

Estudo dos Processos de Intercalação de Água em Nanosilicatos Sintéticos Utilizando Radiação Síncrotron

Luciano Ribeiro, Geraldo J. da Silva, Maria S. P. Mundim, Marcelo H. Sousa, Jon O. Fossum & Kleber C. Mundim

Neste trabalho apresentamos resultados de processos de intercalação e difusão de água em argilas sintéticas expansíveis do grupo das Fluorohectoritas utilizando técnicas experimentais XRD e XAFS do LNLS em Campinas – SP. As argilas podem absorver ou perder água ocasionando uma mudança no espaçamento das plaquetas. Este processo, controlado pela temperatura e umidade sugerem estados estáveis de hidratação que são denominados como zero, 1, 2 ou mais camadas de água. A técnica de espalhamento de raios X de síncrotron (XRD/LNLS) foi utilizada para fornecer informações sobre os diferentes estados puros de hidratação, bem como sua coexistência, quando movemos de um estado de hidratação puro para outro. As análises foram feitas usando os programas FEFF, Athena e Artemis seguindo os procedimentos padrões. Para certos valores de umidade relativa a temperatura foi um parâmetro controlado. Os resultados das transformadas de Fourier dos dados de XAFS mostraram que a primeira esfera de coordenação em torno do níquel é do oxigênio e a segunda do níquel, mesmo para uma situação onde a umidade relativa foi mantida em torno de zero e a temperatura variou no intervalo de 125 °C a 20 °C.

Palavras-chave: *Intercalação de Água, Argila, Raios X Síncrotron.*

In this work we present the results of intercalation processes and distribution of water in the synthetic swelling clay Ni-Fluorohectorite by means of experimental techniques of XRD and XAFS at LNLS, Campinas-SP. The clay absorbs or loses water causing the distances between the platelets change. This process, which is controlled by temperature and humidity, yields stable hydration states referred to as having either 0, 1, 2 or more water layers. Synchrotron X-Ray Scattering technique (XRD/LNLS) was utilized to furnish information about the different pure hydration states as well their coexistence when we move from one state to the other. The standard procedure of analysis was accomplished via the programs FEFF, Athena and Artemis. For some given value of humidity the temperature was taken as the controlled parameter. The results of Fourier transformed XAFS data indicates that the first coordination sphere around the nickel is oxygen and the second one is nickel even for a situation where the relative humidity was maintained around zero and the temperature varied from 125 °C to 20 °C.

Keywords: *Water Intercalation, Clay, Synchrotron X-ray.*

Introdução

As argilas constituem um dos mais tradicionais materiais cujas aplicações tiveram papel principal na história evolutiva do homem, essencialmente como material de construção e cerâmica, e na história moderna através de modificações geológicas, catálise ou mesmo como armadilhas para lixo radioativo de alto nível de periculosidade. E hoje o seu uso passa por produtos de beleza até armamentos bélicos. Nenhum outro mineral atrai tanto interesse ou está sujeito a tanta pesquisa quanto a argila, a ponto de alguns proclamarem a argila como sendo o material do século XXI.

Os geólogos compreendem muito bem sua estrutura geológica, eles sabem analisar e conhecer os tipos de rochas presentes nos locais. Aproximadamente 5 % da superfície terrestre é formada pelas rochas sedimentares, rochas formadas a partir de outros tipos de rochas, alguns exemplos são as argilas, a areia, o calcário e outras. As rochas sedimentares são formações mais recentes, datadas da era Paleozoica. Diferentemente como as rochas ígneas ou magmáticas e as metamórficas que surgiram na era Pré-Cambriana e Paleozóica, respectivamente.

No Brasil, recentemente reservas de petróleo foram encontradas na camada pré-sal preenchidas pelas rochas sedimentares que se estende entre o litoral dos estados do Espírito Santo até Santa Catarina, com profundidades no mar que variam de 1 a 2 mil metros do leito do mar e entre 4 e 6 mil metros de profundidade no subsolo. A Petrobras deverá fazer poços através de estruturas e formações que realmente pode consistir de uma totalidade de argila. O processo de perfuração de poços são dispendiosos e caros. À medida que, a broca avança vão-se crescendo tubos. Normalmente, uma broca tem vida útil de dois dias de serviço. O processo de troca é feito retirando toda a tubulação. Para auxiliar o avanço da broca usam um fluido de perfuração que representa uma mistura de água, argila, aditivos químicos e outros produtos. Essa lama de perfuração tem a finalidade de manter a pressão ideal para a perfuração do poço, de modo que não haja um desmoronamento além, também de lubrificar a broca. O desmoronamento ou entupimento de alguns poços dessas perfurações representam uma perda de tempo e de dinheiro para a companhia. Dentre as argilas presente no solo existem aquelas que no processo de perfuração se

hidratam e expandem ao entarem em contato com água. Como consequencia podem contribuir para o entupimento do poço pretolífero. As argilas encontradas na natureza não são puras o que significa que elas contêm vários elementos químicos que alteram suas propriedades físico-químicas tornando extremamente difícil sua inclusão no campo da pesquisa de novos materiais. Felizmente nos últimos anos com o advento da industria química limpa, argilas ou de maneira mais apropriada, nanosilicatos sintéticos, estão sendo produzidos em larga escala para uso industrial nas suas diversa aplicações. Do ponto de vista da física estas amostras sintéticas podem ser usadas como modelo físico para o estudo de fenômenos universais principiamente no campo dos fluidos complexos.

Por outro lado, a região do Cerrado, segundo maior bioma do Brasil, praticamente 50 % desses são cobertos por latossolos. Que representa um tipo de solo muito intemperizados, com pequena reserva de nutrientes para as plantas e teores de fósforo extremamente baixos. A sua composição contem entre 15 e 80 % de argilas. A fração argila destes latossolos são compostas, principalmente por caulinita, óxidos de Fe (goethita e hematita) e óxidos de Al (gibbsita). Enriquecer essas argilas, com os elementos mais comumente incluídos nos fertilizantes comerciais, tais como, fósforo, potássio, nitrogênio e outros minerais são utilizados para compensar deficiências nutricionais do solo do Cerrado.

Um dos desafios da ciência atual neste campo consiste em tentar entender os processos difusão e hidratação de água nas argilas como função do íon intercalante, considerando situações distintas de umidade e temperatura. Tais parâmetros físicos permitem ao pesquisador quantificar modelos que permitam prever situações inéditas assim como poder aplicar estes resultados em situações reais, como por exemplo, para reduzir e controlar erosões com mais eficiência, conseguir prever desmoronamentos e enriquecer solos com nutrientes.

Nesse sentido, a proposta desse trabalho é mostrar como as técnicas de difração e absorção de raios X de síncrotron podem ser usadas no estudo de processos de intercalação e difusão de água em argilas sintéticas.

NANOSILICATOS LAMELARES

As argilas que ocorrem naturalmente são, em sua maioria misturas altamente heterogêneas de minerais e

quase invariavelmente contêm “impurezas” na forma de minerais associados e materiais amorfos. Entretanto, o aumento da disponibilidade de argilas quimicamente sintetizadas, fornecendo uma estrutura química bem controlada, tem levado a um interesse mais profundo pelas argilas como sendo modelo de sistemas interessantes, tanto do ponto de vista teórico, como experimental.

Recentemente, e com o advento de uma química capaz de elaborar argilas sintéticas, elas passaram a ter um grande interesse, pelos teóricos¹⁻³ e experimentais⁴⁻⁷. Atualmente há uma atividade científica crescente ligada a inclusão das argilas na ciência dos materiais modernos juntamente com os tradicionais materiais sintéticos complexos, tais como os coloides, polímeros, cristais-líquidos, biomateriais e muitas outras⁸⁻⁹.

ESTRUTURA DE CAMADAS

A unidade fundamental da maior parte das argilas é uma mesoestrutura em camadas de silicatos SiO4. Existem dois tipos fundamentais de camadas: tetraédrica, onde geralmente um átomo de silício (Si) é tetraedricamente ligado a quatro átomos de oxigênio (O), e octaédrica, onde geralmente alumínio (Al) ou magnésio (Mg) são octaedricamente ligados a seis átomos de oxigênio ou hidroxilas (-OH). A figura 1 apresenta um diagrama esquemático de um tetraedro e de um octaedro. Uma plaqueta é composta de diferentes associações desses dois tipos de camadas onde um cristalito de argila consiste em uma associação de plaquetas idênticas.

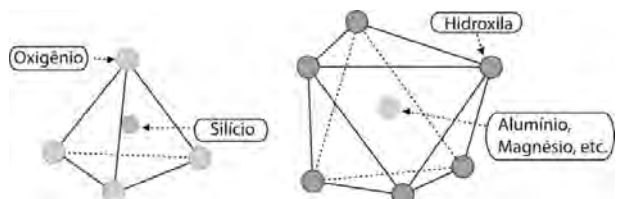


Figura 1. Diagrama esquemático que mostra um único tetraedro de silicato, à esquerda, e um único octaedro de alumínio ou magnésio, à direita.

Argilas e seus compostos de intercalação podem ser divididos, em subgrupos de acordo com a estrutura e a carga elétrica líquida das camadas; (i) estrutura de camada 1:1, (ii) estrutura de camadas 2:1 e (iii) estrutura de camadas 2:1+1. Na figura 2 apresenta os subgrupos com destaque para a distância basal característica de cada um.

Entretanto, quando duas camadas tetraédricas

constituem a superfície de plaquetas adjacentes, como no caso das argilas do tipo 2:1, não há átomos de hidrogênio presente para criar estas ligações, e as folhas são mantidas unidas por forças eletrostáticas atuando entre duas plaquetas devido às cargas elétricas destas. Para algumas argilas minerais (as chamadas estruturas com carga elétrica líquida alta) esta força é tão forte quanto o resultado da presença dos íons das intercadas. Por outro lado, nas estruturas denominadas de baixa carga elétrica, as camadas podem expandir devido ao influxo de água e/ou íons ou moléculas polares resultando no aumento da distância basal.

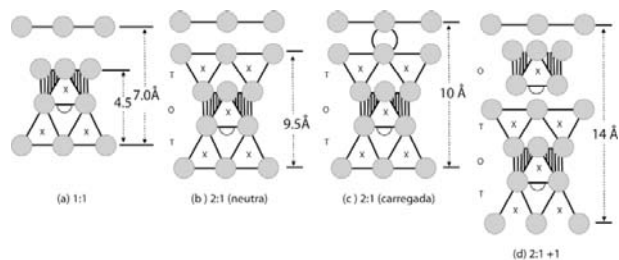


Figura 2. Diagrama esquemático da composição das diferentes plaquetas. X é o sítio de cátion. T e O referem-se às camadas tetraédricas e octaédricas, respectivamente. (a) Camada 1:1 que, usualmente não tem carga elétrica líquida ou esta é muito pequena. (b) Camada 2:1 com carga elétrica líquida nula. (c) Camada 2:1 com um cátion entre as camadas. (d) Camada 2:1+1 com a folha octaédrica entre as camadas positivamente carregadas.

INTERCALAÇÃO E EXPANSÃO

Como característica típica dos sólidos lamelares, as argilas formam compostos de intercalação, nos quais várias substâncias externas podem ser inseridas no espaçamento entre as camadas, de tal maneira que, a camada hospedeira permaneça praticamente inalterada. O número de substâncias externas que podem ser inseridas excede enormemente a qualquer outro tipo de sólido lamelar.

A água é atraída para as superfícies das argilas criando assim um reservatório de água na sua superfície. Este processo é chamado de adsorção, enquanto absorção é o termo utilizado para descrever a incorporação de moléculas de água na estrutura cristalina ou do grão. Portanto, a figura 3, ilustra os dois tipos de inserção de água nas argilas: (i) água cristalina presa na estrutura interna como as hidroxilas (OH-) e as (ii) águas absorvidas que ficam nos espaços interlamelares na forma de H₂O. A primeira contribuição só é perdida para temperaturas

acima de aproximadamente 500 °C e, para as segundas, em torno de 120 °C.

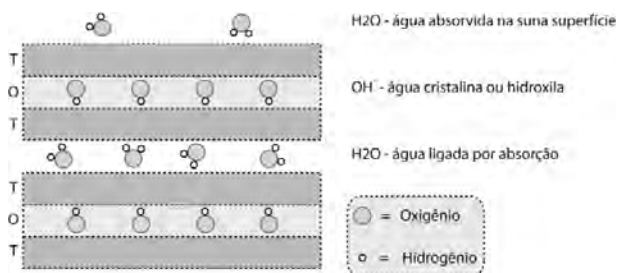


Figura 3. Localização da inserção de água em uma argila mineral. A figura apresenta a água adsorvida na superfície do grão, absorvida no espaçamento lamelar e cristalina (hidroxila) dentro da estrutura. T e O se referem às camadas tetraédricas ou octaédricas, respectivamente.

Todas as argilas adsorvem, embora não necessariamente absorvam água. Se uma argila mineral sofre uma expansão ou não, depende essencialmente da carga líquida das camadas e da contribuição das interações colombianas 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 800 cm² 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, daí, serem classificadas como expansíveis ou não expansíveis. Argila expansível, como as esmectitas, permite uma variação considerável de seu volume.

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 entendidas⁵.

ARGILAS ESMECTITAS

Entre as famílias de argilas, os silicatos lamelares 2:1 são os mais frequentemente estudados devido a sua enorme variedade de composições químicas, das possibilidades de intercalação de água, moléculas e íons polares além das características de expansibilidade e de poderem ser empilhadas (pilarizadas)¹⁰. As argilas 2:1 baseando-se na magnitude da carga elétrica líquida lamelar por cela unitária são divididas em talco-pirofilitas, esmectitas, vermiculitas e, finalmente, micas e micas quebradiças, cada qual sendo diferenciada pelo tipo e localização dos cátions.

Esmectita é o nome do grupo de minerais onde todos apresentam a propriedade de se expandir e contrair suas estruturas enquanto mantém a integridade cristalográfica bidimensional. A carga elétrica líquida da camada é suficientemente alta para que as plaquetas individuais sejam empilhadas ao compartilhar os cátions e ao mesmo tempo suficientemente moderadas para permitir intercalações de moléculas de água. As folhas de silicato 2:1 das esmectitas são geralmente compostas de três camadas atômicas: uma camada hidroximetálica octaédrica entremeadando duas camadas tetraédricas de silício. Cada plaqueta tem aproximadamente 1,0 nm de espessura e a carga elétrica líquida por cela unitária varia de 0,20 a 1,2 elétron/por cela unitária. A espessura de cada cristalito é tipicamente 0,10 μm, correspondendo a aproximadamente 100 plaquetas empilhadas. O número de plaquetas pode ser determinada pela técnica apresentada em⁴⁻⁵.

INTERCALAÇÃO DE ÁGUA

O baixo valor de carga líquida de uma camada implica em duas características importantes: (i) os cátions entremeados pelas camadas não são fixos e (ii) é possível incorporar íons polares e moléculas. Os cátions podem ser solvatados, tendo como parâmetro de controle a umidade e a temperatura. Dependendo da característica química do cátion, o íon será hidratado com três, quatro ou seis moléculas de água.

Como exemplo, a situação com quatro moléculas gera o estado de hidratação de uma camada de água (1WL)¹ e a distância entre as placas da esmectita aumenta cerca de 2,5 Å. Para o estado de hidratação de duas camadas de água (2WL) o número de moléculas de água aumenta

para oito e a distância entre as placas aumenta cerca de 5,0 Å. Na figura 4 é ilustrado as situações de nenhuma (OWL), uma (1WL) e duas (2WL) camadas de água.

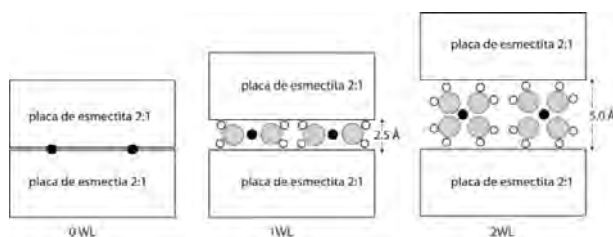


Figura 4. Diferentes estados de hidratação: 0WL = 0 camadas de água, 1WL = 1 camada de água e 2WL = 2 camadas de água

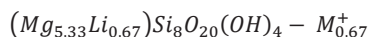
SUBGRUPOS

Com respeito às estruturas do tipo esmectitas a cela 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 hidroxila em um arranjo com 8 tetraedros, 6 octaedros e 4 cavidades hexagonais formadas por átomos de oxigênio na superfície.

Diferenciado 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 etc.¹¹⁻¹² Estes subgrupos, por sua vez podem ser subclassificados. Por exemplo, fluorohectoritas e laponitas são subdivisões das hectoritas as quais estão relacionadas à nossa pesquisa e das quais falaremos um pouco mais.

HECTORITAS

As hectoritas são compostas de tetraedros de (SiO₄) e octaedros de hidroxila com magnésio (Mg) e lítio (Li) no seu centro. Estas argilas minerais, nos Estados Unidos, se originam dos depósitos localizados em Hector, Califórnia e no Amargosa Valley, Nevada. Uma fórmula típica para sua cela unitária cristalina é:



onde M⁺ é geralmente Na⁺. A hectorita sódica tem propriedades reológicas (viscosidade, principalmente) no sistema (argila + água) superiores às da bentonita sódica de Wyoming, além da cor branca das dispersões e géis. É usada em aerossóis, colas e adesivos, látex de borracha,

clarificação de cervejas e vinhos, esmaltes cerâmicos, cosméticos e produtos para higiene pessoal, produtos de limpeza doméstica, 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 ano¹³.

A seguir exemplificaremos dois tipos de argilas hectoritas, sintéticas, com as quais trabalhamos: a laponita e a fluorohectorita.

LAPONITAS

A laponita, figura 5⁸, é uma argila sintética em forma de um disco de diâmetro em torno de 25 nm e espessura de 1 nm, quase monodispersa em distribuição de tamanhos, apresenta uma fórmula geral por cela unitária M⁺_{0,7}-[Si₈Mg_{5,3}Li_{0,3}H₄O₂₄]^{-0,7}, onde, neste caso, M⁺ se refere ao cátion entremeadado pelas camadas, normalmente o Na⁺.

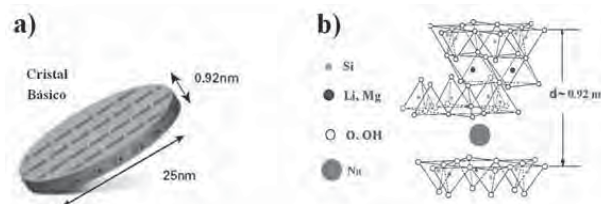


Figura 5. Estrutura básica da Laponita: a) forma de disco com as dimensões características e b) forma cristalográfica com os elementos químicos principais

O intervalo de pH de estabilidade química da laponita é estreito: abaixo do pH 9, os íons magnésio dissolvem em solução e, acima de pH 10, é observada a dissolução da sílica. A carga elétrica líquida da borda depende do comportamento ácido-base do Si-OH e Mg-OH e dos grupos anfotéricos hidroxila que são os principais componentes das bordas. Em virtude das suas dimensões reduzidas a contribuição dos efeitos de borda leva a um único diagrama de fase. Na figura 6 ilustra-se a dependência da força iônica e da concentração que leva a argila aos comportamentos de (i) líquido isotrópico, (ii) gel isotrópico, (iii) gel nemático e (iv) floculado¹⁴.

FLUOROHECTORITA

A fluorohectorita (M-FHT) é uma argila mineral sintetizada quimicamente considerada pura, onde as hidroxilas “normais” das hectoritas são substituídas

pelos íons flúor (F⁻). A sua fórmula química é dada pela semi-cela unitária $M_x-(Mg_{3-x}Li_x)Si_4O_{10}F_2$, onde M se refere ao cátion entremeadado por camadas. Ela é também classificada com uma esmectita trioctaédrica, com íons de Li⁺ substituindo íons de Mg²⁺, e tem a folha octaédrica completamente cheia. A proporção x dos átomos de Li determina a carga superficial das plaquetas, que são mantidas unidas entre si, em uma estrutura de pilhas pela presença do cátion M entremeadado por camadas.

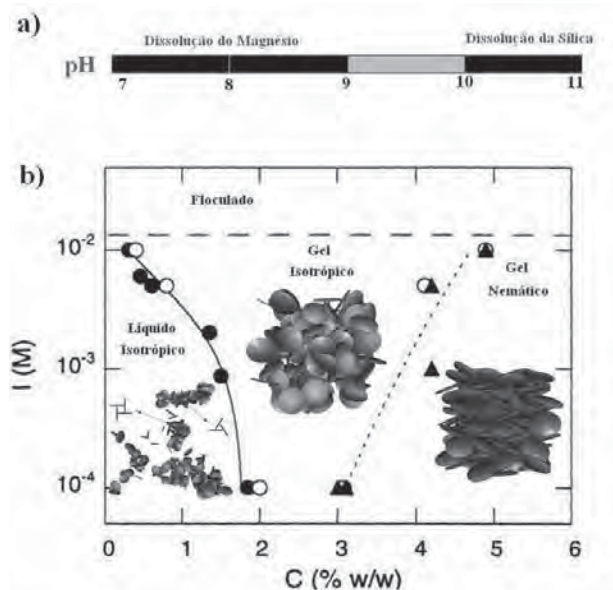


Figura 6. Diagrama de fase típico da laponita⁵: a) estabilidade em função do pH; b) diferentes fases, à temperatura ambiente, como função da força iônica e da concentração em massa da laponita. As figuras dentro do diagrama mostram os tipos de interação (face-borda, borda-borda e face-face) predominantes em cada fase.

Diferentemente da laponita, o tamanho das suas placas apresenta uma enorme polidispersão chegando a ter dimensões superficiais de até 10 μm, veja figura 7. Portanto, efeitos de borda não são os predominantes em uma amostra de M-FHT. A água pode intercalar-se entre suas plaquetas fazendo com que estas se expandam, adquirindo uma estrutura bem ordenada, ao longo da direção de empilhamento, de 0, 1, 2 ou mais camadas de água intercaladas, ou simplesmente 0WL, 1WL, 2WL e nWL. A figura 7 retirada da referência⁵ apresenta os estados de hidratação de 1WL e 2WL, juntamente, com a estrutura cristalográfica básica da laponita.

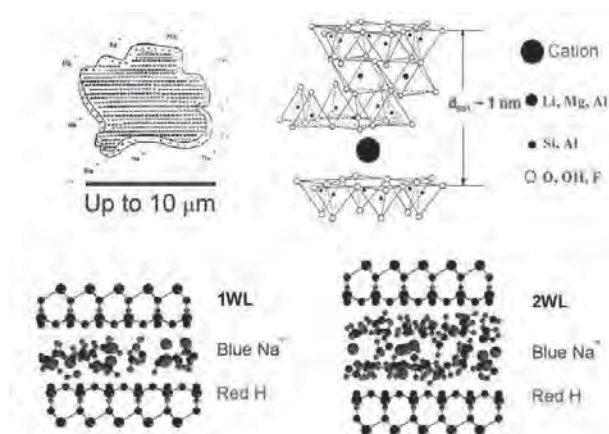


Figura 7. Tamanho e forma típica da fluorohectorita. Estrutura cristalográfica básica e os respectivos estados de hidratação⁵.

A M-FHT tem uma densidade superficial de carga elétrica de 1,2 elétrons/cela unitária, considerada grande em relação a outras esmectitas sintéticas como, por exemplo, a laponita (0,40 elétrons/cela unitária) ou montemorilonita (0,60 elétrons/cela unitária). Dados fornecidos pela técnica de espalhamento de raios X⁶ mostram que as fluorohectoritas suspensas em água não são facilmente esfoliadas, mantendo cerca de 80 folhas unidas. Isto se deve ao fato de que o valor da densidade de carga superficial é grande. Sob condições apropriadas, a água pode entremear entre as camadas fazendo com que a distância entre as placas aumente. Para o caso das Ni-FHT e Na-FHT o processo de intercalação pode ser controlado pela umidade ou temperatura. Especificamente para a Na-FHT⁵ os estados de hidratação de 0WL, 1WL e 2WL estão apresentados na figura 8 juntamente com as distâncias basais de empilhamento que se aproximam de 10 Å, 12 Å e 15 Å, respectivamente.

NA-FLUROHECTORITA

A fluorohectorita de sódio, Na-FHT, é um filossilicato 2:1 com várias lamelas cristalinas elementares empilhadas formando partículas/grãos de quase-cristal contendo em média 80-100 plaquetas mantidas juntas por atração eletrostática dos cátions entremeados que compartilham as camadas. Como mencionado anteriormente elas são altamente polidispersas. Possuem um peso específico (densidade em g/cm³) determinado experimentalmente por Knudsen *at al*⁷ reproduzido na tabela 2.

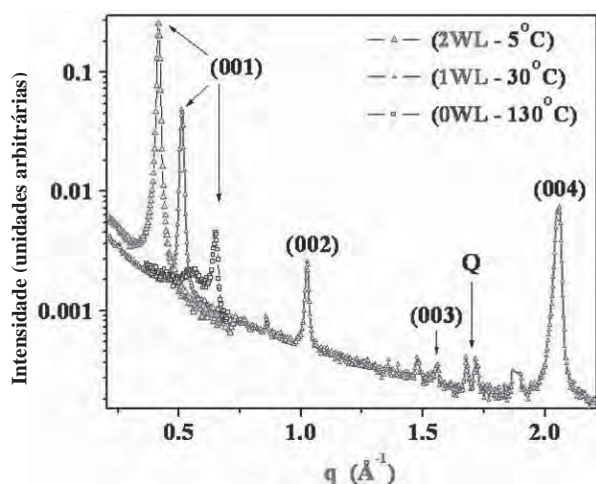


Figura 8. Intensidade de espalhamento versus q da Na-FHT. Em destaque, as posições referente ao pico [001].

Tabela 1. A partir da análise da figura 8, calculou-se o espaçamento basal para cada regime de intercalação de água na argila.

Camadas de água	Distância Basal (Å)
0WL	9,69± 0,06
1WL	12,38± 0,07
2WL	15,17± 0,08

É interessante observar que a densidade diminui à medida que água é inserida na argila, o que parece contraditório, mas isto pode ser explicado por dois efeitos contrários: (i) à medida que a argila expande, o espaço entre duas camadas cresce consideravelmente, aumenta o volume entre as camadas, tornando assim a densidade menor e (ii) neste mesmo tempo, os mesoporos são preenchidos com água (na sua característica macroscópica), que por sua vez tem densidade maior que o ar, mas também faz com que o volume desses mesoporos diminua. O efeito final, como se vê na tabela 1, é diminuir a densidade com o aumento do estado de hidratação.

Tabela 2. Densidades em função do estado de hidratação para a Na-FHT.

Regime de Hidratação	Densidade (g/cm ³)
0WL	2,80
1WL	2,31
2WL	2,02

A inserção de espécies externas entremendo as camadas, praticamente bidimensionais, é facilitada pelas

fracas interações entre-camadas e fortes interações nas intra-camadas é isto permite intercalar íons, moléculas e, até mesmo, polímeros. Neste ponto é importante diferenciar entre altura da galeria e espaçamento ou distância basal.

A espessura de uma lamela é definida como a distância entre duas superfícies basais de oxigênio em cada lado da mesma folha. Para a fluorohectorita esta tem um valor de 6,54 Å. A distância basal é cerca de 9,69 Å para o caso 0WL, e é definida como sendo a distância entre as superfícies basais de oxigênio de duas camadas ou lamelas sucessivas. É a distância obtida diretamente do espectro de espalhamento de raios X no espaço basal (representado por d_{001} na figura 7). Para o exemplo citado, a altura da galeria seria, portanto, 3,15 Å. Este seria o espaço que os cátions intercalados teriam no confinamento. Para os casos de 1WL e 2WL a altura das galerias seriam 5,84 Å e 8,63 Å respectivamente. Ou seja, o incremento na altura da galeria seria de 2,69 Å para a transição desidratado-monohidratado e de 2,79 Å para a transição monohidratado-bihidratado, distâncias estas comparáveis com o valor de 2,82 Å para o diâmetro de van der Waals da molécula de água. Isto explica a denominação 0,1, 2 etc camadas de água.

Isotermas de sorção de água para a Na-FHT apresentam um comportamento de histerese no regime de absorção/desorção, típicos dos meios porosos. Estudos do comportamento da distância basal, em experimentos de raios X⁵, mostram um salto em forma de degrau no ponto de transição de um regime de intercalação para outro. A figura 9 apresenta o ponto de transição, ou melhor, região de transição, em função da temperatura, da umidade, ou equivalentemente da pressão parcial de vapor.

A figura 10 presente na referência⁵, destaca um comportamento observado no processo de intercalação e difusão de água em argilas, que é a coexistência de diferentes estados de hidratação. Note que, com a mudança da temperatura ocorrem mudanças nas posições picos, ou seja, o nanosilicato salta de um estado de hidratação para outro.

Observe que na figura 10b, para a temperatura de 30 °C vê-se claramente que a forma de linha de espalhamento apresenta 3 picos bem definidos: os

picos de 1WL e 2WL coexistindo com um pico bem alargado e intermediário. Este é um comportamento geral neste tipo de amostra, tendo o Na⁺ como íon intercalante. Não tão bem definido, mas visível, observa o mesmo tipo de pico intermediário na figura 10a para a temperatura de 27 °C. Uma sugestão de modelo utilizado para explicar a coexistência destes estados de hidratação é baseado no modelo de intercalação aleatório de Hendrix-Teller (HT)¹⁵.

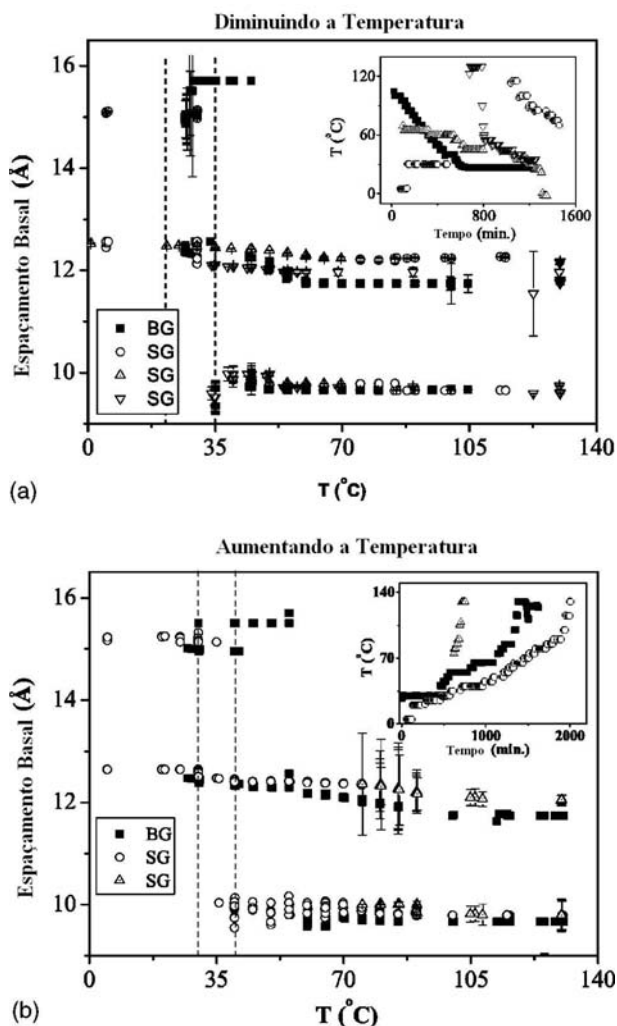


Figura 9. Espaçamento basal versus temperatura a partir da análise dos picos [001]. (a) Diminuindo a temperatura e (b) aumentando a temperatura. As linhas verticais tracejadas delimitam o intervalo de temperatura onde o regime 1WL domina. As siglas BG e SG significam o modo como foi feita a difração por “bulk scattering geometry” e “surface-scattering geometry”, respectivamente.

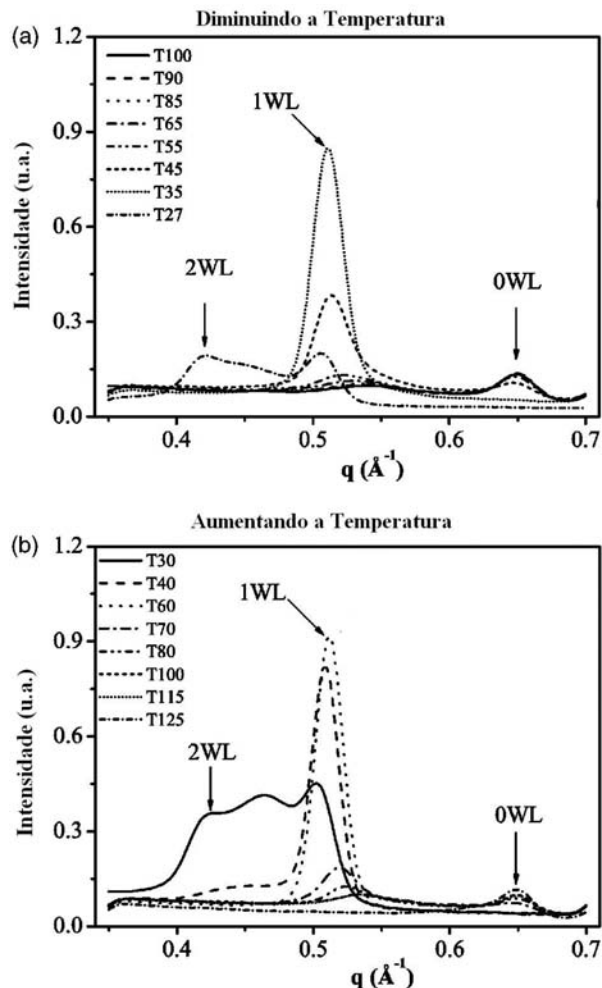


Figura 10. Intensidade de difração versus q para o pico (001) nos processos de aumento e diminuição da temperatura. Cada símbolo diferente corresponde a uma temperatura.

NI-FLUROHECTORITA

A amostra original de argila é proveniente da Corning Inc. USA. É uma amostra sintética de Na-flurohectorita cuja fórmula química por meia cela unitária é $Na_{0,3}(Mg_{2,4}Li_{0,6})Si_4O_{10}F_2$. O método de obtenção da amostra Ni-FHT é feita através de diálise, que consiste na troca do íon intercalado Na por Ni. O processo consiste em diluir a amostra de argila, originalmente em pó, em água destilada e colocá-la em membranas de diálise e por diferença de concentração vão trocando um íon por outro.

USO DE LUZ SÍNCROTRON

Essa seção é uma compilação de alguns trabalhos

originais e revisões existentes na literatura, em uma sistemática tal que permita transmitir informações necessárias relativas à espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*) e a difração de raios X (XRD, do inglês *X-ray diffraction*) a um leitor leigo nas técnicas espectroscópicas. Concomitantemente, na escrita do texto houve uma preocupação em introduzir os conceitos da forma mais simples possível e tornar este texto uma referência na área. Com o objetivo de um maior aprofundamento no assunto abordado neste capítulo, a leitura adicional das referências¹⁶⁻¹⁹ é indicada, de forma a auxiliar a uma maior compreensão do assunto.

A luz síncrotron, batizada com esse nome, por ser produzida a partir de um acelerador síncrotron é simplesmente uma radiação eletromagnética emitida por partículas carregadas com velocidades relativísticas (tipicamente, elétrons ou pósitrons altamente energéticos com energia na faixa de 100 MeV à 10 GeV) que circulam em um acelerador circular ou anel de armazenamento. Quando esses elétrons mudam de direção (defletidos por campos magnéticos) – ou são acelerados (por campos elétricos) – eles emitem ondas eletromagnéticas, que chamamos de luz branca. Esta emissão é de várias ordens de grandeza mais intensa que a radiação produzida por fontes convencionais de raios X e varre um faixa espectral onde não existem lasers sintonizáveis disponíveis. Faz da luz síncrotron uma luz extremamente importante e valiosa para as mais variadas áreas do conhecimento que tenham principalmente interesse em dimensões nanométricas.

FONTES DE LUZ SÍNCROTRON

O principal item das fontes de luz síncrotron é o anel de armazenamento de elétrons, o qual faz a radiação síncrotron uma fonte especial de raios X. O anel de armazenamento consiste em uma câmara de ultra alto vácuo. Neste anel, os elétrons estão confinados em órbitas circulares de energia constante mantida por uma série de dispositivos. Na realidade, os elétrons movem-se em seções retas, onde nas extremidades existem dipolos magnéticos, os quais defletem os elétrons de modo a terem uma órbita fechada. Enquanto os elétrons são defletidos pelos dipolos magnéticos, emite radiação eletromagnética tangente a curvatura deles. Esta é então,

extraída do anel por meio de linhas de vácuo, que são as linhas de luz, e chegam à estação experimental, onde está montado o experimento para o estudo do seu material.

Uma das principais características das radiações síncrotrons está na alta intensidade do feixe (alto brilho), uma grande banda de energia (largo espectro de energia), colimação vertical do feixe (focalização – alta intensidade e pequenas dimensões espaciais e angulares), polarização, entre outras. Um esclarecimento maior das vantagens das radiações síncrotron pode ser encontrado na referência²⁰. Detalhes adicionais, bem como aplicações da luz síncrotron^{17,21-22} e uma interessante revisão da história das fontes síncrotron pode ser encontrada na referência²³.

LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON

As medidas apresentadas nesse trabalho na sua maioria foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) que é um laboratório aberto a usuários do Brasil e do Exterior, que oferece condições excepcionais para os cientistas realizarem pesquisas com nível de competitividade mundial. Mantido com recursos financeiros do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), o laboratório possui uma infraestrutura que inclui linhas de luz com estações experimentais instaladas na fonte de luz síncrotron, figura 10. Está localizado no distrito de Barão Geraldo da cidade de Campinas, São Paulo. Ele foi o primeiro deste gênero no hemisfério Sul e o único existente ainda hoje em toda a América Latina é operado desde 2 de julho de 1997 pela Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron (ABTLuS) mediante um contrato de gestão assinado com o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e o MCT do Governo Federal.



Figura 11. Foto do Hall Experimental do LNLS pode-se ver o Anel de Armazenamento e saídas para as linhas de luzes.

Para finalizar essa seção, a referência²⁴ mostra como foi o processo de construção do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Como foi discutida a estratégia e filosofia de sua implantação, traça os caminhos seguidos da instalação do primeiro laboratório nacional aberto à comunidade. Finaliza, com uma discussão sobre os desafios da segunda fase do LNLS, quando ele se consolidará como instituição de pesquisa de classe mundial. O livro²⁵ também descreve a criação e a implantação do LNLS.

Experimentação nas Linhas de Luz Síncrotron

ESPALHAMENTO DE RAIOS X SÍNCROTRON

Na figura 8 é representativa do padrão típico de espalhamento de argilas compactadas, considerando os processos de difusão e intercalação de água. Ela mostra várias ordens dos picos [001] para cada estado de hidratação, 0WL, 1WL e 2WL da argila Na-FHT.

Uma análise típica da intensidade espalhada $I(q)$ requer que se considere essencialmente três parâmetros de espalhamento: o fator de estrutura $G(q)$, a função de interferência (q) e os fatores de polarização-Lorentz $L_p(q)$, numa relação

$$I(q) \propto |G(q)|^2 L_p(q) \Phi(q). \quad (1)$$

Em nossa análise consideramos a fluorhectorita como sendo um sistema centro-simétrico, o que permite escrever o fator de estrutura como:

$$G(q) = 2 \sum_j n_j f_j \exp(-W_j q_j / 4\pi^2) \cos(qZ_j), \quad (2)$$

onde a soma é feita sobre todos os átomos j da cela unitária e n_j se refere ao número de átomos do tipo j localizados a uma distância Z_j tomando como referência o plano dos átomos de Mg e Li como sendo a origem do sistema. Onde f_j são os fatores de espalhamento atômico dos constituintes e W_j são as correções devido à temperatura ou fatores de Debye-Waller. Uma aproximação usada para a FHT é considerar $W_j = W = 1,6^4$. Os fatores de Polarização-Lorentz são expressos por

$$L_p(q) = \frac{P}{\sqrt{1 - \xi^2 q^2 (\xi q)^{\exists+1}}} \quad (3)$$

onde $\exists \equiv \lambda/4\pi$ e P é a contribuição da polarização que depende da fonte de raios X. No síncrotron os raios X são linearmente polarizados no plano horizontal e usualmente se escolhe o plano que permita $P = 1$. O expoente está relacionado ao número de cristais favoravelmente orientados para que a intensidade seja coletada no detector num ângulo de Bragg. No limite das medidas de alta resolução, $\exists = 0$, para o cristal perfeito, e $\exists = 1$, para o pó perfeito. Para as argilas naturais o valor correto de \exists é desconhecido e o máximo que se pode dizer é que ele está entre estes dois valores.

Usualmente os picos [001] das argilas são alargados além da resolução instrumental e para obter a largura de pico intrínseca da amostra o que se faz é utilizar uma pseudo-Voigt como sendo a função que vai ajustar a forma dos picos. A pseudo-Voigt é a convolução de funções Gaussianas e Lorentzianas dada por

$$\Phi(q) = \frac{2\eta}{\pi\Gamma(1 + q(4q - q_c)^2)} + 2 \frac{1-\eta}{\Gamma} \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-4 \ln 2 (q - q_c)^2 / \Gamma^2), \quad (4)$$

onde Γ é a largura experimental à meia altura e η é constante de mistura que varia de zero a um é a responsável pela mudança da forma da curva resultante de Gaussiana para Lorentziana. As larguras das componentes Gaussianas e Lorentziana, denotados por Ω_G e Ω_L , respectivamente, estão relacionadas à Γ e η por

$$\Gamma = (\Omega_G^2 + 2,6927\Omega_G^4\Omega_L + 2,4284\Omega_G^3\Omega_L^2 + 4,471\Omega_G^2\Omega_L^3 + 0,00784\Omega_G\Omega_L^4 + \Omega_L^5)^{1/5} + \Omega_L^5)^{1/5} \quad (5)$$

e

$$\eta = 1,36603 \frac{\Omega_L}{\Gamma} - 0,47719 \frac{\Omega_L^2}{\Gamma^2} + 0,11116 \frac{\Omega_L^3}{\Gamma^3}. \quad (6)$$

A componente Gaussiana é geralmente atribuída à resolução instrumental e a componente Lorentziana permite que se determine o tamanho ou espessura dos domínios cristalinos assim como seus “strain” ou desordem (definido por $\xi = \Delta d/d$) no espaçamento de rede. O alargamento devido ao tamanho dos cristalitos e ao “strain” podem ser determinados graficamente por um procedimento conhecido como de Williamson-Hall⁴ o qual escritos em termos do vetor q corresponde a:

$$\Omega_L = 2 \frac{2\pi}{Nd} + \xi q. \quad (7)$$

Onde, a declividade da curva fornece o “strain” e o ponto de intercessão em $\Omega_L = 0$ permite que se estime N_d .

Para maiores detalhes, sobre o procedimento que fornece o “strain”.

Como exemplo a figura 12, mostra o resultado desta análise de Williamson-Hall para a Na-FHT⁴.

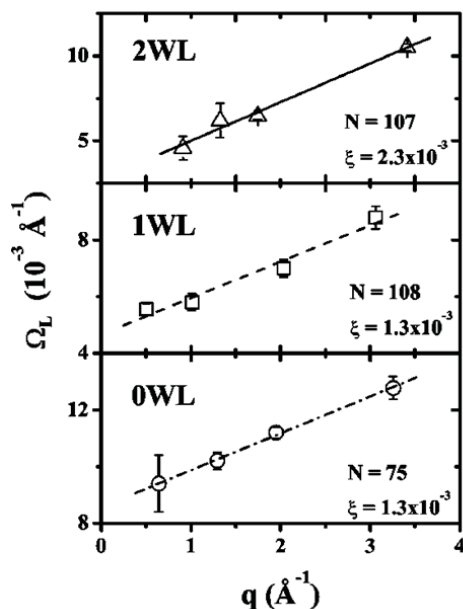


Figura 12. Gráfico de Williamson-Hall para a Na-FHT. Os triângulos, quadrados e círculos são as larguras Lorentzianas obtidas a partir de procedimentos de ajuste usando a convolução pseudo-Voigt descrita acima. A variável N representa o número de plaquetas empilhadas na amostra.

Com este procedimento foi possível estimar valores para o “strain” da referida amostra assim como determinar o número de plaquetas empilhadas nesta amostra em função do estado de hidratação.

ABSORÇÃO DE RAIOS X SÍNCROTRON

Na década de 70, começaram a ser construídos anéis de armazenamento como fontes de luz síncrotron dedicadas, propiciando, assim o desenvolvimento de novas técnicas espectroscópicas, principalmente XAFS (do inglês: *X-ray Absorption Fine Structure*), em uma tradução livre, espectroscopia de absorção de estrutura fina de raios X, que engloba as técnicas de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) e XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*). Um excelente e completo trabalho histórico sobre a espectroscopia de absorção de raios x pode ser encontrado na referência²³, enquanto que

um breve histórico está na referência²⁶. Já o trabalho²⁷ é uma boa referência na língua portuguesa. Um excelente artigo de revisão da análise de absorção de raios X pode ser encontrado na referência²⁸ e uma crítica científica para os próximos 50 anos pode ser encontrada na referência²⁹.

Na figura 13 é apresentado o espectro de absorção do níquel, que mostra a relação da absorbância em função da energia dos fótons incidentes.

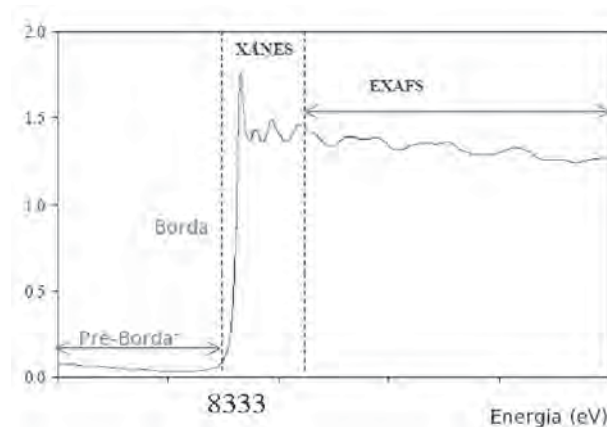


Figura 13. Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X, adquirido no modo transmissão do níquel. O espectro XAS da borda K do níquel apresentado na figura pode ser dividido em três regiões principais apresentadas na figura.

O espectro XAS da borda K do níquel apresentado na figura 13 pode ser dividido em três regiões principais:

Região de Pré-borda (*pre-edge*): trata-se das transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação é só ocorrerão quando o átomo absorvedor possuir orbitais vazios. Tais transições têm pequena probabilidade e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção.

Borda de Absorção (*edge*): região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor.

Transições Contínuas: corresponde a absorção de energias dos fótons incidentes maiores que a energia de ligação, ocorrendo, assim transições para o estado do contínuo, não localizados no átomo absorvedor e o excesso de energia é carregada pelo fotoelétron na forma de energia cinética. Esta região, chamada de XAFS é subdividida em:

Região de XANES: está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta

variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor. Essa região, que compreende o domínio de baixas energias cinéticas dos fotoelétrons e ela não são discutidas nesse trabalho.

Região de EXAFS: a absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância, da agitação e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o livre caminho médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis e compreende o domínio de elevadas energias cinéticas dos fotoelétrons.

A técnica de *Extended X-ray Absorption Fine Structure* basicamente aparece do processo físico que envolve a interferência entre a onda emitida pelo átomo emissor e a onda retroespalhada pelo átomo vizinho. Nessa região, que ocorre a interferência entre a onda do fotoelétron pelo átomo emissor e a onda retroespalhada pelo átomo vizinho, figura 14.

Se o átomo absorvedor não possuir nenhum vizinho suficientemente próximo, o espectro de absorção terá um aumento abrupto na borda de absorção e, acima da borda, uma queda suave como ilustrado na figura 15a. As mudanças no coeficiente de absorção aparecem ao considerar uma molécula diatômica, figura 14b.

O fotoelétron emitido pelo átomo emissor é suficientemente rápido para ser tratado como um elétron livre e sua função de onda pode ser considerada como uma onda quase plana. Quando atinge o potencial do átomo vizinho, a onda é espalhada em todas as direções com uma amplitude, a qual depende da direção e da

energia cinética do elétron. A onda retroespalhada retorna ao átomo absorvedor com uma diferença de fase total dada pelo caminho óptico percorrido até átomo vizinho (ida e volta), mais uma diferença de fase causada por atravessar duas vezes o potencial do átomo central.

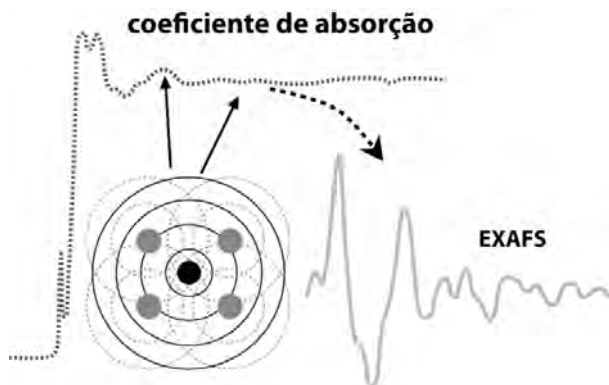


Figura 14. Representação esquemática da extração do sinal de EXAFS, com destaque para as ondas retroespalhadas com a vizinhança.

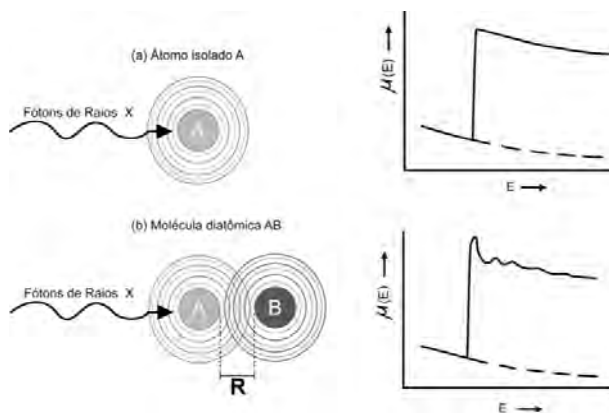


Figura 15. Espectro de absorção (a) de um átomo isolado e (b) de uma molécula diatômica.

A partir do sinal de absorção é necessário extrair as oscilações de EXAFS, isso se faz classicamente através da equação,

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (8)$$

onde $\mu(E)$ corresponde a absorção de raios X de um elemento previamente escolhido da amostra que será estudada e $\mu_0(E)$ representa a absorção de raios X de um átomo isolado, onde não existe retroespalhamento acompanhe a ausência de retroespalhamento na figura

15a, e nesse caso representa a referência padrão da medida, ou seja, aquele elemento que foi previamente escolhido na amostra.

Detalhes adicionais, bem como uma compilação de vários trabalhos sobre os desenvolvimentos de XAFS, mas precisamente de XANES e EXAFS estão nos trabalhos³⁰⁻³² e nas referências dos livros³³⁻³⁴.

Com o objetivo de obter informações estruturais do espectro de absorção de uma amostra, deve-se adotar um modelo que leve em conta o espalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos com o átomo absorvedor. Na região de EXAFS, essa análise é feita após a borda de absorção em um intervalo de 50 a 1000 eV do espectro em questão. Nessa faixa de energia, o livre caminho médio do fotoelétron criado é menor que 10 Å, esse fato leva o fotoelétron a ter um espalhamento simples pelos átomos vizinhos. Note que essa consideração vem em oposição à teoria de XANES. Essa última requer uma análise que leve em consideração o espalhamento múltiplo do fotoelétron, o que torna complexa a obtenção de resultados quantitativos dessa faixa do espectro de absorção.

Partindo de uma construção heurística e fenomenológica³⁴, são feitas as seguintes observações, que se faz necessário para criar o modelo teórico:

- Hamiltoniano dipolar elétrico para a interação entre os fótons e os átomos: necessária, pois a técnica chega aos níveis profundos dos átomos (camadas K ou L). Essa aproximação é sempre válida quando se trabalha com raios X duros;
- Espalhamento simples do fotoelétron: considera-se apenas a trajetória de ida e volta da função de onda do fotoelétron até o átomo espalhador. A sua validade é garantida, desde que não se inclua na análise a região próxima à borda do espectro de absorção, onde provavelmente o fotoelétron tem um grande livre caminho médio (energia cinética pequena);
- Átomo espalhador pequeno: se faz necessária para desconsiderar a curvatura da função de onda e assim utilizar-se aproximação de onda planas, já que, a função de onda do fotoelétron possui simetria esférica. A sua validade é maior quanto maior for a energia cinética do fotoelétron. Sua

veracidade fica mais forte quanto maior for a energia cinética do fotoelétron;

- Simetria esférica do potencial do átomo absorvedor: essa aproximação se faz necessária para que ocorra uma simplificação na equação 15. Sua validade fica comprometida para sistemas altamente anisotrópicos.

A partir dessas aproximações, pode-se seguir um caminho para uma argumentação fenomenológica^{18,31-32} ou utilizar teoria de espalhamento^{19,33,35} para chegar a equação de EXAFS. Ela corresponde a uma soma das oscilações da função de onda dos fotoelétrons emitidas pelo átomo absorvedor, e depois retroespalhadas pelos átomos vizinhos de mesmo tipo, e que estão situados na mesma distância. Desta forma, define-se uma esfera de coordenação.

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k). \quad (9)$$

Em uma construção simples do modelo que leva à equação 7, inicia-se com o caráter ondulatório do fotoelétron com o seu comprimento de onda (λ_e), descrito pela equação de *de Broglie*, relaciona-se, respectivamente, com o momento linear e energia cinética.

A partir de uma relação simples das relações de *de Broglie*, momento linear e energia cinética do fotoelétron, tem-se a expressão que relaciona o vetor de onda do fotoelétron com as energias do fóton incidente (E) e a energia da borda de absorção do átomo absorvedor E_0 ,

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}, \quad (10)$$

onde k é vetor de onda do fotoelétron e \hbar a constante de Planck.

A partir do pré-suposto na construção do modelo teórico, a onda esférica que emerge do átomo absorvedor, é descrita pela função exponencial,

$$\psi(k, R) = \frac{1}{kR_j} \exp(ikR_j). \quad (11)$$

Assim, a amplitude da onda espalhada será proporcional ao produto de uma constante que representa o retroespalhamento $F_j(k)$ devido ao tipo de espalhador com a onda propagante 4 na posição R_j do átomo espalhador.

Portanto, a onda espalhada pode ser reescrita como,

$$\psi(k, R) = F_j(k) \cdot \frac{\exp(ikR_j)}{kR_j} \cdot \frac{\exp(ik|\vec{R} - \vec{R}_j|)}{|\vec{R} - \vec{R}_j|} \quad (12)$$

com o referencial, no átomo absorvedor ($\vec{R} = 0$), será proporcional a:

$$\psi[k, (R = 0)] = F_j(k) \cdot \frac{\exp(i2kR_j)}{kR_j^2}. \quad (13)$$

Como o fotoelétron, de vetor de onda k , se desloca dentro do átomo, esse interage com o potencial devido ao átomo absorvedor e da mesma forma sente o potencial devido aos átomos espalhadores. Desta forma, o termo presente na exponencial da equação 13 deve ser acrescido de um fator de fase ϕ , justificado pela defasagem da trajetória de ida e volta do fotoelétron ao átomo vizinho.

O sinal de EXAFS $\chi(k)$ é diretamente proporcional à parte real da onda retroespalhada por um átomo. Para chegar ao sinal total, deve-se somar sobre todos os átomos espalhadores (j) com distâncias (R_j) assim a equação fica,

$$\chi(k) = F_j(k) \cdot \frac{\sin[2kR_j + \Phi_j(k)]}{kR_j^2}. \quad (14)$$

A equação de EXAFS na forma da equação 14, ainda necessita de algumas considerações importantes com relação ao amortecimento do sinal, tal como a vida média do fotoelétron, os efeitos de desordem térmica e estática do sistema e mais um fator que reduz a amplitude, relacionado ao efeito de muitos corpos. Em consideração a vida média do fotoelétron, o seu livre caminho médio, é uma função de sua energia esta relacionado com a probabilidade de o fotoelétron conseguir partir do átomo absorvedor e voltar sem sofrer espalhamentos inelásticos no trajeto, e sem que o buraco criado na sua emissão sofra recombinação. Essa consideração pode ser representada na forma do termo $\exp(-2R_j/\lambda)$. Ao levar em conta a desordem térmica e estática do material, se faz necessário admitir que a posição dos átomos (R_j) pode variar em torno de uma posição média. Será considerado que essa desordem seja pequena e que pode-se modelar as mudanças nas posições com uma distribuição Gaussiana em torno de uma posição média (R_j). Então essa desordem participará da equação 14 da forma $N_j \exp(2k^2\sigma^2)$, onde σ^2 representa a largura da distribuição e é chamado como fator de Debye-Waller, e é o número

de vizinhos do tipo j . Para finalizar, como últimos ajustes na equação 14, acrescentar-se o fator S_0^2 , que depende do átomo absorvedor e, ainda, ao invés de somar sobre todos os átomos espalhadores (j) e somam-se todas as esferas de coordenação j de átomos, tem-se

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 \cdot N_j \cdot F_j(k) \cdot \exp(-2k^2\sigma_j^2) \cdot \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda}\right) \cdot \frac{\sin[2kR_j + \Phi_{ij}(k)]}{kR_j^2} \quad (15)$$

onde:

- i. $\chi(k)b$: coeficiente de absorção normalizado, ele representa o espectro de absorção ligado somente às oscilações de EXAFS. É obtido experimentalmente, conforme a equação 6;
- ii. k : módulo do vetor de onda do fotoelétron criado no processo de fotoabsorção;
- iii. j : índice referente a cada esfera de vizinhos do átomo absorvedor;
- iv. R_j : compreende a distância entre os átomos na j -ésima esfera de coordenação;
- v. N_j : número de átomos do tipo j em uma distância R_j do absorvedor da j -ésima camada;
- vi. S_0^2 : representa o fator de redução da amplitude devido a efeitos de correlação eletrônica;
- vii. $F_j(k)$: função de amplitude de espalhamento característica do j -ésimo átomo;
- viii. σ^2 : fator de Debye-Waller e representa às flutuações das distâncias médias devido à desordem estrutural e/ou térmica;
- ix. $\lambda(k)$: representa o livre caminho médio do fotoelétron;
- x. $\Phi_{ij}(k)$: defasagem total produzida no processo de retroespalhamento: $\Phi_{ij}(k) = 2\phi(k) + \theta_j(k)$, sendo ϕ a defasagem devida ao átomo absorvedor e θ a defasagem devida ao átomo vizinho.

Usando a equação 15 é possível modelar os dados experimentais e assim obter algumas grandezas estruturais da amostra. Os parâmetros presentes na equação de EXAFS são divididos em dois grupos distintos:

- I. N_j , R_j e σ_j como os parâmetros estruturais;
- II. λ , $F_j(k)$ e $\Phi_{ij}(k)$ como os parâmetros atômicos.

A princípio, com o valor experimental de $\chi(k)$ e o conhecimento prévio de um dos conjuntos dos parâmetros, pode-se determinar o outro desconhecido. Para isso, obtém-se o espectro de absorção para um composto padrão, cujos parâmetros estruturais sejam conhecidos, e desse padrão extrair os parâmetros atômicos que serão utilizados na determinação dos parâmetros estruturais de sistemas não conhecidos. É evidente que os sistemas devem ser semelhantes ao padrão, para que possam ser aplicados os parâmetros atômicos obtidos a partir do mesmo. Se não, o procedimento é obter as funções de fase e amplitude a partir de cálculos teóricos via mecânica quântica *ab-initio*.

Uma consequência natural na análise de EXAFS, está na utilização da equação 15 e, a partir dela, fazer uma inversão espacial, como foi apresentado na referência³⁷. Com esse procedimento é possível obter uma pseudo distribuição radial em torno do átomo absorvedor. Ele fornece o número de vizinhos do átomo absorvedor em função das distâncias R_j . Desta forma, cada pico da transformada de Fourier está centrado em uma distância R_j que correspondente à n -ésima esfera de coordenação e, então, sua amplitude é proporcional ao número de átomos nessa esfera j .

Usualmente a análise de EXAFS é realizada através da técnica conhecida, como Método de Ajustes, que permite calcular diretamente os parâmetros estruturais (N_j , R_j e σ_j^2), e utilizando os parâmetros atômicos (λ_j , $F_j(k)$ e $\Phi_{ij}(k)$). O método utiliza-se de um ajuste não linear na equação 15 de EXAFS.

Antes de iniciar os ajustes é necessário escolher um padrão experimental que fornece os parâmetros atômicos. Às vezes, não é possível encontrar um padrão que se assemelha ao sistema estudado. Então, a outra possibilidade é simular, por cálculos teóricos, o sinal de absorção usando informações estruturais conhecidas sobre o sistema. Atualmente, o programa FEFF¹⁹ combinado com os programas ATHENA e ARTEMIS³⁸ representa a referência de análises de EXAFS mais utilizados no meio científico.

É fornecido como parâmetros de ajuste os valores N_j , R_j e σ_j^2 para cada esfera de coordenação o fator de redução de amplitude do sistema S_0^2 e uma correção da energia ΔE_0 da E_0 determinada anteriormente. O critério de Nyquist³⁵ que determina o número de parâmetros que podem ser

ajustados em um sistema e esse número não pode exceder o número de pontos, independentes do sinal.

Os espectros de absorção, na borda do níquel da Ni-fluorohectorita, foram obtidos em função da temperatura num intervalo de 5 °C à 125 °C, tanto num processo de hidratação como de perda de água. Os experimentos de absorção foram realizados na linha de luz DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Os dados de EXAFS foram obtidos no modo transmissão. Os espectros estão no intervalo de 8200 à 8700 eV, figura 16.

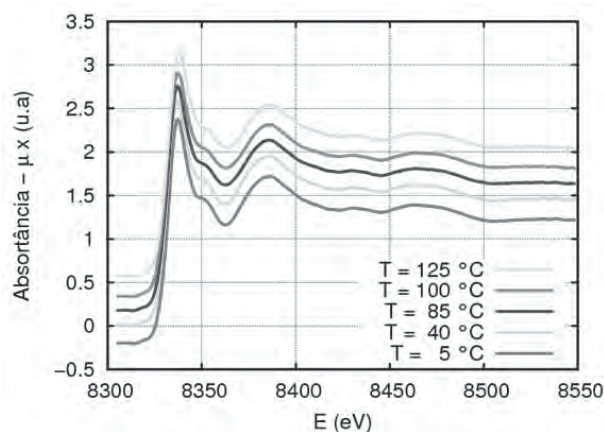


Figura 16. Espectros de absorção normalizados para a Ni-fluorohectorita em função da temperatura.

O processo de análise da normalização dos espectros seguiu os procedimentos padrões e o resultado está mostrado na figura 17 onde se tem o $k\chi(k)$ em função do vetor de onda k para os vários valores de temperatura no processo de hidratação desta amostra.

O único parâmetro controlado neste procedimento experimental foi a temperatura.

A tabela 3 a seguir, mostra os valores de umidade em função da temperatura na amostra.

A partir dos sinais de $\chi(k)$ a análise de EXAFS foi realizada de acordo com os procedimentos padrões. No procedimento de remoção da linha de base o intervalo de k , considerado de 2,0 à 9,5 Å⁻¹, foi utilizado. Nas transformadas de Fourier foi usada uma janela de apodização do tipo Kaiser-Bessel. O intervalo de k foi de 2,4 à 9,0 Å⁻¹. As FTs obtidas para a amostra Ni-FHT da figura 17 estão ilustradas na figura 18.

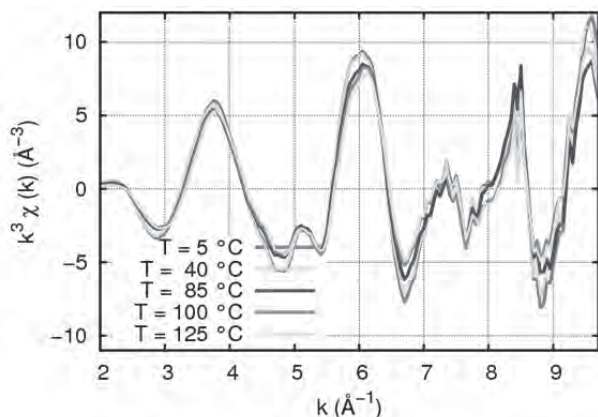


Figura 17. Oscilações de EXAFS isoladas, para a Ni-FHT no intervalo de temperatura de 125 °C para 5 °C.

Tabela 3. Valores de umidade relativa na atmosfera da câmara em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)
120	0,0
100	0,4
85	3,5
40	28
5	50

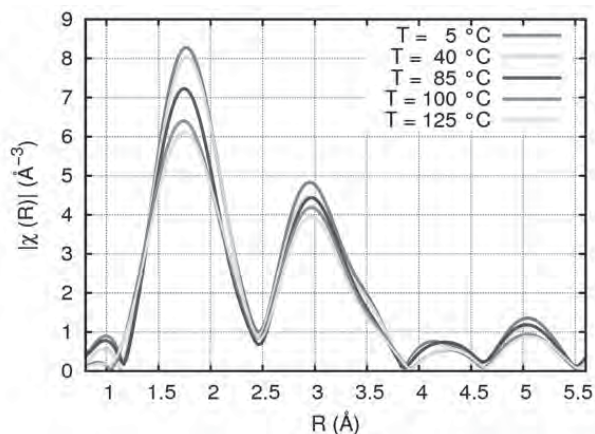


Figura 18. FT das oscilações de EXAFS, para a Ni-FHT como função da Temperatura.

Análises de Dados

Quão rápida ou lenta é a difusão de água neste sistemas? Do ponto de vista macro, pode-se afirmar que, este é um processo lento, mas deve-se levar em

consideração o fato de não ser fácil ter amostras homogêneas. Como já dissemos anteriormente, as amostra de Ni-FHT apresentam uma polidispersão em tamanho. E o que se vê experimentalmente são valores médios como, por exemplo os dados obtidos pela técnica de espalhamento de raios X. Neste caso o parâmetro de análise principal da dinâmica da difusão é a distância entre planos cristalinos. Tudo isto é completamente dependente do tipo de íon intercalante. Por exemplo, a existência ou não dos processos tipo Hendrix-Teller é íon dependente.

Na absorção de raios X o que se vê é a vizinhança de determinado elemento até um raio aproximado de 6-10 Å. Do ponto de vista deste elemento, em nosso caso o cátion Ni, veríamos a dinâmica da água no processo de solvatação e de dissolução do Ni em função dos parâmetros umidade e temperatura. Inicialmente optou-se pela técnica DXAS que permite a incidência simultânea de uma banda de energia, na amostra e, com isto, detectar possíveis processos dinâmicos rápidos. Dependendo do arranjo experimental a linha DXAS³⁹⁻⁴⁰ pode fornecer espectros com cerca de 400-600 elétrons-volts acima da borda de absorção. Entretanto, a confiabilidade numérica obtida a partir das transformadas de Fourier neste intervalo faz com que os seus valores possam ser considerados mais qualitativos.

A análise da figura 17, mostra a extensão (k_{MAX}) do sinal de EXAFS de aproximadamente 10 Å⁻¹. Devido aos efeitos de atenuação do sinal houve a necessidade de introduzir a função peso k^{-1} e, com isso, pode-se observar que para k acima de 7,0 Å⁻¹ a contribuição do ruído torna-se evidente. Nos dados de TF, figura 18 quando se compara os cinco espectros nas temperaturas 5, 40, 80, 100 e 125 °C, observa-se que a distância média entre os átomos de Ni e, sua vizinhança permanecem praticamente inalteradas. Na transformada de Fourier, é importante destacar a existência de diferentes amplitudes dos picos referentes aos primeiros e segundos vizinhos do átomo de níquel. Note que, para esses vizinhos, o primeiro pico na transformada do espectro refere-se a 5 °C é maior que o correspondente a 125 °C. A área abaixo do pico é proporcional ao número de átomos que compõe aquela esfera de coordenação. Esta redução só pode ser devida a duas causas: redução do número de vizinhos, além dos efeitos da temperatura que se refletem

no termo de Debye-Waller. Na literatura⁴¹, para amostra da argila montemorilonita, tanto o pico de 5 °C, como o pico de 125 °C e temperaturas intermediárias, mantêm-se inalterados e, iguais a 6, o número de átomos, tanto na primeira quanto na segunda esfera de coordenação. Com este argumento poderíamos atribuir essa diferença nas amplitudes à contribuição da desordem térmica devido ao aumento da temperatura. De fato, com o aumento da temperatura os íons possuem uma maior energia cinética, que leva a uma maior oscilação relativa em torno da posição de equilíbrio.

Assim, a pseudo função de distribuição radial, figura 18, mostra que a posição do primeiro pico corresponde à distância média entre o níquel e os oxigênios da primeira esfera de coordenação. Baseando-se apenas nestes dados, não há como distinguir se este oxigênio pertence à estrutura da Ni-FHT ou da água intercalada. Também, não se pode descartar a possibilidade de ter havido redução no número de vizinhos, ao se aumentar a temperatura. Afinal de contas, sabe-se pela técnica de espalhamento, que neste intervalo de temperatura é possível varrer vários estados de hidratação, ou seja, de 0WL até 3WL. Esses estados de hidratação correspondem às distâncias inter planares de 11,4 Å para (0WL) e 18,2 Å para $T=5^{\circ}\text{C}$ (3WL) obtidas pela posição dos picos de espalhamento de difração de raios X, realizados na mesma fluorohectorita, porém como íon intercalante níquel⁴².

A segunda esfera de coordenação pode ser atribuída às distâncias Ni-Ni⁴³ ou, até mesmo, às distâncias Ni-Si e requer uma análise mais rigorosa.

Conclusões dos Dados

A proposta de um tratamento térmico foi utilizada para que obtivéssemos informações da dinâmica de intercalação em função dos estados de hidratação na argila sintética Ni-FHT tendo como ponto de vista o íon intercalante Ni. A 125 °C, com umidade relativa de 0 %, dados de difração de raios X⁴ indicam 0 camadas de água, cujos dados correspondem às distâncias interplanares⁴² de 11,4 Å. A 5 °C a umidade é de aproximadamente 50 %, os dados de difração fornecem um estado de hidratação de 3 camadas de água com plaquetas separadas por uma distância⁴² de 18,2 Å. Os resultados de DXAS mostram claramente o

não desaparecimento dos picos para quaisquer destas temperaturas, somente a diminuição da amplitude. Como já anteriormente pode ser atribuído à mudança no número de vizinhos e/ou ao fator de Debye-Waller devido às variações de temperaturas.

Especificamente com relação ao primeiro pico dissemos não poder distinguir qual o oxigênio estaria contribuindo, o da água ou da estrutura cristalina da Ni-FHT. Devemos lembrar que, à medida que se retira água da amostra, as distâncias entre os planos das plaquetas diminuem, ou seja, a vizinhança de oxigênios tende a não se alterar muito.

Quanto aos segundos vizinhos, e de maneira semelhante ao primeiro pico, só se observa a diminuição na amplitude, mas não o seu desaparecimento. É claro que toda argumentação anterior de quem é a causa desta diminuição se mantém. A questão aqui é: Quem é este segundo vizinho? Ni-O devido à segunda camada de hidratação? Ni-Ni devido à interação entre os cátions livres entre as placas? Ou Ni-Si devido à possibilidade de se ter o íon Ni localizado na estrutura hexagonal formada pelos oxigênios da base cristalina das plaquetas da argila?

Por serem bem estáveis estes picos dos segundos vizinhos, poderíamos descartar a hipótese de uma segunda camada de hidratação, pelo menos como mecanismo principal. Dados de simulação¹ por Dinâmica Molecular em argilas do tipo montemorilonita mostram que estes íons intercalados estão livres para se moverem entre as camadas não se sustentando qualquer hipótese de rigidez nas distâncias Ni-Ni entre camadas. Na hipótese Ni-Si, o íon níquel mover-se-ia em distâncias quantizadas pela malha hexagonal dos oxigênios, explicando a estabilidade da existência destes picos. Entretanto, na situação de 2WL ou 3WL onde se sabe que há espaço para outras esferas de coordenação, esperaríamos uma mudança mais dramática na amplitude de tais picos. É uma hipóteses. Deve-se ressaltar aqui a necessidade da simulação como mecanismo único de elucidação destas hipóteses.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS): Projetos D06A-DXAS –

4815/2006 e 7118/2007) sem os quais essa pesquisa não teria sido viável.

Referências Bibliográficas

1. Skipper, N. T.; Soper, A. K.; McConnell, J. D. C.; Refson, K. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 166, 141–145.
2. Skipper, N. T.; Soper, A. K.; McConnell, J. D. C. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 5751–5760.
3. Skipper, N. T.; Refson, K.; McConnell, J. D. C. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 7434–7445.
4. da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Maloy, K. J.; Lutnaes, S. B. *Phys. Rev. E* **2002**, 66, 1–6.
5. da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Maløy, K. J. *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 094114.
6. Løvoll, G.; Y. Méheust, B. S.; Maløy, K. J.; Fossum, J.; da Silva, G. J.; Mundim, M. S. P.; Jr., R. D.; Fonseca, D. *Physica B* **2005**, 370.
7. Méheust, I.; Sandnes, B.; Løvoll, G.; Maløy, K. J.; Fossum, J. O.; da Silva, G. J.; Mundim, M. S. P.; Jr., R. D.; Fonseca, D. *Clay Science* **2006**, 12, 66–70.
8. Paula, F.L.O., Silva, G.J. da, Aquino, R., Depeyrot, J., Fossum, J.O., Knudsen, K.D., Helgesen, G., Tourinho, F.A., *Braz. J. Phys.* **2009**, 39, 163–170.
9. Méheusta, Y.; Parmar, K. P. S.; Schjelderupsen, B.; Fossum, J. O.; *J. Rheol.* **2011**, 55(4), 809–833.
10. Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J.; Schroeder, P. A. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1996**, 57, 1897 – 1906.
11. Solin, S. A. *Annual Review of Materials Science* **1997**, 27, 89–115, Cited By (since 1996): 38.
12. Velde, B. *Introduction to clay minerals : chemistry, origins, uses, and environmental significance*; Chapman & Hall: New York, New York, 1992.
13. Vieira, A. C.; Santos, P. d. S.; Santos, H. d. S. *Quím. Nova* **1997**, 30, 146–152.
14. Bakk, A.; Fossum, J. O.; da Silva, G. J.; Adland, H. M.; Mikkelsen, A.; Elgsaeter, A. *Phys. Rev. E* **2002**, 65, 021407.
15. Hendricks, S.; Teller, E. J. *Chem. Phys.* **1942**, 10, 147–167.
16. Vishnoi, A. N.; Agarwal, B. K. *Proceedings of the Physical Society* **1966**, 89, 799–804.
17. Stern, E. A.; Heald, S. *In Basic principles and applications of EXAFS*; Koch, I. E. E., Ed., *Handbook of Synchrotron Radiation* ed.; North Holland Publishing Company, 1988; pp 955–1014.
18. Stumm von Bordwehr, R. *Ann. Phys. Fr.* **1989**, 14, 377–465.
19. Rehr, J. J.; Albers, R. C. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, 72, 621–654.
20. Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*, 2nd ed.; John Wiley: New York, 1975.
21. Margaritondo, G. *Introduction to Synchrotron Radiation*; Oxford University Press, 1988.
22. Nielsen, J. A.; McMorro, D. *Elements of modern x-ray physics*, 2nd ed.; John WilleySons, Ltd: Chichester – England, 2011.
23. Blewett, J. P. *Journal of Synchrotron Radiation* **1998**, 5, 135–139.
24. Brum, J. A.; Meneghini, R. *São Paulo Perspec* **2002**, 16, 48–56.
25. Burgos, M. B. *Ciência na periferia: a luz síncrotron brasileira*, 1st ed.; Editora Universidade Federal de Juiz de Fora: Juiz de Fora, 1999.
26. Lytle, F. W. *Journal of Synchrotron Radiation* **1999**, 6, 123–134.
27. Cezar, J.; Vicentin, F.; Tolentino, H. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2000**, 22, 363–377.
28. Binsted, N.; Hasnain, S. S. *Journal of Synchrotron Radiation* **1996**, 3, 185–196.
29. Lytle, F. *Synchrotron Radiation News* 2007, 20, 9–10(2).
30. Stern, E. A. *Journal of Synchrotron Radiation* **2001**, 8, 49–54.
31. Rehr, J. J.; Ankudinov, A. L. *Journal of Synchrotron Radiation* **2001**, 8, 61–65.
32. Ankudinov, A. L.; Rehr, J. J. *Journal of Synchrotron Radiation* **2003**, 10, 366–368.
33. Teo, B.-K.; Joy, D. C. *EXAFS spectroscopy: techniques and applications*, 1st ed.; Plenum Press: New York – EUA, 1981.
34. Newville, M. *Fundamentals of XAFS*; Technical Report, 2002, Versão 0.1.
35. Stern, E. A. *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 9825–9827.
36. Eisberg, R.; Resnick, R. *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*; Editora Campus, 1994.
37. Sayers, D. E.; Stern, E. A.; Lytle, F. W. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 1204–1207.
38. Ravel, B.; Newville, M. *J. Synchrotron Rad.* **2005**, 12, 537–541.
39. Tolentino, H.; Dartyge, E.; Fontaine, A.; Tourillon, G. *Journal of Applied Crystallography* **1988**, 21, 15–22.
40. Tolentino, H. C. N.; Cezar, J. C.; Watanabe, N.; Piamonteze, C.; Souza-Neto, N. M.; Tamura, E.; Ramos, A. Y.; Neueschwander, R. *Physica Scripta* **2005**, T115, 977–979.
41. Dähn, R.; Scheidegger, A. M.; Manceau, A.; Schlegel, M. L.; Baeyens, B.; Bradbury, M. H.; Morales, M. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2002**, 66, 2335 – 2347.
42. Aalerud, T. N. *Mestrado em Física, Norwegian University of Science and Technology - Faculty of Physics, Informatics and Mathematics Department of Physics: Trondheim*, 1999.
43. Pandya, K. I.; O’Grady, W. E.; Corrigan, D. A.; McBreen, J.; Hoffman, R. W. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 21–26.

Luciano Ribeiro^{1*}, Geraldo J. da
Silva², Maria S. Pedrosa Mundim²,
Marcelo H. Sousa³, Jon O. Fossum⁴
& Kleber C. Mundim⁵

¹Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, CP 459, Anápolis, GO.

²Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília.

³Faculdade de Ceilândia, Universidade de Brasília, Brasília.

⁴NTNU, Departamento de Física, Høgskoleringen 5, N-7491 Trondheim, Norway.

⁵Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.

*e-mail: lribeiro@ueg.br