UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Análise Estrutural de Zeólitas
pelo Método de Rietveld

Maria Teresa da Silva Giotto

Dissertação de mestrado apresentada
ao Instituto de Física e Química
de São Carlos, USP, para obten-
ção do título de Mestre em Física
Aplicada.

Orientadora: Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas

São Carlos - São Paulo
1991

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARIA TERESA DA SILVA GIOTTO
APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM
27/03/91

COMISSÃO JULGADORA:

Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas

Profa. Dra. Regina Helena Porto Francisco

Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos

Dedico este trabalho
ao meu marido **Marcus**,
ao meu filho **Francisco** e
ao meu pai.

Agradecimentos:

•

A Prof. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas
pela orientação, apoio e amizade.

A Profa. Dra. Zoraide Arguelo (Unicamp) pelo incentivo e amizade.

Ao Prof. Dr. Eduardo Falabella de Souza Aguiar pelo envio das amostras (zeólitas), figuras e pelas valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos pela grande ajuda e pelas muitas informações.

Ao Prof. Elson Longo, do Departamento de Química da UFSCar, pelo fornecimento da amostra da alumina- α .

Aos Profs. Drs. Júlio Zukerman Schpector e Regina Helena de Almeida Santos.

Aos técnicos José G. Catarino, José Augusto Lopes e Carlos A. Trombella pela paciência e coleta de dados no Laboratório de Raios X do IFQSC-USP.

Ao meu amigo Cláudio DeVicenzi no auxílio da realização de programas na parte computacional.

Ao Valdir Melchior pela assistência técnica na parte computacional do VAX-11/780 e VAX-6420.

Aos colegas Antônio J. Guerra, Fernando Delboni, Walter Azevedo, Ivan Alcântara de Oliveira, Rodolfo M. Fúquen, pela amizade, incentivo e ajuda.

A Maria Helena de Carvalho, secretária do Grupo de Cristalografia.

Aos amigos Paulo César P. Ruffino e José Dilton C. Pessoa pela ajuda na elaboração final deste trabalho.

A todos os amigos, e professores do IFQSC que sempre me incentivaram.

Aos meus pais, à minha irmã Odete e cunhado Akira pela amizade e constante ajuda.

Aos meus amigos Luci (Vó) e Francisco (Vô) pela ajuda, apoio e incentivo.

Resumo

A primeira parte desta dissertação consiste em uma exposição de alguns aspectos do fenômeno de difração de raios X por cristais, de vários tipos estruturais de zeólitas e de uma introdução ao Método de Rietveld (MR) para refinamento de estrutura utilizando amostras policristalinas.

Apresenta-se a seguir o resultado da aplicação do MR a uma amostra conhecida: a alumina $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (Corindo). No teste foram refinados o fator de escala, o ponto zero ($2\theta_0$), os parâmetros de rede, os parâmetros atômicos posicionais e vibracionais e os parâmetros de perfil usando-se a função pseudo-Voigt.

Passa-se então à aplicação do MR ao refinamento da estrutura de uma zeólita Y sintética e de três amostras da mesma zeólita após terem sido tratadas sob ação de vapor d'água e calor com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e com H_2SO_4 .

Abstract

The first part of this dissertation is presented some aspects of X-ray diffraction by crystals, different kind of zeolites and an introduction to the Rietveld Method (RM) of structure refinement by polycrystalline samples.

The refinement of $\alpha\text{-AlO}_3$ (Corindon) is then presented as a test for the use of RM. In this test the scale factor, the zero point ($2\theta_0$), the lattice parameters, the positional, vibrational atomic parameters and the profile parameters were refined using the pseudo-Voigt profile function.

Next the RM is used for the structure refinement of a synthetic Y-zeolite and of three samples of the same zeolite after treatment with water vapour, heat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and H_2SO_4 .

Resumo

Abstract

Introdução

I.	O que são Zeólitas.	2
I.1	Generalidades sobre as Zeólitas.	2
I.2	Estrutura das Zeólitas.	8
I.3	Zeólitas como Catalizadores.	11
II.	Princípios fundamentais da Difração de raios X. . .	15
II.1	Espalhamento por um elétron.	17
II.2	Espalhamento por um átomo — fator de espalhamento atômico $f(S)$.	21
II.3	Espalhamento de raios X por um grupo de átomos.	26
II.4	Difração de raios X por um cristal.	28
II.4.1	Geometria dos Cristais.	28
II.4.2	Índices de Miller.	29
II.4.3	Condições de Laue.	30
II.4.4	Lei de Bragg.	33
II.4.5	Retículo Recíproco e Construção de Ewald.	34
II.4.6	A Transformada de Fourier e sua Inversa.	39
II.4.7	O Problema da Fase.	40
II.5	Fatores que Afetam a Intensidade.	41
II.5.1	Fator de Transmissão (T).	41
III	O Método de Rietveld: Conceitos Básicos.	43
III.1	Introdução.	43
III.2	Intensidade em Cada Ponto.	44
III.2.1	Fator de Escala (S).	45

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Conteúdo

III.2.2	Multiplicidade da Reflexão h	46
III.2.3	Fator de Lorentz-polarização	46
III.2.4	Fator de Estrutura	48
III.2.5	Função de Perfil	49
III.2.6	Função de Orientação Preferencial	52
III.2.7	Radiação de Fundo	53
III.2.8	Função de Minimização	53
III.2.9	Estratégia de Refinamento e Critérios de Ajuste de Perfil no Método de Rietveld	56
IV	Teste com Alumina α -Al ₂ O ₃ (Corindo)	57
IV.1	Introdução	57
IV.2	Coleta de Dados	62
IV.3	Parâmetros Iniciais	62
IV.4	Passos dos Refinamentos	64
V	Aplicação do Método de Rietveld no Estudo de Zeólitas	69
V.1	Introdução	69
V.2	Coleta de Dados	71
V.3	Parâmetros Iniciais	72
V.4	Passos de Refinamento	73
V.5	Resultados	76
V.6	Refinamento dos parâmetros posicionais	79
V.7	Discussão dos resultados dos refinamentos	85

Bibliografia

Apêndices

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Lista de Figuras

Fig. I-1:	Craqueamento catalítico.	4
Fig. I-2:	Sítios Brönsted.	5
Fig. I-3:	Craqueamento das oleofinas.	5
Fig. I-4:	Infravermelho: zeólita.	7
Fig. I-5:	Estrutura das zeólitas.	9
Fig. I-6:	Localização dos íons positivos.	10
Fig. II-1:	O espectro eletromagnético.	16
Fig. II-2:	A variação do campo elétrico E	16
Fig. II-3:	Radiação fluorescente.	17
Fig. II-4:	Partícula como fonte de radiação de ondas esféricas. . . .	18
Fig. II-5:	Decomposição do vetor campo elétrico.	19
Fig. II-6:	Espalhamento de raio X por um elemento de volume dV de um átomo.	22
Fig. II-7:	Representação do vetor S em uma esfera de raio $1/\lambda$. . .	23
Fig. II-8:	Curvas do fator de espalhamento atômico.	24
Fig. II-9:	Aresta de absorção.	25
Fig. II-10:	Posições dos átomos dentro da cela unitária.	26
Fig. II-11:	Diagrama vetorial ilustrando o vetor $G(\mathbf{S})$	27
Fig. II-12:	Retículo cristalino.	29
Fig. II-13:	Parâmetros da cela unitária.	29
Fig. II-14:	Plano do retículo cujos índices de Miller são h, k, l	30
Fig. II-15:	Espalhamento por arranjo periódico unidimensional de átomos	31
Fig. II-16:	O vetor de espalhamento perpendicular ao plano hkl . . .	32
Fig. II-17:	Lei de Bragg: reflexão nos planos.	33
Fig. II-18:	Construção de Ewald.	36
Fig. II-19:	Diagrama de Argand.	38
Fig. III-1	Função normalizada Pearson VII para $m=1,2,6$ e 20. . . .	53
Fig. IV-1:	Estrutura cristalina do Corindo.	61

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Lista de Figuras

Fig. IV-2: Empacotamento compacto dos íons de oxigênio com cátions de alumínio.	61
Fig. IV-3: Difratoograma da alumina- α (Al_2O_3 - α) Corindo.	67
Fig. V-1: Tetraedro $(\text{Al})\text{SiO}_4$	86
Fig. V-2: Tetraedro $(\text{Al})\text{SiO}_4$ — distância e ângulo médio entre os átomos.	87

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Lista de Tabelas

Tab. I-1: Ano de descobrimento de algumas zeólitas.	2
Tab. I-2: Zeólitas (topologia relacionada).	12-13
Tab. I-3: Propriedades das zeólitas de interesse na catálise.	14
Tab. III-1: Fator de Multiplicidade para o Método do Pó.	52
Tab. IV-1: Nomenclatura de aluminas cristalinas.	58
Tab. IV-2: Estrutura cristalina das aluminas.	59
Tab. IV-3: Dados experimentais para a coleta de dados.	63
Tab. IV-4: Condições iniciais de refinamento.	63
Tab. IV-5: Radiação de fundo.	64
Tab. IV-6: Índices R.	65
Tab. IV-7: Valores finais do refinamento.	65
Tab. IV-8: Comparação com os resultados de outros autores.	66
Tab. IV-9: Distâncias (Å) do Corindo.	68
Tab. IV-10: Ângulos (°).	68
Tab. V-1: Variação dos parâmetros de rede – DICVOL.	70
Tab. V-2: Condições experimentais para a coleta de dados.	71
Tab. V-3: Parâmetros posicionais para a faujasita.	72
Tab. V-4: Número de ocupação.	72
Tab. V-5: Amostra I (índices R).	75
Tab. V-6: Amostra II (índices R).	76
Tab. V-7: Amostra III (índices R).	77
Tab. V-8: Amostra IV (índices R).	77
Tab. V-9: Refinamento do fator de escala S.	78
Tab. V-10: Refinamento do ponto zero ($2\theta_0$).	78
Tab. V-11: Refinamento do parâmetro de rede (a_0).	78
Tab. V-12: Amostra I/3º Caso (Refinamento dos parâmetros posicionais).	79
Tab. V-13: Amostra II/2º Caso (Refinamento dos parâmetros posicionais).	79

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Lista de Tabelas

Tab. V-14: Amostra III (Refinamento dos parâmetros posicionais). . .	80
Tab. V-15: Amostra IV (Refinamento dos parâmetros posicionais). . .	80
Tab. V-16: Refinamento do parâmetro η	80
Tab. V-17: Refinamento do parâmetro de assimetria A.	81
Tab. V-18: Refinamento dos parâmetros U, V, W (largura e meia- altura).	81
Tab. V-19: Refinamento do parâmetro geral de temp. isotrópico $B_{\text{geral}} = 1.0$	82
Tab. V-20: (Relação $d(A)$, hkl, I/I_0) para cada amostra.	83
Tab. V-21: Distâncias interatômicas (Å).	84
Tab. V-22: Ângulos ($^\circ$).	85

Introdução

O principal objetivo deste trabalho foi aprender uma técnica de refinamento de estruturas cristalinas, o *Método de Rietveld*, e aplicá-la ao refinamento da estrutura de zeólitas sintéticas produzidas na divisão de catálise (DICAT) da Petrobrás, uma vez que a ação catalítica desses catalisadores só pode ser bem entendida, quando a sua estrutura estiver bem determinada. Este método foi anteriormente usado neste departamento por Santos, C. O. P. (1990) na sua tese de doutorado.

Esta dissertação será dividida nas seguintes partes:

Capítulo I: o que são zeólitas. Será feita uma introdução na qual são apresentadas algumas características estruturais das zeólitas.

Capítulo II: princípios fundamentais da difração de raios X, onde será feita uma exposição teórica dos principais conceitos cristalográficos.

Capítulo III: apresentação teórica do método de Rietveld—conceitos básicos.

Capítulo IV: teste do MR (Método de Rietveld) com material de estrutura conhecida, alumina- α , fornecida pelo Prof. Dr. Elson Longo, do Departamento de Química da UFSCar.

Capítulo V: refinamento das estruturas das amostras de zeólitas sintéticas—com e sem tratamento químico—os quais serão discutidos em detalhes, com toda a sequência de parâmetros refinados. Serão apresentados todos os resultados, fazendo-se uma análise crítica dos mesmos e comparando-os com estruturas conhecidas.

I. O que são Zeólitas

I.1. Generalidades sobre as Zeólitas

Em 1756 Axel F. Cronstedt, um mineralogista sueco, fez uma surpreendente observação sobre certos minerais, que, quando suficientemente aquecidos, borbulham como se eles estivessem fervendo. Ele os chamou de “zeólitas”, das palavras gregas “zeo”, ferver e “lithos”, pedra[1].

Desde então, aproximadamente 40 zeólitas naturais foram descobertas. (Tab. I – 1)[2].

Análises químicas e estruturais mostraram que os referidos minerais são aluminos-silicatos que contêm metais alcalinos ou alcalino-terrosos, são altamente porosos e possuem uma quantidade enorme de canais. Os canais contêm água, mas a água pode ser eliminada — por aquecimento,

Tab. I-1: Ano de descobrimento de algumas zeólitas

<i>Zeólitas</i>	<i>Ano</i>	<i>Zeólitas</i>	<i>Ano</i>	<i>Zeólitas</i>	<i>Ano</i>
Estilbita	1756	Epistilbita	1823	Dchiardita	1905
Natrolita	1758	Filipsita	1824	Estelerita	1909
Chabazita	1772	Levinita	1825	Ferrierita	1918
Harmotômio	1775	Herchelita	1825	Viseita	1942
Analcima	1784	Edingtonita	1825	Yugawaralita	1952
Laumontita	1785	Faujasita	1842	Wairakita	1955
Thomsonita	1801	Morgenita	1864	Bkitaia	1957
Escolecita	1801	Clinoptilolita	1890	Paulingita	1960
Heulandita	1801	Offretita	1890	Garronita	1962
Gmelinita	1807	Erinita	1890	Mazzita	1972
Mesolita	1813	Kehoeita	1893	Barrerita	1974
Gismondina	1816	Gonnardita	1896	Merlinoita	1976
Brewsterita	1822				

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap. I: O que são Zeólitas

combinado com outros tratamentos — sem alterar a estrutura do cristal. Zeólitas livres de água podem servir para muitos propósitos, incluindo atuar como *peneira molecular* (efeito seletivo de tamanho molecular).

Portanto, *peneiras moleculares* são zeólitas compostas de alumino-silicatos metálicos e que têm as propriedades de sorver reversivelmente grandes quantidades de água, exibir troca iônica e, quando seca, sorver reversivelmente outros gases e líquidos.

O termo “peneira molecular”, nos últimos anos, tem sido muito usado nas áreas da ciência pura e aplicada. Essa descoberta tem chamado muito a atenção de cientistas que trabalham no campo da catálise e adsorção.

Nos primeiros anos do século XX, as estranhas propriedades das zeólitas estimularam os químicos a tentarem sintetizar cristais de zeólitas. Muitos processos foram bem sucedidos, até mesmo, sintetizadas novos espécimes cujas estruturas não são encontradas na natureza. As formas sintéticas tornaram-se tão importantes comercialmente que são produzidas em quantidades maiores do que qualquer outro material cristalino.

De fato, certas zeólitas revolucionaram alguns aspectos da indústria de petróleo. Mais notavelmente, a produção mundial da gasolina por processos catalíticos de aquecimento, ou quebra, de moléculas grandes de hidrocarbonetos do petróleo, agora dependem da ação catalítica das zeólitas. Como pode ser observado na Fig. I-1, a zeólita responsável pelo craqueamento dos hidrocarbonetos do petróleo é a zeólita tipo Y.

O catalisador é usualmente formado por:

- zeólita
- caulim
- alumina (cap. V detalhes)
- e outros, dependendo da finalidade

Até o momento, a principal função do caulim nos catalisadores de craqueamento é conferir-lhes somente propriedades físicas, tais como

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap. I: O que são Zeólitas

Fig. I - 1: Craqueamento catalítico, ou quebra, de hidrocarbonetos por cristais de zeólitas para produzir gasolina e outros produtos é feito após o petróleo cru ser separado por destilação em um grupo de produtos desde o metano (que tem moléculas pequenas) até o alcatrão (que tem moléculas grandes). Alguns dos produtos estão listados à esquerda. A fração gasóleo vaporiza-se em contato com partículas quentes, contendo a zeólita tipo Y. Juntamente com as partículas, o vapor sobe por um tubo chamado riser, onde os hidrocarbonetos (que se propagam dentro dos poros das zeólitas) são craqueados. Acima do riser o vapor passa dentro de uma torre de destilação que separa os fragmentos resultantes por tamanho; moléculas menores formam a gasolina, e as mais pesadas formam combustível diessel e o que é chamado de óleo pesado, parte do qual é reciclado. Neste meio tempo, as próprias partículas catalíticas são preparadas para reciclagem. Elas são tratadas com vapor para remover hidrocarbonetos e passadas para um regenerador, onde o ar quente queima o chamado coque.

dureza e densidade. O componente ativo da maioria dos catalisadores são zeólitas cujas principais características são a estrutura cristalina bem definida, com diâmetro de poros determinado e bem definido, alta área específica e presença de centros ácidos, responsáveis pelo craqueamento.

O craqueamento é catalisado por prótons (H^+), presentes nos chamados sítios Brönsted, mostrado esquematicamente na Fig. I - 2.

Fig. I - 2: Sítios Brønsted

Como sabemos, no petróleo estão presentes um grande número de hidrocarbonetos parafínicos de alto peso molecular que devem ser reduzidos a menores que constituirão finalmente as várias frações comercialmente úteis.

Este processo é iniciado por um craqueamento térmico. Ou seja,

As olefinas por sua vez sofrerão o processo de craqueamento catalítico (Fig. I - 3).

Fig. I - 3: Craqueamento das olefinas

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap. I: O que são Zeólitas

E o processo se repete.

Segundo informações fornecidas por E. Falabella de S. Aguiar do DICAT a zeólita sintética NaY (faujasita) é tratada com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ para formar a zeólita tipo Y.

As transformações químicas correspondentes a esse processo podem ser representadas pela seguinte equação:

Em decorrência da reação de desaluminação sofrida pela NH_4Y surgem na zeólita vários produtos da reação tais como:

- $\text{Al}(\text{OH})_3$
 - alumina
 - $\text{Al}(\text{OH})_2^+$
 - sílica amorfa
 - defeitos (poros não zeolíticos)
- várias espécies de NFA
(nonframework alumina)

O espectro de infravermelho de uma amostra de USY revela claramente a presença destes elementos. A Fig. 1 - 4 mostra um espectro de infravermelho típico onde podemos ver a Zona de OH^- (3000 a 4000 cm^{-1}). As setas em (A) indicam os seguintes tipos de OH^- existentes em uma zeólita USY[3]:

- (a) OH^- correspondentes a ninhos de hidroxila (número de onda = 3710 cm^{-1}),
- (b) OH^- correspondente à alumina fora do retículo (non-framework

Fig. I - 4: Infravermelho: zeólita.

alumina) de alto grau de condensação (por exemplo, bohemita) — número de onda = 3690 cm^{-1} ,

(c) OH^- correspondente à alumina fora do retículo de baixo grau de condensação (por exemplo, $\text{Al}(\text{OH})_3$) — número de onda = 3600 cm^{-1} [4]

A USY assim obtida sofre ainda novos tratamentos, com conseqüente formação de mais NFA, sílica amorfa e gerando maior porosidade.

A fim de remover por lixiviação grande parte do material fora da rede, procede-se a uma desaluminação com ácido forte, geralmente H_2SO_4 .

Portanto:

NaY $\rightarrow$ USY (1 tratamento térmico com vapor e NH_4)

USY $\rightarrow$ USII (2 tratamento térmico com vapor e NH_4)

Depois DAZI (tratamento da USY com H_2SO_4)
 DAZII (tratamento da USII com H_2SO_4)

1.2. Estrutura das Zeólitas

Uma zeólita é distinguida de outra por diferenças estruturais em sua cela unitária. A estrutura da cela unitária das zeólitas é constituída de unidades tetraédicas, que podem se arranjar em várias combinações, formando as diferentes zeólitas Fig.1 – 5[5]. Os átomos de oxigênio estabelecem os quatro vértices de cada tetraedro. Esses átomos são fortemente ligados e encerram em seu interior um átomo de silício (Si) ou um átomo de alumínio (Al). Os tetraedros ligam-se pela partilha de átomos de oxigênio em uma, duas ou três dimensões formando estruturas que se repetem em unidades de Si(Al)O_4 . Na forma tetraédrica, AlO_4 , substitui o SiO_4 na estrutura. Quando isso acontece, temos uma carga negativa líquida para cada AlO_4 que entra no retículo de SiO_4 . A carga negativa é compensada por um íon positivo. As zeólitas são caracterizadas pelo arranjo tridimensional de tetraedros de sílica e alumina, com íons positivos nos interstícios que são usualmente metais alcalinos (Na^+ , K^+ etc) ou alcalino-terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+} etc).

Observa-se experimentalmente que dois átomos de alumínio não compartilham o mesmo oxigênio, e portanto, o número de átomos de alumínio na cela unitária é sempre menor ou no limite máximo igual ao número de átomos de silício. Este resultado é conhecido como lei de Loewenstein.

A estrutura pode formar muitas configurações diferentes, dependendo de como os tetraedros são arranjados e ligados e de como cada AlO_4 entra no retículo de SiO_4 . Para as zeólitas, os tetraedros são arranjados de forma a formar cavidades na estrutura.

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap. I: O que são Zeólitas

Na formação das zeólitas as unidades fundamentais, os tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , ligam-se para formar anéis de quatro ou seis membros. Estes se combinam formando estruturas maiores como octaedros, dodecaedros e outros poliedros. Estas estruturas maiores são ligadas entre si por meio de estruturas adicionais, geralmente prismas hexagonais ou quadrados. Com isso se tem a formação de gaiolas e túneis consecutivos que formam a super-estrutura das zeólitas. Assim, uma estrutura de labirinto é desenvolvida com túneis e gaiolas. Os íons positivos são encontrados nas gaiolas e nas paredes dos túneis. Na Fig. 1 – 6 podemos ver com mais detalhe os sítios ocupados pelos íons positivos.

Os cátions têm um papel muito importante em muitas das funções

Fig. 1 – 5: A estrutura das zeólitas é formada de blocos tetraédricos; em alguns casos há uma associação característica denominada "sodalite cage". Os quatro vértices tetraédricos são preenchidos por átomos de oxigênio, e um átomo de silício ou alumínio fica no centro. (a) cada oxigênio participa de dois tetraédros. Nas representações da "sodalite cage" (b) a qual consiste de 24 tetraedros, e de zeólitas em geral. (c) os átomos em forma de esferas são geralmente omitidos; linhas retas ligam os centros de dois tetraédros, de tal forma, que cada vértice representa um átomo de alumínio ou de silício e o ponto intermediário de cada linha representa um átomo de oxigênio. (d) sodalita (e) o cristal sintético zeólita tipo A (f) e um grupo de estruturas semelhantes isto é, a faujasita e as zeólitas sintéticas tipo X e Y.

Fig. 1 - 6: localização dos íons positivos nas zeólitas tipo X, Y e faujasita. *Sítio I* está localizado no centro do D6R (prisma hexagonal). *Sítio I'* - no interior da "β-cage" adjacente ao D6R. *Sítio II'* - dentro da unidade da "sodalite cage" adjacente ao D6R. *Sítio II* - junto ao D6R fora da "β-cage" e localiza-se dentro da super cavidade oposta ao sítio II. *Sítio III* - se refere a posições na parede da super cavidade. *Sítio IV* - localizações de alguns íons Ca^{2+} .

das zeólitas e ajudam a atrair moléculas de água, as quais, têm carga elétrica total nula, mas são moléculas polares. Os cátions não fazem parte do esqueleto estrutural das zeólitas, portanto, sobre certas condições eles podem ser trocados por outros cátions. Tal troca não acarreta nenhuma modificação na estrutura dos cristais.

A composição química das zeólitas pode ser escrita pela fórmula[4]:

onde n é a carga do cátion metálico M^{n+} (geralmente alcalino ou alcalino-terroso) x , y , z são variáveis que representam o conteúdo do

cátion metálico bem como de alumínio, silício e moléculas de água. Na tabela I-2 são apresentadas as fórmulas e características das zeólitas.

Na identificação dos vários tipos de zeólitas, a difração de raios X tem desempenhado um papel muito importante, permitindo um grande avanço no estudo destas substâncias. Outros métodos importantes no estudo das zeólitas são: microscopia eletrônica, espectroscopia no infra-vermelho, ressonância magnética nuclear e medidas dielétricas.

1.3. Zeólitas como Catalizadores

As zeólitas têm muitas propriedades que as tomam de grande interesse catalítico. As principais são:

- grande área superficial
- estrutura de poros bem definida
- estrutura cristalina bem definida
- capacidade de manter a estrutura em temperaturas e condições de reações catalíticas.
- variedade de formas com diferentes estruturas e possibilidade de troca de íons (cátions) sem alterar essas estruturas.
- fácil preparação e modificação
- reprodutibilidade das várias formas

Algumas zeólitas de interesse catalítico são mostradas na tabela I-3, com algumas das suas propriedades.

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap. I: O que são Zeólitas

Tab. I-2: Grupos de zeólitas com topologia relacionada

	Composição idealizada por cela unitária	Volume de poros intercristalino (como cm ³ liq. H ₂ O/cm ³ de cristal)	Dados Cristalográficos (a, b, e c em Å)
Grupo Analcime			
Analcime	Na ₂ 6(AlO ₂) 6SiO ₂ 216H ₂ O	0-18	Cúbico, a=13.72
Wairakite	Ca ₂ 6(AlO ₂) 6SiO ₂ 216H ₂ O	0-18	Monoclínico, pseudocúbico, a=13.69, b=13.68, c=13.56, β=90.5°
Leucite	K ₂ 6(AlO ₂) 16SiO ₂ 2	0	Tetragonal, a=12.98, c=13.68
Pollucite	Cs ₂ 6(AlO ₂) 6SiO ₂ 2	0	Cúbico, a=13.77
Vincite	Na ₂ Ca ₂ O 11AlO ₂ 22SiO ₂ 25PO ₄ 21H ₂ O 216H ₂ O	—	Cúbico, a=13.65
Kehoeite	Zr ₆ Ca ₂ S 11AlO ₂ 21PO ₄ 21H ₂ O 232H ₂ O	—	Cúbico, a=15.7
Grupo Natrolite			
Natrolite	Na ₂ 6(AlO ₂) 6SiO ₂ 2416H ₂ O	0-21	Ortorrômico, a=18.30, b=18.63, c=6.60
Escolite	Ca ₂ 6(AlO ₂) 6SiO ₂ 2424H ₂ O	0-31	Monoclínico, a=9.848, b=19.978, c=6.522, β=110°6'
Mesolite	Na ₂ Ca ₂ 6(AlO ₂) 4SiO ₂ 27364H ₂ O	0-25	Ortorrômico, a=18.43, b=56.45, c=6.55
Thomsonite	Na ₂ Ca ₂ 6(AlO ₂) 22SiO ₂ 224H ₂ O	0-32	Ortorrômico, a=13.07, b=13.08, c=13.18
Gonnardite	Na ₂ Ca ₂ 6(AlO ₂) 8SiO ₂ 214H ₂ O	0-35	Ortorrômico, a=13.19, b=13.32, c=6.55
Edingtonite	Ba ₂ 6(AlO ₂) 4SiO ₂ 288H ₂ O	0-46	Ortorrômico, a=9.54, b=9.65, c=6.50
Metanatrolite	Na ₂ 6(AlO ₂) 6SiO ₂ 24	—	Pseudo-ortorrômico, a=16.3, b=17.1, c=6.6
Grupo Heulandite			
Heulandite	Ca ₂ 6(AlO ₂) 8SiO ₂ 224H ₂ O	0-35	Monoclínico, a=17.72, b=17.90, c=7.43, β=116°25'
Clinoptilolite	Na ₂ 6(AlO ₂) 8SiO ₂ 2324H ₂ O	0-34	Monoclínico, a=17.64, b=17.90, c=7.40, β=116°22'
Brewsterite	(Sr, Ba, Ca) 6(AlO ₂) 4SiO ₂ 210H ₂ O	0-32	Monoclínico, a=6.77, b=17.51, c=7.74, β=94°18'
Eschschite	Na ₂ Ca ₂ 6(AlO ₂) 6SiO ₂ 232H ₂ O	0-36	Monoclínico, a=13.64, b=18.24, c=11.27, β=128°
Etzelite	Ca ₂ 6(AlO ₂) 6SiO ₂ 2556H ₂ O	0-39	Ortorrômico, a=13.599, b=18.222, c=17.863
Barrersite	(Ca, Mg) 2(Na, K) 6(AlO ₂) 6SiO ₂ 2552H ₂ O	0-35	Ortorrômico, a=18.643, b=18.200, c=17.842

(continua)

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap. I: O que são Zeólitas

Tab. I-2: (cont.)

Composição idealizada por cela unitária		Volume de poros intercrystalino (como cm ³ lq. H ₂ O/cm ³ de cristal)	Dados Cristalográficos (a, b, e c em Å)
Grupo Filipsita			
Filipsita	(K, Na) ₅ (AlO ₂) ₂₅ SiO ₂ · 110H ₂ O	0-30	Monoclínico, a=9.87, b=14.30, c=8.67, β=124° 30'
Harmotomio	Ba ₂ (AlO ₂) ₂₄ SiO ₂ · 112H ₂ O	0-36	Monoclínico, a=9.88, b=14.14, c=8.69, β=124° 81'
Gismondine	Ca ₂ (AlO ₂) ₂₈ SiO ₂ · 16H ₂ O	0-47	Monoclínico, a=10.02, b=10.62, c=9.84, β=92° 25'
Zeolita Na-P1	Na ₂ (AlO ₂) ₂₅ SiO ₂ · 12H ₂ O	0-47	Pseudocúbico, a=100
Garronita	NaCa ₂ 5(AlO ₂) ₂₅ SiO ₂ · 14H ₂ O	0-41	Tetragonal, a=100, c=99
Yugawaralita	Ca ₂ (AlO ₂) ₂₈ SiO ₂ · 16H ₂ O	0-30	Monoclínico, a=673, b=1395, c=1003, β=111° 31'
Zeolita	Li ₄ (AlO ₂) ₂₄ SiO ₂ · 4H ₂ O	0-28	Ortorrômico, a=1031, b=815, c=500
Grupo Mordenita			
Mordenita	Na ₈ (AlO ₂) ₂₈ SiO ₂ · 24H ₂ O	0-26	Ortorrômico, a=1613, b=20.49, c=7.52
Ferrierita	Na _{1.5} Mg ₂ (AlO ₂) _{25.5} SiO ₂ · 518H ₂ O	0-24	Ortorrômico, a=19.16, b=14.13, c=7.49
Dachiardite	Na ₈ (AlO ₂) ₂₈ SiO ₂ · 12H ₂ O	0-26	Monoclínico, a=16.73, b=7.54, c=10.30, β=107° 54'
Epistilbite	Ca ₂ (AlO ₂) ₂₈ SiO ₂ · 16H ₂ O	0-34	Monoclínico, a=9.08, b=17.74, c=10.25, β=124° 54'
Bikitaite	Li ₂ (AlO ₂) ₂₂ SiO ₂ · 2H ₂ O	0-20	Monoclínico, a=8.61, b=4.96, c=7.61, β=114° 26'
Grupo Chabasita			
Chabasita	Ca ₂ (AlO ₂) ₂₄ SiO ₂ · 13H ₂ O	0-48	Romboédrico, a=9.42, c=98° 24'
Gmelinita	Na ₂ (AlO ₂) ₂₈ SiO ₂ · 24H ₂ O	0-43	Hexagonal, a=13.75, c=10.05
Erionita	(Ca, Mg, Na ₂ , K ₂) ₄ 5(AlO ₂) ₂₅ SiO ₂ · 127H ₂ O	0-36	Hexagonal, a=13.26, c=15.12
Offretita	(K ₂ , Ca, Mg) ₂ 5(AlO ₂) ₂₅ SiO ₂ · 15H ₂ O	0-34	Hexagonal, a=13.29, c=7.58
Lewynita	Ca ₂ (AlO ₂) ₂₈ SiO ₂ · 18H ₂ O	0-42	Hexagonal, a=13.338, c=20.014
Mazzita (zeolita W)	Na _{5.03} K _{1.91} Ca _{1.35} Mg _{1.99} (AlO ₂) _{29.77} SiO ₂ · 5428H ₂ O	0-37	Hexagonal, a=18.392, c=7.645
Zeolita L	K ₆ Na ₃ (AlO ₂) ₂₅ SiO ₂ · 121H ₂ O	0-28	Hexagonal, a=18.4, c=7.5
Sodalita Hydrate	Na ₈ (AlO ₂) ₂₄ SiO ₂ · 8H ₂ O	0-34	Cúbico, a=8.87
Cancrinita Hydrate	Na ₈ (AlO ₂) ₂₄ SiO ₂ · 8H ₂ O	0-34	Hexagonal, a=12.72, c=5.19
Zeolita Losod	Na ₁₂ (AlO ₂) ₂₄ SiO ₂ · 19H ₂ O	0-37	Hexagonal, a=12.91, c=10.54
Grupo Faujasita			
Faujasita (Zeolitas X e Y)	Na ₁₂ Ca ₁₂ Mg ₁₂ (AlO ₂) ₂₅ SiO ₂ · 33260H ₂ O	0-53	Cúbico, a=24.67
Zeolita ZSM-3	11(Li, Na) ₂ (AlO ₂) ₂₂ SiO ₂ · 28H ₂ O _m	=0-53	Hexagonal, a=17.5, c=129 (m.âx)
Paulingita	(K ₂ , Na ₂ , Ca, Ba) ₇₆ (AlO ₂) ₅₂ SiO ₂ · 5700H ₂ O	0-48	Cúbico, a=35.09
Zeolita A	Na ₁₂ (AlO ₂) ₂₄ SiO ₂ · 27H ₂ O (pseudo-cela)	0-47	Cúbico, a=12.32 (cela)
Zeolita RHO	(Na, Cs) ₁₂ (AlO ₂) ₂₄ SiO ₂ · 6mH ₂ O	=0-48	Cúbico, a=15.0
Zeolita ZK-5	Na ₃₆ (AlO ₂) ₂₈ SiO ₂ · 98H ₂ O	0-45	Cúbico, a=18.7
Não Classificadas			
Laumontita	Ca ₂ (AlO ₂) ₂₈ SiO ₂ · 16H ₂ O	0-35	Monoclínico, a=7.55, b=14.74, c=13.07, β=111° 09'

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap. I: O que são Zeólitas

Tab. I – 3: propriedades das zeólitas de interesse em catálise

Nome	Composição		Densidade g/cm ³	Fração de poros cm ³ /g	Abertura das principais cavidades Å
Grupo 2					
Erionita	(Ca, Mg, K 2, Na)4.5 [(AlO ₂) ₂ (SiO ₂) ₂₇]	27H ₂ O	1.51	0.35	3.6—4.8
Offretita	(K 2Ca)2.7 [(AlO ₂) _{5.4} (SiO ₂) _{2.6}]	15H ₂ O	1.55	0.40	2.6—4.8
Grupo 3					
Zeólita tipo A	Na ₁₂ (AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂	27H ₂ O	1.33	0.30	4.2
Grupo 4					
Faujasita	(Na 2K 2Ca, Mg) 29.5 (AlO ₂) ₅₉ SiO ₂) ₁₃₃	235H ₂ O	1.31	0.35	
X	Na ₈₆ (AlO ₂) ₆₆ (SiO ₂) ₁₀₆	264H ₂ O	1.31	0.36	
Y	Na ₅₆ (AlO ₂) ₅₆ (SiO ₂) ₁₃₆	264H ₂ O	1.30	0.35	8
Grupo 6					
Mordenita	Na ₂ (AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₄₀	24H ₂ O	1.72	0.14	4

II. Princípios fundamentais da Difração de raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas, que têm as mesmas propriedades da luz visível, mas comprimento de onda muito menor. Podemos ver, na Fig. II – 1 a região do espectro onde se encontra a faixa dos raios X. O comprimento de onda do raio X varia entre 0,5–2,5 Å (1Å = 10⁻⁸cm) enquanto que o comprimento de onda médio da luz visível é 6000 (Å)[6].

Como ondas eletromagnéticas, os raios X são caracterizados por um campo elétrico oscilante perpendicular à direção da propagação das ondas (Fig. II – 2) cuja variação com o tempo num determinado ponto pode ser expressado pela equação

$$E = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right)$$

onde A = amplitude da onda, λ = comprimento de onda e v = frequência.

Quando um feixe de raio X interage com um átomo, dois tipos de espalhamento podem ocorrer:

- espalhamento Thomson [7] (a onda espalhada tem o mesmo comprimento e a mesma frequência da radiação incidente, chamado espalhamento elástico e coerente)
- espalhamento Compton [8] (a onda espalhada e a incidente têm comprimentos de onda e frequência diferentes, chamado espalhamento anelástico e incoerente)

Além destes dois tipos de radiação (coerente e incoerente) aparece uma terceira radiação denominada de radiação fluorescente (Fig. II – 3) que surge do processo de absorção e emissão de energia quando o feixe de raio X interage com o átomo. Quando um fóton de raio X incide em um átomo ocorrem transições eletrônicas dentro do átomo, havendo emissão da radiação fluorescente [9].

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap.II: Princípios fundamentais da Difração de raios X

Fig. II - 1: O espectro eletromagnético.

Na difração de raio X por um cristal o espalhamento coerente e cooperativo de muitos átomos é significativamente maior do que a soma

Fig. II - 2: Variação do campo elétrico E .

Fig. II - 3: radiação fluorescente

das contribuições incoerentes, o que faz com que, normalmente, se ignore o espalhamento incoerente na cristalografia de raio X e também a fluorescência pela escolha adequada do comprimento de onda da radiação utilizada.

Assim, será descrito apenas o espalhamento Thomson ou coerente, quando um feixe de raio X incide sobre um elétron.

II.1. Espalhamento por um elétron

Se um elétron está localizado no caminho de um feixe de raios X, o campo eletromagnético oscilante incidente força o elétron a oscilar com a mesma frequência da onda incidente [10] o que provoca uma aceleração nesse elétron. O elétron torna-se uma fonte de radiação. Esta radiação é emitida na forma de ondas esféricas (Fig. II - 4) com o mesmo comprimento de onda do raio X incidente.

Supondo que a amplitude do campo elétrico do raio X incidente é ϵ_0 , a força a que o elétron é submetido é dada pela expressão $\epsilon_0 e$, onde e é a carga do elétron e a a aceleração como resultado desta força a aceleração é

$$|a| = \frac{\epsilon_0 e}{m} \quad (\text{Eq. II - 1})$$

onde m é a massa do elétron.

Na Fig. II - 4, um feixe de raio X plano polarizado incide num elétron situado em O, o que produz no mesmo, uma aceleração a na direção do eixo Z, que dá origem à onda esférica, mostrada na figura.

Seja P um ponto, a uma distância r do elétron e ϕ o ângulo formado pelo vetor $\underline{r}$ com o eixo Z, as magnitudes do campo elétrico e magnéticos são, de acordo com a teoria clássica

onde c = velocidade da luz.

Da Eq. II - 1 e Eq. II - 2 temos:

A intensidade do feixe é proporcional ao quadrado do seu vetor campo elétrico, ou seja

$$I_0 = K \epsilon_0^2 \quad (\text{intensidade do feixe incidente}) \quad (\text{Eq. II - 5})$$

onde K é uma constante.

Então, a razão das intensidades do feixe incidente e feixe espalhado é

$$\frac{1}{I_0} = \frac{\epsilon^2}{\epsilon_0^2}$$

$$\frac{1}{I_0} = \left(\frac{e^2}{m r c^2} \sin \phi \right)^2 \quad (\text{Eq. II - 6})$$

Em toda esta discussão foi assumido que a radiação incidente tem os vetores do campo elétrico e magnético plano polarizados, isto é, em direções bem definidas.

Esta expressão foi determinada por J. J. Thomson [6] e mostra que embora os raios X sejam espalhados por um elétron em todas as direções, a intensidade do feixe espalhado depende do ângulo em que for observado.

Vamos considerar agora, o caso em que o feixe de raios X não é polarizado (o que ocorre nos experimentos de difração).

O vetor campo elétrico, representado por ϵ_0 na Fig. II - 5, pode ser separado em duas componentes, uma paralela $\epsilon_{0//}$ e outra perpendicular $\epsilon_{0\perp}$, ao plano formado pelas direções de propagação dos feixes incidente e refletido.

Como ϵ_0 pode assumir qualquer direção, estas duas componentes ocorrerão com frequências iguais, e as intensidades associadas com estas componentes são iguais. Então: como a soma das intensidades das

Fig. II - 5: Decomposição do vetor campo elétrico do feixe de raio X incidente não polarizado.

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap.II: Princípios fundamentais da Difração de raios X

componentes é igual à intensidade total, temos

$$I_{0\perp} + I_{0\parallel} = I_0$$

e

$$I_{0\perp} = I_{0\parallel} = \frac{1}{2} I_0$$

(Eq. II - 7)

Pela equação (Eq. II - 6) vemos que a intensidade espalhada por um elétron depende do ângulo ϕ . Então, para as intensidades espalhadas $I_{\perp}$ e $I_{\parallel}$ temos:

$$I_{\perp} = I_{0\perp} \left(\frac{e^2}{r m c^2} \right)^2 \sin^2 \phi_{\perp}$$

Substituindo $I_{0\perp}$, e fazendo $\phi_{\perp}$ igual a 90° tem-se

$$I_{\perp} = \frac{1}{2} I_0 \left(\frac{e^2}{r m c^2} \right)^2$$

(Eq. II - 8)

$$I_{\parallel} = I_{0\parallel} \left(\frac{e^2}{r m c^2} \right)^2 \sin^2 \phi_{\parallel}$$

(Eq. II - 9)

e fazendo

obtemos

$$\phi_{\parallel} = \frac{\pi}{2} - 2\theta$$

$$I_{\parallel} = \frac{1}{2} I_0 \left(\frac{e^2}{r m c^2} \right)^2 \cos^2 2\theta$$

(Eq. II - 10)

A intensidade total do feixe refletido é

$$I = I_{\parallel} + I_{\perp}$$

$$I = I_0 \left(\frac{e^2}{r m c^2} \right)^2 \left[\frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \right]$$

$$I = \left[I_0 \left(\frac{e^2}{r m c^2} \right)^2 \right] p$$

(Eq. II - 11)

com

$$p = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta)$$

onde p é chamado *fator de polarização*.

O termo entre colchetes na Eq. II - 11 nos dá a magnitude da intensidade se não houvesse redução da mesma devido à componente $\epsilon_{0\parallel}$ com o ângulo $\phi = \frac{\pi}{2} - 2\theta$. O termo p dá o fator pelo qual a intensidade

do feixe refletido é reduzido devido a este efeito. O fator de polarização voltará a ser discutido mais adiante.

Analisando a Eq. II - 11 podemos ver que a intensidade do espalhamento é inversamente proporcional ao quadrado da massa do elemento espalhador, logo o núcleo atômico terá uma intensidade de espalhamento bem pequena devido a sua massa ser bastante grande em relação à dos elétrons. Portanto, o elétron é efetivamente a unidade espalhadora do feixe de raios X.

II.2. Espalhamento por um átomo — fator de espalhamento atômico $f(S)$

O espalhamento coerente por um elétron livre é independente do ângulo de espalhamento, exceto pelo termo $(1 + \cos^2 2\theta)$ que representa a polarização parcial do feixe espalhado. Num átomo, os elétrons ocupam um volume finito e estão ligados em estados de energia bem definidos. Para se obter a expressão, do espalhamento por um átomo é necessário levar em conta a distribuição espacial dos elétrons [11].

Com o desenvolvimento da Mecânica Quântica a distribuição dos elétrons nos diferentes átomos passou a ser descrita por equações de onda, ao contrário da Mecânica Clássica onde os elétrons eram representados por pontos em órbitas bem definidas. Infelizmente estas equações de onda só são exatamente definidas para o átomo de hidrogênio. Para átomos de número atômico maior, torna-se necessário a introdução de várias aproximações para resolver estas equações de onda.

Assim, ao invés de elétrons é conveniente falarmos de uma função *densidade eletrônica* $\rho(r)$. Desta forma, em cada elemento de volume dV , o número de elétrons presente será dado por $\rho(r)dV$.

Fig. II - 6: Espalhamento de raio X por um elemento de volume dV de um átomo.

A onda incidente se propaga na direção do vetor unitário s_0 e os elétrons presentes a espalham em todas as direções. Consideremos o espalhamento na direção de s mostrada na Fig. II - 6.

A amplitude da onda espalhada dependerá da superposição das ondas parciais emitidas, cujas fases são diferentes para cada elemento

de volume dV . Podemos dizer que a amplitude diminuirá de forma exponencial com essa diferença de fase e será proporcional à carga contida dentro elemento de volume.

Podemos escrever a amplitude da onda espalhada pelo elemento de volume dV como

$$df = \rho(r) dV e^{i\Delta\phi} \quad (\text{normalizado}) \quad (\text{Eq. II - 12})$$

onde $\Delta\phi$ é a diferença de fase.

A diferença de fase no ponto A do elemento de volume dV a uma distância r em relação à sua origem é

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta x \quad (\text{Eq. II - 13})$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e

$$\Delta x = p + q \quad (\text{diferença de caminho}) \quad (\text{Eq. II - 14})$$

onde

$$p = r \cdot (-\hat{s}_0)$$

$$q = r \cdot \hat{s}$$

$$\Delta x = r \cdot (\hat{s} - \hat{s}_0) \quad (\text{Eq. II - 15})$$

e portanto

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} r \cdot (\hat{s} - \hat{s}_0) \quad (\text{Eq. II - 16})$$

Se definirmos

$$\begin{aligned} \mathbf{s} &= \frac{\hat{\mathbf{s}}}{\lambda} & \mathbf{s}_0 &= \frac{\hat{\mathbf{s}}_0}{\lambda} & \text{e } \mathbf{S} &= \mathbf{s} - \mathbf{s}_0 \\ \hat{\mathbf{s}} &= \lambda \mathbf{s} & \hat{\mathbf{s}}_0 &= \lambda \mathbf{s}_0 & |\mathbf{s}| &= |\mathbf{s}_0| = \frac{1}{\lambda} \end{aligned} \quad (\text{Eq. II - 17})$$

$$\Delta\phi = 2\pi \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \quad (\text{Eq. II - 18})$$

$$\Delta\phi = 2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{Eq. II - 19})$$

Fig. II - 7: Representação do vetor $\mathbf{S}$ em uma esfera de raio $1/\lambda$.

O vetor $\mathbf{S}$ é mais facilmente visualizado na Fig. II - 7, tem direção bissetora entre o feixe incidente e o espalhado, e tem módulo $|\mathbf{S}| = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$.

Portanto, a amplitude da onda espalhada pelo volume dV é

$$df = \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) \quad (\text{Eq. II - 20})$$

A amplitude da onda espalhada por todo o átomo é a soma das contribuições de todos os elementos de volume do átomo:

$$f(\mathbf{S}) = \int_{\text{vol do átomo}} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) dV \quad (\text{Eq. II - 21})$$

Esta última expressão é chamada *fator de espalhamento atômico*, e é a transformada de Fourier da densidade eletrônica do átomo.

Portanto, $f(\mathbf{S})$ depende de λ e do ângulo de espalhamento 2θ . Se o átomo tem simetria esférica, f é real, pois $\rho(r) = \rho(-r)$. Os valores de f foram calculados e estão tabelados na International Tables X-ray Crystallography, vol.III. Na Fig. II - 8 são mostradas algumas curvas de $f(\mathbf{S}) \times \frac{\sin \theta}{\lambda}$.

Vale a pena ressaltar que quando $\mathbf{S}=0$

$$f(0) = \int_V \rho(r) dV = Z \quad (\text{Eq. II - 22})$$

onde Z é o número total de elétrons no átomo.

Fig. II - 8: Curvas do fator de espalhamento atômico para alguns elementos.

Neste tratamento, a suposição básica é que o comprimento de onda λ , do feixe incidente é muito menor do que qualquer uma das arestas de absorção do elemento espalhador. Quando o comprimento de onda está próximo de uma aresta de absorção, o coeficiente de absorção aumenta drasticamente e aparece a necessidade de correção para a absorção já que o feixe incidente não é mais totalmente refletido, e sim absorvido em parte (Fig. II - 9).

Estes efeitos secundários são conhecidos como espalhamento anômalo e a correção pode ser expressa na forma:

$$f = f_0 + \Delta f' + \Delta f'' \quad (\text{Eq. II - 23})$$

onde f_0 é o valor sem considerar o espalhamento anômalo; $\Delta f'$ é o termo real da correção e $\Delta f''$ é o termo imaginário. Os valores para estas componentes também estão tabelados.

As curvas do fator de espalhamento são calculadas com base na distribuição de um átomo estacionário. Mas, os átomos num cristal estão

Fig. II - 9: Aresta de absorção.

sempre vibrando em torno de suas posições de equilíbrio. A magnitude dessas vibrações depende da temperatura, da massa do átomo e da forças de ligação. De um modo geral, quanto maior a temperatura maior a vibração. O efeito de tal movimento térmico é espalhar a nuvem eletrônica em um volume maior, implicando em um decréscimo mais rápido do fator de espalhamento com $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ do átomo real, quando comparado ao modelo estacionário [12].

Supondo vibrações harmônicas isotrópicas, o fator de espalhamento atômico tem que ser modificado para

$$f = f_0 \exp \left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \quad (\text{Eq. II - 24})$$

onde f_0 é o fator de espalhamento atômico considerando o átomo estacionário, e B está relacionado com a amplitude quadrática média da vibração atômica ($\overline{u^2}$) e é conhecido como fator Debye-Waller

$$B = 8 \pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (\text{Eq. II - 25})$$

Supondo vibrações harmônicas anisotrópicas, o fator de espalhamento é dado por:

$$f = f_0 \exp \left(-2\pi^2 \underline{h}^T \underline{U} \underline{h} \right) = f_0 \exp \left(-\frac{1}{4} \underline{h}^T \underline{\beta} \underline{h} \right) \quad (\text{Eq. II - 26})$$

Fig. II - 10: Posições dos átomos dentro da cela unitária.

onde $\underline{h}$ é o vetor de difração de componentes h, k, l .

$$\underline{h} = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

$$\underline{h}^T = (h \ k \ l)$$

U é um tensor simétrico com 6 componentes independentes, dado por

$$U = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \text{ e } \beta = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix}$$

Normalmente, em vez de se apresentar os elementos U_{ij} , utiliza-se um valor chamado B equivalente dado por:

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \quad (\text{Eq. II - 27})$$

onde $\mathbf{a}_i$ e $\mathbf{a}_j$ são os parâmetros do retículo direto e B_{ij} é dado por $B = 8\pi^2 \mathbf{u}_i^2$ [13].

II.3. Espalhamento de raios X por um grupo de átomos

Vamos considerar o átomo 1 da Fig. II - 10, que está a uma distância r_1 em relação à origem da cela unitária. A mudança da origem

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap.II: Princípios fundamentais da Difração de raios X

do centro do átomo para um ponto qualquer fora deste átomo significa que a distância r na equação do espalhamento por um átomo torna-se $r + r_1$ [11].

Então, o espalhamento do átomo 1 em relação à origem é

$$f_1(\mathbf{S}) = \int_{\text{Volume do átomo}} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}) \cdot \mathbf{S}) dV \quad (\text{Eq. II - 28})$$

$$f_1(\mathbf{S}) = f_1 \exp(2\pi i \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{S}) \quad (\text{Eq. II - 29})$$

onde

$$f_1 = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) dV \quad (\text{Eq. II - 30})$$

Expressões similares podem ser deduzidas para os outros átomos.

A onda total espalhada por todos os átomos é dada pela soma vetorial das contribuições individuais da cada átomo (Fig. II - 11):

$$G(\mathbf{S}) = f_1(\mathbf{S}) + f_2(\mathbf{S}) + f_3(\mathbf{S}) + \dots f_N(\mathbf{S}) \quad (\text{Eq. II - 31})$$

isto é

$$G(\mathbf{S}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}) \quad (\text{Eq. II - 32})$$

Eq. II - 32 é uma função complexa e varia continuamente sobre todo o espaço de espalhamento $\mathbf{S}$.

Fig. II - 11: Diagrama vetorial ilustrando o vetor $G(\mathbf{S})$.

Agora, o próximo passo é verificar como se comportam as ondas espalhadas pelo enorme número de celas unitárias que compõem um cristal.

II.4. Difração de raios X por um cristal

II.4.1. Geometria dos Cristais

A característica principal dos sólidos cristalinos é possuírem um arranjo atômico periódico. O arranjo ordenado de átomos que constitui um cristal é conhecido como estrutura cristalina [14].

Um cristal ideal é constituído pela repetição infinita de uma mesma unidade estrutural.

A estrutura de todos os cristais é descrita em termos de um retículo com um átomo ou um grupo de átomos ligados a cada ponto do retículo. Este grupo é denominado de base e se repete no espaço para formar a estrutura cristalina.

$$\text{retículo} + \text{base} = \text{estrutura cristalina}$$

Um cristal ideal é composto por um arranjo de átomos num retículo definido por três vetores fundamentais **a**, **b** e **c** chamados eixos cristalinos (Fig. II - 12 e Fig. II - 13), de modo que as configurações atômicas sejam exatamente iguais tanto para um observador situado em **r** quanto para um observador situado em **r'** tal que

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (\text{Eq. II} - 33)$$

onde *u*, *v*, *w* são inteiros arbitrários.

O conjunto de pontos especificados por **r'** para todos os valores possíveis de *u*, *v*, *w* formam o retículo que é uma abstração matemática. A estrutura cristalina só é formada quando uma mesma base de átomos é associada de maneira idêntica em cada ponto do retículo.

Fig. II - 12: Retículo cristalino

Fig. II - 13: Parâmetros da célula unitária

Os vetores **a**, **b** e **c** formam um paralelepípedo definido pela distâncias *a*, *b*, e *c* e ângulos α , β e γ , e cujo volume é dado por

$$V_c = |\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})| \quad (\text{Eq. II - 34})$$

Esse paralelepípedo é denominado célula unitária. A célula unitária define, portanto, o tamanho e a forma da unidade repetidora num cristal. As posições de cada átomo no retículo são especificados por:

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c} \quad (\text{Eq. II - 35})$$

onde as componentes x_j , y_j e z_j são as coordenadas atômicas do *j*-ésimo átomo dadas não como uma distância absoluta, mas como frações dos parâmetros axiais *a*, *b* e *c*, em relação a um vértice da cela, tomado como origem.

É de interesse especificar índices que definam os planos do retículo.

II.4.2. Índices de Miller

O retículo cristalino define diversas famílias de planos paralelos. Esses planos, são especificados por números inteiros denominados *índices de Miller*, cuja relação com a célula unitária é mostrada na Fig. II - 14.

Em geral, conhecendo-se as interseções do plano com os eixos a obtenção dos índices de Miller é feita da seguinte maneira [6]: toma-se os inversos dos números que caracterizam a intersecção, reduzindo-os a três

inteiros de mesma razão e obtém-se assim os índices de Miller (hkl).

Exemplo: se considerarmos um plano interceptando os eixos em: $\overline{OA} = 6a$, $\overline{OB} = 2b$, e $\overline{OC} = 3c$, os índices de Miller do primeiro plano a partir da origem são (132).

II.4.3. Condições de Laue

A maneira mais conveniente de se entender o processo de espalhamento de raio X por um cristal é analisar o que ocorreria no caso de uma estrutura periódica unidimensional, para depois estender o conceito a três dimensões [10].

Na Fig. II - 15, temos um arranjo unidimensional de pontos espaçados por um vetor a , representando átomos idênticos. Um feixe de raio X indicado pelo vetor unitário $\hat{s}_0$ incide nesses átomos, e estes o espalham em todas as direções. Na figura, somente a direção $\hat{s}$ está representada. Devido à interferência das ondas espalhadas a condição para que esta interferência de onda seja construtiva é que a diferença de fase entre os dois raios seja um número inteiro de comprimentos de onda. A diferença de fase depende da diferença de caminhos percorridos dada neste caso por $YZ + Zw$. Então,

$$YZ + Zw = h\lambda \quad (\text{Eq. II - 36})$$

onde h é um número inteiro.

Fig. II - 14: Plano do retículo cujos índices de Miller são h, k, l .

Da figura, vemos que:

$$a \cdot (-\hat{s}_0) + a \cdot \hat{s} = h\lambda \quad (\text{Eq. II - 37})$$

o que nos dá que

$$a \cdot \frac{(\hat{s} - \hat{s}_0)}{\lambda} = h \quad (\text{Eq. II - 38})$$

o que concluímos que

$$a \cdot S = h \quad (\text{Eq. II - 39})$$

Portanto, os raios espalhados por uma fila de átomos atingirão um máximo apenas quando a Eq. II - 39 se verificar. Fora dessa condição, a diferença de fase entre, digamos, o primeiro e o terceiro átomo, será maior que entre o primeiro e o segundo, e irá aumentando cada vez mais à medida que consideramos pontos cada vez mais afastados. Desta forma, para cada centro espalhador será sempre possível encontrar um ou outro com diferença de fase π . Assim, todas as ondas serão anuladas. Teoricamente, fora da condição descrita pela Eq. II - 39 a amplitude será zero. É nesse caso, ou seja, quando os raios espalhados interagem de maneira a formar máximos apenas em direções bem definidas, que temos o fenômeno da *difração*.

Generalizando para três dimensões, temos as condições de difração

Fig. II - 15: Espalhamento por um arranjo periódico unidimensional de átomos.

$$aS = h \quad (\text{Eq. II - 40a})$$

$$bS = k \quad (\text{Eq. II - 40b})$$

$$cS = l \quad (\text{Eq. II - 40c})$$

onde h, k, l são inteiros. As equações Eq. II - 40 são conhecidas como equações de Laue e têm que ser verificadas simultaneamente.

Reescrevendo as equações Eq. II - 40

$$\begin{aligned} \frac{a}{h} \cdot S &= 1 \\ \frac{b}{k} \cdot S &= 1 \\ \frac{c}{l} \cdot S &= 1 \end{aligned} \quad (\text{Eq. II - 41})$$

A subtração das duas primeiras equações nos dá

$$\left(\frac{a}{h} - \frac{b}{k} \right) \cdot S = 0 \quad (S \neq 0) \quad (\text{Eq. II - 42})$$

Esta equação mostra que S deve ser perpendicular ao vetor $\left(\frac{a}{h} - \frac{b}{k} \right)$.

Da mesma forma perpendicular a $\left(\frac{a}{h} - \frac{c}{l} \right)$ e $\left(\frac{b}{k} - \frac{c}{l} \right)$.

A distância d_{hkl} dos planos (hkl) é a distância perpendicular do primeiro plano da família de planos paralelos (hkl) à origem. Da Fig. II - 16 vê-se que d_{hkl} é a projeção de $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}$, ou $\frac{c}{l}$ sobre o versor da

Fig. II - 16: O vetor de espalhamento $\perp$ ao plano hkl .

direção $\mathbf{S}$.

$$d_{hk} = \frac{a}{h} \cdot \frac{\mathbf{S}}{|\mathbf{S}|} = \frac{1}{|\mathbf{S}|} \quad (\text{Eq. II - 43})$$

Da Fig. II - 16 tem-se que

$$|\mathbf{S}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

portanto,

$$\frac{1}{d_{hk}} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{Eq. II - 44})$$

II.4.4. Lei de Bragg

Bragg deduziu uma equação [15] muito mais simples que trata a difração de raio X como reflexão nos planos do retículo (Fig. II - 17). Consideremos um feixe de raio X incidindo em alguns planos paralelos, cuja distância interplanar é d_{hkl} [16]. O feixe difratado terá intensidade máxima quando as ondas estiverem em fase. A diferença de percurso entre os dois raios é dada por:

$$\overline{BD} + \overline{CD} = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Eq. II - 45})$$

Estando as ondas em fase, a diferença de percurso é um número inteiro de comprimentos de onda.

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{Eq. II - 46})$$

Fig. II - 17: Lei de Bragg: reflexão nos planos.

onde n é a ordem da reflexão.

A Eq. II - 46 é conhecida como Lei de Bragg. Note que uma mesma família de planos pode originar reflexões em mais de um valor de θ , pois a diferença de fase pode ser λ , 2λ , 3λ etc. Portanto, n corresponde à ordem de difração, e se for incorporado ao índice de d_{hkl} obteremos

$$2d_{nh\ nk\ nl} \sin \theta = \lambda \quad (\text{Eq. II - 47})$$

onde

$$d_{nh\ nk\ nl} = \frac{1}{n} d_{hk\ l} \quad (\text{Eq. II - 48})$$

Por exemplo, a família de planos cristalográficos com índices de Miller (123) poderia dar origem a três feixes difratados 123, 246 e 369 de primeira, segunda e terceira ordem respectivamente.

II.4.5. Retículo Recíproco e Construção de Ewald

As direções dos feixes de raios X difratados são determinados a partir do conhecimento dos valores de $\mathbf{S}$ que são soluções das equações de Laue.

Para achar os valores de $\mathbf{S}$, que são soluções das equações de Laue, deve-se introduzir o conceito de rede recíproca. A equação 40 é equivalente a dizer que a projeção de $\mathbf{S}$ sobre $\mathbf{a}$ é constante para um dado valor de h , ou seja, os extremos dos vetores $\mathbf{S}$ vão ficar sobre um plano perpendicular a $\mathbf{a}$. Se h é zero, o plano passará pela origem, se $h=1$ o plano intercepta o eixo $\mathbf{a}$ em $|\mathbf{a}|$ etc. Em outras palavras, tem-se contruído um grupo de planos de espaçamento constante onde cada plano do grupo corresponde a um certo valor h . De um modo similar contrói-se grupos de planos perpendiculares a $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ e $\mathbf{c}$. As interscções destes planos representam os extremos de vetores que satisfazem as três equações de Laue simultaneamente. Estes grupos de planos definem um retículo de pontos: o *retículo recíproco*.

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap. II: Princípios fundamentais da Difração de raios X

A cela unitária do retículo recíproco é definida por três vetores a^* , b^* e c^* e cada ponto do retículo é definido por três números h , k e l .

Os vetores do espaço recíproco estão relacionados aos do espaço direto, da seguinte maneira:

$$\begin{array}{ll} a \cdot a^* = 1 & b \cdot a^* = c \cdot a^* = 0 \\ b \cdot b^* = 1 & a \cdot b^* = c \cdot b^* = 0 \\ c \cdot c^* = 1 & a \cdot c^* = b \cdot c^* = 0 \end{array} \quad (\text{Eq. II - 49})$$

Dessas relações tem-se que:

$$\begin{aligned} a^* &= \frac{b \times c}{V} \\ b^* &= \frac{c \times a}{V} \\ c^* &= \frac{a \times b}{V} \end{aligned} \quad (\text{Eq. II - 50})$$

onde V , dado por $V = |a \cdot (b \times c)|$, é o volume da cela unitária no espaço direto.

O vetor de espalhamento tem como componentes, no espaço recíproco os valores h , k , l , isto é

$$S = ha^* + kb^* + lc^* \quad (\text{Eq. II - 51})$$

A condição de difração de raio X por cristais pode ser expressa em termos da lei de Bragg ou em termos das equações de Laue. Ewald propôs uma construção geométrica simples que encerra as duas leis, e é muito útil na descrição da difração [17].

Uma esfera é desenhada com centro no cristal (C) e raio $1/\lambda$. A origem do retículo recíproco é colocada em O, onde o feixe direto intercepta a esfera de Ewald (Fig. II - 18).

A condição de que $\overline{CB}$ seja um raio difratado é que B seja um ponto do retículo recíproco (h, k, l) isto é, o vetor $\overline{OB}$ é o vetor do retículo recíproco $h = S = ha^* + kb^* + lc^*$. Para que a reflexão hkl se encontre na posição de difração o cristal deve girar, para que este ponto particular do retículo recíproco corte a esfera de reflexão.

Fig. II – 18: Construção de Ewald

É conveniente trabalhar com uma esfera de reflexão de raio unitário, de modo que os vetores do espaço recíproco tornem-se quantidades adimensionais. Assim, o módulo de **S** ou **h** será dado por

$$|\mathbf{S}| = \frac{\lambda}{d_{hkl}} \quad (\text{Eq. II – 52})$$

para que seja mantida a relação com a lei de Bragg. Nestas condições a esfera de reflexão terá sempre o mesmo diâmetro, independente do comprimento de onda.

Para se analisar a expressão do espalhamento dos raios X por um cristal, vamos considerar inicialmente a difração por um arranjo unidimensional, composto de n átomos, sendo cada átomo separado de seu vizinho por uma distância a . Em seguida este raciocínio será estendido para três dimensões. [11]

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap.II: Princípios fundamentais da Difração de raios X

A onda espalhada pela primeira cela unitária é simplesmente $G(\mathbf{S})$, que é dado pela expressão

$$G(\mathbf{S}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S})$$

$$G(\mathbf{S}) = \sum_{j=1}^N f_j$$

A onda espalhada pela segunda cela em relação à mesma origem é

$$G(\mathbf{S}) \exp 2\pi i \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{Eq. II - 53})$$

A onda espalhada pela n-ésima cela será

$$G(\mathbf{S}) \exp 2\pi i (n-1) \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{Eq. II - 54})$$

A onda total espalhada será

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{n=1}^T G(\mathbf{S}) \exp 2\pi i (n-1) \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{Eq. II - 55})$$

onde T é o número total de celas unitárias. Quando o número de celas unitárias se torna muito grande, a onda total espalhada, $F(\mathbf{S})$, será da mesma ordem de magnitude da somatória de $G(\mathbf{S})$, então:

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{n=1}^T G(\mathbf{S}) \quad (\text{Eq. II - 56})$$

ou

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{n=1}^T \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}) \quad (\text{Eq. II - 57})$$

onde $\mathbf{r}_j$ é o vetor posição do j-ésimo átomo e T é o número de celas unitárias. Mas, $\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$ (x_j , y_j e z_j são as coordenadas fracionárias de um átomo da cela unitária) e portanto,

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S} &= x_j \underbrace{\mathbf{a} \cdot \mathbf{S}}_h + y_j \underbrace{\mathbf{b} \cdot \mathbf{S}}_k + z_j \underbrace{\mathbf{c} \cdot \mathbf{S}}_l \quad \left. \vphantom{\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}} \right] \text{ das equações de Laue} \\ &= hx_j + ky_j + lz_j \end{aligned} \quad (\text{Eq. II - 58})$$

Podemos escrever:

$$F(\underline{h}) = F(\mathbf{S}) = F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp \left[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right]$$

Fig. II - 19: Diagrama de Argand

$F(hkl)$ é chamado de *fator de estrutura*.

O fator de estrutura para uma dada reflexão de um cristal é uma quantidade complexa que pode ser representada pela sua amplitude e fase, i.e.

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

$$= |F(hkl)| \exp i\phi(hkl)$$

(Eq. II - 59)

onde $F(hkl)$ é a amplitude e $\phi(hkl)$ é a fase.

Alternativamente, o fator de estrutura pode ser representado pelas suas partes reais e imaginárias,

$$F(hkl) = A + iB$$

(Eq. II - 60)

onde $A = |F(hkl)| \cos \phi(hkl)$ e $B = |F(hkl)| \sin \phi(hkl)$, Fig. II - 19.

A intensidade do feixe difratado está relacionada com o fator de estrutura, da seguinte forma:

$$I(hkl) = F(hkl) \cdot F^*(hkl)$$

$$= |F(hkl)|^2$$

(Eq. II - 61)

onde o "*" representa o complexo conjugado.

Se a estrutura é centrossimétrica (para um átomo na posição x, y, z , existe um outro átomo em $-x, -y, -z$) $B=0$. A fase é $\phi=0$ ou π e $F(h)$ é real.

A lei de Friedel se refere à relação entre a reflexão hkl e o seu par centrossimétrico $\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}$ (índices negativos). Esta equação pode ser

deduzida da seguinte forma [11]:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (\text{Eq. II - 62})$$

$$F(\bar{h} \bar{k} \bar{l}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (-hx_j - ky_j - lz_j) \quad (\text{Eq. II - 63})$$

$$\therefore F(hkl) = F(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$$

$$\phi(hkl) = -\phi(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$$

ou como $I(\underline{h}) \propto |F(\underline{h})|^2$ vem que

$$I(hkl) = I(\bar{h} \bar{k} \bar{l}) \quad (\text{Eq. II - 64})$$

A lei de Friedel, sofre desvios no caso de ocorrer espalhamento anômalo e em tais casos estas pequenas diferenças podem ser usadas para resolver o problema da fase, que será discutido mais adiante.

II.4.6. A Transformada de Fourier e sua Inversa [11]

Se analisarmos a equação

$$G(\mathbf{S}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) dV \quad (\text{Eq. II - 65})$$

Vemos que ela representa uma integral de Fourier onde $G(\mathbf{S})$ é a TF da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Assim, o padrão de difração de raios X é a TF da densidade eletrônica do sólido. Se a partir deste padrão, quisermos reconstruir a função $\rho(\mathbf{r})$, teremos que realizar a transformação inversa. Da Eq. II - 56 podemos escrever

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_V F(\mathbf{S}) \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) dV \quad (\text{Eq. II - 66})$$

Como o vetor $\mathbf{S}$ assume somente valores discretos, a integral pode ser substituída por uma soma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{S}} F(\mathbf{S}) \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) \quad (\text{Eq. II - 67})$$

ou
$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S})$$

$$\text{ou } \rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) \exp[-2\pi i(\mathbf{h}\mathbf{x} + \mathbf{k}\mathbf{y} + \mathbf{l}\mathbf{z})] \quad (\text{Eq. II - 68})$$

II.4.7. O Problema da Fase

Como já vimos, a amplitude da onda espalhada por um cristal é dada por

$$F(\mathbf{hkl}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(\mathbf{h}\mathbf{x}_j + \mathbf{k}\mathbf{y}_j + \mathbf{l}\mathbf{z}_j)] \quad (\text{Eq. II - 69})$$

A intensidade da onda é então, proporcional a $|F(\mathbf{hkl})|^2$ e a fase da onda é completamente perdida, o que impossibilita a obtenção da distribuição atômica utilizando diretamente a equação

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{l}} F(\mathbf{hkl}) \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) \quad (\text{Eq. II - 70})$$

Daí decorre o principal problema na resolução de estruturas, conhecido como Problema da Fase [18].

Existem alguns métodos para resolver o problema da fase:

- 1) Método de Patterson: síntese de Fourier parecida com a Eq. II - 70, mas com coeficientes $|F(\mathbf{hkl})|^2$ [10; 18].
- 2) Espalhamento Anômalo: comprimentos de onda próximos às arestas de absorção dos átomos do cristal [19].
- 3) Métodos Diretos: expressões matemáticas que relacionam as fases dos fatores de estrutura diretamente com os módulos dos mesmos [20].
- 4) Método de Substituição Isomorfa [11].

Não entraremos em detalhes sobre estes métodos, uma vez que eles não foram usados neste trabalho. Estas técnicas são mais usadas com monocristais, devido a um número maior de dados de entrada (intensidades).

II.5. Fatores que Afetam a Intensidade

As intensidades coletadas $I(h)$ e os seus respectivos desvios padrão $\sigma(I)$, constituem o material a partir do qual as estruturas cristalinas são determinadas. Uma vez obtidas as intensidades $I(h)$ são necessárias uma série de correções, levando em consideração fatores geométricos e fatores físicos que as influenciam. Esta conversão das intensidades para uma forma corrigida é chamada redução de dados. Os fatores que serão considerados são geométricos, assim denominados por serem função apenas do ângulo de reflexão, são fator de polarização (p) e fator de Lorentz (L) e físicos fator de transmissão ou absorção (T), extinção primária e secundária etc.

O fator de Lorentz polarização será discutido em detalhe no capítulo III desta dissertação.

II.5.1. Fator de Transmissão (T) [10; 6]

Quando o feixe de raio X de intensidade I penetra em um cristal de espessura dx , a intensidade é reduzida por um fator dI .

A diminuição, $-dI$, é proporcional à intensidade original I , à espessura dx , e μ que é o coeficiente de absorção linear.

$$-dI = \mu I dx$$

$$-\frac{dI}{I} = \mu dx \quad (\text{Eq. II - 71})$$

Chamando a intensidade incidente no cristal de I_0 e a intensidade depois de atravessar a espessura x do cristal de I_x , a integração da Eq. II - 71 dá:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (\text{Eq. II - 72})$$

O coeficiente de absorção linear μ depende do comprimento de onda da radiação usada e dos elementos que compõem o cristal, sendo

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap.II: Princípios fundamentais da Difração de raios X

proporcional à densidade ρ desses elementos. Na verdade, μ/ρ , conhecido como coeficiente de absorção mássico, é uma constante para um determinado elemento, independente do estado físico em que ele se encontra (sólido, líquido ou gasoso). Esses valores foram tabelados para todos os elementos químicos e vários comprimentos de onda (International Tables for X-Ray Crystallography, vol.4).

Como os cristais são normalmente formados por diversos elementos, o seu coeficiente de absorção mássico é dado por

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{cristal}} = \sum_{i=1}^{\eta} w_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (\text{Eq. II - 73})$$

onde w_i é a fração em massa do elemento i , $(\mu/\rho)_i$ é o valor do coeficiente de absorção mássico para o elemento i e η é o número de elementos diferentes presentes. A Eq. II - 72 pode ser escrita como

$$I_x = I_0 \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{cristal}} \rho_{\text{cristal}} x\right] \quad (\text{Eq. II - 74})$$

O fator de transmissão T é definido como sendo a razão entre a intensidade que é difratada e a que seria difratada se não houvesse absorção. O fator de transmissão é calculado pela expressão:

$$T = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu x} dv \quad (\text{Eq. II - 75})$$

onde V é o volume do cristal.

Finalmente a expressão de $I_{\text{corrig.}}$ é dada por

$$I_{\text{corrigida}}(\underline{h}) = \frac{I_{\text{obs}}(\underline{h})}{L_p T} \quad (\text{Eq. II - 76})$$

onde $I_{\text{obs}}(\underline{h})$ intensidades observadas, L = fator de Lorentz, p = polarização, T = fator de transmissão. Seu desvio padrão é dado por:

$$\sigma(I_{\text{corrigida}}) = \frac{\sigma I_{\text{obs}}(\underline{h})}{L_p T} \quad (\text{Eq. II - 77})$$

onde $\sigma I_{\text{obs}}(\underline{h})$ é o desvio padrão da intensidade observada calculado baseado apenas na estatística de contagem.

III. O Método de Rietveld: Conceitos Básicos

III.1. Introdução

Neste capítulo discutiremos alguns aspectos teóricos do Método de Rietveld. Informações mais detalhadas a respeito do mesmo, podem ser encontradas na tese de doutorado apresentada por Prof. Dr. Carlos de O. Paiva Santos (1990).

Existem dois métodos distintos de refinamento de estruturas para amostras policristalinas: o método da intensidade integrada (ITG) e o método de Rietveld (MR). A principal diferença entre eles consiste na natureza dos dados experimentais utilizados, pois no ITG o padrão de difração deve ser decomposto nos picos de Bragg (ou em grupos de picos) e as suas intensidades integradas devem ser utilizadas no refinamento, enquanto que no método de Rietveld, refina-se o perfil das intensidades do difratograma completo obtido num processo de varredura passo a passo com incremento (passo) e tempo de contagem constantes [21].

O M.R. apresenta algumas vantagens importantes em relação ao I.T.G. As principais vantagens são:

- Intensidade ajustada durante o refinamento através do uso das funções de perfil (sete funções de perfil podem ser testadas), com o programa disponível em nosso laboratório [a de número 4 (Edgeworth series) não funciona].
- Mais de uma fase pode ser estudada (oito fases podem ser refinadas simultaneamente), no nosso caso.
- No caso de superposições, devido ao não ajuste prévio dos perfis dos picos de Bragg, o MR conduz a melhores resultados do que o método da intensidade integrada.

O programa usado neste trabalho é o DBW3.2S, escrito por Young, Wiles e Sakthivel [22]. Este programa, pode ser usado para análise

de dados de difração de pó obtidos por difração de raios X (fontes convencionais ou síncrotron) e neutrons.

III.2. Intensidade em Cada Ponto

Os dados de entrada são as intensidades medidas por um processo de varredura passo a passo (step scan) com intervalo dos passos e tempo de medida por passo constantes.

A intensidade calculada em cada ponto $2\theta_i$ do difratograma, onde só um pico de Bragg $\underline{h}$ ($=hkl$) contribui é dada por [23]:

$$y_{ic} = S J_{\underline{h}} L_{p\underline{h}} |F_{\underline{h}}|^2 G_{i\underline{h}} \quad (\text{Eq. III - 1})$$

onde: S = fator de escala, $J_{\underline{h}}$ = multiplicidade da reflexão $\underline{h}$, $L_{p\underline{h}}$ = fator de Lorentz polarização, $F_{\underline{h}}$ = fator de estrutura e $G_{i\underline{h}}$ = valor da função de perfil.

Principalmente na região de ângulos menores, os picos apresentam uma pronunciada assimetria. Isto se deve principalmente ao tamanho finito das fendas e da amostra. Este efeito de divergência vertical (Klug & Alexander, 1959) causa um deslocamento do ponto máximo do pico na direção dos ângulos menores, mas não afeta a área integrada do pico.

Toma-se necessário um fator de correção para a assimetria dos picos no perfil. Então, a Eq. III - 1 torna-se

$$y_{ic} = S J_{\underline{h}} L_{p\underline{h}} |F_{\underline{h}}|^2 G_{i\underline{h}} a_{i\underline{h}} \quad (\text{Eq. III - 2})$$

onde $a_{i\underline{h}}$ é o valor da função de assimetria na posição i .

Mesmo tomando-se todos os cuidados na preparação da amostra é difícil conseguir-se uma orientação dos cristalitos completamente caótica. Os efeitos de orientação preferencial podem ser corrigidos. A intensidade calculada será

$$y_{ic} = S J_{\underline{h}} L_{p\underline{h}} |F_{\underline{h}}|^2 G_{i\underline{h}} a_{i\underline{h}} P_{i\underline{h}}$$

onde $P_{i\underline{h}}$ é a função de orientação preferencial.

Quando ocorre superposição de reflexões a intensidade calculada é a soma sobre todas as contribuições h .

$$y_{ic} = S \sum_h J_h L_{ph} |F_h|^2 G_{ih} a_{ih} P_{ih}$$

Com a adição do background, denotado por y_{ib} , a intensidade total calculada em $2\theta_i$ é

$$y_{ic} = S \sum_h J_h L_{ph} |F_h|^2 G_{ih} a_{ih} P_{ih} + y_{ib}$$

Quando mais de uma fase estão presentes uma soma sobre todas as fases ϕ deve ser realizada

$$y_{ic} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_h J_{h\phi} L_{ph\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{ih\phi} a_{ih\phi} P_{ih\phi} + y_{ib}$$

III.2.1. Fator de Escala (S)

O fator de escala (S) é dado pela expressão:

$$S = \left(\frac{\rho' N_c^2 v}{\rho} \right) C$$

ρ' e ρ são respectivamente as densidades real e teórica da amostra, v o volume da amostra banhada pelo raio X, N_c é o número de células unitárias por unidade de volume, (i.e. $1/V$, onde V é o volume da célula unitária) e C é uma constante que depende apenas das condições experimentais.

$$C = \left(\frac{\phi_0 \lambda^3 h w t}{8\pi r^2} \right)$$

onde: ϕ_0 = fluxo de raio X incidente, λ = comprimento de onda, h = altura da fenda, w = largura da fenda, t = tempo de contagem, r = distância da amostra ao contador.

No caso de mais de uma fase,

$$S_{\phi} = \left(\frac{\rho'_{\phi} N_{c\phi}^2 v}{\rho_{\phi}} \right) C$$

Nesta equação podemos observar que $\rho'_{\phi} = m_{\phi}$ (massa da fase ϕ presente na amostra), $N_{c\phi}^2 = 1/V_{\phi}^2$ e $\rho_{\phi} V_{\phi}$ é a massa da fase ϕ em uma cela unitária. Podemos escrever:

$$\rho_{\phi} V_{\phi} = Z_{\phi} M_{\phi}$$

onde M_{ϕ} = massa de uma fórmula unitária e Z_{ϕ} = número de fórmulas unitárias da fase ϕ por cela unitária. Assim,

$$S_{\phi} = \left(\frac{m_{\phi}}{Z_{\phi} M_{\phi} V_{\phi}} \right) C$$

onde a massa m_{ϕ} das fases componentes é dada por

$$m_{\phi} \equiv S_{\phi} (Z_{\phi} M_{\phi} V_{\phi})$$

De onde é possível obter-se a fração em massa da fase ϕ (W_{ϕ}).

$$W_{\phi} = \frac{m_{\phi}}{\sum m_i} = \frac{S_{\phi} (VZM)_{\phi}}{\sum S_i (VZM)_i}$$

III.2.2. Multiplicidade da Reflexão h

O fator de multiplicidade da reflexão h depende da simetria do cristal. Na Tab. III – 1 podemos ver os diferentes valores do fator de multiplicidade para cada tipo de reflexão $h = (hkl)$.

O fator de multiplicidade pode ser definido como a proporção relativa dos planos simetricamente equivalentes que contribuem para uma mesma reflexão.

III.2.3. Fator de Lorentz-polarização

Fator de polarização (p)

A radiação característica de um tubo de raio X é não polarizada, mas torna-se polarizada ao ser difratada. A quantidade de polarização

Tab. III-1: Fator de Multiplicidade para o Método do Pó

Cúbico	$\frac{hkl}{48}$	$\frac{hhl}{24}$	$\frac{0kl}{24}$	$\frac{0kk}{12}$	$\frac{hhh}{8}$	$\frac{00l}{6}$	
Hexagonal e Romboédrico	$\frac{hkl}{24}$	$\frac{hhl}{12}$	$\frac{0kl}{12}$	$\frac{hk0}{12}$	$\frac{hh0}{6}$	$\frac{0k0}{6}$	$\frac{00l}{2}$
Tetragonal	$\frac{hkl}{16}$	$\frac{hhl}{8}$	$\frac{0kl}{8}$	$\frac{hk0}{8}$	$\frac{hh0}{4}$	$\frac{0k0}{4}$	$\frac{00l}{2}$
Ortorrômico	$\frac{hkl}{8}$	$\frac{0kl}{4}$	$\frac{h0l}{4}$	$\frac{hk0}{4}$	$\frac{h00}{2}$	$\frac{0k0}{2}$	$\frac{00l}{2}$
Monoclínico	$\frac{hkl}{4}$	$\frac{h0l}{2}$	$\frac{0k0}{2}$				
Triclínico	$\frac{hkl}{2}$						

depende do ângulo de Bragg (θ) e é dada pela Eq. II - 11.

Fator de Lorentz (L)

O fator de Lorentz depende da geometria do equipamento usado. O fator de Lorentz para o difratômetro de pó ($\theta - 2\theta$) é dado por

$$\frac{1}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta}$$

E, portanto, o fator de Lorentz-polarização é dado pela expressão

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

Quando se usar um monocromador, torna-se necessária uma correção pois a reflexão no monocromador polariza parcialmente os raios X. Nestas condições, o fator de polarização

$$\frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta)$$

deve ser substituído pelo fator

$$\frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha}$$

onde 2α é o ângulo de difração no monocromador. Como o denominador é independente de θ , ele pode ser omitido. E o fator de Lorentz polarização torna-se [24]:

$$\frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

III.2.4. Fator de Estrutura

Como vimos,

$$F(\underline{h}) = F(hk\ell) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$$F(\underline{h}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_j$$

ou

onde f_j = fator de espalhamento do j -ésimo átomo, $\underline{r}_j$ = vetor posição do j -ésimo átomo N = número de átomos na cela unitária.

De modo que $F(\underline{h})$ depende do tipo e posição dos átomos na cela unitária do cristal.

O fator de estrutura sendo uma quantidade complexa pode ser determinado conhecendo-se o módulo do fator de estrutura e a fase $\phi(\underline{h})$, isto é,

$$F(\underline{h}) = |F(\underline{h})| \exp[i\phi(\underline{h})]$$

Alternativamente $F(\underline{h})$ pode ser representado pelas suas partes reais e imaginárias [25]:

$$F(\underline{h}) = A + iB$$

ou

$$|F(\underline{h})|^2 = A_h^2 + B_h^2$$

onde

$$A_h = \sum_i n_i \rho_i \sum_r \cos 2\pi (hx_{ir} + ky_{ir} + lz_{ir})$$

$$B_h = \sum_i n_i \rho_i \sum_r \sin 2\pi (hx_{ir} + ky_{ir} + lz_{ir})$$

e $\sum_i$ = soma sobre todos os átomos na unidade assimétrica, $\sum_r$ = soma sobre todas as posições equivalentes, (x_{ir}, y_{ir}, z_{ir}) = coordenadas fracionárias do átomo "i" na r -ésima posição equivalente, n_i = número de ocupação

do átomo "i", h, k, l = índices de Miller da reflexão h .

O número de ocupação $n = m/M$, onde m é a multiplicidade da posição especial ou geral em que se situa o átomo i e M é a multiplicidade da posição geral no particular grupo espacial.

III.2.5. Função de Perfil

Na expressão

$$y_{ic} = S \sum_h J_h L_{ph} |F_h|^2 G(\Delta\theta_{ih}) P_h + y_{ib}$$

$$G(\Delta\theta_{ih}) = G(2\theta_i - 2\theta_h)$$

é a função perfil da reflexão consistindo de uma função perfil simétrica $g(\Delta\theta_{ih})$ multiplicada por uma função de assimetria $a(\Delta\theta_{ih})$ dada por

$$a(\Delta\theta_{ih}) = 1 - \frac{A (\text{sign } \Delta\theta_{ih}) (2\theta_{ih})^2}{\tan \theta_h}$$

onde A é o parâmetro de assimetria ajustado durante o refinamento.

Fisicamente, $G(\Delta\theta_{ih})$ consiste da convolução de uma função perfil instrumento (independe da amostra; só depende da montagem experimental) e do perfil intrínseco da amostra, o qual pode ser a convolução de várias funções [26]

$$(W * G) * S$$

onde W = largura da linha espectral do raio X, G = aberrações instrumentais e geométricas e S = perfil de difração da amostra.

A questão da forma do pico e do ajuste de perfil tem sido considerado em detalhe em recentes publicações [27]. A função $G(\Delta\theta_{ih})$ deve ser normalizada [28]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(\Delta\theta_{ih}) d(2\theta) = 1$$

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap. III: O Método de Rietveld: Conceitos Básicos

As funções de perfil $G(\Delta\theta_{ih})$ atualmente implantadas no programa DBW 3.2S são:

Gaussiana (G)

$$\frac{C_0^{1/2}}{\sqrt{\pi H_h}} \exp \left[-\frac{C_0 (2\Delta\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right]$$

onde $C_0 = 4 \ln 2$

e $H_h^2 = U \tan^2 \theta_h + V \tan \theta_h + W$

é a largura a meia altura do pico h e U , V e W são parâmetros refináveis.

Lorentziana (L)

$$\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_h} \left[1 + \frac{C_1 (2\Delta\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right]^{-1}$$

onde $C_1 = 4$

Lorentz modificada 1 (LM)

$$\frac{C_2^{1/2}}{\pi H_h} \left[1 + \frac{C_2 (2\Delta\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right]^{-2}$$

onde $C_2 = 4(2^{1/2} - 1)$

Lorentz modificada 2 (LI) — Lorentz intermediária

$$\frac{C_3^{1/2}}{2H_h} \left[1 + \frac{C_3 (2\Delta\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right]^{-1/2}$$

onde $C_3 = 4(2^{2/3} - 1)$

Pseudo-Voigt (p - V)

Convolução de uma Gaussiana e uma Lorentziana [29; 30]:

$$\frac{2\eta}{\pi H_h} \left[1 + 4 \left(\frac{2\Delta\theta_{ih}}{H_h} \right)^2 \right]^{-1} + (1 - \eta) \left(\frac{2}{H_h} \right) \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{2\Delta\theta_{ih}}{H_h} \right)^2 \right]$$

η é um parâmetro que mistura as duas funções (porcentagem de Lorentziana).

Pearson VII (PVII) [31]

Na difração de neutrons, a função mais adequada para ajuste de perfil é a Gaussiana [25]. No caso de raio X, outras funções têm sido usadas tais como LM (Lorentz modificada) [29], ou Cauchy (Lorentziana) [27].

No caso de polímeros no qual o tamanho das partículas pode tomar-se muito pequenos, tais funções não são totalmente satisfatórias. Uma função mais flexível, para ajuste de perfil foi recomendada recentemente por Hall [32]. Esta função é a Pearson VII.

$$I_{2\theta} = \frac{2\Gamma(m)(2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\sqrt{\pi} \Gamma(m - \frac{1}{2})} \frac{I_h}{H_h} \times \left[1 + 4 \left(\frac{2\theta - 2\theta_h}{H_h} \right)^2 (2^{1/m} - 1) \right]^{-m}$$

sendo m um parâmetro refinável.

A vantagem desta distribuição é que m varia, a função varia continuamente indo da função Cauchy ($m = 1$), LM ($m = 2$) e Gauss ($m = \infty$) [Fig. III - 1].

Thompson - Cox - Hastings pseudo-Voigt (TCH)
 $= \eta' L + (1 - \eta') G$

η' é representado por

$$\eta' = 1,36603 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right) - 0,47719 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right)^2 + 0,11116 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right)^3$$

onde

Γ_L = FWHM (L)

Γ = $\Gamma_L + \Gamma_G$

Γ_G = FWHM (G)

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap. III: O Método de Rietveld: Conceitos Básicos

Ao invés de se usar η e Γ como variáveis no processo de ajuste de perfil, é melhor usar diretamente Γ_L e Γ_G .

A aproximação usada por Γ é também uma expansão serial derivada de um grupo de convoluções

$$\Gamma = \left(\Gamma_G^5 + 2,69269 \Gamma_G^4 \Gamma_L + 2,42843 \Gamma_G^3 \Gamma_L^2 + 4,47163 \Gamma_G^2 \Gamma_L^3 + 0,07842 \Gamma_G \Gamma_L^4 + \Gamma_L^5 \right)^{1/5}$$

sendo

$$\Gamma_G = \left(U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \right)^{1/2}$$
$$\Gamma_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}$$

III.2.6. Função de Orientação Preferencial

Devido aos efeitos de orientação preferencial (preparação da amostra) torna-se necessária uma correção nas intensidades, para eliminar estes efeitos.

$$I_{\text{corr}} = I_{\text{obs}} \exp \left[-G_1 \alpha^2 \right]$$

onde G_1 é o parâmetro de orientação preferencial, α é o ângulo entre o vetor espalhamento da reflexão $\underline{h}$ e a direção da orientação preferencial.

Fig. III - 1: Função normalizada Pearson VII para $m=1,2,6$ e 20 . Note que m controla a forma mas não a largura dos picos. A FWHM é em todos os casos H_h .

III.2.7. Radiação de Fundo

A intensidade da radiação de fundo y_{fb} pode ser obtida: (1) interpolação linear entre pares de pontos do difratograma $(2\theta_i, y_i)$ — fixa ou (2) uma função refinável. Esta função é dada por:

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

onde BKPOS é a origem do polinômio, ou seja, para $2\theta_i = BKPOS$ o valor de y_{fb} é igual a B_0 .

$$y_{fb} = B_0 + B_1(2\theta) + B_2(2\theta)^2 + B_3(2\theta)^3 + B_4(2\theta)^4 + B_5(2\theta)^5$$

III.2.8. Função de Minimização

No método de Rietveld a função de minimização é

$$FM = \sum_i w_i |y_{io} - y_{ic}|^2$$

onde y_{io} = intensidade observada no i -ésimo passo, y_{ic} = intensidade calculada no i -ésimo passo e w_i = peso.

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2(y_{io}) + \sigma^2(y_{ic})}$$

$$\sigma^2(y_{ic}) = 0$$

$$\sigma^2(y_{io}) = y_{io}$$

$$w_i = \frac{1}{y_{io}}$$

A fim de minimizar a FM lembramos que sua derivada em relação aos parâmetros refináveis deverá ser nula. Entretanto, uma vez que tais derivadas não constituem um sistema de equações lineares dos parâmetros refináveis, uma maneira de resolver esta dificuldade é expandir as funções que formam as intensidades y_{ic} em série de Taylor e tomar a aproximação que inclui apenas o primeiro termo da série. As equações normais são dados por

$$M_{jK} = - \sum_i 2w_i \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial p_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial p_K} \right)$$

onde P_j e P_K são parâmetros refináveis.

O desvio padrão, σ_j , para o parâmetro j ajustado é

$$\sigma_j = \left\{ M_{jj}^{-1} \sum_i w_i \frac{[y_{i0} - y_{ic}]^2}{(N - P + C)} \right\}^{1/2}$$

onde M_{jj}^{-1} é o elemento diagonal da inversa da matriz normal, N é o número de observações [i.e. de y_{i0}], P é o número de parâmetros ajustados e C é o número de vínculos impostos.

Os indicadores da qualidade do refinamento são o R-Bragg, o R-perfil, o R-perfil ponderado e o R-index.

O R-Bragg dá uma indicação da qualidade dos parâmetros estruturais levando em conta as intensidades integradas dos picos h

$$R_B = \frac{\sum_h |I_h(0) - I_h(c)|}{\sum_h I_h(0)} \quad (\text{'R-Bragg'})$$

onde

$$I_h(0) = \sum_j w_{jh} \left| F_h \right|_{\text{calc}}^2 \frac{y_{j0}}{y_{jc}}$$

$\sum_j$ = soma sobre todos y_{j0} os quais podem teoricamente contribuir para a intensidade integrada $I_h(0)$.

R_p está associado à qualidade do ajuste do perfil do difratograma e é dado por

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i0} - y_{ic}|}{\sum_i w_i [y_{i0}]^2} \quad (\text{R-perfil})$$

O R-perfil ponderado é calculado pela seguinte expressão

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i [y_{io} - y_{ic}]^2}{\sum_i w_i [y_{io}]^2} \quad (R - \text{perfil ponderado})$$

e nos indica a qualidade do refinamento incorporando a influência do sistema de pesos utilizado.

Levando-se em conta apenas as observações e o número de observações, de parâmetros e de vínculos pode-se calcular qual o melhor valor de R_{wp} esperado. Este é o R_E , dado pela seguinte expressão:

$$R_E = \left\{ \frac{[N - P + C]}{\sum_i w_i [y_{io}]^2} \right\}^{1/2} \quad R - \text{esperado [33]}$$

Pode-se assim ainda definir R-index por:

$$R_{\text{index}} = R_i = \frac{R_{wp}}{R_e} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_{io} - y_{ic}]^2}{N - P + C} \right\}^{1/2} = S \text{ ("goodness of fit")}$$

Os parâmetros refináveis são de dois tipos:

(1) Parâmetros de perfil

U, V, W (parâmetros da largura a meia altura do pico), o ponto zero ($2\theta_0$), a, b, c, α , β , γ parâmetros da cela unitária, p parâmetros da assimetria, parâmetro da direção preferencial, fator de escala.

(2) Parâmetros estruturais

Q fator de vibração térmica geral, i.e., o mesmo para todos os átomos, x_j , y_j , z_j coordenadas fracionárias do átomo j, B_j fator de temperatura isotrópico do átomo j, n_j número de ocupação do j-ésimo átomo.

III.2.9. Estratégia de Refinamento e Critérios de Ajuste de Perfil no Método de Rietveld

Devido às propriedades peculiares do método de Rietveld, cuidados devem ser tomados na escolha da ordem na qual os parâmetros são introduzidos no processo de refinamento. Há, inicialmente, poucas informações para a escolha do valor inicial do *fator de escala*, mas o parâmetro é linear, então o programa pode encontrar um valor razoável em um ciclo de refinamento. Da mesma forma, se o *background* é representado por interpolação linear (pares de pontos), ele não é refinado, e os valores escolhidos podem ser críticos, e devem ser cuidadosamente medidos.

Parâmetros de rede e ponto zero ($2\theta_0$) devem ser refinados desde o começo, mas aqui é importante dar ao programa valores iniciais próximos dos valores reais.

Depois de valores iniciais satisfatórios para o fator de escala, parâmetros de rede, ponto zero e *background*, terem sido determinados, segue-se o refinamento de:

- posições atômicas
- fator de vibração térmica isotrópica
- número de ocupação

Os parâmetros, U, V, W (largura e meia altura do pico h de Bragg) são refinados ao longo do refinamento.

IV. Teste com Alumina α - Al_2O_3 (Corindo)

Neste capítulo, o principal objetivo é testar o Método de Rietveld em uma estrutura conhecida, a alumina Al_2O_3 - α (Corindo).

IV.1. Introdução [34]

O termo “alumina” é utilizado atualmente, na literatura cerâmica para designar: material aluminoso de todos os tipos, óxidos de alumínio anidros e hidratados indiscriminadamente, mais freqüentemente, os óxidos de alumínio calcinados ou substancialmente isentos de água, sem distinção das fases, e Alumina- α (Corindo).

Freqüentemente, é utilizado com a fórmula molecular, Al_2O_3 .

Mais de 25 fases sólidas de alumina têm sido descritas nos recentes anos, mas é duvidoso se algumas realmente existem. Estas fases, ou formas, incluem hidratos amorfos e óxidos anídricos, hidróxidos cristalinos e óxidos, e aluminas contendo pequenas quantidades de óxidos alcalinos ou alcalinos terrosos, designados como *Beta aluminas*.

As fases encontradas na natureza, e algumas dos tipos artificiais, têm nomes comuns ou mineralógicos. A maioria também é identificada por fórmulas com letras gregas. Infelizmente, nos EUA e outros países, os pesquisadores não concordam totalmente com a nomenclatura e há confusões, particularmente nas fórmulas com letras gregas.

Na Tab. IV – 1 podemos ver a nomenclatura atualmente usada para designar as *aluminas*.

O sistema *Haber* de nomenclatura é em geral usado na Europa, o sistema *Alcoa* na América.

As aluminas podem apresentar as características estruturais apresentadas na Tab. IV – 2, quando analisadas por difração de raio X.

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap.IV: Teste com Alumina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Corindo)

Tab. IV-1: Nomenclatura de Aluminas Cristalinas						
Nome Mineralógico	Fase e Formulas					
	Simpósio	Alcoa	Haber	Ingles	Françês	Outros
Tri Hidróxido						
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		
Bayerita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		
Nordstrandita	$\text{Al}(\text{OH})_3$					
Bauxita						$\text{Al}(\text{OH})_2$
Monohidróxidos						
Boehmita	AlOOH	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-AlO}_2\text{H}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
Dasporeo	AlOOH	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-AlO}_2\text{H}$			
Tohdita						$5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{e-Al}_2\text{O}_3 (12)$
Aluminas	$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	- - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - -	$(\chi + \gamma)\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ $(\delta + \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ $(\kappa + \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ $(\kappa + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$	
Corindo	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
Safira	AlO Al_2O $\text{M}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{M}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{MO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$					
Zeta Alumina	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$					
Dados: [Gitzen 1970]						

As aluminas importantes, do ponto de vista de utilização em catálise, são as de baixa temperatura de calcinação, devido às altas áreas específicas e características de acidez de superfície, que estas apresentam. São elas: χ , γ e η - Al_2O_3 [35].

A calcinação é uma etapa importante no processo de preparação do catalisador. Nesta fase, devido à decomposição térmica, um material cataliticamente ativo pode ser produzido. As condições de calcinação (temperatura, tempo e composição da atmosfera) contribuem para determinar o tamanho dos poros e o valor da área superficial específica.

Os tri-hidróxidos e mono-hidróxidos de alumínio comumente empregados na obtenção de aluminas de alta área específica para fins catalíticos são: boehmita, gibbsita, bayerita e nordstrandita.

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap.IV: Teste com Alumina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Corindo)

Tab IV-2: Estrutura Cristalina das Aluminas

Fase	Fórmula	Sistema Cristalino	Parâmetros da Cella Unitária Angstroms			Ângulo
			a	b	c	
Aluminas Hidratadas						
Gibbsita	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	8.641	5.070	9.720	85°26'
Baverita	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	4.716	8.679	5.060	90°07'
Nordstrandita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	8.63	5.01	19.12	92°00'
Boehmita	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ortorrômbico	2.863	12.227	3.700	
Diasporeo	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ortorrômbico	4.396	9.426	2.844	
Aluminas de Transição						
χ	Al_2O_3	Cúbico	7.95			
η		Cúbico	7.90			
γ		(espinello)				
δ		tetragonal	7.95	7.95	7.79	
lota		Tetragonal	7.967	7.967	23.47	
θ		Ortorrômbico	7.73	7.78	2.92	
κ		Monoclínico	5.63	2.95	11.86	103°42'
		Ortorrômbico	8.49	12.73	13.39	
Corindo	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Romboédrico	4.758		12.991	
	Al_2O_3	Cúbico	4.98			
		(1100°C)	5.67			
		(1700°C)	7.915			
	$\text{AlO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Cúbico (spinel)				
Beta Aluminas	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	5.58		22.45	
	$\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	5.58		22.67	
	$\text{MgO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	5.56		22.55	
	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	5.54		21.83	
	$\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	5.56		21.95	
	$\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	5.58		22.67	
Zeta Alumina	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	Cúbico	7.90			

A alumina- χ , forma-se durante a desidratação (em atmosfera de nitrogênio ou ar) do tri-hidróxido de alumínio na forma de gibbsita. A seqüência de formação dos produtos durante o tratamento térmico da gibbsita é dado por:

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap. IV: Teste com Alumina α - Al_2O_3 (Corindo)

As aluminas- η ou γ são obtidas por tratamento térmico de hidróxido de alumínio em atmosfera de nitrogênio ou ar, conforme o esquema abaixo:

Como vimos no capítulo I, as aluminas, compõem o catalisador. No catalisador podem ser usados aluminas catalíticas (η , χ , γ) ou outras aluminas, que encontram grande aplicação como suporte de catalisadores, utilizados na indústria do petróleo.

Vamos agora, estudar algumas características da Alumina $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (Corindo).

Cristaliza	no sistema trigonal [36]
Grupo espacial :	$R\bar{3}c (D_{3d}^6)$ (apêndice A)
Parâmetros de rede:	$a_0 = 4,76$; $c_0 = 13,01 \text{ \AA}$; $a_0:c_0/2 = 1:1,363$

Estrutura cristalina. A estrutura cristalina do Al_2O_3 esta representada na Fig. IV - 1 na forma de grupos de Al_2O_3 nos ângulos dos dois romboedros que integram a cela unitária. Apesar da aparente complexidade, possui um esquema estrutural bastante simples.

Os íons de oxigênio se encontram em empacotamento compacto e se dispõem em camadas perpendiculares ao eixo de ordem 3 Fig. IV - 2 superpostas uma sobre os vãos das anteriores. Os cátions de Alumínio se dispõem entre duas camadas em forma de hexágonos (com o centro

Fig. IV – 1: Estrutura cristalina da alumina $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (Corindo)

Fig. IV – 2: Empacotamento compacto dos íons de oxigênio com cátions de alumínio

vazio) deixando duas terças partes dos octaedros vazios. O grupo de cada três íons de oxigênio forma uma face comum para dois octaedros adjacentes de camadas vizinhas. A Fig. IV - 2 é uma projeção da estrutura no plano (0001). É sintomático que as camadas de oxigênio se superpõem de tal maneira que em cada coluna de octaedros também se alternam dois cheios com um vazio, com a particularidade de que os pares de octaedros cheios se dispõem na direção vertical paralelamente aos eixos de ordem 3 helicoidais nas cavidades octaédricas. Na cela hexagonal se superpõem uma sobre a outra, seis camadas de Al^+O . Na Fig. IV - 2 está também representado o grupo Al_2O_3 de perfil.

IV.2. Coleta de Dados

As condições experimentais para a coleta de dados estão na Tab. IV - 3. Foram coletados três conjuntos de dados e o valor médio entre eles foi utilizado no refinamento.

Os dados foram obtidos utilizando o difratômetro horizontal automático da Rigaku Denki como gerador de anodo rotatório foram digitados manualmente em um microcomputador PC e depois transferidos para o VAX 11/780 onde foram analisados.

IV.3. Parâmetros Iniciais

Os parâmetros de rede e as posições atômicas iniciais foram tomadas do artigo Hill e Howard [23].

Na Tab. IV - 4 apresentamos as condições iniciais do refinamento.

A radiação de fundo (RF) foi avaliada por interpolação linear através dos pontos da Tab. IV - 5

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap. IV: Teste com Alumina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Corindo)

Tab. IV-3 dados experimentais para a coleta de dados

ddp no tubo (KV)		50
corrente anódica (mA)		100
comprimento de onda (Å):	K α_1	1,5406
	K α_2	1,5443
tamanho do passo (°)		0,05
tempo de medida por ponto (s)		0,23
posição inicial do detector (°)	2 θ_i	20,00
posição final do detector (°)	2 θ_f	80,00
fendas (DS, RS, SS)		1°, 0.30, 1°
Yint máx. (contagens/s), 2 θ_i (°)	1°	3653, 35,20
	2°	3729, 35,20
	3°	3675, 35,20
total de pontos em cada difratograma		1200
α (ângulo do monocromador) [°]		13,27

Tab. IV-4 condições iniciais de refinamento

a[Å]	=	4.7602 (4)	
c[Å]	=	12.993 (2)	
Al:z	=	0.35216 (1)	
Al:B [Å ²]	=	1.0	
O:x	=	0.30624 (4)	
O:B [Å ²]	=	1.0	
B _{geral} [Å ²]	=	1.0	
Fator de escala	=	0.002	
η	=	0.5 (índice de caráter Lorentziano do pico)	
A	=	0.0 (Parâmetro de assimetria)	
[2 θ] [°]	=	0.08 (erro no ponto zero. Independe da amostra, mas depende das condições experimentais. É um parâmetro refinável)	
U [° ²]	=	0.5073	—
V [° ²]	=	-0.2265	— parâmetros de largura a meia altura
w [° ²]	=	0.0540	—

fatores de ocupação: 0.5 para o oxigênio; 0.33 para o alumínio
dados obtidos do (apêndice A) International Table Vol. III

Tab. IV-5 radiação de fundo

$2\theta_i$ (°)	y_i (contagem/seg)
20.00	22
21.15	13
24.30	18
28.75	11
30.25	10
36.75	24
39.90	15
45.70	13
49.85	8
54.90	15
60.25	14
62.60	13
71.25	14
80.00	8

Para ajuste de perfil foi usada a função pseudo-Voigt (convolução de Gaussiana com Lorentziana levando em consideração a assimetria do pico).

IV.4. Passos dos Refinamentos

- 0 — Sem refinar nenhum parâmetro
- 1 — Refinamento dos parâmetros: fator de escala (S), ponto zero ($2\theta_0$), parâmetros de rede a, c (sete ciclos)
- 2 — Refinamento dos parâmetros de perfil: η , A, U, V, W (quatro ciclos)
- 3 — Refinamento do B_{geral} (vibração térmica geral) (sete ciclos)
- 4 — Refinamento dos parâmetros posicionais do oxigênio e alumínio (cinco ciclos)
- 5 — Refinamento dos parâmetros posicionais e B isotrópico de cada átomo (sete ciclos)
- 6 — Refinamento do fator de escala (seis ciclos)
- 7 — Apresentação gráfica dos difratogramas calculado e experimental e sua diferença

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap. IV: Teste com Alumina α -Al₂O₃ (Corindo)

Na Tab. IV – 6 podemos ver os índices de discrepância R durante os passos do refinamento da alumina α .

Tab. IV-6: Índices R

n° passo	R_p	R_{wp}	R_i	R_B	$R-F$
0	20.70	23.83	3.94	20.85	—
1	13.92	18.67	3.07	13.49	—
2	13.95	18.60	3.07	14.02	—
3	12.04	17.29	2.86	10.37	—
4	13.98	18.61	3.07	12.16	—
5	11.77	15.72	2.60	10.43	—
6	10.82	15.20	2.51	9.45	—
7	10.87	15.30	2.53	9.47	7.43

Os R-F foram calculados usando-se a nova versão DBWS-9006 escrita por A. Sakthivel e R. A. Young (1990) [37]. Este cálculo foi realizado depois no último passo de refinamento.

Na Tab. IV – 7 encontram-se os valores finais dos parâmetros refinados da alumina- α .

Tab. IV-7: valores finais do refinamento

$a[\text{\AA}]$	= 4.7598 (4)
$c[\text{\AA}]$	= 12.992 (2)
$S[x10^{-2}]$	= 0.129
$(2\theta_0) [^{\circ}]$	= 0.022 (4)
Al:z	= 0.3530 (2)
Al:B [$\text{\AA}^2$]	= 1.40 (6)
O:x	= 0.3076 (7)
O:B [$\text{\AA}^2$]	= 0.12 (9)
η	= 0.73 (3)
A	= 0.08 (8)
U [$^{\circ}2$]	= 0.01 (7)
V [$^{\circ}2$]	= 0.04 (1)
B _{geral} [$\text{\AA}^2$]	= 0.56 (5)
w [$^{\circ}2$]	= 0.04 (2)
R_p %	= 10.87
R_{wp} %	= 15.30
R_i %	= 2.53
R_e %	= 6.05
R_B %	= 9.47
R-F	= 7.43

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap. IV: Teste com Alumina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Corindo)

Na Fig. IV - 3 podemos ver:

- perfil observado (experimental) (Y_0)
- perfil calculado (Y_C)
- diferença entre eles ($Y_0 - Y_C$)

Podemos comparar os resultados obtidos, com os obtidos por P. Thompson, Cox e Hastings [38] onde foi usado o MR, câmara de Debye-Scherrer e radiação síncrotron. e Hill e Howard [23] por método de Rietveld + neutrons [Tab. IV - 8].

Tab. IV-8						
	I	II	III	IV	Hill e Howard	nossos resultados
Al:z	0.3518(1)	0.3518(1)	0.35200(7)	0.35229(1)	0.35216(1)	0.3530(2)
Al:B (A ²)	0.68(5)	0.68(5)	0.40(1)	0.26(1)	0.18	1.40(5)
O:x	0.6918(6)	0.6914(6)	0.6936(3)	0.69367(5)	0.30624(4)	0.3076(7)
O:B (A ²)	0.71(7)	0.74(7)	0.51(2)	0.28(1)	0.21	0.12(9)
a(A ²)	4.7586(1)	4.7586(1)	4.75855(2)	4.75999(3)	4.7602(4)	4.7598(4)
c(A ²)	12.9897(1)	12.9897(1)	12.9906(1)	12.99481(7)	12.993(2)	12.992(2)
R _{wp}	0.222	0.220	0.149	-		0.153
R _e	0.144	0.144	0.111	-		0.06
R _i	1.53	1.53	1.34	-		0.025
RB					0.044	0.095
R _p						0.109
R-F						0.074

coluna I e II - radiação síncrotron
 III - radiação CuK β
 IV - MoK α
 Hill & Howard - Rietveld + Neutrons

Terminado o refinamento pelo método de Rietveld, usamos o programa ESD, para o cálculo das distâncias e ângulos, interatômicos (ver Tab. IV - 9 e Tab. IV - 10).

Podemos observar que os parâmetros posicionais dos átomos de oxigênio e alumínio são praticamente conservados nos diferentes refinamentos. O mesmo não se pode dizer em relação aos parâmetros de vibração térmica. Essa discrepância pode ser causada, no caso dos

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap. IV: Teste com Alumina α - Al_2O_3 (Corindo)

Fig. IV - 3: Difratograma da alumina- α (Al_2O_3 - α) Corindo.

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap.IV: Teste com Alumina α -Al₂O₃ (Corindo)

refinamentos anteriores, devida à grande correlação existente entre os fatores de temperatura e o fator de escala. No caso do nosso refinamento a discrepância é mais grave e pode ser atribuída ao fato de termos utilizado o fator de espalhamento dos átomos neutros.

Tab. IV-9: Distancias (Å) da alumina- α (corindo)	
Al - O1	1.9715(2)
O1 - O1	2.5249(2)
Al - Al	2.6547(2)

Tab. IV-10: ângulos em (°)	
$\angle$ O1 - Al - O1	79.63(1)
$\angle$ Al - O1 - Al	84.64(1)

V. Aplicação do Método de Rietveld no Estudo de Zeólitas

V.1. Introdução

As zeólitas analisadas foram enviadas do CENPE/DICAT (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. M. de Melo — Petrobrás — Divisão de Catalisadores) pelo Prof. Dr. Eduardo Falabella Souza Aguiar.

Amostras analisadas :

a) amostra I — NaY (fausajita) → sem tratamento químico

b) amostras com tratamento químico

O significado e o porquê destes tratamentos já foram analisados no capítulo I.

Previamente, foi realizado um difratograma das seguintes amostras, os quais são mostrados no Apêndice B:

USY - 10074

SD - 20060

SD - 20062

SD - 20059

PP - 40002 seco

PP - 40004

PP - 40002 calcinada

PP - 40005

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap.V: Aplicação do Método de Rietveld no Estudo de Zeólitas

Como pode ser analisado pelos difratogramas, as amostras SD20060 e SD20059 perderam a cristalinidade, e pode ser observado uma grande quantidade de material amorfo. A concentração de H_2SO_4 danificou a amostra. Com as demais amostras foi usado um programa de indexação (DICVOL) [39; 40; 41; 42; 43] para se estudar a variação de parâmetros de rede em função dos tratamentos químicos e escolher qual o grupo que seria usado no refinamento pelo método de Rietveld.

Os grupos analisados foram:

1º grupo

2º grupo

3º grupo

O 1º grupo foi abandonado, uma vez que não nos foi enviada a amostra SD20061.

Na Tab. V – 1 podemos ver a variação dos parâmetros de rede do 2º e 3º grupo, usando o programa DICVOL.

Tab. V-1: variação dos parâmetros de rede – DICVOL

grupo	a_0 (Å) USY-10074	a_0 (Å) PP-40002 seco	a_0 (Å) PP 40004	
2º	24.622 (6)	24.642 (7)	24.486 (8)	
	a_0 (Å) USY-10074	a_0 (Å) PP-40002 seco	a_0 (Å) PP 40004 calcinada	a_0 (Å) PP 40005
3º	24.622 (6)	24.642 (7)	24.472 (7)	24.439 (7)

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap. V: Aplicação do Método de Rietveld no Estudo de Zeólitas

Resolvemos, analisar inicialmente as amostras do 2º grupo, pelo Método de Rietveld. As amostras foram renomeadas:

Amostra I – NaY

Amostra II – USY – 10074

Amostra III – PP 40002 seco

Amostra IV – PP 40004

V.2. Coleta de Dados

As condições experimentais para a coleta de dados estão na Tab. V – 2.

Tab. V-2: condições experimentais para a coleta de dados				
	Amostra I	Amostra II	Amostra III	Amostra IV
ddp no tubo (kV)	50	50	50	50
corrente anódica (mA)	100	100	100	100
comprimento de onda (Å)	1.5406	1.5406	1.5406	1.5406
tamanho do passo [°]	0.05	0.05	0.05	0.05
tempo de medida por ponto [s]	0.14	0.5	0.5	0.5
2 θ_i [°]	3.00	3.00	3.00	3.00
2 θ_f [°]	80.00	80.00	80.00	80.00
fendas (DS, RS, SS)	1°, 0.30, 1°	1°, 0.30, 1°	1°, 0.30, 1°	1°, 0.30, 1°
α (ângulo do monocromador)	13.27°	13.27°	13.27°	13.27°
Y _{int} máx. 2 θ_i (cps, °)	3623, 6.15	5439, 6.20	3977, 6.20	3.379, 6.25
total de pontos	1540	1540	4620*	4620*

* 3 coletas de dados e trabalhamos com a média

Os dados experimentais foram obtidos utilizando o difratômetro Kigaku-anodo rotatório. Foram digitados manualmente em um PC e depois transferidos para o VAX-6420/VMS onde foram analisados.

V.3. Parâmetros Iniciais

Os parâmetros posicionais para o início do refinamento foram tirados da literatura [44] (Tab. V – 3).

Tab. V-3: parâmetros posicionais para a faujasita					
Atomo	posição de simetria	x	y	z	B (Å ²)
(Si, Al)	192 (i) 1	0.12544 (6)	0.94655 (7)	0.03626 (6)	1.0
01	96 (g) m	0.1742 (2)	0.1742 (2)	0.9680 (3)	1.0
02	96 (g) m	0.1773 (2)	0.1773 (2)	0.3232 (3)	1.0
03	96 (g) m	0.2527 (2)	0.2527 (2)	0.1435 (3)	1.0
04	96 (h) 2	0.1053 (2)	0.8947 (2)	0.0000	1.0
OW1	32 (e) 3m	0.1673 (3)	0.1673 (3)	0.1673 (3)	1.0
OW2	32 (e) 3m	0.272 (1)	0.272 (1)	0.272 (1)	1.0
Na	32 (e) 3m	0.0699 (3)	0.0699 (3)	0.0699 (3)	1.0

Na Tab. V – 4, foram calculados os números de ocupação de cada átomo (Apêndice A).

Tab V-4: número de ocupação	
Atomo	# de ocupação
01	0.5
02	0.5
03	0.5
04	0.5
Na, OW1, OW2	0.16667
Al	0.2864
Si	0.7083

Fórmula: Na₅₅Al₅₅Si₁₃₆O₃₈₂ · xH₂O

Grupo espacial:	Fd3m	
parâmetro de rede:	a ₀ = 24.74 Å	
(2θ ₀) [°]:	-0.0815	
S(x10 ⁻⁵):	0.171	(fator de escala)
η:	0.5	(contribuição Lorentziana)
B _{geral} [Å ²]:	1.0	
U [° ²]:	0.507269	parâmetro da
V [° ²]:	0.2265	largura a
W [° ²]:	0.05399	meia-altura
A:	0.0	(corrigida abaixo de 45°)

A escolha do fator de escala inicial para o refinamento é determinada pela observação do valor da intensidade calculada e do valor da intensidade observada num determinado ($2\theta_i$). Exemplo:

	I_{calc}	I_{obs}
$2\theta_i$	300	3115

$$\text{razão } I_{obs}/I_{calc} = 10.38$$

Multiplica-se o fator de escala obtido anteriormente por este fator 10.38 e observa-se novamente as duas intensidades e a razão entre as mesmas. Este procedimento é repetido até se obterem razões de intensidades razoáveis para se dar prosseguimento ao refinamento.

Os parâmetros U, V, W foram ajustados logo no início do refinamento partindo-se dos valores $U = 0[^\circ^2]$, $V = 0.01[^\circ^2]$ e $W = 0.01[^\circ^2]$. Os valores encontrados foram utilizados durante os passos do refinamento, como pode ser visto acima.

Para ajuste de perfil foi usada a função pseudo-Voigt.

No refinamento foram utilizados apenas os pontos entre 7° e 70° ; eliminando assim, o pico (111) em $\sim 6.20^\circ$, devido ao fato de seu valor observado ser muito menor que o valor calculado, possivelmente devido a efeitos de extinção primária e secundária.

A radiação de fundo foi obtida por interpolação linear de pontos.

Para todas as amostras analisadas, seguiu-se este mesmo padrão inicial para efeitos de comparação.

V.4. Passos de Refinamento

As primeiras tentativas de refinamento simultâneo de todos os parâmetros refináveis não foram bem sucedidas, devido provavelmente a forte correlações existentes entre os mesmos, optou-se por refiná-los paulatinamente de acordo com o esquema apresentado a seguir:

1º caso – sem levar em consideração as moléculas de água.

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap.V: Aplicação do Método de Rietveld no Estudo de Zeólitas

2º caso – incluindo-se os parâmetros posicionais OW1 (1ª molécula de água)

3º caso – incluindo-se os parâmetros posicionais OW1 + OW2 (as duas moléculas de água sugeridas no artigo [44]), adotando-se os seguintes passos de refinamento para cada amostra:

- 0 – cálculo do difratograma sem refinar nenhum parâmetro;
- 1 – refinar três parâmetros: fator de escala (S), ponto zero ($2\theta_0$), parâmetro de rede;
- 2 – refinar parâmetros posicionais Al/Si e Na, mantendo B fixo;
- 3 – refinar parâmetros posicionais dos oxigênios, mantendo B fixo;
- 4 – refinar todas as posições juntas, com o mesmo B para todos os átomos;
- 5 – refinar o B_{geral} (vibração térmica geral);
- 6 – refinar os parâmetros de perfil: η , A, U, V, W;
- 7 – refinar novamente parâmetros posicionais e tentar refinar os B's individualmente;
- 8 – refinar fator de escala;
- 9 – obter o traçado dos difratogramas observado, calculado e de sua diferença.

A tentativa de refinar parâmetros posicionais e B's individuais de cada átomo (7º passo) nunca conduziu a bons resultados.

Sempre que refinamos os parâmetro de perfil η , A, U, V, W observa-se um pequeno aumento no índice R_B (isto se deve ao fato deste índice ser calculado com intensidades integradas do pico). Os demais índices sofrem uma pequena diminuição.

O refinamento dos parâmetros termina quando todos os deslocamentos são $< EPS \cdot \sigma$ para todos os parâmetros, onde EPS foi tomado como 0.3 e σ é o desvio padrão dos parâmetros refinados. Daí, a necessidade de um maior ou menor número de ciclos.

Tab V-5: Amostra I
Evolução dos índices R (3º caso)

passos	R _p	R _{wp}	R _i	R _B	R-F
0	24.27	29.97	3.51	27.63	—
1	23.40	29.47	3.46	26.25	—
2	23.25	29.33	3.44	25.22	—
3	23.39	29.47	3.46	26.21	—
4	23.25	29.32	3.44	25.26	—
5	23.41	29.46	3.46	26.27	—
6	23.27	29.32	3.44	25.32	—
8	23.28	29.31	3.44	25.30	—
9	23.27	29.31	3.44	25.29	16.55

A evolução dos índices R, obtidos durante os passos de refinamento para as amostras I — NaY (zeólita sintética), II — USY 10074, III — PP40002 seco, e a IV — PP40004 estão apresentados respectivamente nas Tab. V – 5 a Tab. V – 8.

Os resultados correspondentes à amostra III referem-se apenas ao refinamento do 1º caso, uma vez que a inclusão das moléculas de água não contribuíram para a diminuição dos índices de discrepância. Os resultados correspondentes à amostra IV também estão no mesmo caso. Estes resultados foram obtidos com a média de três medidas sucessivas.

No refinamento da Amostra I, o que conduziu a melhores resultados, foi o 3º caso, ou seja, ao colocarmos as duas moléculas de água. A Amostra II, o melhor resultado foi com a inclusão da 1ª molécula de água.

Tab. V-6: Amostra II
Evolução dos índices R (2º caso)

Passos	R _p	R _{wp}	R _i	R _B	R-F
0	17.65	22.10	4.42	20.69	—
1	16.80	21.84	4.37	19.56	—
2	16.65	21.65	4.33	19.48	—
3	16.63	21.57	4.31	18.89	—
4	16.58	21.47	4.30	18.71	—
5	16.43	21.29	4.26	17.19	—
6	16.26	21.09	4.22	20.13	—
8	16.09	21.02	4.21	19.70	—
9	15.93	20.85	4.18	16.92	13.27

V.5. Resultados

Vamos procurar colocar todos os resultados obtidos ao final do refinamento das amostras I, II, III, IV em tabelas, para tornar mais fácil a comparação e a análise dos resultados.

Na Tab. V – 9 apresentamos o valor do fator de escala no final do refinamento de cada amostra.

Na Tab. V – 10 o valor encontrado para $2\theta_0$ é diferente do encontrado no caso da alumina $Al_2O_3-\alpha$. Isto se deve ao fato de que as condições experimentais mudaram, devido a um realinhamento do equipamento.

Na Tab. V – 11 apresentamos o valor do parâmetro de rede ao final do refinamento. Podemos verificar uma diminuição do parâmetro de rede à medida em que a amostra I sofre tratamentos químicos com $(NH_4)_2SO_4$ e H_2SO_4 .

Tab. V-7: Amostra III
Evolução dos índices R (1º caso)

	R_p	R_{wp}	R_l	R_B	R-F
0	23.25	29.05	3.85	24.13	—
1	22.65	28.69	3.80	24.34	—
2	22.61	29.68	3.80	24.03	—
3	22.60	28.66	3.80	24.03	—
4	22.60	28.66	3.80	24.04	—
5	22.54	28.63	3.80	23.83	—
6	22.45	28.51	3.78	22.51	—
8	22.44	28.49	3.78	22.63	—
9	22.26	28.21	3.74	21.59	13.65

Tab. V-8: Amostra IV
Evolução dos índices R (1º caso)

	R_p	R_{wp}	R_l	R_B	R-F
0	23.17	28.98	3.89	24.08	—
1	21.98	28.00	3.75	25.53	—
2	21.98	28.00	3.75	25.41	—
3	21.95	27.99	3.75	25.33	—
4	21.95	27.99	3.75	25.29	—
5	21.95	27.97	3.75	25.35	—
6	21.92	27.93	3.74	25.41	—
8	21.90	27.92	3.74	25.22	—
9	21.71	27.60	3.70	20.44	13.39

Refinamento do fator de escala (S) onde $S = \frac{C \rho' N_c^2 v}{\rho}$

Tab. V-9: Refinamento do fator de escala

amostra	1º caso	2º caso	3º caso
I ($\times 10^{-6}$)	—	—	0.846
II ($\times 10^{-5}$)	—	0.207	—
III ($\times 10^{-5}$)	0.113	—	—
IV ($\times 10^{-5}$)	0.118	—	—

Tab. V-10: Refinamento do ponto zero

Amostra	1º caso	2º caso	3º caso
I	—	—	-0.071 (4)
II	—	-0.071 (3)	—
III	-0.078 (4)	—	—
IV	-0.081 (4)	—	—

Tab. V-11: Refinamento do parâmetro de rede (a_0)

Amostra	1º caso	2º caso	3º caso
I	—	—	24.692 (3)
II	—	24.556 (3)	—
III	24.568 (4)	—	—
IV	24.403 (4)	—	—

V.6. Refinamento dos parâmetros posicionais

Nas tabelas V - 12 a V - 15 apresentamos os parâmetros posicionais finais dos átomos de cada amostra. Apresentaremos, apenas os parâmetros posicionais referentes ao melhor caso de refinamento em cada amostra.

Estes parâmetros posicionais foram usados para os cálculos das distâncias e ângulos.

Tab. V-12: Amostra I/3º Caso

	x	y	z
01	0.1746 (7)	0.1746 (7)	0.9702 (9)
02	0.1798 (7)	0.1798 (7)	0.325 (1)
03	0.2519 (7)	0.2539 (7)	0.1441 (9)
04	0.1097 (8)	-0.1097 (8)	0.0000
OW1	0.1710 (8)	0.1710 (8)	0.1710 (8)
OW2	0.259 (1)	0.259 (1)	0.259 (1)
Si, Al	0.1254 (5)	0.9435 (5)	0.0371 (6)
Na	0.0661 (7)	0.0661 (7)	0.0661 (7)

Tab. V-13: Amostra II/2º Caso

	x	y	z
01	0.1708 (7)	0.1708 (7)	0.9602 (9)
02	0.1776 (7)	0.1776 (7)	0.3132 (9)
03	0.2569 (7)	0.2569 (7)	0.1405 (9)
04	0.1045 (7)	-0.1045 (7)	0.0000
OW1	0.1643 (6)	0.1643 (6)	0.1643 (6)
Si, Al	0.1262 (5)	0.9455 (5)	0.0356 (5)
Na	0.0487 (6)	0.0487 (6)	0.0487 (6)

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap.V: Aplicação do Método de Rietveld no Estudo de Zeólitas

Tab. V-14: Amostra III

	x	y	z
01	0.1781 (7)	0.1781 (7)	0.958 (1)
02	0.1844 (8)	0.1844 (8)	0.318 (1)
03	0.2507 (8)	0.2507 (8)	0.1428 (9)
04	0.1008 (8)	-0.1008 (8)	0.0000
Al, Si	0.1281 (6)	0.9460 (5)	0.0388 (6)
Na	0.0829 (6)	0.0829 (6)	0.0829 (6)

Tab. V-15: Amostra IV

	x	y	z
01	0.1765 (7)	0.1765 (7)	0.9555 (9)
02	0.1830 (8)	0.1830 (8)	0.316 (1)
03	0.2530 (8)	0.2530 (8)	0.1439 (9)
04	0.0992 (7)	-0.0992 (7)	0.0000
Al, Si	0.1276 (5)	0.9440 (5)	0.0380 (6)
Na	0.0742 (7)	0.0742 (7)	0.0742 (7)

**Tab V-16: Refinamento do
parâmetro η**

amostra	1º caso	2º caso	3º caso
I	—	—	0.72 (4)
II	—	0.88 (4)	—
III	1.02 (5)	—	—
IV	0.96 (4)	—	—

Na Tab. V - 16 apresentamos o refinamento do parâmetro η (porcentagem Lorentziana da função pseudo-Voigt).

**Tab. V-17: Refinamento do parâmetro
assimetria A***

Amostra	1º caso	2º caso	3º caso
I	—	—	0.37 (5)
II	—	0.44 (5)	—
III	0.23 (3)	—	—
IV	0.23 (3)	—	—

$$\alpha(\Delta\theta_h) = 1 - \frac{A(\sin \Delta\theta_h)(2\theta_h)^2}{\tan \theta_h}$$

Na Tab. V - 17 encontramos o resultado do parâmetro A (assimetria).

Refinamento dos parâmetros U, V, W (Tab. V - 18).

$H_h^2 = U \lg^2 \theta + V \lg \theta + W$, H_h é a altura a meia altura do h pico de Bragg. U, V, w são parâmetros refináveis.

**Tab. V-18: Refinamento dos parâmetros
de Perfil (U, V, W)**

Amostra	Parâmetros	1º caso	2º caso	3º caso
I	U	—	—	0.3 (1)
	V			-0.12 (6)
	W			0.058 (8)
II	U	—	0.54 (9)	—
	V		-0.24 (4)	
	W		0.052 (6)	
III	U	0.6 (2)	—	—
	V	-0.14 (8)		
	W	0.46 (8)		
IV	U	0.3 (1)	—	—
	V	-0.01 (1)		
	W	0.038 (7)		

**Tab. V-19: Refinamento do
parâmetro geral de
temp. isotrópico**

Amostra	1º caso	2º caso	3º caso
I	—	—	0.3 (1)
II	—	0.6 (1)	—
III	0.3 (1)	—	—
IV	1.1 (1)		

O refinamento do B_{geral} (fator de temperatura isotrópico geral) encontra-se na Tab. V - 19.

No Apêndice C encontram-se os difratograma experimental (observado), o difratograma calculado, e a diferença entre eles ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$), de cada amostra.

Na Tab. V - 20 podemos comparar os valores para cada amostra das distâncias interplanares $d(\text{\AA})$ e as intensidades relativas I/I_0 .

Como pode ser observado, em todos os casos apareceram os mesmos picos de Bragg (hkl), com pequenos desvios na razão entre as intensidades I/I_0 , e na distância $d(\text{\AA})$.

Ao compararmos com as tabelas no apêndice D, detectamos a falta de alguns picos. Na realidade, checando a listagem de saída do Rietveld, observamos que todas as reflexões estão presentes, mas as respectivas intensidades extremamente fracas.

Terminado o refinamento pelo Método de Rietveld, calculamos as distâncias e ângulos interatômicos usando o programa ESD. (Tab. V - 21 e Tab. V - 22).

Para melhorar os resultados alcançados, foi feita uma tentativa de aquecer as amostras a 200°C a fim de eliminar a água de adsorção

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Cap.V: Aplicação do Método de Rietveld no Estudo de Zeólitas

Tab. V-20: (relação d(Å), hkl, I/I₀) para cada amostra

Amostra I			Amostra II			Amostra III			Amostra IV		
hkl	d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀
111	14.43	100	111	14.43	93	111	14.43	100	111	14.46	74
022	8.75	18	022	8.77	41	022	8.77	45	022	8.77	48
113	7.46	13	113	7.47	41	113	7.47	43	113	7.46	51
222	7.11	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
133	5.68	44	133	5.67	95	133	5.67	91	133	5.65	100
224	5.03	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
115.333	4.76	20	115/333	4.75	53	155.333	4.75	51	115.333	4.74	47
044	4.37	30	044	4.36	65	044	4.36	62	044	4.35	55
135	4.11	6	135	4.16	10	135	4.16	9	135	4.15	6
026	3.91	10	026	3.89	29	026	3.90	30	026	3.88	23
335	3.77	45	335	3.75	100	335	3.76	96	335	3.74	81
444	3.57	5	444	3.55	13	444	3.56	11	444	3.54	9
155.117	3.46	8	155/117	3.45	20	155.117	3.45	19	155.117	3.44	16
246	3.30	33	246	3.29	70	246	3.29	67	246	3.28	56
355.137	3.21	11	355.137	3.20	19	355.137	3.21	19	355.137	3.19	11
008	3.16	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
337	3.02	16	337	3.01	30	337	3.01	26	337	3.00	22
066.228	2.91	22	066/228	2.90	35	066/228	2.90	33	066.228	2.89	25
555/157	2.85	45	555.157	2.84	69	555.157	2.84	62	555.157	2.83	52
048	2.76	15	048	2.75	22	048	2.75	21	048	2.74	14
119	2.70	8	119	2.69	15	119	2.69	14	119	2.68	9
446	2.63	15	446	2.62	31	446	2.62	29	446	2.61	21

Tab V-21: Distâncias interatômicas

	Amostra I	Amostra II	Amostra III	Amostra IV	Artigo [Baur 1964]
(Si, Al) - 01	1.69 (2)	1.61 (2)	1.63 (2)	1.60 (2)	1.657 (3)
(Si, Al) - 02	1.64 (2)	1.57 (2)	1.57 (2)	1.54 (2)	1.642 (3)
(Si, Al) - 03	1.71 (2)	1.60 (2)	1.67 (2)	1.68 (2)	1.645 (3)
(Si, Al) - 04	1.65 (2)	1.60 (2)	1.64 (2)	1.56 (2)	1.643 (3)
Valor médio	1.67 (2)	1.59 (2)	1.63 (2)	1.59 (2)	1.647 (3)
01-02	2.81 (3)	2.49 (2)	2.84 (3)	2.73 (3)	2.710 (8)
01-03	2.67 (3)	2.82 (2)	2.69 (3)	2.73 (3)	2.666 (5)
01-04	2.84 (2)	2.59 (2)	2.39 (2)	2.32 (2)	2.708 (7)
02-03	2.68 (3)	2.56 (2)	2.54 (3)	2.49 (3)	2.687 (6)
02-04	2.59 (2)	2.72 (2)	2.73 (2)	2.74 (2)	2.653 (4)
03-04	2.75 (3)	2.56 (2)	2.67 (3)	2.59 (3)	2.710 (7)
Valor médio	2.72 (3)	2.61 (2)	2.64 (3)	2.60 (3)	2.689 (6)
Na-01	2.39 (3)	2.42 (2)		2.90 (3)	2.53 (1)
Na-OW1	2.63 (3)				2.45 (1)
OW1-OW1		2.73 (2)			2.96 (2)
01-01					3.77 (1)
OW1-01					3.63 (1)
OW1-03	2.97 (3)				3.04 (1)
Na-Na			2.92 (2)		3.86 (2)
OW2-03	2.84 (3)				3.26 (4)
03-Na		2.97 (2)			

possivelmente presente. Para cada amostra foram realizadas três coletas de dados, e a média foi usada no refinamento pelo Método de Rietveld. Entretanto o refinamento não conduziu a bons resultados, possivelmente devido a danos introduzidos nas amostras nas tentativas de desidratação.

Tab. V-22: Ângulos (°)

	Amostra I	Amostra II	Amostra III	Amostra IV	Artigo (Baur 1964)
(Si,Al)-O1-(Si,Al)	132 (1°)	153 (2°)	144 (1°)	149 (1°)	140.6 (0.5°)
(Si,Al)-O2-(Si,Al)	138 (1°)	155 (1°)	134 (1°)	141 (2°)	140.3 (0.5°)
(Si,Al)-O3-(Si,Al)	146 (1°)	154 (2°)	150 (1°)	149 (1°)	145.1 (0.5°)
(Si,Al)-O4-(Si,Al)	133 (1°)	144 (1°)	156 (1°)	161 (1°)	140.6 (0.5°)
Valor médio	137 (1°)	151 (1°)	146 (1°)	150 (1°)	141.6 (0.5°)
O1-(Si,Al)-O2	115 (1°)	103 (1°)	125 (1°)	120 (1°)	110.5 (0.4°)
O1-(Si,Al)-O3	103 (1°)	115 (1°)	109 (1°)	112 (1°)	107.7 (0.4°)
O1-(Si,Al)-O4	117 (1°)	107 (1°)	94 (1°)	94 (1°)	110.3 (0.3°)
O2-(Si,Al)-O3	107 (1°)	107 (1°)	103 (1°)	101 (1°)	109.7 (0.4°)
O2-(Si,Al)-O4	104 (1°)	119 (1°)	117 (1°)	123 (1°)	107.7 (0.3°)
O3-(Si,Al)-O4	110 (1°)	106 (1°)	107 (1°)	106 (1°)	111.0 (0.3°)
Valor Médio	109 (1°)	109 (1°)	109 (1°)	109 (1°)	109.5 (0.3°)

V.7. Discussão dos resultados dos refinamentos

Ao analisarmos o resultado do refinamento do parâmetro de rede, vemos que houve uma variação acentuada do mesmo à medida que a amostra sofria tratamentos químicos com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e H_2SO_4 .

	Amostra I	Amostra II	Amostra III	Amostra IV
parâmetro de rede (Å)	24.692(3)	24.556(3)	24.668(4)	24.403(4)
tratamento químico		$\xrightarrow{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$	$\xrightarrow{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$

Quando a amostra é tratada com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ocorre a substituição do íon Na^+ pelo íon H^+ (responsável pelo craqueamento). Ao ser tratada com H_2SO_4 grande parte do material fora da rede é removido.

A diminuição do parâmetro de rede se deve a efeitos destes tratamentos.

Como pode ser observado na Tab. V - 21, onde se encontram as distâncias interatômicas, calculadas a partir das coordenadas atômicas obtidas no final do refinamento, ocorreu uma deformação do tetraedro (Si,Al)-O, devido a estes tratamentos. Estas deformações ocorrem principalmente na ligação (Si,Al)-O1 e/ou (Si,Al)-O3. Isto pode ser explicado ao fato destes átomos (O1,O3) além de estarem ligados ao (Si,Al) também estão ligados a átomos de sódio (Na) e a moléculas de água, como pode ser observado na mesma tabela.

Na Fig. V - 1, mostramos o tetraedro formado pelo (Al,Si)O₄, da amostra I.

Quando analisamos a Tab. V - 22, essas deformações dos tetraedros ficam mais evidenciadas. Mas, apesar de ocorrerem variações acentuadas nos ângulos, vemos que na média o valor manteve-se praticamente inalterado. Na Fig. V - 2, podemos visualizar melhor o tetraedro e o valor do ângulo médio entre os átomos de Oxigênio-(Si,Al)-Oxigênio. Todos estes resultados podem ser comparados com o artigo [44] que foi usado como referência.

Fig. V - 1: tetraedro (Al)SiO₄

Fig. V - 2: tetraedro (AlSi)O₄ — distância e ângulo médio entre os átomos.

Para se tirar conclusões a respeito das variações ocorridas durante todos os tratamentos químicos e como os tratamentos químicos alteram o catalizador e até que ponto estes tratamentos melhoram ou não a ação catalítica, seria necessário, não só fazer o refinamento e o cálculo das distâncias e ângulos, como também se fazer um estudo da variação do tamanho dos poros com estes tratamentos, e um estudo da variação do tamanho das cavidades. Este estudo, utiliza a técnica de raios X a baixos ângulos (SAXS). Infelizmente, devido a vários fatores, não foi possível a realização dos experimentos de SAXS que podem ser encarados como uma continuação futura deste trabalho.

- [1] Kerr, G. T. *Scientif American July* (100). 1989.
- [2] Barrer, R. M. *Zeolites and clay minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. London, Academic Press inc. Ltd. 1978.
- [3] Aguiar, E. F. S.; Duarte, M. A. I.; Martins, R. L.; Mascarenhas, Y. P. *Evidências de reinserção do alumínio na rede cristalina de zeólitas ultra-estáveis por meio de tratamento com soluções alcalinas*. Anais do 5º Seminário Brasileiro de Catálise Guarujá. 1985.
- [4] Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, chemistry and use* John Wiley & Sons, Ind. 1974.
- [5] Oblad, A.G. *The Oil and Gas Journal*. March 27(84)—1972.
- [6] Cullity, B.D. *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. USA. 2ª ed. 1978.
- [7] Compton, A.H. & Allison, S.K. *X-rays in Theory and Experiments*, D. Van Nostrand Company, London. 1967.
- [8] Compton, A.H. *Phys Rev.* 21, 715 (1923); 22, 409 (1923).
- [9] Cowley, J.M. *Diffraction Physics*. Elsevier Science Publishsers. 1981.
- [10] Buerger, M.J. *Crystal Structure Analysis*, John Wiley & Sons, Inc. New York, London, Sydney. 2ª ed. 1960.
- [11] Blundel, T.L. & Johnson, L.N. *Protein Crystallography*. Academic Press. New York, London, San Francisco. 1976.
- [12] Wills, B.T.M. & Pryor, A.W. *Thermal Vibration in Crystallography*. Cambridge University Press. London. 1975.
- [13] Hamilton, W.C. *Acta Cryst.* 12 (609). 1959.
- [14] Kittel, C. *Introduction to solid state Physics*. Wiley. New York. 1976.
- [15] Bragg, W. L. *Proc. Camb. Soc.*, 17, 43. 1913.
- [16] Jensen, L.H. *X-ray structure determination*, MacMillan. London. 1968.
- [17] Buerger, M.J. *Contemporary Crystallography*. McGraw-Hill, Inc. New York, USA. 1970.
- [18] Ladd, M. F. C. & Palmer, R. A. *Structure Determination by X-ray crystallography*, Plenum Press, Inc. London, England. 1977.

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Bibliografia

- [19] Ramershan, S. *Advanced Methods of Crystallography*. G. N. Ramachandren. Academic Press. N. York, USA. 1964.
- [20] Woolfson, M. M. *Direct Methods in Crystallography*. Academic Press. London, England. 1961.
- [21] Santos, C. O. P. *Tese de Doutorado USP, Instituto de Física e Química de São Carlos, Departamento de Física e Ciência dos Materiais*. 1990.
- [22] Wiles, D.B.; Sakthivel, A.; Young, R.A. *User's Guide to Program DBW3.25 for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*. Georgia Institute of Technology, Atlanta. USA. 1987.
- [23] Hill, R. J. & Howard, C. J. *J. Appl. Cryst* **20**, (467-474). 1987.
- [24] Klug, H. P. & Alexander, L. E. *X-ray diffraction procedures* New York, John Wiley & Sons, Inc. London, Chapman & Hall, limited 2ª edição. 1954.
- [25] Rietveld, H.M. *J. Appl. Cryst.* **2** (65). 1969.
- [26] Wiles, D. B. & Young, R. A. *J. Appl. Cryst.* **14** (149-151). 1981.
- [27] Khattak, C. P. & Cox, D. E. *J. Appl. Cryst.* **10** (405-411). 1977.
- [28] Will, G.; Parrish, W.; Huang, T. C. *J. Appl. Cryst.* **16** (611-622). 1983.
- [29] Malmros, G. & Thomas, J.O. *J. Appl. Cryst.* **10** (7-11). 1977.
- [30] Langford, J.I. *J. Appl. Cryst.* **11** (10-14). 1978.
- [31] Immirzi, A. *Acta Cryst.* **B36** (2378-2385). 1980.
- [32] Hall, Veeraraghavar, Rubin & Winchell. *J. Appl. Cryst.* **10** (66-68). 1977.
- [33] Young, R.A. & Wiles, D.B. *J. Appl. Cryst.* **15** (430-438). 1982.
- [34] Gitzen, W. H. *Alumina as a ceramic material*. American Ceramic Society, Inc. Columbus, Ohio. 1970.
- [35] Assaf, J. M. *Dissertação de Mestrado*. Eng. de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. 1985.
- [36] Betejtin, A. *Curso de Mineralogia*, 2ª edição, Editorial MIR, Moscou. 1970.
- [37] Sakthivel, A. & Young, R. A. *User's Guide to Program DBWS-9006 and DBWS-9006PC for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron*

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Bibliografia

- Powder Diffraction Patterns*. Georgia Institute of Technology, Atlanta. USA. 1990.
- [38] Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B. *J. Appl. Cryst.* **20** (79-83). 1987.
- [39] Wolff, P.M. *J. Appl. Cryst.* **1**, 108. 1968.
- [40] Lovër, D.; Lovër, M. *J. Appl. Cryst.* **5**, 271. 1972.
- [41] Smith, G.S. & Snyder, R.L. *J. Appl. Cryst.* **12**(60-65). 1979.
- [42] Lovër, D; Vargas, R. *J. Appl. Cryst.* **15**(542-545). 1982.
- [43] McMurdie, H.F.; Morris, M.C.; Evans, E.H.; Paretzkin, B.; Wong-Ng. *W. Powder Diffraction* , Vol. 1, March 1986.
- [44] Baur, W.H. *The American Mineralogist*, vol. 49. March-June 1964.

Apêndice A

1) Grupos espaciais das estruturas de

- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (corindo): $R\bar{3}c$
- Zeólitas: $Fd\bar{3}m$

2) Fatores de espalhamento atômico

- coeficientes para a aproximação analítica do fator de espalhamento
- parte real e imagiária do fator de espalhamento atômico

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Apêndice A

$R\bar{3}c$

Trigonal $\bar{3}m$

$R\bar{3}2c$

No. 167

$R\bar{3}c$
 D_{3d}^6

(continued)

Origin at centre (3)

Number of positions,
Wyckoff notation
and point symmetry

Coordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

(2) HEXAGONAL AXES

(0,0,0; $\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}$; $\frac{2}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3}$)

36	f	1	$x,y,z;$ $\bar{y},x-\bar{y},z;$ $y-x,\bar{x},z;$ $\bar{x},\bar{y},\bar{z};$ $y,y-\bar{y},\bar{z};$ $x-y,x,\bar{z};$ $\bar{y},\bar{x},\frac{1}{2}+z;$ $x,y-\bar{y},\frac{1}{2}+z;$ $y-x,x,\frac{1}{2}+z;$ $y,x,\frac{1}{2}-z;$ $\bar{x},y-x,\frac{1}{2}-z;$ $x-y,\bar{y},\frac{1}{2}-z$
18	c	2	$x,0,\frac{1}{2};$ $0,x,\frac{1}{2};$ $\bar{x},\bar{x},\frac{1}{2};$ $x,0,\frac{1}{2};$ $0,\bar{x},\frac{1}{2};$ $x,x,\frac{1}{2}$
18	d	1	$\frac{1}{3},0,0;$ $0,\frac{1}{3},0;$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},0;$ $\frac{1}{3},0,\frac{1}{3};$ $0,\frac{1}{3},\frac{1}{3};$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}$
12	c	3	$0,0,x;$ $0,0,\bar{x};$ $0,0,\frac{1}{2}+z;$ $0,0,\frac{1}{2}-z;$
6	b	3	$0,0,0;$ $0,0,\frac{1}{2}$
6	a	32	$0,0,\frac{1}{2};$ $0,0,\frac{1}{2}$

General

$hkl:$ $-h+k+l=3n$
 $hh2hl:$ $(l-3n)$
 $hh0l:$ $(h+l-3n); l=2n$

Special: as above, plus
no extra conditions

$hkl:$ $l=2n$

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Apêndice A

Fd3m

Cubic $m\ 3\ m$

$F\ 4_1/d\ 3\ 2/m$

No. 227

$Fd3m$
 O_h

Origin at centre (3m), at 1,1,1 from 4,3m (compare previous page for alternative origin)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Coordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

(0,0,0), (0,1,1), (1,0,1), (1,1,0)+

General

$hkl: h+k+l \equiv 0 \pmod{4}$
 $hhl: l \equiv h \pmod{2}$
 $0kl: (k,l-2n): k+l \equiv 4n$
C

192	i	1	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z

96	h	2	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$
			$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$
			$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$
			$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$
			$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$
			$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$
			$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$
			$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$	$0,x,y$

96	x	m	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z

48	f	mm	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z

32	e	$3m$	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
			x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z

16	d	$3m$	$1,1,1$	$1,1,1$	$1,1,1$	$1,1,1$	$1,1,1$	$1,1,1$	$1,1,1$
----	-----	------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

16	c	$3m$	$0,0,0$	$0,0,0$	$0,0,0$	$0,0,0$	$0,0,0$	$0,0,0$	$0,0,0$
----	-----	------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

8	b	$43m$	$1,1,1$	$1,1,1$	$1,1,1$	$1,1,1$	$1,1,1$	$1,1,1$	$1,1,1$
---	-----	-------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

8	a	$43m$	$1,1,1$	$1,1,1$	$1,1,1$	$1,1,1$	$1,1,1$	$1,1,1$	$1,1,1$
---	-----	-------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

Special: as above, plus

no extra conditions

$hkl: h+k+l \equiv 1 \text{ or } 4n$

no extra conditions

$hkl: h-2n+1$
 $k-2n+1$
 $l-2n+1$
 $4n+2$ or $4n-2$ or $4n$
 $4n+2$ or $4n$

$hkl: h+k+l \equiv 1 \text{ or } 4n$

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Apêndice A

Coefficientes para a aproximação analítica do fator de espalhamento

		a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_4	b_4	c	Max. Error	Mean Error	Max. Error
P	REF	0.493007	10.5109	0.302912	26.1257	0.160191	3.1614	0.041511	12.7227	0.001147	0.001	0.001	0.001
P	REF	0.489918	20.6197	0.267003	7.78039	0.109777	6.1111	0.040573	2.07151	0.001147	0.001	0.001	0.001
P	REF	0.807141	53.1361	0.555716	15.1870	0.315916	10.9171	0.131471	3.58704	0.001147	0.001	0.001	0.001
P	REF	0.873400	9.10775	0.720200	3.35081	0.311208	22.917	0.172801	0.070101	0.001147	0.001	0.001	0.001
Li	REF	1.12877	3.95467	0.750700	1.05540	0.617501	0.117	0.415310	14.0271	0.001147	0.001	0.001	0.001
Li ⁺	REF	0.696800	4.62370	0.785500	1.95570	0.341407	0.011111	0.114147	10.0714	0.001147	0.001	0.001	0.001
Na	REF	1.59190	43.6477	1.12750	1.06230	0.539110	10.4421	0.700707	0.540701	0.001147	0.001	0.001	0.001
Na ⁺	REF	6.26030	0.002700	0.854900	0.831307	0.797107	2.0711	0.164700	5.1161	0.001147	0.001	0.001	0.001
B	REF	2.05450	23.2181	1.33270	1.07100	1.09790	60.1465	0.700707	0.140701	0.001147	0.001	0.001	0.001
C	REF	2.31007	20.8435	1.07000	10.2077	1.58807	0.57711	0.81501	53.0111	0.001147	0.001	0.001	0.001
C ⁺	REF	2.26066	22.6927	1.56165	0.656661	1.05071	9.74111	0.839050	55.4901	0.001147	0.001	0.001	0.001
C ⁺	REF	12.2121	0.005700	3.13270	9.80330	2.01250	28.9771	1.16631	0.802701	0.001147	0.001	0.001	0.001
C ⁺	REF	3.04850	13.2771	2.28660	5.70110	1.54631	0.373000	0.817000	32.0050	0.001147	0.001	0.001	0.001
C ⁺	REF	4.19160	12.8573	1.63980	4.17230	1.50273	67.0171	0.22377	0.071501	0.001147	0.001	0.001	0.001
F	REF	3.53570	10.2021	2.64120	4.29440	1.51700	0.271000	1.00141	20.1471	0.001147	0.001	0.001	0.001
F ⁺	REF	3.63270	5.27756	3.51057	14.7353	1.26004	0.442000	0.940707	47.3437	0.001147	0.001	0.001	0.001
Na	REF	3.95530	8.40420	3.11250	3.42620	1.65400	0.230701	1.12510	21.7181	0.001147	0.001	0.001	0.001
Na	REF	4.76300	3.25501	3.17360	8.84220	1.26740	0.313001	1.11281	129.431	0.001147	0.001	0.001	0.001
Na	REF	3.25050	2.67110	3.53070	6.11530	1.39250	0.210701	1.01201	14.0391	0.001147	0.001	0.001	0.001
Na	REF	5.42040	2.80750	2.17350	70.2611	1.27490	0.340000	2.32731	7.19771	0.001147	0.001	0.001	0.001
Na ⁺	REF	3.49800	2.16700	3.83750	4.75470	1.32840	0.185000	0.840701	10.1111	0.001147	0.001	0.001	0.001
Al	REF	6.42070	3.03870	1.90020	0.742000	1.59360	31.5477	1.96460	85.0651	0.001147	0.001	0.001	0.001
Al ⁺	REF	4.17420	1.83510	3.35760	4.14553	1.20290	0.228701	0.528137	8.28071	0.001147	0.001	0.001	0.001
Si	REF	6.29150	2.43800	3.02530	30.3337	1.98510	0.675100	1.54100	81.6937	0.001147	0.001	0.001	0.001
Si ⁺	REF	5.60270	2.68570	3.07160	38.6031	2.62447	0.917007	1.39320	93.5111	0.001147	0.001	0.001	0.001
Si ⁺	REF	4.43510	1.64167	3.20345	3.43757	1.19450	0.214000	0.417031	6.45961	0.001147	0.001	0.001	0.001
P	REF	6.43400	1.90670	4.17910	27.1570	1.78000	0.521000	1.42080	68.1647	0.001147	0.001	0.001	0.001
C	REF	6.90530	1.46190	5.20340	22.2151	1.43790	0.253100	1.55120	50.1700	0.001147	0.001	0.001	0.001
C ⁺	REF	11.4600	0.010400	7.19640	1.16620	6.25560	19.5140	1.64510	47.7781	0.001147	0.001	0.001	0.001
C ⁺	REF	18.2915	0.006600	7.20640	1.17170	6.53370	19.5140	2.33471	61.1141	0.001147	0.001	0.001	0.001
Al ⁺	REF	7.46450	0.907200	6.77230	14.8407	0.653900	43.8751	1.04400	33.3911	0.001147	0.001	0.001	0.001
Al ⁺	REF	8.21807	12.7940	7.43980	0.774000	1.05190	213.181	0.845901	41.6641	0.001147	0.001	0.001	0.001
Al ⁺	REF	7.95760	12.6331	7.49170	0.767400	0.635900	-0.002007	1.10110	31.0177	0.001147	0.001	0.001	0.001
Ca	REF	8.26000	10.4421	7.38730	0.659900	1.58990	81.7481	1.07110	170.471	0.001147	0.001	0.001	0.001
Ca ⁺	REF	15.6345	-0.00740	7.95180	0.608900	8.43720	10.3111	0.853700	21.0501	0.001147	0.001	0.001	0.001
B ⁺	REF	9.18900	0.29130	7.36790	0.572900	1.64000	130.106	1.46500	51.3527	0.001147	0.001	0.001	0.001
Si ⁺	REF	13.4005	0.298540	8.02730	7.96290	1.65042	-0.25404	1.57947	16.0677	0.001147	0.001	0.001	0.001
Si ⁺	REF	9.75900	7.85080	7.35580	0.500000	1.69910	39.6331	1.90710	110.110	0.001147	0.001	0.001	0.001
Si ⁺	REF	9.11470	7.52430	7.62174	0.557580	2.77930	15.5311	0.087894	61.6555	0.001147	0.001	0.001	0.001
Si ⁺	REF	17.7344	0.220610	8.73810	7.04716	5.25691	-0.15700	1.97134	15.6765	0.001147	0.001	0.001	0.001
Si ⁺	REF	19.5114	0.17887	8.23473	6.67018	2.01341	-0.29201	1.52080	12.9464	0.001147	0.001	0.001	0.001
V ⁺	REF	10.2971	6.86571	7.31110	0.438500	2.07030	26.0631	2.05710	102.478	0.001147	0.001	0.001	0.001
V ⁺	REF	10.1060	6.81160	7.35410	0.449900	2.28840	20.3004	0.022300	115.122	0.001147	0.001	0.001	0.001
V ⁺	REF	9.43141	6.39520	7.74190	0.383349	2.15431	11.1905	0.016865	63.9691	0.001147	0.001	0.001	0.001
V ⁺	REF	15.6887	0.670000	8.14205	5.01335	2.03081	9.97775	-0.57600	0.940474	0.001147	0.001	0.001	0.001
Cr ⁺	REF	10.6400	6.10381	7.35370	0.397000	3.32400	20.2607	1.49220	98.7399	0.001147	0.001	0.001	0.001
Cr ⁺	REF	9.54034	5.60172	7.75090	0.34121	3.58274	13.3551	0.509151	34.4274	0.001147	0.001	0.001	0.001
Cr ⁺	REF	9.68090	5.50463	7.81136	0.334393	2.87603	12.8285	0.113575	32.8761	0.001147	0.001	0.001	0.001
Mn	REF	11.2815	5.34090	7.35730	0.343200	3.01930	17.8174	2.24410	87.7543	0.001147	0.001	0.001	0.001
Mn ⁺	REF	10.8001	5.27900	7.36700	0.343500	3.52680	14.313	0.218400	41.3731	0.001147	0.001	0.001	0.001
Mn ⁺	REF	9.84521	4.91797	7.87194	0.294393	3.56531	10.8171	0.323613	24.1281	0.001147	0.001	0.001	0.001
Mn ⁺	REF	9.96253	4.84550	7.97057	0.283303	2.76067	10.4850	0.054447	27.5730	0.001147	0.001	0.001	0.001
Fe	REF	11.7695	4.76110	7.35730	0.307200	3.52220	15.2535	2.30450	76.8505	0.001147	0.001	0.001	0.001
Fe ⁺	REF	11.0424	4.65380	7.37400	0.305300	4.13460	12.0546	0.439900	31.2809	0.001147	0.001	0.001	0.001
Fe ⁺	REF	11.1764	4.61470	7.38030	0.300500	3.99480	11.6720	0.070400	35.5507	0.001147	0.001	0.001	0.001
Co	REF	12.2841	4.27910	7.34090	0.278400	4.00340	13.5355	2.34880	71.1692	0.001147	0.001	0.001	0.001
Co ⁺	REF	11.0291	4.12310	7.38830	0.272600	4.73930	10.2443	0.710600	25.6460	0.001147	0.001	0.001	0.001
Co ⁺	REF	10.3380	3.90969	7.88173	0.236668	4.76795	8.35583	0.725591	18.3491	0.001147	0.001	0.001	0.001
Ni	REF	12.8376	3.87850	7.29200	0.256500	4.44380	12.1763	2.38000	66.3421	0.001147	0.001	0.001	0.001
Ni ⁺	REF	11.4166	3.67660	7.40050	0.244900	5.34420	8.87300	0.977300	22.1626	0.001147	0.001	0.001	0.001
Ni ⁺	REF	10.7806	3.54770	7.75868	0.223140	5.22746	7.64465	0.847114	16.9773	0.001147	0.001	0.001	0.001
Cu	REF	13.3380	3.50261	7.16760	0.247000	5.61580	11.3961	1.67350	64.8120	0.001147	0.001	0.001	0.001
Cu ⁺	REF	11.9475	3.36497	7.35730	0.227400	6.24550	8.66250	1.55780	25.8467	0.001147	0.001	0.001	0.001
Cu ⁺	REF	11.8168	3.37484	7.11181	0.244078	5.76135	7.92760	1.14523	19.8570	0.001147	0.001	0.001	0.001
Zn	REF	14.0743	2.26150	7.03180	0.233300	5.16520	10.3163	2.41000	58.7097	0.001147	0.001	0.001	0.001
Zn ⁺	REF	11.9719	2.99400	7.38620	0.203100	6.46680	10.0260	1.39400	18.0925	0.001147	0.001	0.001	0.001
Ge	REF	15.2354	3.04090	6.70060	0.241200	4.39190	10.7800	2.90730	61.4135	0.001147	0.001	0.001	0.001
Ge ⁺	REF	12.6920	2.81260	6.69883	0.227890	6.06692	6.34441	1.00600	14.4122	0.001147	0.001	0.001	0.001
Ge ⁺	REF	16.0816	2.85090	6.37470	0.251600	3.70680	11.4468	3.62300	54.7625	0.001147	0.001	0.001	0.001
Ge ⁺	REF	12.9172	2.53718	6.70003	0.205855	6.06791	5.47913	0.859041	11.6030	0.001147	0.001	0.001	0.001

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Apêndice A

Parte real e imaginária do fator de espalhamento atômico

	Cr λ_e		Fe λ_e		Cu λ_e		Mo λ_e		Ag λ_e	
	$\Delta f'$	$\Delta f''$	$\Delta f'$	$\Delta f''$	$\Delta f'$	$\Delta f''$	$\Delta f'$	$\Delta f''$	$\Delta f'$	$\Delta f''$
Li	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	-0.000	0.000	-0.000	0.000
Be	0.008	0.003	0.005	0.002	0.003	0.001	0.000	0.000	-0.001	0.000
B	0.018	0.009	0.013	0.007	0.008	0.004	0.000	0.001	-0.000	0.000
C	0.035	0.021	0.026	0.015	0.017	0.009	0.002	0.002	0.000	0.001
N	0.059	0.042	0.044	0.029	0.029	0.018	0.004	0.003	0.001	0.002
O	0.090	0.073	0.069	0.052	0.047	0.032	0.008	0.006	0.003	0.004
F	0.129	0.119	0.100	0.085	0.069	0.053	0.014	0.010	0.006	0.006
Ne	0.174	0.184	0.138	0.132	0.097	0.083	0.021	0.016	0.011	0.010
Na	0.223	0.270	0.180	0.195	0.129	0.124	0.030	0.025	0.016	0.015
Mg	0.272	0.381	0.224	0.277	0.165	0.177	0.042	0.036	0.023	0.022
Al	0.318	0.522	0.269	0.381	0.204	0.246	0.056	0.052	0.032	0.031
Si	0.355	0.693	0.311	0.509	0.244	0.330	0.072	0.071	0.042	0.043
P	0.377	0.900	0.347	0.664	0.283	0.434	0.090	0.095	0.055	0.058
S	0.374	1.142	0.370	0.847	0.319	0.557	0.110	0.124	0.068	0.076
Cl	0.335	1.423	0.375	1.061	0.348	0.702	0.132	0.159	0.084	0.099
Ar	0.243	1.747	0.352	1.309	0.366	0.872	0.155	0.201	0.101	0.125
K	0.070	2.110	0.286	1.589	0.365	1.066	0.179	0.250	0.118	0.156
Ca	-0.221	2.514	0.163	1.904	0.341	1.286	0.203	0.306	0.137	0.193
Sc	-0.717	2.968	-0.038	2.256	0.285	1.533	0.226	0.372	0.156	0.235
Ti	-1.683	3.470	-0.357	2.643	0.189	1.807	0.248	0.446	0.175	0.283
V	-3.841	0.459	-0.896	3.070	0.035	2.110	0.267	0.530	0.194	0.338
Cr	-2.161	0.548	-1.973	3.533	-0.198	2.443	0.284	0.624	0.213	0.399
Mn	-1.639	0.650	-3.367	0.481	-0.568	2.808	0.295	0.729	0.229	0.468
Fe	-1.339	0.764	-2.095	0.566	-1.179	3.204	0.301	0.845	0.244	0.545
Co	-1.124	0.893	-1.623	0.662	-2.464	3.608	0.299	0.973	0.256	0.630
Ni	-0.956	1.036	-1.343	0.769	-2.956	0.509	0.285	1.113	0.261	0.724
Cu	-0.795	1.196	-1.129	0.888	-2.019	0.589	0.263	1.266	0.265	0.826
Zn	-0.684	1.373	-0.978	1.021	-1.612	0.678	0.222	1.431	0.260	0.938
Ga	-0.570	1.569	-0.841	1.168	-1.354	0.777	0.163	1.609	0.249	1.059
Ge	-0.462	1.786	-0.717	1.331	-1.163	0.886	0.081	1.801	0.228	1.190
As	-0.365	2.022	-0.607	1.508	-1.011	1.006	-0.030	2.007	0.196	1.332
Se	-0.273	2.283	-0.503	1.704	-0.879	1.139	-0.178	2.223	0.152	1.481
Br	-0.198	2.563	-0.413	1.916	-0.767	1.283	-0.374	2.456	0.090	1.643
Kr	-0.130	2.872	-0.328	2.149	-0.665	1.439	-0.652	2.713	0.008	1.820
Rb	-0.082	3.201	-0.256	2.398	-0.574	1.608	-1.044	2.973	-0.099	2.003
Sr	-0.012	3.608	-0.161	2.709	-0.465	1.820	-1.657	3.264	-0.230	2.203
Y	0.006	4.002	-0.106	3.009	-0.386	2.025	-2.951	3.542	-0.406	2.411
Zr	0.007	4.422	-0.061	3.329	-0.314	2.245	-2.965	0.560	-0.639	2.630
Nb	-0.013	4.876	-0.028	3.676	-0.248	2.482	-2.197	0.621	-0.957	2.860
Mo	-0.063	5.353	-0.012	4.043	-0.191	2.735	-1.825	0.688	-1.416	3.103
Tc	-0.153	5.862	-0.017	4.434	-0.145	3.005	-1.590	0.759	-2.205	3.353
Ru	-0.270	6.406	-0.039	4.854	-0.105	3.296	-1.420	0.836	-3.524	3.651
Rh	-0.424	6.984	-0.083	5.300	-0.077	3.605	-1.287	0.919	-2.649	0.596
Pd	-0.639	7.594	-0.157	5.773	-0.059	3.934	-1.177	1.007	-2.128	0.654
Ag	-0.924	8.235	-0.259	6.271	-0.060	4.282	-1.085	1.101	-1.834	0.717
Cd	-1.303	8.912	-0.416	6.800	-0.079	4.653	-1.005	1.202	-1.637	0.783
In	-1.788	9.627	-0.626	7.356	-0.126	5.045	-0.936	1.310	-1.493	0.854

Apêndice B

Difratogramas das oito amostras iniciais, para escolha de qual grupo de tratamento seria analisado pelo Método de Rietveld.

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Apêndice B

Amostra: 10074

Amostra: 20060

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Apêndice B

Amostra: 20062

Amostra: 20059

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Apêndice B

Amostra: 40002

Amostra: 40004

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Apêndice B

Amostra: 40002 calcinada

Amostra: 40005

Apêndice C

Difratograma das amostras:

amostra I

amostra II

amostra III

amostra IV

onde pode ser observado em cada um deles

- intensidade observada (y_0)
- intensidade calculada (y_c)
- diferença entre eles ($y_0 - y_c$)
- $2\theta_B$ (ângulo de Bragg)

Fig.10: difratograma da amostra II.

Fig.12: difratograma da amostra IV

Apêndice D

3 tabelas

- “sodium aluminum silicate Hydrate (Faujasite)”

onde pode ser observado

- distância entre os planos $d(\text{\AA})$
- relação entre as intensidades I/I_1
- índices hkl

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Apêndice D

Tabela I: "Sodium Aluminum Silicate Hydrate (Faujasita)"

12-246 XRD CORRECTION						Na ₂ O . Al ₂ O ₃ . 3 . 3 SiO ₂ . 7H ₂ O					
d	2θ	h	k	l	100	SODIUM ALUMINUM SILICATE HYDRATE (FAUJASITE)					
1/λ	2θ	h	k	l	100	d Å	1/λ	h	k	l	100
Ref. Code	A 1-5418	Filter				Da	900				
Cryst	Lt. Visual					Ref. Banner et al., in: <i>Chem. Soc. (London) No. 195-208 (1959)</i>					
Spec. Cond.						SG F230 (12)					
h 2θ-90	h	k	l	A	C	4.12	100	111	2.842	40	944
h	2θ-90	h	k	A	C	8.24	60	220	2.817	20	931
h	2θ-90	h	k	A	C	12.36	40	330	2.541	20	944
h	2θ-90	h	k	A	C	16.48	20	440	2.403	40	1012.0
h	2θ-90	h	k	A	C	20.60	10	550	2.31	0	1016.0
h	2θ-90	h	k	A	C	24.72	60	660	2.209	40	940
h	2θ-90	h	k	A	C	28.84	40	770	2.18	40	931
h	2θ-90	h	k	A	C	32.96	20	880			
h	2θ-90	h	k	A	C	37.08	10	990			
h	2θ-90	h	k	A	C	41.20	60	1100			
h	2θ-90	h	k	A	C	45.32	40	1210			
h	2θ-90	h	k	A	C	49.44	20	1320			
h	2θ-90	h	k	A	C	53.56	10	1430			
h	2θ-90	h	k	A	C	57.68	60	1540			
h	2θ-90	h	k	A	C	61.80	40	1650			
h	2θ-90	h	k	A	C	65.92	20	1760			
h	2θ-90	h	k	A	C	70.04	10	1870			
h	2θ-90	h	k	A	C	74.16	60	1980			
h	2θ-90	h	k	A	C	78.28	40	2090			
h	2θ-90	h	k	A	C	82.40	20	2200			
h	2θ-90	h	k	A	C	86.52	10	2310			
h	2θ-90	h	k	A	C	90.64	60	2420			
h	2θ-90	h	k	A	C	94.76	40	2530			
h	2θ-90	h	k	A	C	98.88	20	2640			
h	2θ-90	h	k	A	C	103.00	10	2750			
h	2θ-90	h	k	A	C	107.12	60	2860			
h	2θ-90	h	k	A	C	111.24	40	2970			
h	2θ-90	h	k	A	C	115.36	20	3080			
h	2θ-90	h	k	A	C	119.48	10	3190			
h	2θ-90	h	k	A	C	123.60	60	3300			
h	2θ-90	h	k	A	C	127.72	40	3410			
h	2θ-90	h	k	A	C	131.84	20	3520			
h	2θ-90	h	k	A	C	135.96	10	3630			
h	2θ-90	h	k	A	C	140.08	60	3740			
h	2θ-90	h	k	A	C	144.20	40	3850			
h	2θ-90	h	k	A	C	148.32	20	3960			
h	2θ-90	h	k	A	C	152.44	10	4070			
h	2θ-90	h	k	A	C	156.56	60	4180			
h	2θ-90	h	k	A	C	160.68	40	4290			
h	2θ-90	h	k	A	C	164.80	20	4400			
h	2θ-90	h	k	A	C	168.92	10	4510			
h	2θ-90	h	k	A	C	173.04	60	4620			
h	2θ-90	h	k	A	C	177.16	40	4730			
h	2θ-90	h	k	A	C	181.28	20	4840			
h	2θ-90	h	k	A	C	185.40	10	4950			
h	2θ-90	h	k	A	C	189.52	60	5060			
h	2θ-90	h	k	A	C	193.64	40	5170			
h	2θ-90	h	k	A	C	197.76	20	5280			
h	2θ-90	h	k	A	C	201.88	10	5390			
h	2θ-90	h	k	A	C	206.00	60	5500			
h	2θ-90	h	k	A	C	210.12	40	5610			
h	2θ-90	h	k	A	C	214.24	20	5720			
h	2θ-90	h	k	A	C	218.36	10	5830			
h	2θ-90	h	k	A	C	222.48	60	5940			
h	2θ-90	h	k	A	C	226.60	40	6050			
h	2θ-90	h	k	A	C	230.72	20	6160			
h	2θ-90	h	k	A	C	234.84	10	6270			
h	2θ-90	h	k	A	C	238.96	60	6380			
h	2θ-90	h	k	A	C	243.08	40	6490			
h	2θ-90	h	k	A	C	247.20	20	6600			
h	2θ-90	h	k	A	C	251.32	10	6710			
h	2θ-90	h	k	A	C	255.44	60	6820			
h	2θ-90	h	k	A	C	259.56	40	6930			
h	2θ-90	h	k	A	C	263.68	20	7040			
h	2θ-90	h	k	A	C	267.80	10	7150			
h	2θ-90	h	k	A	C	271.92	60	7260			
h	2θ-90	h	k	A	C	276.04	40	7370			
h	2θ-90	h	k	A	C	280.16	20	7480			
h	2θ-90	h	k	A	C	284.28	10	7590			
h	2θ-90	h	k	A	C	288.40	60	7700			
h	2θ-90	h	k	A	C	292.52	40	7810			
h	2θ-90	h	k	A	C	296.64	20	7920			
h	2θ-90	h	k	A	C	300.76	10	8030			
h	2θ-90	h	k	A	C	304.88	60	8140			
h	2θ-90	h	k	A	C	309.00	40	8250			
h	2θ-90	h	k	A	C	313.12	20	8360			
h	2θ-90	h	k	A	C	317.24	10	8470			
h	2θ-90	h	k	A	C	321.36	60	8580			
h	2θ-90	h	k	A	C	325.48	40	8690			
h	2θ-90	h	k	A	C	329.60	20	8800			
h	2θ-90	h	k	A	C	333.72	10	8910			
h	2θ-90	h	k	A	C	337.84	60	9020			
h	2θ-90	h	k	A	C	341.96	40	9130			
h	2θ-90	h	k	A	C	346.08	20	9240			
h	2θ-90	h	k	A	C	350.20	10	9350			
h	2θ-90	h	k	A	C	354.32	60	9460			
h	2θ-90	h	k	A	C	358.44	40	9570			
h	2θ-90	h	k	A	C	362.56	20	9680			
h	2θ-90	h	k	A	C	366.68	10	9790			
h	2θ-90	h	k	A	C	370.80	60	9900			
h	2θ-90	h	k	A	C	374.92	40	10010			
h	2θ-90	h	k	A	C	379.04	20	10120			
h	2θ-90	h	k	A	C	383.16	10	10230			
h	2θ-90	h	k	A	C	387.28	60	10340			
h	2θ-90	h	k	A	C	391.40	40	10450			
h	2θ-90	h	k	A	C	395.52	20	10560			
h	2θ-90	h	k	A	C	399.64	10	10670			
h	2θ-90	h	k	A	C	403.76	60	10780			
h	2θ-90	h	k	A	C	407.88	40	10890			
h	2θ-90	h	k	A	C	412.00	20	11000			
h	2θ-90	h	k	A	C	416.12	10	11110			
h	2θ-90	h	k	A	C	420.24	60	11220			
h	2θ-90	h	k	A	C	424.36	40	11330			
h	2θ-90	h	k	A	C	428.48	20	11440			
h	2θ-90	h	k	A	C	432.60	10	11550			
h	2θ-90	h	k	A	C	436.72	60	11660			
h	2θ-90	h	k	A	C	440.84	40	11770			
h	2θ-90	h	k	A	C	444.96	20	11880			
h	2θ-90	h	k	A	C	449.08	10	11990			
h	2θ-90	h	k	A	C	453.20	60	12100			
h	2θ-90	h	k	A	C	457.32	40	12210			
h	2θ-90	h	k	A	C	461.44	20	12320			
h	2θ-90	h	k	A	C	465.56	10	12430			
h	2θ-90	h	k	A	C	469.68	60	12540			
h	2θ-90	h	k	A	C	473.80	40	12650			
h	2θ-90	h	k	A	C	477.92	20	12760			
h	2θ-90	h	k	A	C	482.04	10	12870			
h	2θ-90	h	k	A	C	486.16	60	12980			
h	2θ-90	h	k	A	C	490.28	40	13090			
h	2θ-90	h	k	A	C	494.40	20	13200			
h	2θ-90	h	k	A	C	498.52	10	13310			
h	2θ-90	h	k	A	C	502.64	60	13420			
h	2θ-90	h	k	A	C	506.76	40	13530			
h	2θ-90	h	k	A	C	510.88	20	13640			
h	2θ-90	h	k	A	C	515.00	10	13750			
h	2θ-90	h	k	A	C	519.12	60	13860			
h	2θ-90	h	k	A	C	523.24	40	13970			
h	2θ-90	h	k	A	C	527.36	20	14080			
h	2θ-90	h	k	A	C	531.48	10	14190			
h	2θ-90	h	k	A	C	535.60	60	14300			
h	2θ-90	h	k	A	C	539.72	40	14410			
h	2θ-90	h	k	A	C	543.84	20	14520			
h	2θ-90	h	k	A	C	547.96	10	14630			
h	2θ-90	h	k	A	C	552.08	60	14740			
h	2θ-90	h	k	A	C	556.20	40	14850			
h	2θ-90	h	k	A	C	560.32	20	14960			
h	2θ-90	h	k	A	C	564.44	10	15070			
h	2θ-90	h	k	A	C	568.56	60	15180			
h	2θ-90	h	k	A	C	572.68	40	15290			
h	2θ-90	h	k	A	C	576.80	20	15400			
h	2θ-90	h	k	A	C	580.92	10	15510			
h	2θ-90	h	k	A	C	585.04	60	15620			

Apêndice D

$$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4.7\text{O}_{13.4} \times \text{H}_2\text{O} \text{ perto } \text{Na}_2\text{O} . \text{Al}_2\text{O}_3 . 4 . 7 \text{SiO}_2 . x\text{H}_2\text{O}$$
[illegible]

Apêndice E

Geometria do difratômetro usado na coleta de dados

Geometria do difratômetro usado na coleta de dados

O difratômetro utilizado foi o difratômetro horizontal automático da Rigaku-Denki com o gerador de anôdo rotatório de potência máxima de 12 kW do mesmo fabricante.

Para uso em difratometria de pó com amostra plana o tubo de raios X é usualmente posicionado de modo a fornecer um feixe divergente denominado de foco linha. A fim de limitar as divergências vertical e horizontal do mesmo são utilizadas fendas multiplas denominadas fendas Soler que permitem tornar o feixe incidente razoavelmente paralelo a custa de uma inevitável perda de intensidade. Entretanto, devido ao ângulo de incidência variável, o feixe banha áreas variáveis da superfície da amostra o que é compensado pela variação concomitante da sua penetração na mesma mantendo dessa forma praticamente constante o volume da amostra banhada pelo raio X. Entretanto, pode haver perda do valor efetivo da energia incidente nos casos em que a área do feixe incidente ultrapassa a área da amostra ou quando a amostra for muito fina. Assim, sempre que for necessário relacionar quantitativamente as intensidades difratadas pela amostra em diferentes ângulos é preciso utilizar uma fenda de abertura angular apropriada para o intervalo angular a ser medido no difratograma.

A Fig.1 mostra de maneira esquemática algumas características geométricas do difratômetro utilizado.

Caso a área da seção do feixe que atinge a amostra seja maior que a mesma torna-se necessário efetuar uma correção. Como o feixe é retangular e a única dimensão sofre variação com o ângulo de incidência θ é a dimensão horizontal x , apenas esta dimensão deve ser levada em consideração.

$$X = \left[\frac{1}{\sin(\theta - \alpha)} + \frac{1}{\sin(\theta + \alpha)} \right] l \sin \alpha$$

onde θ = ângulo de Bragg

α = ângulo de "take-off" da fenda de divergência

- θ_1 : ângulo de rotação da amostra
- θ_2 : ângulo de rotação do cristal
- R' : raio do círculo focal primário (raio do goniômetro de 185mm ou 250mm)
- r : raio do círculo focal secundário
- DS : fenda divergente do goniômetro
- RS : "receiving slit" do goniômetro
- RSM : "receiving slit" do monocromador
- C : monocromador

Fig. 1: Características geométricas do difratômetro utilizado (quando o monocromador é usado)

l = raio do goniômetro

Se a amostra de forma retangular tiver uma largura x_1 a intensidade corrigida será dada pela expressão

$$Y_{\text{corrig}} = \frac{X}{x_1} \times Y_{\text{medida}}$$

No gráfico 1 podemos ver se é necessário ou não fazer esta correção nas intensidades até um determinado ângulo, dependendo da fenda DS utilizada na coleta de dados.

Análise estrutural de zeólitas pelo método de Rietveld

Apêndice E

Gráfico 1