$ is the x-ray scattering vector modulus, and q_c is the peak position related to the basal distance by

$$q_c = \frac{2\pi}{d_{001}} \quad (2)$$

Lorentz-polarization factors ‘ L_p ’ were calculated according to reference [4]. The Voigt profile is a convolution of a Lorentz $L(q_0, \Omega_L)$ and a Gaussian $G(q_0, \Omega_G)$ profile, both centered at q_c , and defined by

$$\Phi(q_0, \Omega_G, \Omega_L) = \int_{-\infty}^{\infty} L(q_0 - q', \gamma) G(q', \Omega_G) dq' \quad (3)$$

The Lorentz and the Gaussian curves are respectively associated with the pure line profile and the experimental resolution.

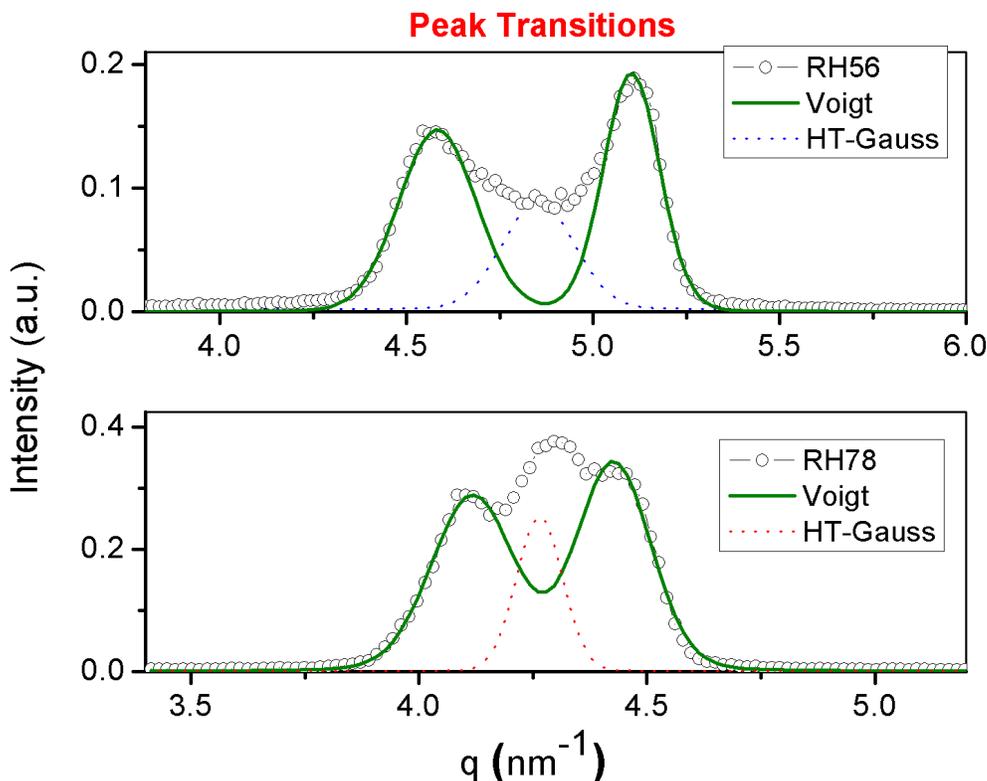


Figure 3:(A) Relative humidity of 56% , corresponding to a transition between 1WL and 1.5WL. (B) Relative humidity of 78%, corresponding to a transition between 1.5WL and 2WL. The Gaussian peaks fitted considered to be random mixture of pure Hendrix-Teller peaks (dot lines).

The peaks centered at 5.2 nm^{-1} and 4.6 nm^{-1} represent the 1 and 1.5 water layer hydration states [4], respectively, and the peak at 4.1 nm^{-1} is associated with the 2 water layers regime. When the humidity in the sample changes, the peak positions move due to small variations in d-spacing [5]. In a limited range of humidities around the transition between two hydration states, the two states involved in the transition coexist. In such mixed regimes we also observe additional scattering between the pure hydration peaks, which is known as Hendricks-Teller-like peaks [4]. A Gaussian function, not related with the Voigt convolution, was used to fit this scattering, because the observed Hendricks-Teller peaks in reality are due a random mixture of “pure” Hendricks-Teller peaks. The evolution of the fitted Gaussian as a function of the humidity is then converted to d-distance in a similar way as for the pure diffraction peaks.

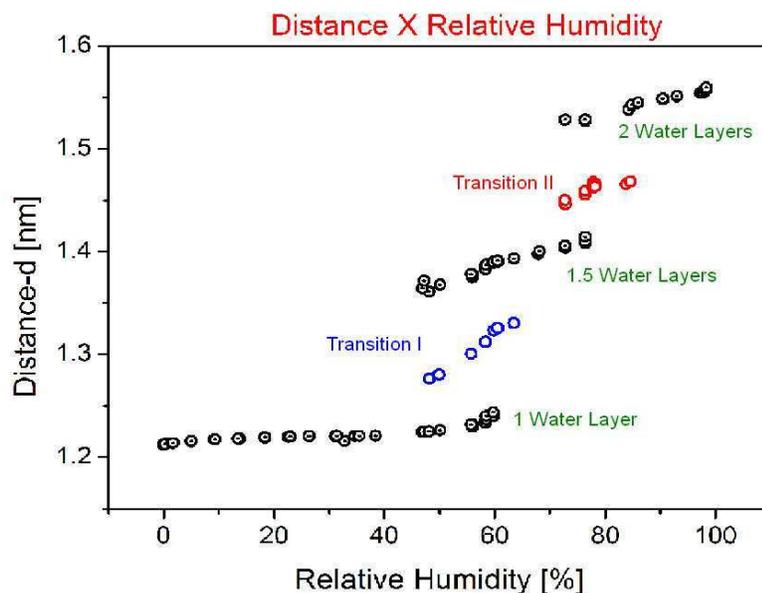


Figure 4: d-distance as a function of relative humidity. Black dots refer to stable water layer hydration states and those named transition I and II refer to the Hendricks-Teller-like peaks.

Figure 4 shows the coexistence of different water layer states with emphasis on the peak in between the pure hydration states. This peak is regularly observed during the transition between hydration states, and was previously observed in Na-Fluorohectorite [4], which has Na^+ as interlayer cation instead of Li^+ , resulting in slightly different stable hydration states. Meanwhile to quantify this phenomenon further, it is necessary to investigate the transition behavior also for higher order peaks. That is the subject of another ongoing work.

Acknowledgements

This work has been supported by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), the Norwegian University of Science and Technology (NTNU) and the Research Council of Norway (NFR). L. E. Michels wishes to acknowledge the support from Vice-Reitoria (VcR/UnB) and Instituto de Física (IF/UnB),

References

- [1] Tenório, R. P.; Engelsberg, M.; Fossum, J. O.; da Silva, G. J. ; Langmuir, **26**(12), 9703(2010)
- [2] S. Hendricks and E. Teller, J. Chem. Phys. 10, 147 (1942)
- [3] Project LNLS#10795 - XRD1 - 'Self-organization of synthetic clay particles in droplet deposits'.
- [4] da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Maløy, K. J.; Lutnæs, S. B. Phys. Rev. E, **66**, 011303 (2002)
- [5] Hemmen, H.; Alme, L.R.; Fossum, J.O.; Meheust, Y. Phys. Rev. E, **82**, 036315 (2010)