

Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós-Graduação em Química
Mestrado em Química

Stephane Bandeira Pedro de Farias

**Síntese, Caracterização e Avaliação do Grau de Cristalinidade de
Compostos Tipo Hidrotalcita**

Juiz de Fora

2011

STEPHANE BANDEIRA PEDRO DE FARIAS

Síntese, Caracterização e Avaliação do Grau de Cristalinidade de Compostos Tipo Hidrotalcita

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química, área de concentração: Físico-Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Renata Diniz

JUIZ DE FORA

2011

Este trabalho é dedicado à minha mãe, Kátia, meu pai, Aureliano e minha irmã Ludmila.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus maravilhosos pais que me permitiram sonhar, e na expectativa dos sonhos que meus filhos terão. Que assistiram e compartilharam, me amaram e me apoiaram com humor, encorajamento, e uma paciência infinita. Pelo seu amor e apoio eterno, sou profundamente grata.

À *minha mãe, Kátia*, pelo apoio imprescindível durante todos os dias de minha vida, pelo amor incondicional e que, mesmo nos momentos mais difíceis, nunca me deixou desistir. Pelo seu exemplo como mulher, mãe, suas idéias e incentivo.

À *meu pai, Aureliano*, por ter feito o possível e o impossível para me oferecer a oportunidade de estudar acreditando e respeitando minhas decisões e nunca deixando que as dificuldades acabassem com os meus sonhos, serei imensamente grata.

À *minha irmã Ludmila*, que sempre esteve presente na minha vida, que mesmo inconscientemente me incentivou, sendo além de irmã amiga, a correr atrás dos meus objetivos, agradeço de coração.

A *meu amado vô Bandeira* por todos os momentos de inspiração e pela *vó Maria* por toda sua dedicação.

A *vó Aparecida* por todo carinho, amor e pelas orações.

Ao *vô Careca* pela torcida e carinho.

Ao *Rafael* por ter sentido junto comigo, todas as angústias e felicidades, acompanhando cada passo de perto e incentivando a busca de novos conhecimentos. Pelo amor, amizade, e apoio depositados, além da companhia por todos esses anos, melhor convívio, não poderia encontrar.

Ao meu amigo *Nelson* pela confiança e por sempre estender os braços nas horas de dificuldade, que vem alegrando os dias de minha vida com seu amor, amizade e alegria a minha imensa gratidão.

Ao *Leo* pelas ótimas histórias vividas e longos papos, por ter participado desta fase da minha vida.

Ao *Luciano*, pelo incentivo durante o desenvolvimento da dissertação, pelas conversas que muito me ajudaram neste trabalho, pelos momentos de distração e principalmente por sua amizade, e pela torcida positiva, muito obrigada.

À *professora Dr. Renata Diniz* pela excelente orientação desde a iniciação científica, pela paciência, incentivo, compreensão, amizade. Pelo exemplo que é como pessoa e pesquisadora. Muito obrigada por ter me dado esta oportunidade.

Ao *professor Dr. Alexandre Amaral Leitão*, chefe do GFQSI, pelo incentivo e que com grande competência, seriedade e dedicação contribuiu de maneira fundamental para a realização deste trabalho e para meu crescimento profissional.

À *Sandra S. X. Chiaro* (CENPES / PETROBRAS) pelo projeto e pelo financiamento.

À *Universidade Federal de Juiz de Fora* por possibilitar a realização deste trabalho.

Aos colaboradores do LabCri / UFMG (professor Nivaldo Lúcio Speziali, Alexandre Melo e Larissa Tenório) por disponibilizarem o difratômetro, assim como os professores Renato Bastos Guimarães e Jackson Antônio Lamounier Camargos Resende do LDRX (UFF / Niterói), sem os quais não seria possível realizar este trabalho.

À *professora Maria Irene Yoshida* (Departamento de Química da UFMG) pelas análises termogravimétricas e de absorção atômica.

A todos os colegas do NEEM e do GFQSI por me ajudarem em todos os momentos.

Aos amigos que sempre me apoiaram.

À todos os professores e funcionários do departamento de Química da UFJF, que contribuíram para minha formação.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) pela concessão da linha XPD para as medidas de difração de raios X.

Ó linda trova perfeita

Que nos dá tanto prazer:

-Tão fácil, depois de feita...

Tão difícil, de fazer...

José Raimundo Bandeira

RESUMO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são também conhecidos como argilas aniônicas, devido à possibilidade de intercalação de espécies aniônicas no espaço interlamelar. Essa nomenclatura se refere às características estruturais, onde se destaca a presença de dois tipos de cátions metálicos na lamela destes compostos. Encontra-se, na literatura, outro termo bastante utilizado para designar esses materiais, *compostos do tipo hidrotalcita*. Apresentam fórmula geral $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$, que pertencem a família de HDL. Muitos HDL envolvendo misturas de diferentes cátions divalente podem ser preparados e são chamados de Hidróxidos Lamelares Ternários (HLT) ou Quaternários, dependendo da quantidade de cátions na lamela.

Sintetizou-se hidrotalcitas por diversos métodos de síntese obtendo diferentes graus de cristalinidade. Os resultados mostraram que, apesar de simples, a síntese feita sem controle de pH produz compostos pouco cristalinos. No entanto, usando um tratamento hidrotérmico posterior é possível aumentar a cristalinidade destes compostos. Foi possível ainda sintetizar hidróxidos triplos lamelares, substituindo parte do magnésio por metais da primeira série de transição, a partir da hidrólise de uréia. A formação do HLT é favorecida quando a taxa de substituição do metal M^{2+} é baixa, até no máximo 50%.

A difração de raios X possibilita uma boa caracterização desses materiais. Dados de alta qualidade foram obtidos a partir de uma fonte de radiação síncrotron, no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), e com eles utilizou-se o método de Rietveld para tratamento dos dados de difração de raios X e fazer o estudo da decomposição térmica dos hidróxidos ternários lamelares. Esta técnica se mostra extremamente eficiente e confiável para análise qualitativa e quantitativa de fases cristalinas.

Palavras-chave: hidrotalcita, Método de Rietveld, difração de raios X, cristalinidade.

ABSTRACT

The layered double hydroxides (LDH) are also known as anionic clays, due to the possibility of intercalation of anionic species in the interlayer space. This nomenclature refers to the structural characteristics, which presents two types of metallic cations in the lamella of these compounds. Another term commonly used to designate these materials is hydrotalcite-like compounds. They present general formula $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$, belonging to LDH family. Many LDH involving mixtures of different divalent cations can be prepared and are called Ternary Layered Hydroxides (TLH) or Quaternary, depending on the amount of cations in the lamella.

It was synthesized hydrotalcites by several synthesis methods with different crystallinity degrees. The results showed that, although simple, the synthesis performed without pH control produces poorly crystalline compound. However, using a hydrothermal treatment can further increase the crystallinity of these compounds. It was possible to synthesize triple layered hydroxides by replacing part of the magnesium by the first series of transition metal, with the urea synthesis hydrolysis. The formation of the HLT is favored when the rate of replacement of the metal M^{2+} is low, up to a maximum of 50%.

The X-ray diffraction provides a better characterization of these materials. High-quality data were obtained from a synchrotron radiation source at LNLS (National Laboratory of Synchrotron Light), and use the Rietveld Method for data treatment of X-ray diffraction and observe the thermal decomposition of hydroxides triple layered. This technique shows an extremely efficient and reliable technique for qualitative and quantitative analysis of crystalline phases.

Keywords: Hydrotalcite, Rietveld Method, X-ray diffraction, crystallinity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das estruturas lamelares (a) da brucita e (b) da hidrotalcita.	20
Figura 2. Representação esquemática (a) MgO (b) MgAl ₂ O ₄ espinélio (Chagas, 2010).....	24
Figura 3. Reação de decomposição da uréia.	28
Figura 4. Tubo de raios X.....	35
Figura 5. Representação de um espectro de emissão de raios X (Perchasky e Zavalij, 2005). 35	
Figura 6. (a) Espectro de emissão de raios X mostrando a distribuição da intensidade em função de λ sem utilização de filtro e (b) distribuição da intensidade com utilização de filtro (Perchasky, 2005).	36
Figura 7. Diagrama esquemático de produção de radiação síncrotron.....	38
Figura 8. Difração de raios X por um cristal.	39
Figura 9. Representação esquemática do método do pó (Amoreira, 2002).....	42
Figura 10. Representação do arranjo geométrico do difratômetro de Bragg-Brentano (Jenkins, 1996).....	53
Figura 11. Função para o cálculo da largura a meia altura (FWHM) de um pico.....	67
Figura 12. Rampa de aquecimento utilizado no tratamento hidrotérmico.	75
Figura 13. Análise Termogravimétrica das amostras Mg1, Mg2, Mg3 e Mg4.	80
Figura 14. Análise DTA das amostras Mg1, Mg2, Mg3 e Mg4.....	81
Figura 15. Espectro vibracional de infravermelho (a) Mg1; (b) Mg2; (c) Mg3; (d) Mg4.....	82
Figura 16. Padrão de difração de raios X das amostras (a) Mg1; (b) Mg2; (c) Mg3; (d) Mg4.	83
Figura 17. Análise termogravimétrica da amostra (a) Mg2 e (b) Mg2ht.	84
Figura 18. Espectro vibracional de infravermelho da amostra Mg2ht.	85
Figura 19. Padrão de difração de raios X de Mg2ht.....	86
Figura 20. Padrão de difração observado (pontilhado em preto) e calculado (linha vermelha) para a amostra Mg2ht. Os picos de Bragg são apresentados em verde. A diferença é mostrada em azul.....	87
Figura 21. Fragmento da estrutura da hidrotalcita após o refinamento.	89
Figura 22. Análise Termogravimétrica das amostras (a)Mg1U; (b)Mg2U; (c)Mg3U; (d) MgU.	90
Figura 23. Espectro vibracional de infravermelho das amostras (a)Mg1U; (b)Mg2U; (c)Mg3U; (d)Mg4U.....	91

Figura 24. Padrão de difração de raios X das amostras (a) Mg1U; (b)Mg2U; (c)Mg3U; (d)Mg4U.....	92
Figura 25. Espectro vibracional de infravermelho de (a) Mg3U (b) Mg3Ucalc800 e (c) Mg3Ucalc1200 ex-situ.	93
Figura 26. Padrão de difração de raios X de (a) Mg3U (b) Mg3Ucalc800 e (c) Mg3Ucalc1200.	94
Figura 27. Análise Termogravimétrica das amostras CoX.....	96
Figura 28. Análise Termogravimétrica das amostras CoXht.	97
Figura 29. Espectro vibracional de infravermelho das amostras CoX.	102
Figura 30. Espectro vibracional de infravermelho das amostras CoXht.	103
Figura 31. Padrão de difração de raios X das amostras CoX usando $K\alpha$ (Cu) = 1,5405 Å. .	105
Figura 32. Padrão de difração de raios X das amostras CoXht usando $K\alpha$ (Cu) = 1,5405 Å.	106
Figura 33. Padrão de difração de raios X das amostras CoXht usando radiação sincrotron λ = 1,23981Å.	108
Figura 34. Gráfico de Rietveld para a amostra Co25ht. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde).....	112
Figura 35. Gráfico de Rietveld para a amostra Co50ht. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde).....	112
Figura 36. Gráfico de Rietveld para a amostra Co75ht. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde).....	113
Figura 37. Gráfico de Rietveld para a amostra Co100ht. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde).....	113
Figura 38. Padrão de difração de raios X das amostras Co25ht calcinadas <i>in situ</i> usando radiação sincrotron λ = 1,23981Å.	117
Figura 39. Padrão de difração de raios X das amostras Co25ht (a) calcinada a 800 °C; (b) calcinada a 800 °C após exposição por uma semana ao ambiente usando $K\alpha$ (Cu) = 1,5405 Å.	118

Figura 40. Padrão de difração de raios X das amostras Co ₂₅ ht (a) calcinada a 1000 °C; (b) calcinada a 1000 °C após exposição por uma semana ao ambiente usando radiação K α (Cu) = 1,5405 Å.	119
Figura 41. Análise Termogravimétrica das amostras NiX.	120
Figura 42. Análise Termogravimétrica das amostras NiXht.	122
Figura 43. Espectro vibracional de infravermelho das amostras NiX.	125
Figura 44. Espectro vibracional de infravermelho das amostras NiXht.	125
Figura 45. Padrão de difração de raios X das amostras NiX.	126
Figura 46. Padrão de difração de raios X das amostras NiXht.	126
Figura 47. Difratoograma das amostras NiXht usando radiação sincrotron $\lambda = 1,23981\text{Å}$	127
Figura 48. Gráfico de Rietveld para a amostra Ni ₂₅ ht. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde).	128
Figura 49. Gráfico de Rietveld para a amostra Ni ₅₀ ht. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde).	128
Figura 50. Gráfico de Rietveld para a amostra Ni ₇₅ ht. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde).	129
Figura 51. Gráfico de Rietveld para a amostra Ni ₁₀₀ ht. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde).	129
Figura 52. Análises (a) Termogravimétricas e (b) DTA dos compostos MnXU.	133
Figura 53. Espectro vibracional de infravermelho das amostras MnXU.	134
Figura 54. Padrão de difração de raios X das amostras MnXU.	135
Figura 55. Análises (a) Termogravimétricas e (b) DTA dos compostos FeXU.	138
Figura 56. Espectro vibracional de infravermelho das amostras FeXU.	139
Figura 57. Padrão de difração de raios X das amostras FeXU.	140
Figura 58. Análises (a) Termogravimétricas e (b) DTA dos compostos CoXU.	141
Figura 59. Espectro vibracional de infravermelho das amostras CoXU.	142
Figura 60. Padrão de difração de raios X das amostras CoXU.	143
Figura 61. Análises (a) Termogravimétricas e (b) DTA dos compostos NiXU.	144
Figura 62. Espectro vibracional de infravermelho das amostras NiXU.	145

Figura 63. Padrão de difração de raios X das amostras NiXU.....	146
Figura 64. Análises (a) Termogravimétricas e (b) DTA dos compostos CuXU.	146
Figura 65. Espectro vibracional de infravermelho das amostras CuXU.	148
Figura 66. Padrão de difração de raios X das amostras CuXU.	149
Figura 67. Análises (a) Termogravimétricas e (b) DTA dos compostos ZnXU.....	149
Figura 68. Espectro vibracional de infravermelho das amostras ZnXU.....	150
Figura 69. Padrão de difração de raios X das amostras ZnXU.	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Raio iônico dos cátions em coordenação octaédrica.	21
Tabela 2. Fatores que influenciam a síntese compostos (Cavani, Trifirò et al., 1991).	27
Tabela 3. Comprimentos de onda característicos de quatro materiais usados como anodo e os respectivos filtros de absorção β apropriados.	37
Tabela 4. Fatores que controlam as intensidades relativas e absolutas de DRX para amostras policristalinas (Jenkins e Snyder, 1996).	52
Tabela 5. Padrão de difração como função de vários parâmetros de estrutura cristalina, da amostra e instrumentais.	55
Tabela 6. Dados cristalográficos após o refinamento Rietveld.	88
Tabela 7. Distâncias e ângulos de ligação da amostra Mg ₂ ht.	88
Tabela 8. Descrição dos materiais preparados.	95
Tabela 9. Dados TGA/DTA da hidrotalcitas CoX.	98
Tabela 10. Dados TGA/DTA da hidrotalcitas CoXht.	99
Tabela 11. Absorção Atômica das amostras CoX e CoXht.	100
Tabela 12. Composição da amostras CoX e CoXht.	100
Tabela 13. Ocupação do sítio octaédricos pelos cátions metálicos Mg, Co e Al.	101
Tabela 14. Atribuição do espectro de infravermelho para as amostras CoX e CoXht.	104
Tabela 15. Extensão das linhas 003 e 006 em função da substituição.	105
Tabela 16. Ocupação do sítio octaédrico pelos íons metálicos Mg, Co e Al.	109
Tabela 17. Parâmetros de refinamento Rietveld das amostras CoXht.	110
Tabela 18. Cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras CoX e CoXht.	115
Tabela 19. Descrição dos materiais preparados.	120
Tabela 20. Dados de TGA/DTA das amostras NiX.	121
Tabela 21. Dados de TGA/DTA das amostras NiXht.	122
Tabela 22. Absorção atômica para as amostras de Níquel.	123
Tabela 23. Ocupação do sítio octaédricos pelos íons metálicos Mg, Ni e Al.	123
Tabela 24. Composição da amostra NiX e NiXht.	124
Tabela 25. Parâmetros de refinamento Rietveld das amostras NiXht.	130
Tabela 26. Cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras NiX e NiXht.	131
Tabela 27. Absorção Atômica dos compostos MnXU.	133
Tabela 28. Parâmetros de refinamento Rietveld da amostra Mn ₂₅ U.	137

Tabela 29. Absorção Atômica dos compostos FeXU.....	138
Tabela 30. Absorção Atômica dos compostos CoXU.....	141
Tabela 31. Absorção Atômica dos compostos NiXU.....	144
Tabela 32. Absorção Atômica dos compostos CuXU.....	147
Tabela 33. Absorção Atômica dos compostos ZnXU.....	150
Tabela 34. Compostos formados na síntese por hidrólise de uréia.....	152

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Absorção Atômica
CHN	Carbono Hidrogênio Nitrogênio
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
HTC	Hidrotalcita
HLT	Hidróxido Lamelar Ternário
IV	Infravermelho
TGA	Análise Termogravimétrica
λ	comprimento de onda do raio X
$d_{(hkl)}$	distância interplanar entre os planos (hkl)
(hkl)	índices de Miller
θ	ângulo de incidência do feixe de raios X, na amostra
y_{obs}	intensidade dos pontos observados no io ponto do difratograma
Y_{calc}	intensidade dos pontos calculados no io ponto do difratograma
FWHM	largura total a meia altura
ν	Estiramento
δ	Deformação angular no plano
Z	o número de fórmulas unitárias por cela unitária

SUMÁRIO

1. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	19
1.1. ESTRUTURA	19
1.2. SUBSTITUIÇÃO DE CÁTIOS EM CAMADAS TIPO BRUCITA.....	20
1.2.1. Identidade dos metais M^{ii} e M^{iii}	20
1.2.2. Identidade dos ânions	22
1.3. PROPRIEDADES	22
1.3.1. Estabilidade térmica	23
1.3.1.1. Propriedades dos produtos de calcinação da hidrotalcita	24
1.3.1.2. Efeito memória	25
1.3.2. Porosidade e área superficial	26
1.3.3. Capacidade de troca iônica	26
1.4. MÉTODOS DE SÍNTESE	26
1.4.1. Método sal base ou coprecipitação	26
1.4.2. Método da síntese por hidrólise de uréia	28
1.4.3. Método de tratamento hidrotérmico	28
1.5. APLICAÇÕES	29
1.5.1. Aplicações catalíticas	29
1.5.2. Aplicações como adsorventes.....	30
2. OBJETIVOS	31
3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	32
3.1. RAIOS X	32
3.1.1. Produção de raios X.....	32
3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	38
3.3. TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	41
3.4. INTENSIDADE DO FEIXE DIFRATADO	43
3.4.1. Fator de estrutura	44
3.4.2. Fator de Lorentz e de polarização.....	45
3.4.3. Fator de escala	46
3.4.4. Fator de multiplicidade	47
3.4.5. Orientação preferencial.....	47
3.4.6. Fator de extinção	48

3.4.7. Fator de deslocamento atômico	49
3.4.8. Fator de espalhamento atômico	50
3.5. DIFRATÔMETROS DE RAIOS X	52
3.5.1. Geometria de Bragg-Brentano.....	53
3.5.2. Detetores de raios X	54
3.6. ALTERAÇÕES NO PADRÃO DE DIFRAÇÃO	54
4. MÉTODO DE RIETVELD	59
4.1. MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS	59
4.2. CÁLCULO DA INTENSIDADE DE CADA PONTO	60
4.2.1. Fator de escala	61
4.2.2. Intensidade da radiação de fundo	62
4.2.3. Funções do perfil de padrões de difração	63
4.3. ANÁLISE QUALITATIVA DE FASES PELO MÉTODO DE RIETVELD	63
4.4. ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES PELO MÉTODO DE RIETVELD	64
4.5. TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITOS E MICRODEFORMAÇÃO	65
4.6. CRISTALINIDADE	67
4.7. AVALIAÇÃO DO REFINAMENTO	68
4.7.1. FATORES DE QUALIDADE DE AJUSTE.....	68
4.8. REQUERIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	72
5. MÉTODO DE RIETVELD	74
5.1. HIDROTALCITAS NÃO SUBSTITUÍDAS.....	74
5.1.1. Síntese em pH variável.....	74
5.1.2. Síntese em pH variável e posterior tratamento hidrotérmico.....	74
5.1.3. SÍNTESE ATRAVÉS DE HIDRÓLISE DE URÉIA	75
5.2. HIDROTALCITAS SUBSTITUÍDAS POR METAIS DA PRIMEIRA SÉRIE DE TRANSIÇÃO	75
5.2.1. Síntese em pH variável.....	75
5.2.2. Síntese em pH variável e posterior tratamento hidrotérmico.....	76
5.2.3. Síntese através de hidrólise de uréia	76
5.3. CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	77
5.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	77
5.4.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	77
5.4.2. Análise termogravimétrica	77

5.4.3. Difração de raios X.....	78
5.4.4. Método de Rietveld	78
5.4.5. Análise elementar	79
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
6.1. CARACTERIZAÇÃO DE HIDROTALCITAS NÃO SUBSTITUÍDAS	79
6.1.1. Síntese por pH variável	79
6.1.2. Caracterização do composto sintetizado em pH variável e seguido de tratamento hidrotérmico	83
6.1.3. Caracterização dos compostos obtidos pela síntese de uréia	89
6.1.3.1. Estudo do efeito memória.....	92
6.2. CARACTERIZAÇÃO DAS HIDROTALCITAS SUBSTITUÍDAS POR METAIS DA PRIMEIRA SÉRIE DE TRANSIÇÃO.....	95
6.2.1. Síntese por pH variável e pH variável seguido de tratamento hidrotérmico.....	95
6.2.1.1. Caracterização dos compostos de cobalto	95
6.1.1.1. Caracterização dos compostos de níquel	119
6.1.2. SÍNTESE ATRAVÉS DE HIDRÓLISE DE URÉIA	132
6.1.2.1 Compostos de Manganês	132
6.1.2.1. Compostos de Ferro.....	137
6.1.2.2. Compostos de Cobalto.....	140
6.1.2.3. Compostos de Níquel	143
6.1.2.4. Compostos de Cobre.....	146
6.1.2.5. Compostos de Zinco	149
7. CONCLUSÕES	152
REFERÊNCIAS	155

1. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são também conhecidos como argilas aniônicas, devido à possibilidade de intercalação de espécies aniônicas no espaço interlamelar (entre as lamelas). Essa nomenclatura tem sido utilizada e se refere às características estruturais, onde se destaca a presença de dois tipos de cátions metálicos na lamela destes compostos (Crepaldi e Valim, 1998; Vaccari, 1998; Vaccari, 1999)

Encontra-se, na literatura, outro termo bastante utilizado para designar esses materiais, *compostos do tipo hidrotalcita*. A hidrotalcita é uma argila aniônica natural, que contém em sua estrutura ânions carbonato intercalados entre as lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio (Vaccari, 1998). Os HDL foram sintetizados pela primeira vez em 1942 por Feitknetcht, baseando-se na precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma solução alcalina (Vaccari, 1998; Vaccari, 1999).

1.1.Estrutura

A estrutura básica de um Hidróxido Duplo Lamelar pode ser obtida pela substituição de parte dos cátions divalentes na rede da brucita ($Mg(OH)_2$) por cátions trivalentes. Nesse processo, a camada adquire cargas positivas que são balanceadas por ânions que ficam no espaço interlamelar juntamente com moléculas de água (Crepaldi e Valim, 1998; Vaccari, 1998). A possibilidade de variar a identidade e a proporção relativa de cátions di- e trivalentes bem como a identidade dos íons interlamelares fornecem uma ampla variedade de materiais que apresentam formula geral $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2(A^{m-})_{x/m}.nH_2O$, que pertencem a família de HDL. Os Hidróxidos Duplos Lamelares também são comumente conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita (HTC), após o mineral hidrotalcita $[Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)].4H_2O$ ter sido descoberto (Kovanda, Kolousek et al., 2005). Muitos HDL envolvendo misturas de diferentes cátions divalente podem ser preparados e são chamados de Hidróxidos Lamelares Ternários (HLT) ou Quaternários, dependendo da quantidade de cátions na lamela (Theo Kloprogge e Frost, 1999; Ogawa e Kaiho, 2002).

A estrutura da brucita consiste em íons magnésio rodeado octaedricamente por íons hidroxilas. Essas unidades octaédricas formam infinitas camadas com íons hidroxila perpendiculares ao plano das lamelas (Figura 1), denominadas de hidroxilas terminais. Quando as lamelas são empilhadas formam uma estrutura tridimensional. Do ponto de vista do empacotamento, a estrutura pode ser descrita como um empacotamento de planos de

hidroxilas semelhantes a uma rede trigonal. Tanto a geometria local, ao redor do metal, quanto o empacotamento dos íons hidroxilas são fortemente distorcidos do arranjo idealizado (Duan e Evans, 2006). O octaedro é comprimido ao longo do eixo de empilhamento e, portanto a geometria local do metal passa a ser D_{3d} , e não O_h . Isso afeta as distâncias $O \cdots O$ e $Mg \cdots Mg$ e diminui a distância entre as lamelas (Duan e Evans, 2006). No entanto a distorção das camadas de brucita não altera a simetria romboédrica e o grupo espacial é $R\bar{3}m$. As ligações $O - H$ são dirigidas ao longo dos eixos de simetria de ordem 3 presentes no sólido.

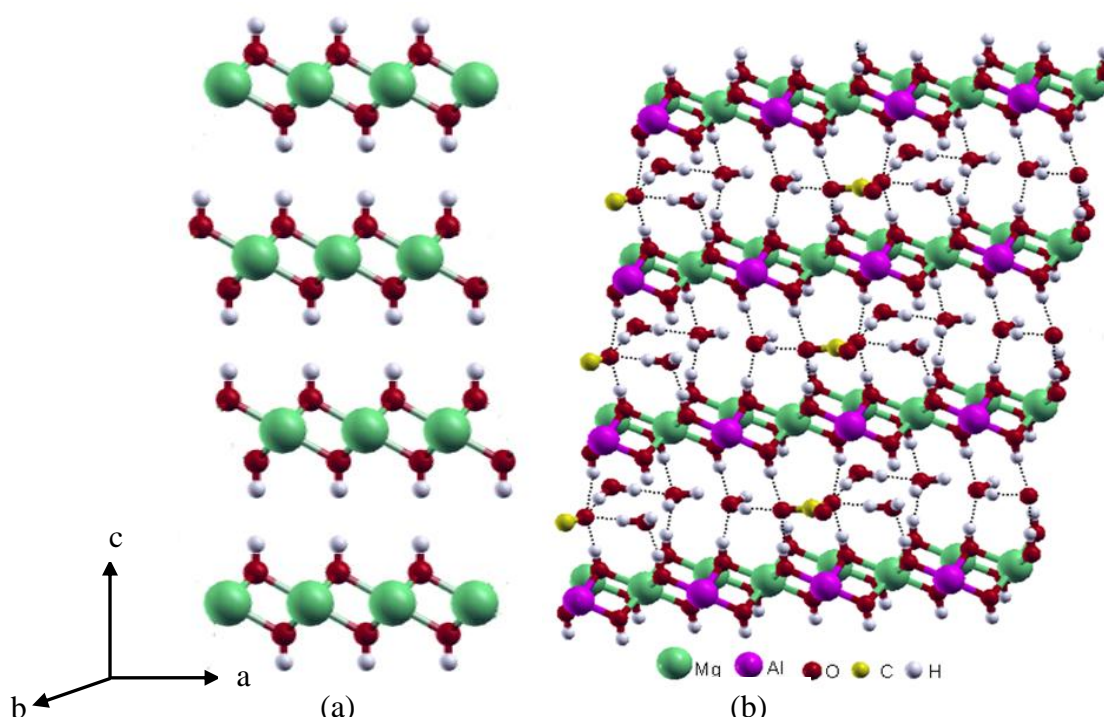


Figura 1. Representação das estruturas lamelares (a) da brucita e (b) da hidrotalcita.

1.2. Substituição de cátions em Camadas tipo brucita

1.2.1. Identidade dos metais M^{II} e M^{III}

Os cátions metálicos M^{2+} e M^{3+} , na estrutura dos HDL, devem ser acomodados no sítio octaédrico formado pelos grupos hidroxilas e para isso os raios iônicos devem estar em uma faixa coerente, Na Tabela 1 estão listados os valores dos raios iônicos de alguns cátions di- e trivalentes (Housecroft, 2005). No caso do cátion Be^{2+} , seu raio é muito pequeno para se coordenar octaedricamente, de forma a resultar em lamelas do tipo da brucita. Já os cátions

Ca^{2+} e o Ba^{2+} apresentam raios iônicos muito grandes para se acomodarem na coordenação octaédrica. Todos os cátions metálicos divalentes a partir do Mg^{2+} até o Zn^{2+} podem formar HDL.

Tabela 1. Raio iônico dos cátions em coordenação octaédrica.

Metal	Raio Iônico / pm	
	Carga do íon = +2	Carga do íon = +3
Mg	72	-
Al	-	54
Mn	83	65
Fe	78	65
Co	75	61
Ni	69	60
Cu	73	-
Zn	74	-

A partir da fórmula geral ($M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2(A^{m-})_{x/m}.nH_2O$) pode-se prever infinitas combinações de cátions que podem formar HDL. Em geral, as fases puras de HTC só são formadas em estequiometrias no intervalo de $0,20 < x < 0,33$, ou seja, relações de M^{II} / M^{III} no intervalo de 2 a 4 (Crepaldi e Valim, 1998). Para proporções acima de 0,33 seria necessária a presença de ligações $M^{III} - O - M^{III}$, no entanto este tipo de ligação é desfavorável devido a repulsão de cargas (Duan e Evans, 2006).

O cobalto é um metal utilizado em processos catalíticos industriais importantes, principalmente como catalisadores suportados. A redutibilidade das espécies de cobalto, que dependem do grau de interação metal-suporte, exerce um papel importante na catálise heterogênea, devido sua habilidade de fornecer óxidos mistos de alta área superficial após tratamento térmico. Esse tratamento induz a desidroxilação das camadas e a decomposição dos ânions interlamelares (Theo Kloprogge e Frost, 1999). A seletividade e a conversão desses catalisadores dependem da concentração de cobalto e do processo a que foram submetidos (Frost e Kloprogge, 1999; Frost, Bahfenne et al., 2008). Por estas razões, um grande número de hidrotalcitas substituídas por metais da primeira série de transição são reportados onde se substitui parcialmente ou completamente o cátion divalente (Mg^{2+}). Metais divalentes da primeira série de transição apresentam como característica o fato de possuírem

uma grande versatilidade quanto a diferentes geometrias de coordenação (Johnsen, Krumeich et al., 2010).

Além da natureza dos cátions metálicos e suas combinações, a razão M^{2+}/M^{3+} também é um fator importante na química dos HDL, pois determina várias propriedades destes compostos. Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL. A redução nesta razão implica no aumento da densidade de carga da lamela, uma vez que, cada cátion trivalente é responsável pela carga positiva. Esse aumento na densidade de carga implica na intercalação de uma quantidade maior de ânions, uma vez que para cada cátion trivalente deve ser intercalada uma quantidade equivalente de carga aniônica. Assim, o aumento na densidade de carga influencia positivamente nas propriedades dos materiais, como a capacidade de troca iônica. Já o aumento dessa razão, implica na redução da densidade de carga, e consequentemente na redução da quantidade relativa de ânions intercalados. Neste caso, os ânions podem estar suficientemente espaçados, disponibilizando assim a área interna dos HDL (Cavani, Trifirò et al., 1991; Crepaldi e Valim, 1998; Vaccari, 1999).

1.2.2. Identidade dos ânions

Devido às diferentes características e propriedades dos ânions interlamelares, as estruturas dos HDL são influenciadas pela natureza e distribuição dos mesmos.

O arranjo dos ânions na região interlamelar e as interações existentes entre os mesmos estão também relacionados a um fator de grande importância para a síntese dos HDL, que é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intercalado. Quanto maior a capacidade de estabilização, mais facilmente será formado o HDL.

O número, o tamanho, a orientação, e a força de ligação entre os ânions e os grupos hidroxila presentes na lamela, são fatores que afetam e determinam o espaçamento interlamelar.

1.3. Propriedades

Em função da variedade de compostos tipo hidrotalcita que podem ser sintetizados a partir das várias combinações entre cátions e ânions e de diferentes proporções entre os íons que compõem esses materiais, eles podem apresentar propriedades muito variadas. As propriedades podem ser alteradas modificando o método de síntese, as condições experimentais assim como a variação dos cátions do material (Cardoso, 2006). O grau de cristalinidade, o tamanho das partículas e a orientação molecular são considerados os fatores

mais importantes que influenciam no comportamento mecânico destes materiais que podem afetar fortemente as propriedades catalíticas de hidrotalcitas.

1.3.1. Estabilidade Térmica

A decomposição térmica dos HDL é fortemente dependente da natureza dos cátions presentes nas lamelas, que podem oxidar-se, da natureza dos ânions interlamelares e também das condições experimentais durante o processo de aquecimento. Um dos sistemas de HDL mais estudados quanto à sua estabilidade térmica é a hidrotalcita e seus similares sintéticos, os sistemas (Mg-Al-CO₃) (Duan e Evans, 2006). A decomposição térmica da hidrotalcita é uma sequência complexa de etapas que envolvem a desidratação, a desidroxilação (perda das hidroxilas) e a perda de carbonato do material inicial. A estrutura lamelar inicial da hidrotalcita forma uma mistura de MgO e MgAl₂O₄ como produto final da decomposição térmica. Os produtos formados apresentam um grande aumento na área superficial e no volume de poros. Para se determinar a estabilidade térmica dos HDL, utiliza-se a análise termogravimétrica. Assim as etapas de decomposição do material são (Jitianu, Bălăsoiu et al., 2000; Rives, 2002; Duan e Evans, 2006):

- (a) remoção de moléculas de água adsorvidas na superfície do material;
- (b) remoção de moléculas de água interlamelares;
- (c) remoção dos grupos hidroxilas das lamelas;
- (d) remoção dos ânions interlamelares.

A primeira etapa de decomposição (a) que vai da temperatura ambiente até cerca de 100 °C, onde ocorre a perda de moléculas de água adsorvidas. A segunda etapa (b) segue até aproximadamente 200 °C, decorrente da perda de moléculas de água interlamelares. A decomposição dos grupos hidroxila na terceira etapa (c) segue até 400 °C. Já a quarta etapa (d), que envolve a decomposição do ânion carbonato formando um óxido duplo de magnésio e alumínio, com colapso da estrutura lamelar, que vai até cerca de 550 °C. Estas faixas de decomposição podem variar de um material para outro dependendo do ânion interlamelar, da natureza dos cátions e sua proporção e da cristalinidade do material (Rives, 2002). No entanto, estas etapas de decomposição nem sempre ocorrem de forma independente, pois normalmente as etapas (c) e (d) se sobrepõe (Cavani, Trifirò et al., 1991; Valcheva-Traykova, Davidova et al., 1993; Vaccari, 1998; Vaccari, 1999).

A decomposição térmica dos HDL dá origem à formação de óxidos mistos que apresentam características importantes e interessantes para catálise. As propriedades mais interessantes destes óxidos mistos podem ser resumidas como (Cavani, Trifirò et al., 1991; Valcheva-Traykova, Davidova et al., 1993; Vaccari, 1998; De la Rosa, Texier et al., 2004; Kannan, 2006):

- Elevada área superficial
- Efeito sinérgico entre os elementos, devido à dispersão favorecendo o desenvolvimento de propriedades básicas ou de hidrogenação.
- Efeito Memória, que permite a regeneração da estrutura original, sob condições brandas de temperatura, através do contato com uma solução contendo ânions de interesse.

1.3.1.1. Propriedades dos Produtos de Calcinação da Hidrotalcita

Após a calcinação de um HDL de um sistema $M^{+2}M^{+3}$ os produtos formados são óxidos simples $M^{+2}O$ ou óxidos misto do tipo espinélio $M^{+2}M^{+3}_2O_4$, que apresenta estrutura cúbica com sua célula unitária contendo 8 cátions M^{+2} , 16 cátions M^{+3} , e 32 átomos de oxigênio, com simetria Fd-3m, como mostra a Figura 2. As posições dos átomos de oxigênio são fixadas por simetria sobre o eixo C3, enquanto que a distribuição dos cátions nos sítios pode variar dentro de certos limites estabelecidos pelo equilíbrio de cargas (Antônio, 2006). A variação da distribuição de cátions nas posições M^{+2} e M^{+3} marca algumas mudanças nas propriedades físicas, uma delas é a condutividade elétrica. Há a formação conjunta com o óxido $M^{+2}O$ que também apresenta estrutura cúbica, cuja simetria é F-3m. Estas espécies são formadas quando os HDL são calcinados acima de 800°C, ou seja, numa temperatura 200°C acima da temperatura de colapso da estrutura lamelar dos HDL (Chagas, 2010).

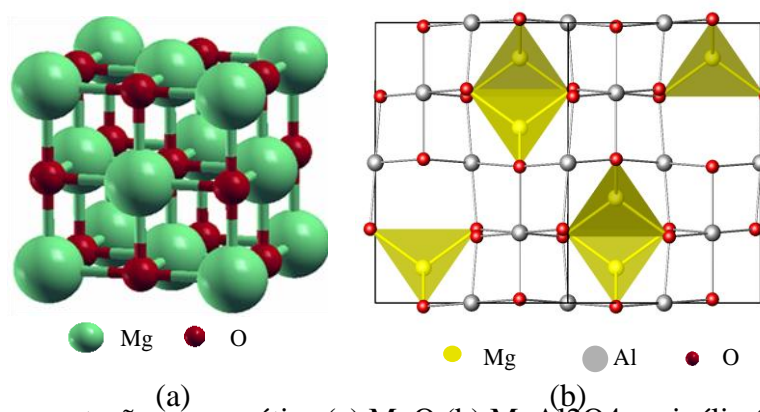


Figura 2. Representação esquemática (a) MgO (b) MgAl₂O₄ espinélio (Chagas, 2010).

Na faixa de temperatura que compreende o início do colapso da estrutura lamelar do HDL e a formação do espinélio, uma série de fases metaestáveis é formada. As propriedades destas fases formadas são dependentes dos elementos constituintes do HDL original (cátions e ânions), das diferenças na preparação do material, tal como tempo de envelhecimento ou temperatura de precipitação, a temperatura, tempo e atmosfera do tratamento térmico e a presença de impurezas resultantes dos resíduos da síntese.

Estes óxidos resultantes quando em contato com uma solução ou em água, são rapidamente reidratados, e adsorvem ânions presentes na solução, para reconstruir a estrutura original do HDL. Esta propriedade é bastante estudada e utilizada também como método de síntese de HDL intercalados com ânions que são de difícil intercalação. Essa propriedade é conhecida como *Efeito Memória* (Vaccari, 1998; Vaccari, 1999).

1.3.1.2. Efeito Memória

A conversão dos óxidos mistos em HDL é referido como regeneração, reconstrução, restauração, reidratação, processo de calcinação-reidratação, efeito de memória estrutural ou simplesmente *efeito memória*.

O termo *efeito memória* é utilizado para designar a capacidade de regenerar a estrutura lamelar que alguns HDL calcinados apresentam quando em contato com ar atmosférico ou em solução aquosa. Esta propriedade está relacionada com a decomposição dos precursores dos compostos tipo hidrotalcita, que contêm ânions voláteis como o carbonato. Esta regeneração da estrutura lamelar ocorre quando o material calcinado entra em contato com vapor d'água e CO₂ (Duan e Evans, 2006).

O efeito memória é uma propriedade observada em diversos HDL e esta propriedade é altamente dependente da temperatura de aquecimento durante o tratamento térmico. O efeito memória pode ser reduzido aumentando a temperatura de calcinação do HDL original já que a temperatura de calcinação resulta na formação progressiva dos espinélios estáveis, sendo perdida em temperaturas acima de 800 °C (Chagas, 2010). A formação desta fase é um fator decisivo, levando em conta o fato de que apenas a fase amorfa dos óxidos mistos dá origem à regeneração da estrutura original do HDL (Duan e Evans, 2006).

1.3.2. Porosidade e Área Superficial

A porosidade e a área superficial dos HDL são propriedades que estão intimamente ligadas e de grande importância para a aplicação como adsorventes e catalisadores.

O tratamento hidrotérmico é um dos fatores que afeta a área superficial dos HDL. Outros fatores que têm influência na área superficial são o tempo utilizado para este tratamento, a velocidade de adição de cátions na síntese por coprecipitação e a concentração das soluções utilizadas. Estes fatores afetam a coagulação, a forma e porosidade das partículas formadas, e assim têm influência sobre a área superficial do produto (Jitianu, Bălăsoiu et al., 2000).

1.3.3. Capacidade de Troca Iônica

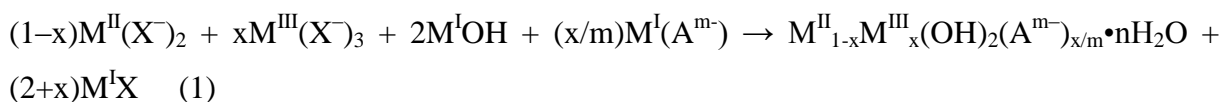
As argilas aniônicas constituem uma das várias classes de trocadores de ânions. Devido à estrutura particular dos HDL, estes materiais apresentam boa capacidade de troca aniônica. A seletividade durante o processo de troca aniônica aumenta com o aumento da densidade de carga do ânion. Em geral, a reação de troca iônica é realizada pela dispersão do HDL precursor em solução aquosa contendo excesso do ânion a ser intercalado (Crepaldi e Valim, 1998). Esta capacidade de troca iônica dos HDL possibilita a aplicação dos mesmos em vários campos, tais como catálise, tecnologia de separação, medicina, entre outros (Cardoso, 2006).

1.4. Métodos de Síntese

1.4.1. Método Sal base ou coprecipitação

O método de coprecipitação ou sal de base é o método mais utilizado para a preparação de HDL. Na literatura há vários estudos utilizando este método de duas formas diferentes, a coprecipitação em pH constante e coprecipitação em pH variável. Este método consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado (Cavani, Trifirò et al., 1991; Crepaldi e Valim, 1998; Crepaldi, Pavan et al., 2000). Para a síntese por coprecipitação a pH

constante, uma solução contendo os sais dos cátions é adicionada sobre a solução contendo o ânion a ser intercalado. Sendo o pH mantido constante durante a síntese através da adição controlada de uma solução alcalina. A reação química que ocorre pode ser representada pela equação (1).



Onde M^I representa cátions monovalentes (geralmente Na^+ ou K^+), M^{II} e M^{III} , um di- e trivalentes, respectivamente, e X^- representa um ânion (NO_3^- , ClO_4^- , Cl^-). O valor de x tem uma relação direta com a razão entre os cátions. A razão entre cátions di e trivalentes pode variar entre 1-8, correspondendo (na fórmula geral) de $0,5 > x > 0,141$ (Crepaldi e Valim, 1998; Vaccari, 1998). Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, com forte influência nas propriedades do material, como por exemplo, a cristalinidade.

Além da concentração das soluções, para uma síntese por co-precipitação, outras condições a serem controladas são a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação (normalmente vigorosa) e a temperatura da mistura, geralmente realizada à temperatura ambiente. Sendo assim a maioria dos métodos utiliza temperaturas inferiores a $35^\circ C$. Esta precipitação a temperaturas baixas é necessária para prevenir a formação de outras fases, como exemplo, a precipitação de hidróxidos simples. Em seguida tem-se um tratamento térmico para uma maior cristalização do material. A Tabela 2 apresenta fatores que influenciam a síntese destes compostos (Cavani, Trifirò et al., 1991).

Tabela 2. Fatores que influenciam a síntese compostos (Cavani, Trifirò et al., 1991).

Variáveis estruturais	Variáveis de preparação
Tamanho do cátion	pH
Valor de x ($x = M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$)	Método de precipitação
Estequiometria do cátion	Concentração do reagente
Mistura de cátions	Temperatura e agitação
Natureza do ânion	Lavagem e secagem

1.4.2. Método da síntese por hidrólise de uréia

A uréia tem um número de propriedades que faz o seu uso como agente para a precipitação de uma solução homogênea muito atrativo. É uma base fraca de Brønsted ($pK_b=13,8$), altamente solúvel em água e sua taxa de hidrólise pode ser facilmente gerenciada pelo controle da temperatura da mistura (Ogawa e Kaiho, 2002; Rao, Reddy et al., 2005).

A hidrólise da uréia se processa em dois estágios (Rao, Reddy et al., 2005), onde a formação do cianato de amônio (NH_4CNO) é o estágio determinante da hidrólise, e posteriormente a hidrólise rápida do cianato para carbonato de amônio (Shaw e Bordeaux, 1955). Essas etapas estão mostradas na Figura 3.

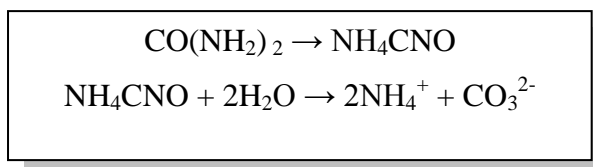


Figura 3. Reação de decomposição da uréia.

A reação de hidrólise resulta em um pH em torno de 9, dependendo da temperatura. Esse pH é adequado para a precipitação da maioria de hidróxidos de metais. O método da uréia pode ser muito útil para a formação das hidrotalcitas devido à formação dos ânions lentamente durante o tratamento hidrotérmico (Shaw e Bordeaux, 1955; Yang, Yu et al., 2004).

1.4.3. Método de Tratamento hidrotérmico

Este método pode ser utilizado de maneira complementar aos outros métodos, ou seja, pode ser utilizado após se obter os compostos a partir das outras formas anteriormente citadas. O tratamento hidrotérmico pode ser utilizado para controlar o tamanho da partícula e a sua distribuição. É especialmente útil para avaliar como a temperatura influencia a estrutura cristalina (Ogawa e Asai, 2000; Olf, Torres-Dorante et al., 2009). Esta síntese é realizada sempre a altas pressões e temperaturas.

1.5. Aplicações

Os hidróxidos duplos lamelares tanto diretamente preparados ou após o tratamento térmico são materiais promissores para um grande número de aplicações práticas na área de catálise, adsorção, farmacêutica, eletroquímica fotoquímica, dentre outras áreas (Cavani, Trifirò et al., 1991; Duan e Evans, 2006). Sua grande versatilidade, propriedades facilmente adaptadas e de baixo custo tornam possível a produção de materiais destinados a satisfazer necessidades específicas (Crepaldi e Valim, 1998; Kannan, 2006), tais como:

- Catalisadores: hidrogenação, polimerização, decomposição de N_2O ;
- Suporte para catalisadores: Ziegler-Natta;
- Indústria: retardante de chama, peneiras moleculares, trocadores iônicos;
- Medicina: antiácidos, antipépticos, estabilizadores e suporte para liberação controlada de fármacos;
- Adsorventes: estabilizadores de PVC, tratamento de efluentes.

1.5.1. Aplicações Catalíticas

Dentre as várias áreas de aplicações em que os materiais do tipo do HDL podem ser utilizados, a área de catálise está entre uma das mais estudadas. A flexibilidade na composição de HDL aliado com a sua relativa facilidade de síntese, os HDL representam uma fonte barata, versátil e potencial de suportes e precursores de catalisadores ou mesmo como catalisadores, são fatores importantes que aumentam o interesse por estes materiais (Cavani, Trifirò et al., 1991; Kannan, 2006).

Os catalisadores de hidrotreamento mais comuns são a base de cobalto e níquel suportados em alumina (Al_2O_3) (Valverde Júnior, Paulino et al., 2008). Os metais de transição apresentam uma grande variedade de propriedades acessíveis, de naturezas geométricas e eletrônicas e, por sua química ser bem documentada, eles podem ser facilmente incorporados em compostos tipo hidrotalcita. Embora haja um grande leque de possibilidades, o foco para os HDL geralmente está na primeira série dos metais de transição.

A utilização de HTC como catalisadores heterogêneos, se deve à grande superfície básica que apresentam. Além disso, as hidrotalcitas podem ser utilizadas também como suporte para catalisadores de três maneiras distintas: (i) o catalisador adsorvido na superfície

do material; (ii) o catalisador adsorvido na superfície do HDL calcinado ou (iii) o catalisador ser intercalado entre as lamelas do HDL (Cavani, Trifirò et al., 1991; Duan e Evans, 2006).

Os HDL melhoram a atividade em determinadas reações, tais como a hidrogenação e craqueamento, além de conferir maior resistência térmica durante as condições operacionais (Chagas, 2010). Esses materiais podem ser catalisadores seletivos para o hidrotreatamento de frações leves de petróleo, visando à remoção de compostos de enxofre e preservando olefinas (De la Rosa, Texier et al., 2004). Os suportes para esses catalisadores utilizam normalmente dois ou mais metais como magnésio, alumínio e cobalto de forma a obter propriedades texturais e físicas desejadas a um catalisador de hidrotreatamento. Os catalisadores de hidrodessulfurização mais utilizados são a base de cobalto e molibdênio (CoMo) ou níquel e molibdênio (NiMo) suportados em alumina (Al_2O_3).

O termo hidrotreatamento é utilizado para uma série de processos de hidrogenação catalítica, os quais englobam saturação de hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos, remoção de heteroátomos e metais presentes na matéria prima a ser processada (Kannan, 2006; Valverde Júnior, Paulino et al., 2008). Devido à importância do hidrotreatamento para a indústria de petróleo, o processo precisa ser versátil para aceitar cargas dos mais variados tipos e qualidades além de ser eficiente, para que os produtos finais atendam às especificações ambientais (Chagas, 2010).

1.5.2. Aplicações como Adsorventes

A remoção de diversas espécies aniônicas de soluções aquosas tem sido realizada com a utilização de hidrotalcitas, com aplicações em diversas áreas, principalmente no tratamento de efluentes. A remoção dos ânions em solução pode ocorrer através de três mecanismos que podem atuar separadamente ou em conjunto: adsorção, sorção e troca iônica (Crepaldi e Valim, 1998).

Além da utilização em vários tipos de processos catalíticos industriais, os óxidos derivados de HDL e HTL possuem aplicações em vários processos industriais de relevância econômica. Um exemplo de destaque é o uso do óxido de magnésio na indústria cerâmica e também na indústria petroquímica em processos de hidrodessulfurização mais eficientes. Isto ocorre porque a demanda por combustíveis utilizados em transporte tem aumentado a cada ano. Assim como a necessidade de melhorar a atividade em reações como a hidrogenação e craqueamento ou conferir maior resistência térmica durante as condições operacionais.

2. OBJETIVOS

A capacidade de prever as características relevantes de um novo material, antes de seu preparo, permite o planejamento de novos catalisadores com economia de tempo e dinheiro. O conhecimento das características físico-químicas dos materiais envolvidos pode fornecer fortes indicações do produto final esperado e proporcionam ainda um aspecto científico à experimentação.

O grau de cristalinidade, tamanho de partículas e de orientação molecular são considerados os fatores mais importantes que influenciam o comportamento mecânico de materiais como hidrotalcita e podem afetar fortemente suas propriedades catalíticas. Desta forma, este trabalho teve como objetivo sintetizar e avaliar a estrutura cristalina dos compostos do tipo hidrotalcita onde o sítio do magnésio foi substituído por metais da primeira série de transição, como Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} com diferentes metodologias de obtenção, dando origem a hidróxidos triplos lamelares (HTL). Além de avaliar as características dos materiais sintetizados, também serão avaliados os compostos resultantes da calcinação dos mesmos. Para isto, as etapas envolvidas consistiram em:

1. Síntese de hidrotalcitas com magnésio e alumínio e como contra íon o carbonato.
2. Síntese de hidrotalcitas com magnésio, alumínio e metal da primeira série de transição (M^{2+}) e como contra íon o carbonato.
3. Medidas de difração de raios X de policristais.
4. Análise dos dados de difração de raios X através do Método de Rietveld (Rietveld;1969), utilizando o programa GSAS (Larson e Von Dreele; 1994).
5. Análise química das amostras, por meio de análise elementar (CHN e absorção atômica) e análises termogravimétricas.
6. Obtenção de espectros vibracionais na região do infravermelho.

3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

3.1. Raios X

A descoberta dos raios X se deu a partir de experimentos com tubos de raios catódicos, quando Röntgen, em 1895, descobriu que uma emissão de radiação penetrante, de natureza desconhecida, era obtida quando os elétrons em alta velocidade eram subitamente freados. A natureza da radiação foi assunto de discussão por muitos anos, sendo por essa razão chamada de radiação X ou *raios X*.

Mais tarde observou-se que os raios X são radiação eletromagnética de comprimentos de onda de 0,1 a 100 Å. Os comprimentos de onda de raios X utilizados em difração estão na faixa de 0,5 a 2,5 Å. Como toda radiação eletromagnética, os raios X têm propriedades de ondas e partículas (Cullity, 1978; Klug e Alexander, 1974).

A técnica de difração de raios X foi imediatamente desenvolvida por W. H. e W. L. Bragg (1915), sendo que este último mostrou claramente que os raios eram radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda.

3.1.1. Produção de Raios X

Os raios X geralmente são gerados através de dois métodos diferentes. A primeira é através de um dispositivo, que é chamado de tubo de raios X, onde ondas eletromagnéticas são geradas a partir de impactos de elétrons de alta energia com um alvo metálico. Este é o método mais simples e as fontes mais utilizadas de raios X que estão disponíveis em laboratórios de pesquisa, portanto, um tubo de raios X é conhecido como uma fonte de raios X convencional (Cullity, 1978).

As fontes convencionais de raios X geralmente apresentam baixa eficiência e seu brilho é fundamentalmente limitado pelas propriedades térmicas do material alvo. O alvo deve ser continuamente resfriado, pois quase toda a energia cinética dos elétrons acelerados é convertida em energia térmica quando é desacelerado rapidamente durante o impacto com o alvo metálico.

O segundo método é através de uma fonte muito mais avançada de radiação de raios X, a luz síncrotron, onde os elétrons de alta energia são confinados em um anel de armazenamento. Quando os elétrons se movem em uma órbita circular, os elétrons aceleram em direção ao centro do anel e dessa maneira emitem radiação eletromagnética. As fontes de luz síncrotron são extremamente brilhantes já que as perdas térmicas são minimizadas. Seu

brilho é limitado apenas pelo fluxo de elétrons no feixe de alta energia, sendo assim superior ao do tubo de raios X convencionais por quase dez ordens de magnitude (Cullity, 1978).

a) Fontes Convencionais de raios X

Como mencionado anteriormente, o tubo de raios X é uma fonte de raios X convencional de laboratório. O tubo selado consiste de um ânodo estacionário juntamente com um cátodo, e ambos são colocados dentro de um recipiente de metal / vidro ou metal / cerâmica sob alto vácuo. A eficiência global de um tubo de raios X é muito baixa, cerca de 1% ou menos. A maior parte da energia fornecida ao tubo é convertida em calor, e, portanto, o ânodo deve ser continuamente resfriado com água fria para evitar o colapso do alvo metálico. Além disso, ocorrem perdas adicionais durante a monocromatização e colimação do feixe. A potência de entrada para o tubo de raios X (0,5 a 3 kW) é limitada pela capacidade do tubo dissipar o calor, mas a energia resultante do feixe de raios X utilizável é muito menor do que 1% da entrada.

Os tubos de raios X utilizam um feixe de elétrons, emitidos pelo cátodo, de alta energia cinética (aproximadamente 50 kV) que é rapidamente desacelerada, direcionados a um alvo metálico refrigerado. A alta voltagem mantida entre os eletrodos rapidamente atrai os elétrons para o ânodo (alvo metálico), no qual eles colidem a alta velocidade. Quando o elétron atinge o alvo, um elétron da camada K de um átomo do ânodo metálico é liberado na forma de fotoelétron, raios X são produzidos no ponto de impacto e irradiam em todas as direções, fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K, liberando energia na forma de um fóton de raios X. A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas (Klug e Alexander, 1974).

Uma fonte convencional recebe o nome do metal utilizado como anodo para gerar a radiação, portanto, um tubo que possui cobre como anodo recebe o nome de tubo de cobre e gera raios X de comprimento de onda em torno de 1,54 Å.

Sendo e a carga de um elétron e V a tensão de aceleração entre cátodo e ânodo, a energia cinética (em Joules) dos elétrons no momento do impacto é dada pela equação 3.1:

$$E_c = eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (3.1)$$

onde m é a massa do elétron e v sua velocidade em m/s exatamente antes do impacto.

$$h\nu_{max} = E_c = eV \quad (3.2)$$

onde ν_{max} é a frequência máxima de um fóton e h é a constante de Planck.

Nem todos os elétrons são desacelerados da mesma maneira. Alguns são parados em um único impacto e liberam toda a sua energia de uma vez. Outros são desviados várias vezes pelos átomos do alvo, sucessivamente perdendo uma fração de sua energia cinética total até que ela seja totalmente gasta. Os elétrons que são parados em um único impacto dão origem aos fótons de máxima energia e podemos descrever:

$$eV = h\nu_{max} \quad (3.3)$$

Consequentemente, os raios X tem comprimento de onda mínimo:

$$\lambda = \frac{hc}{eV} = \frac{12,40 \cdot 10^3}{V} \quad (3.4)$$

A maior parte da energia cinética dos elétrons que atingem o alvo é convertida em calor, a maior parte da energia do feixe é perdida em colisões que colocam os átomos em movimento e produzem calor e menos de 1% é transformado em raios X. Parte da energia dos elétrons interage com o campo elétrico do átomo e quando os elétrons são desacelerados é reemitida como raios X. Esta radiação de frenagem, também denominada *bremsstrahlung* ou radiação *branca*, produz um espectro de energia contínuo. Uma porção menor, porém significativa do feixe de elétrons, colide com os elétrons dos átomos do alvo. Alguns elétrons são removidos de seus orbitais, levando os átomos a um estado excitado. Este estado excitado é breve, e a energia armazenada é emitida quando elétrons de outros orbitais preenchem o orbital vazio. Estes elétrons de transição têm energia quantizada, e a radiação emitida tem comprimentos de onda específicos. Este tipo de radiação é denominado radiação característica. Portanto, os raios X que deixam o alvo têm comprimentos de onda específicos sobrepostos à radiação branca.

A Figura 4 mostra o esquema de um tubo para produção de raios X. Um filamento aquecido pela passagem de uma corrente emite elétrons que são acelerados por uma diferença de potencial de 20 a 30 kV entre o filamento (cátodo) e um eletrodo de Cobre (ânodo) em

vácuo. Ao atingir o ânodo de cobre os elétrons são freados bruscamente, emitindo radiação e ionizando os átomos de Cobre.

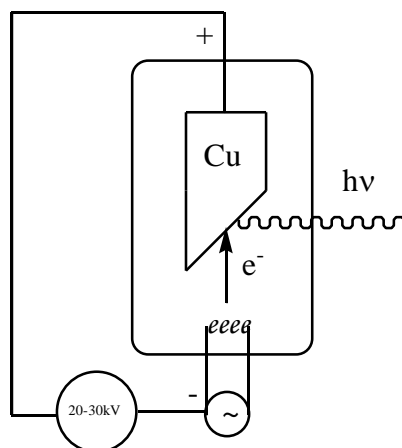


Figura 4. Tubo de raios X.

A Figura 5 mostra o espectro contínuo de *bremsstrahlung* com os picos correspondentes às transições discretas entre as camadas L e K ($K\alpha$), e M e K ($K\beta$).

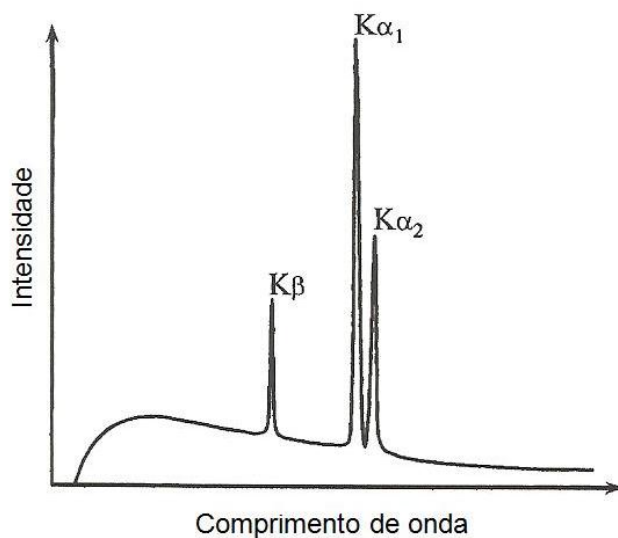


Figura 5. Representação de um espectro de emissão de raios X (Perchasky e Zavalij, 2005).

A radiação gerada pela transição de elétrons da camada L para K é chamada de radiação $K\alpha$ e da camada M para K é chamada de $K\beta$. Existem mais linhas em um espectro de emissão, no entanto, estatisticamente $K\alpha$ e $K\beta$ são as duas componentes que mais contribuem (Perchasky e Zavalij; 2005; Jenkins, 1996) e, além disso, as intensidades das demais linhas são substancialmente menores que $K\alpha$ e $K\beta$.

Quando os raios X são gerados por fontes convencionais, a natureza policromática da radiação e a divergência angular do feixe resultam em um padrão de difração complexo. Isto ocorre devido à radiação branca, que causa uma linha de fundo alta, à presença das linhas $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta$, que resulta em três picos de Bragg para cada conjunto de planos de reflexão e à divergência angular, que causa alargamento e assimetria nos picos de difração.

A divergência angular pode ser diminuída pelo uso de colimadores para direcionar as ondas eletromagnéticas de determinados comprimentos de onda a um determinado alvo (no caso, a amostra). Os comprimentos de onda indesejáveis $K\alpha_2$ e $K\beta$ podem ser removidos através do uso de monocromadores, que selecionam apenas o comprimento de onda de interesse. No entanto, o uso de colimadores e monocromadores invariavelmente reduz a intensidade da luz incidente e da difratada. Assim, na maioria dos experimentos de difração de raios X que utilizam fontes convencionais, $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ são aceitáveis porque a remoção completa de $K\alpha_2$ reduz substancialmente a intensidade do feixe incidente e aumenta o tempo de experimento necessário para se obter dados de boa qualidade.

Os processos de monocromatização mais comuns empregam filtros β , que absorvem $K\beta$ e transmitem $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, como mostrado na Figura 6. O filtro é utilizado principalmente para modificar a razão $K\alpha$ e $K\beta$. Escolhendo um material para o filtro com camada de absorção entre a radiação $K\alpha$ e $K\beta$ do elemento do alvo do tubo, a taxa de transmissão α/β será melhorada. Estes filtros são fabricados com material específico para absorver radiação de determinados comprimentos de onda. Por exemplo, no caso de tubo de cobre pode-se usar filtro de níquel, que possui sua borda de absorção entre $K\alpha_1$ e $K\beta$ do cobre.

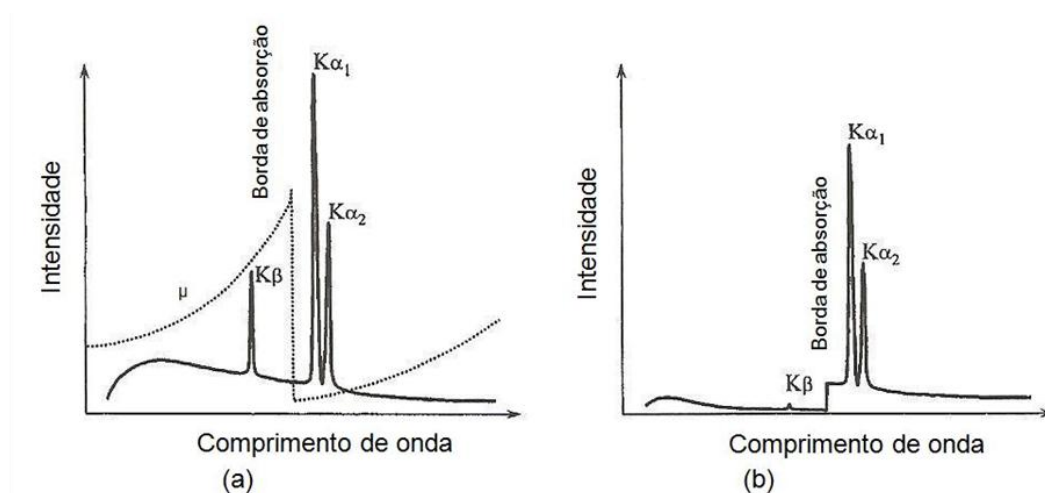


Figura 6. (a) Espectro de emissão de raios X mostrando a distribuição da intensidade em função de λ sem utilização de filtro e (b) distribuição da intensidade com utilização de filtro (Perchasky, 2005).

A Tabela 3 exibe os comprimentos de onda de alguns materiais utilizados como anodo e as bordas de absorção dos filtros β apropriados. As desvantagens de utilizar filtros β são a incapacidade de se eliminar totalmente a radiação $K\beta$ e a considerável redução da intensidade das linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$. Por isso, antes de cada experimento é necessário determinar quais as prioridades e a finalidade desejada ao analisar cada material.

Tabela 3. Comprimentos de onda característicos de quatro materiais usados como anodo e os respectivos filtros de absorção β apropriados.

Metal	$K\alpha_{\text{médio}}$	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta$	Filtro β	Borda de absorção (Å)
Fe	1,93739	1,93608	1,94002	1,75664	Mn	1,89646
Co	1,79030	1,78900	1,79289	1,62082	Fe	1,74362
Cu	1,54187	1,54059	1,54444	1,39225	Ni	1,48814
Mo	0,71705	0,70931	0,71361	0,63230	Nb	0,65313

b) Radiação Síncrotron

O segundo método de produção de raios X é através da fonte de luz síncrotron. Nesse tipo de fonte, elétrons de alta energia são confinados em um grande anel, no qual se movem descrevendo uma órbita circular controlada por um campo magnético, em velocidades relativísticas e emitem radiação eletromagnética de comprimentos de onda variados. A radiação eletromagnética, que varia desde a radiofrequência até região de comprimento de onda pequena, região de raios X, é produzido devido à aceleração das partículas carregadas em direção ao centro do anel. O feixe de raios X é emitido tangencial à órbita elétron / positron.

Dado o tamanho do anel de armazenamento (centenas de metros de diâmetro), o feixe de luz síncrotron médio é tão pouco divergente que pode ser considerado quase paralelo nas distâncias normalmente utilizadas em difração de pó, em geral inferior a 1 m.

Eles são as mais poderosas fontes de raios X atualmente. Tanto o brilho do feixe quanto a coerência das ondas eletromagnéticas geradas são excepcionalmente elevados. A potência síncrotron é superior ao do tubo de raios X convencional por várias ordens de magnitude.

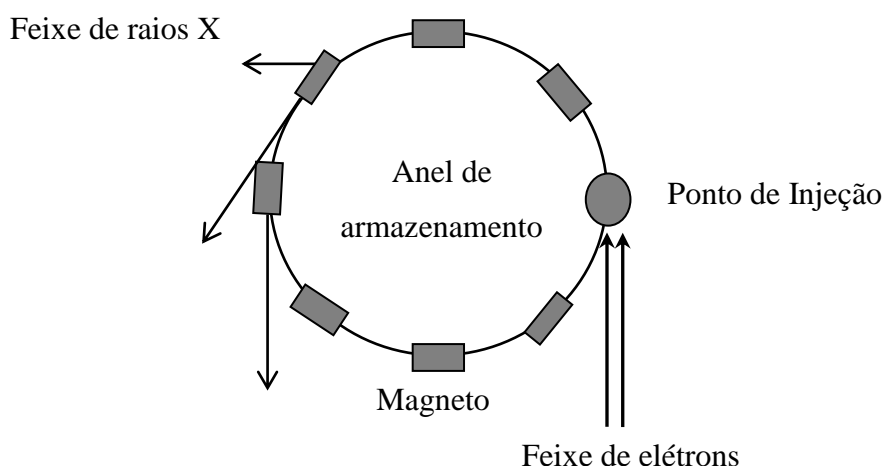


Figura 7. Diagrama esquemático de produção de radiação síncrotron.

Dentre as vantagens em relação às fontes convencionais estão a intensidade da radiação utilizada, que chega a ser dez vezes maior do que no tubo de raios X e a facilidade de se poder selecionar o comprimento de onda em que se deseja trabalhar. Mas devido ao alto custo para se construir e manter uma fonte de radiação síncrotron, existem poucas fontes desse tipo pelo mundo. Todas as fontes síncrotron existentes são multiusuários e são construídas e mantidas com suportes governamentais.

3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Da mesma forma que para outras radiações eletromagnéticas, a interação entre o vetor campo elétrico da radiação X e os elétrons do cristal que a radiação atravessa resulta no espalhamento. Quando os raios X são espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal, ocorre a interferência entre os raios espalhados (tanto construtiva como destrutiva) porque as distâncias entre centros espalhadores são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. O resultado desse processo é a difração. Portanto, a difração pode ser definida como um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros de espalhamento, com espaçamento da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente. Um feixe de raios X ao ser difratado por uma amostra fornece informações sobre os tipos de átomos que constituem o material, arranjo atômico e geometria cristalina.

Se considerarmos um cristal como sendo constituído por planos paralelos de átomos periodicamente repetidos e espaçados por uma distância d um dos outros, então a estrutura de um cristal pode ser imaginada ao longo de planos como mostrado na Figura 8. W. L. Bragg e

H. L. Bragg consideraram que planos cristalinos comportavam-se como se refletissem parcialmente os raios X, como camadas de espelhos atômicos.

Considere dois feixes colimados que incidam (1, 1a, 2 e 3), cada um, num plano atômico, A, B e C, formando um ângulo θ com o plano. Uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície. A porção do feixe não espalhada penetra a segunda camada de átomos onde novamente uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada (Figura 8).

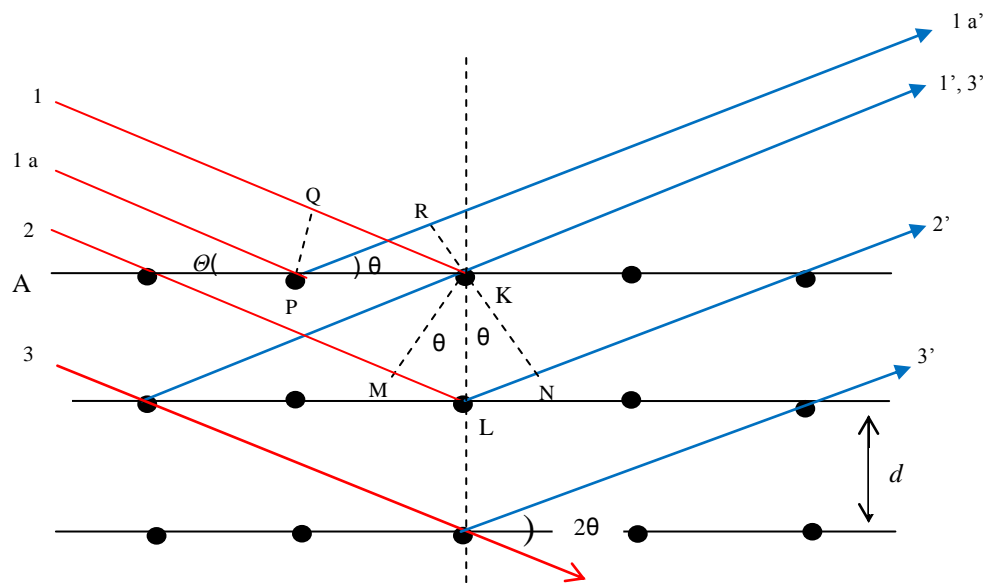


Figura 8. Difração de raios X por um cristal.

A Figura 8 representa o trajeto de dois raios X paralelos que sofrem uma reflexão em dois planos consecutivos de uma dada família de planos cristalinos, A, B e C e que fazem um ângulo θ com a direção dos feixes incidente (1, 1a, 2 e 3) e difratado por planos sucessivos do cristal (1', 1a', 2' e 3'). Os feixes incidentes e refletido e a normal aos planos de reflexão estão no mesmo plano. Na Figura 8, se a distância

$$ML + LN = n\lambda \quad (3.5)$$

sendo n um inteiro, a radiação espalhada estará em fase em RKN. Portanto

$$ML = LN = d \sin \theta \quad (3.6)$$

onde d é a distância interplanar do cristal. Assim, podemos escrever que as condições para interferência construtiva do feixe no ângulo θ são

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3.7)$$

A equação 3.7 é chamada de equação de Bragg. Os raios X difratam no cristal somente se o ângulo de incidência satisfizer a condição de que:

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d}. \quad (3.8)$$

Em todos os outros ângulos, ocorre interferência destrutiva.

Cada material, caracterizado por um determinado grupo espacial (que define os conjuntos de planos hkl existentes neste material), apresenta uma família de reflexões centradas nos ângulos θ_{hkl} , mais conhecidos como ângulos de Bragg. Então:

$$2d_{hkl} \text{sen}\theta_{hkl} = n\lambda. \quad (3.9)$$

As condições necessárias para a difração de raios X são: o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente do mesmo comprimento de onda da radiação e os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular (Cullity, 1978).

Como foi referido anteriormente, difração, em geral, ocorre apenas quando o comprimento de onda dos raios X é da mesma ordem de grandeza que a distância entre os centros espalhadores. Esta exigência decorre da lei de Bragg, pois $\text{sen}\theta$ não pode exceder a unidade, pode-se escrever

$$\frac{n\lambda}{2d} < \text{sen}\theta < 1. \quad (3.10)$$

Portanto, $n\lambda$ deve ser inferior a $2d$. Para a difração, o menor valor inteiro de n é 1. Portanto, a condição de difração, em qualquer ângulo 2θ é observável se

$$\lambda < 2d. \quad (3.11)$$

O tratamento de Bragg para difração de raios X, embora uma simplificação do processo completo, descreve uma imagem precisa do padrão de difração (Woolfson, 1997) e fornece um valioso recurso para a interpretação de uma fotografia de raios X.

3.3. TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Há basicamente três métodos para o estudo experimental da difração: o de Laue, o do cristal rotativo e do pó. As amostras a serem analisadas por difração de raios X podem estar na forma de monocristais ou policristais. As amostras policristalinas são utilizadas na técnica conhecida como método do pó (Klug e Alexander, 1974), onde se utiliza um pó fino constituído por cristalitos aleatoriamente orientados. A incidência de um feixe de radiação monocromática na amostra irá produzir um padrão de círculos concêntricos. Devido às características dos materiais envolvidos neste trabalho, iremos apresentar apenas o método do pó, Fig. 9. Neste método, a amostra deve ser composta por um grande número de cristalitos dispostos aleatoriamente em relação ao feixe incidente. Utiliza-se radiação monocromática, e, em cada instante, apenas algumas famílias de planos participam do processo de difração, são aquelas que estão corretamente alinhadas e que apresentam distância entre os planos cristalinos capaz de satisfazer a lei de Bragg.

O resultado de uma medida de difração de raios X de material policristalino é registrado em um difratograma de intensidade (I) *versus* ângulo de espalhamento (2θ). Para analisar uma amostra policristalina, deve-se comparar o difratograma observado com um determinado padrão que apresente o mesmo tipo de empacotamento cristalino. Durante a comparação observam-se as posições dos picos e as intensidades relativas entre eles (Santos, 2003). As posições dos picos dependem do comprimento de onda utilizado e das distâncias entre planos e estas, por sua vez, dependem da cela unitária do material. Por isso é mais conveniente que a caracterização seja feita através das distâncias entre planos, uma vez que independem das condições experimentais. Usando a lei de Bragg pode-se transformar os ângulos 2θ medidos experimentalmente em seus respectivos espaçamentos entre os planos que geram o pico, e a seguir comparar com os dados dos padrões. As posições dos picos devem ser analisadas juntamente com as intensidades relativas, uma vez que as intensidades dos picos dependem dos átomos presentes na cela unitária. Nesse sentido, materiais com

composições diferentes, porém isoestruturais, terão picos de Bragg nas mesmas posições, mas não terão as mesmas intensidades relativas (Chagas, 2010).

As primeiras técnicas para aplicação do método do pó foram desenvolvidas a partir de 1920. As técnicas mais conhecidas e utilizadas até hoje são a câmara de Debye-Scherrer e câmara de Guinier. A característica comum dessas técnicas é a utilização de um filme para a coleta dos dados.

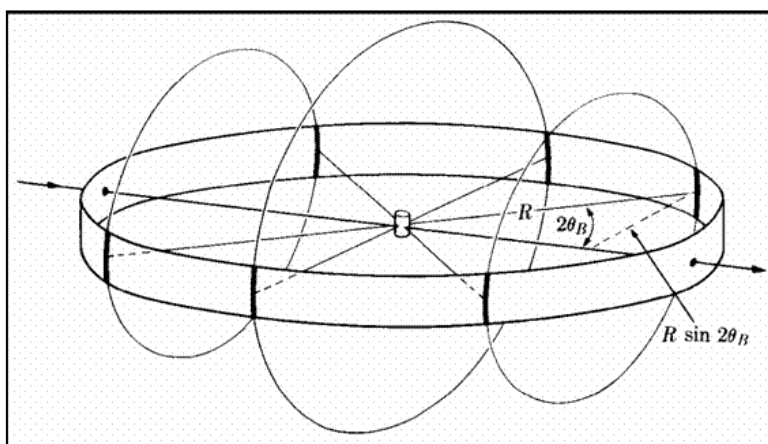


Figura 9. Representação esquemática do método do pó (Amoreira, 2002).

Os difratômetros de raios X foram desenvolvidos um pouco mais tarde, entre 1950 e 1960, sendo automatizados em 1980 (Klug e Alexander; 1974). Estes equipamentos apresentam muitas vantagens, como: rapidez e precisão na coleta de dados por um detector de raios X e facilidade na preparação e posicionamento das amostras. A geometria mais utilizada para os difratômetros é a de Bragg-Brentano, onde um feixe de radiação monocromática incide em uma amostra na forma de pó compactado, rotacionada em um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move em 2θ .

O padrão de difração obtido por contagens de um detector é um gráfico da intensidade (I), medida em contagens por segundo, em função da posição angular (2θ). A posição angular do feixe difratado depende dos espaçamentos entre os planos de átomos na amostra e do comprimento de onda da radiação. A posição das linhas de difração contém dados para identificação de fases, determinação do parâmetro de cela, mudanças de fase (polimorfismo) e os valores da distância interplanar (d).

Os dados podem ser obtidos por comprimento de onda fixo ou ângulo fixo. Os dados do feixe difratado são coletados por um detector móvel com fendas de colimação. A difração

por radiação proveniente de um síncroton (Perchasky e Zavalij, 2005) também tem sido utilizada. O feixe de raios X produzido pelo síncroton é de alta intensidade e os dados podem ser obtidos com maior precisão e rapidez.

3.4. INTENSIDADE DO FEIXE DIFRATADO

A intensidade, I_{hkl} , espalhada por um ponto (hkl) de uma rede recíproca corresponde à intensidade integrada de um pico de Bragg. O que se mede em um experimento de difração de pó é a intensidade em diferentes pontos, Y_i , onde i é o número de pontos sequenciais. Assumindo que os dados de difração são coletados com um passo constante em 2θ , a área de um pico individual pode ser calculada pela soma das intensidades de cada ponto sem a contribuição da radiação de fundo:

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^j (Y_i^{\text{obs}} - b_i) \quad (3.12)$$

onde j é o número total de pontos medidos a menos da região do pico sob análise.

A intensidade integrada de raios X difratados, medida em um difratômetro de raios X acoplado a um monocromador, por uma amostra policristalina, com espessura infinita, pode ser escrita para uma determinada reflexão como (Klug e Alexander; 1974, Santos; 2003):

$$I_{hkl} = K \times \rho_{hkl} \times L_{\theta} \times P_{\theta} \times A_{\theta} \times T_{hkl} \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \quad (3.13)$$

onde:

- K é o fator de escala.
- ρ_{hkl} é o fator de multiplicidade.
- L_{θ} é o fator de Lorentz, o qual é definido pela geometria do difratômetro.
- P_{θ} é o fator de polarização, referente à polarização parcial da onda eletromagnética espalhada.
- A_{θ} é o fator de absorção, correspondente aos feixes incidentes e difratados sem porosidade na amostra.
- T_{hkl} é o fator de orientação preferencial.
- E_{hkl} é o fator de extinção.
- F_{hkl} é o fator de estrutura.

3.4.1. Fator de Estrutura

As intensidades dos feixes difratados dependem dos tipos de átomos que constituem o cristal e seu arranjo na cela unitária. O espalhamento causado pelos elétrons presentes nos centros espalhadores de radiação na cela unitária resulta em uma função de interferência complexa. A amplitude total do feixe espalhado é a soma das contribuições de todos os elétrons, ou seja, é proporcional a Z (número atômico) do átomo. A intensidade relativa dos pontos de difração depende da natureza e da orientação dos centros espalhadores. A amplitude da onda espalhada por um conjunto de espalhadores é igual à soma das amplitudes de cada espalhador. A expressão para a amplitude da onda espalhada por um par de espalhadores idênticos situados a uma distância r_1 e r_2 da origem é

$$f_2 = f [\exp(2\pi i \vec{r}_1 \cdot \vec{s}) + \exp(2\pi i \vec{r}_2 \cdot \vec{s})] \quad (3.14)$$

onde f é a magnitude do vetor de espalhamento para os espalhadores, que é função do ângulo de espalhamento θ em relação ao feixe incidente e do comprimento de onda da radiação incidente (λ); \vec{s} é o vetor de espalhamento, sendo proporcional a $2\sin\theta/\lambda$, e a quantidade $2\pi \vec{r} \cdot \vec{s}$ é a diferença de fase entre a radiação espalhada e a incidente. Para um arranjo com N espalhadores distintos, a amplitude total é dada pela soma das amplitudes das ondas espalhadas por cada espalhador (Woolfson, 1997). Para um arranjo com N espalhadores distintos a equação (3.14) torna-se

$$f_N = F(\vec{s}) = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{s}) \quad (3.15)$$

Se este conjunto de espalhadores são os elétrons em um cristal, o termo F é denominado fator de estrutura, que depende das posições relativas dos átomos; f_j é o fator de espalhamento atômico, que está associado ao poder de espalhamento do átomo e decresce com o aumento do ângulo de difração. Considerando agora o fator de estrutura como uma função da densidade eletrônica relativa aos espalhadores tem-se:

$$F(s) = \int_v \rho(r) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}) dv \quad (3.16)$$

onde $\rho(r)$ é a densidade eletrônica, e a integração é feita sobre todo o volume v do espaço em que $\rho(r)$ é diferente de zero. O que se obtém experimentalmente é a intensidade da radiação espalhada que, por sua vez, é diretamente proporcional ao quadrado da amplitude do fator de estrutura ($I \propto |F|^2$).

3.4.2. Fator de Lorentz e de Polarização

O fator de Lorentz é devido à divergência do feixe de raios X incidente e a monocromatização parcial. Estas características podem favorecer a reflexão de um determinado plano. O fator de Lorentz (L) é uma medida da quantidade de tempo que um ponto da rede recíproca permanece na esfera de reflexão durante o processo de medição (Jenkins e Snyder; 1996). A difração ocorre desde uma estreita faixa de ângulos, os pontos têm tamanho pequeno, mas finito e são inversamente proporcionais ao tamanho de cristalito. Assim, se um detector de varreduras por 2θ a uma velocidade angular constante, então a quantidade de tempo que cada ponto da rede recíproca permanece em difrativa posição sobre a esfera de Ewald torna-se uma função do ângulo de difração. Em ângulos altos, os vetores da rede recíproca cortam a esfera de Ewald de forma aproximada de uma tangente. Isso faz com que as reflexões a alto ângulo permaneçam cargo difrativa mais aumentando a sua intensidade relativa em relação às reflexões de baixo ângulo. Para um difratômetro de pó este efeito pode ser compensado incluindo, na expressão para o cálculo das intensidades de difração, o termo:

$$L = \frac{1}{\text{sen}^2\theta \cdot \text{cos}\theta} \cdot \quad (3.17)$$

Este fator, denominado de *Fator de Lorentz*, inclui também o efeito geométrico quando o difratômetro apenas coleta intensidade a partir de uma fenda fixa. Normalmente, o fator de Lorentz é combinado com o termo de polarização a partir da equação de Thompson e é chamada de correção L_p . Em geometrias de difração diferentes podem-se ter um fator de Lorentz diferente associada a elas. O efeito desses fatores geométricos é a diminuição da intensidade das reflexões em ângulos intermediários, em comparação a alto e baixo angulos.

$$L = \frac{1 + \text{cos}^2 2\theta}{\text{sen}^2\theta \cdot \text{cos}\theta} \cdot \quad (3.18)$$

O fator de Lorentz de polarização depende fortemente do ângulo de Bragg e é próximo do seu mínimo entre 80 e 120° em 2θ e aumenta abaixo de 40 e acima de 130° (Perchasky, 2005). No entanto, quando a medida de difração é precisa este fator não interfere no tratamento de dados.

3.4.3. Fator de Escala

A amplitude da onda espalhada por um cristal em uma direção específica é calculada para a menor unidade simetricamente independente, a cela unitária. Para comparar as intensidades observadas e calculadas é necessário medir o valor absoluto da intensidade espalhada, para isso é necessário:

- Medir a intensidade absoluta da luz incidente saindo através das fendas e atingindo a amostra.
- Ter uma contagem precisa do espalhamento inelástico e da absorção de radiação pela amostra.
- Medir a intensidade difratada que passa através das fendas, monocromador e detector.
- Correção para a eficiência do detector.
- Conhecimento de fatores tais como o volume de amostra irradiado.

Todos estes fatores são normalizados usando o fator de escala. O fator de escala é a constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos. A aproximação correta do fator de escala é fundamental na análise quantitativa de fases, onde a fração de cada fase é dada pela equação (Young, 1995):

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_i [S_i(ZMV)_i]} \quad (3.19)$$

onde :

W_p = fração em peso da fase p

S = fator de escala

Z = número de fórmulas por cela unitária

M = massa da cela unitária

V = volume da cela unitária

O fator de escala é uma das variáveis no refinamento estrutural e sua correção é essencial na tentativa de achar a melhor relação entre as intensidades observada e calculada.

3.4.4. Fator de Multiplicidade

O número de planos equivalentes de uma cela unitária numa família hkl é chamado de factor de multiplicidade M , e afetarà diretamente a intensidade difratada. Se a forma dos cristais e a técnica de montagem não provocam nenhuma orientação preferencial dos cristais, então a amostra terá tantos cristais orientados no plano (100) como no plano (-100). Se o sistema é cúbico, então o (001), (010), (0-10) e (00-1) têm valores d e fatores de estrutura idênticos. Logo, seis diferentes orientações do cristalito irão contribuir igualmente para a intensidade observada no ângulo de difração de reflexão (100), fazendo $M_{100} = 6$.

Portanto, o fator de multiplicidade está diretamente relacionado à simetria da rede, pois pares de reflexões com sinais opostos dos índices (hkl) e ($-h-k-l$), chamados de pares de Friedel, usualmente possuem intensidades iguais (Ladd, 2003; Woolfson, 1997; Perchasky, 2005).

3.4.5. Orientação Preferencial

Para a difração de material policristalino a distribuição dos cristalitos deve ser completamente aleatória e a quantidade de grãos deve ser a maior possível. Então, uma pequena fração de uma determinada amostra é capaz de reproduzir o mesmo padrão de difração. Todavia, uma orientação completamente aleatória dos cristalitos também depende da forma dos mesmos. Quando a forma dos cristalitos é anisotrópica, tipo agulha, por exemplo, há uma tendência natural de que as partículas sigam um empacotamento não-aleatório. A orientação não aleatória das partículas é chamada de orientação preferencial e pode causar distorções consideráveis na intensidade espalhada. Na preparação de amostras policristalinas para a difração, todo esforço deve ser feito para evitar orientação preferencial.

Quando os efeitos da orientação preferencial são severos torna-se impossível realizar uma análise de dados de difração de raios X confiável. O efeito da orientação preferencial sobre a intensidade de uma reflexão hkl pode ser descrito como uma função radial do ângulo θ_{hkl} entre o vetor correspondente no espaço recíproco, d_{hkl}^* , e o vetor d_{hkl}^{*T} , o qual especifica a direção da orientação preferencial. O ângulo θ_{hkl} pode ser calculado por:

$$\cos \theta_{hkl} = \frac{d_{hkl}^{*T} \cdot d_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*T} d_{hkl}^*} \quad (3.20)$$

onde d_{hkl}^* é o vetor da rede recíproca correspondente ao pico de Bragg hkl e d_{hkl}^{*T} é o vetor da rede recíproca paralelo ao eixo da orientação preferencial. O numerador é um produto escalar de dois vetores e o denominador é um produto dos comprimentos de dois vetores.

A função radial que descreve a distribuição anisotrópica de um fator de orientação preferencial como função do ângulo é elíptica, e os valores de T_{hkl} , usados na Equação 3.20, podem ser calculados usando a seguinte expressão:

$$T_{hkl} = \frac{1}{N} + \sum_{i=1}^N [1 + (\tau^2 - 1) \cos^2 \theta_{hkl}^i]^{-1/2} \quad (3.21)$$

Na Equação 3.21 T_{hkl} é a soma sobre todos os N pontos simetricamente equivalentes da rede recíproca e τ é o parâmetro de orientação preferencial que pode ser refinado durante o tratamento de dados. No entanto, cuidados devidamente tomados durante a preparação da amostra, podem evitar a presença de orientação preferencial.

3.4.6. Fator de Extinção

Outro efeito que deve ser tratado para permitir o cálculo de um padrão de difração de pó é aquele que afeta apenas as linhas mais intensas em cristais com um alto grau de perfeição que é a absorção que ocorre na amostra em si. O fenomeno de extinção é a redução observada na intensidade das reflexões mais intensas (Jenkins e Snyder; 1996; Perchasky e Zavalij; 2005).

A redução observada na intensidade das reflexões intensas é devido a um efeito de interferência a partir das reflexões secundárias do feixe difratado da parte inferior dos planos atômicos. A cada vez que um raio é refletido de um plano há uma mudança de fase de $\pi/2$. Assim, um feixe incidente de raios X penetra nos planos sucessivamente mais profundos no cristal. Em uma reflexão com defasagem de 90° , o feixe atinge a parte de baixo do plano e reflete novamente, e fica com defasagem de 180° na direção do feixe incidente. A intensidade difratada que deveria ter surgido a partir do cristal foi dirigida de volta para o cristal totalmente fora de fase com o resto do feixe incidente, ocorrendo uma interferência destrutiva com o mesmo. Esta interferência causa uma extinção de parte da energia que seria na direção do feixe difratado (Cullity; 1978).

Em difração de pó, os efeitos de extinção primária são pequenos, mas quando necessário podem ser incluídos na Equação 3.22 como:

$$E_{hkl} = E_B \sin^2 \theta + E_L \cos^2 \theta \quad (3.22)$$

onde E_B e E_L são os componentes de Bragg ($2\theta = \pi$) e de Laue ($2\theta = 0$), respectivamente.

Este efeito dinâmico é observado em cristalitos relativamente grandes e, geralmente, quando a amostra é preparada corretamente, tais efeitos podem ser negligenciados.

3.4.7. Fator de Deslocamento Atômico

Os átomos que constituem o material da amostra estão em permanente vibração térmica. A contribuição de um átomo ao fator de estrutura é reduzida devido a este efeito (Perchasky e Zavalij; 2005). O tamanho do átomo causa alguma interferência destrutiva de espalhamento por elétrons deslocados a distâncias da ordem de alguns por cento do comprimento de onda dos raios X. Se o átomo em questão está vibrando com sua rede local, então o seu tamanho efetivo é maior e os efeitos de interferência são, por sua vez, maiores. A interferência em um átomo estacionário faz com que o fator de espalhamento atômico caia exponencialmente como uma função de $\sin\theta/\lambda$. Para descrever este comportamento, causado pelo movimento térmico, é preciso primeiro definir um parâmetro, B, que está relacionado com a amplitude de vibração do átomo,

$$B = 8\pi^2 U^2 \quad (3.23)$$

B é chamado de fator de temperatura de Debye-Waller. Esse fator está diretamente relacionado ao U^2 , que é a média quadrática da amplitude de vibração de um átomo. A quantidade e a direção de vibração atômica depende da temperatura (isto é, a quantidade de kT , a energia térmica disponível), a massa atômica, a direção e a força das constantes de força de retenção do átomo ligado em sua localização (Perchasky e Zavalij, 2005). O efeito do aumento de B em f_0 é descrito como:

$$f = f_0 \exp \left[-\frac{B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \quad (3.24)$$

onde B_j é o parâmetro de deslocamento de cada átomo, θ é o ângulo de Bragg no qual a reflexão é observada e λ é o comprimento de onda. Esta aproximação é chamada de isotrópica, a qual assume que o átomo se movimenta igualmente em todas as direções, ou seja, os átomos são considerados esferas difusas.

O tratamento anisotrópico do movimento térmico dos átomos requer aproximações mais sofisticadas do que no modelo isotrópico. Agora os átomos são descritos como elipsóides e há seis parâmetros por átomo (Equação 3.25).

$$t_j = \exp\left[-2\pi^2 (U_{j_{11}}h^2a^{*2} + U_{j_{22}}k^2b^{*2} + U_{j_{33}}l^2c^{*2} + 2U_{j_{12}}hka^*b^* + 2U_{j_{13}}hla^*c^* + 2U_{j_{23}}klb^*c^*)\right] \quad (3.25)$$

Como no modelo isotrópico, há uma relação de proporcionalidade entre B_{ij} e U_{ij} , medidos em Å^2 . Os parâmetros térmicos determinados a partir de dados de monocristais são os mais exatos, e geralmente são utilizados no refinamento pelo método de Rietveld. Os parâmetros térmicos obtidos a partir de dados de nêutrons também têm boa precisão.

Além dos parâmetros térmicos pesquisados na literatura, o arquivo de entrada inicial do programa de aplicação do método de Rietveld, contém um parâmetro térmico geral. O refinamento do parâmetro térmico geral pode estabelecer uma melhor convergência para os coeficientes da radiação de fundo. Quando a correção para a rugosidade superficial não é adequada, os valores obtidos podem ser negativos, principalmente para dados de raios X. Os parâmetros térmicos, durante o refinamento, têm correlação com a radiação de fundo e com o efeito causado pela rugosidade superficial da amostra.

3.4.8. Fator de Espalhamento Atômico

A quantidade f , o fator de espalhamento atômico, é usada para descrever a eficiência de espalhamento de um dado átomo em uma determinada direção. É definida como uma relação de amplitudes (Equação 3.26).

$$f_{0j} \left(\frac{\text{sen } \theta}{\lambda} \right) = c_{0j} + \sum_{i=1}^4 a_{ij} \exp \left(-b_{ij} \frac{\text{sen } \theta}{\lambda} \right) \quad (3.26)$$

onde a , b e c são os coeficientes para correção do fator de espalhamento do átomo “ j ” (Santos, 1990). Quando θ aumenta, no entanto, as ondas espalhadas pelos elétrons individuais se tornam cada vez mais fora de fase e f diminui. A eficiência do espalhamento atômico cai à medida que cresce a razão $\text{sen}\theta/\lambda$. Este fator de espalhamento atômico desempenha papel fundamental no cálculo do fator de estrutura. Os valores dos espalhamentos atômicos de

vários átomos e íons são listados nas Tabelas Internacionais de Cristalografia (IUCr, 1974). O fator de espalhamento atômico depende também do comprimento de onda do feixe incidente: a um valor fixo de θ , f será menor quanto menor for o comprimento de onda, uma vez que as diferenças de caminho serão maiores em relação ao comprimento de onda, levando a uma maior interferência entre os raios espalhados. O cálculo real envolve $\sin\theta$ ao invés de θ , para que o efeito líquido seja que f diminua à medida que a quantidade $(\sin\theta)/\lambda$ aumenta (Cullity, 1978). O fator de espalhamento f é às vezes chamado de fator de forma, pois depende da maneira como os elétrons estão distribuídos ao redor do núcleo.

A Tabela 4 resume os vários fatores que controlam a intensidade absoluta e relativa de linhas em um padrão de difração de pó. A base da análise de fases por difração de pó depende da intensidade de cada linha, do número de linhas, ou mesmo de todas as linhas em um padrão. Uma vez que cada um dos fatores listados nessa tabela afeta a intensidade da linha em algum grau, cada um deles deve ser considerado para que a análise tenha um melhor resultado.

Tabela 4. Fatores que controlam as intensidades relativas e absolutas de DRX para amostras policristalinas (Jenkins e Snyder, 1996).

Fatores	Parâmetros
Relacionado à amostra	Grau de cristalinidade
	Tamanho do cristalito
	Estresse residual
	Orientação da partícula
	Microabsorção
Relacionado à estrutura	Fator de estrutura
	Fator de espalhamento atômico
	Polarização
	Multiplicidade
Relacionado à medida	Grau de sobreposição dos picos
	Grau de suavização empregado nos dados
	Radiação $K_{\alpha 2}$
	Método de sobreposição dos picos
	Método da medida da área do pico
Relacionado ao instrumento	Fonte de intensidade
	Largura da fenda de entrada
	Divergência axial
	Divergência de abertura da fenda

3.5. DIFRATÔMETROS DE RAIOS X

Os primeiros equipamentos desenvolvidos para a aplicação da técnica de difração de raios X foram as câmaras com filmes para detecção do feixe difratado. Entretanto, as câmaras de pó apresentam algumas desvantagens. Os tempos de exposição são relativamente longos e os dados obtidos não tem boa precisão estatística. A substituição de filmes por detectores de fótons levou ao desenvolvimento de vários tipos de geometria para esses equipamentos. Os difratômetros de raios X disponíveis no mercado utilizam preferencialmente a geometria parafocal Bragg-Brentano; seu arranjo geométrico básico pode constituir-se de um goniômetro horizontal (θ - 2θ) ou vertical (θ - 2θ ou θ - θ). Outras configurações, mais

sofisticadas e específicas para estudos na área de ciências de materiais e de monocristais são encontradas (Young, 1995).

3.5.1. Geometria de Bragg-Brentano

Os raios X, gerado pela fonte F, passam primeiro por uma fenda de divergência (DS), em seguida, através de um colimador de placas paralelas (fendas Soller) (SSL), antes de atingir a amostra (S) em um ângulo θ . Os raios difratados deixam a amostra a um ângulo de 2θ com o feixe incidente, e θ com a superfície da amostra, passam por um segundo colimador de placa paralela (SS2), através da fenda de recepção (RS), para o detector. Um monocromador do feixe difratado, composto por um cristal (C) e um detector de fenda (AS), pode ser colocado entre a fenda de recepção e o detector. A fim de estabelecer a condição parafocal, os eixos do foco da linha do tubo de raios X e da fenda devem estar em distâncias iguais a partir do eixo do goniômetro. Os raios X são detectados por um detector de radiação G, normalmente um detector de cintilação ou contador proporcional, como demonstrado na Figura 11.

A superfície da amostra permanece tangenciando o círculo focal K. O propósito dos colimadores de placas paralelas é limitar a divergência axial do feixe, controlando parcialmente a forma do perfil da linha difratada. O centro da superfície da amostra deve estar no eixo do goniômetro, que por sua vez deve estar paralelo ao eixo do foco linear, a fenda de divergência e a de recepção. Os eixos do foco linear e da fenda de recepção estão a distâncias iguais do eixo do goniômetro. Alguns dos requisitos mecânicos da geometria são preenchidos pela própria construção do goniômetro, enquanto que outros são definidos no procedimento de alinhamento, como o ângulo de emissão do feixe, que é o ângulo entre a superfície do ânodo e o centro do feixe primário.

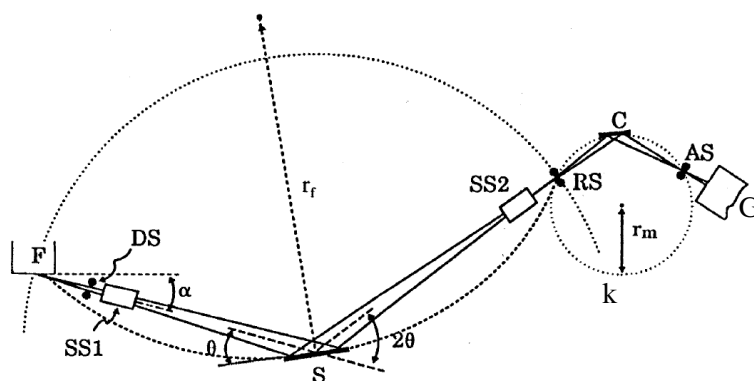


Figura 10. Representação do arranjo geométrico do difratômetro de Bragg-Brentano (Jenkins, 1996).

3.5.2. Detetores de Raios X

A função do detector de raios X é converter fótons de raios X individuais em pulsos de voltagem, que são contados ou integrados pelo equipamento de contagem (Jenkins e Snyder, 1996). Os detectores utilizados em difratômetros convencionais são geralmente de quatro tipos: contadores proporcionais a gás, diodos detectores de Si (Li), detector de germânio e contador de cintilação. Destes sistemas o mais utilizado é o contador de cintilação. Além desses, há também alguns detectores mais especializados que são usados para aplicações específicas. Todos os detectores de raios X têm uma propriedade em comum, em que todos eles dependem da capacidade dos raios X para ionizar a matéria.

No contador de cintilação a conversão dos fótons de raios X em pulsos de voltagem é um processo de dois estágios. No primeiro, o fóton de raios X é convertido em luz visível, por meio de um cintilador. O cintilador é uma substância que tem a propriedade de absorver radiação em um comprimento de onda e depois reemitir com comprimento de onda maior. Essa substância geralmente é o iodeto de sódio dopado com tálio. No segundo estágio, a luz emitida pelo cintilador é convertida em pulsos de voltagem por meio de uma fotomultiplicadora (Pecharsky e Zavalij, 2003).

3.6. ALTERAÇÕES NO PADRÃO DE DIFRAÇÃO

O padrão de difração de uma amostra policristalina mostra detalhes da estrutura pela análise de três principais tipos de informação:

- a) a posição angular das linhas de difração, que depende da simetria da cela unitária;
- b) intensidade das linhas de difração, que depende dos tipos de átomos, arranjo desses na rede cristalina e da orientação cristalográfica;
- c) forma das linhas de difração que são dependentes do alargamento instrumental e das características da amostra.

A análise de fases exige cuidados importantes tanto na preparação das amostras quanto com a escolha dos aparatos experimentais. A Tabela 5 mostra a relação entre o padrão obtido e sua relação com os parâmetros experimentais em DRX de policristais. O perfil medido de um único pico de difração bem resolvido em pó é dependente de dois parâmetros intrínsecos: (i) um parâmetro instrumental, que inclui a distribuição espectral, ou seja, distribuição monocromática, e a função de transmissão determinada pelas fendas (Soller), e (ii) a

contribuição da amostra com base na estrutura cristalina e a cristalinidade do material (Young, 1995).

Tabela 5. Padrão de difração como função de vários parâmetros de estrutura cristalina, da amostra e instrumentais.

Componente do padrão	Estrutura Cristalina	Propriedade da amostra	Parâmetro Instrumental
Posição do pico	Parâmetros de cela unitária ¹ (<i>a, b, c, α, β, γ</i>)	Absorção ²	Radiação (comprimento de onda) ¹
		Porosidade	Alinhamento instrumento/amostra ² Divergencia axial do feixe
Intensidade do pico	Parâmetros atômicos ¹ (<i>x, y, z, B</i>)	Orientação preferencial ²	Geometria e configuração
		Absorção	Geometria (Lorentz, polarização) ¹
		Porosidade ²	
Forma do pico	Cristalinidade ² Desordem Defeitos	Tamanho do grão ²	Radiação (pureza spectral) ¹
		Tensão ²	Geometria ¹
		Stress ²	Condição do feixe ¹

¹Parâmetros chaves. ²Parâmetro com uma influência significativa.

Quando a cristalinidade do material é alta e os picos de Bragg são estreitos, passos menores devem ser empregados para se realizar a medida. Para a seleção do tamanho do passo ideal, deve-se observar que pelo menos de 8 a 12 pontos de dados devem ser medidos para os picos bem resolvidos dentro de uma largura à meia altura. Quando o único objetivo do experimento é identificar as fases presentes no material policristalino, pode-se realizar uma experiência rápida (de 15 a 45 minutos), dependendo da qualidade da amostra, do brilho do feixe e a geometria do instrumento com um número menor de pontos por pico. Outra

aplicação importante dos dados coletados é o rápido exame visual para avaliar tanto a cristalinidade da amostra e a complexidade do modelo (Pecharsky e Zavalij, 2003).

Além das informações estruturais é possível obter informações quantitativas da composição de um material com mais de uma fase, a partir da análise das áreas das intensidades integradas contidas no padrão de difração. As informações podem ser alteradas pelas condições experimentais.

Os fatores não estruturais mais importantes que afetam as larguras, formas e posições dos picos de difração nas geometrias de Debye-Scherrer e Bragg-Brentano são (Young, 1995, Jenkins e Snyder, 1996; Pecharsky e Zavalij, 2003; Santos, 2003,):

- Alinhamento e colimação do feixe, influenciando a largura e a simetria.
- Curvatura do cone de difração, levando à assimetria dos picos em ângulos altos e baixos.
- Excentricidade da amostra, afetando a largura e posição dos picos.
- Forma plana da superfície da amostra, produzindo assimetria dos picos em ângulos baixos.
- Absorção/transparência da amostra, causando deslocamento dos picos, alargamento e assimetria, principalmente em amostras com coeficientes de absorção baixos.
- O tamanho das partículas que constituem a amostra e microdeformação, causando variação na largura e forma dos picos.

4. MÉTODO DE RIETVELD

O Método de Rietveld (Rietveld, 1967; Rietveld, 1969) é um modelo matemático baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a célula unitária como base para a definição das posições dos picos de um padrão de difração de acordo com o modelo estrutural a partir de dados obtidos por difração de raios X de policristais (pó) (Young, 1995). As posições atômicas e parâmetros térmicos são usados para a definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e a largura dos picos, e a intensidade da radiação de fundo. Este padrão calculado é então comparado ao padrão observado, ponto por ponto e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados. O que o método define são as equações que calcularão as intensidades e formas dos picos da curva teórica. Hugo Rietveld foi o idealizador do método que leva o seu nome, na década de 1960, devido à necessidade de se estudar a estrutura cristalina de materiais que não formavam monocristais.

A principal vantagem deste método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, eliminando a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos. A introdução de modelos matemáticos permite, também, a correção de efeitos de aberrações sistemáticas provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios X utilizado no experimento.

O método permite a definição das posições e intensidades das reflexões de Bragg, de modo que, mesmo havendo sobreposição de picos, as intensidades das reflexões de cada fase podem ser avaliadas com boa precisão. A utilização de todo o padrão de difração possibilita uma maior precisão nos resultados da análise quantitativa quando comparado aos métodos tradicionais que utilizam reflexões isoladas.

Este método pode ser aplicado na análise quantitativa de fases (Fancio, 1999; Antônio, 2006), refinamento de cela unitária, análise de microestrutura, determinação de orientação preferencial com boa precisão e utilizando as informações obtidas experimentalmente, sem a necessidade de um tratamento prévio. Além de estudos estruturais como a determinação de tamanho de cristalitos (Santos, 2003; Antônio, 2006), distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias e posições de ocupação (Young, 1995; Antônio, 2006).

A obtenção de dados digitais por difratômetros automáticos e a evolução dos métodos de computação, estimulou o desenvolvimento do *Método de Rietveld*. Este procedimento

utiliza o método dos mínimos quadrados a partir do perfil das intensidades obtidas no difratograma para refinar a estrutura cristalina (Young, 1995; Will, 2006). O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como:

- a) simetria do grupo espacial
- b) posições atômicas
- c) posições de ocupação
- d) parâmetros de rede

O padrão calculado ao se ajustar ao padrão observado fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração. Por ser um método de refinamento, devemos partir de um modelo cristalino, composto pelas posições atômicas, parâmetros de rede e grupo espacial, que seja parecido com a estrutura real, pois o padrão de difração calculado, é gerado com base neste modelo (Chagas, 2010). Todos esses parâmetros precisam de um valor inicial para o refinamento, que podem ser encontrados em artigos com estruturas parecidas, através de arquivos .cif, ou em fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (Chagas, 2010).

O método de Rietveld é aplicado ao intervalo angular total do padrão de difração, aumentando a precisão dos dados obtidos. O problema de sobreposição de picos é minimizado, permitindo o máximo de extração de informações do padrão de difração.

Os parâmetros inicialmente informados são refinados ou melhorados iterativamente através de um processo cuja convergência resulta no ajuste da curva teórica. Existem duas categorias de ajuste, uma delas, o refinamento estrutural, também chamado refinamento Rietveld, leva em conta toda estrutura cristalina do composto estudado. A segunda categoria de ajuste é o ajuste das posições dos picos difratados, também chamado de indexação das reflexões de Bragg. Para esse tipo de procedimento, basta que saibamos os parâmetros de rede e o grupo espacial do composto, suficientes para a indexação dos picos do difratograma. Os parâmetros, específicos de cada fase, que variam durante o refinamento são classificados como estruturais e não estruturais:

- a) estruturais: posições atômicas, parâmetros da célula unitária, fatores de ocupação, fator de escala, parâmetros de vibração térmica (isotrópicos e anisotrópicos) e parâmetro térmico isotrópico geral.
- b) não estruturais: parâmetros da largura à meia altura (U, V, W), assimetria do pico de difração, $2\theta_{\text{zero}}$, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo.

4.1. MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

O Método dos Mínimos Quadrados (Santos, 2003) é um método de otimização matemática que procura ajustar um conjunto de pontos experimentais a uma curva de forma que a soma dos quadrados das diferenças entre a curva ajustada e os dados seja a menor possível.

Para um sistema que precisamos encontrar uma solução contendo equações lineares simultâneas com m parâmetros desconhecidos, pode ser representado como

$$\begin{array}{ccccccc} a_{11}P_1 & + & \dots & + & a_{1n}P_n & = & b_i \\ \dots & & \dots & & \dots & & \dots \\ a_{m1}P_1 & + & \dots & + & a_{mn}P_n & = & b_n \end{array} \quad (4.1)$$

A idéia básica para qualquer uma das funções acima citadas é tentar descobrir quais são os valores dos coeficientes a_{11} , a_{12} , a_{1n} , a_{mn} , de tal modo que a soma dos quadrados das diferenças da referida curva $y = f(x)$ a cada um dos pontos dados (y_i) seja a menor possível, daí o nome *Método dos Mínimos Quadrados*. Este método define a melhor solução como aquela que minimiza a função M dada pela soma do quadrado da diferença (d_j) entre o valor observado e o calculado para a função, ou seja:

$$d_j = a_{j1}P_1 + \dots + a_{jn}P_n - b_j \quad (4.2)$$

quando todas as equações são lineares e independentes. Pode ser, entretanto, que uma dessas equações tenha, por exemplo, um desvio (d_j) duas vezes maior que o de outra (d_i), e o correspondente valor de (d_j) será 4 vezes maior que o (d_i) e é preciso dividir o d por 4 antes de adicioná-lo em M , para se obter uma função mais apropriada. A função minimização M deve ser então:

$$M = \sum_{j=1}^m d_j^2 \quad (4.3)$$

onde o peso w é proporcional ao recíproco do quadrado do erro encontrado em j na equação. A função M está em um mínimo com relação a P_i quando

$$\frac{\partial M}{\partial P_i} = 0 \quad (4.4)$$

o que fornece a equação normal com relação a P_i

$$\sum_{j=1}^m w_i a_{j1} a_{ji} P_i + \dots + \sum_{j=1}^m w_j a_{ji}^2 P_i + \dots + \sum_{j=1}^m w_i a_{jn} a_{ji} P_n = \sum_{j=1}^m w_j a_{ji} B_j \quad (4.5)$$

Existe uma equação desse tipo para cada um dos n parâmetros formando, assim, um sistema de n equações e n incógnitas, que pode ser resolvido exatamente para os P_j que minimizam M .

4.2. CÁLCULO DA INTENSIDADE DE CADA PONTO

A teoria do método de Rietveld foi publicada em 1969 (Rietveld, 1969), para refinamento de estruturas a partir de dados obtidos de um feixe de nêutrons. Rietveld aplicou um modelo analítico para o cálculo da intensidade da linha difratada e a forma do perfil. Definindo Y_{oi} como a intensidade observada no ponto i medido do difratograma, e Y_{ci} a intensidade calculada para esse ponto, durante o refinamento de Rietveld, a intensidade calculada (proporcional ao fator de estrutura ao quadrado $|F_{hkl}|^2$) é dada pela equação

$$Y_{ci} = \varphi_i K \rho_h LP_h |F_{hkl}|^2 G_{hi} A_{hi} T_h + y_{bi} \quad (4.6)$$

Onde:

φ_i é a correção da rugosidade superficial no ponto i ;

K é o fator de escala;

ρ_h é a multiplicidade da reflexão h ;

LP é o fator de Lorentz de polarização,

F_{hkl} é o fator de estrutura;

G_{hi} e A_{hi} são respectivamente os valores da função de perfil e da função de assimetria no ponto i ;

T_h é a função para corrigir a orientação preferencial, e

y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no ponto i .

Nesta equação considera-se que apenas um pico de Bragg está contribuindo para a intensidade nesse ponto. No entanto, se houver a superposição de picos, deve-se calcular Y_{ci} :

$$Y_{ci} = \varphi_i K \sum_h \rho_h LP_h |F_{hkl}|^2 G_{hi} A_{hi} T_h + y_{bi} \quad (4.7)$$

O somatório envolve todas as reflexões que contribuem para a intensidade do ponto. Também pode ocorrer a presença de mais de uma fase cristalina, fazendo com que a intensidade de um ponto tenha a contribuição de picos superpostos pertencentes a todas as fases. Por consequência, mais um somatório deve ser incluído na equação, para levar em conta a superposição provocada por todas as fases cristalinas presentes na amostra. A equação usada no método de Rietveld é:

$$Y_{ci} = \varphi_i \sum_{\varphi} K_{\varphi} \sum_{h\varphi} \rho_{h\varphi} LP_{h\varphi} |F_{hkl}|^2 G_{hi} A_{h\varphi i} T_{h\varphi} + y_{bi} \quad (4.8)$$

Portanto, o somatório em φ leva em consideração todas as fases presentes na amostra e o somatório em $h\varphi$ leva em consideração a superposição de picos de todas as fases.

Se as partículas de todas as fases estão aleatoriamente distribuídas pela amostra, então a rugosidade superficial deve ser tratada como uma característica da amostra, e não da fase. A rugosidade superficial é causada por imperfeições na morfologia e depende da estrutura de cada composto e da precisão do operador ao preparar a amostra, de tal forma que a superfície fique a mais lisa possível, portanto ela deve ficar fora de todas as somatórias na equação (Santos, 2003).

4.2.1. Fator de Escala

O fator de escala é a constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos. A aproximação correta do fator de escala é fundamental na análise quantitativa de fases, onde a fração de cada fase é dada pela equação:

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_i}{\sum_i [S_i(ZMV)_i]} \quad (4.9)$$

onde :

W_p é a fração em peso da fase p ;

p é o valor de i para uma fase particular entre as N fases presentes;

S_i é o fator de escala;

S corresponde ao fator de escala;

Z é o número de fórmulas por célula unitária;

M é a massa da célula unitária e

V é o volume da célula unitária.

4.2.2. Intensidade da Radiação de Fundo

A radiação de fundo é um ponto crucial nos padrões de difração de raios X e é consequência de vários fatores, como fluorescência da amostra, espalhamento dos raios X no ar, espalhamento no porta – amostra, ruído do detector, espalhamento por difusão térmica na amostra, fases amorfas da amostra, espalhamento incoerente e fendas do difratômetro. A radiação de fundo se torna mais importante quando as espécies apresentam essa radiação intensa ou contém um material amorfo. Na prática, é muito difícil de definir a radiação no difratograma, portanto deve ser tratada com cuidado para que o refinamento ocorra com sucesso (Will, 2006).

Willes e Young (Willes e Young, 1981) introduziram um polinômio para ajustar a radiação de fundo durante o refinamento, o que tornou mais fácil a aplicação do método, já que este polinômio elimina a necessidade de um tratamento prévio e a interferência humana no tratamento dos dados

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \quad (4.10)$$

onde B_m são os coeficientes do polinômio e são parâmetros ajustáveis, e $BKPOS$ é especificado pelo usuário.

A radiação de fundo calculada pode ser modificada alterando a ordem do polinômio. Quando a forma do pico é bem definida, a radiação pode ser ajustada mesmo nos padrões mais complexos. Entretanto, se o padrão não tiver boa resolução os parâmetros da radiação de

fundo tenderão a se correlacionar com outros parâmetros, principalmente com os fatores de temperatura.

4.2.3. Funções do Perfil de Padrões de Difração

A adaptação de uma função matemática que defina adequadamente a forma, largura e posições das reflexões de Bragg é uma etapa fundamental na obtenção do padrão calculado. A partir do ajuste do perfil das reflexões de Bragg são obtidas as informações mais importantes contidas em um padrão de difração: altura dos picos de reflexão, posições dos picos, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada. A função que melhor se ajusta aos padrões de difração de raios X é um produto de convolução das funções gaussiana e lorentziana, que resulta nas funções Voigt e pseudo - Voigt.

Quando o ajuste não é adequado os fatores de ocupação e parâmetros térmicos são fortemente afetados, enquanto que os parâmetros de posição são menos afetados pela escolha da função de perfil (Santos, 2003; Antônio, 2006). A função do perfil de reflexão inclui os efeitos das características instrumentais e das características da amostra que causam aberrações como: absorção (transparência), deslocamento da amostra, alargamento dos perfis de reflexão devido a tamanho de cristalitos e microdeformação. Os resultados obtidos no refinamento para os efeitos instrumentais podem ser avaliados pela geometria utilizada. Os efeitos gerados pela amostra, entretanto, podem exigir uma avaliação microestrutural mais detalhada.

4.3. ANÁLISE QUALITATIVA DE FASES PELO MÉTODO DE RIETVELD

Uma determinada substância produz sempre um padrão de difração característico, independente se essa substância está presente no estado puro ou como um constituinte de uma mistura. Esse padrão de difração característico é a base para o método de difração de análise qualitativa, que é realizada pela identificação do padrão dessa substância. A análise quantitativa é também possível, pois as intensidades das linhas de difração de uma fase da mistura depende da proporção da mesma na amostra.

O padrão de difração de policristais é uma característica da substância e forma uma espécie de impressão digital, através da qual a mesma pode ser identificada. Para fazer a análise qualitativa deve-se comparar o difratograma observado com padrões contidos em um banco de dados. O banco de dados de difração de raios X de pó mais completo é o Powder

Diffraction File (PDF), que é mantido e periodicamente atualizado pelo International Centre for Diffraction Data (ICDD). O PDF é um banco de dados comercial, e informações completas sobre ICDD podem ser obtidas em <http://www.icdd.com>. Este banco de dados contém padrões de difração de diversos compostos, tais como: minerais, materiais inorgânicos, compostos orgânicos e farmacêuticos.

Essa comparação é realizada observando tanto as posições dos picos quanto a intensidade relativa entre eles. As posições dos picos dependem do comprimento de onda utilizado, enquanto que as distâncias interplanares dependem da célula unitária do material, assim, é mais conveniente que a caracterização seja através do valor de d , uma vez que são independentes das condições experimentais. As posições dos picos devem ser analisadas juntamente com as intensidades relativas, pois as intensidades dependem das posições dos átomos na célula unitária, de forma que materiais diferentes podem ter picos nas mesmas posições, mas não terão as mesmas intensidades relativas. O comprimento de onda também altera a intensidade relativa, portanto o padrão obtido deve ser comparado com as distâncias interplanares (d). Um cuidado que deve ser tomado na preparação da amostra é com relação à orientação preferencial, a qual altera de maneira significativa as intensidades relativas.

Quando o material é composto de apenas uma fase, a análise é relativamente simples; mas se o material é composto de uma mistura de fases, o problema que ocorre no refinamento é maior. Atualmente todos os fabricantes de difratômetro incluem em sua proposta de venda de equipamento, *softwares de busca* para identificação de fases. Esses *softwares* facilitam o trabalho do pesquisador, permitindo que uma análise qualitativa, que poderia levar horas da maneira tradicional, possa ser realizada em minutos.

A vantagem particular de análise qualitativa por difração de raios X é que revela a presença de uma substância, onde tal substância realmente existe na amostra, e não em função dos seus elementos químicos constituintes. Por exemplo, se uma amostra contém a fase A_xB_y , o método de difração revela a presença de A_xB_y , enquanto que a análise química mostraria apenas a presença de elementos A e B (Cullity, 1978).

4.4. ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES PELO MÉTODO DE RIETVELD

A análise quantitativa de fases cristalinas é realizada para determinar a concentração de várias fases presentes em uma mistura após a identidade de cada fase ter sido estabelecida pela análise qualitativa. Essa análise se baseia no fato de que a intensidade do padrão de difração de uma fase em uma mistura de fases depende da concentração desta fase na mistura

(Young, 1995). Para alcançar resultados satisfatórios, vários requisitos e condições experimentais, tais como alinhamento e calibração do difratômetro devem ser cumpridos, o que pode dificultar a análise de fases. Dentre os principais problemas estão a orientação preferencial, que pode interferir nas intensidades dos picos de difração e a absorção de raios X, que é geralmente diferente para fases com diferentes constituintes.

O método da absorção-difração (Perchasky e Zavalij, 2005) consiste no ajuste do padrão de difração experimental com os perfis calculados e radiação de fundo, obtendo-se a informação quantitativa de fases através dos fatores de escala para cada fase na mistura o qual emprega uma intensidade padrão (I_{hkl}^0) de uma fase pura e a intensidade do mesmo pico de Bragg (I_{hkl}) observado na mistura. A concentração na mistura pode ser calculada pela equação de Klug (Klug e Alexander, 1974):

$$X_a = \frac{\left(\frac{I_{a,hkl}}{I_{a,hkl}^0}\right) \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_b}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_a - \left(\frac{I_{a,hkl}}{I_{a,hkl}^0}\right) \left[\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_a - \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_b\right]} \quad (4.11)$$

onde:

- X_a é a fração em massa da fase a na mistura;
- $I_{a,hkl}$ e $I_{a,hkl}^0$ são intensidades das reflexões de Bragg selecionadas para a fase a na mistura e no estado puro, respectivamente;
- (μ/ρ) é o coeficiente de absorção para cada fase.

A Equação 4.11 leva em consideração o fato de que a intensidade espalhada é proporcional a quantidade em massa de uma fase, com a correção para diferentes absorções de raios X devido aos diferentes componentes da mistura.

4.5. TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITOS E MICRODEFORMAÇÃO

É interessante notar que, ao contrário da dispersão instrumental e comprimento de onda, os efeitos de alargamento introduzidos pelo estado físico da amostra podem ser interessante na caracterização de materiais (Perchasky e Zavalij; 2005). Muitas propriedades físicas e químicas de materiais policristalinos são diretamente influenciadas pelo tamanho médio dos cristais, como por exemplo, a condutividade elétrica e o desempenho de um catalisador sólido, que é influenciado pela fração de átomos expostos aos reagentes (dispersão), ou seja, quanto menor o tamanho de cristalitos, maior a dispersão. Assim, o

tamanho médio de cristalito (D), pode ser utilizado como um indicativo de cristalinidade, pode ser descrito pela equação de Scherrer (Klug e Alexander, 1974; Young, 1995) :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4.12)$$

em que, D é a dimensão média do cristalito ao longo de uma linha normal ao plano de reflexão, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada no experimento (por exemplo, 1,5405 Å), K é conhecido como fator de forma que depende da definição de microdeformação e é uma constante que geralmente tem um valor de cerca de 0,9; β é a largura a meia altura do pico expressa em radianos (2θ) e θ é o ângulo de incidência (Jenkins e Snyder, 1996). Como regra geral, a contribuição do tamanho de cristalito é aproximada por uma função Lorentziana de largura proporcional a $1/\cos\theta$ (Young, 1995).

A microdeformação (ε) são defeitos (variações) nos parâmetros de rede, e ela é definida a partir da distância interplanar (d) obtida a partir da lei de Bragg.

$$\varepsilon = \frac{d\delta}{d} \quad (4.13)$$

Desenvolvendo a equação acima, chega-se à equação 4.14 que é a equação utilizada para o cálculo da microdeformação.

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4} \cot \theta \quad (4.14)$$

A largura de um pico de difração depende da contribuição de dois fatores: alargamento instrumental e da amostra. O alargamento instrumental é devido à divergência do feixe incidente e das fendas de incidência e divergência. O alargamento dependente da amostra consiste da contribuição do tamanho de cristalitos e tensão. O alargamento ocorre quando os cristalitos são pequenos o suficiente para que a interferência destrutiva dos raios X não ocorra para os ângulos próximos aos ângulos de Bragg devido ao reduzido número de planos (Young, 1995).

Para o cálculo da largura a meia altura (FWHM) de um pico de difração, onde lb é a linha base, lm é a altura da linha utiliza-se a seguinte equação:

$$FWHM = \frac{l_m + l_b}{2} \quad (4.15)$$

A Figura 13 ilustra como se determina esses valores.

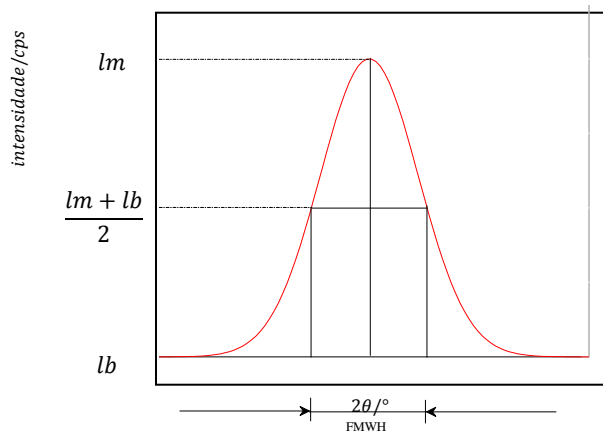


Figura 11. Função para o cálculo da largura a meia altura (FWHM) de um pico.

4.6. CRISTALINIDADE

Muitos métodos podem ser usados para avaliar o grau de cristalinidade, tais como métodos calorimétricos (DSC – calorimetria diferencial de varredura, DTA – análise térmica diferencial), espectroscopia (FT-IR – análise por absorção de infravermelho com transformada de Fourier) e técnicas de difração de raios X (DRX).

A medida quantitativa da cristalinidade relativa de uma amostra por DRX pode ser feita pelo uso de um método comparativo. Este método determina a cristalinidade percentual a partir da razão das intensidades de picos presentes no difratograma de uma amostra dividido pela intensidade dos picos correspondente do difratograma de um padrão da amostra pura, considerado que o padrão é 100% cristalino. O termo “intensidade de difração de raios X de um pico” refere-se à intensidade integral que pode ser a área da contagem abaixo do pico e acima da linha de base ou o produto da altura do pico versus a largura do mesmo a meia altura. O cálculo percentual da cristalinidade é expresso pela equação 4.16,

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{S_x}{S_r} \cdot 100 \quad (4.16)$$

Onde S_x é soma da intensidade integral dos picos do difratograma da amostra, e S_r é a soma da intensidade integral dos picos do difratograma do padrão puro.

Ambos os difratogramas obtidos, amostra e padrão puro, devem ser analisados nas mesmas condições instrumentais, pois mudanças drásticas na intensidade dos picos individuais do difratograma do material podem resultar na mudança da distribuição da densidade eletrônica dentro da célula unitária

Geralmente, a intensidade dos picos pode ser utilizada satisfatoriamente na medida do percentual de cristalinidade por difração de raios X, desde que os cristais que estão sendo analisados sejam maiores que 0,3 micrometros. Abaixo deste valor, ocorre o alargamento do pico de difração devido ao efeito de dispersão dos cristais pequenos. Entretanto a sobreposição de picos pode interferir na análise quantitativa para a identificação e é uma limitação desse método.

O infravermelho também pode ser utilizado para estimar medidas qualitativas e quantitativas da cristalinidade de alguns materiais através do método comparativo, muito semelhante ao método para análise por difração de raios X.

4.7. AVALIAÇÃO DO REFINAMENTO

O refinamento pode ser avaliado pela verificação dos parâmetros estruturais e de perfil obtidos, observação do gráfico dos padrões calculado e observado e comparação dos mesmos parâmetros para diferentes funções de perfil e resíduos obtidos (Young, 1995). O objetivo dos algoritmos de refinamento aplicados ao ajuste do perfil é obter um conjunto de parâmetros que cause um erro mínimo entre os perfis calculado e observado.

Os resultados do refinamento são influenciados pela correlação de variáveis, que devem ser observados cuidadosamente como, por exemplo, as correlações entre os parâmetros térmicos, rugosidade superficial e determinação da radiação de fundo (McCusker, Von Dreele et al., 1999).

4.7.1. Fatores de Qualidade de Ajuste

Um refinamento chega ao final quando os parâmetros não variam mais e conseqüentemente a minimização atinge o seu valor mínimo (Fancio, 1999). Entretanto, a convergência deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento, e que fornecem um subsídio para tomar decisões sobre dar prosseguimento, parar ou finalizar o refinamento. Os principais índices são R_p , R_{wp} , X^2 e R_F .

a) R_p

O resíduo R_p , chamado de fator de perfil, é estimado a partir da seguinte expressão:

$$R_p = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad (4.17)$$

b) R_{wp}

O resíduo R_{wp} , é o fator de perfil ponderado, considera o erro associado a cada valor da intensidade uma função do número de contagens, utilizando o fator de ponderação w onde:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{M_p}{\sum w I_o^2}} \quad (4.18)$$

O efeito do fator de ponderação é reduzir a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos, portanto as regiões mais próximas da borda inferior dos picos devem ser observadas.

Onde

$$w(2\theta_i) = \frac{1}{\text{variança de } y_{io}} = \frac{1}{y_{io}} \quad (4.19)$$

Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se R_{wp} está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve variar, o que significa que o mínimo já foi atingido. Os valores para R_{wp} para bons resultados estão entre 2 e 10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam de 10 a 20% (Young; 1995, Santos; 2003, Fancio, 1999)

c) χ^2 - Índice de qualidade de ajuste

O cálculo do parâmetro *Índice de qualidade de ajuste* inclui o número de variáveis sob refinamento. A qualidade de ajuste é definida por uma função de minimização como

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2 \quad (4.20)$$

Onde R_e corresponde ao menor valor de R_{wp} , já que fisicamente significa o número de graus de liberdade sobre o total somado dos pontos (Young; 1995).

$$R_e = 100 \left[\frac{N - P}{\sum_j w_j (Y_{oi})^2} \right]^{1/2} \quad (4.21)$$

N = número de observações

P = número de parâmetros variáveis

O denominador contém a soma das intensidades observadas, e quanto maior a intensidade no intervalo, menor será o resíduo. Estes resíduos dependem da intensidade da radiação de fundo: o aumento da intensidade da radiação de fundo implica na redução dos valores de R .

O valor de χ^2 deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos. Se χ^2 é diferente de um ou varia com as condições experimentais é porque os fatores de ponderação não são apropriados ou os modelos teóricos para a estrutura ou picos de difração estão incompletos ou incorretos (Young; 1995).

d) R_F

Embora todos os índices forneçam subsídios para julgar a qualidade do refinamento, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina, mas apenas com o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado deve-se calcular o R_F , que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos.

$$R_F = 100 \left[\frac{\sum_k (I_{ok} - I_{ck})^2}{\sum_k I_{ok}} \right] \quad (4.22)$$

Neste caso, I_k são as intensidades integradas relativas à k^a reflexão. A intensidade integrada “observada”, I_{ok} , é, na verdade, calculada pela fórmula de Rietveld

$$I_{ok} = I_{ck} \sum_i \left[G \frac{(Y_{oi} - y_{bi})}{(Y_{ci} - y_{bi})} \right] \quad (4.23)$$

onde G é a função analítica usada para descrever o perfil do pico.

O resíduo R_F é menos afetado pela estatística da radiação de fundo, sendo também um indicador importante principalmente da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real, pois o resíduo R_F é uma medida da concordância entre as intensidades de Bragg medidas e calculadas (Young; 1995, Castro, 2007). As intensidades observadas estão ligadas ao modelo estrutural e R_F é um indicador do ajuste dos parâmetros estruturais. Como a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina, tal como tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos, esse é o índice para avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

e) Correlação Serial

A medida estatística da correlação serial nas diferenças padrão ($\Delta = I_o - I_c$), como dada por Durbin e Watson é também calculada por:

$$D_{dw} = \frac{\sum_{i=1}^N (\Delta_i/\sigma_i - \Delta_{i-1}/\sigma_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^N (\Delta_i/\sigma_i)^2} \quad (4.24)$$

A estatística “ d ” de Durbin-Watson é um teste fundamental para o refinamento no que diz respeito a correlação serial entre os valores sucessivos das intensidades (Larson e Von Dreele, 1994). O valor deste resíduo indica a qualidade do ajuste da forma e da área entre as funções de perfil calculadas e observadas. O valor final de d deve ser próximo a 2,00. Fontes de correlação serial são (Larson e Von Dreele, 1994, Young; 1995):

- a) Deficiências nas coordenadas atômicas e modelos de parâmetros térmicos para as intensidades integradas.
- b) Variações nas intensidades devido à orientação preferencial.
- c) Modelos inadequados para forma e largura de picos.
- d) Erros no modelo do parâmetro de cela para as posições dos picos.
- e) Variações não sistemáticas nas posições dos picos, forma e largura devido ao tamanho de cristalito e efeitos de deformação.
- f) Parâmetros instrumentais e da amostra incoerentes.

e) Gráficos dos padrões calculado e observado

Todos os fatores de qualidade de ajuste citados anteriormente são essencialmente numéricos, e por esse motivo podem não refletir de fato a qualidade de um bom ajuste. É

necessário que o usuário possa analisar visualmente os gráficos do refinamento, principalmente para averiguar se os picos propostos pelo modelo usado se apresentam no difratograma experimental. Essa rotina de visualização dos gráficos dá ao usuário capacidade de reconhecer falhas de ajuste ou experimentais e concluir melhor os refinamentos realizados. Após cada ciclo do refinamento o gráfico do padrão calculado e observado, junto aos valores dos resíduos determinam a adequação dos valores obtidos.

4.8. REQUERIMENTOS EXPERIMENTAIS

A quantidade e qualidade das informações que poderão ser extraídas do refinamento dependem da definição adequada das condições experimentais instrumentais, condições da coleta de dados e das características do material. Os fatores envolvidos nessa etapa são a preparação adequada da amostra, qualidade do alinhamento e calibração do equipamento, escolha da geometria do equipamento, tipo de radiação e comprimento de onda, intervalo angular, tempo e passo de contagem e escolha das fendas (Chagas, 2010). Portanto, três condições experimentais são essenciais:

a) medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ .

- O intervalo angular de contagem deve ser alto, possibilitando que o método dos mínimos quadrados seja eficiente durante o refinamento.

- O passo angular deve ser pequeno, para que haja uma boa definição dos perfis dos picos difratados e conseqüente precisão na determinação de parâmetros que dependem de posição e forma dos picos do difratograma. A boa qualidade de um difratograma também depende do tempo de contagem por passo angular e o uso de fendas e monocromadores adequados.

- A amostra deve estar bem pulverizada para minimizar o efeito de orientação preferencial e rugosidade superficial.

b) um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal.

c) um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg.

Além disso, é necessária a extração do máximo de informações do material, visando à minimização dos erros provenientes das características da amostra. O tamanho das partículas

e a microestrutura da amostra (defeitos cristalinos, como falhas de empilhamento e substituição) são fatores que podem influenciar o ajuste do perfil de difração obtido (Young; 1995, Castro, 2007). Entretanto, estas definições são difíceis de estabelecer, pois dependem de um grande número de variáveis. Os critérios de coleta de dados podem variar em função das características do material.

Algumas fontes de erro na aplicação do método são a orientação preferencial, definição da radiação de fundo, alargamento anisotrópico do perfil, formas do perfil, absorção, deslocamento e transparência da amostra, extinção, $2\theta_0$, instabilidade do feixe incidente, instabilidade mecânica ou elétrica do equipamento (Young; 1995). Entretanto, alguns destes erros podem ser minimizados mas não totalmente eliminados, de modo que deverão ser incluídos tratamentos matemáticos a serem aplicados durante o refinamento.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Hidrotalcitas não substituídas

As hidrotalcitas foram sintetizadas em proporções estequiométricas $\frac{Mg^{2+}}{Al^{3+}} = 1, 2, 3$ e 4.

5.1.1. Síntese em pH variável

A solução **A** foi obtida pela dissolução de 8 g de NaOH (aproximadamente 0,2 mol) e 1,06 g de Na_2CO_3 (cerca de 0,001 mol) em 200 mL de água destilada. A solução **B** foi preparada dissolvendo-se $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em cerca de 50 mL de água destilada em uma concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. A solução **A** foi sendo vigorosamente agitada magneticamente enquanto a solução **B** foi adicionada gota a gota (cerca de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$) de uma bureta em temperatura ambiente. Durante a adição da solução **B** em **A** é obtida uma suspensão branca e ao final da adição obtém-se um gel que foi agitado por 12 horas. A suspensão foi removida, filtrada e lavada com água destilada para obter o pH neutro. Finalmente, os sólidos foram secos em temperatura ambiente no dessecador durante 7 dias. Quatro amostras foram sintetizadas seguindo esse procedimento, variando-se a proporção entre os cátions Mg^{2+}/Al^{3+} de 1 e 4.

5.1.2. Síntese em pH variável e posterior tratamento hidrotérmico

O gel resultante obtido a partir da síntese em pH variável foi agitado por 12 horas. A suspensão obtida foi levada ao tratamento hidrotérmico a 120°C por 24 horas, em um reator de teflon. A Figura 12 mostra o esquema de aquecimento utilizado no tratamento hidrotérmico. Quando a temperatura da autoclave atingiu a temperatura ambiente, a solução com precipitado foi removida, filtrada e lavada com água destilada para obter pH neutro. Finalmente, os sólidos foram secos em temperatura ambiente no dessecador por 7 dias. Quatro amostras foram sintetizadas seguindo este procedimento, variando-se a proporção entre os cátions divalentes Mg^{2+}/Al^{3+} entre 1 e 4. As amostras foram denominadas MgX, onde X representa a a proporção entre os cátions e MgXht para as amostras submetidas ao tratamento hidrotérmico.

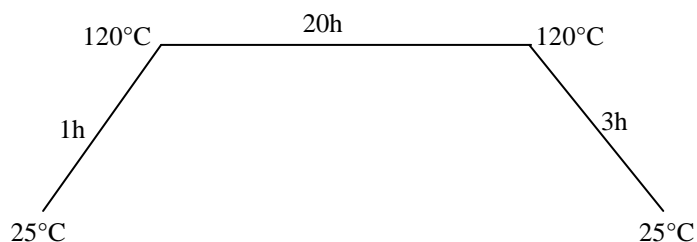


Figura 12. Rampa de aquecimento utilizado no tratamento hidrotérmico.

5.1.3. Síntese através de hidrólise de uréia

Um método similar ao proposto por Benito, Labajos e Rives (2006) foi seguido. Uma solução (10 mL) contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, com relação molar $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ de 1 a 4, e a uréia, adicionada para atingir uma razão *uréia / íons do metal* igual a 10 foi colocado em um recipiente de teflon. Um programa de rampa de aquecimento foi feito da seguinte maneira: da temperatura ambiente até 120°C em 1 hora, em seguida as soluções foram mantidas nessa temperatura por 20 horas. Após a amostra ser resfriada à temperatura ambiente, o precipitado foi filtrado e lavado com água destilada até se obter pH neutro. Finalmente, os sólidos foram secos em temperatura ambiente em um dessecador durante 7 dias. As amostras foram denominadas MgXU, onde X representa a a proporção entre os cátions.

5.2. Hidrotalcitas substituídas por metais da primeira série de transição

As hidrotalcitas foram sintetizadas em proporções estequiométricas $\frac{\text{Mg}^{2+} + \text{M}^{2+}}{\text{Al}^{3+}} = 2$.

5.2.1. Síntese em pH variável

A solução **A** foi obtida pela dissolução de 8 g de NaOH (aproximadamente 0,2 mol) e 1,06 g de Na_2CO_3 (cerca de 0,001 mol) em 200mL de água destilada. A solução **B** foi preparada dissolvendo $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{M}^{2+}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ onde $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ em cerca de 50 mL de água destilada em uma concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. A solução **A** foi sendo vigorosamente agitada magneticamente enquanto a solução **B** foi adicionada gota a gota (cerca de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$) de uma bureta em temperatura ambiente. Durante a adição da solução **B** em **A** é obtida uma suspensão branca e ao final da adição obtém-se um gel que foi agitado por 12 horas. A suspensão foi removida, filtrada e lavada com água destilada para obter-se um

pH neutro. Finalmente, os sólidos foram secos em temperatura ambiente no dessecador durante 7 dias.

5.2.2. Síntese em pH variável e posterior tratamento hidrotérmico

O gel resultante obtido a partir da síntese em pH variável foi agitado por 12 horas. A suspensão obtida foi levada ao tratamento hidrotérmico a 120°C por 24 horas, em um recipiente de teflon. Os sólidos foram separados em ambos os casos, por filtração e lavados quando a temperatura da autoclave atingiu a temperatura ambiente. As amostras foram sintetizadas seguindo este procedimento, variando-se a substituição entre os cátions divalentes Mg^{2+}/M^{2+} entre 25%, 50%, 75% e 100%, com o teor total de cátions divalentes $\frac{Mg^{2+}+M^{2+}}{Al^{3+}} = 2$, onde $M^{2+} = Co$ ou Ni . As amostras foram denominadas MX, onde M = Co ou Ni e X representa a substituição do metal e MXht para as amostras submetidas ao tratamento hidrotérmico.

5.2.3. Síntese através de hidrólise de uréia

Um método similar ao proposto por Benito, Labajos e Rives (2006) foi seguido. Uma solução (10 mL) contendo 0,5 mol L⁻¹ de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e $M^{2+}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, onde $M^{2+} = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ com relação molar $(Mg^{2+}+M^{2+})/Al^{3+}$ igual a 2, e a uréia, adicionada para atingir uma razão *uréia / íons do metal* de 10 foi colocado em um recipiente de teflon de uma estufa. Um programa de rampa de aquecimento foi feito da seguinte maneira: da temperatura ambiente até 120°C em 2 horas, em seguida as soluções foram mantidas a essa temperatura por 20 horas. Após a amostra ser resfriada à temperatura ambiente, o precipitado foi filtrado e lavado com água destilada até se obter pH neutro. Finalmente, os sólidos foram secos em temperatura ambiente no dessecador durante 7 dias. As amostras foram denominadas MgXU, onde onde X representa a substituição do metal.

5.3. CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras Mg₃U, Co₂5ht foram calcinadas usando uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, da temperatura ambiente até 800 °C e mantida nessa temperatura por 1h. Outra calcinação foi realizada usando o mesmo procedimento até a temperatura de 1200 °C.

Para a amostra Co₂5ht foi realizado a calcinação e medida de difração de raios X *in situ*, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), usando uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto até atingir 200°C e foi realizado a medida de DRX. A partir dessa temperatura esse procedimento se repetiu para as temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 950°C.

5.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Todos os reagentes são comerciais, Aldrich, sendo especificados como de alto teor de pureza (PA).

5.4.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho de todas as amostras foram obtidos utilizando um aparelho BOMEM MB 102, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Todas as amostras foram devidamente suportadas em KBr. Uma boa relação sinal-ruído foi obtida usando resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 64 acumulações.

5.4.2. Análise Termogravimétrica

Análises termogravimétricas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Os experimentos simultâneos TGA e DTA foram realizados sob atmosfera dinâmica de ar em um aparelho Shimadzu TG 60, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, da temperatura ambiente até 750 °C.

Análises termogravimétricas das amostras *HTMU* foram realizadas no CENPES. Os experimentos simultâneos TGA e DTA, para essas amostras foram realizados sob atmosfera de nitrogênio em um aparelho SDT Q600 V8.3 Build 101, usando uma taxa de aquecimento de 20 °C por minuto, da temperatura ambiente até 1000 °C.

5.4.3. Difração de Raios X

As amostras foram analisadas em um difratômetro Rigaku – Geiger Flex, com tubo de cobre ($K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$), monocromador de grafite e geometria de Bragg-Brentano, no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG. As fendas utilizadas em todas as medidas foram $DS = 1^\circ$, $SS = 1^\circ$, $RS = 0,6^\circ$ e $RSm = 0,8^\circ$. A tensão aplicada foi de 40 kV e a corrente de 30 mA. As amostras MgX e Mght foram realizadas na região de 5 a 80° em 2θ , com passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo por passo angular. A amostra Mg2ht foi também medida de 5 a 90° em 2θ com passo angular de $0,02^\circ$ por 15 segundos no difratômetro SIEMENS D5000. As medidas das amostras MX foram realizadas na região de 4 a 70° por 1 segundo.

As amostras foram analisadas em um difratômetro Bruker D8 Advanced, equipado com tubo de cobre ($K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$), filtro β de níquel e geometria de Bragg-Brentano, no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (UFF) em Niterói. As medidas das amostras MgXU, bem como suas calcinadas foram realizadas na região de 5 a 70° . Ambas as medidas tiveram tempo de contagem de 1 segundo e passo angular de $0,02^\circ$. As amostras MXU, MXht e os produtos de sua calcinação foram submetidos às mesmas condições de medida da amostra MgXU mas a varredura foi de 5 a 75° .

As amostras MXht também foram coletados dados de difração em temperatura ambiente usando o a linha D10B – XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, SP, Brasil), utilizando comprimento de onda $\lambda = 1,23981 \text{ \AA}$. A medida foi realizada no intervalo angular de $50-80^\circ$ em 2θ , com passo de $0,05^\circ$ com o feixe de entrada monitorado por um contador de cintilação para normalizar o decaimento do feixe.

5.4.4. Método de Rietveld

O refinamento utilizando o Método de Rietveld (Rietveld, 1969) foi realizado com o programa GSAS (Larson e Von Dreele, 1994) que possui distribuição livre e exibição gráfica de qualidade para os resultados esperados pelo Método.

O programa GSAS (*General Structure Analysis System*) é de autoria de Allen C. Larson e Robert B. Von Dreele, do Laboratório Nacional de Los Alamos (Estados Unidos) (Larson e Von Dreele, 1994). Trata-se de um pacote de programas (GSAS+EXPGUI)

utilizados para o processamento e análise de dados de difração de raios X ou nêutrons de mono e policristais. A versão atual do GSAS está escrita em linguagem FORTRAN e está disponível para os sistemas operacionais Windows e Linux.

5.4.5. Análise Elementar

A análise elementar de C, H e N foram realizadas em um analisador Perkin-Elmer modelo 2400 CHN, na central analítica da Universidade de São Paulo.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras são identificadas pela letra M que representa o metal do HTL seguidas do teor de substituição do metal que foi introduzido no lugar do magnésio, além das letras ht (submissão a tratamento hidrotérmico) e U (se for utilizado síntese por hidrólise de uréia). Se a amostra for calcinada, será acrescentada calc, além da temperatura de calcinação. Assim Co25 refere-se a hidrotalcita sintetizada com o pH variável, com 25% de substituição do magnésio pelo cobalto.

6.1. Caracterização de hidrotalcitas não substituídas

6.1.1. Síntese por pH variável

a) Análises Termogravimétricas

As amostras foram designadas como Mg1, Mg2, Mg3 e Mg4. A curva TG, Figura 13, mostra que os materiais apresentaram comportamento semelhante entre si, e com o perfil apresentado não é possível fazer uma análise de dados confiável, visto que há uma perda contínua de massa, da temperatura ambiente até a temperatura final da medida. Impossibilitando estabelecer até mesmo qual o tipo de resíduo obtido. A exceção ocorre para a amostra Mg4 que apresenta um perfil diferente de todas as outras.

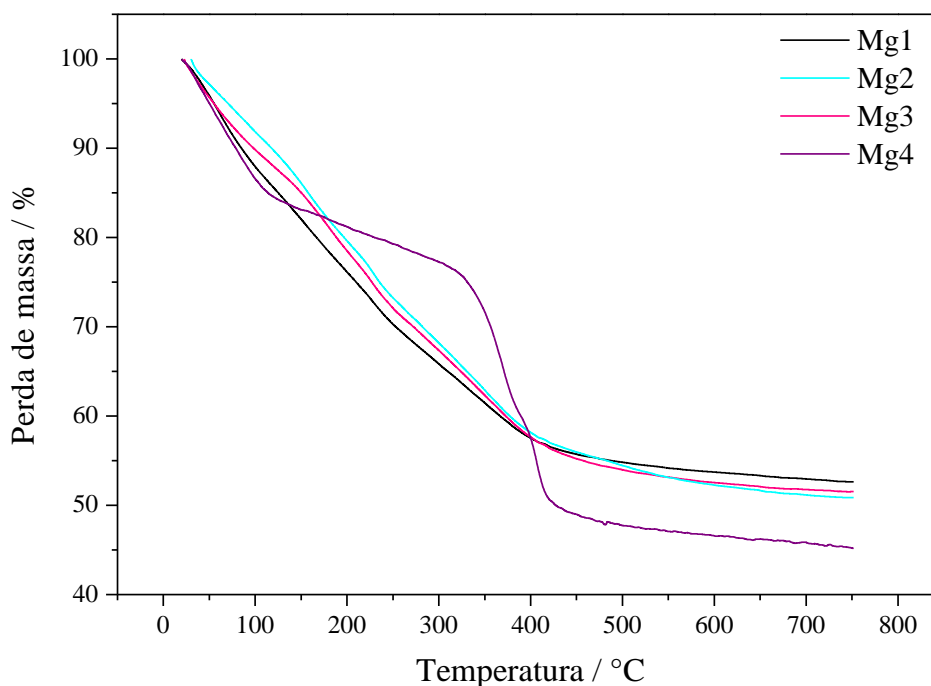


Figura 13. Análise Termogravimétrica das amostras Mg1, Mg2, Mg3 e Mg4.

O primeiro evento da análise térmica diferencial (DTA), Figura 14, exibe um máximo centrado em torno de 60°C para as amostras mais ricas em magnésio (razão molar de 3 e 4) e foi associado com a perda de moléculas de água nas regiões interlamelares, o qual é um processo reversível. Este processo conserva intacta a estrutura lamelar após o rompimento das ligações de hidrogênio das moléculas de água. O segundo evento endotérmico apresenta dois estágios, com máximo em torno de 200°C e um ombro em 250°C. Já a amostra Mg4 apresentou máximos em 360°C com ombro em 410°C. Este fato ocorre devido à decarbonatação (saída de CO_2), geralmente em temperaturas menores, e saída de moléculas de água devido aos grupos hidroxila das lamelas (acima de 350°C).

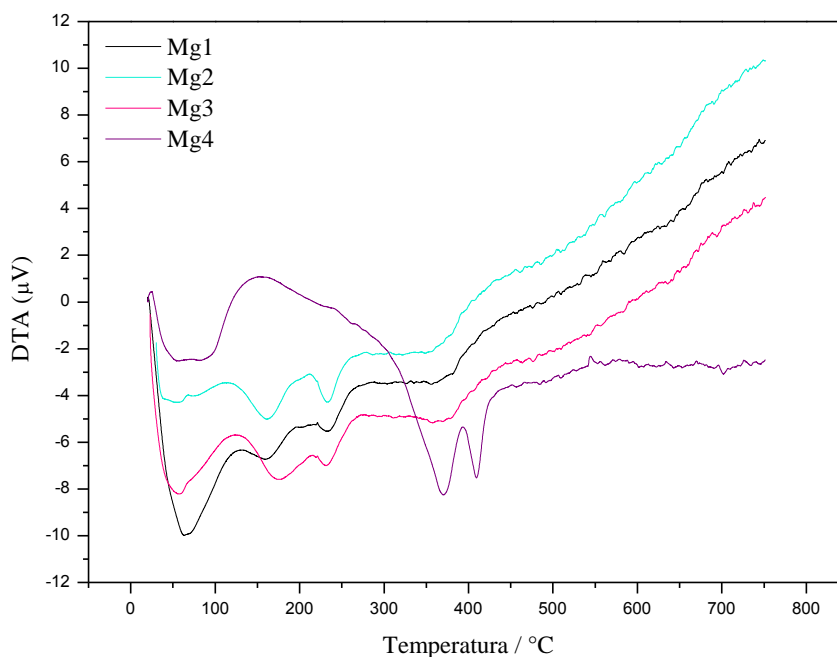


Figura 14. Análise DTA das amostras Mg1, Mg2, Mg3 e Mg4.

Percebe-se ainda que a perda de massa foi gradual e com temperaturas de perda de massa abaixo do que é reportado na literatura (Valcheva-Traykova, Davidova et al., 1993), o que pode ser atribuído a baixa cristalinidade das amostras sintetizadas dessa maneira.

b) Espectros vibracionais

Em todos os espectros, apresentados na Figura 15, as bandas são muito largas. A banda de menor intensidade em torno de 1637 cm^{-1} , presente em todos os espectros, refere-se à deformação angular das moléculas de água interlamelares. A banda em torno de 1384 cm^{-1} é atribuída ao estiramento antisimétrico do carbonato interlamelar. A banda em 588 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento $M - OH$ de $Mg - OH$ e $Al - OH$ e aparece somente nas amostras de razão molar 2 e 4 (Tao, Zhang et al., 2006).

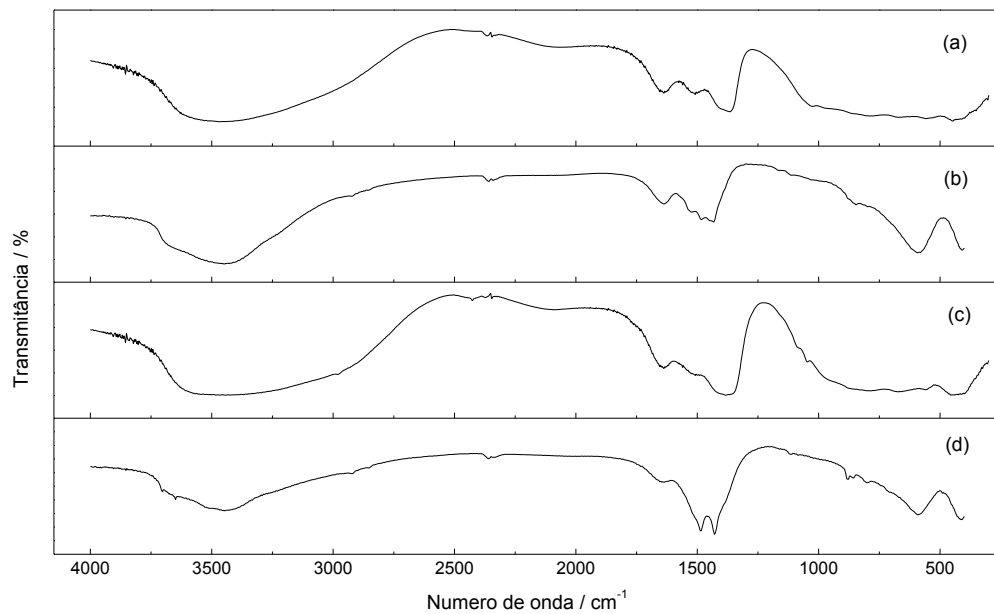


Figura 15. Espectro vibracional de infravermelho (a) Mg1; (b) Mg2; (c) Mg3; (d) Mg4.

c) Difração de raios x

O difratograma referente aos HDL sintetizados pelo método de pH variável (Fig. 16) mostra que os picos atribuídos aos HDL não foram muito bem definidos. Ressaltando que todas as amostras apresentam picos muito largos e de baixa intensidade, indicando uma cristalinidade muito baixa, com exceção da amostra Mg2 que apesar da baixa intensidade dos picos apresentou uma boa definição das linhas de difração e com isso uma maior cristalinidade. Em todas as amostras há uma reflexão em torno de $39,20^\circ$ em 2θ referente a fase brucita.

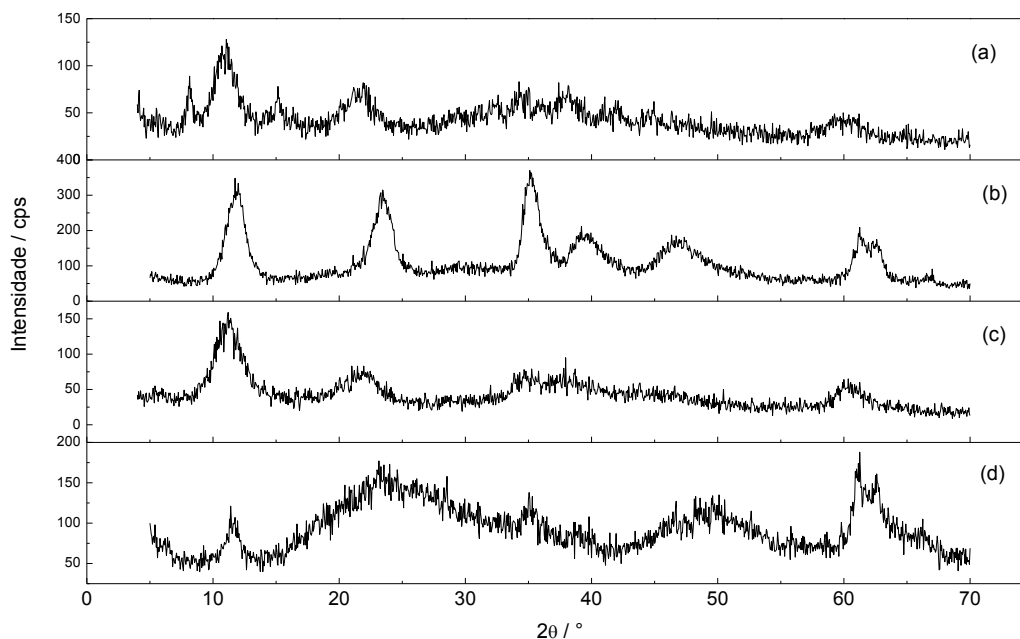


Figura 16. Padrão de difração de raios X das amostras (a) Mg1; (b) Mg2; (c) Mg3; (d) Mg4.

O difratograma da amostra Mg4 foi o menos cristalino e o que apresentou maior alargamento de todos os picos, principalmente na região de 13° a 40° em 2θ fazendo com que as linhas situadas nessa faixa não ficassem bem definidas. Resultado semelhante foi observado nas demais análises realizadas (TG e IV), indicando um perfil diferente para essa mesma amostra em relação às demais. Portanto, entre as quatro amostras sintetizadas, infere-se que a relação $Mg/Al = 2$ é a de maior cristalinidade. Apesar de apresentar estrutura cristalina característica dos HDL, as condições de síntese utilizadas não foram adequadas para o preparo das hidrotalcitas, portanto para a obtenção desses materiais, é necessário modificar a metodologia sintética. Após a identificação desta maior cristalinidade e pureza de fase da amostra Mg2 realizou-se o tratamento hidrotérmico.

6.1.2. Caracterização do composto sintetizado em pH variável e seguido de tratamento hidrotérmico

Para o tratamento hidrotérmico escolheu-se a amostra com a proporção $Mg/Al = 2$, que como discutido anteriormente é a mais cristalina.

a) Análises Termogravimétricas

A análise TG (Fig. 17) mostra a curva com patamares mais definidos de perda de massa para a amostra que sofreu o tratamento hidrotérmico, sugerindo que este tratamento

produz compostos com alto grau de cristalinidade. Isso pode ser observado pelas maiores temperaturas de perdas de massas, mostrando que tanto as águas interlamelares quanto os íons carbonato interagem mais fortemente com as lamelas.

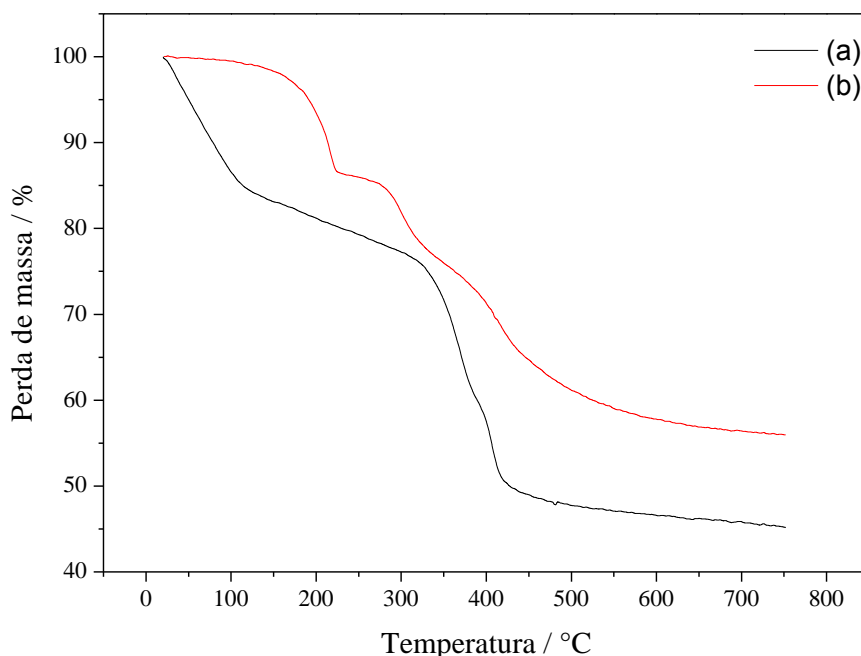


Figura 17. Análise termogravimétrica da amostra (a) Mg₂ e (b) Mg₂ht.

Percebe-se, ainda, que o tratamento hidrotérmico da amostra favorece a saída mais lenta das moléculas de água quanto à desidroxilação e descarbonatação. Esse resultado mostra a saída de 0,6 mol de água em 219,5°C, que corresponde a perda de 13,62% de massa. Os mesmos cálculos não podem ser feitos para amostra sem o tratamento térmico devido à falta de definição nos patamares de perda de massa.

b) Espectros vibracionais

O espectro de infravermelho (IV) é apresentado na Figura 18. Esse espectro apresenta uma banda larga e intensa, em torno de 3446 cm⁻¹, que é atribuída ao estiramento O – H [ν_(OH)] da água de hidratação e das hidroxilas do HDL. A faixa de 3000 a 3100 cm⁻¹ é descrita como ν_(OH) das moléculas de água interlamelares envolvidas em ligação de hidrogênio com os ânions CO₃²⁻ (Theo Kloprogge e Frost, 1999; Tao, Zhang et al., 2006). Essa banda aparece como um ombro em 3070 cm⁻¹. A banda de menor intensidade em torno de 1595 cm⁻¹ refere-se à deformação angular das moléculas de água interlamelares. As bandas em torno de 1356 a 1402 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento antisimétrico do carbonato interlamelar e em torno de

950 cm^{-1} à deformação angular do carbonato. As bandas em 789, 679 e 552 e 453 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento $M-OH$ de $Mg-OH$ e $Al-OH$ (Frost, Bahfenne et al., 2008; Panda, Srivastava et al., 2008). Pode-se observar que todas as bandas são muito mais estreitas que as amostras que não sofreram o processo de tratamento hidrotérmico (Figura 15) sugerindo uma maior cristalinidade dessas amostras.

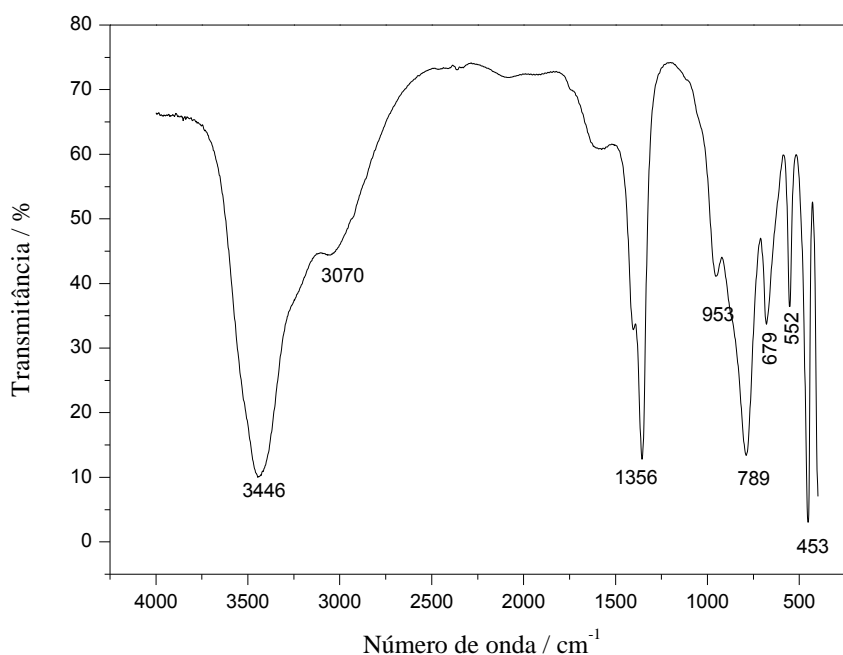


Figura 18. Espectro vibracional de infravermelho da amostra Mg2ht.

c) Difração de raios x

Como mostrado no difratograma (Fig. 19), esta amostra apresenta picos bem definidos, estreitos e em posições características de um HDL (Hall, Allen et al., 1991). Foi realizado o refinamento Rietveld usando o programa GSAS (Larson e Von Dreele, 2001), usando como modelo inicial os parâmetros estruturais reportados por Hall, Allen e Brown; 1991. O refinamento inclui a função polinomial Chebyshev (Larson e Von Dreele, 2001) de primeiro tipo para a linha base (background) e uma função pseudo Voigt (Larson e Von Dreele, 2001) modificada para a função de perfil dos picos. A correção de March-Dollase (McCusker, Von Dreele et al., 1999) foi empregada como modelo de orientação preferencial.

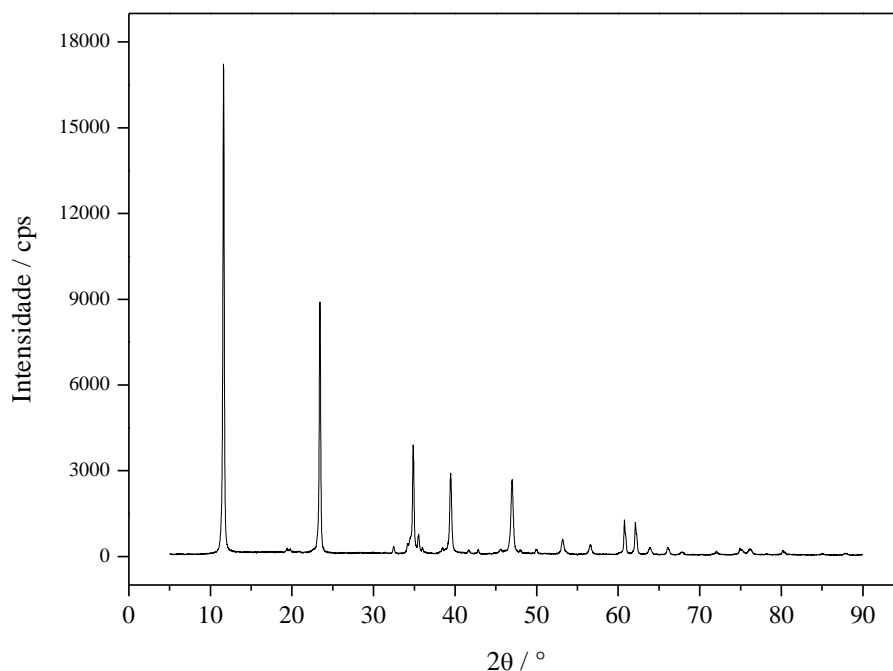


Figura 19. Padrão de difração de raios X de Mg₂ht.

O padrão de difração de raios X mostra que o tratamento hidrotérmico é um ótimo procedimento para aumentar a cristalinidade. Nenhuma outra fase cristalina foi formada nesse tratamento, podendo, portanto, ser utilizado para melhorar a qualidade da estrutura cristalina das hidrotalcitas. O DRX mostra linhas finas e muito intensas que são atribuídas aos planos de difração (003), (006) e (009). O pico em cerca de $2\theta = 60^\circ$ ($d = 1,54 \text{ \AA}$) foi indexado como planos de difração (110) em relação aos eixos hexagonais e é independente do tipo de ânion interlamelar (Duan e Evans, 2006). O seu valor corresponde à metade do parâmetro de rede a , ou seja, $a = 2d_{(110)}$. Todos os picos de difração podem ser indexados como uma estrutura romboédrica com os parâmetros de rede refinados de a e c , como é mostrado na Tabela 6. O Refinamento Rietveld é apresentado na Figura 20.

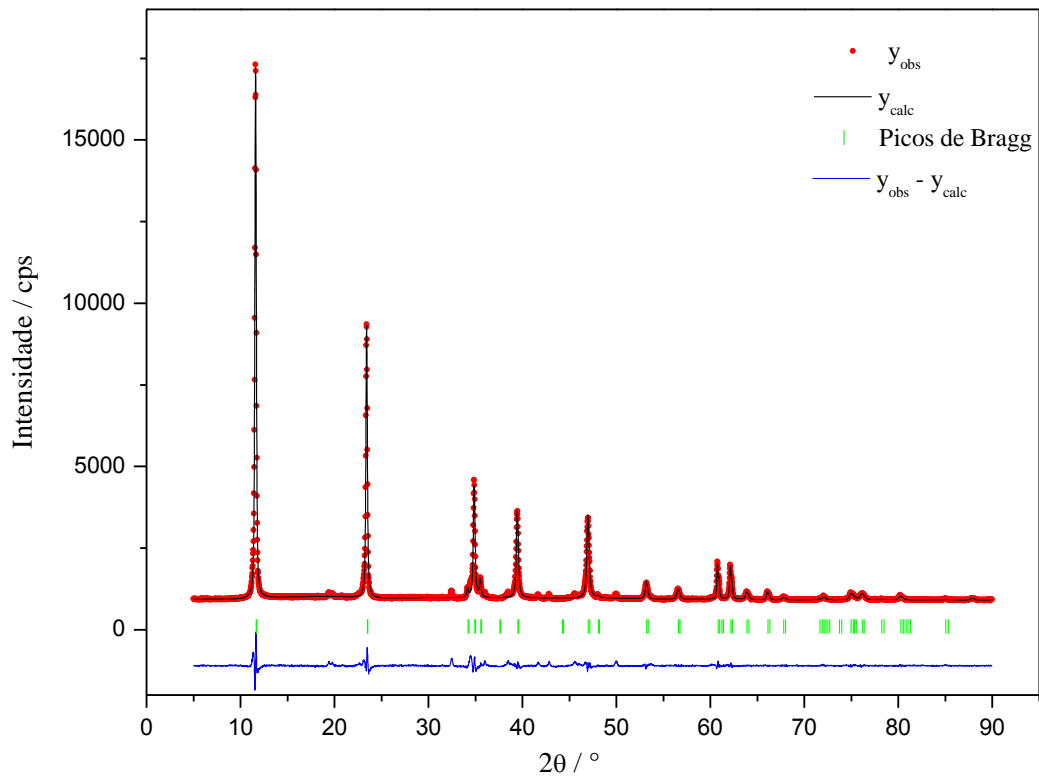


Figura 20. Padrão de difração observado (pontilhado em preto) e calculado (linha vermelha) para a amostra Mg₂ht. Os picos de Bragg são apresentados em verde. A diferença é mostrada em azul.

Após o refinamento Rietveld foi possível constatar que essa amostra apresenta um alto grau de cristalinidade e não possui reflexões referentes a outras fases. Os parâmetros de ajuste do refinamento, utilizando-se de 28 variáveis estão descritos na Tabela 6. As distâncias e ângulos de ligação para a estrutura final estão listados na Tabela 7.

Tabela 6. Dados cristalográficos após o refinamento Rietveld.

Fórmula	$Mg_{0,64}Al_{0,36}(OH)_2(CO_3)_{0,18} \cdot 0,60H_2O$	Parâmetros de rede iniciais (Hall, Allen et al., 1991)
Sistema Cristalino	Trigonal	Trigonal
Grupo espacial	R-3m	R-3m
a / Å	3,04331(8)	3,066045(19)
c / Å	22,694(8)	22,5931129(3)
$\alpha = \beta / ^\circ$	90.00	90.00
$\gamma / ^\circ$	120.00	120.00
V / Å³	182,03(1)	
Z	3	
R_p / %	7,81	
R_{wp} / %	10,84	
R_F / %	4,64	
χ^2	2,386	

Observa-se que o metal da hidrotalcita (Mg e Al) apresentam uma estrutura octaédrica distorcida, pois os ângulos de ligação M-O(1) são diferentes entre si e diferentes de 90°, fazendo com que suas distâncias sejam aumentadas. A estrutura final obtida está mostrada na Figura 21. O oxigênio denominado O(1) é o que se encontra ligado ao metal, portanto é o que fica na camada tipo brucita. Já o oxigênio denominado O(2) é proveniente dos ânions interlamelares.

Tabela 7. Distâncias e ângulos de ligação da amostra Mg2ht.

Distância / Å	
Mg,Al-O(1)	2,03161(4)
C-O(2)	1,09596(3)
O(1)-O(1)	2,692(1)
O(1)-O(2)	2,840(1) / 3,721 / 4,562(1)
Ângulo / °	
O(1)-Mg,Al-O(1)	97,004(1)
O(1)-Mg,Al-O(1)	82,996(1)
O(2)-C-O(2)	119,86(33)

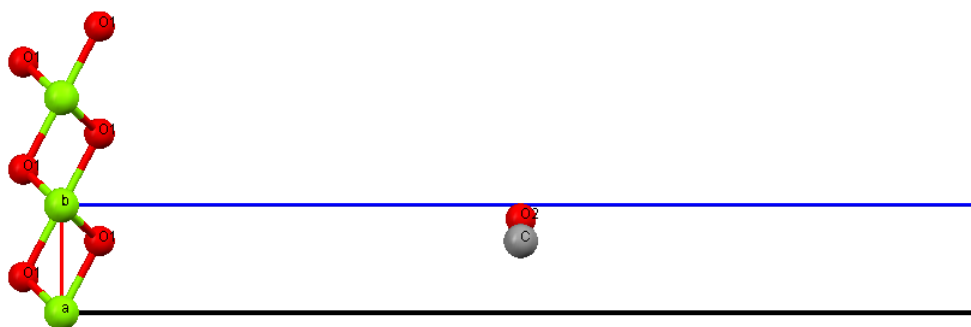


Figura 21. Fragmento da estrutura da hidrotalcita após o refinamento.

6.1.3. Caracterização dos compostos obtidos pela síntese de uréia

a) Análises Termogravimétricas

A partir das análises termogravimétricas (Fig. 22) é possível observar que há um aumento da primeira perda de massa nas amostras mais ricas em alumínio, ou seja, aumenta a perda de massa na sequência $Mg_4U(9,4\%) > Mg_3U(11,6\%) > Mg_2U(11,7\%) > Mg_1U(12,0\%)$ referente à saída de moléculas de água. Essa sequência se mantém para os outros dois patamares de perda de massa. O aumento da perda de massa é acompanhado também do aumento da temperatura de perda de massa.

É interessante notar que a perda de massa ocorre a altas temperaturas com amostras ricas em alumínio (Mg_1U e Mg_2U) pois, indica uma forte ligação de hidrogênio e aumenta a estabilidade estrutural de materiais ricos em alumínio. Além disso, nessas amostras ocorre perda de massa continuamente acima de $400^{\circ}C$, enquanto que nas amostras ricas em magnésio observa-se a formação de um patamar. Pode-se inferir que ocorre um processo de desidratação-desidroxilação combinados. Pode-se concluir que as amostras ricas em alumínio tem grupos $-OH$ mais próximos, e apresentam uma maior tendência a desidroxilação com o aquecimento do que os grupos mais espaçados nas amostras com razão $Mg:Al$ iguais a 3 e 4.

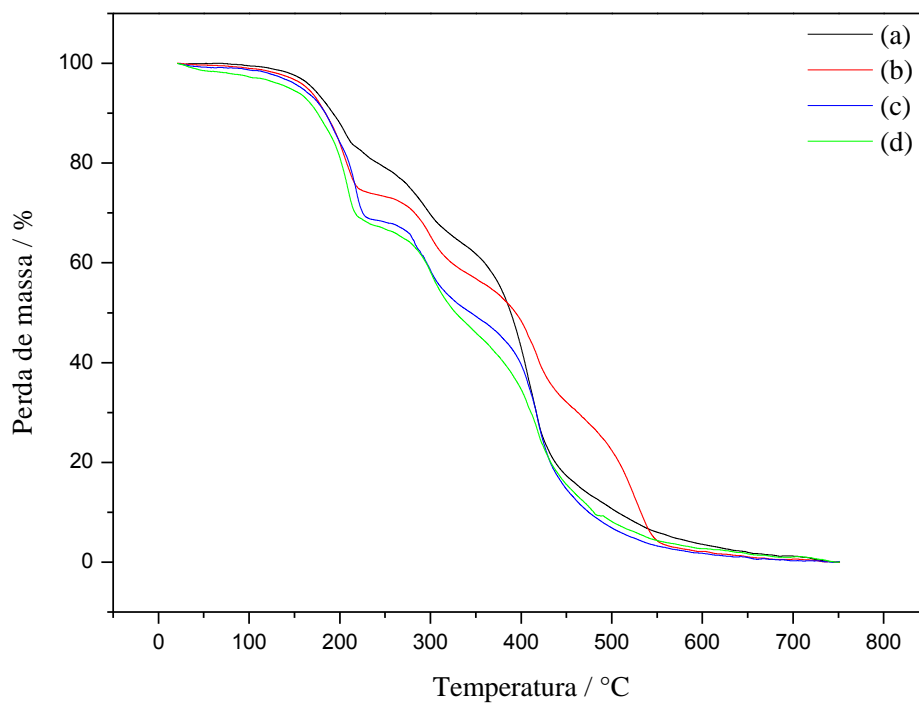


Figura 22. Análise Termogravimétrica das amostras (a)Mg1U; (b)Mg2U; (c)Mg3U; (d) MgU.

b) Espectros vibracionais

Os espectros na região do infravermelho são apresentados na Figura 23.

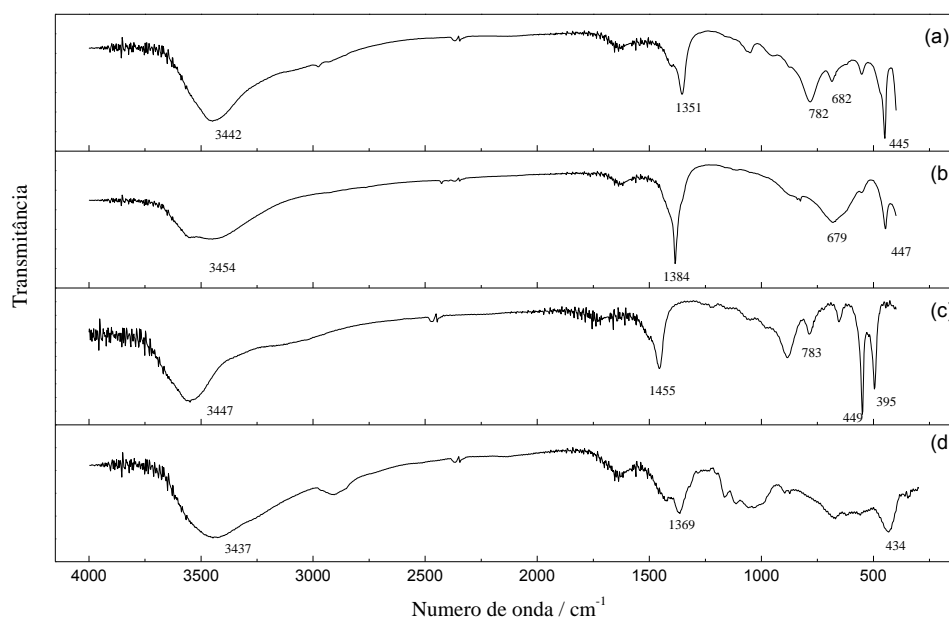


Figura 23. Espectro vibracional de infravermelho das amostras (a)Mg1U; (b)Mg2U; (c)Mg3U; (d)Mg4U.

A banda em torno de 1370 e 1350 cm^{-1} , presente em todos os espectros, confirma que os ânions carbonato foram formados durante a hidrólise da uréia. O modo ν_4 do carbonato em 670-680 cm^{-1} apresenta uma banda pouco intensa, mas também pode ser identificada. As bandas em baixos números de onda são atribuídas às vibrações das ligações *M-O*, *M-O-M* e *O-M-O* (Yang, Yu et al., 2004).

c) Difração de raios x de policristais

A amostra Mg1U apresenta os picos que são característicos de hidrotalcita, entretanto os picos são um pouco alargados e assimétricos e contam com a contribuição de alguns picos que não são característicos de uma hidrotalcita. A amostra Mg2U foi a única amostra que apresentou todos os picos característicos de uma hidrotalcita, o que confirma que é a hidrotalcita pura, pois não apresenta reflexões características de outras fases. Para Mg3U não há a presença de picos da uréia. Também não apresenta picos referentes a óxidos simples. A hidrotalcita Mg4U tem picos em 13,75°, 15,20° e 30,75° que não são de uma HT característica (sistema romboédrico e grupo espacial R-3m), indicando a presença de outras fases, entretanto não há picos referentes as fases MgO e Al₂O₃ e também não foram detectadas fases cristalinas relativas aos hidróxidos simples dos metais.

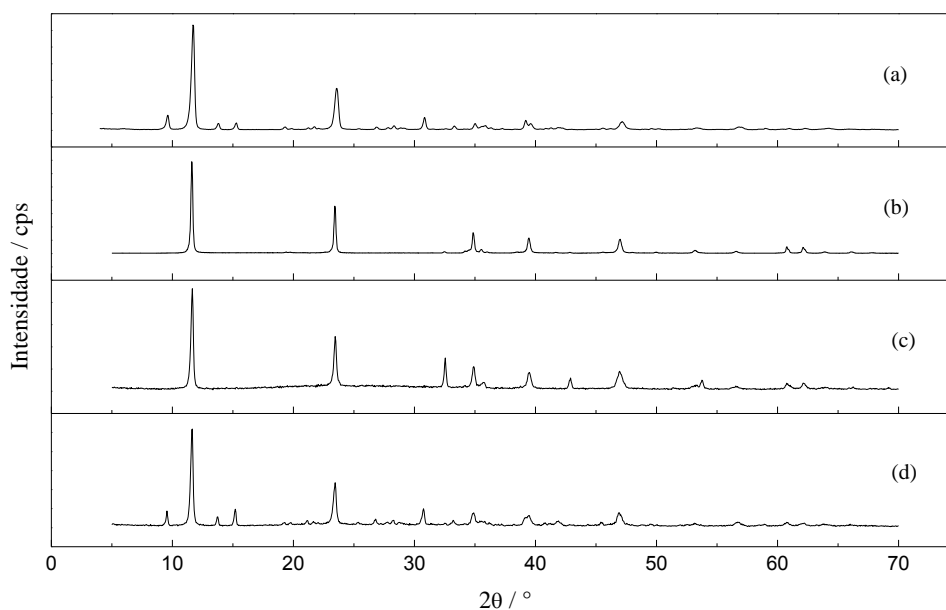


Figura 24. Padrão de difração de raios X das amostras (a) Mg1U; (b)Mg2U; (c)Mg3U; (d)Mg4U.

Apesar de apresentar elevada cristalinidade e com picos característicos de hidrotalcitas, o material apresentou outras fases que não se referem aos HDL que ainda não foram indexadas (com exceção da amostra Mg2U), provavelmente porque as condições de síntese utilizadas não foram adequadas para o preparo das mesmas, necessitando de alterações.

6.1.3.1. Estudo do efeito memória

Este estudo foi realizado com o objetivo de verificar a capacidade de regeneração da estrutura lamelar da hidrotalcita pela simples exposição do material calcinado à atmosfera, onde há a presença de dióxido de carbono e umidade, e caracterizá-la por espectroscopia de infravermelho e difração de raios X.

Para este estudo utilizou-se a amostra Mg3U, e para isto foram realizadas duas calcinações, uma a 800°C e outra a 1200°C e posterior exposição por 1 semana ao ambiente.

a) Espectros vibracionais

A estabilidade térmica da hidrotalcita foi estudada através das amostras calcinadas a 800°C e em 1200°C e a modificação da estrutura da hidrotalcita foi monitorada através da saída dos ânions carbonato e das hidroxilas. O monitoramento da regeneração da hidrotalcita foi realizado pela medida da intensidade da banda de carbonato em torno de 1360 cm^{-1} . Os espectros vibracionais mostram claramente essa mudança estrutural devido ao desaparecimento das bandas entre 1600-1300 cm^{-1} características de CO_3^{2-} e OH. A Figura 25 mostra os espectros vibracionais na região do infravermelho da amostra HTMg3U e os produtos obtidos pelas calcinações a 800 e 1200 °C.

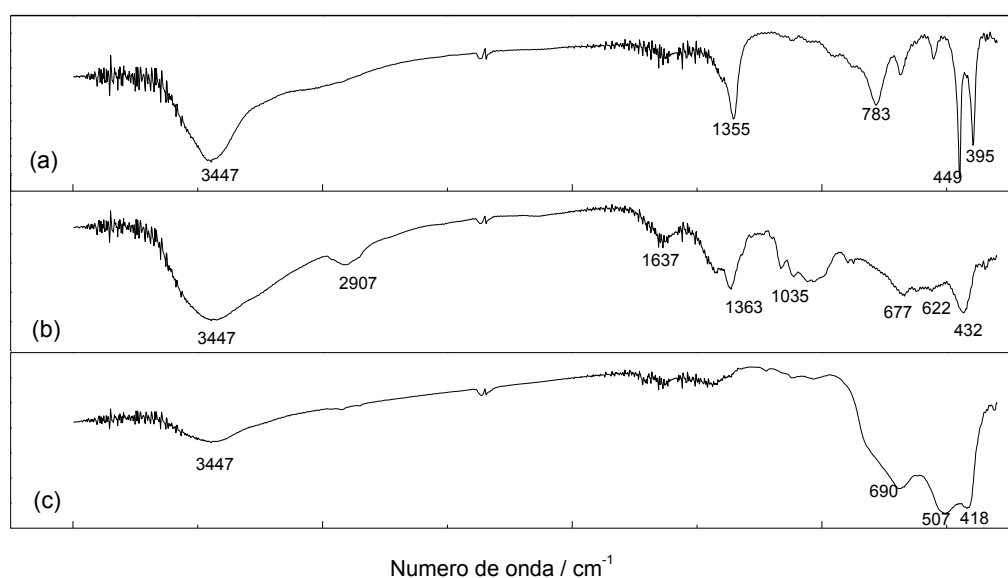


Figura 25. Espectro vibracional de infravermelho de (a) Mg3U (b) Mg3Ucalc800 e (c) Mg3Ucalc1200 ex-situ.

Após a calcinação da amostra Mg3U a 1200°C, mudanças significativas no espectro de infravermelho da amostra foram observados (Fig. 25c). A ausência do ombro em 3000 cm^{-1} foi relacionada com o desaparecimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e ânions carbonato da região intercalar. A ausência do ombro em 3000 cm^{-1} revela uma estrutura interlamelar desordenada das amostras calcinadas a 800°C. A baixa cristalinidade evidenciada pelo DRX, também foi indicado nos espectros IV pela banda pouco intensa entre 400-500 cm^{-1} (Jitianu, Bălăsoiu et al., 2000). Entre 450 e 400 cm^{-1} surgiu uma banda, que é uma superposição das bandas características de estiramento de MgO e Al_2O_3 . Uma banda

ampla e intensa na região de 690 cm^{-1} com vários ombros (955 , 690 , 507 e 418 cm^{-1}) foi detectado. A banda é constituída pelas vibrações características de MgO , Al_2O_3 , e MgAl_2O_4 (Valcheva-Traykova, Davidova et al., 1993). Já o espectro de IV da amostra calcinada a 800°C mostra que as bandas apresentadas na amostra não calcinada são as mesmas, entretanto se mostram menos definidas e intensas. As bandas de grupos hidroxila são pouco intensas, provavelmente porque nesta amostra as moléculas de água encontram-se apenas adsorvidas na superfície externa das partículas.

b) Difração de raios x de policristais

Os difratogramas dos materiais, em temperaturas distintas, indicam transformações estruturais distintas, como pode ser observado na Figura 26.

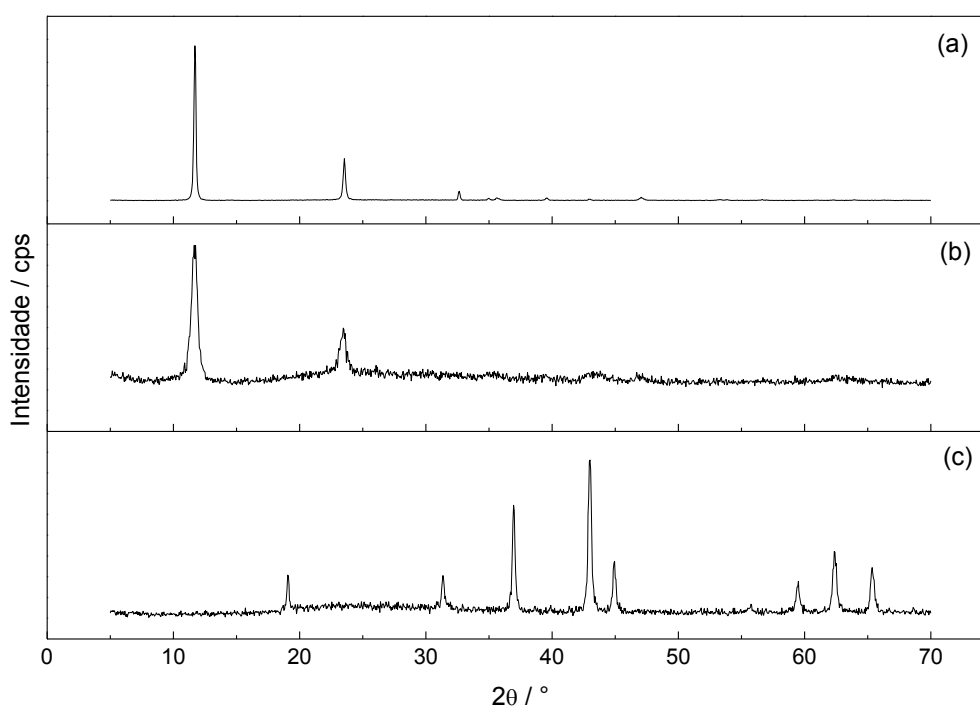


Figura 26. Padrão de difração de raios X de (a) Mg_3U (b) $\text{Mg}_3\text{Ucalc}800$ e (c) $\text{Mg}_3\text{Ucalc}1200$.

Os difratogramas mostram o efeito da calcinação sobre as mudanças estruturais do material MgU . A estrutura da hidrotalcita (Fig. 26-a) é destruída, dando lugar a uma fase de pobre cristalinidade com estrutura de óxido de magnésio e espinélio Mg-Al (MgAl_2O_4). O aumento da temperatura de calcinação para 1200°C (Fig. 26-c) resulta no aparecimento de uma fase de óxido de alumínio e magnésio do tipo espinélio. O espinélio é um óxido misto de

fórmula geral AB_2O_4 , com estrutura cúbica e grupo espacial Fd-3m. Sua célula unitária contém 8 cátions A, 16 cátions B, e 32 átomos de oxigênio.

Observa-se o efeito memória na hidrotalcita calcinada a 800°C (Fig. 26-b) pois a mesma apresentou um padrão de difração muito parecido com o de uma hidrotalcita. No entanto, pode-se dizer que a calcinação a 800°C é um método útil para purificar as hidrotalcitas, já que a amostra calcinada a 800°C apresenta apenas picos referentes a hidrotalcita, enquanto na amostra não calcinada há a presença de outra fase (ainda não indexada com o pico $2\theta = 14,6^\circ$).

Na amostra Mg3Ucalc1200 há a presença de picos referentes ao espinelio $MgAl_2O_4$, (em $18,70^\circ$, $36,95^\circ$ e $43,00^\circ$) e alguns picos referentes ao MgO que possui simetria Fm-3m (em $39,90^\circ$ e $62,35^\circ$). Esse resultado mostra que a amostra calcinada não voltou para a fase hidrotalcita, confirmando que acima de 1200°C não há o efeito memória (Chagas, 2010).

6.2. Caracterização das hidrotalcitas substituídas por metais da primeira série de transição

6.2.1. Síntese por pH variável e pH variável seguido de tratamento hidrotérmico

6.2.1.1. Caracterização dos compostos de Cobalto

Os materiais sintetizados pela substituição do Mg^{2+} pelo Co^{2+} , as amostras foram designadas como Co0, Co25, Co50, Co75 e Co100. Na Tabela 8 estão dispostos os materiais sintetizados:

Tabela 8. Descrição dos materiais preparados.

Co0 (MgAl)	Co0ht (MgAlht)
Co25	Co25ht
Co50	Co50ht
Co75	Co75ht
Co100	Co100ht

ht – significa submetido ao tratamento hidrotérmico.

a) Análises Termogravimétricas

As curvas termogravimétricas sem tratamento hidrotérmico são apresentadas na Figura 27 e são bastante semelhantes. As amostras de Co-HTL apresentam três grandes perdas de massa. A primeira perda ocorre desde a temperatura ambiente até 110 °C, corresponde à perda de moléculas de água interlamelares e corresponde a 9% do peso inicial. Uma segunda perda acima de 200 °C que se estende a temperaturas mais elevadas é quase concluída até 300 °C e corresponde a 12% de perda de massa. A terceira perda é concluída por volta de 405 °C e é devido à desidroxilação do hidróxido das lamelas, bem como a perda do carbonato interlamelar.

Para as amostra com taxas mais elevadas de substituição de magnésio por cobalto ocorrem com menores perdas de massa e temperaturas mais elevadas, indicando que as águas interlamelares são mais fortemente ligadas e com estruturas mais organizadas e, portanto, mais cristalinas. As temperaturas da primeira e segunda perda de massa são aproximadamente iguais para todas as amostras, exceto para a amostra Co0. Esta perda é basicamente constituída de água interlamelar. Perdas acima de 200 °C também diferem nos detalhes e basicamente provem da decomposição dos ânions interlamelares e da desidroxilação das lamelas.

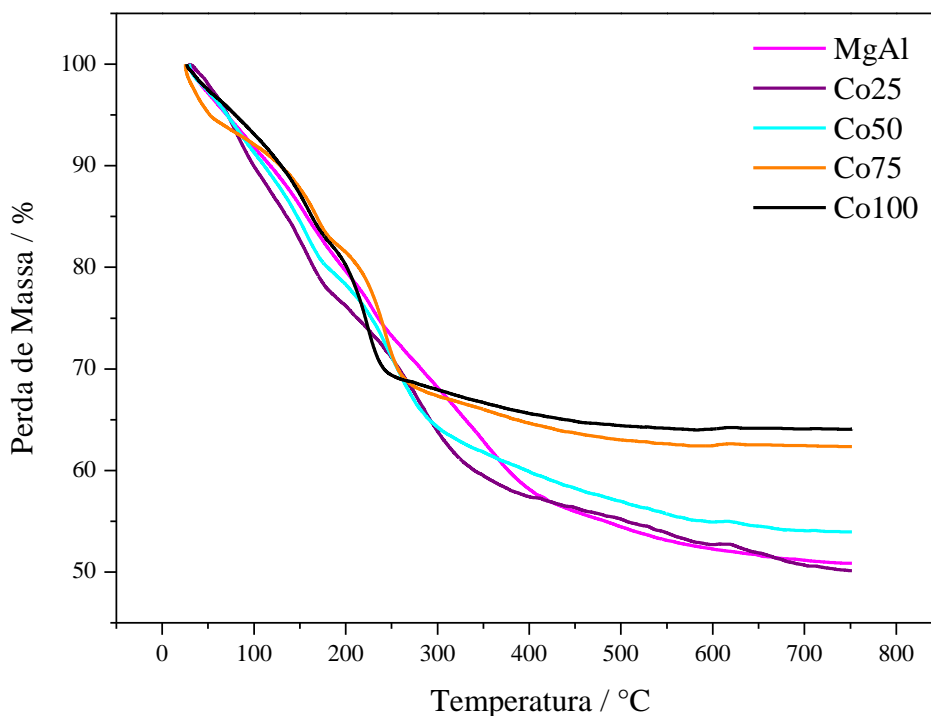


Figura 27. Análise Termogravimétrica das amostras CoX.

As amostras que foram submetidas ao tratamento hidrotérmico, Figura 28, mostram um comportamento bem distinto das amostras não tratadas, por exemplo, as temperaturas de perda de massa são mais elevadas para todas as amostras, o que pode indicar um maior grau de cristalinidade destes compostos. Além disso, essas amostras apresentam níveis de perda de massa mais definidos do que aquelas sem o mesmo tratamento. Observa-se ainda nos compostos hidrotratados, a tendência de que o aumento no teor de cobalto diminui a estabilidade térmica do HDL uma vez que as maiores taxas de substituição de cobalto por magnésio ocorrem com perdas de massa em mais baixas temperaturas. Na Tabela 9 estão listadas as perdas de massa para as amostras de HDL contendo cobalto.

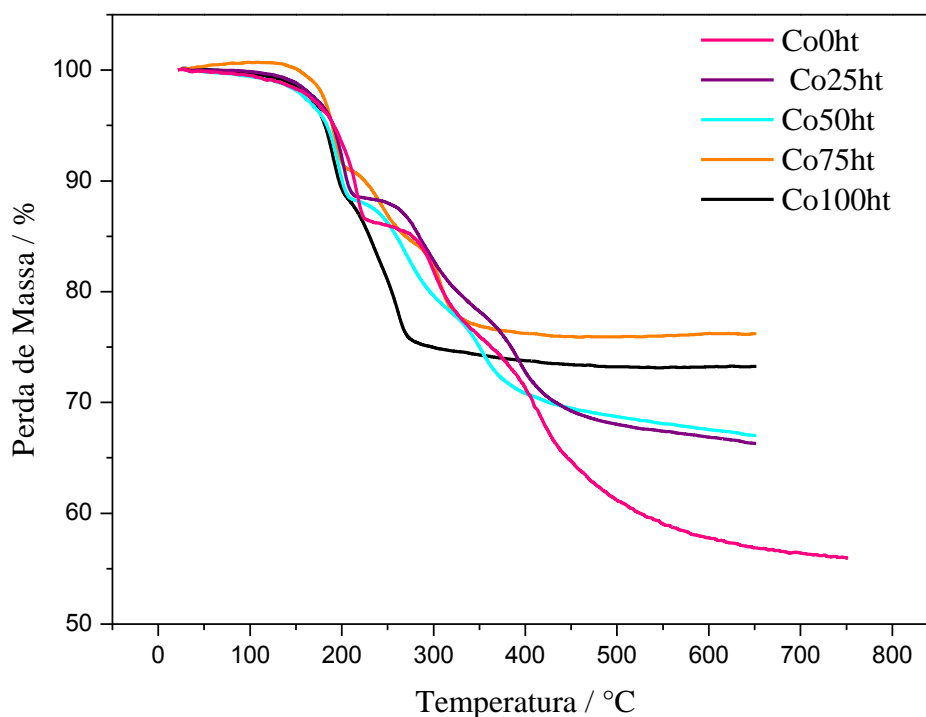
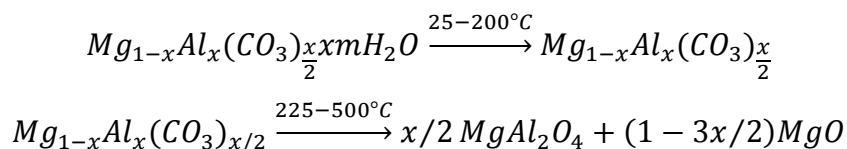


Figura 28. Análise Termogravimétrica das amostras CoXht.

A decomposição das hidrotalcitas de cobalto é muito semelhante à decomposição de hidrotalcitas de Mg e pode ser representada pela seguinte reação (Theo Kloprogge e Frost, 1999; Kloprogge, Frost et al., 2004).



Em todas as amostras também pode formar óxidos mistos de magnésio e alumínio ou de cobalto e alumínio, do tipo espinélio, além de formar óxidos puros de cada cátion metálico (Kanezaki, 1998).

Tabela 9. Dados TGA/DTA da hidrotalcitas CoX.

Amostra	T / °C	Maximo DTA / °C	Perda de massa observada / %	Perda de massa calculada / %
Co0	TA-110	-	-	
	80-290	219,5	13,6	13,35
	290-420	304,5	9,6	13,35
	>418	418,5	20,0	
Co25	TA-110	85	9,96	10,64
	80-290	163,9	12,2	12,74
	290-420	299	20,24	
	>420	-	7,19	
Co50	TA-110	78,8	8,83	9,98
	80-290	183,3	10,51	11,98
	290-420	265,9	16,08	
	>420	-	9,42	
Co75	TA-110	42,6	5,28	9,4
	80-290	172,5	11,93	11,29
	290-420	243,9	14,2	
	>420	-	5,2	
Co100	TA-110	-	-	
	80-290	163,2	17,3	8,89
	290-420	225,4	13,1	10,67
	>420	-	4,91	

Tabela 10. Dados TGA/DTA da hidrotalcitas CoXht.

Amostra	T / °C	Máximo DTA / °C	Perda de massa observada / %	Perda de massa calculada / %
Co0ht	RT-210	219,5	13,7	13,35
	210-260	304,5	9,59	13,35
	>260	418,6		
Co25ht	RT-210	205,6	11,6	10,64
	210-260	292,9	9,8	12,74
	>260	394,9		
Co50ht	RT-210	200,6	11,8	9,98
	210-260	271,9	9,25	11,98
	>260	355,5		
Co75ht	RT-210	196,5	9,7	9,4
	210-260	246,5	5,84	11,29
	>260	310,5		
Co100ht	RT-210	195,5	11,9	8,89
	210-260	230,2	0	10,67
	>260	262,6		

b) Absorção Atômica

Os valores calculados e experimentais para as amostras de cobalto são apresentados na Tabela 11 e mostram que a substituição do magnésio por cobalto foi satisfatória. Assim, estes resultados comprovam que houve uma substituição efetiva do magnésio por cobalto em hidrotalcita. Apenas a amostra do Co25ht mostrou uma substituição além do esperado, em que parte do magnésio inicial não foi incorporada na amostra, e provavelmente foi perdido no líquido filtrado. A perda de magnésio pode ser devido ao pH elevado, entre 11 e 12, medido durante a precipitação e envelhecimento da suspensão. Percebe-se que as amostras não tratadas termicamente apresentam valores $M(II) / M(III)$ diminuindo com a crescente substituição do cobalto nas lamelas. O oposto ocorre com as amostras tratadas termicamente, indicando que esse tratamento é um bom método para a incorporação de cobalto na camada tipo brucita.

Tabela 11. Absorção Atômica das amostras CoX e CoXht.

	vHTCo25		vHTCo50		vHTCo75		vHTCo100	
	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %
Mg	13,8	12,96	8,6	6,28	4,1	2,48	0	0
Co	11,1	14,43	20,9	20,28	29,5	28,45	37,2	33,03
Al	11,5	8,31	10,8	7,11	10,2	8,23	9,6	8,61
M²⁺/M³⁺	2,53		2,30		1,94		1,76	
	vHTCo25ht		vHTCo50ht		vHTCo75ht		vHTCo100ht	
	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %
Mg	13,8	11,54	8,6	6,85	4,1	4,18	0	0
Co	11,1	15,05	20,9	24,05	29,5	29,12	37,2	40,24
Al	11,5	9,46	10,8	9,38	10,2	7,72	9,6	8,15
M²⁺/M³⁺	2,08		1,99		2,33		2,26	

Os dados de Absorção Atômica mostram que as taxas mais elevadas de substituição de magnésio (75% e 100%) favorecem a saída de íons de magnésio para a entrada do metal trivalente (Al (III)). O que pode indicar que o aumento da temperatura durante o tratamento hidrotérmico favorece o rompimento da ligação Mg-OH e a formação da ligação Al-OH. Há também uma tendência a diminuir a quantidade de moléculas de água no espaço interlamelar quando a amostra é submetida ao tratamento hidrotérmico, que pode ser claramente observado pela análise termogravimétrica. Isto pode ser devido a uma melhor organização desta região no estado sólido. As composições químicas das amostras investigadas, a análise da combinação elementar e absorção atômica, são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12. Composição da amostras CoX e CoXht.

Composição Nominal	Amostra CoO	Amostra Co0ht
MgAl	$[Mg_{0,63}Al_{0,37}(OH_{1,90})](CO_3)_{0,23}1,8H_2O$	$[Mg_{0,51}Al_{0,31}(OH_{1,94})](CO_3)_{0,19}1,8H_2O$
Composição Nominal	Amostra CoX	Amostra CoXht
25%Co	$[Mg_{0,49}Co_{0,23}Al_{0,28}(OH_{1,92})](CO_3)_{0,17}1,8H_2O$	$[Mg_{0,44}Co_{0,24}Al_{0,32}(OH_{2,22})](CO_3)_{0,17}1,3H_2O$
50%Co	$[Mg_{0,30}Co_{0,40}Al_{0,30}(OH_{1,92})](CO_3)_{0,19}2,3H_2O$	$[Mg_{0,27}Co_{0,39}Al_{0,33}(OH_{1,98})](CO_3)_{0,18}1,3H_2O$
75%Co	$[Mg_{0,11}Co_{0,54}Al_{0,35}(OH_{1,95})](CO_3)_{0,20}1,4H_2O$	$[Mg_{0,17}Co_{0,52}Al_{0,30}(OH_{1,90})](CO_3)_{0,20}1,3H_2O$
100%Co	$[Co_{0,64}Al_{0,36}(OH_{2,06})](CO_3)_{0,15}1,3H_2O$	$[Co_{0,69}Al_{0,31}(OH_{1,92})](CO_3)_{0,19}1,0H_2O$

A Tabela 13 apresenta as ocupações de cada sítio metálico na estrutura do HLT em função da substituição do cobalto, considerando que todos os íons metálicos estão nas lamelas tipo hidrotalcita. Os resultados foram obtidos com base nos valores experimentais de absorção atômica (Tabela 11).

Tabela 13. Ocupação do sítio octaédricos pelos cátions metálicos Mg, Co e Al.

Ocupação do sítio octaédrico	Co0ht	Co25ht	Co50ht	Co75ht	Co100ht
Mg	0,5895	0,4394	0,2717	0,1806	0,00
Co	0,00	0,2364	0,3935	0,5192	0,6935
Al	0,4105	0,3242	0,3348	0,3002	0,3238
Substituição / %	0	35	59	74	100

c) Espectros vibracionais

O espectro vibracional na região do infravermelho das hidrotalcitas apresenta, em todos os espectros (Figuras 29 e 30), uma banda larga e intensa, em torno de $3400\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$, que é atribuída ao estiramento $O - H$ da água de hidratação e as hidroxilas das HTC. A faixa de $3000\text{ a }3100\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à ligação de hidrogênio da água interlamelar com os ânions CO_3^{2-} . Essa banda aparece como um ombro e é somente observada em amostras que foram submetidas ao tratamento hidrotérmico e se desloca para números de onda mais elevados com a substituição crescente de cobalto. Este fato indica que há uma maior interação de hidrogênio em substituições maiores de cobalto, levando à conclusão de que as hidrotalcitas ricas em cobalto favorecem a formação de materiais mais cristalinos (Panda, Srivastava et al., 2008). A banda situada em 1640 cm^{-1} e 1595 cm^{-1} é característica de deformação angular (δ_{HOH}) da molécula de água, e a banda situada em torno de 770 cm^{-1} , é atribuída à deformação das moléculas de água interlamelares. As bandas em torno de 1356 e 1402 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento antisimétrico do carbonato interlamelar e em torno de 850 cm^{-1} a deformação angular do carbonato.

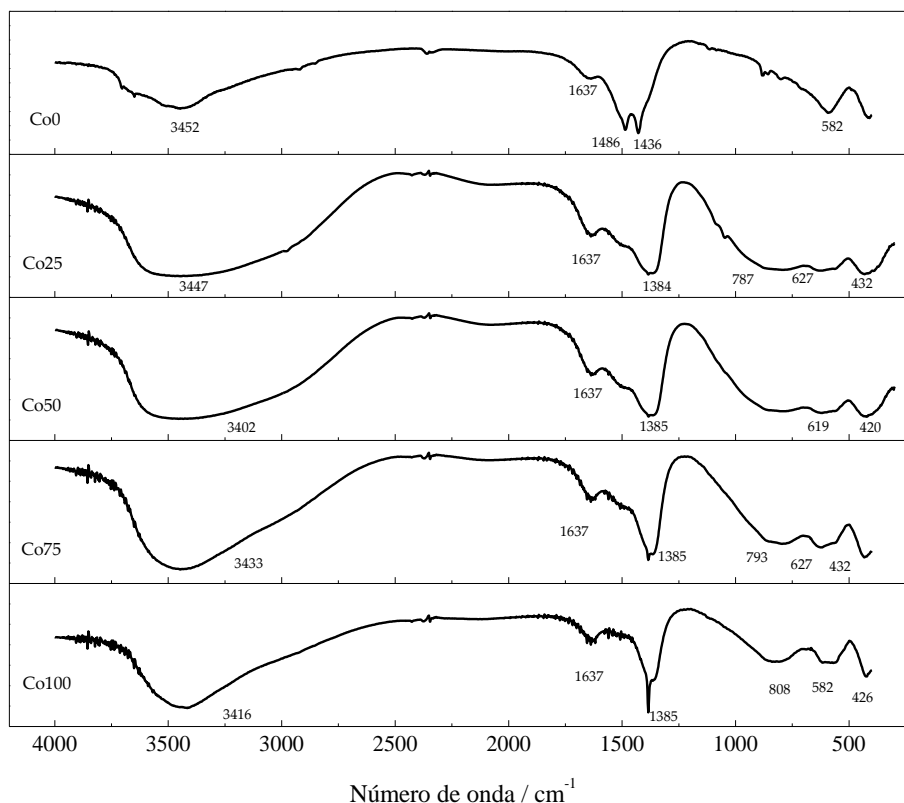


Figura 29. Espectro vibracional de infravermelho das amostras CoX.

A banda localizada na região de 1636 cm^{-1} é característica da deformação angular (δ_{HOH}) da molécula de água intercalada, e a banda localizada cerca de 780 cm^{-1} é atribuída à deformação das moléculas de água interlamelares e a fraca banda em 640 cm^{-1} ao modo de torção dos grupos hidroxila.

A banda intensa observada em 1364 cm^{-1} é atribuída ao estiramento antisimétrico (ν_3) dos ânions carbonato interlamelares e cerca de 850 cm^{-1} da deformação angular de carbonato. Para as amostras CoX, estas bandas de estiramento ν_3 de CO_3^{2-} são observados em 1385 cm^{-1} . Estas faixas aparecem mais bem definidas para amostras CoXht com bandas claramente resolvidas em 1364 cm^{-1} . Em hidrotalcitas ricas em cobalto esta banda aparece como uma faixa mais fina que pode ser utilizada como uma indicação de maior cristalinidade. É de salientar que, para algumas amostras, a banda extra é observada em torno de 1510 cm^{-1} , que pode ser atribuída às espécies CO_3^{2-} adsorvidas.

A região entre 650 e 400 cm^{-1} mostra a análise dos componentes nesta região complexa, revelando bandas fortes em 624 , 451 e 424 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas ao modo de estiramento $M - \text{OH}$ de $\text{Mg} - \text{OH}$, $\text{Co} - \text{OH}$ e $\text{Al} - \text{OH}$. Eles estão associados com ligações $\text{M}^{\text{II}} - \text{OH}$ e $\text{M}^{\text{III}} - \text{OH}$, enquanto o 424 cm^{-1} banda é atribuída a um $\text{M}^{\text{III}} - \text{OH}$ modo de

estiramento compatíveis a banda fraca em 424 cm^{-1} de bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). A faixa situada a cerca de 424 cm^{-1} , relacionada ao estiramento M-O, mesmo de baixa intensidade, é fortemente influenciada pelo grau cristalino do composto, que tem sua intensidade máxima nas amostras com maior grau de cristalinidade (Panda, Srivastava et al., 2008). A baixa cristalinidade evidenciada pelo DRX em amostras vHTCo também é indicada pela ausência desta banda no IV. Este último modo vibracional pode ser usado como indicativo do grau cristalino do material.

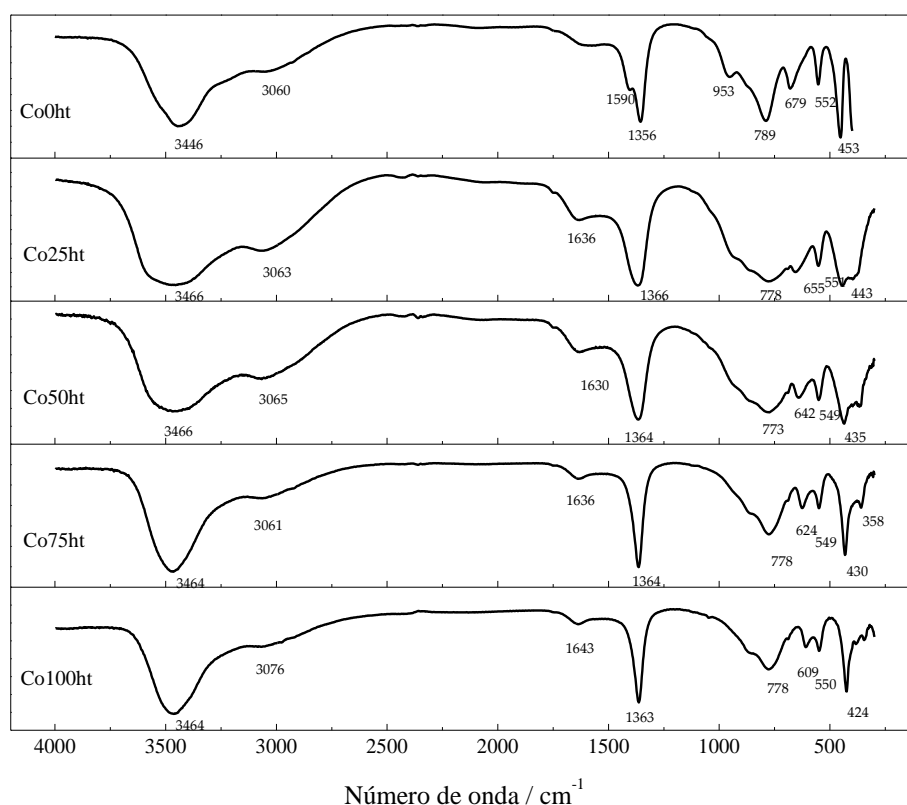


Figura 30. Espectro vibracional de infravermelho das amostras CoXht.

A hidrotalcita livre de Co também mostra uma banda muito larga em $465\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Esta banda intensa em 450 cm^{-1} é característica do grupo Al-O, onde o alumínio está no sítio octaédrico, típico da hidrotalcita. Cristalograficamente não há diferenças nos comprimentos de ligação das seis ligações M-OH em torno de um único sítio octaédrico. Portanto, as diferenças são provavelmente melhor explicadas por uma combinação de diferenças nas massas atômicas dos três cátions metálicos (Mg 24,3, Al 27,0 e Co 58,9). As alterações na composição química podem, em consequência alterar a direção em que os grupos OH estão apontando na estrutura da hidrotalcita resultando em diferentes faixas de alongamento. A

banda em aproximadamente 624 cm^{-1} é característica do estiramento Co-O nas camadas tipo-brucita. A banda em 549 cm^{-1} é descrita como a superposição de bandas de estiramento de Mg-O e Al-O no entanto essa absorção está sobreposta aos modos de vibração do M-O-M, M-O e da rede de O-M-O, M-O-M, e M-OH (onde M é Mg ou Al). A Tabela 14 resume as atribuições dos espectros de infravermelho.

Tabela 14. Atribuição do espectro de infravermelho para as amostras CoX e CoXht.

Atribuição	Número de onda / cm^{-1}
ν (OH...CO ₃ ²⁻)	3060 (ombro)
δ (H ₂ O)	1636 (média)
ν -Assim (CO ₃ ²⁻)	1364 (fraca)
ν -Sim (CO ₃ ²⁻)	954 (média)
<i>M – O Al – O</i>	550-650
<i>M – OH</i>	(fraca)

d) Difração de raios x de policristais

Os difratogramas de CoX e CoXht são apresentados nas Figuras 31 e 32. Na análise de difração de raios X, todas as amostras mostram picos característicos de compostos tipo hidrotalcita e não foram detectadas outras fases cristalinas, como hidróxidos de metal simples ou óxidos por exemplo.

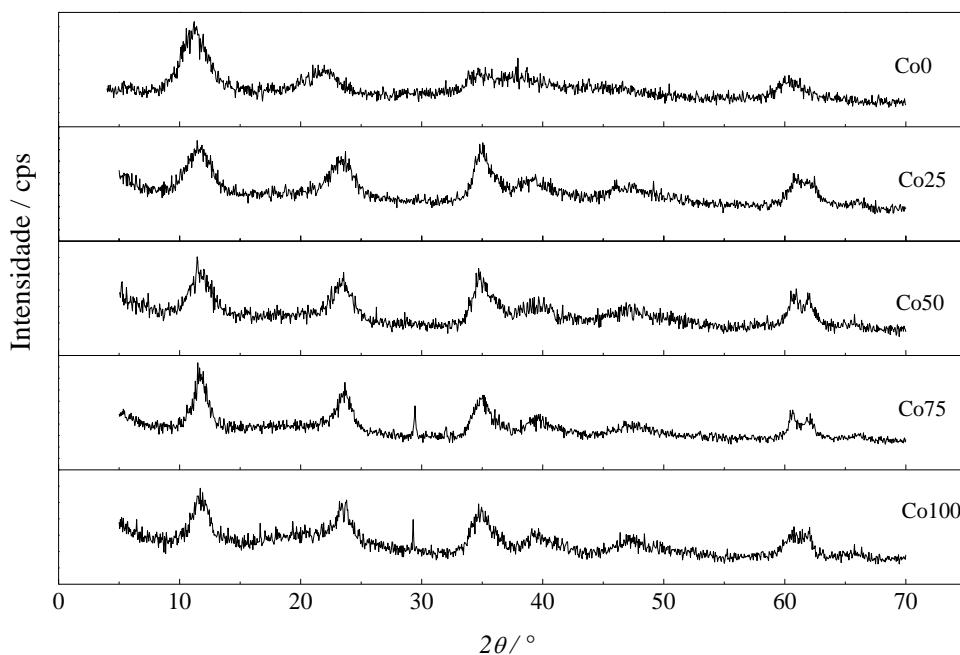


Figura 31. Padrão de difração de raios X das amostras CoX usando $K\alpha$ (Cu) = 1,5405 Å.

A estrutura cristalina, os parâmetros de rede e o tamanho do cristalito podem ser obtidos através de estudos de difração de raios X. Todos os picos de difração, tanto para CoX quanto para CoXht, podem ser indexados como uma estrutura romboédrica com os parâmetros de rede refinados de a e c , como é mostrado na Tabela 15, estão de acordo com os compostos tipo hidrotalcitas.

Tabela 15. Extensão das linhas 003 e 006 em função da substituição.

Substituição	Pico (Centro) / °	Largura (FWHM) / °	Pico (Centro) / °	Largura (FWHM) / °
0	9,3841	0,2845	18,8689	0,2989
CoXht				
25	9,4173	0,2629	18,9064	0,2799
50	9,4200	0,2558	18,9217	0,2757
75	9,4257	0,2494	18,9312	0,2685
100	9,4459	0,2484	18,9657	0,2648

Os padrões de difração de raios X mostram que a pH variável formam compostos com picos muito largos e pouco intensos e, portanto, com baixa cristalinidade. Pode ser visto que neste tipo de síntese ocorre um ligeiro aumento no grau de cristalinidade com o aumento do

teor de cobalto nas camadas lamelares. No entanto, o tratamento hidrotérmico (Fig. 32) resulta em um aumento da intensidade das linhas de difração. Nenhuma outra fase cristalina foi formada durante o tratamento hidrotérmico. Todas as amostras, tanto co-precipitado quanto obtido após tratamento hidrotérmico, apresentaram as linhas de difração acima de 30° alargadas e assimétricas, além de ter o pico devido aos planos (110) sobrepostos a outros planos.

O PDRX mostra linhas finas (Fig. 32) e são atribuídas aos planos de difração (003), (006) e (009). O primeiro pico em torno de $2\theta = 60^\circ$ ($d = 1,54 \text{ \AA}$) foram indexadas como planos de difração (110) relativo aos eixos hexagonal e é independente do tipo do ânion interlamelar. Seu valor corresponde à metade do parâmetro de rede a , ou seja, $a = 2d_{(110)}$. No entanto, os dois padrões de difração, o pico é amplo, intenso e um pouco escondido por outras linhas, o que torna difícil de ser identificado corretamente. Estas amostras foram escolhidas para medidas usando radiação síncrotron, pois além dos fatos descritos acima, estas amostras absorvem os raios X diminuindo a intensidade dos picos de difração, que fazem a aplicação da análise pelo método de Rietveld mais difícil.

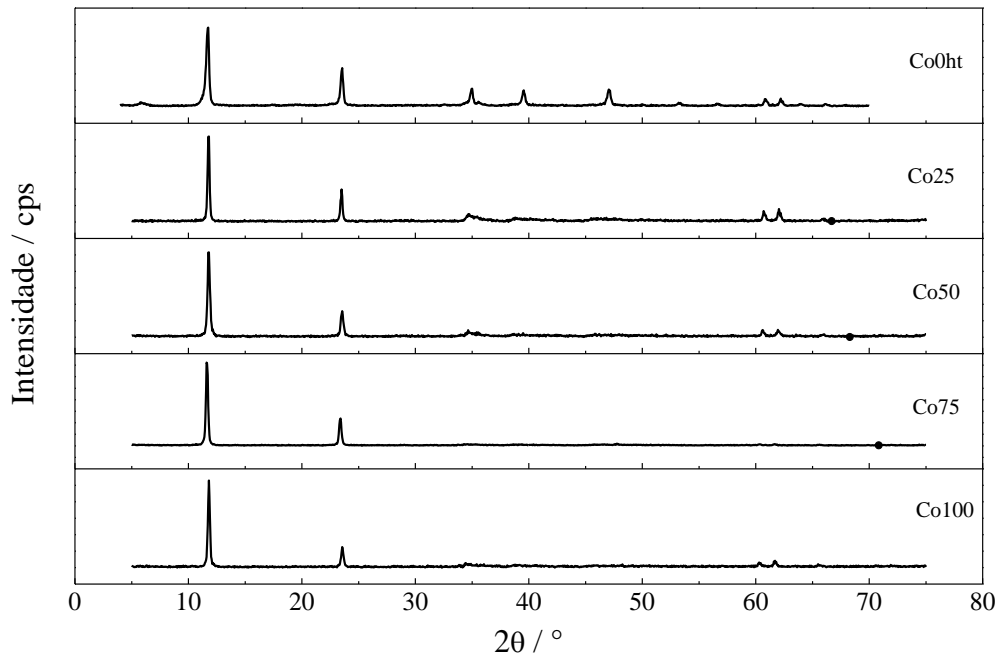


Figura 32. Padrão de difração de raios X das amostras CoXht usando $K\alpha$ (Cu) = $1,5405 \text{ \AA}$.

Pode-se observar que, com o aumento da proporção do teor de cobalto nas hidrotalcitas há um aumento de cristalinidade, que pode ser verificado por uma pequena

diminuição na largura a meia altura do pico de 003, que é o mais intenso em torno de $2\theta = 11,7^\circ$. Outro fato que comprova o aumento de cristalinidade são os picos em torno de 23° , 35° e 60° próximas das hidrotalcitas não substituídas (Fig. 31). A difração de raios X indica que a taxa de substituição de 75% de cobalto favorece a formação de compostos cristalinos devido a picos mais intensos, estreitos e bem definidos em comparação com a difração dos demais compostos.

O difratograma mostrado na Figura 33 (radiação síncrotron), apresenta as linhas mais intensas do que os padrões de medida com radiação convencional (Figura 32). Os três primeiros picos foram indexados como planos (003) (006) e (009). O primeiro pico de difração de $2\theta = 47,7^\circ$ ($d = 1,52 \text{ \AA}$) foi classificado como os planos (110) em relação aos eixos hexagonal e é descrito como sendo independente do ânion intercalar. O seu valor corresponde à metade do parâmetro de rede a , ou seja, $a = 2d_{(110)}$ (Crepaldi e Valim, 1998). Nas amostras hidrotratadas medidas com radiação síncrotron, os picos que representam os planos 110 estão completamente separados de outros planos por causa da alta energia utilizada para difração desta série de compostos.

Os padrões de difração de raios X mostram que há um deslocamento dos picos para ângulos maiores, indicando que o espaçamento d torna-se menor (aumenta o $2\theta_{003}$) com substituição crescente em relação ao HDL não substituído, com um máximo de d a uma taxa de 75% e após esse percentual houve uma ligeira diminuição desse valor. Esse fato não era esperado, porque o raio iônico do magnésio ($0,72 \text{ \AA}$) é menor do que o cobalto ($0,74 \text{ \AA}$). Como há mais íons cobalto na estrutura lamelar a distância deveria aumentar, porque é um cátion de raio maior. No entanto, isso não é observado, o que pode indicar que há uma maior estabilidade em hidróxido triplo do que o hidróxido duplo, devido a uma maior interação entre eles.

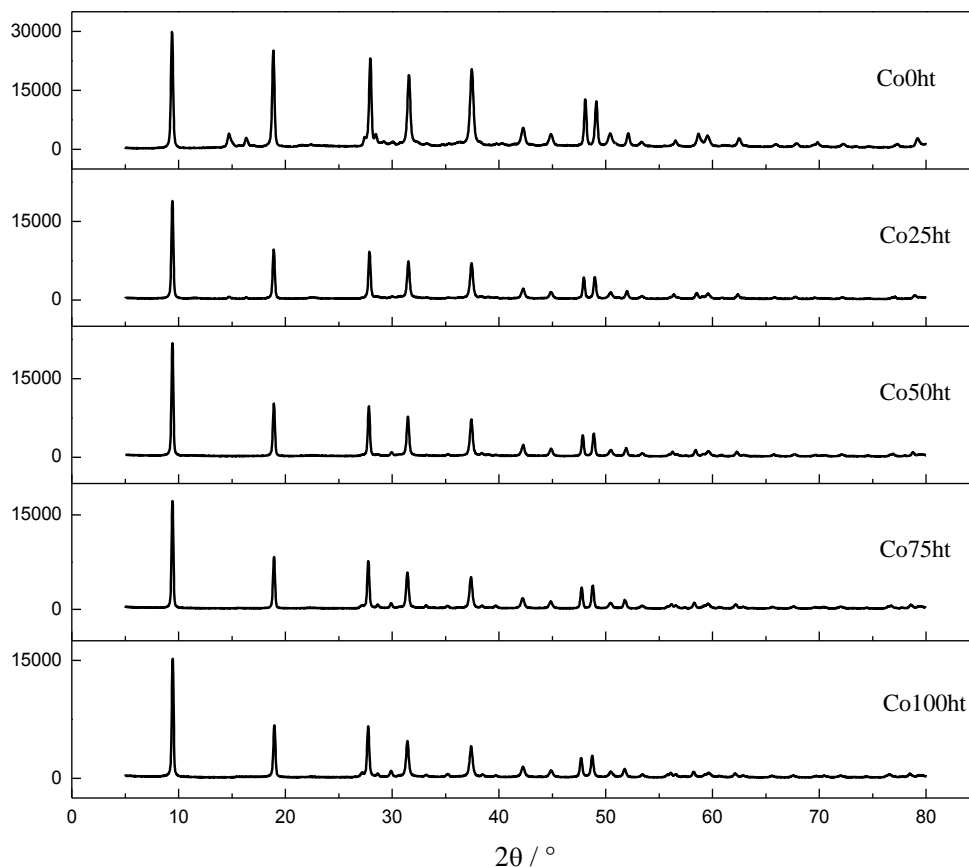


Figura 33. Padrão de difração de raios X das amostras CoXht usando radiação síncrotron $\lambda = 1,23981\text{\AA}$.

Mudanças no valor do parâmetro a são observados com a composição química. Embora o valor do parâmetro a seja muito sensível à natureza (raios iônicos) dos cátions (Mg, Co e Al), os valores calculados mostram que existe uma tendência de aumento do parâmetro a com o aumento do grau de substituição de cobalto pelo magnésio e a diminuição do parâmetro c . Este resultado é esperado se o cobalto substituisse eficientemente o magnésio na camada da brucita, uma vez que o raio iônico de cobalto é maior do que a do magnésio. No entanto existem outros efeitos que podem influenciar no parâmetro de célula unitária a , como por exemplo, as interações eletrostáticas entre os cátions Mg^{2+} , Co^{2+} , e Al^{3+} que possuem densidades eletrônicas diferentes e interagem com hidroxilas dentro de uma mesma região octaédrica lamelar e isto pode causar algumas variações neste parâmetro (Lambregts e Frank, 2004). Este resultado demonstra que a introdução de um terceiro metal na lamela da hidrotalcita também produz um hidróxido lamelar que possui a mesma simetria do hidróxido duplo.

O valor do parâmetro c depende fortemente da natureza, orientação e tamanho do ânion interlamelar (ânions CO_3^{2-}), do valor de x e em alguns casos, do grau de hidratação. Assim, o valor de c pode ser calculado a partir desses dados de difração, além da posição do primeiro pico, $c = 3d_{(003)}$. Em caso de substituição de magnésio por cobalto, e mantendo os ânions interlamelares iguais, espera-se que os valores dos parâmetros c de todos os compostos investigados sejam semelhantes. No entanto, pode-se observar que o tamanho do espaço interlamelar ficou menor com o aumento da quantidade de cobalto. Este resultado pode estar associado a vários fatores, como o menor grau de hidratação, a maior cristalinidade desses materiais e também as interações maiores das espécies interlamelares, como a água com os grupos hidroxilas.

Quando o cobalto é adicionado nas camadas, ele passa a substituir o magnésio no sítio octaédrico. Com isso, a cela unitária aumenta e nota-se que a variação das dimensões da cela unitária segue a Lei de Vegard (Lambregts e Frank, 2004), mostrando que a substituição dos cátions está ocorrendo de maneira regular e percebe-se uma nítida mudança de troca de cátions de cobalto, quando um terceiro metal é introduzido no material.

Pode ser visto na Tabela 16, que os sítios de ocupação metálica garantem um nível de substituição muito próximo ao que era esperado, obtendo-se apenas 5% de desvio. Para realizar o refinamento Rietveld, utilizou-se os parâmetros iniciais descritos por Hall, Allen e Brown (1991). Dados do refinamento também estão de acordo com os dados obtidos na Tabela 16, em relação à absorção atômica. Ambos os valores obtidos de substituição apresentam pequenas variações que estão associadas ao erro do método em si.

Tabela 16. Ocupação do sítio octaédrico pelos íons metálicos Mg, Co e Al.

Ocupação do sítio octaédrico	Co0ht	Co25ht	Co50ht	Co75ht	Co100ht
Mg	0,5895	0,4394	0,2717	0,1806	0,00
Co	0,00	0,2364	0,3935	0,5192	0,6935
Al	0,4105	0,3242	0,3348	0,3002	0,3238
Substituição / %	0	35	59	74	100

Um parâmetro de particular relevância neste trabalho é o fator de ocupação, onde dois (em alguns casos três) átomos compartilham o mesmo sítio cristalográfico (magnésio, cobalto e alumínio). Refinado para dois, ou três, com o cuidado necessário, é possível determinar a estequiométrica da fórmula unitária. Este é um método útil no estudo de compostos tipo

hidrotalcita, pois fornece a distribuição dos cátions em sítios octaédricos, que não pode ser explicado apenas pelo raio iônico e pela eletronegatividade. Pode ser observado, a partir da Tabela 17, que a ocupação do sítio metálico tem uma substituição com teor muito próximo do que era esperado, obtendo um desvio de apenas 6%. Os resultados dos parâmetros estatísticos do refinamento final estão resumidos na Tabela 17. Os resultados dos ajustes foram muito semelhantes em todos os compostos. Pode-se notar que os modelos escolhidos para a amostra de HTL estão em boa concordância com dados experimentais. Os baixos valores de χ^2 , menor que cinco, R_p e R_{wp} para todas as amostras mostraram que a análise de fase pelo método de Rietveld pode fornecer resultados satisfatórios. Os gráficos de Rietveld são apresentados nas Figuras 34-37.

Tabela 17. Parâmetros de refinamento Rietveld das amostras CoXht.

	25	50	75	100
a / Å	3,049808(6)	3,054709(5)	3,062154(6)	3,067102(6)
c / Å	22,631618(8)	22,594381(5)	22,595961(7)	22,578091(8)
$\alpha = \beta / ^\circ$	90,00	90,00	90,00	90,00
$\gamma / ^\circ$	120,0	120,00	120,00	120,00
Ocupação				
Mg	0,5084	0,3079	0,1575	-
Al	0,3249	0,3145	0,2971	0,3156
Co	0,1583	0,3698	0,5056	0,6758
Substituição	24	49	76	100
Grupo espacial			R-3m	
Comprimento de onda / Å			1,23981	
Faixa angular			5-80	
R_p / %	6,37	5,46	10,13	6,19
R_{wp} / %	9,36	8,02	6,56	9,29
χ^2	5,596	3,942	4,798	3,611
R_F^2 / %	3,42	2,08	2,75	2,93

Durante o refinamento, com o programa GSAS, utilizou-se a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings, com assimetria dos picos ajustada pela função de Finger, Cox e Jephcoat. A radiação de fundo foi ajustada pelo polinômio de Chebyshev de primeiro tipo. A correção de harmônicos esféricos foi empregada como modelo de orientação preferencial. Também foram refinados o fator de escala, cela unitária, radiação de fundo, rugosidade superficial usando o formalismo de Suortti (Suortti, 1972) assimetria do perfil, parâmetros da largura total a meia altura a partir dos parâmetros de alargamento instrumental obtidos com um padrão, posição atômica u , deslocamentos atômicos isotrópicos U e fatores de ocupação dos cátions.

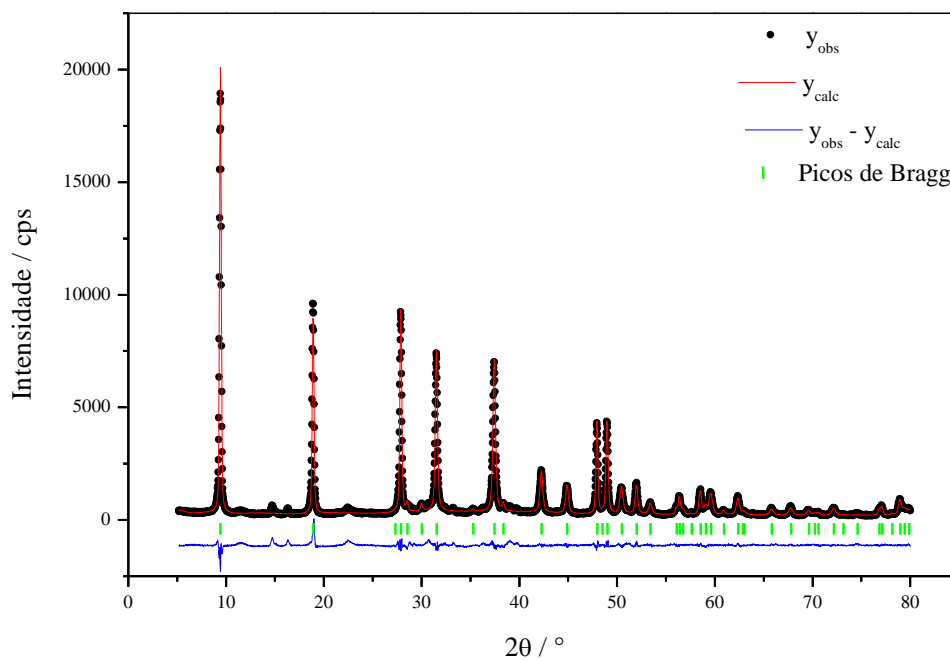


Figura 34. Gráfico de Rietveld para a amostra Co₂₅ht. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde).

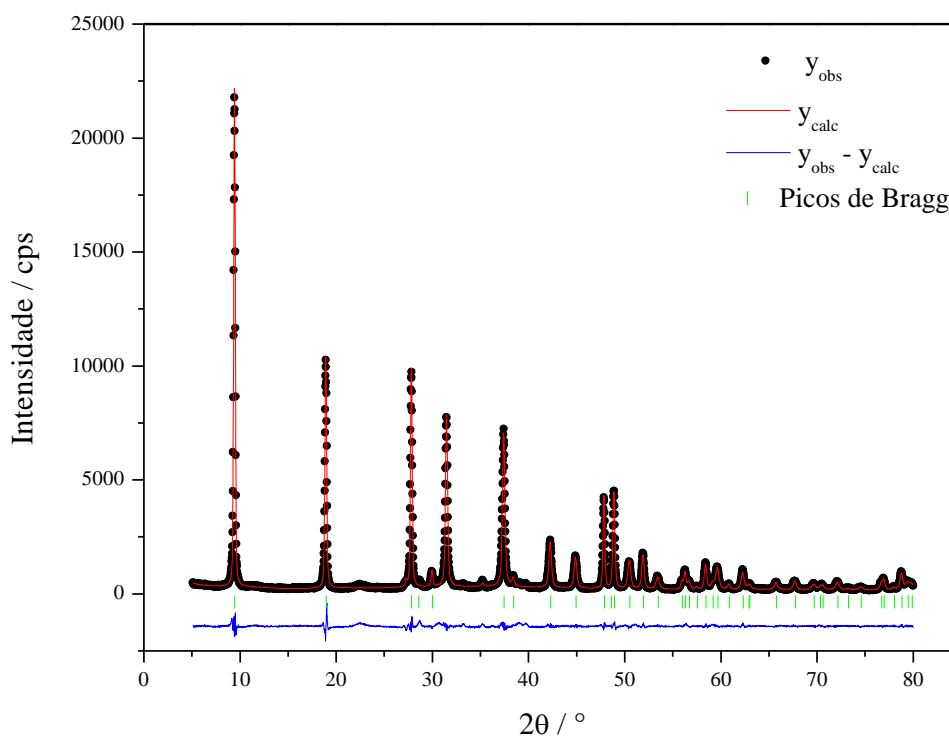


Figura 35. Gráfico de Rietveld para a amostra Co₅₀ht. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde).

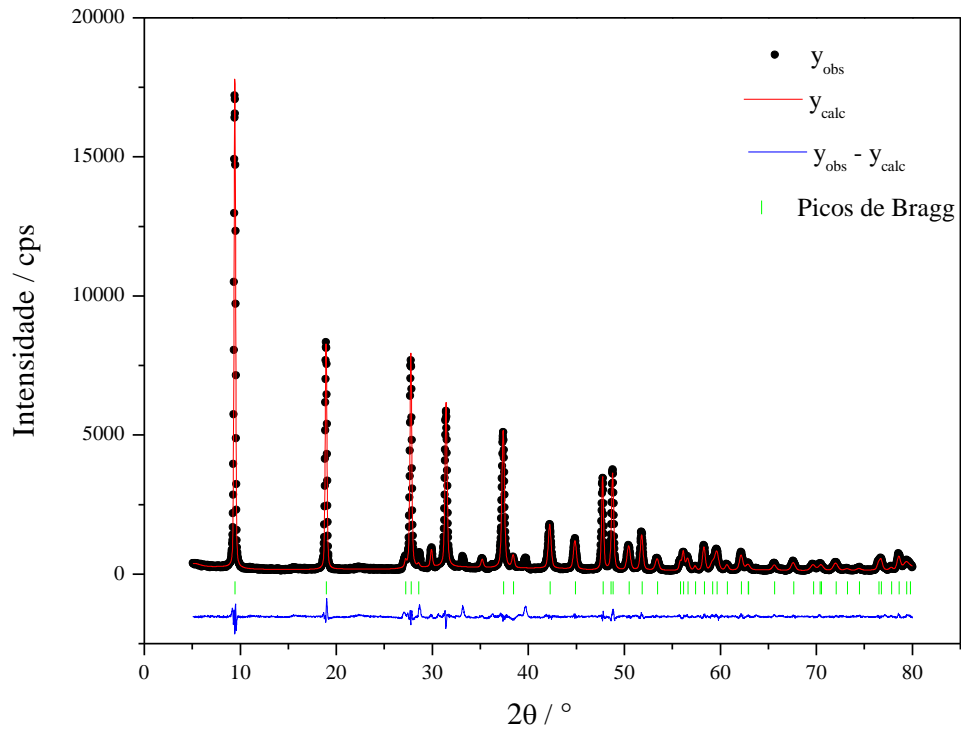


Figura 36. Gráfico de Rietveld para a amostra Co75ht. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde).

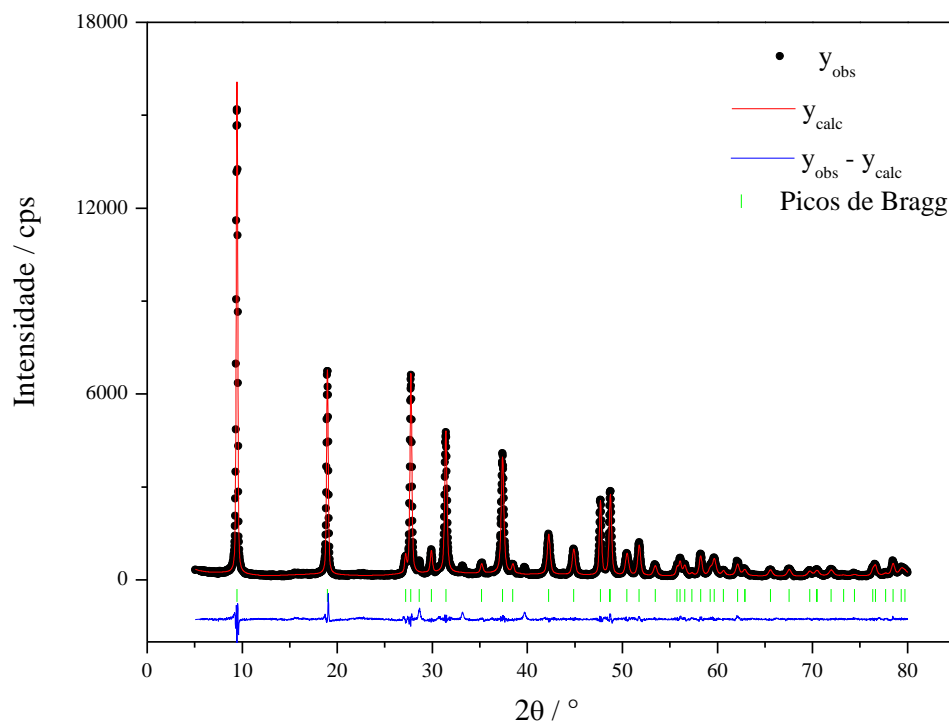


Figura 37. Gráfico de Rietveld para a amostra Co100ht. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde).

A distribuição da densidade eletrônica é dependente das camadas interlamelares do HDL e conseqüentemente da natureza dos ânions localizados entre as lamelas. Algumas mudanças na intensidade dos picos podem também resultar da troca de cátions presentes no HDL por outros cátions ou por mudanças na absorção de raios X atribuída à fase amorfa, se presente, na amostra. Como um indicativo do grau de cristalinidade destes compostos pode-se utilizar a largura a meia altura da reflexão 003 ($FWHM_{003}$) do mineral hidrotalcita, estando os menores valores de $FWHM_{003}$ associados à hidrotalcita de maior grau de cristalinidade (Fitzpatrick e Schwertmann, 1982).

Para as amostras que sofreram o tratamento hidrotérmico observou-se que há uma tendência de aumento da cristalinidade, a menor largura à meia altura das reflexões (003) e (006), com o aumento do nível de substituição de cobalto nas amostras, que pode ser verificado na Tabela 14. A Tabela 14 apresenta a cristalinidade das amostras e o tamanho de cristalito, que foi calculado através da fórmula de Scherrer (Patterson, 1939). As larguras dos picos de 003 e 006 são muito semelhantes, indicando que a tensão ao longo dos planos 001 é muito pequena e pode ser considerada desprezível. O tamanho dos cristalitos está de acordo com os dados de difração já que os compostos mais cristalinos (mais ricos em cobalto) são os que apresentam maior tamanho de cristalito, e conseqüentemente o tratamento hidrotérmico aumenta o tamanho dos cristalitos. É notável que a tensão ao longo dos planos 001 é muito menor que as dos planos (110), o que é consistente com o efeito do tamanho dos cristalitos.

Tabela 18. Cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras CoX e CoXht.

Substituição / %	Largura a meia altura da reflexão 003 / °	Largura a meia altura da reflexão 006 / °	Cristalinidade / %	Tamanho na direção 003 / nm	Tamanho na direção 110 / nm
CoX					
25	2,35	2,35	50	3,4	86
50	2,93	2,00	48	4,1	15,5
75	1,25	1,48	17	6,4	20,0
100	1,50	1,63	47	5,3	9,2
CoXht					
25	0,25	0,27	54	2,7	50,2
50	0,19	0,21	83	3,9	63,9
75	0,17	0,17	100	4,1	62,4
100	0,20	0,24	60	4,1	53,7

As larguras dos picos 003 e 006 são muito próximas, indicando que a tensão ao longo dos planos 001 é muito pequena, podendo ser considerada insignificante. Já os planos (110), observados pelo padrão de difração da Figura 33, são mais amplos e alargados, sugerindo que o tamanho nesta direção é maior.

Para a análise da cristalinidade, os padrões de difração obtidos foram analisados sob as mesmas condições instrumentais, porque uma mudança drástica na intensidade dos picos no difratograma poderia resultar em alterações na distribuição da densidade de elétrons no interior da célula unitária. Neste caso, a distribuição de densidade eletrônica é dependente das camadas tipo brucita, devido à presença de metais. Sob essas condições, as amostras menos concentradas de Co, especialmente para aquelas com 25% de cobalto é que tem o menor grau de cristalinidade e, portanto, a amostra se comportaria melhor sobre o processo de catálise devido à sua maior área específica (Crepaldi e Valim, 1998; Duan e Evans, 2006), já que o desempenho de um catalisador sólido é influenciado pela fração de átomos expostos aos reagentes, ou seja, sua dispersão. Portanto, quanto menor o tamanho de cristalitos, maior será a sua dispersão.

e) Estudo da Decomposição Térmica dos Hidróxidos triplos

Os padrões de difração de raios X da amostra Co25ht, medido com aumento da temperatura na faixa de 250-950 °C, são apresentadas na Figura 38. As principais transformações ocorrem entre 250 e 400°C, onde as reflexões do MgO começam a aparecer no padrão de difração de raios X. O difratograma revela que a estrutura tipo hidrotalcita Mg-Al-Co a 250 °C não é totalmente decomposta, que pode ser visto em relação aos picos em posições semelhantes a amostra a temperatura ambiente, embora sejam apenas ligeiramente mais largos e sobrepostos. Em temperaturas acima de 400 °C a amostra é completamente decomposta e mostra o desaparecimento das reflexões em ângulos menores de 30° indicando que a estrutura da hidrotalcita sofreu um colapso com a calcinação, para formação dos óxidos mistos correspondentes, uma mistura de espinélio ($MgAl_2O_4$, Co_2MgO_4 , Al_2MgO_4), além de sobrepor os picos de óxidos simples, como Co_3O_4 . Entre 400 e 600°C, pequenas variações são observadas.

Em temperaturas de calcinação acima de 400 °C, o Co^{2+} oxida para Co^{3+} formando fases de Co_3O_4 , Co_2AlO_4 e $CoAl_2O_4$. Todos esses compostos apresentam simetria cúbica Fd-3m e portanto, os difratogramas são extremamente semelhantes, não sendo possível distinguir uma fase do tipo espinélio da outra. Os óxidos produzidos com a calcinação são uma solução ($MgAlO$, $MgCoAlO$, $CoAlO$), relacionada com as quantidades molares destes na síntese.

Com o aumento da temperatura a cristalinidade do composto formado aumenta e, conseqüentemente, os picos tornam-se mais estreitos e mais intensos. Há também uma maior definição dos picos e a presença de picos em temperaturas mais baixas não aparecem devido à falta de cristalinidade, os picos aparecem sobrepostos e muito alargados. Os picos em torno de $2\theta = 15^\circ$, 25° começam a ser formados a partir de 600 °C e se tornam mais intensos com o aumento da temperatura é também refere-se a fase espinélio. Já os dois picos, cerca de $29,1^\circ$ e 51° começam a ser formados a 250 °C e se intensifica com o aumento da temperatura. Em temperaturas mais elevadas que 950 °C aparentemente não é mais observado nenhum tipo de modificação.

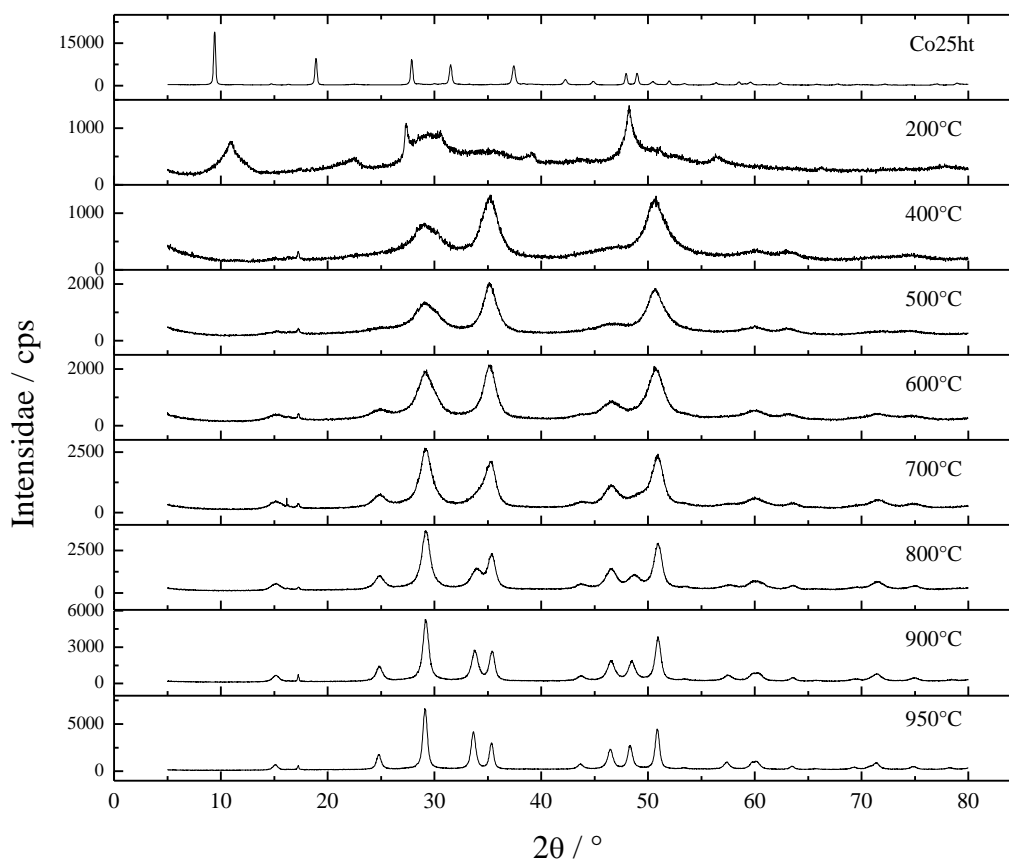


Figura 38. Padrão de difração de raios X das amostras Co₂₅ht calcinadas *in situ* usando radiação sincrotron $\lambda = 1,23981\text{\AA}$.

f) Estudo do efeito memória dos hidróxidos ternários

Este estudo foi realizado com o objetivo de verificar a capacidade de regeneração da estrutura lamelar dos hidróxidos triplos pela simples exposição do material calcinado a atmosfera, onde há a presença de dióxido de carbono e umidade, e caracterizá-la por espectroscopia de infravermelho e difração de raios X.

Para este estudo utilizou-se a amostra Co₂₅ht, e para isto foram realizadas duas calcinações, uma a 800 °C e outra a 950 °C por uma hora em cada temperatura. As amostras, denominadas, Co₂₅ht-calc800 e Co₂₅ht-calc950, foram deixadas em atmosfera inerte de nitrogênio até que a medida de DRX fosse realizada. Após a realização da medida, as amostras ficaram expostas por 1 semana ao ambiente e novamente realizadas medidas de DRX.

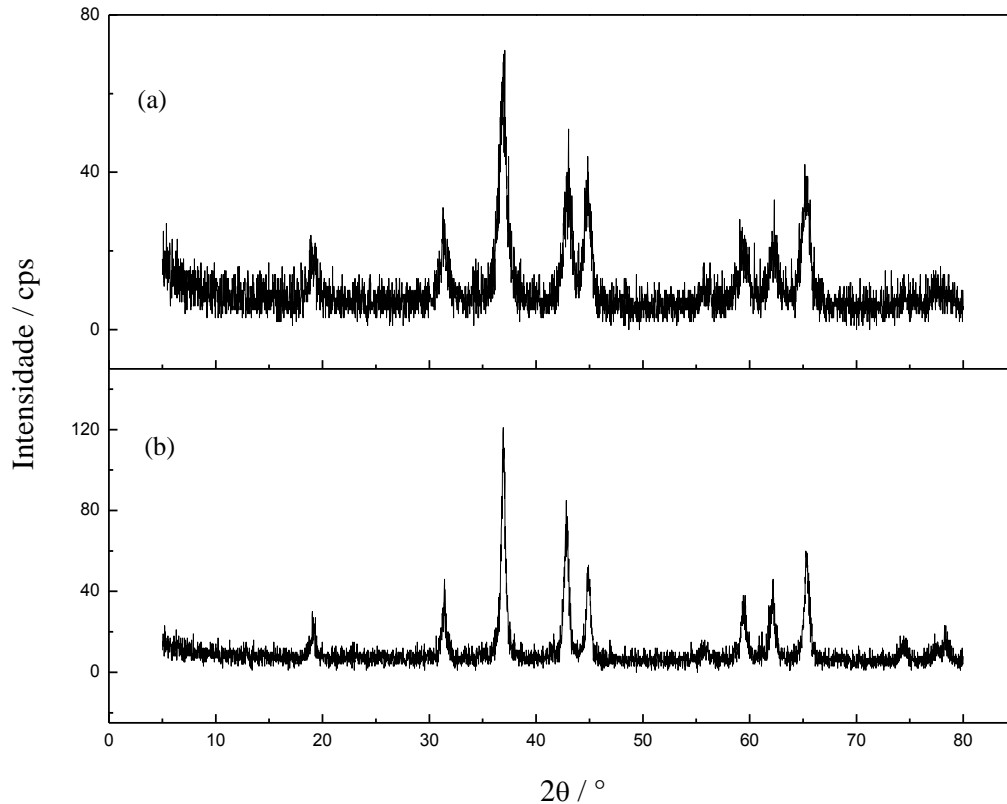
a) Difração de raios x de policristais

Figura 39. Padrão de difração de raios X das amostras Co25ht (a) calcinada a 800 °C; (b) calcinada a 800 °C após exposição por uma semana ao ambiente usando $K\alpha$ (Cu) = 1,5405 Å.

Com esses resultados pode-se comprovar a existência de duas fases cristalinas após a calcinação, Figuras 39 e 40, uma atribuída a óxido de magnésio e outra caracterizada como espinélio. Essa segunda fase é termodinamicamente mais estável e contribui para o alargamento dos picos de difração da amostra. Neste caso, o produto da calcinação se mostrou um material de baixa qualidade cristalina, entretanto houve um ligeiro aumento na cristalinidade após a exposição do material ao ambiente.

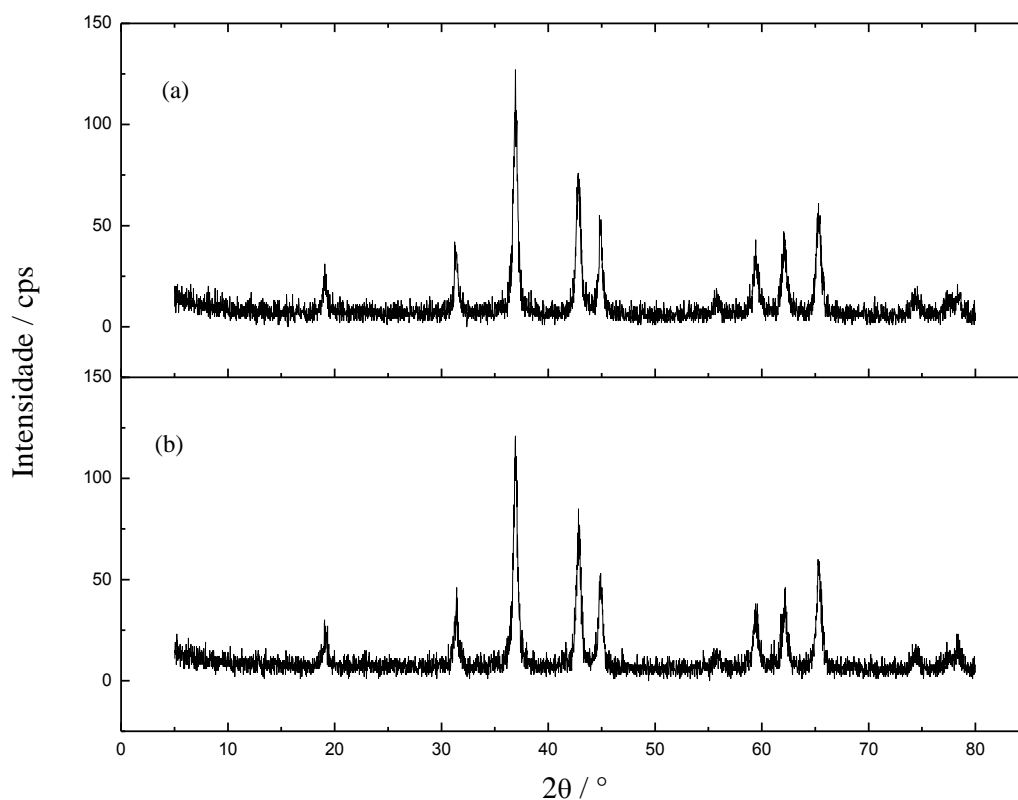


Figura 40. Padrão de difração de raios X das amostras Co25ht (a) calcinada a 1000 °C; (b) calcinada a 1000 °C após exposição por uma semana ao ambiente usando radiação $K\alpha$ (Cu) = 1,5405 Å.

Após a exposição das amostras ao ambiente por uma semana não houve nenhuma alteração no padrão de difração, comprovando que a calcinação acima de 800 °C não há a regeneração da estrutura lamelar da hidrotalcita, portanto não apresentou o efeito memória (Chagas, 2010).

6.1.1.1. Caracterização dos compostos de Níquel

Os materiais sintetizados pela substituição de Mg^{2+} pelo Ni^{2+} foram designados como Ni25, Ni50, Ni75 e Ni100. Na Tabela 19 estão dispostos os materiais sintetizados pela substituição de Ni^{2+} por Mg^{2+} .

Tabela 19. Descrição dos materiais preparados.

Ni25	Ni25ht
Ni50	Ni50ht
Ni75	Ni75ht
Ni100	Ni100ht

ht – significa submetido ao tratamento hidrotérmico.

a) Análises Termogravimétricas

Para as amostras de NiX, as curvas termogravimétricas são bastante semelhantes, Figura 41, e apresentam apenas dois estágios de perda de massa. A primeira perda de massa ocorre até 210 °C, e uma segunda perda acima de 210 °C, que se estende a temperaturas mais elevadas, é significativa a 400 °C, no entanto. Na segunda perda de massa ocorrem dois eventos simultaneamente, tanto a desidroxilação como a remoção de ânions interlamelares. Isso contrasta com as amostras CoXht que apresentam três estágios de perda de massa, ou seja, os ânions interlamelares e a desidroxilação ocorrem gradualmente. As temperaturas de perda de massa do primeiro e segundo eventos são aproximadamente iguais para todas as amostras. Perdas acima de 200 °C também diferem nos detalhes.

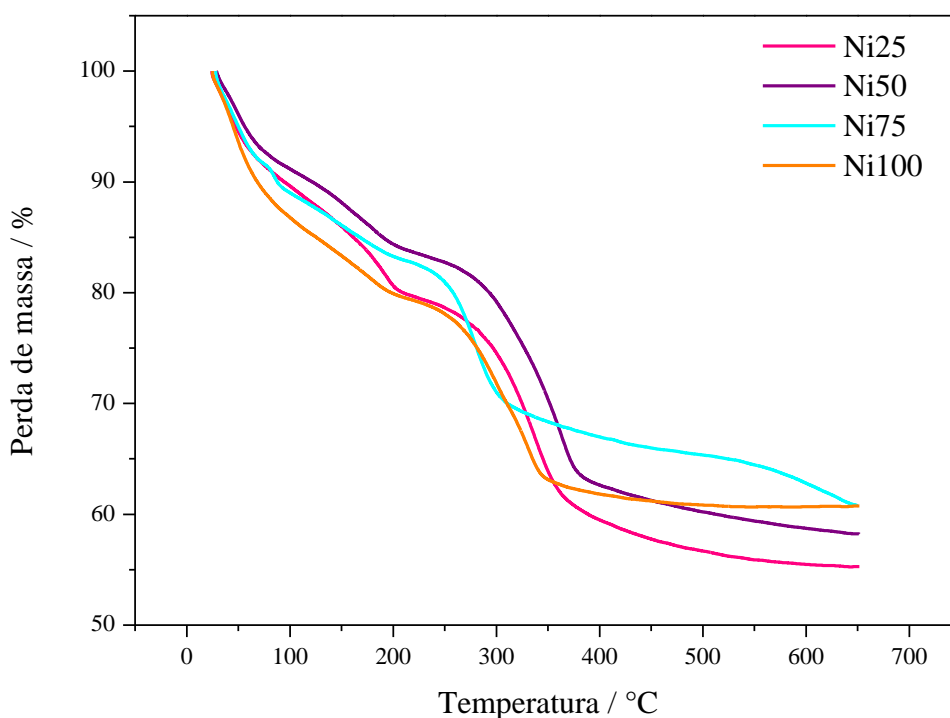
**Figura 41.** Análise Termogravimétrica das amostras NiX.

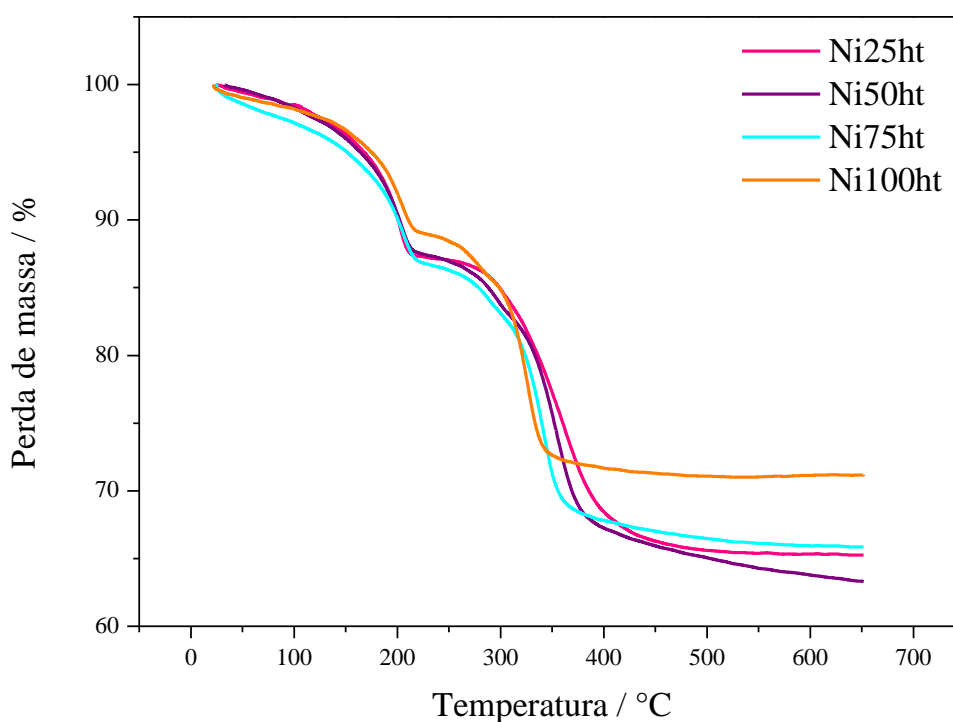
Tabela 20. Dados de TGA/DTA das amostras NiX.

Amostra	T / °C	Máximo DTA / °C	Perda de massa observada / %	Perda de massa calculada / %
Ni25	TA-110	48,99	8,38	10,64
	80-290	195,05	11,28	12,74
	290-400	339,65	18,98	
	>400	-	5,52	
Ni50	TA-110	55,57	8,48	9,98
	80-290	171,79	7,58	11,98
	290-400	369,03	21,02	
	>400	-	4,56	
Ni75	TA-110	54,31	10,39	9,4
	80-290	87,70		11,29
	290-400	283,25	19,37	
	>400	-	8,69	
Ni100	TA-110	53,26-	12,14	
	80-290	94,36	7,70	8,89
	290-400	332,97	16,62	10,67
	>400	-	2,08	

As amostras que foram submetidas ao tratamento hidrotérmico, Figura 42, mostram um comportamento completamente diferente das amostras não tratadas, por exemplo, as temperaturas de perda de massa são mais elevadas para todas as amostras, o que pode indicar um maior grau de cristalinidade das mesmas.

Tabela 21. Dados de TGA/DTA das amostras NiXht.

Amostra	T / °C	Máximo DTA / °C	Perda de massa observada / %	Perda de massa calculado
Ni25ht	TA-210	206,24	12,64	10,64
	210-400	356,87	21,49	12,74
	>400		0,56	
Ni50ht	TA-210	207,70	12,37	9,98
	210-400	355,60	15,41	11,98
	>400		3,81	
Ni75ht	TA-210	210,44	12,84	9,4
	210-400	343,94	18,55	11,29
	>400		2,25	
Ni100ht	TA-210	208,63	10,71	8,89
	210-400	329,11	17,78	10,67
	>260			

**Figura 42.** Análise Termogravimétrica das amostras NiXht.

b) Absorção Atômica

A Tabela 22 apresenta os dados dos teores de todos os metais presentes na amostra, e pode-se observar que tanto as amostras NiX quanto as NiXht apresentaram teores de M^{2+}/M^{3+} bem perto do esperado, ou seja 2, principalmente os HTL que tem menor teor de níquel nas lamelas.

Tabela 22. Absorção atômica para as amostras de Níquel.

Metal	Ni25		Co50		Ni75		Ni100	
	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %
Mg	13,8	11,44	8,6	7,38	4,1	2,49	0	0
Ni	11,1	9,67	20,9	18,81	29,5	19,11	37,2	32,46
Al	11,5	7,38	10,8	7,14	10,2	4,90	9,6	6,37
M^{2+}/M^{3+}	2,33		2,36		2,36		2,34	
Metal	Ni25ht		Ni50ht		Ni75ht		Ni100ht	
	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %
Mg	13,8	13,07	8,6	7,53	4,1	3,81	0	0
Ni	11,1	11,27	20,9	18,82	29,5	29,43	37,2	39,27
Al	11,5	8,97	10,8	8,06	10,2	7,23	9,6	7,22
M^{2+}/M^{3+}	2,20		2,11		2,46		2,50	

A ocupação dos sítios metálicos, Tabela 23, está ainda mais próxima do teor esperado para cada uma das substituições.

Tabela 23. Ocupação do sítio octaédricos pelos íons metálicos Mg, Ni e Al.

Ocupação do sítio octaédrico	N25ht	Ni50ht	Ni75ht	Ni100ht
Mg	0,5064	0,3335	0,1693	0,00
Ni	0,1808	0,3451	0,5414	0,7144
Al	0,3128	0,3213	0,2886	0,2855
Substituição / %	<i>26</i>	<i>51</i>	<i>76</i>	<i>100</i>

Após a realização da análise CHN em conjunto com a análise de absorção atômica, obteve-se a seguinte composição das amostras, resumidas na Tabela 24.

Tabela 24. Composição da amostra NiX e NiXht.

Composição Nominal	Amostra Ni0	Amostra MgAlht
MgAl	$[Mg_{0,63}Al_{0,37}(OH_{1,90})](CO_3)_{0,23}0,9H_2O$	$[Mg_{0,51}Al_{0,31}(OH_{1,94})](CO_3)_{0,19}0,9H_2O$
Composição Nominal	Amostras NiX	Amostra NiXht
25%Ni	$[Mg_{0,52}Ni_{0,18}Al_{0,30}(OH_{1,82})](CO_3)_{0,24}1,0H_2O$	$[Mg_{0,51}Ni_{0,18}Al_{0,31}(OH_{1,94})](CO_3)_{0,19}0,9H_2O$
50%Ni	$[Mg_{0,34}Ni_{0,36}Al_{0,30}(OH_{1,83})](CO_3)_{0,24}1,2H_2O$	$[Mg_{0,33}Ni_{0,35}Al_{0,32}(OH_{1,90})](CO_3)_{0,21}0,9H_2O$
75%Ni	$[Mg_{0,17}Ni_{0,53}Al_{0,30}(OH_{1,69})](CO_3)_{0,30}0,8H_2O$	$[Mg_{0,16}Ni_{0,54}Al_{0,29}(OH_{1,51})](CO_3)_{0,22}1,0H_2O$
100%Ni	$[Ni_{0,70}Al_{0,30}(OH_{1,85})](CO_3)_{0,22}0,7H_2O$	$[Ni_{0,71}Al_{0,29}(OH_{1,90})](CO_3)_{0,19}0,7H_2O$

c) Infravermelho

Os espectros IV, Figuras 43 e 44, exibem características comuns a espectros de compostos similares encontrados na literatura (Ogawa e Kaiho, 2002; Klopogge, et al; 1999, 2004), com bandas de absorção alargadas devido à presença de moléculas de água na estrutura. As principais bandas sugerem a presença dos ânions interlamelares e de moléculas de água. Adicionalmente, em menores números de onda, em torno de 520 cm^{-1} há uma banda forte, atribuída aos modos de vibração metal-oxigênio ou metal-hidroxila, ou ainda devido à combinação de ambos (Panda, Srivastava et al., 2008).

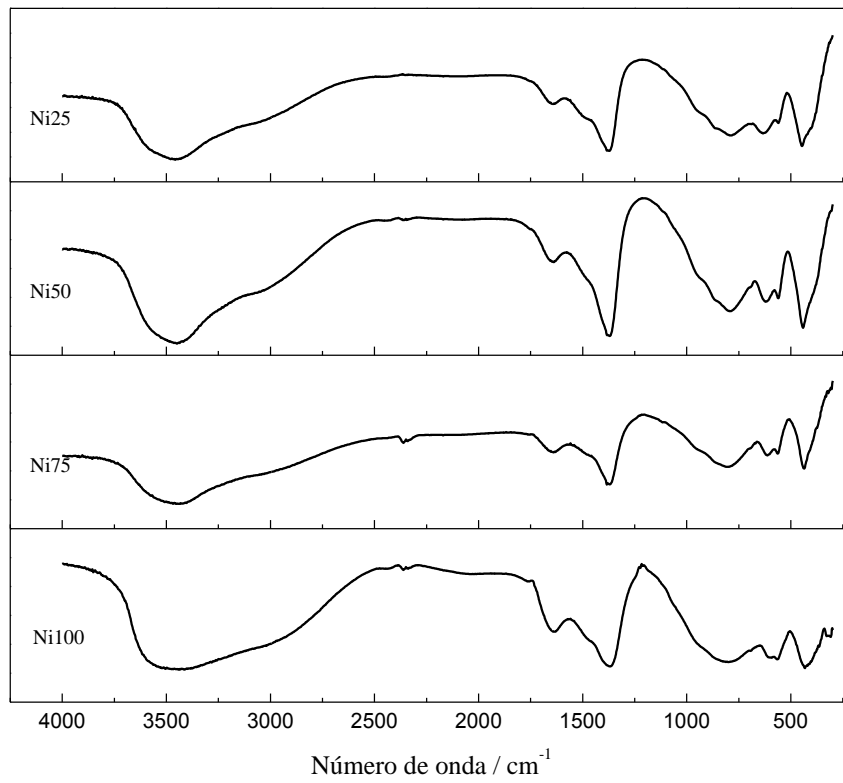


Figura 43. Espectro vibracional de infravermelho das amostras NiX.

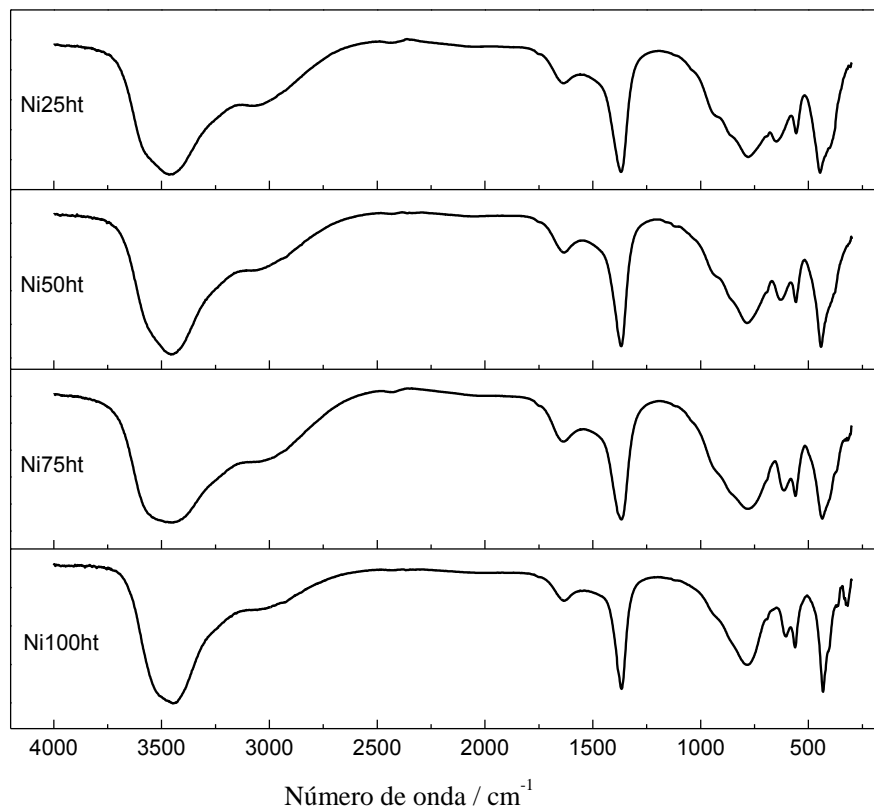


Figura 44. Espectro vibracional de infravermelho das amostras NiXht.

d) Difração de raios X

Os difratogramas das amostras NiX e NiXht são apresentados nas Figuras 45-46. Na análise de difração de raios X, todas as amostras mostram picos característicos de compostos tipo hidrotalcita e não foram detectadas outras fases cristalinas além dessa.

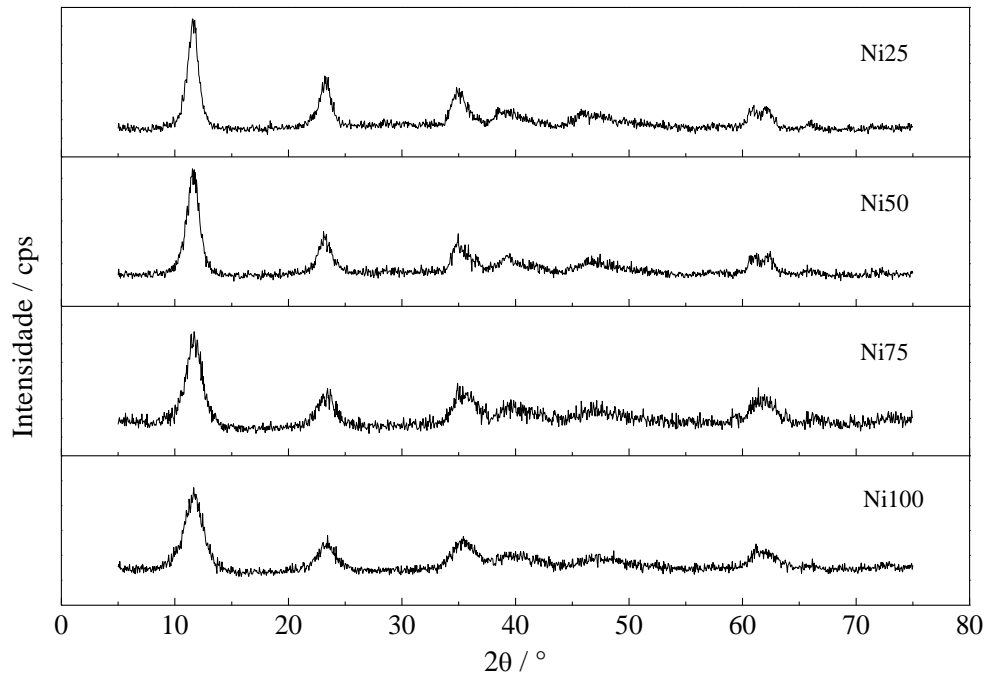


Figura 45. Padrão de difração de raios X das amostras NiX.

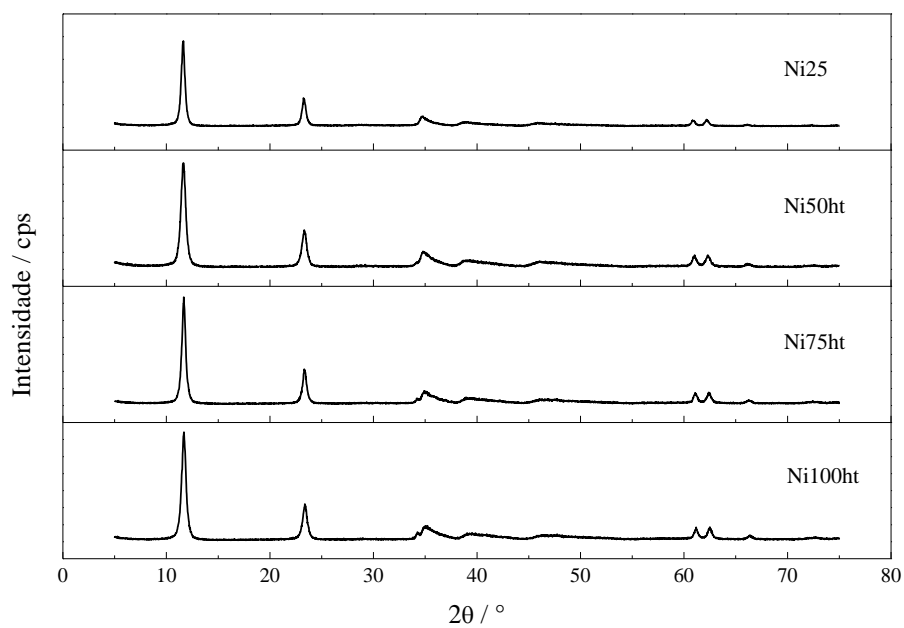


Figura 46. Padrão de difração de raios X das amostras NiXht.

Observa-se que, assim como ocorreu com as amostras de cobalto, nas hidrotalcitas substituídas por níquel após o tratamento hidrotérmico houve um ganho de cristalinidade. Por esse motivo esses materiais foram medidos também no LSNL com $\lambda = 1,23981\text{\AA}$, Figura 47.

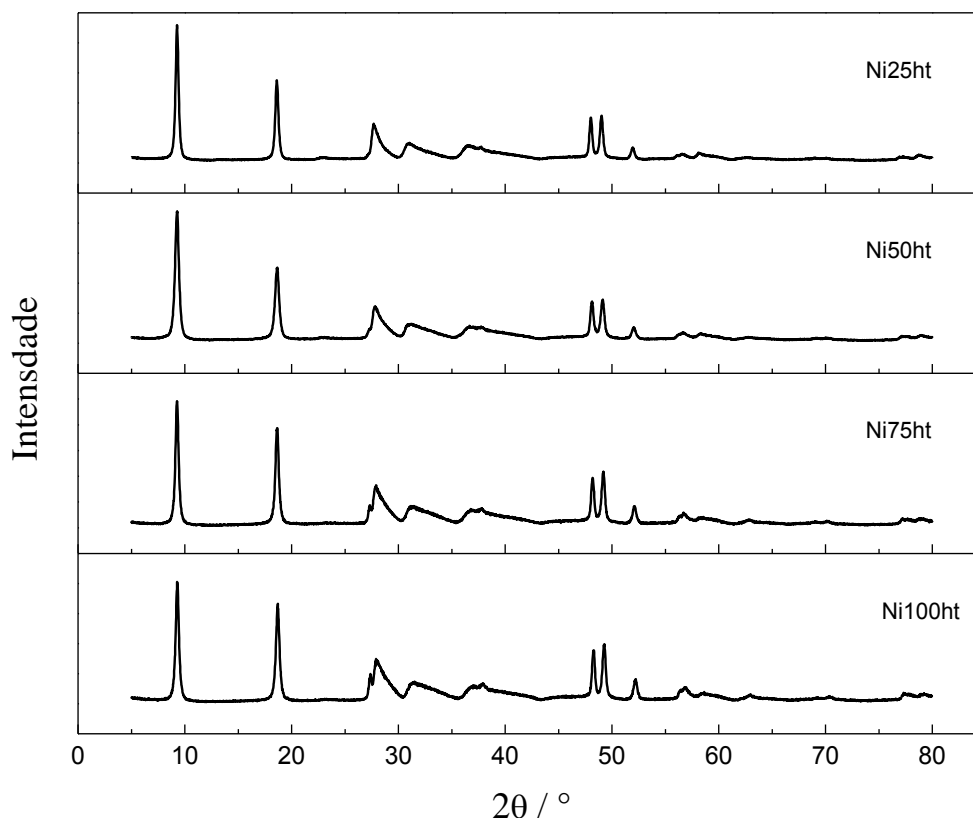


Figura 47. Difratograma das amostras NiXht usando radiação sincrotron $\lambda = 1,23981\text{\AA}$.

Na medida realizada no LNSL houve um ganho de intensidade e definição de todos os picos, principalmente os picos a alto ângulo, tal como os picos em torno de 48 e 49°. Essa boa definição de picos permitiu a análise Rietveld. Os gráficos de Rietveld, obtidos após o refinamento, são apresentados nas Figuras 48-51. Os resultados dos ajustes mostraram que a análise de fase pelo método de Rietveld forneceu resultados satisfatórios, com exceção do composto que foi completamente substituído por níquel, onde os altos valores de χ^2 , R_p e R_{wp} sugerem que essa amostra tem a sua estrutura lallear diferente do que era esperado, Tabela 25.

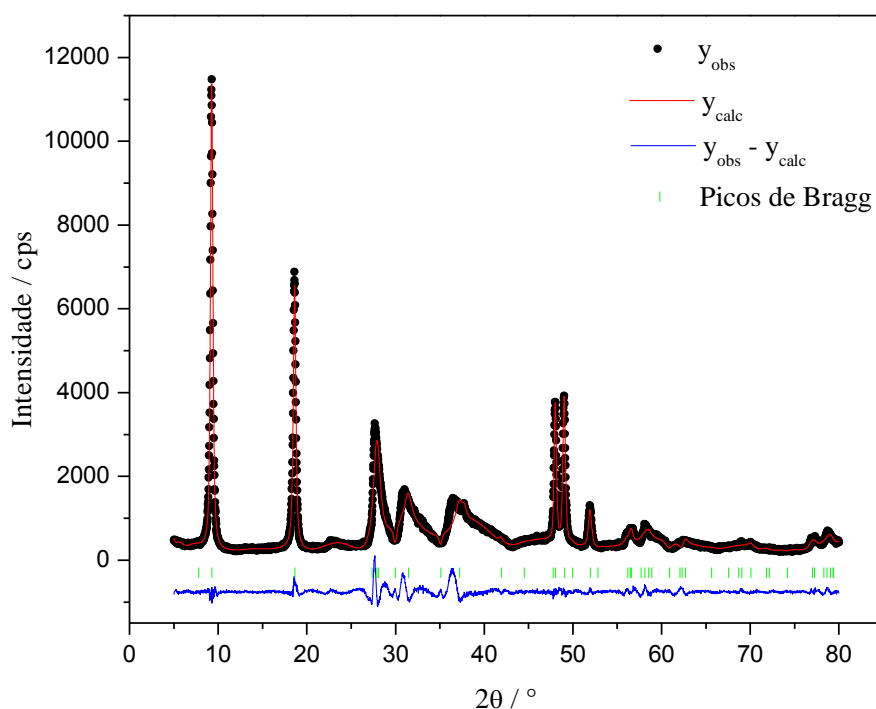


Figura 48. Gráfico de Rietveld para a amostra Ni₂₅ht. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde).

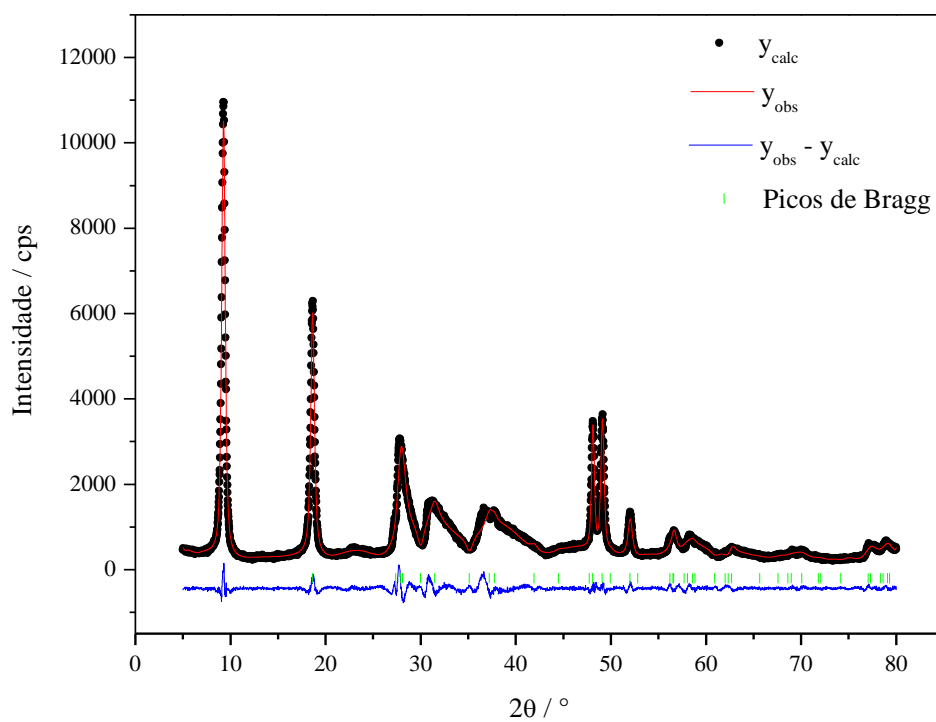


Figura 49. Gráfico de Rietveld para a amostra Ni₅₀ht. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde).

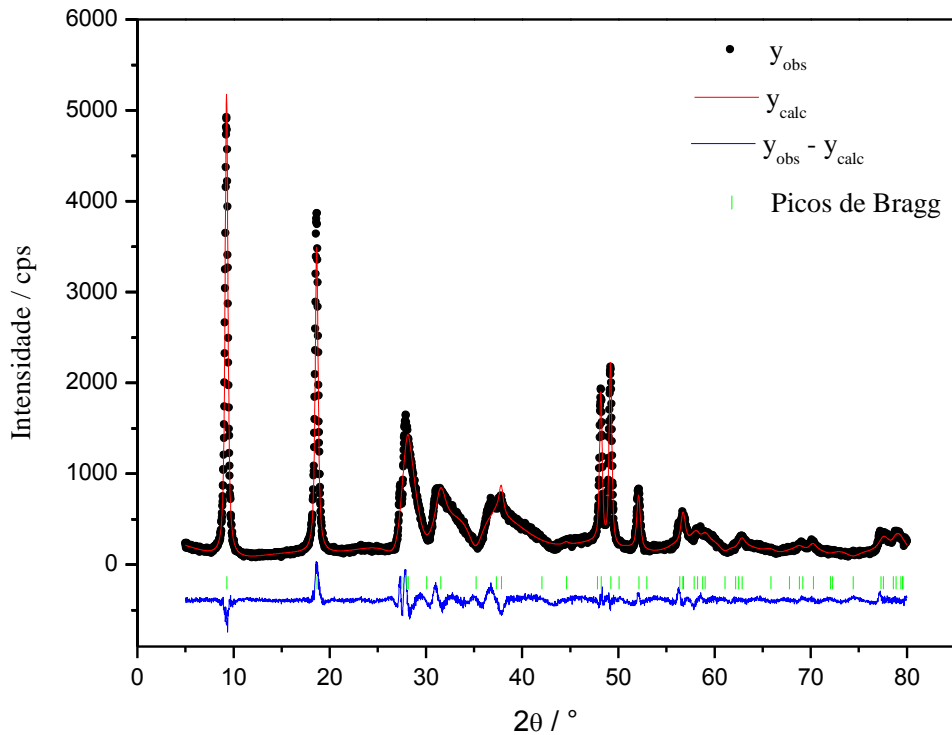


Figura 50. Gráfico de Rietveld para a amostra Ni75ht. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde).

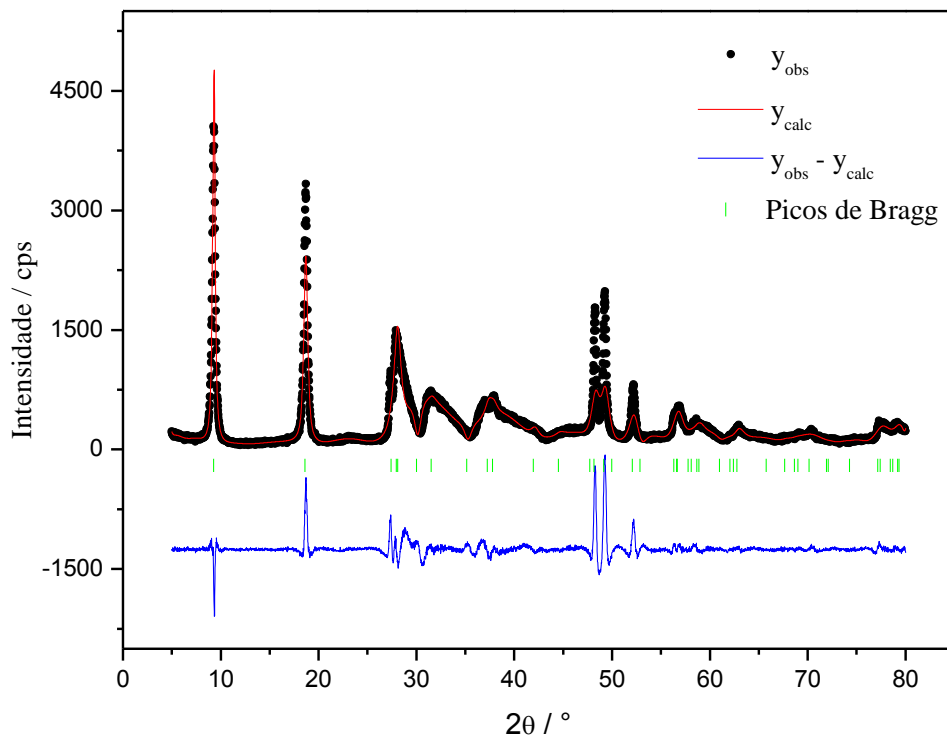


Figura 51. Gráfico de Rietveld para a amostra Ni100ht. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde).

Durante o refinamento, com o programa GSAS, utilizou-se a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings, com assimetria dos picos ajustada pela função de Finger, Cox e Jephcoat. A radiação de fundo foi ajustada pelo polinômio de Chebyshev de primeiro tipo. A correção de harmônicos esféricos foi empregada como modelo de orientação preferencial. Também foram refinados o fator de escala, cela unitária, radiação de fundo, rugosidade superficial usando o formalismo de Suortti (Suortti, 1972), assimetria do perfil, parâmetros da largura total a meia altura a partir dos parâmetros de alargamento instrumental obtidos com um padrão, posição atômica u , deslocamentos atômicos isotrópicos U e fatores de ocupação dos cátions.

Tabela 25. Parâmetros de refinamento Rietveld das amostras NiXht.

	25	50	75	100
a / Å	3,044947(1)	3,043934(2)	3,035349(1)	3,038413(4)
c / Å	22,968662 (2)	22,995527(3)	22,936205(2)	22,97675(3)
$\alpha = \beta / ^\circ$	90,00	90,00	90,00	90,00
$\gamma / ^\circ$	120,0	120,00	120,00	120,00
Ocupação				
Mg	0,5084	0,3079	0,1575	-
Al	0,3249	0,3145	0,2971	0,3156
Ni	0,1583	0,3698	0,5056	0,6758
Substituição	24	49	76	100
Grupo Espacial			R-3m	
Comprimento de onda / Å			1,23981	
Faixa angular			5-80	
R_p / %	10,38	5,46	10,13	13,62
R_{wp} / %	7,31	8,02	6,56	19,69
χ^2	5,596	3,942	4,798	11,73
R_F² / %	3,42	2,08	2,75	28,60

As mudanças nos valores do parâmetro a são observadas com a composição química. Nos compostos de níquel, os valores obtidos após o refinamento Rietveld, Tabela 25, mostram que o parâmetro a aumenta com o aumento do grau de substituição de magnésio por níquel. Essa é a tendência inversa do que ocorre com os compostos de cobalto. Isso pode ocorrer devido à falta de organização dos metais dentro das lamelas de hidróxido, como pode

ser visto facilmente pelo padrão de difração de raios X, Figura 47, devido aos picos assimétricos em menores valores de 2θ . Todos os picos são ampliados, especialmente na direção 00l, que é uma indicação de que o níquel promove uma distorção na geometria octaédrica, sendo mais alongadas no eixo z. Essa desorganização aumenta com a introdução de Ni (II), e o refinamento Rietveld, conseqüentemente, apresenta desvios relativamente altos. Esse contraste surge da característica da camada octaédrica, que é alongada ao longo da vertical e comprimida ao longo da horizontal em relação as camadas tipo-brucita. Isso resulta em distâncias oxigênio-oxigênio mais longas ao longo das lamelas, que não conseguem suportar o seu alongamento e provoca uma distorção relacionada à reorganização. A ordem só é observada para o cobalto. No caso das amostras de níquel, que tem uma configuração d^8 , as distorções podem ocorrer pois o níquel adota a geometria quadrática plana em ambientes de campo forte, mas este não é o caso, pois todos os ligantes são hidroxilas (OH). Além disso, em ambientes octaédricos essa configuração não apresenta distorção Jahn-Teller. Portanto, trata-se de um efeito de sítio, que poderia ser comprovado por outras técnicas, tal como por magnetismo (Housecroft e Sharpe, 2005).

Tabela 26. Cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras NiX e NiXht.

Substituição / %	Largura a meia altura da reflexão 003 / °	Largura a meia altura da reflexão 006 / °	Cristalinidade / %	Tamanho na direção 003 / nm	Tamanho na direção 110 / nm
NiX					
25	1,13	1,21	12,6	3,4	76,3
50	1,31	1,40	14,1	3,4	75
75	1,69	1,98	8,6	2,9	54
100	1,98	1,92	15,4	2,6	11,4
NiXht					
25	0,38	0,39	91,5	5,4	54,6
50	0,47	0,45	88,2	4,5	64,4
75	0,31	0,36	100	2,4	57,4
100	0,47	0,49	64,7	2,6	51,6

Para as amostras que sofreram o tratamento hidrotérmico observou-se que há uma tendência de aumento da cristalinidade, a menor largura à meia altura das reflexões (003) e (006), com o aumento do nível de substituição de cobalto nas amostras, como pode ser

observado pela Tabela 26. A cristalinidade das amostras e o tamanho de cristalito também foram calculados através da fórmula de Scherrer (Patterson, 1939). O tamanho dos cristalitos está de acordo com os dados de difração já que os compostos mais cristalinos (mais ricos em cobalto) são os que apresentam maior tamanho de cristalito, e conseqüentemente o tratamento hidrotérmico aumenta o tamanho dos cristalitos.

Sob as mesmas condições experimentais as amostras mais concentradas em Ni, especialmente para aquelas com 100% de níquel, é que tem o menor grau de cristalinidade e, portanto, a amostra se comportaria melhor sobre o processo de catálise devido à sua maior área específica (Crepaldi e Valim, 1998; Duan e Evans, 2006). Essa característica contrasta com o que foi observado para as amostras de cobalto, onde a menos cristalina é o HTL menos concentrado em cobalto.

6.1.2. Síntese através de hidrólise de uréia

6.1.2.1 Compostos de Manganês

a) Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas dos materiais MnXU são apresentadas na Figura 52. Os termogramas são bastante semelhantes: uma perda de massa até cerca de 150 °C, e uma segunda perda acima de 200 °C que se estende até temperaturas bastante elevadas, embora seja mais significativa até cerca de 400 °C. A massa perdida abaixo de 150 °C é aproximadamente igual para todas as amostras, mas a substituição de magnésio por manganês tem uma menor proporção de perda. Esta perda é basicamente constituída de água interlamelar. As perdas acima de 200 °C também se diferenciam nos detalhes; basicamente provem da decomposição dos ânions interlamelares e da desidroxilação das lamelas.

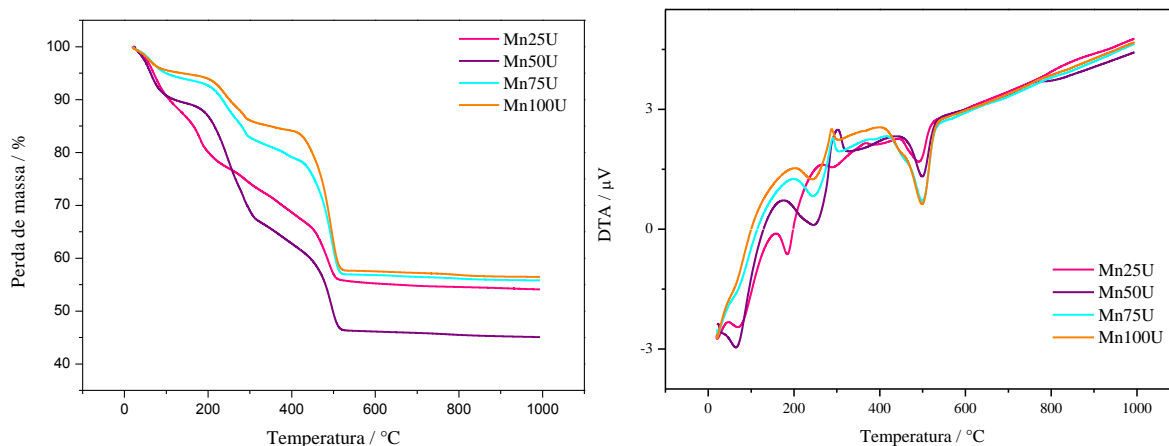


Figura 52. Análises (a) Termogravimétricas e (b) DTA dos compostos MnXU.

b) Absorção Atômica

A Tabela 27 exhibe o teor dos metais nos compostos obtidos. Nenhum dos materiais sintetizados apresentou o teor esperado de $M^{2+}/M^{3+} = 2$ e nenhum dos compostos apresentou teores esperados para cada um dos metais, especialmente o magnésio que apresentou teores muito mais baixos do que o esperado. Isso é provavelmente devido a maior solubilidade do carbonato de magnésio em relação aos demais carbonatos, saindo no líquido filtrado durante a síntese.

Tabela 27. Absorção Atômica dos compostos MnXU.

	Mn25U		Mn50U		Mn75U		Mn100U	
	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %
Mg	13,79	5,5	8,63	2,4	4,07	-	0	-
Mn	11,1	9,9	20,85	15,0	29,48	1,7	37,16	29,0
Al	11,49	13,0	10,79	7,4	10,17	0,1	9,62	6,0
M^{2+}/M^{3+}	0,84		1,35		8,35		2,37	

c) Infravermelho

Os espectros de infravermelho desses compostos, Figura 53, apresentam bandas referentes aos ânions carbonato que foram formados durante a hidrólise da uréia. Essas bandas aparecem em torno de 1370 e 1350 cm^{-1} . As bandas em baixos números de onda são atribuídas às vibrações das ligações M-O, M-O-M e O-M-O. Em todos os espectros as bandas

são muito largas, principalmente a banda em torno de 3400 cm^{-1} relacionado ao estiramento O-H da água (Yang, Yu et al., 2004).

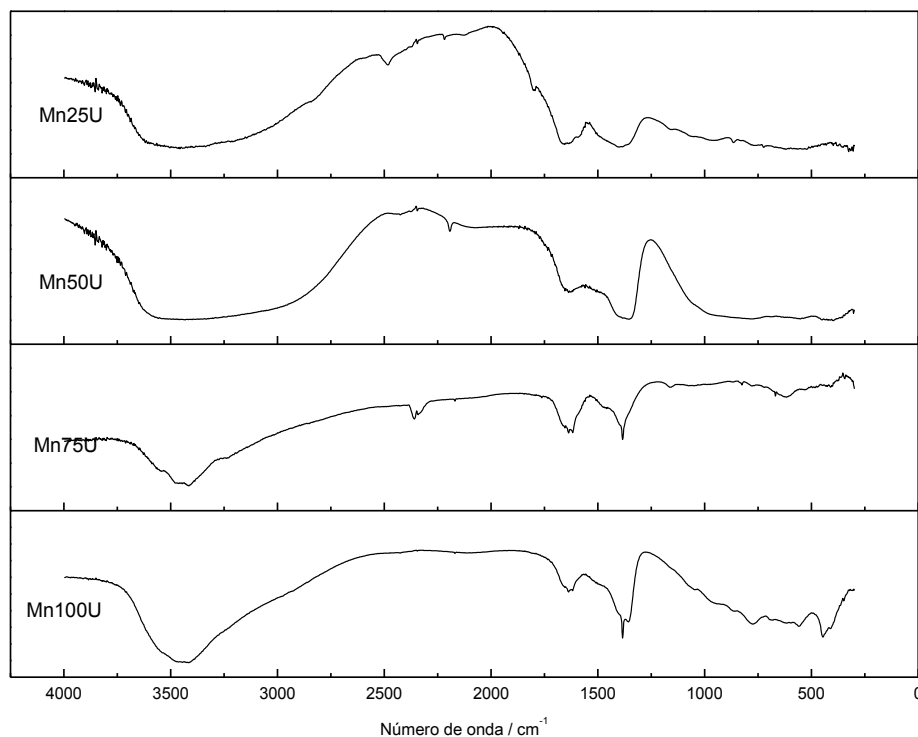


Figura 53. Espectro vibracional de infravermelho das amostras MnXU.

Portanto, a análise vibracional por espectroscopia na região do infravermelho permite inferir a respeito da estrutura do material e dizer, com base em comparações com outras amostras e artigos da literatura, que se trata de um composto tipo hidrotalcita com carbonato na região interlamelar.

d) Difração de raios X

Os difratogramas dos compostos a base de manganês são apresentados na Figura 54. Apenas foi formado um HTL na amostra com 25% de substituição, no entanto apresenta uma segunda fase atribuída ao carbonato de manganês ($\text{Mn}(\text{CO}_3)_2$). Na substituição de 50% houve a formação de uma substância amorfa e as demais proporções (75% e 100%) apresentaram uma mistura de fases atribuídas aos carbonato de manganês (II), de magnésio ou alumínio, já que todos os carbonatos apresentam simetria R-3c.

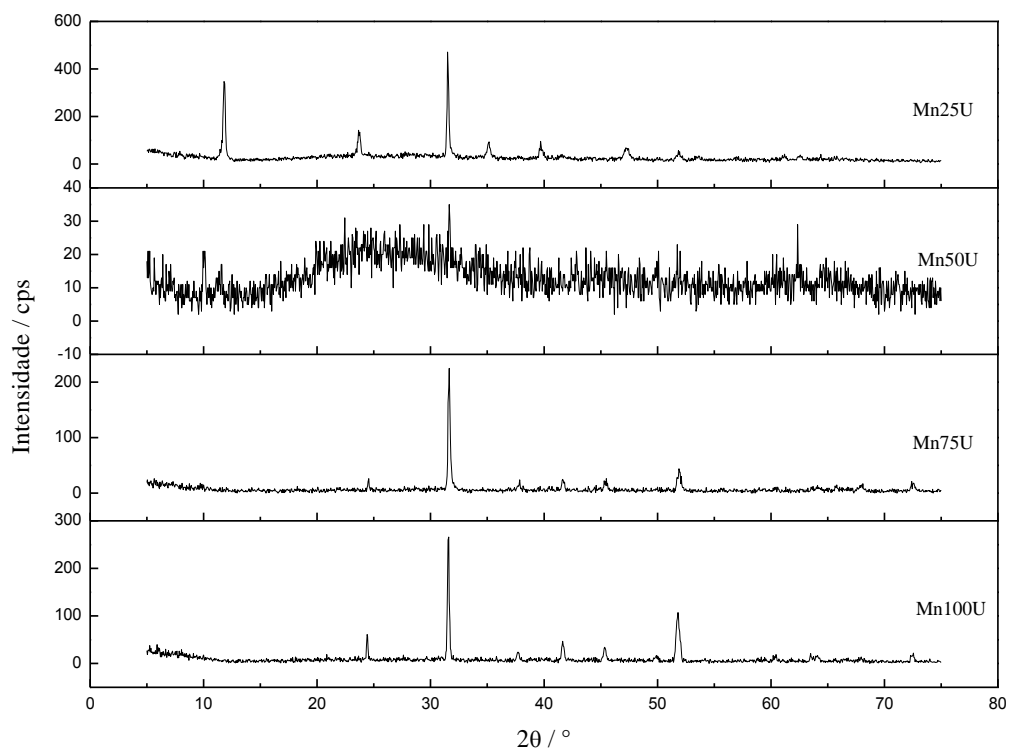


Figura 54. Padrão de difração de raios X das amostras MnXU.

O gráfico de Rietveld, gerado após o refinamento da amostra Mn25U, é apresentado na Figura 54 e os resultados dos ajustes obtidos, na Tabela 28. Essa análise mostra que o HTL está em maior proporção (58,1%) em relação ao carbonato (41,9%).

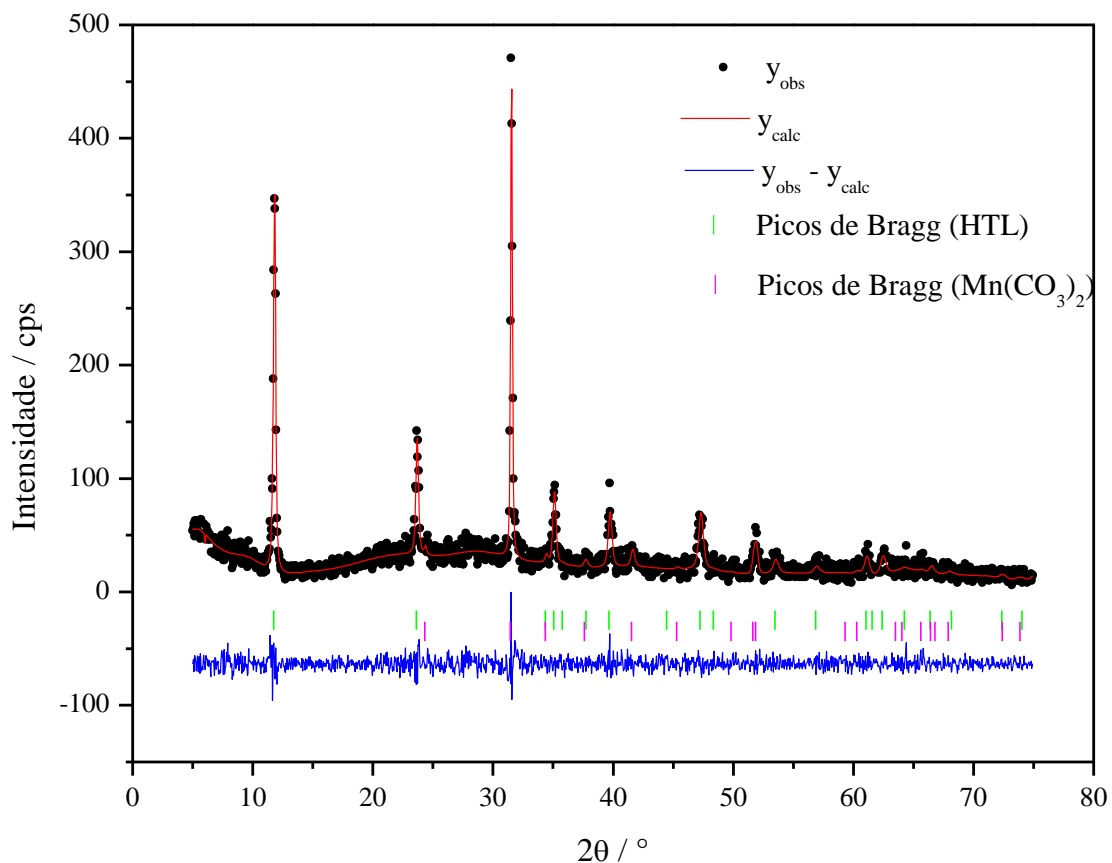


Figura 43. Gráfico de Rietveld para a amostra Mn25U. Experimental (preto), calculado (vermelho), diferença entre o modelo adotado e os dados experimentais (azul) e picos de Bragg (verde e rosa).

A análise de fase pelo método de Rietveld forneceu resultados satisfatórios, pois os valores de qualidade de ajustes estão dentro do aceitável, com exceção do parâmetro R_F^2 que está muito acima do limite. No entanto, isso é devido ao fato de que o equipamento utilizado para fazer as medidas de difração estava desalinhado e, portanto, gerou linhas de difração deslocadas em torno de $0,2^\circ$, causando essa grande diferença nesse parâmetro que está intimamente ligado a estrutura do composto e a posição das linhas de difração.

Tabela 28. Parâmetros de refinamento Rietveld da amostra Mn25U.

	Hidrotalcita	MnCO₃
a / Å	3,03332 (2)	4,77909 (5)
c / Å	22,58134 (5)	15,65000 (3)
$\alpha = \beta / ^\circ$	90,00	90,00
$\gamma / ^\circ$	120,0	120,0
Fração em massa / %	58,1	41,9
Grupo Espacial	R-3m	R-3c
Comprimento de onda / Å		1,54
Faixa angular		5-75
R_p / %		14,42
R_{wp} / %		18,44
χ^2		1,13
R_F² / %		24,93

6.1.2.1. Compostos de Ferro

a) Análises Termogravimétricas

A Figura 55 mostra o termograma das amostras substituídas por ferro. Os perfis exibem dois principais estágios de perda de massa nas regiões de 25-180°C e 180-750°C. A perda de massa em torno de 10%, na região de 25-180°C, é atribuída à saída das moléculas de água interlamelares. O segundo estágio é atribuído à saída de CO₂ (devido aos íons carbonato interlamelares presentes na fase HTC) e à dehidroxilação. Nesta etapa ocorre o colapso da estrutura lamelar, com perdas entre 48% (para as amostras com 25% de substituição) e 34% (para as amostras 100% substituídas).

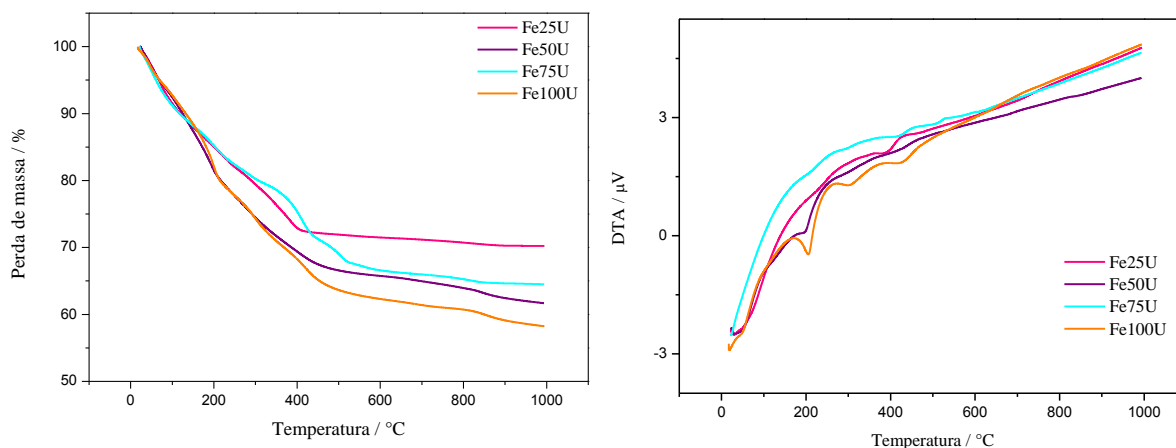


Figura 55. Análises (a) Termogravimétricas e (b) DTA dos compostos FeXU.

b) Absorção Atômica

A Tabela 29 apresenta os resultados dos teores dos metais presentes nas amostras FeXU e para essa série de compostos os teores de todos os metais estão ligeiramente abaixo do que era esperado.

Tabela 29. Absorção Atômica dos compostos FeXU.

	Fe25U		Fe50U		Fe75U		Fe100U	
	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental/%	Calculado / %	Experimental / %
Mg	13,8	9,7	8,6	7,1	4,1	2,4	0	-
Fe	11,1	11,0	20,9	18,0	29,5	24,0	37,2	37,0
Al	11,5	11,0	10,8	11,0	10,2	8,5	9,6	9,9
M^{2+}/M^{3+}	1,46		1,51		1,37		1,81	

c) Infravermelho

O espectro de infravermelho, apresentado na Figura 56 apresenta bandas características de estiramento $O - H$ [$\nu_{(OH)}$] da água de hidratação e das hidroxilas do HTL. As bandas em torno de 1400 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento antissimétrico do carbonato interlamelar e em torno de 850 cm^{-1} à deformação angular do carbonato (Yang, Yu et al., 2004). As bandas menos intensas em menores números de onda são atribuídas ao modo de translação $M - OH$ de $Mg - OH$ e $Al - OH$.

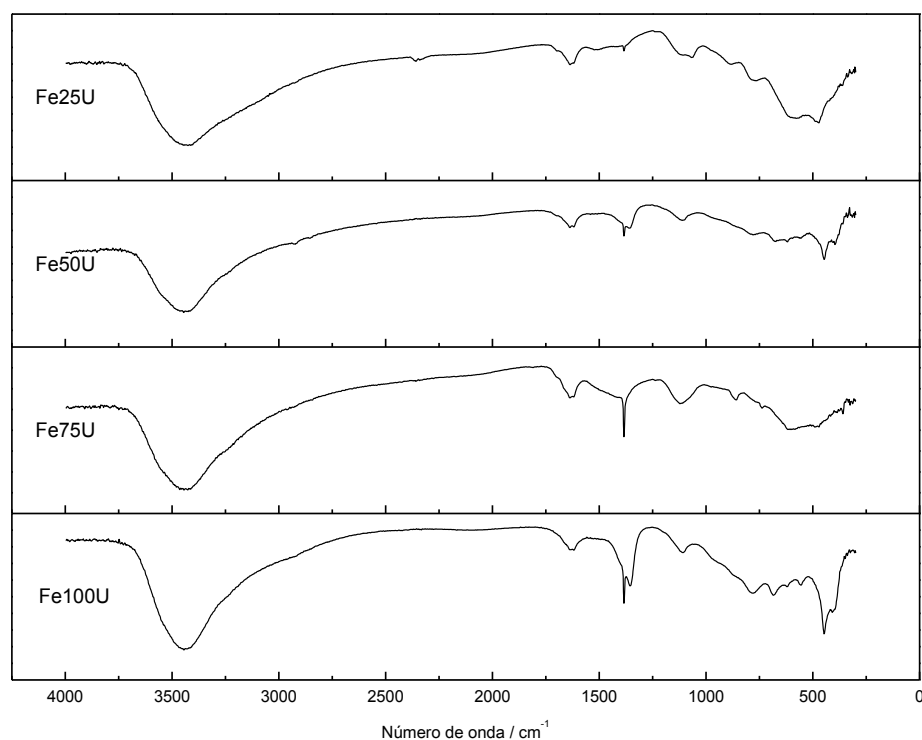


Figura 56. Espectro vibracional de infravermelho das amostras FeXU.

d) Difração de raios X

Os difratogramas dos compostos FeXU estão apresentados na Figura 57. Pode-se perceber a formação de compostos tipo hidrotalcita nas substituições de 25 e 50%, pois apresentaram todos os picos atribuídos a HTL, mesmo que com baixa cristalinidade. Essas proporções apresentaram um teor de M^{2+}/M^{3+} mais próximo do que se era esperado (2,0). Nas demais proporções formaram-se apenas misturas de carbonato de ferro, magnésio e alumínio.

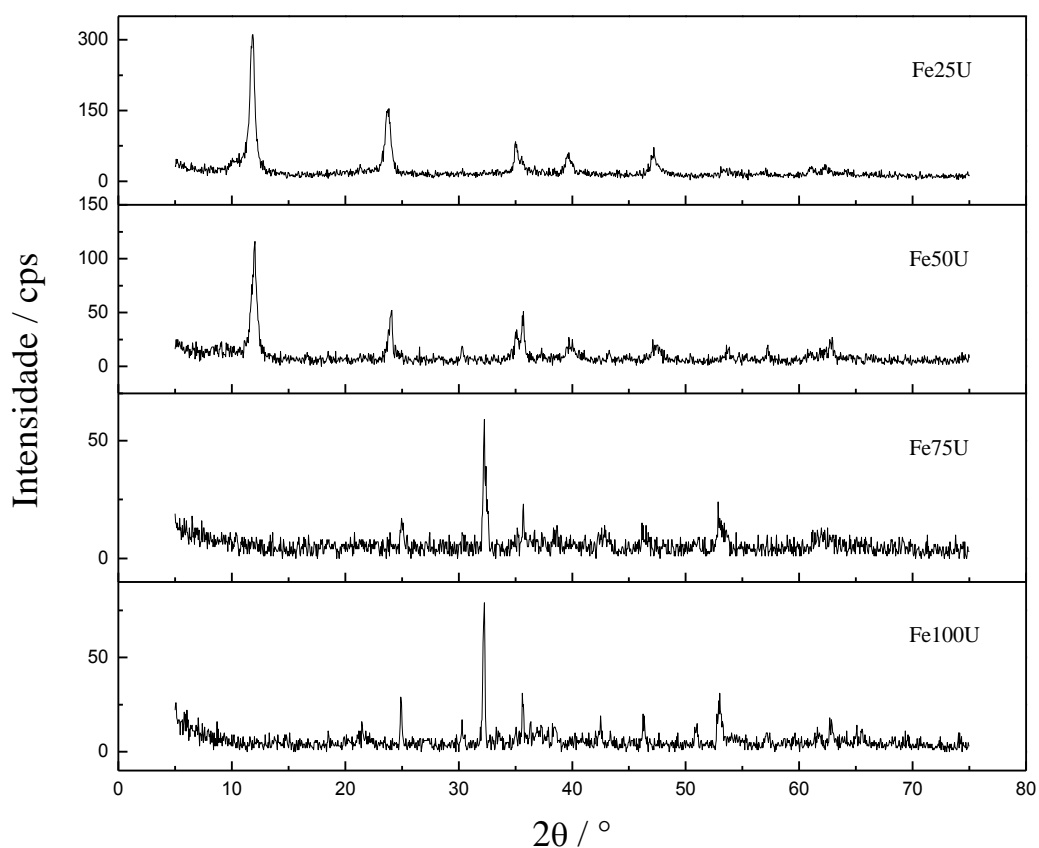


Figura 57. Padrão de difração de raios X das amostras FeXU.

Já as amostras com 75 e 100% houve formação de uma pequena quantidade de carbonato e em menor proporção a formação de óxido de ferro (Fe_3O_4) com simetria cúbica $Fd-3m$, que pode ser observada pelos picos em torno de 2θ $30,2^\circ$; $35,6^\circ$; $43,0^\circ$ e $62,8^\circ$. A presença desta fase indica que durante o processo de hidrólise da uréia houve a oxidação do ferro, passando de Fe^{2+} para Fe^{3+} .

6.1.2.2. Compostos de Cobalto

a) Análises Termogravimétricas

A curva TG, Figura 58, mostra que os materiais apresentaram comportamento semelhante entre si com duas grandes perdas de massa, a primeira em torno de 120°C e a segunda em torno de 330°C .

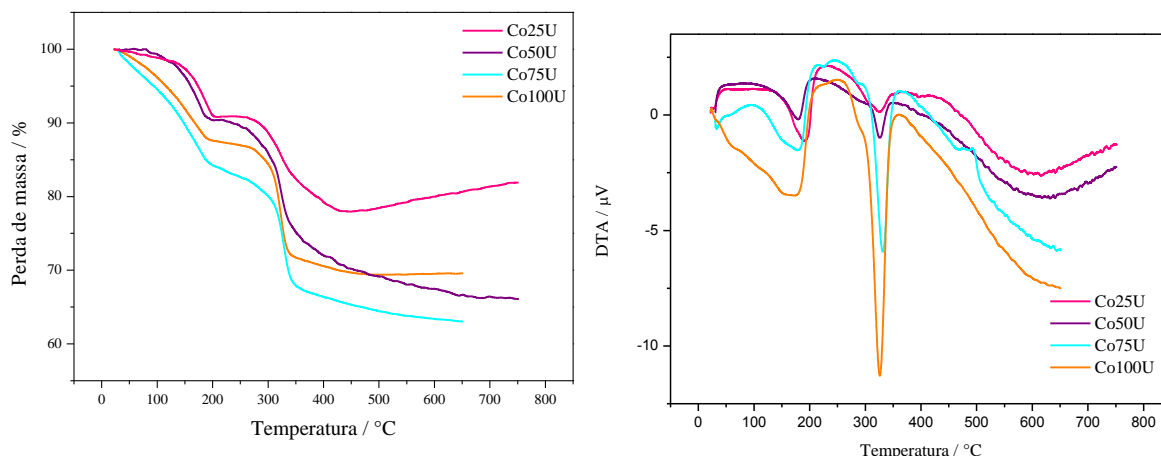


Figura 58. Análises (a) Termogravimétricas e (b) DTA dos compostos CoXU.

b) Absorção Atômica

Tabela 30. Absorção Atômica dos compostos CoXU.

	Co25U		Co50U		Co75U		Co100U	
	Calculado / %	Experimen tal / %	Calculado / %	Experimen tal / %	Calculado / %	Experimen tal / %	Calculado / %	Experimen tal / %
Mg	13,8	4,0	8,6		4,1		0	-
Co	11,1	15,1	20,9		29,5		37,2	38,9
Al	11,5	15,2	10,8		10,2		9,6	9,0
M^{2+}/M^{3+}	0,75						1,95	

c) Infravermelho

Os espectros de infravermelho, Figura 59, são característicos de compostos tipo hidrotalcita, apresentando as bandas de estiramento O-H da água, estiramento antissimétrico do carbonato interlamelar e alguns estiramentos M-O e M-OH em menores números de onda. Portanto, a análise de IV permite dizer com base em comparações com as outras amostras de artigos da literatura que se trata de um composto tipo hidrotalcita com íons carbonato na região interlamelar.

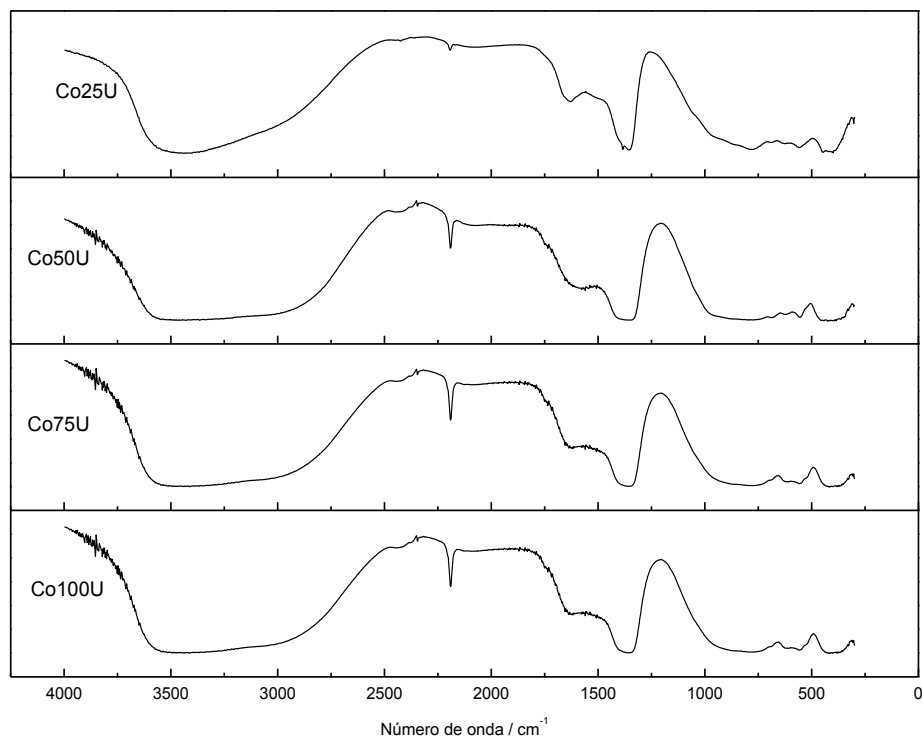


Figura 59. Espectro vibracional de infravermelho das amostras CoXU.

d) Difração de raios X

O difratograma dos compostos de cobalto (Figura 60) mostra que houve a formação de hidrotalcita pura, ou seja, sem a presença de nenhuma reflexão que seja referente a outra fase cristalina.

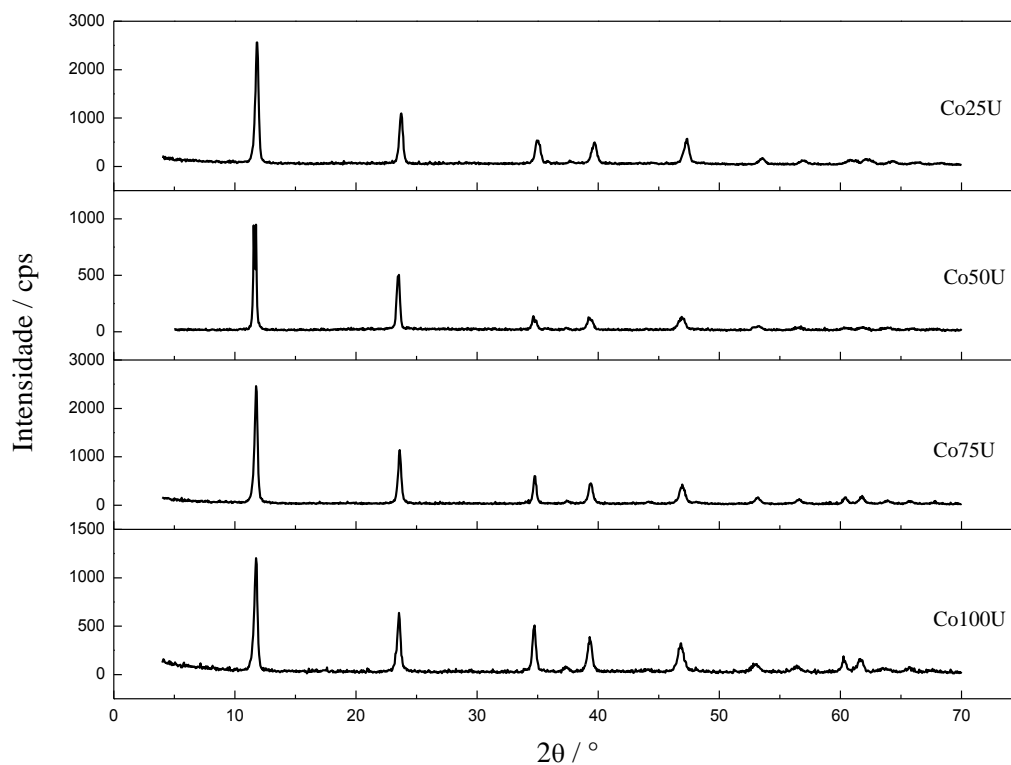


Figura 60. Padrão de difração de raios X das amostras CoXU.

6.1.2.3. Compostos de níquel

a) Análises Termogravimétricas

A curva TG, Figura 61, mostra que os materiais apresentaram comportamento semelhante entre si com duas grandes perdas de massa, a primeira em torno de 180 °C e a segunda em torno de 330 °C.

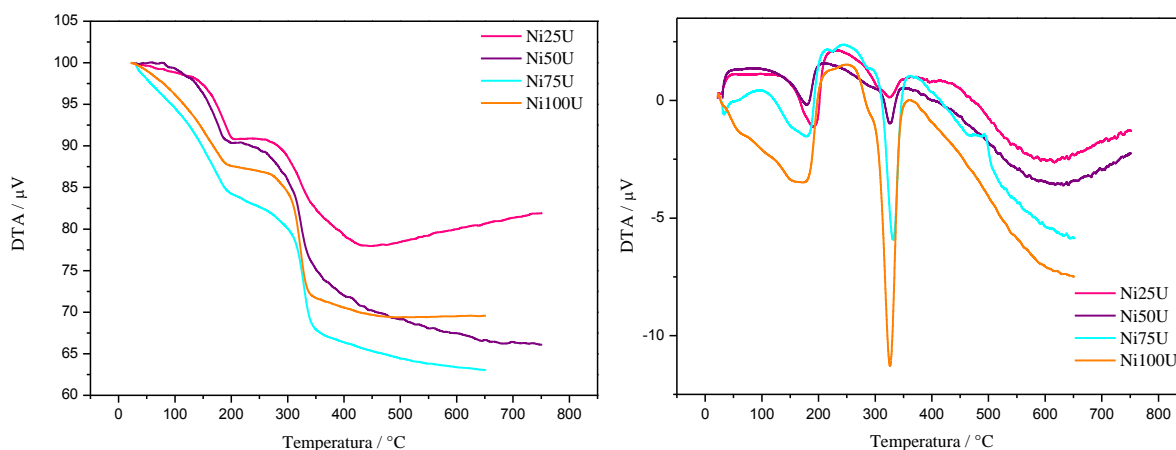


Figura 61. Análises (a) Termogravimétricas e (b) DTA dos compostos NiXU.

b) Absorção Atômica

Os valores dos teores de metais, Tabela 31, estão um pouco abaixo dos valores esperados pela síntese. Principalmente os percentuais do magnésio, provavelmente devido ao fato do carbonato de magnésio ser mais solúvel que os carbonatos dos outros metais presentes.

Tabela 31. Absorção Atômica dos compostos NiXU.

	Ni25U		Ni50U		Ni75U		Ni100U	
	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %
Mg	13,8	9,7	8,6	6,5	4,1	0,7	0	-
Ni	11,1	9,9	20,9	17,2	29,5	26,5	37,2	29,2
Al	11,5	13,1	10,8	9,7	10,2	10,1	9,6	8,7
M^{2+}/M^{3+}	1,17		1,56		1,21		1,54	

c) Infravermelho

Os espectros de infravermelho, Figura 62, são característicos de compostos tipo hidrotalcita, apresentando as bandas de estiramento O-H da água, estiramento antissimétrico do carbonato interlamelar e alguns estiramentos M-O e M-OH em menores números de onda (Mavis e Akinc, 2004).

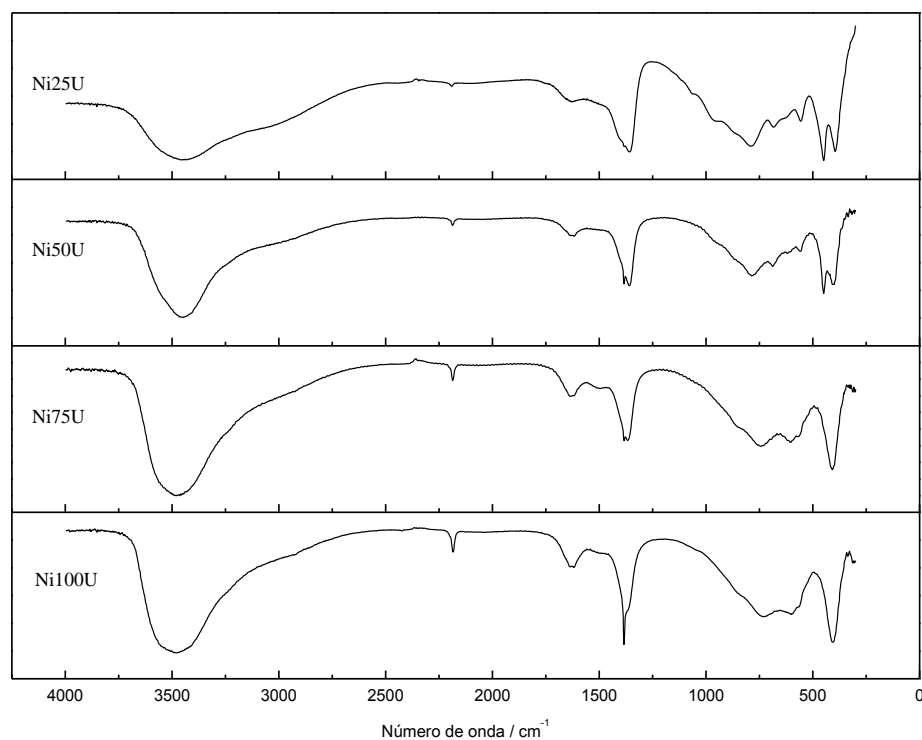


Figura 62. Espectro vibracional de infravermelho das amostras NiXU.

d) Difração de raios X

A substituição por níquel (Figura 63) apresenta apenas picos relacionados com a estrutura tipo hidrotalcita, entretanto os picos ficaram ligeiramente mais alargados em relação aos compostos de cobalto, sugerindo uma menor cristalinidade desses compostos.

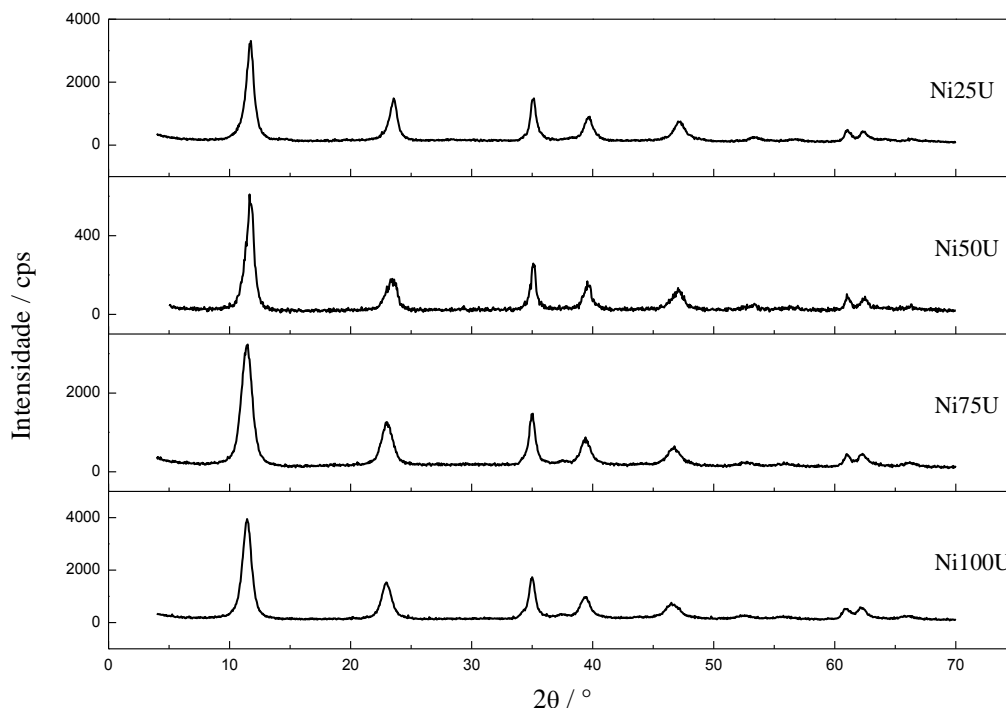


Figura 63. Padrão de difração de raios X das amostras NiXU.

6.1.2.4. Compostos de cobre

a) Análises Termogravimétricas

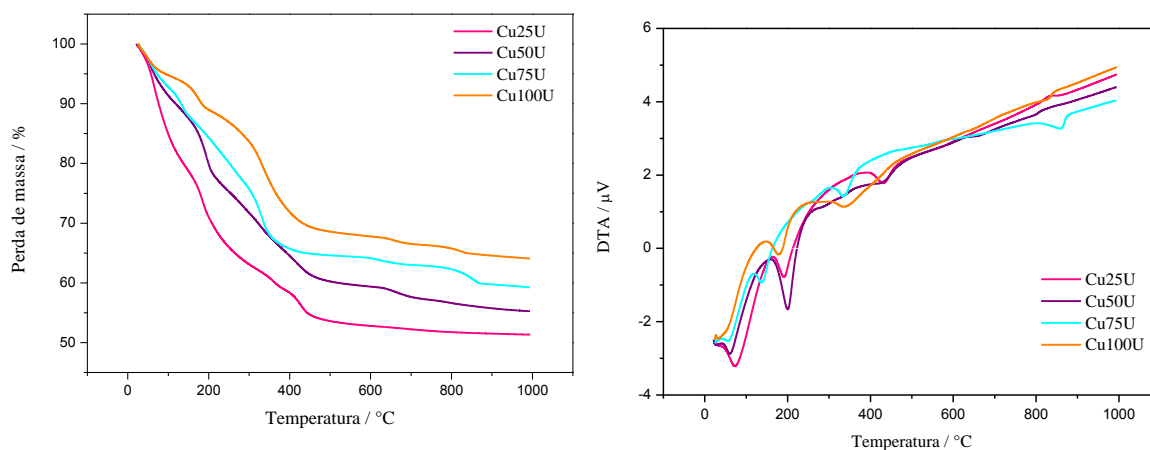


Figura 64. Análises (a) Termogravimétricas e (b) DTA dos compostos CuXU.

O perfil da curva da amostra substituída por cobre (Figura 64) apresentam perdas de massa continua desde a temperatura ambiente, com pouca definição de patamares de perda de massa. Entretanto os termogramas são bastante semelhantes, com a primeira perda de massa até cerca de 75 °C, e a segunda perda variando de 135 °C até 200 °C. A massa perdida abaixo

de 200 °C é aproximadamente igual para todas as amostras, mas a substituição de cobre por magnésio parece deslocar maiores proporções de perda para temperaturas mais baixas. Esta perda é basicamente constituída de água interlamelar. As perdas acima de 135 °C também se diferenciam nos detalhes; basicamente provem da decomposição dos ânions interlamelares e da desidroxilação das lamelas.

b) Absorção Atômica

Os valores dos teores de metais Mg e Cu, Tabela 32, estão bem abaixo dos valores esperados pela síntese. No entanto os teores de Al estão acima do esperado. Principalmente os percentuais do magnésio, provavelmente devido ao fato do carbonato de magnésio e de cobre serem mais solúvel que o carbonato de alumínio.

Tabela 32. Absorção Atômica dos compostos CuXU.

	Cu25U		Cu50U		Cu75U		Cu100U	
	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %
Mg	13,8	4,8	8,6	8,6	4,1	0,53	0	-
Cu	11,1	5,6	20,9	9,7	29,5	26	37,2	15
Al	11,5	18,0	10,8	15,0	10,2	8,8	9,6	17
M^{2+}/M^{3+}	0,43		0,91		1,26		0,38	

c) Infravermelho

Os espectros de infravermelho, Figura 65, são característicos de compostos tipo hidrotalcita, apresentando as bandas de estiramento O-H da água, estiramento antissimétrico do carbonato interlamelar e alguns estiramentos M-O e M-OH em menores números de onda.

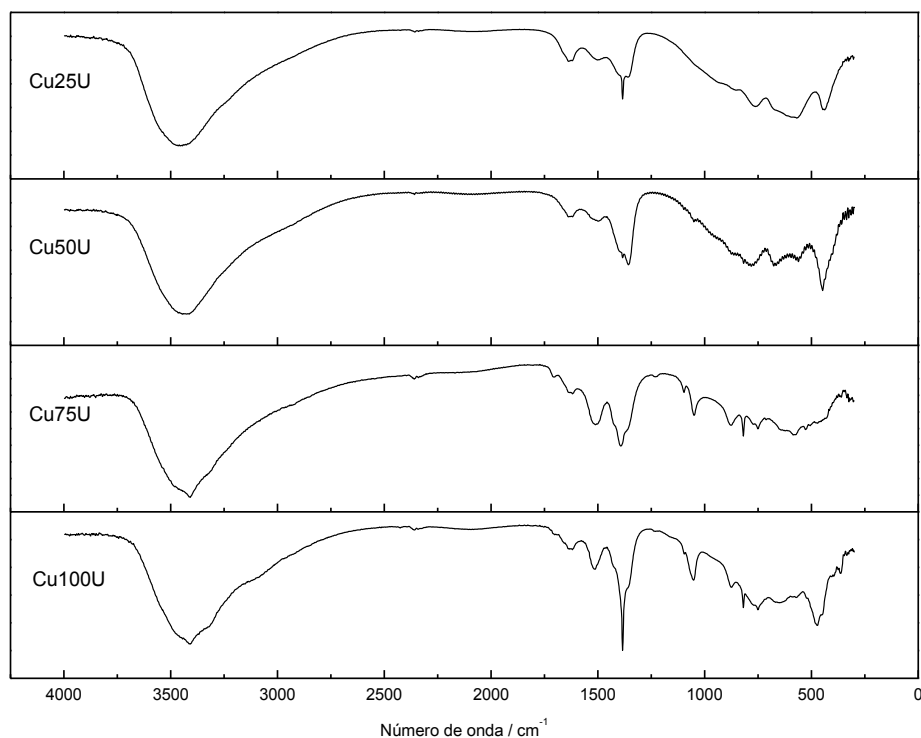


Figura 65. Espectro vibracional de infravermelho das amostras CuXU.

d) Difração de raios X

Os difratogramas dos compostos a base de cobre são apresentados na Figura 66. Formaram-se os hidróxidos lamelares triplos em todas as proporções de substituição do magnésio por cobre. As amostras menos substituídas (25 e 50%) apresentaram uma alta cristalinidade alta e sem outras fases. Já as demais amostras com alto teor de cobre apresentaram além dos HLT, os picos em 2θ em torno de $35,9^\circ$ e $39,1^\circ$ devido ao óxido de cobre II (CuO) com simetria monoclinica $C 1 2/c 1$.

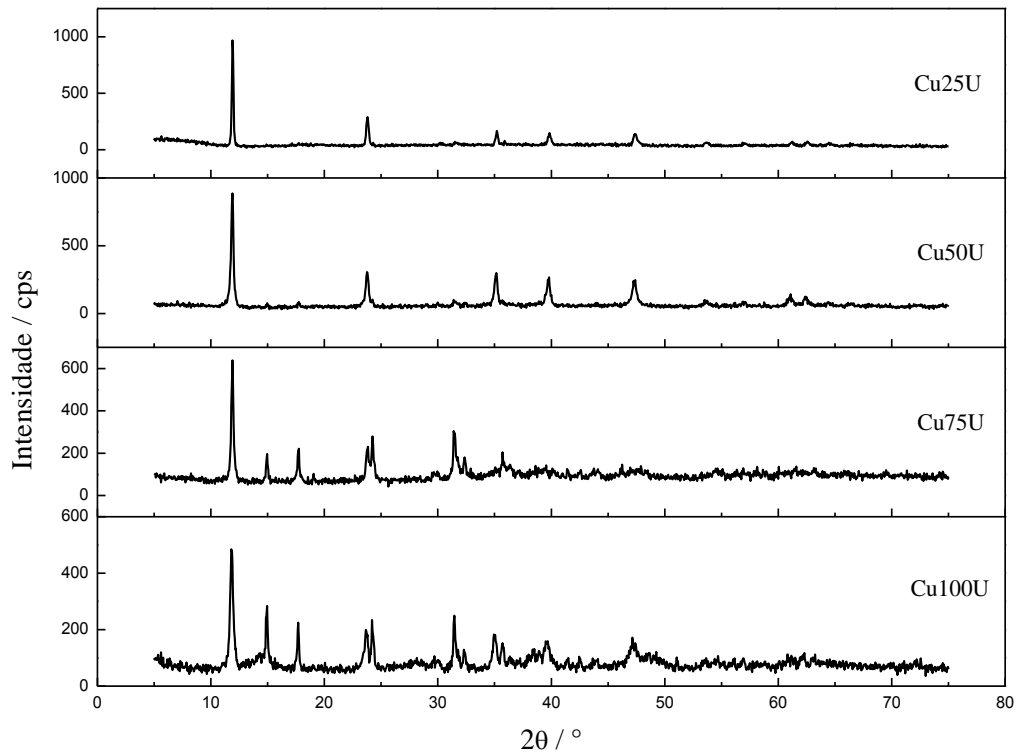


Figura 66. Padrão de difração de raios X das amostras CuXU.

6.1.2.5. Compostos de zinco

a) Análises Termogravimétricas

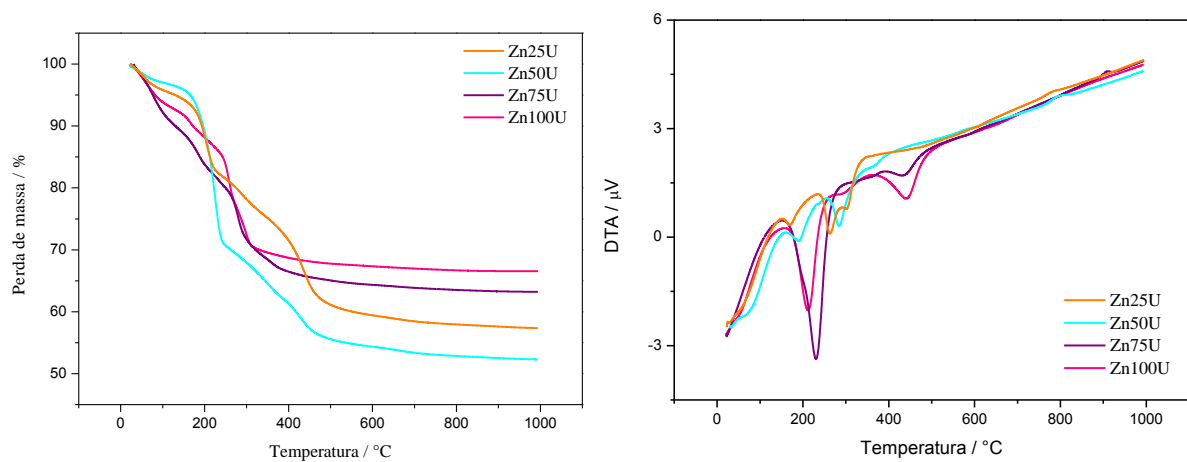


Figura 67. Análises (a) Termogravimétricas e (b) DTA dos compostos ZnXU.

b) Absorção Atômica

Os valores dos teores de metais, apresentados na Tabela 33 mostram que em menores proporções de zinco, o teor efetivo nos compostos ZnXU está bem abaixo dos valores esperados pela síntese. No entanto nas proporções 75 e 100% os valores ficam dentro do esperado.

Tabela 33. Absorção Atômica dos compostos ZnXU.

	Zn25U		Zn50U		Zn75U		Zn100U	
	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %	Calculado / %	Experimental / %
Mg	13,8	10,0	8,6	7,6	4,1	1,5	0	0
Zn	11,1	5,2	20,9	6,6	29,5	28,0	37,2	39,0
Al	11,5	10,0	10,8	13	10,2	12,0	9,6	8,2
M^{2+}/M^{3+}		1,33		0,86		0,96		1,96

c) Infravermelho

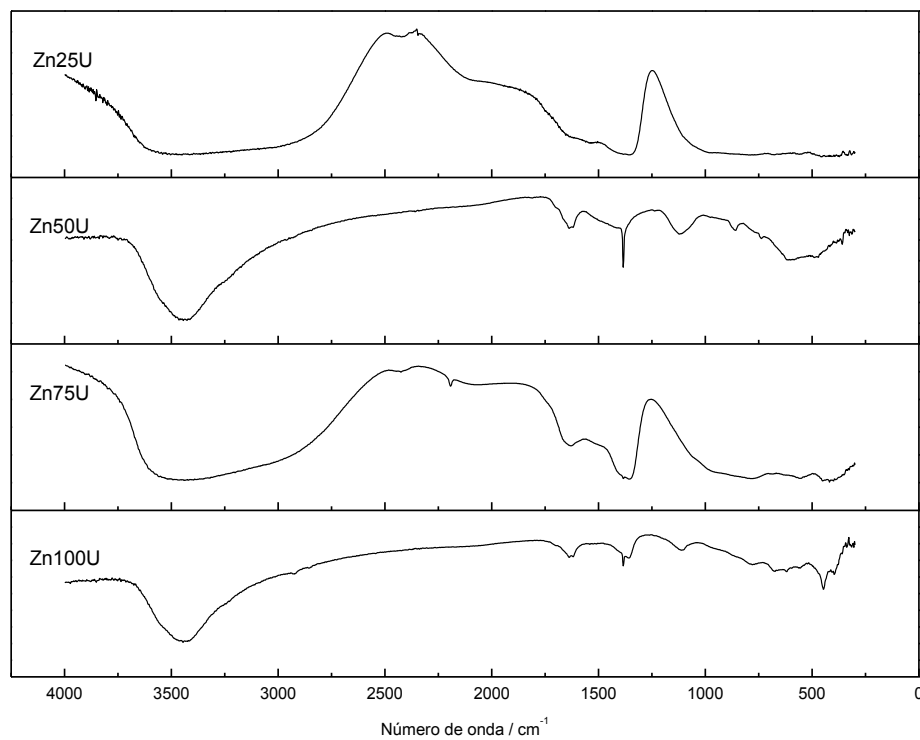
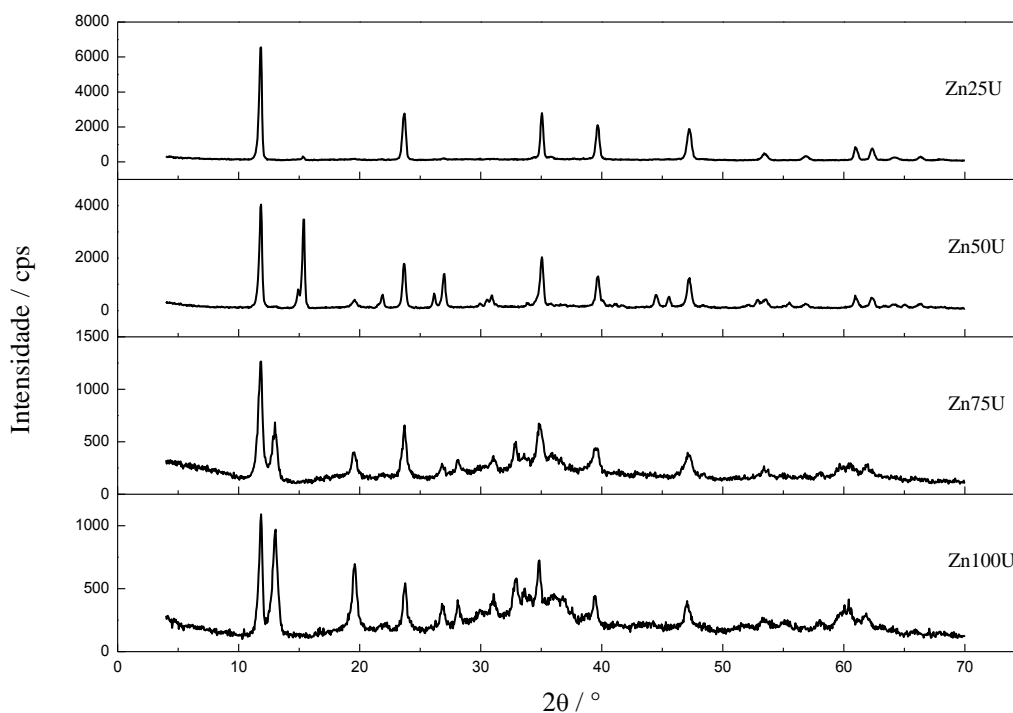


Figura 68. Espectro vibracional de infravermelho das amostras ZnXU.

d) Difração de raios X**Figura 69.** Padrão de difração de raios X das amostras ZnXU.

O difratograma observado pela Figura 29 apresenta o perfil de compostos tipo hidrotalcita. Entretanto em maiores substituições (75 e 100%) há a formação de uma segunda fase, que não foi possível a sua indexação, observando os picos em 2θ em torno de $13,02^\circ$; $23,8^\circ$ e uma série de picos menos intensos ao redor de $26,8^\circ$.

Nas sínteses por hidrólise de uréia a formação de hidróxidos triplos lamelares é favorecida quando a taxa de substituição do metal M^{2+} é baixa, até no máximo 50%. Todos os metais formaram HTL em um teor de 25% de substituição do magnésio por outro metal, mesmo que com impurezas, como é o caso do Mn25U. A medida que a proporção de metal M^{2+} aumenta nos hidróxidos favorece a formação de uma segunda fase ou até mesmo a não formação do HTL, isso pode ser melhor observado na Tabela 34 abaixo.

Apenas os compostos substituídos por cobalto e níquel formaram HTL puros e com alta qualidade cristalina.

Tabela 34. Compostos formados na síntese por hidrólise de uréia.

	25	50	75	100
Mn	HTL + Mn(CO ₃) ₂	Amorfo	Mn(CO ₃) ₂	Mn(CO ₃) ₂
Fe	pure HTL	pure HTL	HTL + Fe(CO ₃) ₂	HTL + Fe(CO ₃) ₂
Co	pure HTL	pure HTL	pure HTL	pure HTL
Ni	pure HTL	pure HTL	pure HTL	pure HTL
Cu	pure HTL	pure HTL	HTL + CuO	HTL + CuO
Zn	pure HTL	HTL + impureza	HTL + impureza	HTL + impureza

CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar hidrotalcitas pelo método de co-precipitação em pH variável com um baixo grau de cristalinidade. Os resultados mostraram que, apesar de simples, a síntese feita sem controle de pH produz compostos pouco cristalinos. No entanto, usando um tratamento hidrotérmico posterior é possível aumentar a cristalinidade destes compostos. Resultados de infravermelho fornecem evidências para a co-intercalação de água e carbonato na região interlamelar.

O comportamento térmico dos HDL e HTL é caracterizado por duas transições endotérmicas: a primeira, a baixas temperaturas, correspondente a perda de água adsorvida e água interlamelar sem o colapso da estrutura, e a segunda, a temperaturas maiores, relacionado à perda dos grupos hidroxilas das camadas tipo brucita e dos ânions interlamelares. Essas transições dependem de muitos fatores, tais como: razão M^{2+}/M^{3+} , tipo de ânion, tipo de metal na lamela e tipo de síntese realizada.

Embora a análise por espectroscopia na região do infravermelho não seja suficiente para identificar os ânions que estão intercalados na estrutura do HDL, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem aproximadamente na mesma frequência, permitindo a obtenção de informações estruturais úteis que, juntamente com outras análises, como a difração de raios X, possibilitam uma melhor caracterização desses materiais.

Todos os espectros apresentam uma banda em torno de 3460 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento dos grupos hidroxila, bandas situadas em menores números de onda que em hidróxidos simples (maiores que 3600 cm^{-1}) que não há ligações de hidrogênio, que indica que todos os grupos OH nas estruturas tipo hidrotalcita são ligadas por ligações de hidrogênio.

Pode-se dizer que o processo de calcinação dos hidróxidos duplos pode ser utilizado como técnica de purificação, visto que o padrão de difração da amostra apresenta apenas picos característicos de hidrotalcitas e não apresenta picos referentes a impurezas. A capacidade de regeneração dos HDL foi investigada tanto para o hidróxido duplo quanto para o triplo com diferentes combinações de cátions. O comportamento reversível dos HDL até 800°C é observado para os HDL mas não para o HTL. Ou seja, a regeneração da estrutura lamelar após a calcinação foi observada somente para os HDL contendo Mg e Al.

Os HTL sintetizados pelo método de hidrólise de uréia mostram que as únicas substituições que se obteve hidrotalcitas puras foram com os metais cobalto e níquel. Todos

os outros metais, ou a hidrotalcita nem chegou a ser formada ou contém impurezas na amostra. Esses resultados mostram que a formação de hidrotalcitas puras é favorecida pelos menores teores de substituição dos metais da primeira série de transição, entre 25 e 50%.

Dados de alta qualidade foram obtidos a partir de uma fonte de radiação síncrotron, no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), e com eles utilizou-se o método de Rietveld para tratamento dos dados de difração de raios X. Que se mostra uma técnica extremamente eficiente e confiável para análise qualitativa e quantitativa de fases cristalinas, no entanto a DRX não é uma técnica de caracterização completa e deve ser aliada a outras técnicas para que as características físico-químicas dos materiais sejam determinadas.

Os compostos tipo hidrotalcita podem ter importantes aplicações industriais como precursores de catalisadores pois os materiais obtidos a partir de sua decomposição apresentam propriedades interessantes de estabilidade térmica e está relacionado com a distribuição de cátions. Para controlar o processo de decomposição, é necessário obter mais conhecimento em matérias-primas, particularmente sobre a distribuição de cátions nas camadas octaédricas.

Para a análise da cristalinidade, os padrões de difração obtidos devem ser analisados sob as mesmas condições instrumentais, já que uma mudança drástica na intensidade dos picos no difratograma pode resultar em alterações na distribuição da densidade de elétrons no interior da célula unitária. Sob essas condições, as amostras menos concentradas de cobalto, especialmente a que apresenta 25% de cobalto é a que tem o menor cristalinidade e, portanto, a amostra se comportaria melhor sobre o processo de catálise devido à sua maior área específica. A substituição de magnésio por níquel ocorre no sentido inverso, ou seja, a amostra completamente substituído pelo níquel é provável que a mais adequada para a catálise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONIO, S. G. **Aplicação do Método de Rietveld na caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio $Ni_{1-\delta}Co_{\delta}Fe_2O_4$ preparado por Reação de Combustão**, Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2006.

CARDOSO, L. P. **Estudo da Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares na Remoção e Liberação Lenta de Pesticida**, Dissertação (Mestrado em química) Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.

CASTRO, A.C., **Determinação Quantitativa de Fases em $ZrO_2 - MgO - Y_2O_3$ Utilizando o Método de Rietveld**, Dissertação (Mestrado Em Ciências na Área De Tecnologia Nuclear-Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v.11, n.2, p.173-301, 1991.

CHAGAS, L.H, **Estudos Estruturais de Hidrotalcitas e Derivados por Difração De Raios X de Policristais**, Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2010.

CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of Layered Double Hydroxides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.11, p.64-70, 2000.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v.21, p.300-311, 1998.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978.

DE LA ROSA, M. P.; TEXIER, S.; BERHAULT, G.; CAMACHO, A.; YÁCAMAN, M. J.; MEHTA, A.; FUENTES, S.; MONTOYA, J. A.; MURRIETA, F.; CHIANELLI, R. R. Structural studies of catalytically stabilized model and industrial-supported hydrodesulfurization catalysts. **Journal of Catalysis**, v.225, n.2, p.288-299, 2004.

DUAN, X.; EVANS, D.G.. Structure and Bonding. Springer. 2006.

FANCIO, E., **Aplicação do Método De Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X**, Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear -Aplicações) - Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo São Paulo, 1999.

FITZPATRICK, R. W.; SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite--An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. **Geoderma**, v.27, n.4, p.335-347, 1982.

FROST, R. L.; BAHFENNE, S.; GRAHAM, J.; REDDY, B. J. The structure of selected magnesium carbonate minerals - A near infrared and mid-infrared spectroscopic study. **Polyhedron**, v.27, n.9-10, p.2069-2076, 2008.

FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T. Infrared emission spectroscopic study of brucite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.55, n.11, p.2195-2205, 1999.

HALL, S. R.; ALLEN, F. H.; BROWN, I. D. The crystallographic information file (CIF): a new standard archive file for crystallography. **Acta Crystallographica Section A**, v.47, n.6, p.655-685, 1991.

HOUSECROFT, Catherine E.; SHARPE, Alan G.. Apendice. Inorganic Chemistry. 2. ed. England: Pearson Education, 2005. p. 877.

INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY (IUCr), Birmingham: Kynoch Press, 1974.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L., **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**, v. 138, Wiley-Interscience, New York, 1996.

JITIANU, M.; BĂLĂSOIU, M.; MARCHIDAN, R.; ZAHARESCU, M.; CRISAN, D.; CRAIU, M. Thermal behaviour of hydrotalcite-like compounds: study of the resulting oxidic forms. **International Journal of Inorganic Materials**, v.2, n.2-3, p.287-300, 2000.

JOHNSEN, R. E.; KRUMEICH, F.; NORBY, P. Structural and microstructural changes during anion exchange of CoAl layered double hydroxides: an in situ X-ray powder diffraction study. **Journal of Applied Crystallography**, v.43, n.3, p.434-447, 2010.

KANEZAKI, E. Thermal behavior of the hydrotalcite-like layered structure of Mg and Al-layered double hydroxides with interlayer carbonate by means of in situ powder HTXRD and DTA/TG. **Solid State Ionics**, v.106, n.3-4, p.279-284, 1998.

KANNAN, S. Catalytic applications of hydrotalcite-like materials and their derived forms. **Catalysis Surveys from Asia**, v.10, n.3, p.117-137, 2006.

KLOPROGGE, J. T.; FROST, R. L.; HICKEY, L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of the local structure of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.35, p.967-974, 2004.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E., **X-ray Diffraction Procedure: For Polycrystalline and Amorphous Materials**, John Wiley & Sons, New York, 1974.

KOVANDA, F.; KOLOUSEK, D.; CÍLOVÁ, Z.; HULÍNSKÝ, V. Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions. **Applied Clay Science**, v.28, n.1-4, p.101-109, 2005.

LAMBREGTS, M. J.; FRANK, S. Application of Vegard's law to mixed cation sodalites: a simple method for determining the stoichiometry. **Talanta**, v.62, n.3, p.627-630, 2004.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General structure analysis system (GSAS). Los Alamos: National Laboratory, 2001. Disponível em: <http://public.lanl.gov:80/gsas/>.

MAVIS, B.; AKINC, M. Three-component layer double hydroxides by urea precipitation: structural stability and electrochemistry. **Journal of Power Sources**, v.134, n.2, p.308-317, 2004.

MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUER, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v.32, n.1, p.36-50, 1999.

OGAWA, M.; ASAI, S. Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxide–Deoxycholate Intercalation Compounds. **Chemistry of Materials**, v.12, n.11, p.3253-3255, 2000.

OGAWA, M.; KAIHO, H. Homogeneous Precipitation of Uniform Hydrotalcite Particles. **Langmuir**, v.18, n.11, p.4240-4242, 2002.

OLFS, H. W.; TORRES-DORANTE, L. O.; ECKELT, R.; KOSSLICK, H. Comparison of different synthesis routes for Mg-Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties. **Applied Clay Science**, v.43, n.3-4, p.459-464, 2009.

PANDA, H. S.; SRIVASTAVA, R.; BAHADUR, D. Stacking of lamellae in Mg/Al hydrotalcites: Effect of metal ion concentrations on morphology. **Materials Research Bulletin**, v.43, n.6, p.1448-1455, 2008.

PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, v.56, n.10, p.978, 1939.

PECHARSKY, Vitalij K.; ZAVALIJ, Peter Y.. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. New York: Springer, 2005.

RAO, M. M.; REDDY, B. R.; JAYALAKSHMI, M.; JAYA, V. S.; SRIDHAR, B. Hydrothermal synthesis of Mg-Al hydrotalcites by urea hydrolysis. **Materials Research Bulletin**, v.40, n.2, p.347-359, 2005.

RIETVELD, H. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v.22, n.1, p.151-152, 1967.

RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v.2, n.2, p.65-71, 1969.

RIVES, V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. **Materials Chemistry and Physics**, v.75, n.1-3, p.19-25, 2002.

SANTOS, C. O. P., **Estudo de Cerâmicas Piezoelétricas pelo Método de Rietveld com Dados de Difração de Raios X**, Tese (Doutorado em Ciências – Física Aplicada) – Instituto de Física e Química de São Carlos, São Carlos, 1990.

SANTOS, C. O. P., **Aplicações do Método de Rietveld**, IQ-UNESP, 2003.

SHAW, W. H. R.; BORDEAUX, J. J. The Decomposition of Urea in Aqueous Media. **Journal of the American Chemical Society**, v.77, n.18, p.4729-4733, 1955.

SUORTTI, P. Effects of porosity and surface roughness on the X-ray intensity reflected from a powder specimen. **Journal of Applied Crystallography**, v.5, n.5, p.325-331, 1972.

TAO, Q.; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; YUAN, P.; HE, H. Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio. **Journal of Solid State Chemistry**, v.179, n.3, p.708-715, 2006.

THEO KLOPROGGE, J.; FROST, R. L. Infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation of Mg-, Ni- and Co-hydrotalcite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.184, n.1, p.61-71, 1999.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v.41, n.1-3, p.53-71, 1998.

VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. **Applied Clay Science**, v.14, n.4, p.161-198, 1999.

VALCHEVA-TRAYKOVA, M. L.; DAVIDOVA, N. P.; WEISS, A. H. Thermal decomposition of Mg, Al-hydrotalcite material. **Journal of Materials Science**, v.28, n.8, p.2157-2162, 1993.

VALVERDE JÚNIOR, I. M.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C. Rota hidrometalúrgica de recuperação de molibdênio, cobalto, níquel e alumínio de catalisadores gastos de hidrotratamento em meio ácido. **Química Nova**, v.31, p.680-687, 2008.

WILL, G., **Powder diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method**, Springer, Germany, 2006.

WOOLFSON, M. M., **An introduction to X-ray crystallography**, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1997.

YANG, P.; YU, J.; WANG, Z.; LIU, Q.; WU, T. Urea method for the synthesis of hydrotalcites. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v.83, n.2, p.275-282, 2004.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**, I.U.C.R., Oxford University Press Inc., New York; 1995.