

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Tese de Doutorado em Física

Intercalação de Íons em Nanossilicatos

Giovanni Grassi

Brasília, 2015

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Intercalação de Íons em Nanossilicatos

Giovanni Grassi

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Geraldo José da Silva

Co-Orientador: Prof. Jon Otto Fossum, Ph.D.

Brasília, 2015

Banca Examinadora

DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM FÍSICA

Intercalação de Íons em Nanossilicatos

Giovanni Grassi

Dr. Geraldo José da Silva (Presidente da Banca)
Universidade de Brasília

Dr. Ricardo Gargano (Membro Interno)
Universidade de Brasília

Dr. Alexandra Mocellin (Membro Interno)
Universidade de Brasília

Dr. Luciano Ribeiro (Membro Externo)
Universidade Estadual de Goiás

Dr. Leandro Felix de Sousa Bufaiçal (Membro Externo)
Universidade Federal de Goiás

Dr. Antônio Luciano de Almeida Fonseca (Membro Suplente)
Universidade de Brasília

*Aos meus amados pais **Airton e Helena.***

*La filosofia è scritta in questo grandissimo libro che continuamente ci sta aperto innanzi
agli occhi (io dico l' universo)*
Galileo Galilei

Agradecimentos

Agradeço principalmente, ao meu orientador Prof. Dr. Geraldo José da Silva. A ele quero expressar minhas sinceras gratidões, por todo o suporte aos estudos e pesquisas de meu doutorado. Por sua paciência, motivação, entusiasmo e imenso conhecimento. Sua orientação me ajudou em todo o tempo de pesquisa e escrita dessa tese. Não poderia imaginar ter um melhor orientador e mentor para meu estudo de Doutorado.

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Jon Otto Fossum, Ph.D., por oportunizar a realização de meu Doutorado Sanduíche na NTNU, e por me oferecer contribuições em diversos projetos.

Além do meu orientador, gostaria de agradecer aos demais componentes da minha banca: Prof. Dr. Jérôme Depeyrot, Profa. Dra. Alexandra Mocellin, Prof. Dr. Luciano Ribeiro, Prof. Dr. Leandro Felix e Prof. Dr. Ricardo Gargano, por seus comentários e questões.

Um agradecimento especial ao Leander Michels que me incentivou desde o início do meu doutorado, me ajudou nas disciplinas, me acolheu na Noruega, contribuiu com todos os meus trabalhos. Enfim, por sua amizade!

Agradeço aos meus colegas de laboratório e grandes amigos Mario Altoé e Cyntia Larisse.

Agradeço também ao Prof. Dr. Roosevelt Droppa Jr. por todas as discussões e contribuições oferecidas nos últimos quatro anos.

Aos colegas/amigos de disciplinas do doutorado Luiz e Luciano que tanto me ajudaram.

Aos meus *roommates* #ehdokks durante o Sanduíche Jhowricardo, Jhowluiz e Jhowthiago.

Aos amigos Turista e Will.

Aos colegas de laboratório e também amigos Zbigniew Rozynek e Alexander Mikkelsen.

Às que me deram condições iniciais durante o início do Sanduíche Andrea e Marianne.

Agradeço a todos envolvidos direta e indiretamente ligados à realização deste Doutorado.

Um agradecimento especial ao LNLS através da equipe formada pela Cristiane, Leide, Fabio, Simone e outros.

À profa. Heloísa Bordallo por me convidar a participar de um congresso em sua universidade.

Ao prof. Arne Torbjørn Skjeltnor por também me convidar a participar de diversos congressos.

Agradeço a Capes pela concessão de minha bolsa de Doutorado durante todo o período no Brasil e ainda a bolsa de Doutorado Sanduíche no Exterior.

Ao meu irmão de colete, Thyagão por toda a ajuda com seu refinado inglês!

À tia Preta e ao tio Neno! Obrigado pelo carinho e apoio!

Aos meus padrinhos por sempre me apoiarem e me acolherem nos finais de semanas de medidas no Síncrotron.

Aos meus colegas da COAVED pelo incentivo e solidariedade.

Por último, mas não menos, gostaria de agradecer a minha família: meus pais Airton e Helena, por me guiarem até aqui com tanto amor; e meu irmão Guilherme por todo apoio incondicional.

Resumo

Nessa tese foram realizados estudos de difração de raios-X para investigar processos de troca catiônica do íon Li^+ para Ni^{2+} , e vice versa, bem como de Li^+ para Na^+ , confinados na argila mineral sintética Fluorohectorita em suspensões aquosas. A dinâmica dessas trocas catiônicas foram investigadas e foi observado que o tempo associado a esses processos pode ser mais rápido que 1 minuto. Os resultados são comparados entre amostras preparadas por meio de procedimentos tradicionais de troca catiônica e amostras preparadas por diálise realizados na escala de tempo de meses.

As Fluorohectoritas são argilas expansíveis, pois incorporam uma quantidade variável de água em seus espaços interlamelares, resultando em uma mudança na constante de rede cristalográfica na direção de expansão. Esses processos de intercalação de água geram estados de hidratação característicos de cada íon intercalante.

Métodos de análise de Williamson-Hall foram empregados para investigar a desordem de empilhamento das lamelas. Os resultados apontaram para um *strain* não linear como função da umidade relativa.

Os pseudo-picos que surgem entre estados estáveis de hidratação dessas amostras puderam ser entendidos como picos do tipo de Hendricks-Teller.

Abstract

In this thesis X-ray diffraction studies were performed to investigate cation exchange process from ion Li^+ to Ni^{2+} , and vice versa, as well as from Li^+ to Na^+ , confined in synthetic mineral clay Fluorohectorite in aqueous suspensions. The dynamics of these cation exchanges were investigated and it was observed that the time scale of such process is faster than 1 minute. The results are compared among samples prepared through traditional procedures of cation exchange and samples prepared through dialysis performed in the time scale of months.

The Fluorohectorite are expandable clays because they incorporate a variable amount of water in their interlamellar space, resulting in a change in the crystallographic lattice constant in the direction of expansion. These water intercalation processes generate hydration states characteristic of each ion.

Williamson-Hall analysis methods were used to investigate the platelets disorder stacking. The results showed a nonlinear strain as a function of the relative humidity.

The pseudo peaks that arise between stable hydration states of these samples could be understood as the Hendricks-Teller-type peaks.

Sumário

1. Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1 Nanossilicatos.....	2
1.1.1 Principais Usos dos Nanossilicatos.....	2
1.1.2 Propriedades Estruturais.....	3
1.1.3 A Fluorohectorita.....	7
1.1.4 Objetivos.....	12
1.1.5. Técnicas Experimentais.....	13
2. Capítulo 2 - Teoria Elementar de Raios-X.....	16
2.1 Raios-X.....	17
2.1.1 Teoria Ondulatória dos Raios-X.....	19
2.1.2 Espalhamento.....	21
2.1.2.1 Espalhamento por um Elétron.....	22
2.1.2.2 Espalhamento por um Átomo.....	26
2.1.2.3 Espalhamento por uma Molécula.....	27
2.1.2.4 Espalhamento por um Cristal.....	28
2.2 Raios-X de Síncrotron para o Estudo de Nanossilicatos.....	31

2.3 Alargamento de Linha de Raios-X.....	34
2.4 O LNLS.....	39
3. Capítulo 3 - Resultados e Análise de Dados.....	42
3.1 Difractometria de Raios-X.....	46
3.2 Dinâmica de Intercalação de Água nos Nanoporos da Fluorohectorita.....	50
3.3 Picos do tipo Hendricks-Teller (H-T).....	55
3.4 Desordem de Empilhamento da Li-Fluorohectorita.....	66
3.5 Análise de Williamson-Hall da Ni-Fluorohectorita.....	73
3.6 Intercalação de Íons em Nanossilicatos.....	79
3.6.1 Preparação das Amostras.....	81
3.6.1.1 Troca Catiônica da Li-Fluorohectorita para a Ni-Fluorohectorita.....	81
3.6.1.2 Troca Catiônica da Ni-Fluorohectorita para a Li-Fluorohectorita.....	85
3.6.2 Configuração Experimental.....	86
3.6.2.1 Configuração dos Experimentos de XRD.....	86
3.6.2.2 Configuração dos Experimentos de EDS.....	87
3.6.3 Resultados.....	88
3.6.3.1 Resultados de XRD.....	88
3.6.3.2 Resultados de EDS.....	92
3.6.4 Discussões.....	94
Conclusões.....	98
Perspectivas.....	101
Referências.....	104
Anexos.....	109

Anexo 1 – Artigo 1 – Synchrotron X-ray scattering studies of Li-Fluorohectorite synthetic clay: Random intercalation states.....	110
Anexo 2 – Artigo 2 – Synchrotron SAXS study of aqueous solutions of the synthetic clay.....	115
Anexo 3 – Artigo 3 – Continuous water adsorption states promoted by Ni ²⁺	118
Anexo 4 – Artigo 4 – Cation Exchange dynamics confined in a synthetic clay mineral.....	141

Lista de Figuras

Figura 1.1: Ilustração das esmectitas mostrando sua estrutura lamelar, formada por partículas de folhas de silicatos empilhadas.....	6
Figura 1.2. (a) Grãos de argila; (b) partícula de argila na escala microscópica formada por camadas aglomeradas; (c) configuração de uma camada dentro da partícula; e (d) partícula de argila em escala atômica.....	8
Figura 1.3: Distância interplanar versus umidade relativa da Li-Fluorohectorita à temperatura de 25 °C.....	10
Figura 2.1: Brilho das fontes de raios-X em função do tempo.....	19
Figura 2.2. Representações de uma onda eletromagnética plana.....	20
Figura 2.3: Esquema genérico de espalhamento.....	23
Figura 2.4: Descrição Clássica do espalhamento de raios-X por um elétron. (a) O campo elétrico de uma onda plana incidente define um elétron em oscilação, o qual irradia uma onda esférica. (b) Representação da polarização do feixe incidente.....	25

Figura 2.5: Espalhamento por um átomo.....	26
Figura 2.6: Espalhamento por uma molécula.....	28
Figura 2.7: Moléculas organizadas em uma rede com vetores posição \vec{R}_n e distância d entre os planos da rede.....	29
Figura 2.8: Espalhamento por um cristal molecular.....	29
Figura 2.9: Espalhamento por um cristalito: (a) não deformado, (b) homogeneamente comprimido e (c) deformado de forma não homogênea.....	35
Figura 2.10: Ilustração esquemática do gráfico de Williamson-Hall.....	38
Figura 2.11: Disposição das beamlines do LNLS no anel de armazenamento.....	40
Figura 2.12: Beamlines XRD1 e XRD2 utilizadas no LNLS.....	41
Figura 3.1: Esquema do aparato experimental de controle de temperatura e umidade relativa utilizadas nos experimentos de XRD e SAXS.....	44
Figura 3.2: Equipamentos utilizados para controle da umidade relativa no interior da câmara de amostras: controladores mássicos, célula (câmara de amostras), sensor de umidade, leitor do sensor de umidade, válvulas de sentido de fluxo, saturador e mangueiras.....	45
Figura 3.3: Padrões de difração da: a) Li-Fluorohectorita sob quatro estados distintos de hidratação: 0, 1, 1.5 e 2 WL, sob umidades relativas de 0,00; 30,00; 67,00 e 80,13 % respectivamente; e b) Ni-Fluorohectorita sob quatro estados distintos de hidratação: 0, 1, 2 e 3 WL, sob umidades relativas de 0,00; 2,50; 85,36 e 94,42 %, respectivamente.....	47

Figura 3.4: Exemplos de picos de Bragg ajustados através de funções do tipo Lorentzianas. De cima para baixo, estes são (001): Li-Fluorohectorita sob umidade relativa de 0,00 % e 30,00 %.....	49
Figura 3.5: Região dos picos (001) dos difratogramas da Li-Fluorohectorita obtidos na beamline XRD1 do LNLS com temperatura constante de 25 °C e umidade relativa de 00,00 % a 98,70 %. À temperatura de 25 °C o pico de 0 WL não foi encontrado.....	52
Figura 3.6: Visualização tridimensional da região dos picos (001) dos difratogramas da Li-Fluorohectorita obtidos na beamline XRD1 do LNLS com temperatura constante de 25 °C e umidade relativa de 0,00 % a 98,70 %. À temperatura de 25 °C o pico de 0 WL não foi encontrado.....	53
Figura 3.7: Distância interplanar d em função da umidade relativa da Li-Fluorohectorita à temperatura constante de 25,0 °C.....	54
Figura 3.8: Visualização bidimensional de um exemplo de transição de estados de hidratação da Li-Fluorohectorita: de 1 WL para 1,5 WL.....	56
Fig. 3.9: Visualização tridimensional de um exemplo de transição de estados de hidratação da Li-Fluorohectorita: de 1 WL para 1,5 WL.....	57
Figura 3.10: Visualização tridimensional de um exemplo de transições de estados de hidratação da Li-Fluorohectorita: de 1 WL até 2 WL.....	58
Figura 3.11: Simulação com (a) $P_A = 0.3$ e $P_B = 0.7$; (b) $P_A = P_B = 0.5$; e (c) $P_A = 0.05$ $P_B = 0.95$	61
Figura 3.12: (a) Umidade relativa de 56,00 %, correspondendo à transição entre 1 WL e 1,5 WL. (b) Umidade relativa de 78,00 %, correspondendo à transição entre 1,5 WL e 2 WL. Os picos foram ajustados com Gaussianas (Eq. 3.5) considerando uma mistura aleatória de picos puros do tipo H-T.....	62

Figura 3.13: Difrátogramas tridimensionais. Em cada gráfico, da esquerda para a direita, crescem os valores de 'q', e de cima para baixo crescem os valores da umidade relativa.....	64
Figura 3.14: Difrátograma tridimensional, onde da esquerda para a direita crescem os valores de 'q', e de cima para baixo crescem os valores da umidade relativa.....	65
Figura 3.15: Espectros representantes dos picos (001) de Bragg da Li-Fluorohectorita à quatro valores diferentes de umidade relativa exemplificando alguns dos picos utilizados aqui para se estudar a desordem das amostras na direção de empilhamento das lamelas (direção (00l))......	68
Figura 3.16: Padrões de difração unidimensionais da Li-Fluorohectorita à 00,00 %, 30,00 %, 67,00 % e 80,13 % de umidade relativa.....	69
Figura 3.17: Exemplos de picos de Bragg ajustados com funções Lorentzianas. De cima para baixo: pico (001) da Li-Fluorohectorita à 00,00 % de umidade relativa e pico (001) da Li-Fluorohectorita à 30,00 %.....	70
Figura 3.18: Gráfico de Williamson-Hall: FWHM dos picos de Bragg (00l) obtidos a partir dos procedimentos de ajuste através da Eq. 3.1. As linhas retas foram ajustadas e sua inclinação dá o <i>strain</i> , e o ponto de intersecção no eixo dos FWHM extrapolado para $q = 0$ dá o tamanho médio dos cristalitos.....	71
Figura 3.19: Ilustração gráfica dos valores de <i>strain</i> obtidos a partir das funções Lorentzianas (Eq. 3.1) que ajustaram as curvas dos picos de Bragg (00l) da Li-Fluorohectorita em função da umidade relativa.....	72
Figura 3.20: Picos de XRD correspondente aos estados de hidratação estáveis da Ni-Fluorohectorita com os valores correspondentes de umidade relativa para a amostra à temperatura de $T = 20$ °C.....	75

Figura 3.21: FWHM em função do vetor de espalhamento q_c para $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Os estados de hidratação estáveis (símbolos em destaque) mostram FWHM mais estreitos comparados aos picos de transição.....	76
Figura 3.22: Ajuste dos picos ($00l$) com funções Lorentzianas. O uso de um cristal analisador diminui a contribuição instrumental para o FWHM à valores desprezíveis. Os picos (001) e (002) são muito intensos para serem vistos na escala do difratograma completo.....	77
Figura 3.23: a) Gráfico de Williamson-Hall para 0, 2,5, 85 e 94 % de umidade relativa, e b) valores estimados da espessura das partículas juntamente com o strain.....	78
Figura 3.24: Esquema de coluna de diálise utilizada no método ‘tradicional’ de troca catiônica das Fluorohectoritas.....	82
Figura 3.25: Preparação das amostras de Ni-Fluorohectorita a partir da Li-Fluorohectorita através do método de troca catiônica.....	83
Figura 3.26: Soluções com $\text{pH} = 2$ contendo sal $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, Li Fluorohectorita em pó e ácido clorídrico.....	84
Figura 3.27: Picos de Bragg (001) da Li-Fluorohectorita “original” e da Ni-Fluorohectorita “tradicional”, ambas à 27,40 % de umidade relativa e ambas as curvas ajustadas com o modelo pseudo-Voigt.....	87
Figura 3.28: Amostras em pó extraídas da solução aquosa de Li-Fluorohectorita “original” e sal de $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ coletadas a diferentes instantes após o início da preparação da solução para: a) $\text{pH} = 2$ e b) $\text{pH} = 7$. c) Amostra em pó extraída da solução aquosa de Ni-Fluorohectorita “tradicional” e sal de LiCl coletada 5 minutos após a preparação inicial da solução com $\text{pH} = 2$	90

Figura 3.29: Posições dos picos da Ni-Fluorhectorita “tradicional”. Amostras extraídas da solução aquosa de Li-Fluorhectorita “original” com $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em função do tempo para $\text{pH} = 2$ e $\text{pH} = 7$, e amostras extraídas da solução aquosa de Ni-Fluorhectorita “tradicional” com LiCl. Pode-se notar que a posição do pico da Li-Fluorhectorita “original” é 5,211, cuja não aparece nessa escala.....91

Figura 3.30: a) Espectros de EDS da amostra Li-Fluorhectorita “original” (painel esquerdo) e a amostra Na-Fluorhectorita após 5 minutos de troca catiônica (painel do meio). b) Na-Fluorhectorita obtido a partir da Li-Fluorhectorita, geralmente realizada durante escalas de tempo de meses como explicado no texto (painel direito).....93

Figura 3.31: a) Representação da troca catiônica da Li-Fluorhectorita “original” para a Ni-Fluorhectorita; b) Apenas alguns Ni^{2+} são necessários para alterar o espaço interlamelar da amostra para uma similar à Ni-Fluorhectorita. c) Troca catiônica da Ni-Fluorhectorita “tradicional” para a Li-Fluorhectorita. d) O espaço interlamelar observado após 5 minutos é similar à Ni-Fluorhectorita, o que sugere que o $d_{(001)}$ irá diminuir após muitos dos Ni^{2+} deixarem os espaços interlamelares.....96

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Classificação dos materiais lamelares.....4

Tabela 3.1: Strain da Li-Fluorohectorita sob diferentes condições de umidade relativa e seus erros associados calculados a partir do método de análise de Williamson-Hall....71

Tabela 3.2: Sumário da preparação das amostras.....82

Lista de Abreviaturas

CEC – Capacidade de Troca Catiônica, do inglês *Cation Exchange Capacity*

CIP – Ciprofloxacina, do inglês *Ciprofloxacin*

CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

DNA – Ácido Desoxirribonucleico, do inglês *Deoxyribonucleic Acid*

EDS – Espectroscopia Dispersiva de Energia de Raios-X, do inglês *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*

EXAFS – *Extended X-ray Absorption Fine Structure*

H-T – Hendricks-Teller

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

NTNU – Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia, do norueguês *Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet*

PDSE – Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior

pH – potencial Hidrogeniônico

PID – Controlador Proporcional Integral Derivativo, do inglês *Proportional Integral Derivative*

PLS – Estrutura de Camadas em Pilhas, do inglês *Pillared Layer Structure*

SAXS – Espalhamento de Raios-X à Baixo Ângulo, do inglês *Small Angle X-Ray Scattering*

TGA – Análise Termogravimétrica, do inglês *Thermogravimetric Analysis*

XAFS – Espectroscopia de Absorção e Fluorescência de Raios-X, do inglês *X-Ray Absorption and Fluorescence Spectroscopy*

XAS – Espectroscopia de Absorção de Raios-X, do inglês *X-Ray Absorption Spectroscopy*

WAXS – Espalhamento de Raios-X à Alto Ângulo, do inglês *Wide Angle X-Ray Scattering*

XRD – Difração de Raios-X, do inglês *X-Ray Diffraction*

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo serão apresentadas as principais características dos nanossilicatos especificamente do tipo esmectita, bem como suas propriedades estruturais, principalmente aquelas relacionadas com as interações com a água.

Os nanossilicatos são ultrafinos e têm formato de placas – ou plaquetas bidimensionais com heterogeneidade de distribuição de carga [1].

Os nanossilicatos do tipo esmectita possuem a habilidade de absorver moléculas em seus espaços interlamelares e essa propriedade, que é resultante das interações entre estas moléculas e a argila mineral, tem atraído o interesse de muitos cientistas, pois tem importância em diversas aplicações [2].

As amostras utilizadas nos estudos que compõem essa tese de doutorado são argilas sintéticas chamadas Fluorohectoritas. Como as hectoritas naturais, as Fluorohectoritas são argilas sintéticas que incorporam uma quantidade variável de água em seus espaços interlamelares, resultando em uma mudança na constante de rede ao longo da direção de empilhamento [3].

1.1 Nanossilicatos

1.1.1. Principais Usos dos Nanossilicatos

Remetemos à pré-história o uso de argilas. Há tempos o homem observou que, ao levar a argila ao fogo, ela se modificava, se tornando rígida,

mais resistente. Esta propriedade foi incorporada na história do homem e utilizada nas suas necessidades básicas desde a fabricação de tijolos, utensílios domésticos, obras de arte, etc. Também existem diversas outras aplicações, tais como na agricultura, mecânica dos solos, indústria de papel, metalúrgica, petrolífera, alimentícia e até mesmo indústrias de produtos de higiene pessoal [4].

A utilização de nanossilicatos lamelares na indústria moderna tem sido ampla, essencialmente pelo fato de ser abundante e de baixo custo. A litosfera ou crosta terrestre, é constituída em grande parte por argila e, graças ao patamar científico e tecnológico que a humanidade atingiu, conhecem-se muito bem as argilas através das várias técnicas de caracterização, podendo classificá-las sob diversos aspectos. Um destes aspectos é a sua classificação quanto à rigidez, ou plasticidade [4].

1.1.2 Propriedades Estruturais

De acordo com a rigidez, ou seja, a possibilidade de deslocamento transversal aos planos das camadas, podem-se classificar os materiais lamelares em três grupos [4]:

Tabela 1.1: Classificação dos materiais lamelares.

Classe I	Materiais com camadas monoatômicas. Podem facilmente sofrer deformações transversais com comprimento de onda grande. Exemplos incluem os grafites e os Nitretos de Boro.
Classe II	Materiais que possuem três planos distintos de átomos ligados fortemente. São mais resistentes às distorções transversais do que os materiais da classe I. Os Cloretos Metálicos são um exemplo.
Classe III	Dos sólidos lamelares, esta classe que inclui as argilas, categoriza os materiais que possuem as camadas mais espessas e por isso é rígida contra distorções transversais.

Essa rigidez pode ser investigada através da análise da deformação relativa entre as lamelas, ou seja, através da análise dos deslocamentos da rede cristalina do material. Para o caso das argilas sintéticas estudadas nessa tese de doutorado, tais distorções transversais são da ordem de 0,1% e serão melhores discutidas na seção 3.7 dos resultados.

As argilas naturais são materiais complexos¹, de difícil investigação devido à sua estrutura ser composta de misturas heterogêneas de minerais. No entanto, as argilas podem ser sintetizadas. Em ambientes bem controlados, pode-se investigar estes nanossilicatos através de diversas técnicas modernas, como as que utilizam a radiação síncrotron, por exemplo.

Além disso, graças à rápida evolução computacional, é possível fazer simulações através de alguns métodos, e os resultados dessas simulações podem sugerir novos experimentos [4].

Assim como sistemas coloidais, polímeros, cristais líquidos, biomateriais, etc., as argilas são materiais importantes para a ciência dos materiais [5,6]. As argilas minerais têm atraído atenção significativa por cientistas de diversas áreas [7]. Desde que as argilas minerais naturais podem ter impurezas que, de certa forma, escondem algumas de suas características físicas e químicas inerentes, muitos experimentos são feitos utilizando-se argilas minerais sintéticas, e assim, são estabelecidas como sistemas modelo [8,9].

Argilas minerais, ou nanossilicatos, são compostas de partículas micro-cristalinas de um pequeno grupo de minerais. O grupo de argilas minerais de interesse dessa tese de doutorado é denominado esmectita e tem

¹ Materiais complexos são aqueles em que as propriedades das partes não leva diretamente à propriedade do todo.

uma estrutura de pilha, como visto na Fig. 1.1. Essa estrutura é devida à propriedade de carga elétrica das lamelas.

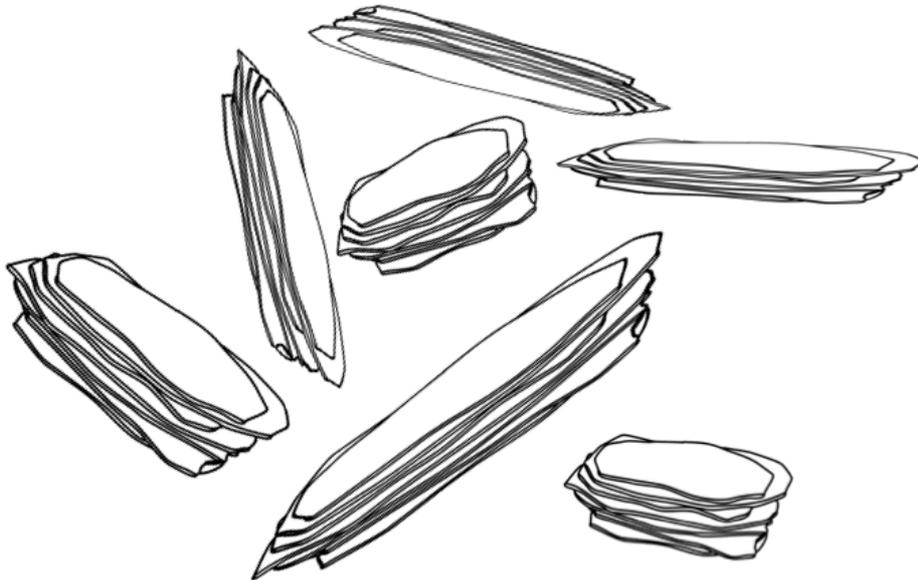


Figura 1.1: Ilustração das esmectitas mostrando sua estrutura lamelar, formada por partículas de folhas de silicatos empilhadas.

Como as plaquetas (ou lamelas) são pequenas, e como há microporos (espaços entre partículas vizinhas), os nanossilicatos conseguem absorver água. Uma descrição teórica desse processo de absorção é necessária, pois os íons intercalantes, as superfícies das camadas carregadas e a água geram interações eletrostáticas que ainda não são muito bem entendidas.

É possível sintetizar nanossilicatos trocando os íons intercalantes [10], formando assim um conjunto de materiais conhecidos como estruturas em camadas empilhadas ou PLS, do inglês *pillared layered structures* [4]. Estes

íons, que em boa parte dos casos são cátions (argilas negativas), servem como espaçadores face-face ou face-borda conectados às lâminas da argila. Devido à essa propriedade, é possível usar esses materiais industrialmente como sequestradores moleculares, por exemplo. Os PLS têm sido e ainda podem ser utilizados pelos físicos como sistemas modelo para estudar transporte em meios com nanoporos bem caracterizados.

1.1.3. A Fluorohectorita

As Fluorohectoritas têm fórmula química por meia célula unitária:



onde M é o cátion situado entre os planos (Li, Na ou Ni). As Fluorohectoritas são Filossilicatos 2:1, ou seja, seus planos cristalinos são compostos por duas camadas tetraédricas, onde há um átomo de Silício localizado no centro de cada sítio. Essas camadas tetraédricas envolvem uma camada octaédrica, porém, com átomos de Lítio ou Magnésio no centro. A proporção x de Lítio (Mg^{2+} sendo substituído por Li^+ na camada octaédrica) é responsável pela

carga líquida superficial das plaquetas. As plaquetas se agrupam umas com as outras em forma de pilha mediadas pelos cátions intercalantes M.

A Fig. 1.2 mostra como é estruturado este tipo de material em diversos níveis de tamanhos:

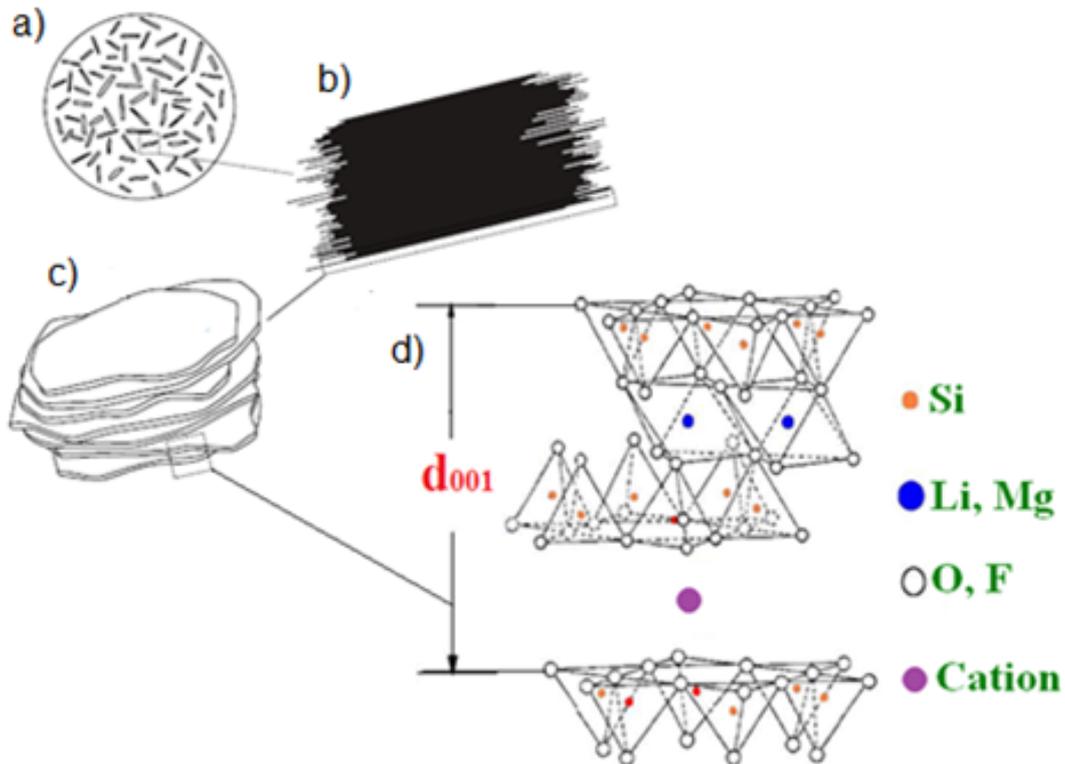


Figura 1.2. (a) Grãos de argila; (b) partícula de argila na escala microscópica formada por camadas aglomeradas; (c) configuração de uma camada dentro da partícula; e (d) partícula de argila em escala atômica.

As esmectitas normais apresentam, no ápice da estrutura tetraédrica grupos OH. As Fluorohectoritas diferem destas por terem Flúor substituindo tais grupos. As partículas de Fluorohectorita são polidispersas quanto ao tamanho

lateral variando suas dimensões da escala nanométrica até valores maiores que 10 μm .

Um fato interessante que ocorre com este tipo de argila é que elas podem absorver água, intercalando as moléculas de H_2O entre as plaquetas e, dessa forma, causando um inchaço (ou expansão) da argila [11]. É possível controlar este processo de intercalação de água através do ajuste da temperatura e da umidade relativa. Fazendo este controle, cautelosamente, o que é um desafio do ponto de vista experimental, atinge-se estados de hidratação diferentes na amostra, estados esses relacionados à hidratação. Os estados de hidratação da Li-Fluorohectorita à temperatura de 25,0 °C mostrados na Fig. 1.3, são classificados, de acordo com a quantidade de camadas de água (WL), do inglês *water layer*, de 0WL, 1WL, 1,5WL, 2WL e 3WL. Tais camadas d'água são muito bem ordenadas na direção do empilhamento das plaquetas. A distância entre as plaquetas empilhadas é, de acordo com a referência [3], para o íon intercalante Li, cerca 1,2 nm para 1WL, 1,4 nm para 1,5WL, 1,5 nm para 2WL, 1,87 nm para 3WL. No caso de 0WL tal distância é cerca de 1,0 nm.

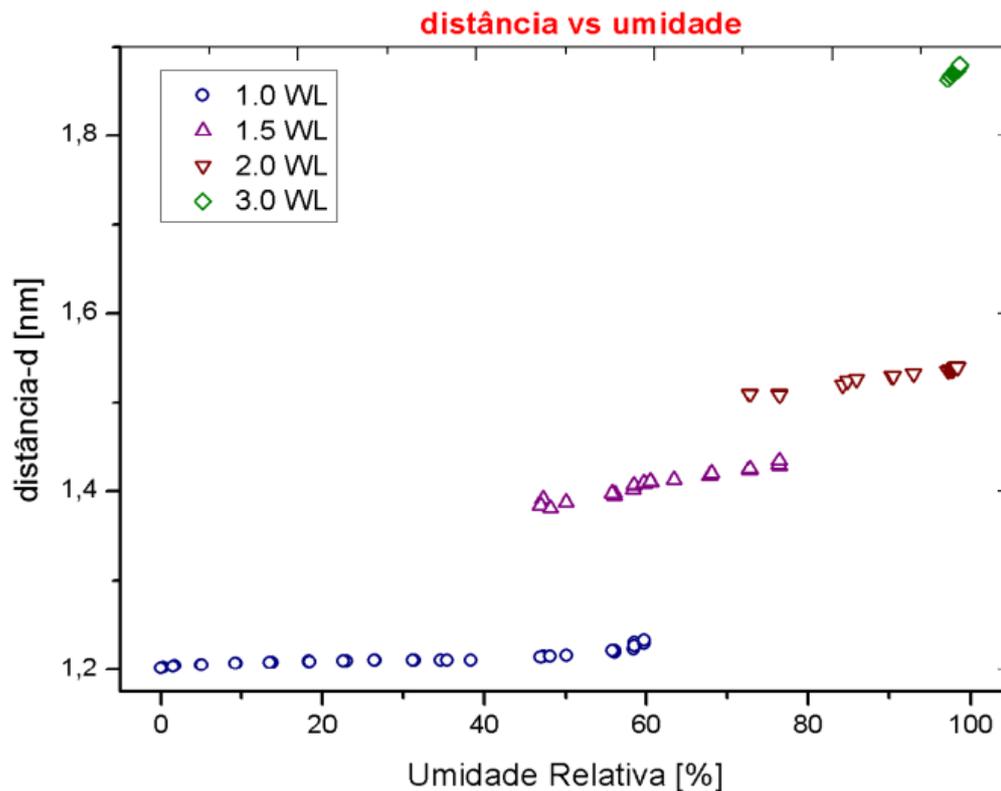


Figura 1.3: Distância interplanar versus umidade relativa da Li-Fluorohectorita à temperatura de 25 °C [12].

Uma das propriedades mais importantes das esmectitas são sua capacidade de troca catiônica (CEC – do inglês *cation exchange capacity*) [13]. As trocas entre cátions balanceando a carga negativa das plaquetas e a carga positiva presente em solução é reversível e, em geral, existe uma seletividade de um cátion ou outro [14]. A troca catiônica das esmectitas acontece geralmente ao misturá-la com uma solução apropriada de sal de ~ 0,5 M – 1 M por um período de 24 horas. A argila mineral pode então ser centrifugada e,

repetidamente, remover o excesso de cátions trocáveis lavando a argila que decanta [13].

Muitas técnicas experimentais têm sido usadas para investigar a dinâmica de água em argilas minerais, por exemplo espectroscopia de ressonância magnética nuclear [15,16], espectroscopia de infravermelho [17], XAS (*X-Ray Absorption Spectroscopy*) [2,4,17,18], ou espalhamento inelástico de nêutrons [20]. Muitas simulações computacionais também têm sido feitas com o objetivo de descrever esses processos de intercalação [21].

O pH também pode desempenhar um papel para a adsorção de moléculas hospedeiras por argilas minerais. Como um exemplo, na captura e liberação de moléculas de drogas medicamentosas por argilas minerais, este processo é significativamente afetado pelas mudanças no pH. Estudos realizados por nós [22] mostram que, com a sorção² de ciprofloxacina (CIP) por Na-, Ca- e Al-Montmorilonita, os processos de troca catiônica que dependem do pH da solução melhoram a captura de moléculas de droga. Para valores de pH menores do que 8,7 a quantidade de CIP absorvida aumenta ligeiramente com o aumento do pH, e para valores maiores do que 8,7 a sorção de CIP diminui significativamente. Neste caso, à curto tempo, a dependência do pH é

² É o processo onde ocorre simultaneamente a absorção e a adsorção. A absorção é o processo onde as moléculas de um fluido são fixadas em um sólido. Por outro lado, adsorção é a adesão das moléculas de um fluido a uma superfície sólida.

principalmente atribuído à modificação do CIP, embora não seja claro se o pH afeta as partículas das argilas minerais de alguma forma [23].

1.1.4. Objetivos

O objetivo geral dessa tese de doutorado é o estudo das propriedades estruturais das Fluorohectoritas na presença ou não de água, para diferentes tipos de íons intercalantes. São estudos experimentais utilizando essencialmente as técnicas relacionadas ao espalhamento de raios-X. Os objetivos específicos dessa tese de doutorado são:

- 1) Classificar as reflexões (picos de raios-X) '*in plane*', direções $(00l)$, e '*out-of-plane*', direções $(hk0)$, e essencialmente comparando os dados de OWL com outros estados de hidratação.
- 2) Conhecer a dinâmica da intercalação de água na Li-Fluorohectorita com vistas nos procedimentos estabelecidos no trabalho "PHYSICAL REVIEW E 66, 011303 (2002)" [4].
- 3) Investigar os pseudo-picos do tipo Hendricks-Teller (H-T) [24] das Fluorohectoritas.

- 4) Estimar o grau de desordem da rede cristalina na direção de empilhamento da Li-Fluorohectorita em função da umidade relativa [25].
- 5) Repetir o procedimento de investigar a desordem da rede cristalina na direção de empilhamento da Ni-Fluorohectorita em função da umidade relativa.
- 6) Investigar a dinâmica de trocas catiônicas para as Fluorohectoritas [10].

1.1.5. Técnicas Experimentais

Nesta tese, são discutidos os resultados de experimentos de Difração de Raios-X (XRD), do inglês *X-Ray Diffraction*, realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) localizado em Campinas – SP nas seguintes argilas sintéticas: Li-Fluorohectorita; Na-Fluorohectorita; e Ni-Fluorohectorita, bem como, com as mesmas amostras, experimentos de *Wide Angle X-Ray Scattering* (WAXS) realizados no equipamento de *Small Angle X-Ray Scattering* (SAXS) NANOSTAR no *Complex Group Laboratories* da

Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia (NTNU), instituição onde foi realizado o Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE – BEX 5529/13-1). Além dessas, informações complementares foram obtidas por outras técnicas experimentais, tais como Reometria, Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), Termogravimetria (TGA),

Os experimentos de EDS foram realizados por Zbigniew Rozynek na NTNU. Basicamente, essa técnica consiste na análise elementar, ou seja, na caracterização química da amostra. A técnica se baseia no princípio que cada elemento tem sua estrutura atômica única, permitindo um conjunto único de picos no espectro de emissão de raios-X. Para estimular a emissão de raios-X a partir de um espécime, um feixe de partículas carregadas com alta energia, tais como elétrons ou fótons, ou ainda um feixe de raios-X, é direcionado para a amostra. Na amostra, os elétrons no estado fundamental são excitados pelo feixe e são ejetados da amostra, deixando assim o estado fundamental desocupado. Um elétron mais energético, que está em uma camada mais exterior do que aquele ejetado, preenche esse estado desocupado, e a diferença de energia entre esses estados pode ser liberada em forma de raios-X. Como a diferença de energia dessas duas camadas é característica da estrutura atômica de cada elemento, a técnica EDS permite medir a composição elementar da amostra.

Além disso, nesta tese de doutorado foi estudado a dinâmica do processo de troca catiônica da Li-Fluorohectorita para a Ni-Fluorohectorita à diferentes valores de pH. O tratamento em solução ácida é uma modificação química comum em argilas minerais (*activated clay minerals*) [13]. O tempo de duração desse tipo de tratamento é tipicamente de muitas horas [26,27], e pode acontecer que moléculas de água acessem os espaços interlamelares mais facilmente [28], assim facilitando o processo de troca catiônica [29]. Em adição, também utilizamos EDS para observar a transição da troca catiônica de Li-Fluorohectorita para Ni-Fluorohectorita, comparando e discutindo o contexto dessa troca [10].

No próximo capítulo será apresentada a teoria que fundamenta a técnica experimental principal utilizada nas investigações dessa tese. Nas demais seções serão apresentados os detalhes da preparação das condições experimentais para as amostras, bem como resultados e suas respectivas análises. Nos anexos são apresentados os artigos (em andamento, submetidos e os aceitos) decorrentes desta tese de doutorado.

Capítulo 2

Teoria Elementar de Raios-X

Neste capítulo, são discutidos os principais conceitos e aplicações dos raios-X de síncrotron. Tal discussão, baseada principalmente através de estudos da referência [30] é feita de uma forma que este texto seja o mais didático possível.

2.1 Raios-X

Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen enquanto observava a luz e outras radiações associadas com a descarga de eletrodos em um tubo de Geissler³.

Em 1912, William David Coolidge, físico americano da *General Electric Research Laboratories*, desenvolveu um novo tubo, onde elétrons saltavam de um filamento brilhante para um ânodo metálico refrigerado a água, sendo possível assim, variar a diferença de potencial e a corrente elétrica independentemente. Sua potência era da ordem de 1 kW.

Com essa descoberta, os físicos passaram a utilizar amplamente os raios-X com o intuito de estudar a estrutura da matéria. A variedade de materiais que é possível investigar através das técnicas de raios-X compreende desde compostos simples até os mais complexos, sendo a estrutura do ácido desoxirribonucléico (DNA), estudo realizado por Watson e Crick em 1953, um dos mais famosos exemplos.

³ Tubo de descarga de gás usado para demonstrar os princípios da descarga luminosa elétrica. Foi inventado em 1857 pelo físico alemão Heinrich Geissler. Consiste em um tubo de vidro contendo gases rarefeitos e possui eletrodos em suas extremidades. Quando uma diferença de potencial alta é aplicada, elétrons provenientes do cátodo ionizam o gás dentro do tubo, que por sua vez emite luz. A frequência (cor) da luz emitida é característica do gás no interior do tubo.

O conhecimento teórico sobre a interação dos raios-X com a matéria e as habilidades experimentais de explorar essa radiação, permitiram produzir trabalhos desde sua descoberta até meados dos anos sessenta utilizando sempre o mesmo tipo de fonte.

Nos anos 1960, os tubos de ânodo rotatório (Fig. 2.1) estavam disponíveis. Com esse tipo de tubo, a produção de raios-X atingia intensidades maiores, pois o calor gerado no processo de colisão é mais facilmente dissipado.

Na década de 1970, percebeu-se que a radiação síncrotron emitida por partículas carregadas em anéis de armazenamento, construídos para experimentos de física nuclear de alta energia, era uma fonte de raios-X muito mais intensa e versátil. De fato, a radiação síncrotron tem sido um sucesso, tanto que vários anéis foram construídos em todo o mundo.

Chamamos esta fase de radiação síncrotron de 3ª geração de produção de raios-X. Seu brilho é da ordem de 10^{20} fótons/s/mrad²/mm²/0,1% de largura de banda, como indicado na Fig. 2.1. Os raios-X de laser de elétron-livre surgiram recentemente, mas ainda não são totalmente operacionais.

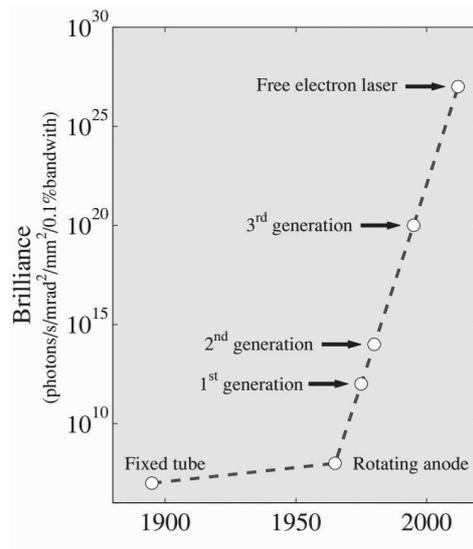


Figura 2.1: Brilho das fontes de raios-X em função do tempo. Figura obtida da referência [30].

O LNLS faz parte da segunda geração com relação ao brilho das fontes de raios-X, enquanto o SIRIUS, laboratório que está sendo construído ao lado do LNLS, pertence à quarta geração.

2.1.1 Teoria Ondulatória dos Raios-X

Raios-X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda na região de 1 Å. Em muitos casos, o maior interesse está nos feixes monocromáticos. Além disso, embora um feixe nunca seja colimado idealmente, a aproximação por uma onda plana é válida (Fig. 2.2). Essa função

de onda pode ser caracterizada pelo comprimento de onda λ ou pelo número de onda $k = 2\pi/\lambda$.

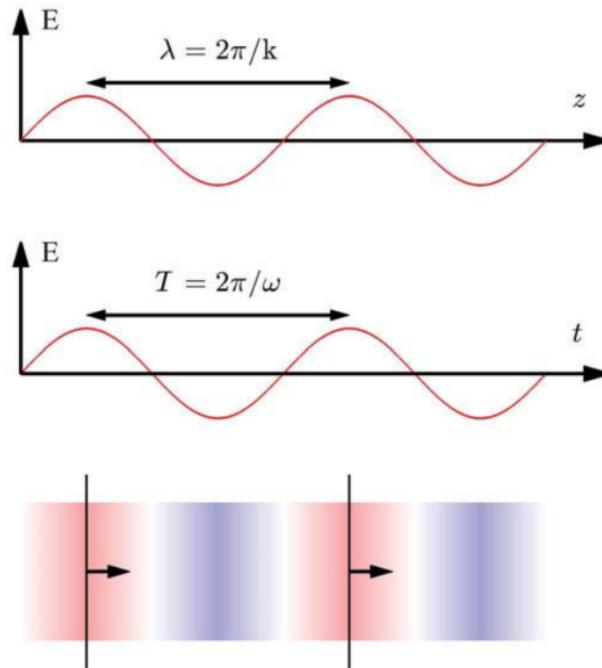


Figura 2.2. Representações de uma onda eletromagnética plana. Figura obtida da referência [30].

Desprezando o campo magnético \vec{H} , pode-se descrever a polarização do campo elétrico como:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \hat{\varepsilon} E_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Para ondas transversais, com relação à direção de propagação, tem-se $\hat{\varepsilon} \cdot \vec{k} = 0$ e $\vec{k} \cdot \hat{\varepsilon} = \vec{k} \cdot \vec{H} = 0$.

Do ponto de vista da mecânica quântica, um feixe monocromático é tratado como sendo quantizado por fótons, cada qual com energia $h\omega$ e momento $h\vec{k}$. O número de fótons que atravessa uma área por unidade de tempo fornece a intensidade do feixe. A relação entre o comprimento de onda λ em Å e a energia do fóton ε em keV é:

$$\lambda[\text{Å}] = \frac{hc}{\varepsilon} = \frac{12,398}{\varepsilon[\text{keV}]} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Os raios-X podem ser espalhados ou absorvidos pela matéria.

2.1.2 Espalhamento

Na descrição Clássica de espalhamento, o campo elétrico dos raios-X incidente exerce uma força em uma carga a qual é acelerada e irradia a onda espalhada. Classicamente, o comprimento de onda da onda espalhada é o mesmo da onda incidente, e assim o espalhamento é elástico. Em geral, isso não é verdade através de uma abordagem da Mecânica Quântica, onde os fótons dos raios-X incidentes tem momento $h\vec{k}$ e energia $h\omega$. A energia do fóton incidente pode ser transferida para o elétron, resultando que o fóton

espalhado tenha frequência menor. Esse processo é inelástico e é conhecido como efeito Compton.

O espalhamento elástico de raios-X é o processo principal que é explorado em investigações da estrutura dos materiais, e nesse caso, é suficiente para tratar o proposto nesse trabalho.

2.1.2.1 Espalhamento por um Elétron

O espalhamento mais elementar é por um elétron livre. A seção de choque diferencial de espalhamento é definida por:

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

onde I_{sc} é o número de fótons espalhados que atingem o detector por segundo, Φ_0 é o número de partículas por segundo por unidade de área do feixe incidente e $\Delta\Omega$ é o ângulo sólido, como pode ser visto na Fig. 2.3.

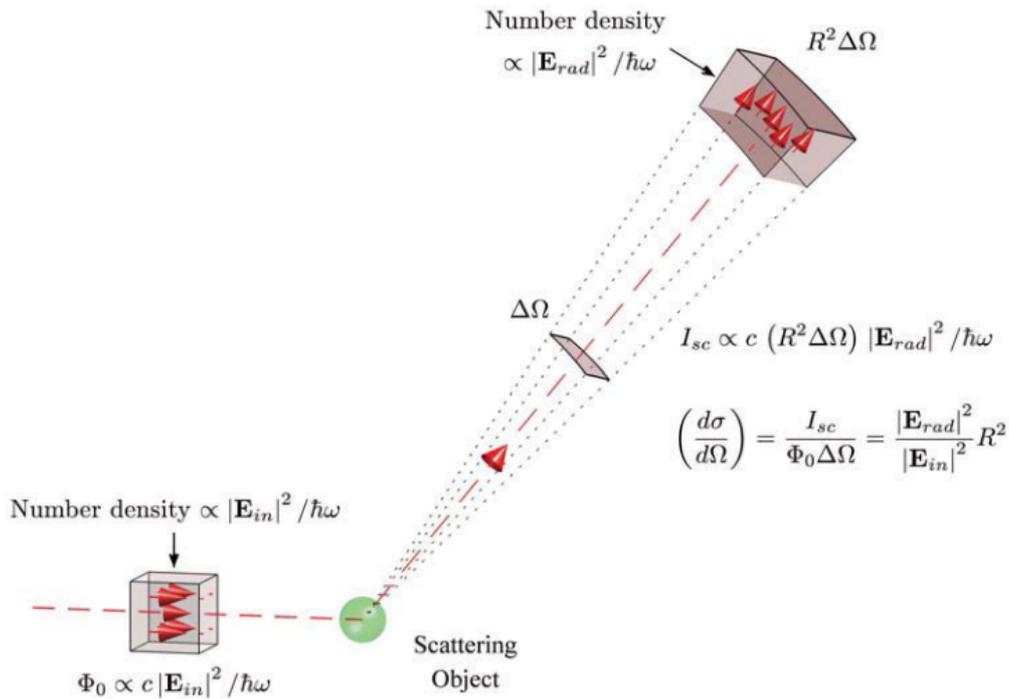


Figura 2.3: Esquema genérico de espalhamento. Figura obtida da referência [30].

A Fig. 2.3 mostra um experimento de espalhamento genérico usado para determinar a seção de choque diferencial $d\sigma/d\Omega$. Para uma onda eletromagnética, o fluxo Φ_0 é proporcional a $|\vec{E}_in|^2$ vezes a velocidade da luz c . O feixe incidente interage com o objeto alvo e produz o feixe espalhado, o qual uma parte deste pode atingir o detector, que por sua vez registra a intensidade espalhada I_{sc} . Essa contagem de fótons que atingem o detector por segundo I_{sc} é proporcional a $|\vec{E}_{rad}|^2$ vezes a área do detector e a velocidade da luz. O detector está localizado a uma distância R do objeto alvo e ocupa um ângulo sólido $\Delta\Omega$.

Para o caso particular do espalhamento de uma onda eletromagnética como indicado na figura acima, uma expressão para Φ_0 pode ser obtida em termos do campo elétrico \vec{E}_{in} do feixe incidente. Desde que a densidade de energia seja proporcional a $|\vec{E}_{in}|^2$, a densidade de fótons é proporcional a $|\vec{E}_{in}|^2/h\omega$, enquanto o fluxo Φ_0 é a densidade numérica multiplicada pela velocidade da luz c . Um argumento similar se aplica a intensidade I_{sc} do feixe espalhado. No caso, a densidade numérica é proporcional ao módulo quadrado do campo elétrico irradiado $|\vec{E}_{rad}|^2$. Esta quantidade precisa ser multiplicada pela área do detector $R^2\Delta\Omega$, e c para produzir uma expressão para I_{sc} . Com estas considerações, a seção de choque diferencial é dada por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{|\vec{E}_{rad}|^2 |\vec{R}|^2}{|\vec{E}_{in}|^2} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Em uma descrição clássica do processo de espalhamento, um elétron será forçado a vibrar quando colocado em um campo elétrico de um feixe de raios-X incidente, como mostra a Fig. 2.4. Um elétron vibrando age como uma fonte, e irradia uma onda esférica $\vec{E}_{rad} \propto \hat{\epsilon} e^{ikR}/R$. O problema consiste em avaliar o campo irradiado em um ponto de observação X .

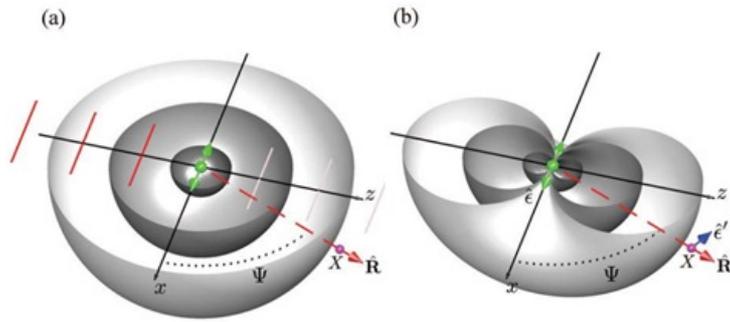


Figura 2.4: Descrição Clássica do espalhamento de raios-X por um elétron. (a) O campo elétrico de uma onda plana incidente define um elétron em oscilação, o qual irradia uma onda esférica. (b) Representação da polarização do feixe incidente. Figura obtida da referência [30].

O cálculo para obtenção do fator de polarização está muito bem detalhado no apêndice B da referência [30], mas o importante nesse momento é conhecer o seu comportamento em função do ângulo de observação (Eq. 2.5).

$$P = \begin{cases} 1 & \text{Síncrotron: Plano Vertical de Espalhamento} \\ \cos^2\psi & \text{Síncrotron: Plano Horizontal de Espalhamento} \\ \frac{1}{2}(1 + \cos^2\psi) & \text{Fonte Não-Polarizada} \end{cases} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

2.1.2.2 Espalhamento por um Átomo

A distribuição de elétrons é especificada por $\rho(\vec{r})$. A radiação espalhada é a contribuição de diferentes volumes de distribuição de carga. Quando a radiação incidente atinge uma distribuição de cargas, interage com este volume, como pode ser visto na Fig. 2.5:

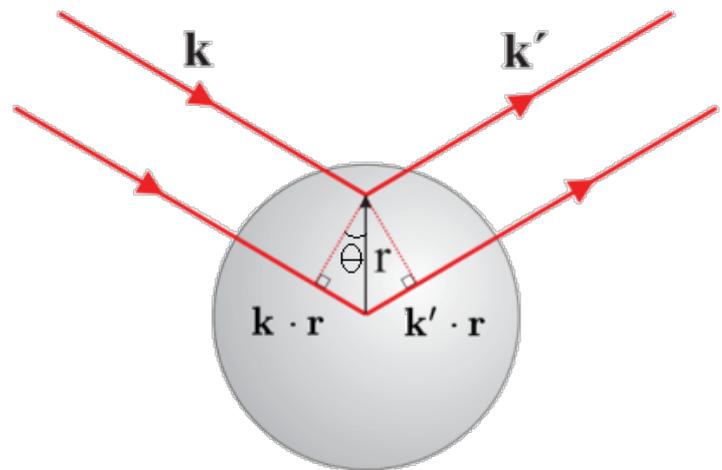


Figura 2.5: Espalhamento por um átomo. Figura obtida da referência [30].

A diferença de fase entre a onda incidente e a espalhada é: θ

$$\Delta\phi(\vec{r}) = (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r} = \vec{q} \cdot \vec{r} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

onde o *vetor de espalhamento* ou *transferência de vetor de onda* é:

$$\vec{q} = (\vec{k} - \vec{k}') \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Seu módulo é dado por

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Uma maneira generalizada de representar o espalhamento seria em função do vetor de onda \vec{q} .

O comprimento total de espalhamento de um átomo é:

$$-r_0 f^0(\vec{q}) = -r_0 \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

onde $f^0(\vec{q})$ é conhecido como *fator de forma atômico* e $r_0 = 2,82 \times 10^{-6} \text{ nm}$ é o *comprimento de espalhamento de Thomsom*.

2.1.2.3 Espalhamento por uma Molécula

O *fator de forma molecular* será dado através do fator atômico de forma de cada átomo:

$$F^{mol}(\vec{q}) = \sum_j f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

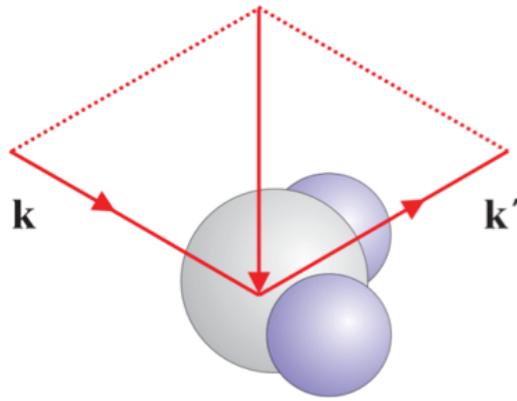


Figura 2.6: Espalhamento por uma molécula. Figura obtida da referência [30].

Experimentalmente, pode-se obter $|F^{mol}(\vec{Q})|^2$ para vários valores do vetor de espalhamento \vec{Q} e assim, determinar as posições \vec{r}_j dos átomos na molécula r_j .

2.1.2.4 Espalhamento por um Cristal

Um material cristalino tem periodicidade no espaço, como mostra a Fig. 2.7.

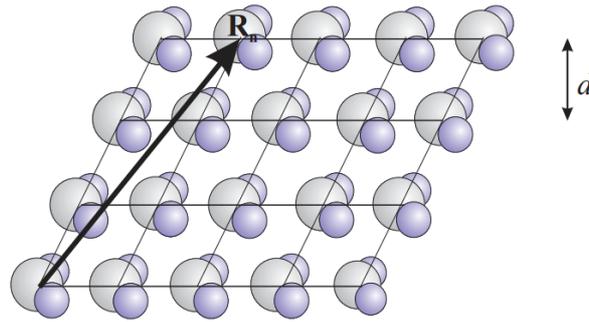


Figura 2.7: Moléculas organizadas em uma rede com vetores posição \vec{R}_n e distância d entre os planos da rede. Figura obtida da referência [30].

O espalhamento de raios-X por um cristal será dado pela lei de Bragg:

$$m\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 2.11})$$

onde m é um inteiro. Esta é a condição para a interferência construtiva de ondas que incidem por um ângulo θ com relação aos planos da rede espaçados a uma distância d , como mostrado na Fig. 2.8:

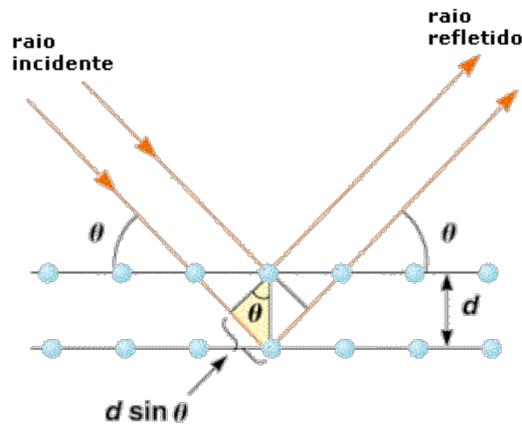


Figura 2.8: Espalhamento por um cristal molecular. Figura obtida da referência [30].

Segue que a amplitude de espalhamento para um cristal tem dois fatores:

$$F^{crystal}(\vec{q}) = \sum_j f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \sum_n f_n e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_n} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

onde o primeiro termo é o *fator de estrutura da célula unitária* e o segundo termo é a soma sobre todos os sítios da rede. Os vetores da rede podem ser descritos como:

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (\text{Eq. 2.13})$$

onde \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são os vetores da base da rede e n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros. Outro conceito importante é o de *rede recíproca*. Ela é expandida pelos vetores da base da rede direta, os quais são definidos por:

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \text{e} \quad \vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

A consequência disso é que a rede recíproca seja dada por:

$$\vec{G} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad (\text{Eq. 2.15})$$

onde h , k e l são números inteiros. O produto da rede recíproca pela rede direta é:

$$\vec{R}_n = 2\pi(h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + l\vec{a}_3) = 2\pi \times \text{inteiro} \quad (\text{Eq. 2.16})$$

onde a solução de

$$\vec{q} \cdot \vec{R}_n = 2\pi \times \text{inteiro} \quad (\text{Eq. 2.17})$$

deve satisfazer a condição:

$$\vec{q} = \vec{G} \quad (\text{Eq. 2.18})$$

Dessa forma, $F^{crystal}(\vec{q})$ não é nulo se, e somente se, \vec{q} coincide com o vetor da rede recíproca. Esta é a condição de Laue para a difração de uma rede cristalina.

2.2 Raios-X de Síncrotron para o Estudo de Nanossilicatos

Em suma, todas as contribuições descritas anteriormente para a expressão da intensidade de espalhamento $I(q)$ medida experimentalmente pode ser resumida na seguinte expressão:

$$I(q) \propto |G(q)|^2 L_p(q) \Phi(q) \quad (\text{Eq. 2.19})$$

onde $|G(q)|$ é o fator de estrutura de espalhamento, $L_p(q)$ é o fator de polarização e de Lorentz e $\Phi(q)$ é a função de interferência [4]. A seguir, será descrito separadamente cada um destes termos tendo como ênfase o caso dos sólidos lamelares, em específico as argilas.

Considerando que as amostras de Fluorohectoritas são centro-simétricas, pode-se usar o seguinte fator de estrutura:

$$G(q) = 2 \sum_j n_j f_j \left[\exp\left(-W_j q^2 / (4\pi)^2\right) \right] \cos(qZ_j) \quad (\text{Eq. 2.20})$$

onde a soma é feita sobre todos os átomos da célula unitária, com n_j sendo o número de átomos do tipo j que está na célula unitária e localizado na posição Z_j contada a partir do plano dos átomos de Mg e Li, considerados como a origem da estrutura. O fator de correção da temperatura é W_j (Debye-Waller) e f_j é o fator de estrutura de cada átomo.

Para o fator de polarização e de Lorentz a expressão é:

$$L_p = \frac{P}{\sqrt{1 - \zeta^2 q^2 (\zeta q)^{\nu+1}}} \quad (\text{Eq. 2.21})$$

onde $\zeta = \lambda/4\pi$ e P a contribuição da polarização, o qual depende da fonte de raios-X, como discutido anteriormente. O expoente ν está relacionado com o

número de cristais favoravelmente orientados para a intensidade difratada ser aceita no detector a um dado ângulo de Bragg, tal que $\nu = 1$ para pó perfeito e $\nu = 0$ para cristal perfeito [30]. Para nanossilicatos naturais e para medidas com resolução finita, ν pode ser um valor arbitrário entre esses dois limites [24].

Para obter as larguras dos picos deconvoluídos⁴ intrínsecos da amostra, deve-se ajustar uma função para a forma de pico e, normalmente, a pseudo-Voigt é utilizada nesta análise [31]. Essa função proposta é uma boa aproximação para a convolução das funções Lorentzianas e Gaussianas [32]:

$$\Phi(q) = \frac{2\eta}{\pi\Gamma(1+4(q-q_c)^2)} + 2\frac{1-\eta}{\Gamma} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} e^{-4\ln 2(q-q_c)^2/\Gamma^2} \quad (\text{Eq. 2.22})$$

onde Γ é a largura do pico experimental à meia altura e η é uma constante cujos valores variam entre 0 e 1 que indica a proporção da contribuição das funções Lorentziana e Gaussiana.

A largura de linha da componente Gaussiana é atribuída, geralmente, ao erro instrumental e é dada por:

$$\Omega_G = B_0 + B_1q + B_2q^2 + B_3q^3 + B_4q^4 \quad (\text{Eq. 2.23})$$

⁴Deconvolução é o processo baseado em algoritmo usado para reverter os efeitos da convolução. Nesse caso, esse processo fornece as contribuições experimental e instrumental da amostra, normalmente descritas por uma Gaussiana e uma Lorentziana.

As constantes B_1 até B_4 devem ser ajustadas (ver capítulo 3) aos valores de uma medida de um padrão de largura de linha. Para o caso das argilas, sua contribuição para a largura Ω_L está relacionada à uma forma de linha Lorentziana. Como as dimensões das argilas são pequenas na direção Z, os picos de Bragg são normalmente largos.

2.3 Alargamento de Linha de Raios-X

A informação principal que se obtém a partir do alargamento das linhas de raios-X é o tamanho das partículas, descrita pelo formalismo de Scherrer desde 1918 [33].

Entretanto, o método de Williamson-Hall [34] avalia os efeitos do alargamento dos picos devido não só ao tamanho das partículas, mas também ao *strain* da rede cristalina [35].

Segundo o método proposto por Scherrer, o alargamento do pico β_L pode ser escrito em função do tamanho da partícula L :

$$\beta_L = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (\text{Eq. 2.24})$$

onde K é uma constante que depende da forma do material e como exemplo, o valor atribuído à forma esférica é de 0,9, λ o comprimento de onda dos raios-X incidentes, θ o ângulo de Bragg. Assim, quanto maior a partícula, menor o alargamento do pico, e vice-versa.

A segunda principal fonte de alargamento dos picos de raios-X é o *strain*. Para se entender melhor como o *strain* contribui para o alargamento dos picos, consideremos apenas um cristalito:

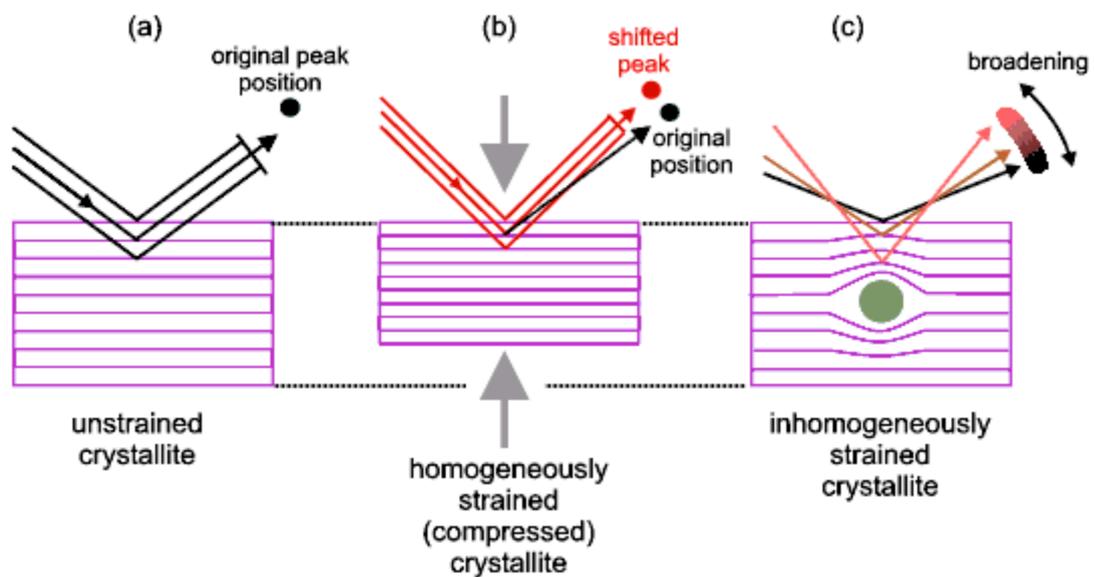


Figura 2.9: Espalhamento por um cristalito: (a) não deformado, (b) homogeneamente comprimido e (c) deformado de forma não homogênea. Figura obtida da referência [35].

A Fig. 2.9 (a) mostra a situação ideal de reflexão cuja largura seria descrita simplesmente pela fórmula de Scherrer (Eq. 2.24). Se existe uma compressão (*stress*) homogênea, ou seja, pela mesma quantidade em todo o material, o resultado seria apenas um deslocamento do pico (Fig. 2.9 b). Por outro lado, se o *strain* for não homogêneo, o pico será alargado (Fig. 2.9 c). Situações como defeitos estruturais ou vacâncias podem ocasionar *strain* não homogêneo [36].

A expressão para a contribuição do *strain* pode ser obtida a partir da Lei de Bragg (Eq. 2.11), o alargamento de pico β_s será:

$$\beta_s = \xi \operatorname{tg} \theta \quad (\text{Eq. 2.25})$$

em função do *strain* ξ onde:

$$\xi = \frac{\delta d}{d} \quad (\text{Eq. 2.26})$$

O problema que se segue é da possibilidade de se calcular o *strain* e o tamanho médio dos cristalitos a partir dos padrões de difração, ainda mais quando os dois estão presentes.

O método proposto por G. K. Williamson e seu estudante, W. H. Hall [34] está relacionado com o princípio de aproximação para o alargamento dos picos devido ao tamanho dos cristalitos (Eq. 2.24) e devido ao *strain* (Eq. 2.25).

O primeiro deles varia com o inverso do $\cos\theta$, enquanto o segundo varia com a $\tan\theta$. Se ambas as contribuições estão presentes, então seus efeitos combinados deveriam ser determinados por uma convolução. A simplificação desse método está em assumir tal convolução com uma simples soma. Usando a forma mais simples possível, a contribuição total para o alargamento dos picos é:

$$\beta_{TOTAL} = \beta_L + \beta_S = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} + \xi \tan\theta \quad (\text{Eq. 2.27})$$

Se multiplicarmos a Eq. 2.27 por $\cos\theta$, teremos:

$$\beta_{TOTAL} \cos\theta = \frac{K\lambda}{L} + \xi \sin\theta \quad (\text{Eq. 2.28})$$

e comparando com a equação padrão de uma reta, veremos que $\beta_{TOTAL} \cos\theta$ versus $\sin\theta$ dá uma reta com a componente da inclinação sendo o *strain* ξ e a intersecção com o eixo das ordenadas sendo $K\lambda/L$. Esse gráfico é o conhecido 'gráfico de Williamson-Hall' e é ilustrado esquematicamente na Fig. 2.10:

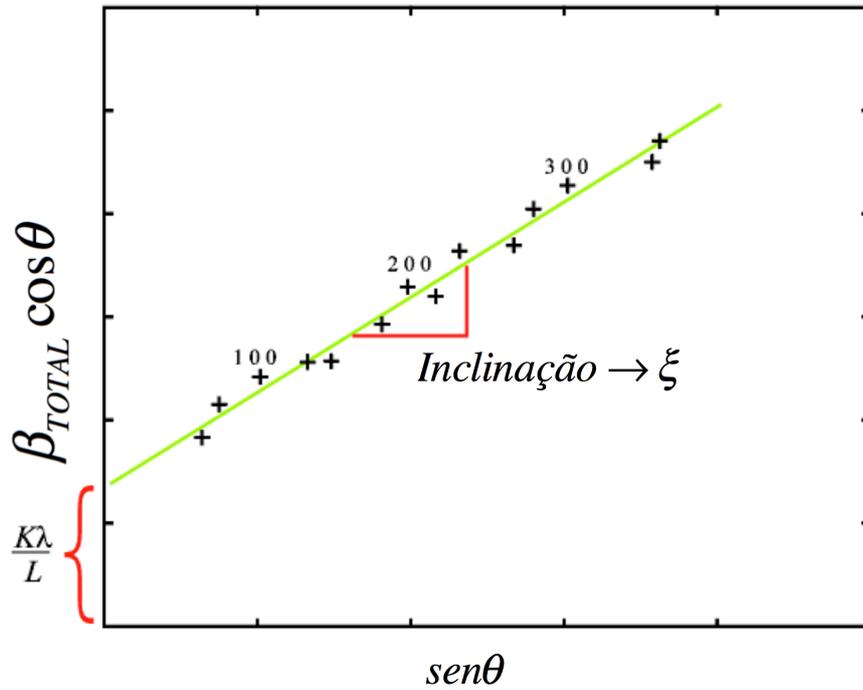


Figura 2.10: Ilustração esquemática do gráfico de Williamson-Hall. Figura adaptada da referência [35].

Note que é possível expressar o gráfico de Williamson-Hall no espaço recíproco. Dessa forma, a largura do pico à meia altura – *full width at half maximum* (FWHM) é descrito como:

$$\Omega = \frac{4\pi K}{L} + \xi q \quad (\text{Eq. 2.29})$$

onde L é o tamanho médio das partículas e q é a posição do pico no espaço recíproco dado pela relação:

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad (\text{Eq. 2.30})$$

É interessante assinalar os índices de Miller de cada ponto apresentado no *gráfico* de Williamson-Hall para ver se algum padrão emerge. No caso do exemplo da Fig. 2.10, várias reflexões ($h00$) aparentam estar ligeiramente acima da linha reta média, sugerindo que os cristalitos são menores na direção ($h00$).

2.4 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Um esquema dos principais componentes de uma Linha de Luz⁵ de uma fonte de 2ª geração pode ser vista na Fig. 2.11. É claro, há mais detalhes, mas muitos dos componentes mostrados podem ser encontrados na maioria das Linhas de Luz.

⁵Refere-se à toda instrumentação que leva o feixe até uma estação experimental, a qual utiliza a radiação produzida.

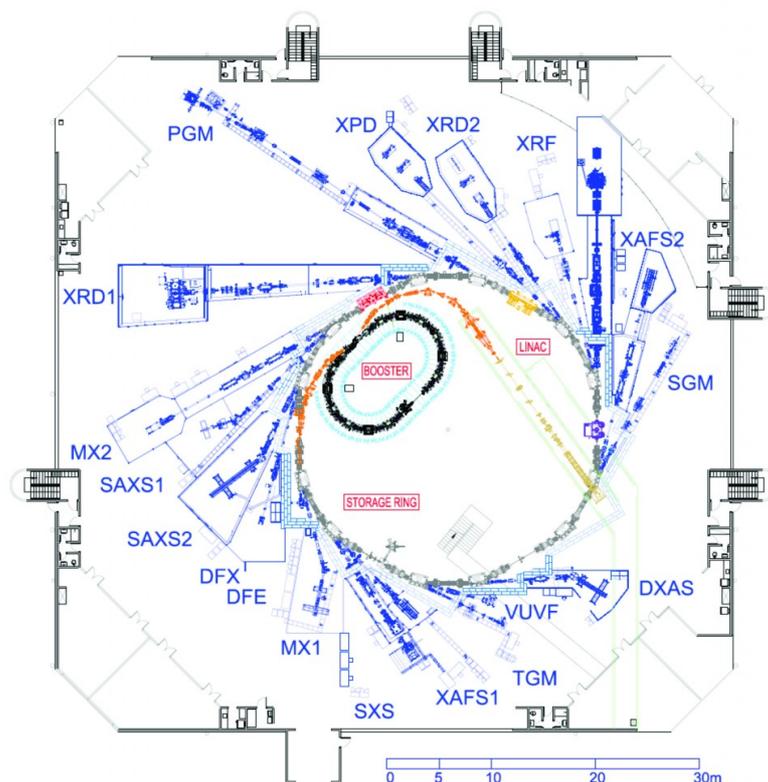


Figura 2.11: Disposição das Linhas de Luz do LNSL no anel de armazenamento.

Em uma instalação síncrotron, há muitas Linhas de Luz, onde cada uma é utilizada para um determinado campo de pesquisa. No LNSL, são quinze Linhas de Luz no total, sendo que sete são dedicadas ao estudo de materiais, isto é, a maneira que seus átomos e moléculas se arranjam no espaço.

Antes de o feixe chegar às cabanas⁶, é preciso entender como funciona a fonte de raios-X. Na verdade, os elétrons não seguem uma órbita circular no anel de armazenamento, percorrem seções retas onde dipolos magnéticos de

⁶Estação experimental de uma Linha de Luz.

inserção do tipo *bending magnet*, chamados *undulators* e *wiggles*, forçam os elétrons a oscilarem com pequenas amplitudes. A cada oscilação são emitidos raios-X e, caso a amplitude da oscilação seja pequena, esses raios-X serão coerentes e muito intensos.

As linhas utilizadas (Fig. 2.12) na aquisição de dados dessa tese de doutorado são a XRD1 e a XRD2:

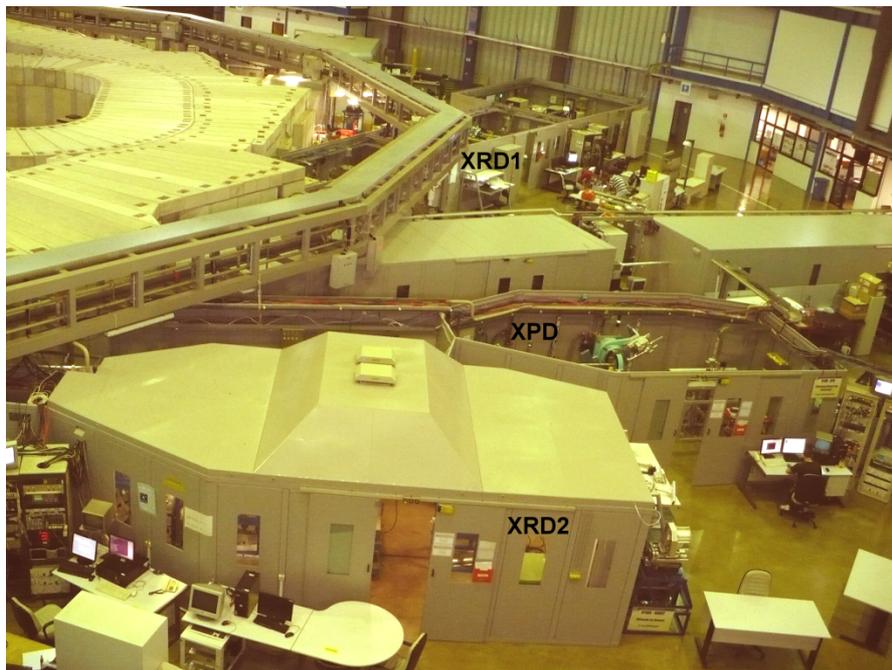


Figura 2.12: Linhas de Luz XRD1 e XRD2 utilizadas no LNLS.

Capítulo 3

Resultados e Análise de Dados

A argila estudada neste trabalho é a Fluorohectorita, descrita no Capítulo 1. A diferença entre as amostras está sempre relacionada ao tipo de íon intercalante. O processo mais comum de troca iônica é através da diálise⁷, que é um processo longo que leva cerca de três meses e é usualmente o processo utilizado no laboratório do Departamento de Física da NTNU.

⁷Diálise é um processo onde partículas passam de uma solução para outra através de uma membrana semipermeável, igualando as concentrações dessas soluções.

A seguir apresentaremos alguns resultados e análises de medidas realizadas no LNLS. O esquema a ser seguido foi estipulado no Capítulo 1 de acordo com os seguintes objetivos:

- 1) Classificar as reflexões (picos de raios-X) *in plane*, direções $(00l)$, e *out-of-plane*, direções $(00l)$, e essencialmente comparando os dados de OWL com outros estados de hidratação.
- 2) Conhecer a dinâmica da intercalação de água na Li-Fluorohectorita com vistas nos procedimentos estabelecidos no trabalho “PHYSICAL REVIEW E 66, 011303 (2002)” [4], que trata da Na-Fluorohectorita.
- 3) Investigar os pseudo-picos do tipo H-T [24] das Fluorohectoritas.
- 4) Estimar o grau de desordem da rede cristalina na direção de empilhamento da Li-Fluorohectorita em função da umidade relativa [25].
- 5) Repetir o procedimento de investigar a desordem da rede cristalina na direção de empilhamento da Ni-Fluorohectorita em função da umidade relativa.
- 6) Investigar a dinâmica de trocas catiônicas para as Fluorohectoritas [10].

As medidas de raios-X foram realizadas nas linhas XRD1 e XRD2 do LNLS e no SAXS NANOSTAR do *Complex Group* da NTNU. Todas as medidas foram feitas com temperatura e umidade relativa controladas.

A temperatura normalmente escolhida é a ambiente e se mantém constante durante todos os experimentos, mediante utilização de equipamentos de Banho Térmico. Porém, para as medidas das amostras desidratadas, a temperatura foi mantida constante à 120 °C, controlado através de Controlador PID (*proportional integral derivative*) com forno *in situ*. O controle da umidade relativa é feito utilizando ar seco (N₂) e ar úmido nas proporções desejáveis, como pode ser visto na Fig. 3.1.

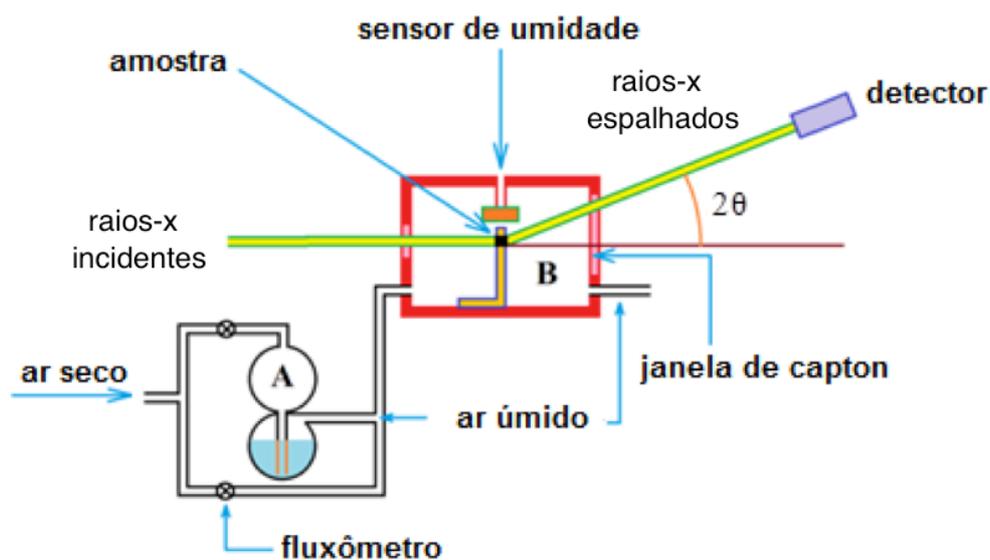


Figura 3.1: Esquema do aparato experimental de controle de temperatura e umidade relativa utilizadas nos experimentos de XRD e SAXS.

A produção de ar úmido é feita através do borbulhar de ar seco num frasco 'saturador'. O controle dos fluxos de ar seco e úmido, feito pelos fluxômetros, são os responsáveis pela umidade relativa requerida. Ao longo da realização desta tese de doutorado, melhorias foram feitas no controle de umidade, e atualmente, o controle é feito através de Controladores Mássicos Analógicos e Digitais – conforme Fig. 3.2, onde se consegue manter por um longo período valores de umidade relativa fluando em no máximo até 0,1 %.

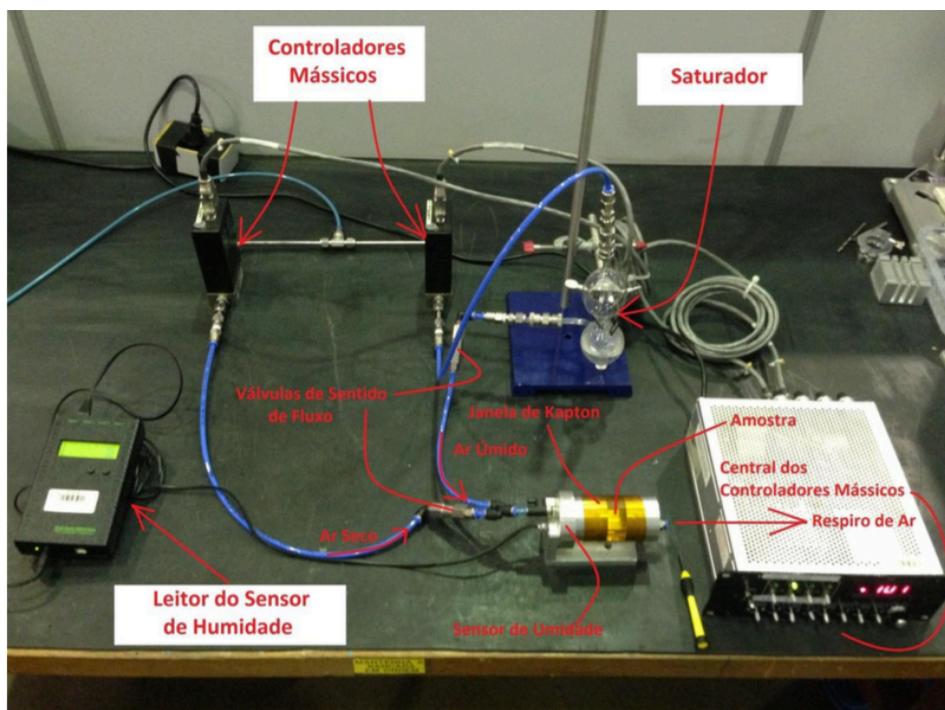


Figura 3.2: Equipamentos utilizados para controle da umidade relativa no interior da câmara de amostras: controladores mássicos, célula (câmara de amostras), sensor de umidade, leitor do sensor de umidade, válvulas de sentido de fluxo, saturador e mangueiras.

A seguir, apresentaremos os resultados dessa tese de doutorado de acordo com os objetivos apresentados no Capítulo 1.

3.1 Difratomia de Raios-X

A Fig. 3.3 mostra espectros “completos” da Li-Fluorohectorita e da Ni-Fluorohectorita para quatro estados de hidratação distintos de cada uma das amostras. A variação no espaço dos q é de 6,4 a 38 nm⁻¹. A região onde estão os picos (001) não é mostrada nesta figura porque sua intensidade é muito maior do que dos demais.

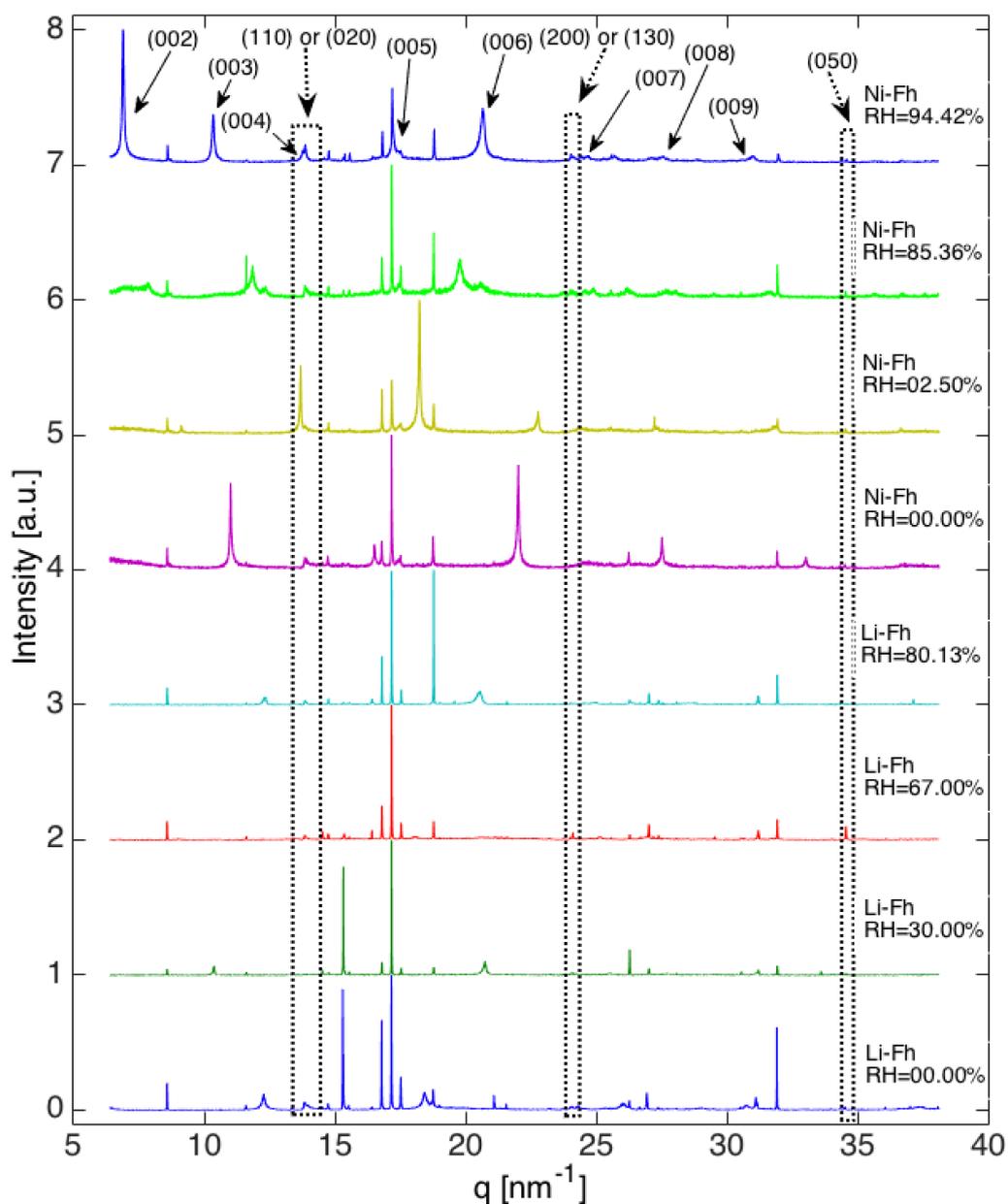


Figura 3.3: Padrões de difração da: a) Li-Fluorhectorita sob quatro estados distintos de hidratação: 0, 1, 1.5 e 2 WL, sob umidades relativas de 0,00; 30,00; 67,00 e 80,13 % respectivamente; e b) Ni-Fluorhectorita sob quatro estados distintos de hidratação: 0, 1, 2 e 3 WL, sob umidades relativas de 0,00; 2,50; 85,36 e 94,42 %, respectivamente.

Os picos de interesse deste estudo são os:

- a) *out-of-plane*, ou seja, os picos na direção (00*l*), que estão puramente relacionados com o processo de expansão das argilas;
- b) *in-plane*, que são os picos na direção (*hk*0) que não possuem nenhuma relação com o processo de expansão e podem ser utilizados como referência, por exemplo, em um processo que relaciona intensidades.

Na Fig. 3.3, os picos *in-plane* estão destacados em caixas: (110) ou (020) em 13,8 nm⁻¹; (200) ou (130) em 24,0 nm⁻¹; e (050) em 34,56 nm⁻¹.

Todos os picos apresentados na Fig. 3.3. foram ajustados e modelados segundo funções pertinentes (Eq. 3.1), e serão também apresentados e discutidos nas seções subsequentes, pois a partir destes ajustes, pode-se alcançar os demais objetivos apresentados segundo esquema do Capítulo 1.

$$I(q) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{(q - q_c)^2 + \left(\frac{1}{2}\Gamma\right)^2} \quad \text{Eq. (3.1)}$$

A função Lorentziana (Eq. 3.1) pôde ser utilizada em virtude das tradicionais pseudo-Voigts, uma vez que estes dados foram tomados com a utilização de um cristal analisador de Germânio, colimando o feixe

refletido/transmitido pela amostra exatamente na direção de Bragg deste cristal, e assim, reduzindo o *background* praticamente a zero e “afinando” os picos por reduzir a contribuição instrumental para o alargamento de linha. Na Eq. 3.1, $I(q)$ está relacionado com a intensidade medida, Γ é a largura total à meia altura FWHM e q_C é a posição do pico. Alguns exemplos destes ajustes podem ser visualizados na Fig. 3.4.

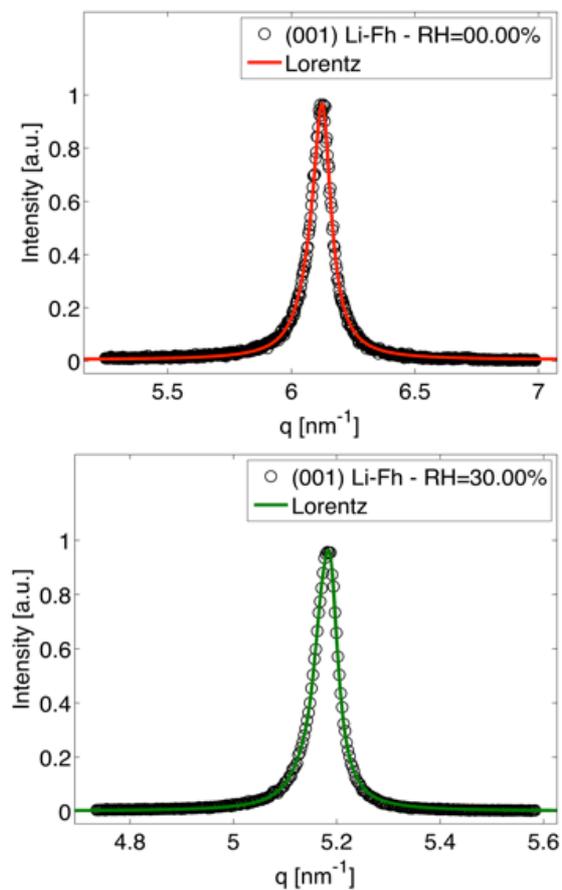


Figura 3.4: Exemplos de picos de Bragg ajustados através de funções do tipo Lorentzianas. De cima para baixo, estes são (001): Li-Fluorhectorita sob umidade relativa de 0,00 % e 30,00 %.

As posições dos picos *in-plane* foram calculados como segue:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} \right) \quad (\text{Eq. 3.2})$$

para o caso monoclinico [37] com parâmetros cristalográficos de refinamentos de estrutura de um cristal simples de Fluorohectorita [38], onde $\beta = 93,92^\circ$, $a = 5,2435 \text{ \AA}$ e $b = 9,0891 \text{ \AA}$. Estes valores foram obtidos da referência [38] para o caso da Na-Fluorohectorita. Como, ao trocar o cátion Na^+ por Li^+ ou Ni^{2+} , a única alteração que existe é na direção de empilhamento c , os valores das constantes de rede a , b e do ângulo β permanecem constante.

3.2 Dinâmica de Intercalação de Água nos Nanoporos da Fluorohectorita

Para investigar a dinâmica de intercalação de água na Li-Fluorohectorita, foram conduzidos estudos por difração de raios-X de síncrotron. Padrões de difração ao longo da direção de empilhamento (direção z) foram obtidos por geometria de reflexão e transmissão da amostra na linha XRD1 do LNLS. Conforme a frente de umidade entra na amostra, as moléculas de água solvatam os íons intercalantes (Li) e assim fazem com que

a amostra expanda. Devido a esse processo de expansão, o espaçamento basal aumenta, e assim, os picos de Bragg (001) se “movem” para a esquerda.

O processo de intercalação de água entre as plaquetas pode ser controlado através da temperatura e da umidade relativa. A medida que as moléculas de água intercalam nos nanoporos, surgem estados de hidratação bem definidos e que são classificados em números de camadas de água (*water layer - WL*).

Para o caso da Li-Fluorohectorita, os estados de hidratação são o de zero, uma, uma e meia, duas e três WL, conforme mencionado no Capítulo 1. Estes estados de hidratação são estáveis, bem definidos e herdaram a nomenclatura da mesma amostra com o íon intercalante Na [4].

A distância basal da Li-Fluorohectorita também aumenta, uma vez que o pico (001) desaparece da posição inicial e aparece em uma posição mais à esquerda, ou seja, valores inferiores no espaço dos q .

A Fig. 3.5 mostra a evolução do pico (001) em função da umidade relativa. Devida à intercalação de água, os planos cristalinos se movem de forma a se afastarem um do outro e o pico de difração se desloca para a esquerda. De acordo com o valor da umidade relativa, a amostra como um todo pode estar em um estado puro de hidratação ou coexistir em dois estados

distintos de hidratação. Por exemplo, à 65,00 % de umidade relativa, a Li-Fluorohectorita está totalmente no regime de 1,5 WL, porém, à 50,00 %, sob as mesmas condições de temperatura, a Li-Fluorohectorita encontra-se parcialmente em 1 WL e 1,5 WL [39].

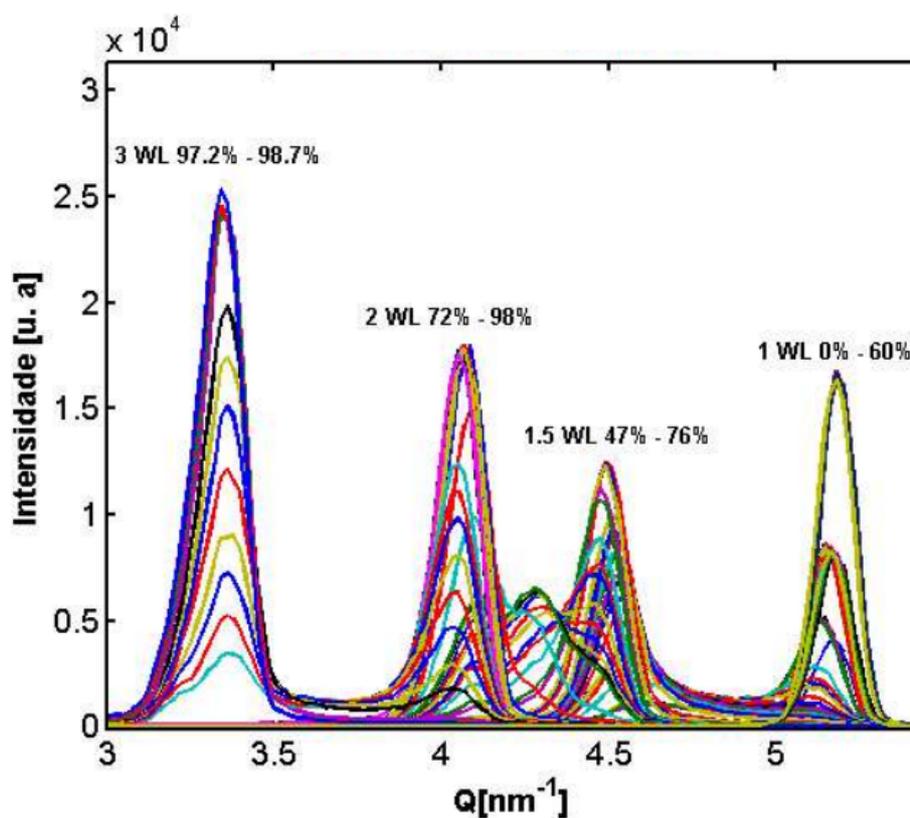


Figura 3.5: Região dos picos (001) dos difratogramas da Li-Fluorohectorita obtidos na Linha de Luz XRD1 do LNLS com temperatura constante de 25,0 °C e umidade relativa de 0,00 % a 98,70 %. À temperatura de 25,0 °C o pico de 0 WL não foi encontrado [39].

Neste mesmo trabalho [39], foi produzida uma figura tridimensional com os mesmos dados experimentais utilizados na Fig. 3.5, que são apresentadas

na Fig. 3.6. Nesta, pode-se observar melhor a justaposição de valores de umidade relativa para diferentes estados de hidratação. Estas justaposições são apresentadas sob a mesma cor. Observe que a amplitude de um dos picos diminui a medida que a amplitude do outro aumenta.

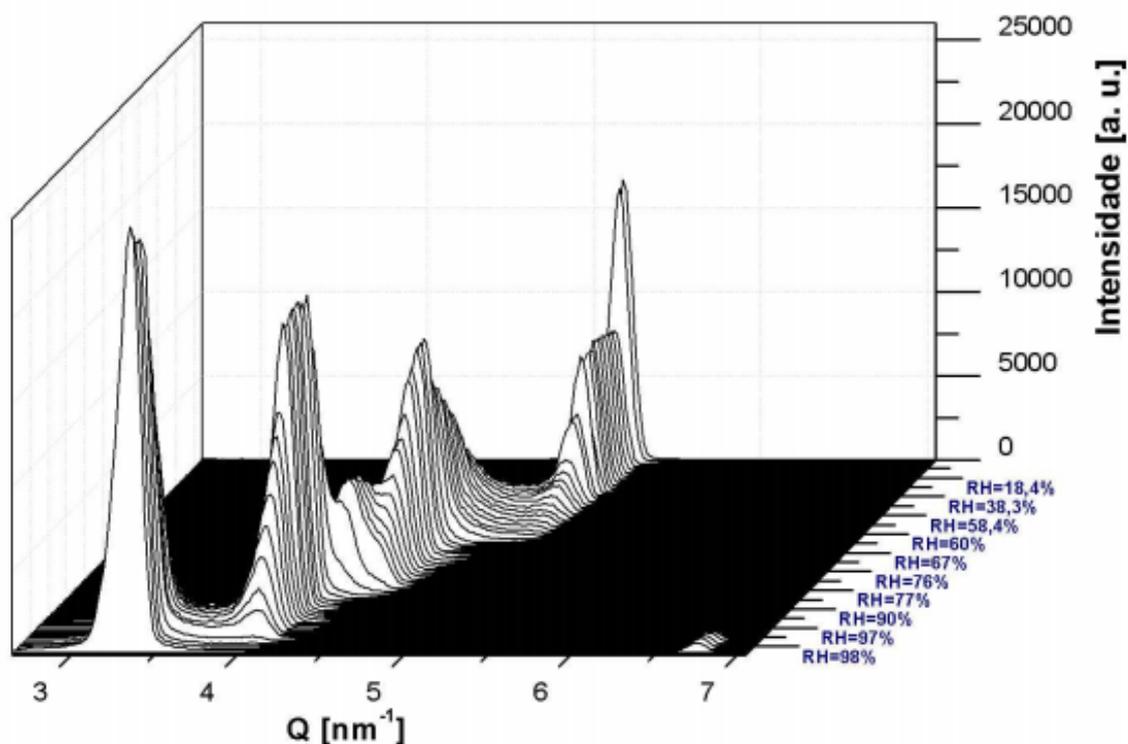


Figura 3.6: Visualização tridimensional da região dos picos (001) dos difratogramas da Li-Fluorohectorita obtidos na Linha de Luz XRD1 do LNLS com temperatura constante de 25 °C e umidade relativa de 0,00 % a 98,70 %. À temperatura de 25 °C o pico de 0 WL não foi encontrado [39].

O estado de hidratação de 1,5 WL da Li-Fluorohectorita existe porque, como o íon de Lítio tem raio atômico menor do que o íon de Sódio, permite que as moléculas de água que solvatem os íons de Lítio intercalantes, os solvatem

de forma a preencherem os espaços hexagonais que formam a base tetraédrica do plano lamelar [16].

Todos os picos de Bragg apresentados na Fig. 3.6 foram ajustados por funções do tipo pseudo-Voigt (Eq. 2.22) e assim suas posições de pico foram obtidas. Utilizando-se então a Eq. 3.3, obteve-se as distâncias basais d e então gerou-se a Fig. 3.7, a qual apresenta estas distâncias basais d em função da umidade relativa.

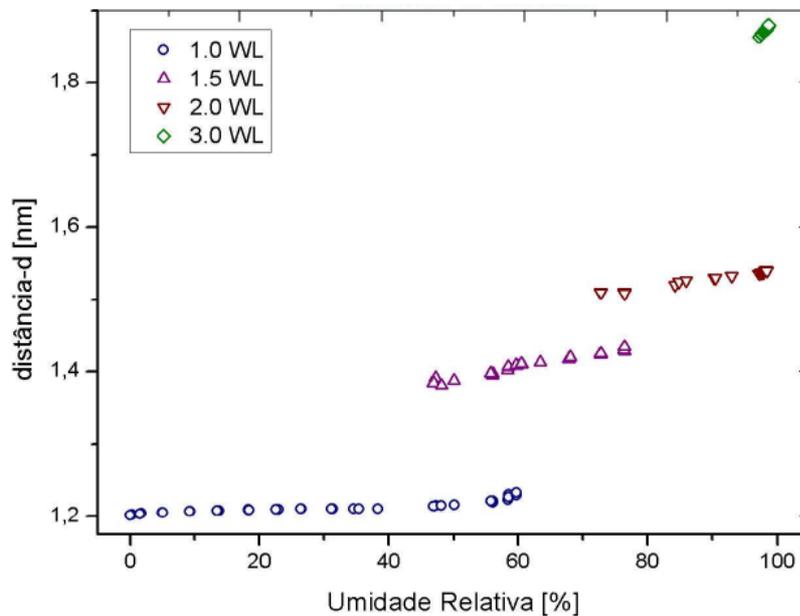


Figura 3.7: Distância interplanar d em função da umidade relativa da Li-Fluorohectorita à temperatura constante de 25,0 °C. Figura obtida da referência [39].

É possível haver estados de intercalação aleatórios em tais sistemas, possivelmente resultando em picos de espalhamento do tipo H-T [24]. Esses picos serão melhores discutidos a seguir.

3.3 Picos do tipo Hendricks-Teller (H-T)

A partir dos espectros de raios-X em função da umidade relativa da Li-Fluorohectorita (veja Fig. 3.8 como exemplo), foram geradas figuras tridimensionais (veja Fig. 3.9 como exemplo) com o intuito de se observar a evolução dos estados de hidratação e selecionar as regiões de interesse: picos puros *out-of-plane* ($00l$), picos de altas ordens, picos que surgem a partir da coexistência aleatória de dois estados de hidratação (picos do tipo H-T) e picos *in-plane*.

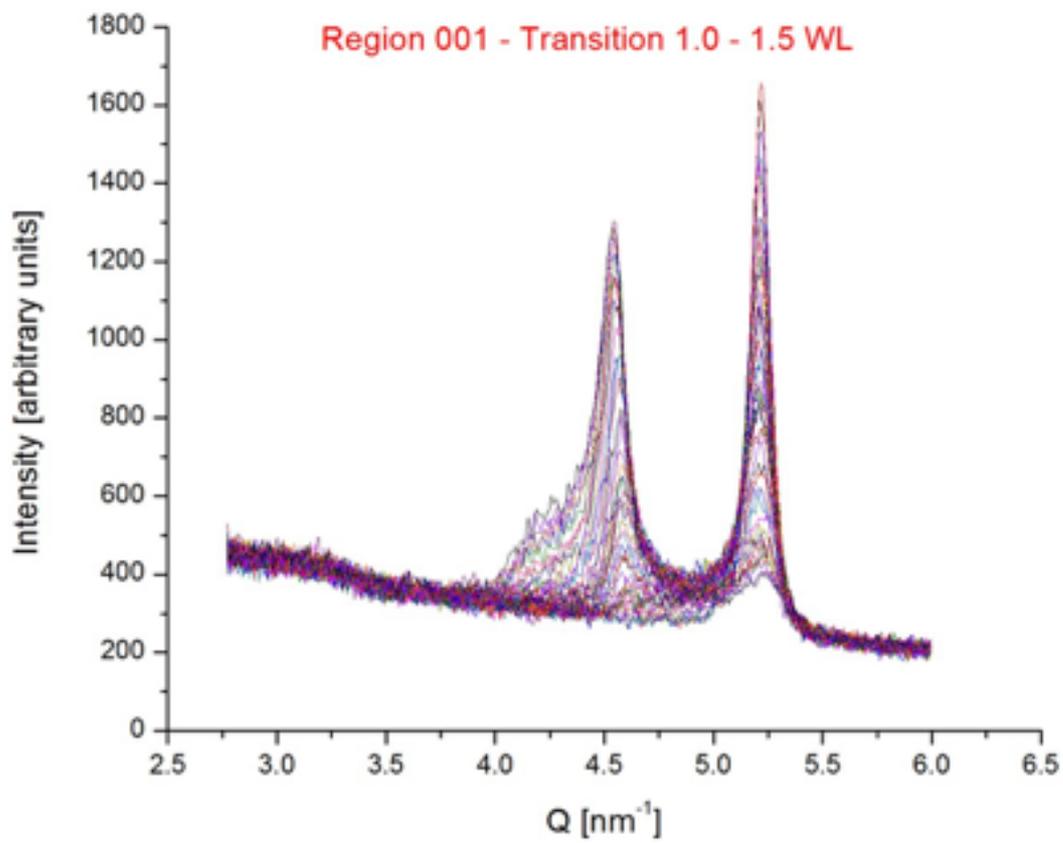


Figura 3.8: Visualização bidimensional de um exemplo de transição de estados de hidratação da Li-Fluorhectorita: de 1 WL para 1,5 WL.

As figuras Fig. 3.8 e Fig. 3.9 mostram a transição de estado de hidratação de 1 WL para 1,5 WL. Essas figuras foram geradas a partir de experimentos de espalhamento de raios-X realizados na Linha de Luz XRD1 do LNLS (proposta: XRD1-12479). Pode-se ver a diminuição do número de espalhadores no regime de 1 WL e o aumento do número de espalhadores no

regime de 1,5 WL (diminuição da intensidade do pico), conforme a umidade relativa aumenta.

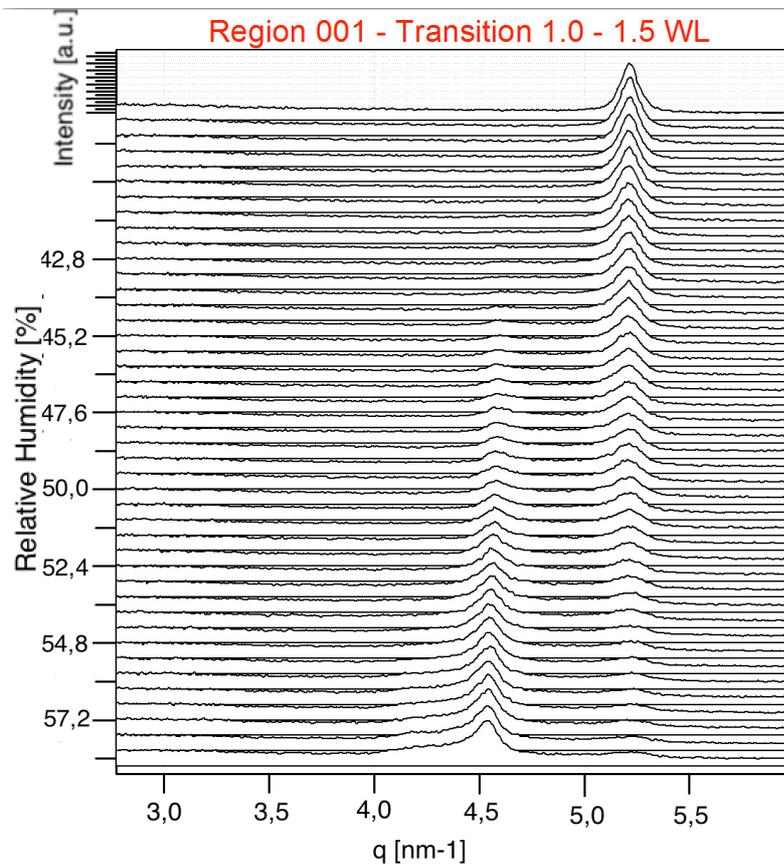


Figura 3.9: Visualização tridimensional de um exemplo de transição de estados de hidratação da Li-Fluorohectorita: de 1 WL para 1,5 WL.

É possível observar na Fig. 3.9 que, quando a amostra está à 50,00 % de umidade relativa, os padrões de difração de raios-X mostram que a Li-Fluorohectorita está parcialmente no regime de hidratação de 1 WL e parcialmente em 1,5 WL.

Uma outra situação é o que ocorre na Fig. 3.10, onde se vê claramente a transição contínua do estado de hidratação 1,5 WL para o estado 2 WL. Essa situação leva à interpretação de que a distância basal entre esses dois estados varia também de forma contínua. Entretanto, estamos em uma região de transições discretas.

A explicação disso pode estar no tipo de coexistência desses dois estados.

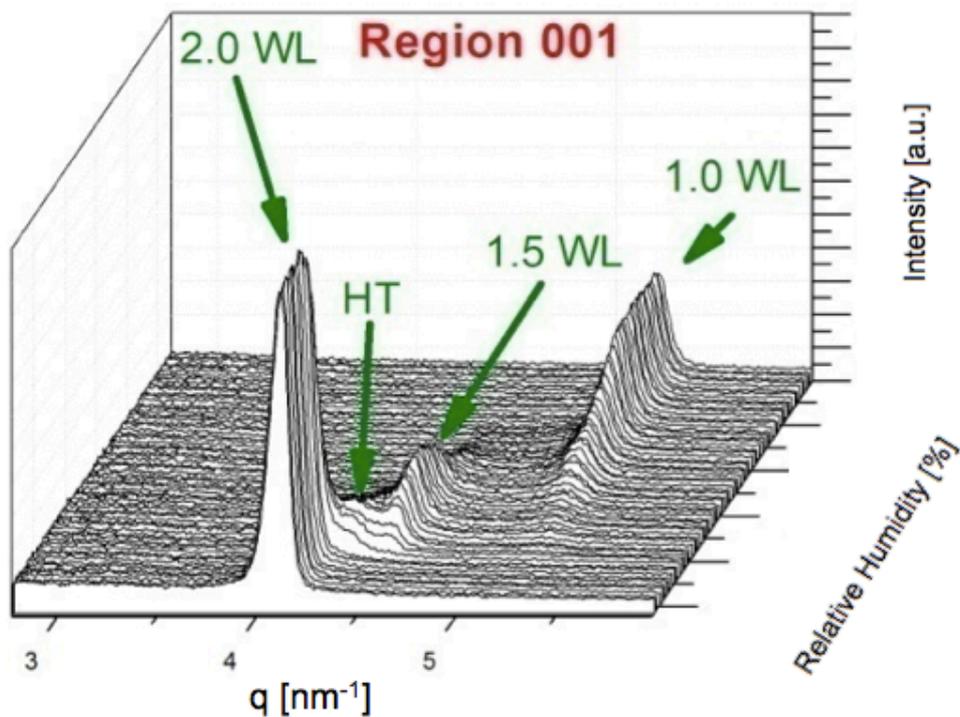


Figura 3.10: Visualização tridimensional de um exemplo de transições de estados de hidratação da Li-Fluorohectorita: de 1 WL até 2 WL.

Quando da coexistência de dois estados de hidratação distintos, é possível o surgimento de pseudo-picos intermediários que não são picos de Bragg, mas picos do tipo H-T [24]. Tais picos têm esse nome pois, em um trabalho publicado em 1942, ambos, o Hendricks e o Teller, explicaram o porquê do surgimento destes picos intermediários em sistemas bilamelares como sendo devido a existência aleatória destes picos puros de Bragg.

Para o caso da Li-Fluorohectorita, os picos do tipo H-T são mais evidentes na transição de estados de hidratação de 1,5 WL para 2 WL, quando estes dois estados envolvidos coexistem.

O modelo de H-T permite calcular perfis de difração a partir da coexistência aleatória de tipos ordenados de materiais estratificados. No caso das argilas que estudamos, a mudança de estado de hidratação não é abrupta e faz com que haja coexistência de tais estados num regime intermediário. Por exemplo, vê-se claramente o surgimento de um pico adicional entre os picos originais de 1,5 WL e 2 WL (Fig. 3.10). Este pico desloca-se de um lado para o outro à medida que um estado desaparece (1,5 WL) e o outro aparece (2 WL).

Uma das expressões do referido artigo é mostrada abaixo, para o caso da coexistência aleatória de duas espécies, ou estados A e B.

$$\Phi = \frac{2P_A P_B \sin^2 \left(\pi q \left[\frac{1}{q_{1.5WL}} - \frac{1}{q_{1.0WL}} \right] \right)}{1 - 2P_A P_B \sin^2 \left(\pi q \left[\frac{1}{q_{1.5WL}} - \frac{1}{q_{1.0WL}} \right] \right) - P_A \cos \left(\frac{2\pi q}{q_{1.5WL}} \right) - P_B \cos \left(\frac{2\pi q}{q_{1.0WL}} \right)} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde P_A e P_B se referem à proporção das espécies A e B nas posições $q_{1.5WL}$ e $q_{1.0WL}$ da célula unitária. O total deve ser $P_A + P_B = 1$. Para a referida simulação, foram utilizados dados referentes aos estados de 1 WL e 1,5 WL, à título de exemplo (Fig. 3.11).

Para demonstrar que os picos do tipo H-T surgem da coexistência de dois picos originais e de suas proporções, foi feita a simulação com parâmetros experimentais adquiridos nas medidas de difração de raios-X:

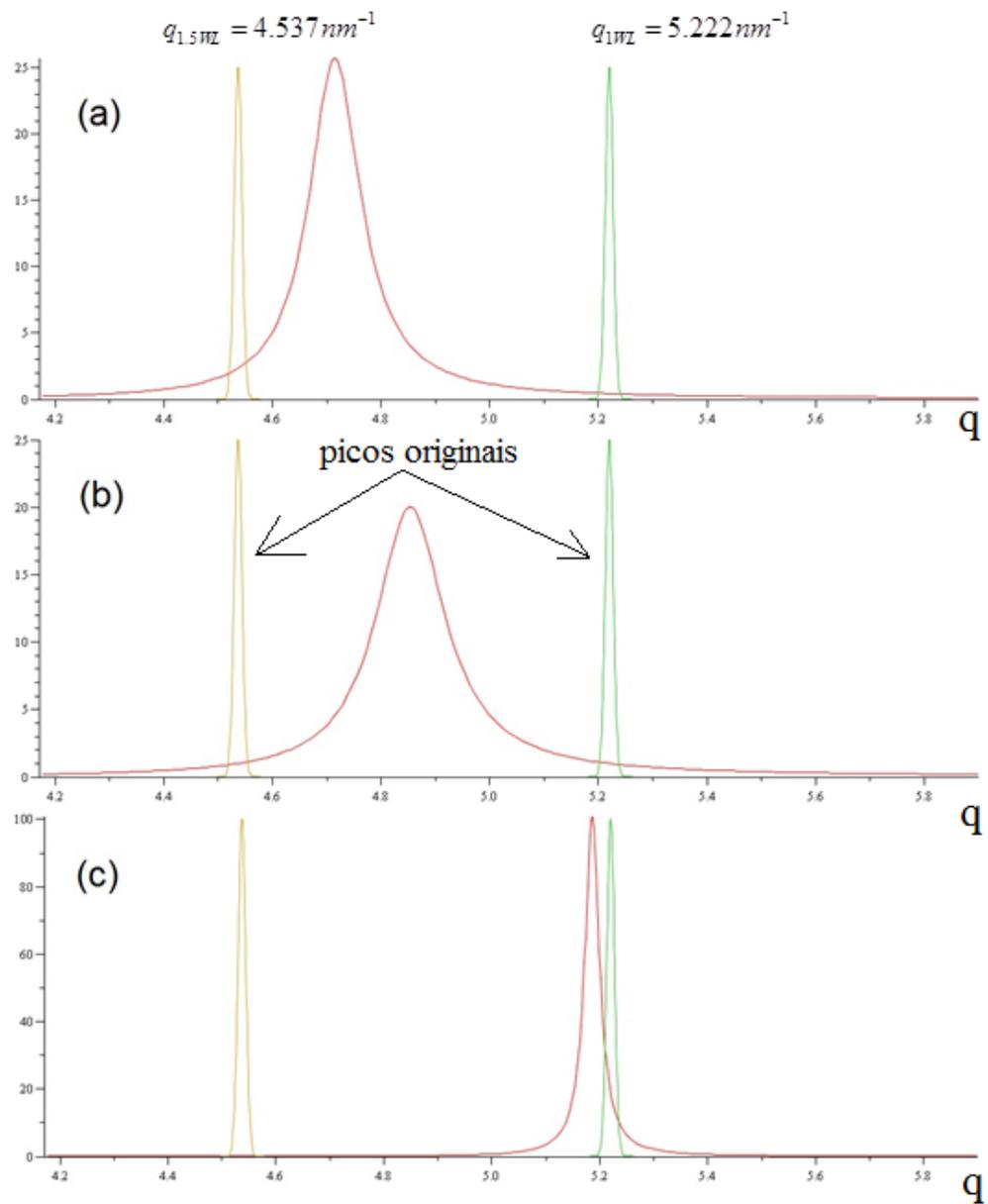


Figura 3.11: Simulação com (a) $P_A = 0.3$ e $P_B = 0.7$; (b) $P_A = P_B = 0.5$; e (c) $P_A = 0.05$ $P_B = 0.95$.

Para gerar os gráficos apresentados na Fig. 3.11, foi escolhida a transição de 1 WL para 1,5 WL na região da reflexão 001, onde $q_{1WL} = 5,222 \text{ nm}^{-1}$ e $q_{1,5WL} = 4,537 \text{ nm}^{-1}$.

No trabalho 'Synchrotron X-ray scattering studies of Li-Fluorhectorite synthetic clay: Random intercalation states' [12], foi realizado o estudo dos picos do tipo H-T para a amostra de Li-Fluorhectorita considerando apenas as reflexões (001), veja Fig. 3.12:

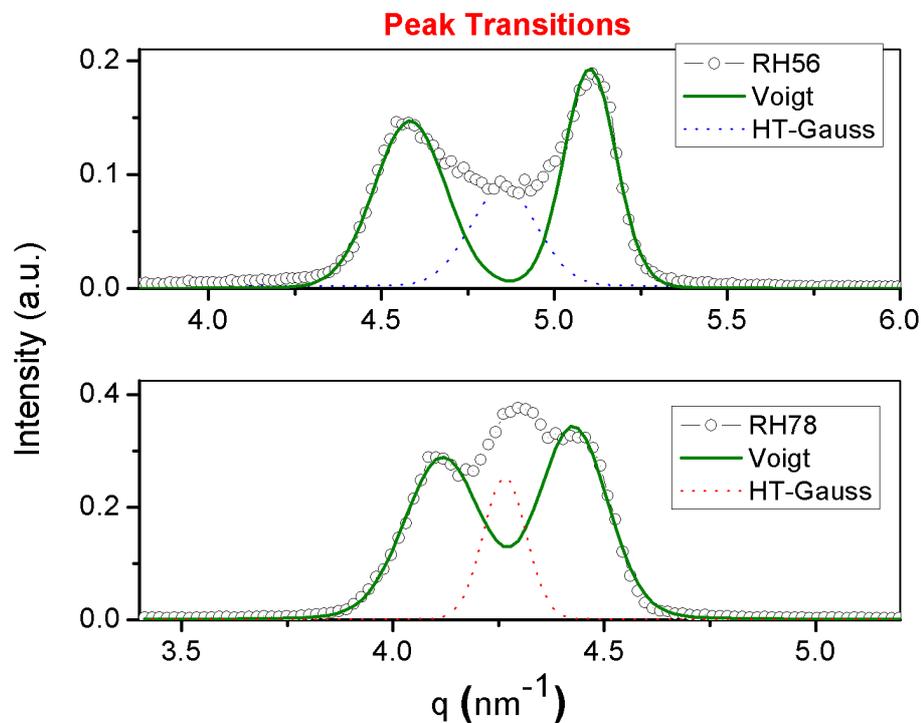


Figura 3.12: (a) Umidade relativa de 56,00 %, correspondendo à transição entre 1 WL e 1,5 WL. (b) Umidade relativa de 78,00 %, correspondendo à transição entre 1,5 WL e 2 WL. Os picos foram ajustados com Gaussianas (Eq. 3.5) considerando uma mistura aleatória de picos puros do tipo H-T [3].

A Fig. 3.12 mostra duas situações onde visivelmente vê-se a presença de picos intermediários do tipo H-T ajustados por funções Gaussianas (Eq. 3.5):

$$\Phi(q) = \frac{2}{\Gamma} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{q-q_c}{\Gamma} \right)^2} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

onde a largura ajustada é grande para simplesmente utilizar a expressão (Eq. 3.4), e isso pode significar que não existam duas únicas proporções de coexistência de estados de hidratação, mas sim uma distribuição delas.

Este trabalho [3] nos incentivou a fazermos medidas nos picos de alta ordem, ou seja, nos picos das reflexões superiores: (002), (003), (004), (005) e (006) com o intuito de procurar picos do tipo HT isolados. Alguns deles foram identificados e estão mostrados na Fig. 3.13:

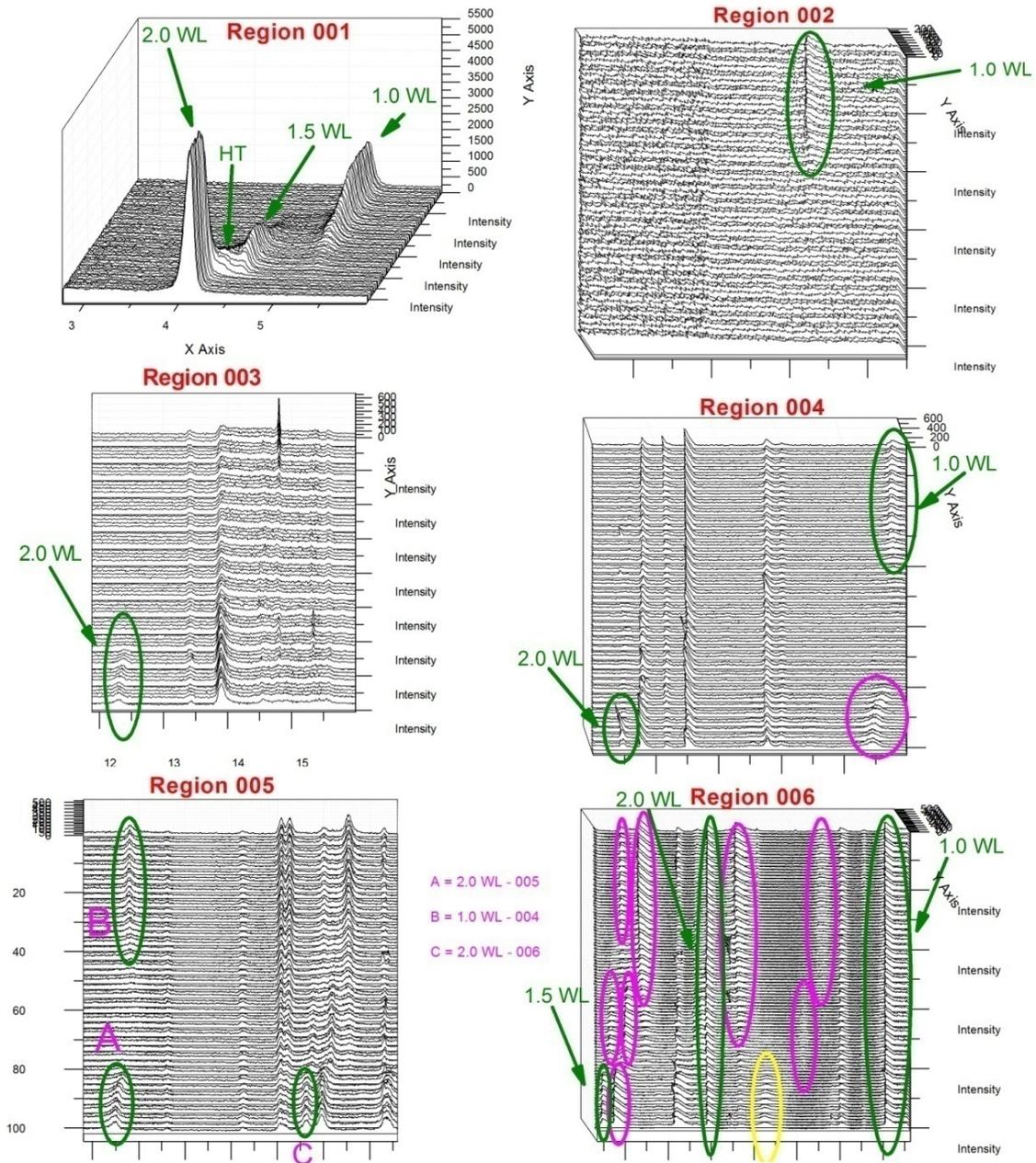


Figura 3.13: Difratoqramas tridimensionais. Em cada gráfico, da esquerda para a direita, crescem os valores de 'q', e de cima para baixo crescem os valores da umidade relativa.

Os picos que se movem lateralmente são aqueles identificados como do tipo H-T e podem ser observados na região (001) (identificado por “HT”), na região (003) (coincidindo com o pico de duas camadas de água), na região 004 (identificado com a cor rosa), na região 005 (identificado por “A”, coincidindo com o pico de duas camadas de água) e na região 6 (identificado com a cor amarela).

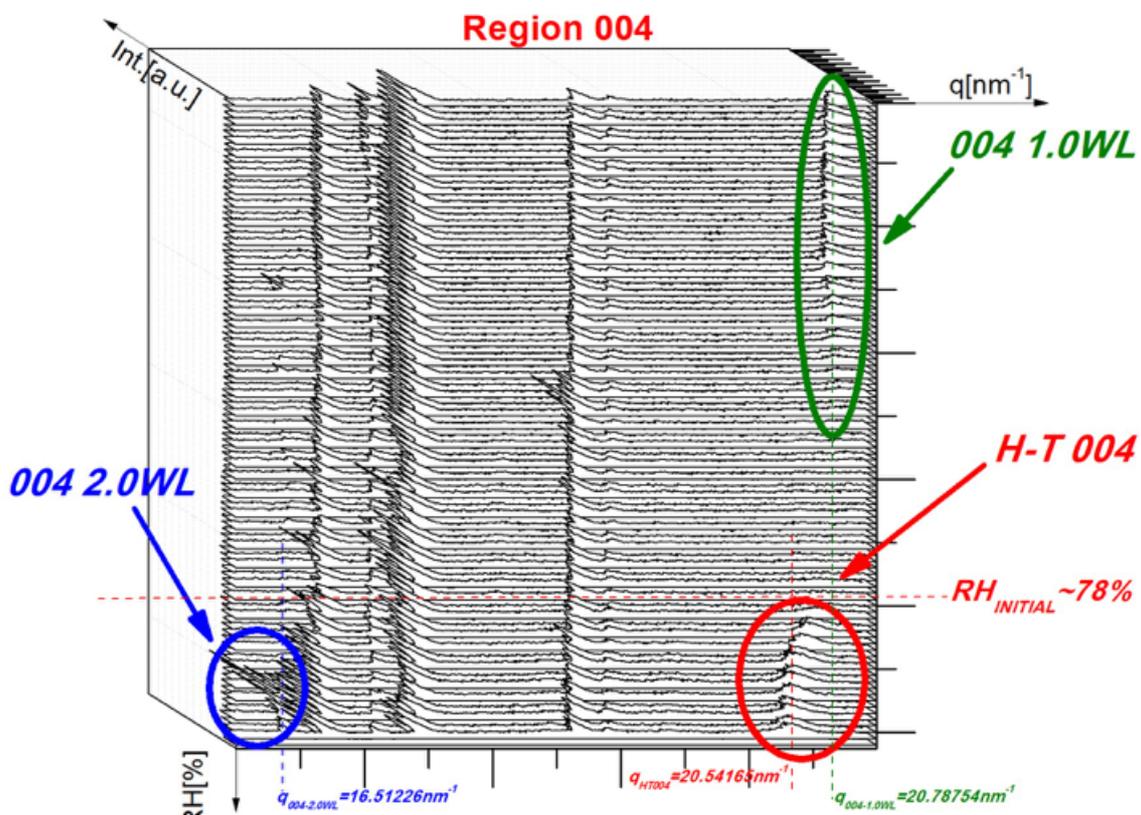


Figura 3.14: Difratoograma tridimensional, onde da esquerda para a direita crescem os valores de ‘q’, e de cima para baixo crescem os valores da umidade relativa.

Na região de quarta ordem representada na Fig. 3.14, o pico do tipo H-T também aparece em $q = 20,79 \text{ nm}^{-1}$. Também foram identificados os picos

(004) de 1 WL e de 2 WL. Neste caso, o pico do tipo H-T surge a partir de aproximadamente 78 % de umidade relativa.

Com essa análise qualitativa de identificação de possíveis candidatos à picos do tipo H-T, não foram encontrados picos representativos o suficiente para a utilização da expressão de H-T (Eq. 3.4).

3.4 Desordem de Empilhamento da Li-Fluorohectorita

O estudo da Li-Fluorohectorita, sob diferentes condições de umidade relativa foi feito mapeando os picos de Bragg de XRD de síncrotron (*00l*), a fim de estimar a desordem de empilhamento em função da umidade relativa. Um comportamento não linear do empilhamento das lamelas foi observado. Sob condições de umidade relativa ambiente, o *strain* interlamelar é mínimo. Porém, o *strain* aumenta não linearmente se as condições são diferentes daquela do ambiente natural.

O empilhamento das plaquetas pode ser alterado devido à quantidade de água que intercala na Li-Fluorohectorita. A desordem na direção de empilhamento pode ser caracterizada em termos de um *strain*.

Para investigar o *strain* na direção de empilhamento da Li-Fluorohectorita, foi utilizado o método de análises Williamson-Hall [34], descrito na seção 2.3 (veja Fig. 3.18).

Estudos prévios [40] indicaram nanocompostos obtidos a partir de Fluorohectoritas modificadas com espaçamento interlamelar de 0,95 nm têm *strain* em um intervalo de 0,1 %.

Os experimentos de XRD foram feitos com a Li-Fluorohectorita à temperatura constante de 25,0 °C, sob diferentes condições de umidade relativa (0,00; 30,00; 67,00; e 80,13 %) representando os estados de hidratação estáveis da amostra, sem a coexistência com outros estados.

Exemplos dos picos (001) mapeados nesse experimento são mostrados na Fig. 3.15.

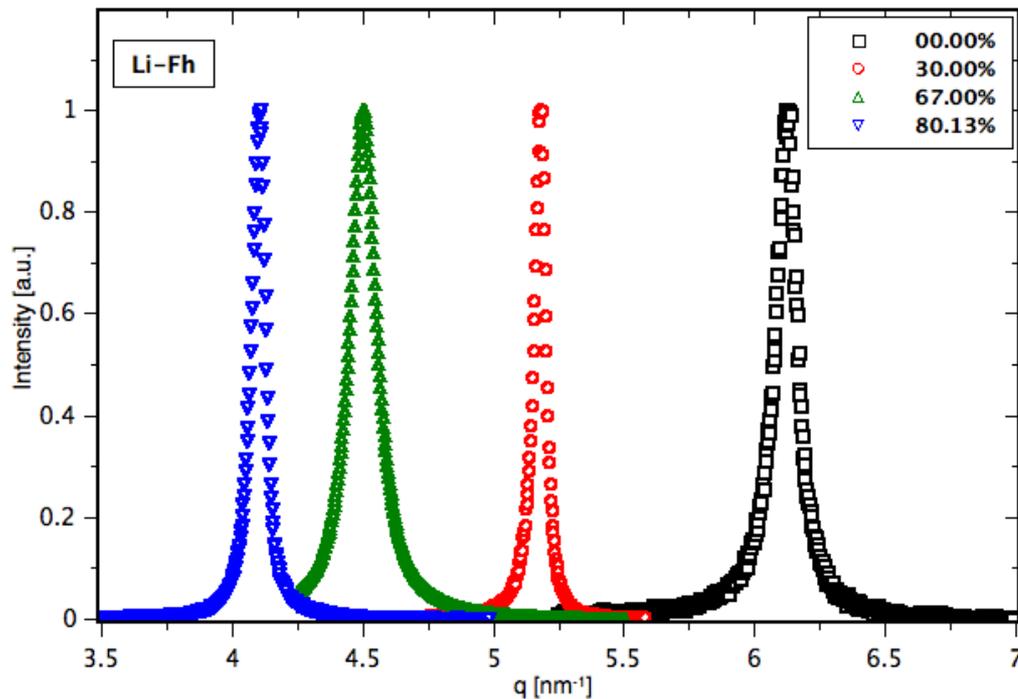


Figura 3.15: Espectros representantes dos picos (001) de Bragg da Li-Fluorhectorita à quatro valores diferentes de umidade relativa exemplificando alguns dos picos utilizados aqui para se estudar a desordem das amostras na direção de empilhamento das lamelas (direção (001)).

Picos de alta ordem também foram medidos até o oitavo múltiplo, dependendo da umidade relativa.

Espectros de XRD “completos” da Li-Fluorhectorita são mostrados na Fig. 3.16. O intervalo mostrado nessa figura é de 6,40 a 38,11 nm⁻¹. A região onde estão os picos (001) não é mostrada porque sua intensidade é muito maior do que aqueles aqui apresentados.

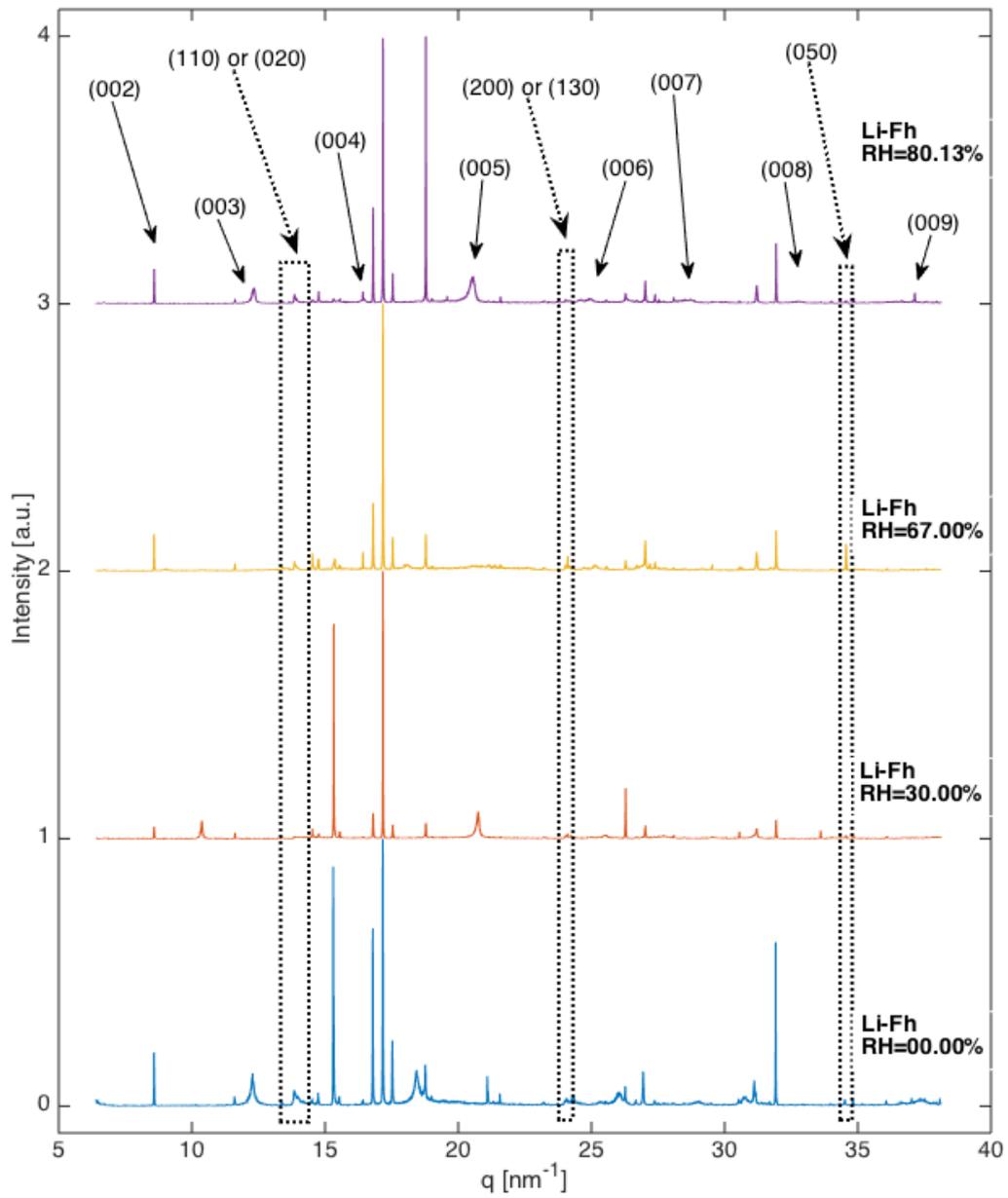


Figura 3.16: Padrões de difração unidimensionais da Li-Fluorohectorita à 0,00 %, 30,00 %, 67,00 % e 80,13 % de umidade relativa.

Para as análises, todos os picos *out-of-plane* (001) foram identificados e analisados. Os picos identificados estão destacados no primeiro espectro no topo da figura, entretanto, eles existem em todos os demais espectros também.

Os picos *in-plane* estão destacados em caixas: (110) ou (020) à $13,8 \text{ nm}^{-1}$; (200) ou (130) à $24,0 \text{ nm}^{-1}$; e (050) à $34,56 \text{ nm}^{-1}$. Os picos mostrados na Fig. 3.16 foram ajustados através de funções Lorentzianas descritas na Eq. 3.1. Alguns exemplos de ajustes são mostrados na Fig. 3.17:

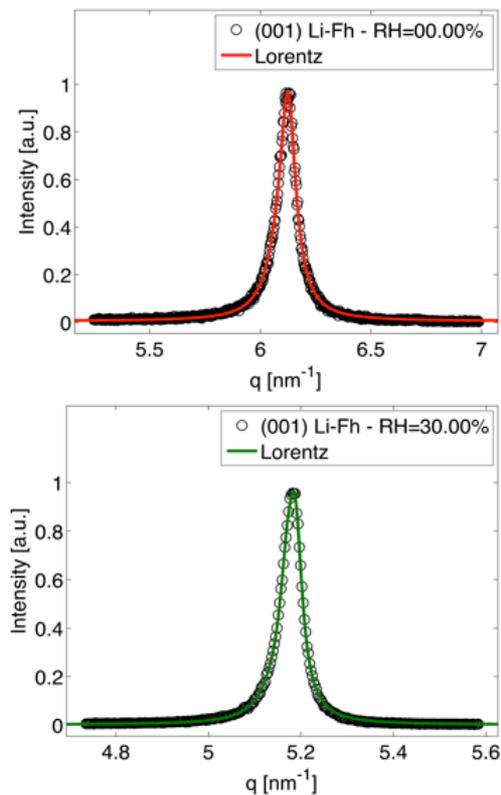


Figura 3.17: Exemplos de picos de Bragg ajustados com funções Lorentzianas. De cima para baixo: pico (001) da Li-Fluorohectorita à 0,00 % de umidade relativa e pico (001) da Li-Fluorohectorita à 30,00 %.

A Fig. 3.18 mostra alguns exemplos dos “gráficos de Williamson-Hall” gerados a partir das FWHM obtidas dos ajustes da Fig. 3.17:

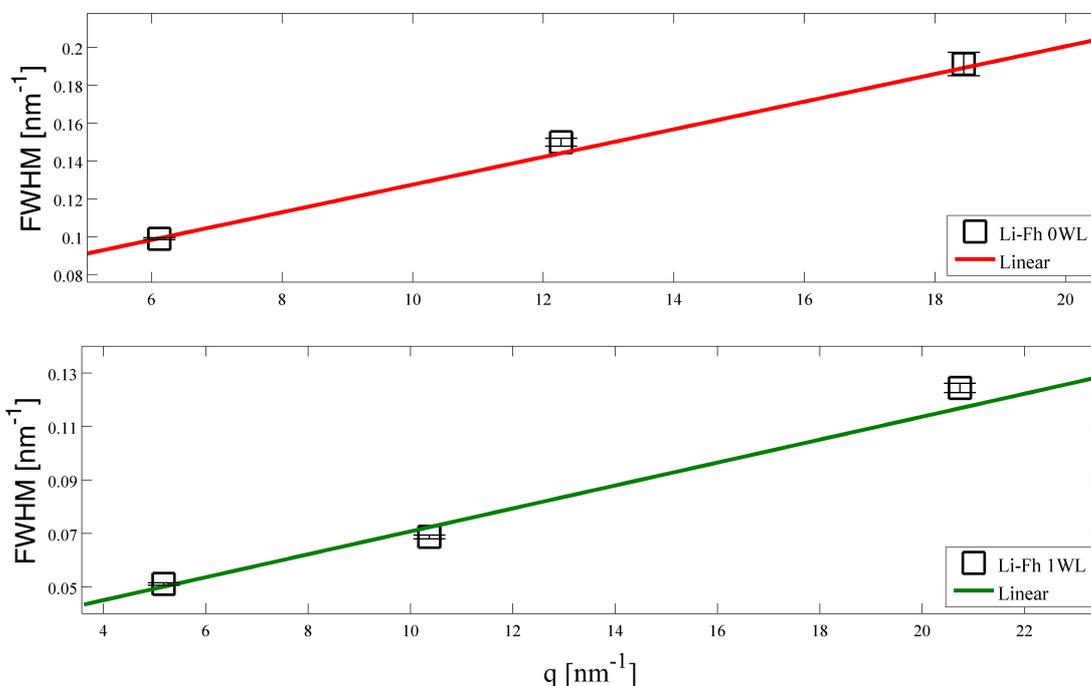


Figura 3.18: Gráfico de Williamson-Hall: FWHM dos picos de Bragg (001) obtidos a partir dos procedimentos de ajuste através da Eq. 3.1. As linhas retas foram ajustadas e sua inclinação dá o strain, e o ponto de intersecção no eixo das FWHM extrapolado para $q = 0$ dá o tamanho médio dos cristalitos.

Os valores dos strains obtidos são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Strain da Li-Fluorhectorita sob diferentes condições de umidade relativa e seus erros associados calculados a partir do método de análise de Williamson-Hall.

RH [%]	Strain ξ	Erro do Strain
0,00	0,007	$\pm 0,001$
30,00	0,004	$\pm 0,007$
67,00	0,0053	$\pm 0,0003$
80,13	0,0081	$\pm 0,0005$

Na Fig. 3.19, mostra-se a evolução do *strain* em função da umidade relativa para a Li-Fluorohectorita:

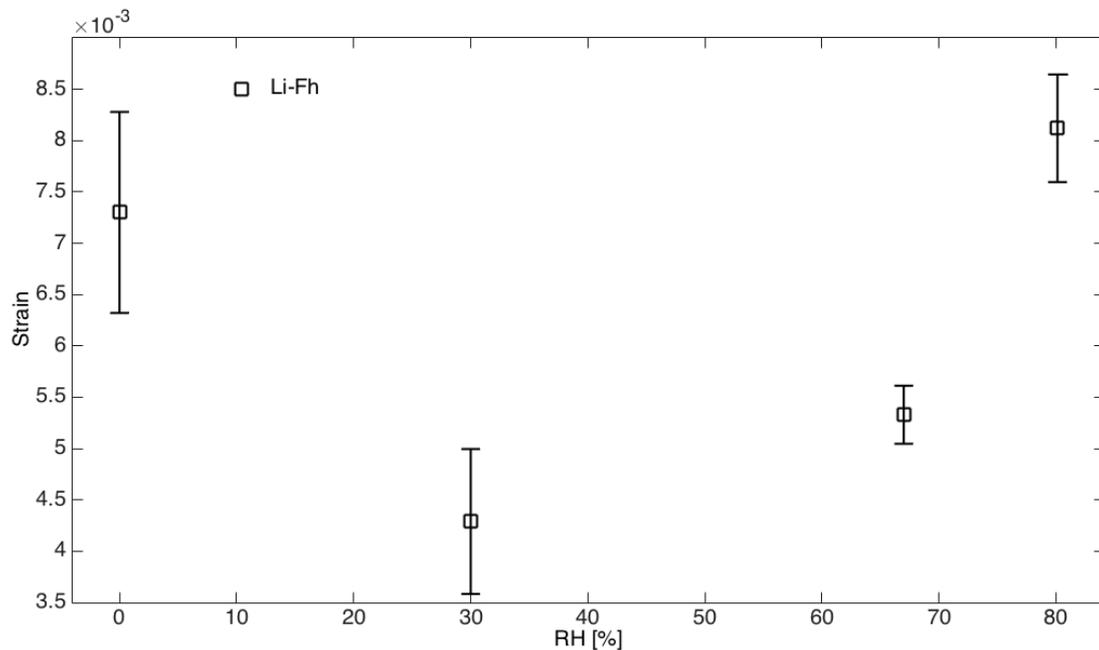


Figura 3.19: Ilustração gráfica dos valores de *strain* obtidos a partir das funções Lorentzianas (Eq. 3.1) que ajustam as curvas dos picos de Bragg (001) da Li-Fluorohectorita em função da umidade relativa.

O *strain* é mínimo quando a umidade relativa é em torno de 30,00 %. Porém, aumenta não linearmente se as condições são diferentes. Esse mínimo corresponde ao estado de hidratação de 1 WL.

3.5 Análise de Williamson-Hall da Ni-Fluorohectorita

Experimentos de XRD foram feitos em amostras em pó de Ni-Fluorohectorita em função da umidade relativa para duas temperaturas diferentes. A partir das posições dos picos de Bragg (001), foram calculados os espaçamentos basais. Também foram calculados a espessura média das partículas dessa argila, bem como o *strain* da rede a partir da análise de Williamson-Hall [33, 41, 42].

As amostras de Ni-Fluorohectorita foram obtidas por um processo de troca catiônica a partir da Li-Fluorohectorita [10], cujos detalhes estão descritos na sessão 3.6 e no Anexo 4. Durante a troca catiônica, o pH foi mantido constante em 9,5. As medidas de XRD foram feitas sob temperatura e umidade relativa controladas, conforme Fig. 3.1. As amostras foram misturadas em solução aquosa e o sedimento seco foi coletado, similarmente a trabalhos anteriores [4, 44].

As medidas de XRD foram realizadas no LNLS, Linha de Luz XRD2, com comprimento de onda de 1,54991 Å. Dados complementares também foram coletados nos laboratórios do *Complex Group*, NTNU, Trondheim, com a utilização de um difratômetro NANOSTAR da Bruker.

Para a medida em 0 % de umidade relativa, no LNLS, a Ni-Fluorohectorita foi deixada em um aquecedor *in situ* à 150 °C em atmosfera de N₂.

Após essa medida com amostra desidratada, abaixou-se a temperatura para 70 °C, e realizou-se várias medidas em função da umidade relativa. O mesmo procedimento foi repetido baixando-se a temperatura para 20 °C com outra amostra de Ni-Fluorohectorita. Os experimentos de XRD foram feitos no intervalo em q de 2,5 a 7 nm⁻¹ a fim de garantir as medidas de todos os picos (001) na faixa de 0 a 100 % de umidade relativa. Foi utilizado um cristal analisador de Ge.

A Fig. 3.20 apresenta os picos (001) da Ni-Fluorohectorita que representam os estados estáveis de hidratação à 20 °C. Esses picos foram ajustados por funções do tipo pseudo-Voigt (Eq. 2.22), onde os parâmetros de ajuste são as posições q_c e as FWHM. Os picos mostrados correspondem aos estados de hidratação estáveis da Ni Fluorohectorita. A legenda mostra os valores correspondentes de umidade relativa à T = 20 °C.

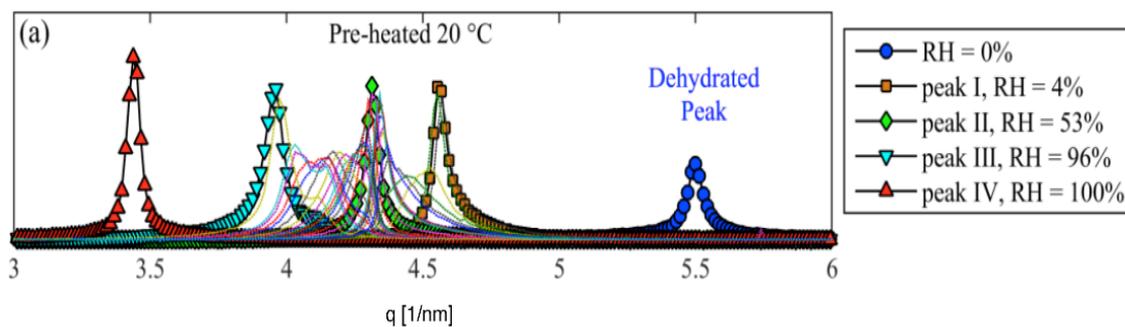


Figura 3.20: Picos de XRD correspondente aos estados de hidratação estáveis da Ni-Fluorohectorita com os valores correspondentes de umidade relativa para a amostra à temperatura de $T = 20$ °C.

Na Fig. 3.20, as linhas finas contínuas representam estados de transição entre os estados estáveis de hidratação do tipo Hendricks-Teller. Comportamentos semelhantes também foram observados por Tenório *et al.* para a Li-Fluorohectorita [16].

Os valores de FWHM obtidos dos ajustes dos picos mostrados na Fig. 3.20 são mostrados na Fig. 3.21 em função de q_c .

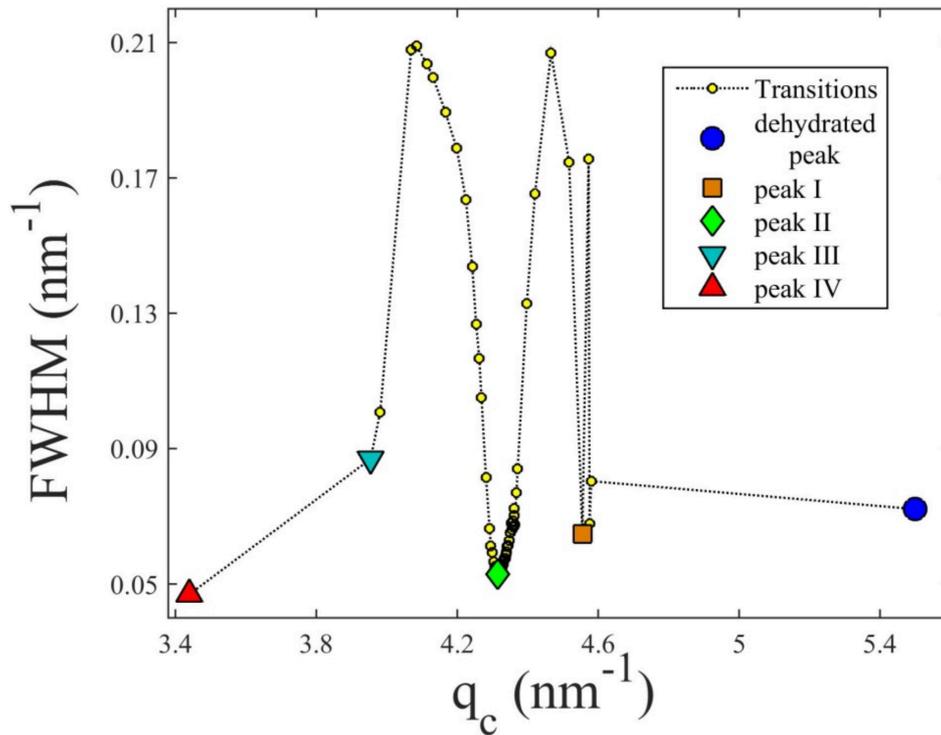


Figura 3.21: FWHM em função da posição do pico de Bragg q_c para a amostra à temperatura $T = 20$ °C. Os estados de hidratação estáveis (símbolos em destaque) mostram FWHM mais estreitos comparados aos picos de transição.

Os estados de hidratação estáveis, aqueles representados por símbolos em destaque na Fig. 3.21, possuem os menores valores de FWHM comparados aos picos de transição. Baseado nesse resultado, foram escolhidos representantes de estados de hidratação estáveis para fazer análise de Williamson-Hall com picos múltiplos do (001).

Os picos (001) contém contribuições para o alargamento de linha tanto da amostra quanto do instrumento. No nosso caso, o uso de um cristal analisador faz com que a contribuição instrumental para a FWHM do pico seja

desprezível, permitindo assim que os picos (00l) sejam ajustados com funções do tipo Lorentziana. Em contrapartida, o cristal analisador diminui a intensidade do pico.

Exemplos de ajustes com Lorentzianas são mostrados na Fig. 3.22 para um valor de umidade relativa de 95,4 % e temperatura de $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

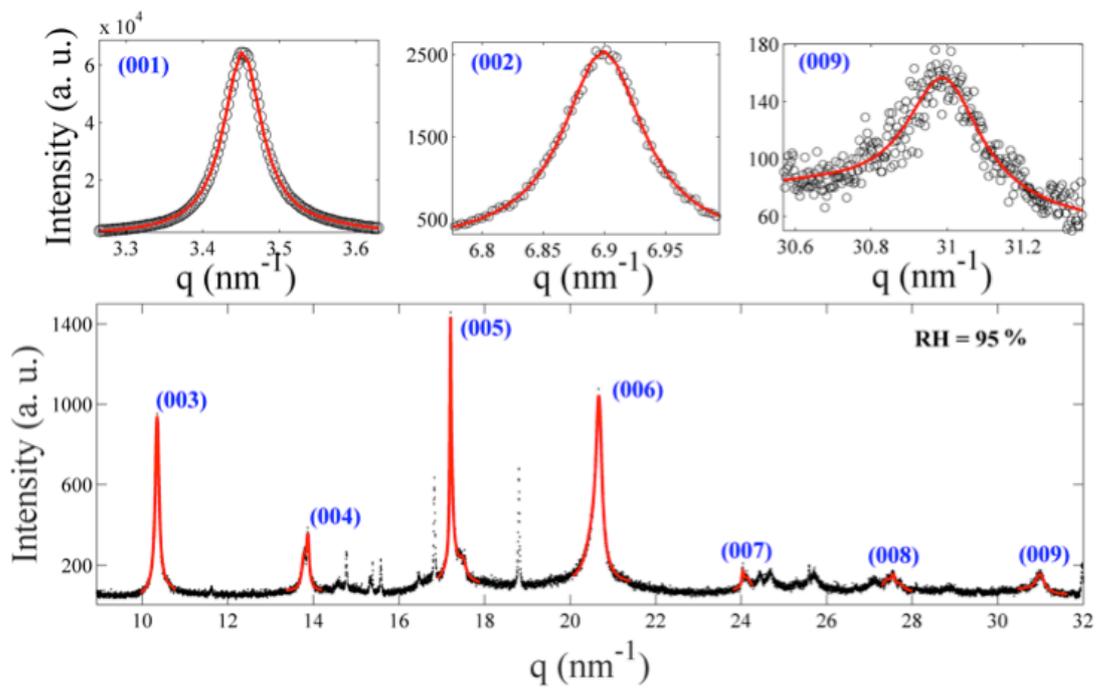


Figura 3.22: Ajuste dos picos (00l) com funções Lorentzianas. Os picos (001) e (002) são muito intensos para serem vistos na escala do difratograma completo.

As larguras dos picos ajustados por Lorentzianas podem ser considerados principalmente devido à espessura média dos empilhamentos das partículas de argila mineral, adicionado ao *strain* ξ da rede, interpretado como na Eq. 2.29.

Os resultados dessa análise, realizados para quatro diferentes valores de umidade relativa são apresentados na Fig. 3.23. Nela, constam os gráficos de Williamson-Hall para 0 %, 2,5 %, 85 % e 95 % de umidade relativa das amostras à 20 °C (Fig. 3.23 (a)). Os valores de *strain* são apresentados na Fig. 3.23 (b) interna, bem como a espessura das partículas.

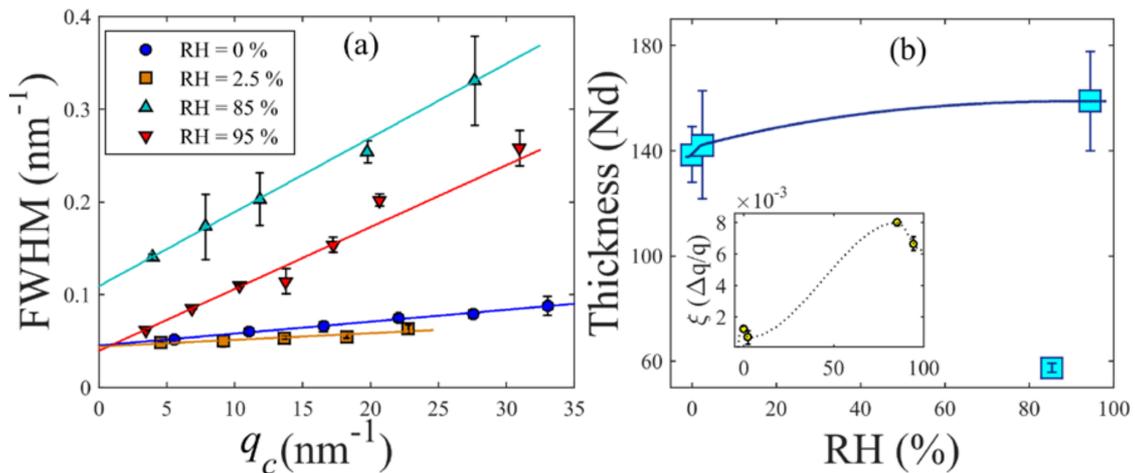


Figura 3.23: a) Gráfico de Williamson-Hall para 0, 2,5, 85 e 94 % de umidade relativa, e b) valores estimados da espessura das partículas juntamente com o strain.

O número de camadas $N_d = 146 \pm 11$, mostrado na Fig. 3.23 (b) permanece aproximadamente constante para 0%, 2,5%, 95% de umidade relativa. A exceção ocorre para umidade relativa de 85%, onde o número baixo de camadas pode ser atribuído ao fato de que, nessa condição, a amostra está em transição entre as regiões dos picos II e III. Nesse caso, a água intercalada pode não ocupar homogeneamente os espaços interlamelares da argila, resultando em um aumento do *strain* da rede e assim afetando sua

estabilidade. Seu valor mínimo pode ser atribuído ao fato de os planos basais da Ni-Fluorohectorita estarem mais próximos uns dos outros à valores baixos de umidade relativa, ou seja, o empilhamento de seus planos são mais bem ordenados. Dessa forma, quando a umidade relativa aumenta, os planos basais se distanciam uns dos outros permitindo assim mais liberdade de deslocamento e, portanto, ocorre uma maior desordem na orientação de empilhamento das lamelas.

Tal análise de Williamson-Hall contribuiu como parte de um trabalho recentemente submetido, que engloba diversos outros aspectos e análises da Ni-Fluorohectorita [42]. Essa análise indica a possibilidade de, em trabalhos futuros, incluir mais valores de umidade relativa com o intuito de mapear melhor a desordem da rede como função da temperatura.

3.6 Intercalação de Íons em Nanossilicatos

Os estudos feitos para entender a dinâmica de intercalação de água nessas argilas minerais, tiveram como “sensor” a distância basal obtida através da posição dos picos de raios-X. Com o intuito de fazer o mesmo tipo de estudo, porém, do ponto de vista do cátion intercalante, foi proposto utilizar a

técnica de *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS). É sabido que o Ni^{2+} dá um excelente sinal de EXAFS pois sua borda de absorção é de 8333 eV e é facilmente mensurável até 1 keV acima da borda, além de sua transformada de Fourier ser confiável [44].

No laboratório do *Complex Group* da NTNU, preparou-se uma amostra de Ni-Fluorohectorita através de um processo de diálise, que resultou no trabalho “*EXAFS and XRD studies in synthetic Ni-fluorohectorite*” [2], onde foi estudado por medidas de EXAFS em amostra em pó com a intenção de observar o processo de intercalação de água a partir do comportamento dos átomos vizinhos de cátions intercalantes de Ni. Em adição, medidas de XRD foram realizadas com o intuito de observar os estados de hidratação da Ni-Fluorohectorita em termos das medidas dos espaçamentos basais. As condições das amostras foram as mesmas para ambos os tipos de experimento.

Os resultados de EXAFS mostraram que o Ni^{2+} também favorece ao aparecimento de uma estrutura do tipo brucita na forma de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, e essa estrutura coexiste com as partículas da nossa argila mineral Fluorohectorita [2]. Com o intuito de confirmar a formação da estrutura do tipo brucita, os dados de EXAFS da Ni-Fluorohectorita foram comparados com as soluções aquosas de sal de Ni, a vários valores de pH.

O surgimento dessa estrutura do tipo brucita nos motivou a fazer um estudo de trocas catiônicas de Li- para Ni-Fluorohectorita, onde foi utilizado a Li-Fluorohectorita em solução aquosa com sal de Ni em condições controladas de pH, porém, em uma escala de tempo de minutos, diferente do processo de diálise (Fig. 3.24).

Para este trabalho, foram utilizadas técnicas de XRD no LNLS (proposta: XRD1-15197) e de EDS na NTNU, e os resultados dessas medidas com suas respectivas análises são descritas a seguir.

3.6.1 Preparação das Amostras

3.6.1.1 Troca Catiônica da Li-Fluorohectorita para a Ni-Fluorohectorita

Para se investigar a dinâmica das trocas catiônicas nas Fluorohectoritas, dois grupos de Ni-Fluorohectorita foram preparados a partir de Li-Fluorohectorita pelo processo de troca catiônica.

Tabela 3.2: Sumário da preparação das amostras.

Amostra	NiCl ₂ , 6H ₂ O massa (g)	Li-Fluorohectorita (g)	Volume de H ₂ O (mL)	pH a 23 °C
1	0,3531	1,0015	200	2,02
2	0,3538	1,0051	200	7,01

O primeiro grupo de amostras foi preparado pelo método “tradicional” de troca catiônica, onde é utilizada uma coluna de diálise, na qual o pó é coletado depois de muitos meses [20,29,45–48], conforme Fig. 3.24.

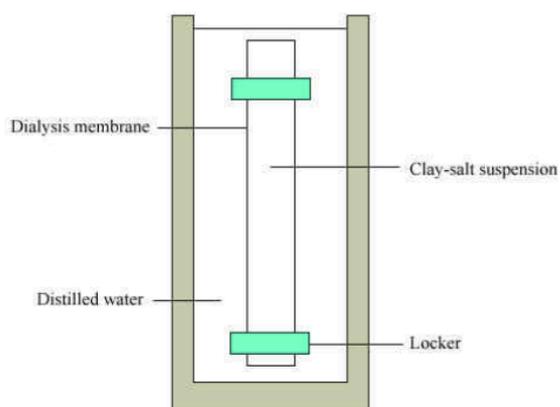


Figura 3.24: Esquema de coluna de diálise utilizada no método ‘tradicional’ de troca catiônica das Fluorohectoritas. Figura obtida da referência [49]

A troca catiônica por meio de diálise é feita colocando, por exemplo, a Li-Fluorohectorita em uma coluna porosa dentro de um recipiente com uma solução aquosa com o sal de Níquel, para se obter a Ni-Fluorohectorita. Este processo demora meses para acontecer a troca de Li- para Ni-Fluorohectorita.

O segundo grupo de amostras de Ni-Fluorohectorita envolve amostras preparadas através de um processo de troca catiônica com vários passos (Fig. 3.25).



Figura 3.25: Preparação das amostras de Ni-Fluorohectorita a partir da Li-Fluorohectorita através do método de troca catiônica.

O procedimento de troca catiônica consiste em dissolver a argila mineral Li-Fluorohectorita, ajustando o pH por ácido clorídrico e separando as amostras (Fig. 3.26) em diferentes intervalos de tempo. De acordo com o cálculo

estequiométrico, as quantidades necessárias do sal $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ para trocar os cátions interlamelares de Li foram estimadas (Tabela 3.2) e adicionadas à solução inicial contendo a argila mineral Li-Fluorohectorita.



Figura 3.26: Soluções com $\text{pH} = 2$ contendo sal $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, Li-Fluorohectorita em pó e ácido clorídrico.

Para $\text{pH} = 2$, amostras foram separadas nos intervalos de tempo de 1, 20, 40 e 60 minutos e para $\text{pH} = 7$, nos intervalos de tempo de 1, 5, 30 e 60 minutos.

Para preparar cada amostra, 2 mL de suspensão foram separados e secados rapidamente usando um sistema de filtragem à vácuo, com o objetivo de interromper o processo de troca catiônica. O material sólido em pó foi deixado em cima do filtro de papel (filtro de membrana de nylon Magna,

0,45 μm , Osmonics) após a filtração e então levado para as medidas de XRD (Linha de Luz XRD2 do LNLS, Campinas, Brasil).

3.6.1.2 Troca Catiônica da Ni-Fluorohectorita para a Li-Fluorohectorita

Para investigar o processo de reversibilidade, foi realizada uma troca catiônica começando a partir da Ni-Fluorohectorita para a Li-Fluorohectorita, preparada pelo mesmo procedimento mencionado no parágrafo anterior. Essas amostras foram preparadas dissolvendo 1 g de Ni-Fluorohectorita e 0,62 g de sal LiCl em 200 mL de solução de água à $\text{pH} = 2$. A amostra foi extraída após 5 minutos e processada através dos passos mencionados acima.

3.6.2 Configuração Experimental

3.6.2.1 Configuração dos Experimentos de XRD

Para comparar as amostras sob as mesmas condições de umidade relativa, uma célula metálica foi desenhada especialmente com o intuito de manter a umidade relativa estável à 27,40 %, a qual era o valor da umidade relativa ambiente. Para criar um meio com umidade relativa estável, foi utilizado o mesmo procedimento apresentado no início deste capítulo, conforme Fig. 3.1.

As medidas de XRD foram conduzidas na região próxima ao pico de Bragg de empilhamento das lamelas da argila mineral na direção (001) para cada amostra e os dados foram comparados com aqueles da Ni-Fluorohectorita “tradicional” e da Li-Fluorohectorita “original” (isto é, a amostra utilizada como ponto inicial para todas as amostras estudadas aqui) sempre sob às mesmas condições de temperatura e umidade relativa. A Li-Fluorohectorita “original” e a Ni-Fluorohectorita “tradicional” foram estudadas utilizando um sistema SAXS de modelo NANOSTAR (Bruker AXS), enquanto que, as amostras que passaram pelo processo de troca catiônica foram investigadas por XRD na Linha de Luz XRD2 do LNLS (veja Fig. 3.27).

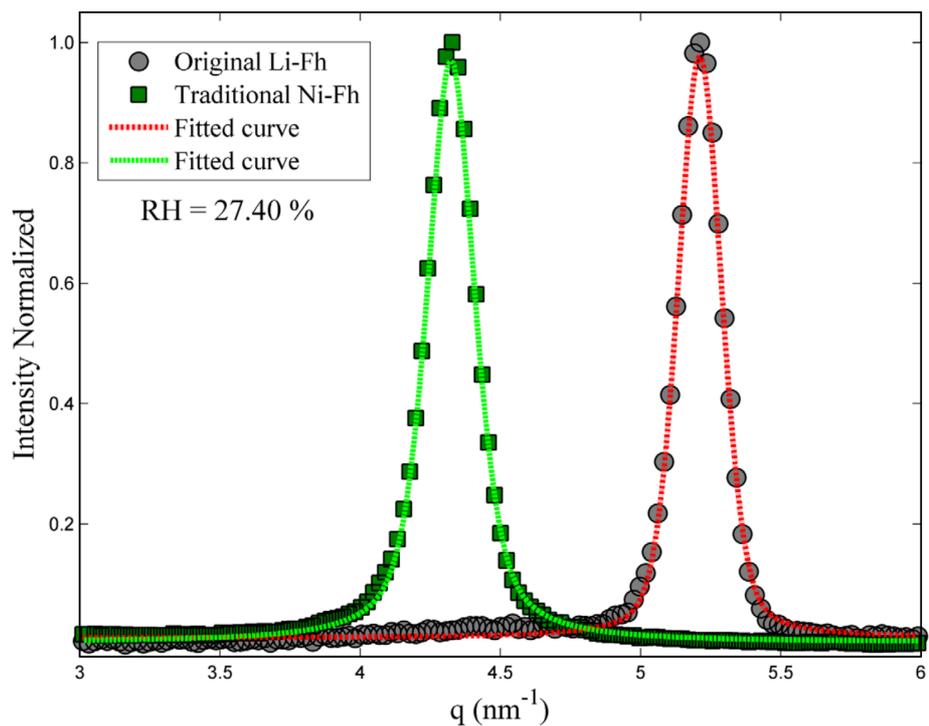


Figura 3.27: Picos de Bragg (001) da Li-Fluorhectorita “original” e da Ni-Fluorhectorita “tradicional”, ambas à 27,40 % de umidade relativa e ambas as curvas ajustadas com o modelo pseudo-Voigt.

3.6.2.2 Configuração dos Experimentos de EDS

Os experimentos de EDS, os quais dão informações sobre a composição dos elementos das amostras, foram realizados utilizando-se um SEM (*Scanning Electron Microscope*) Hitachi S-3400N. Essa técnica foi utilizada para observar as trocas catiônicas a partir da Li-Fluorhectorita “original” para a

Na-Fluorohectorita. Nestes experimentos de EDS, a amostra em pó foi extraída a partir da solução de Li-Fluorohectorita com sal de NaCl após 5 minutos de mistura.

3.6.3 Resultados

3.6.3.1 Resultados de XRD

As intensidades dos picos de Bragg (001), normalizados à intensidade máxima, em função do vetor de espalhamento q , obtido a partir da Li-Fluorohectorita “original” e da Ni-Fluorohectorita “tradicional” à 27,40 % de umidade relativa são mostradas na Fig. 3.27.

As posições dos picos foram obtidas por ajustes com funções do tipo pseudo-Voigt (Eq. 2.22).

A Fig. 3.27 mostra as posições dos picos de Bragg de espalhamento para duas amostras referência, a Li-Fluorohectorita “original” e a Ni-Fluorohectorita “tradicional”. A posição do pico (001) da Li-Fluorohectorita é:

$$q_c = (5,211 \pm 0,001) nm^{-1},$$

enquanto a Ni-Fluorohectorita tem sua posição de pico em:

$$q_c = (4,324 \pm 0,001) nm^{-1},$$

ambas sob mesmas condições de temperatura e umidade relativa.

Os picos apresentados na Fig. 3.28 foram coletados para serem usados como referência para os picos (001) do pó extraído da solução aquosa de Li-Fluorohectorita e de sal de $NiCl_2 \cdot 6(H_2O)$ sob condições de temperatura e umidade relativa iguais. A posição do pico de Bragg identifica qual cátion está no espaço interlamelar.

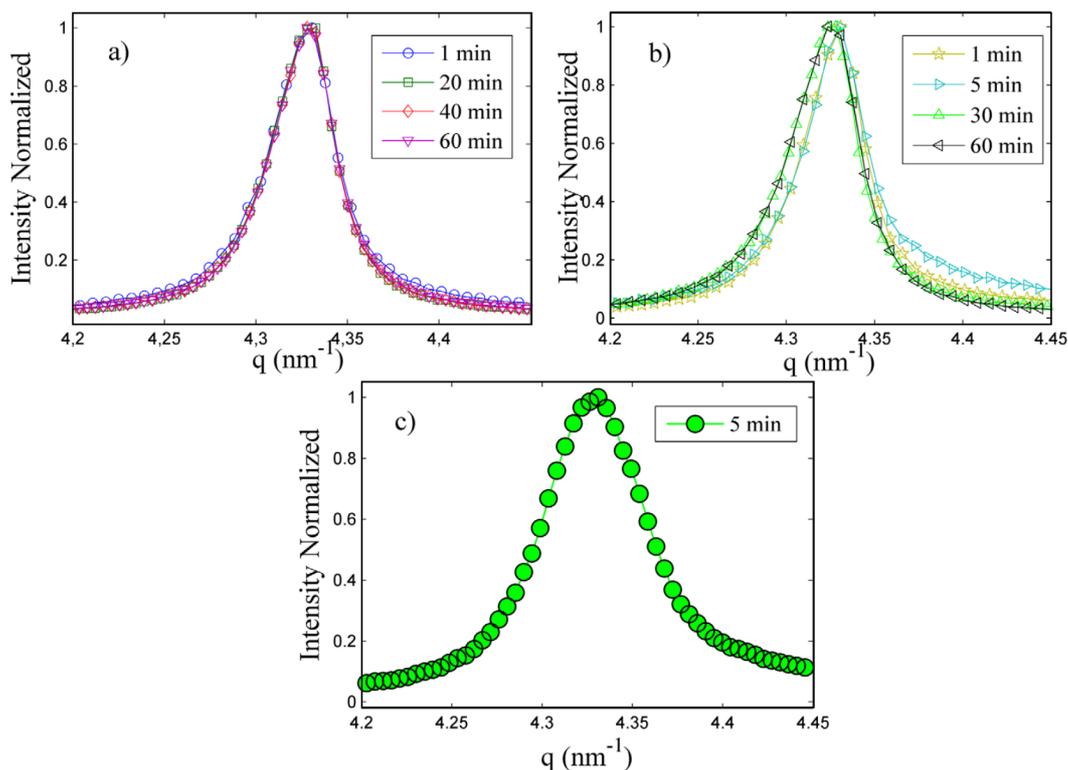


Figura 3.28: Amostras em pó extraídas da solução aquosa de Li-Fluorhectorita “original” e sal de $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ coletadas a diferentes instantes após o início da preparação da solução para: a) $\text{pH} = 2$ e b) $\text{pH} = 7$. c) Amostra em pó extraída da solução aquosa de Ni-Fluorhectorita “tradicional” para a Li-Fluorhectorita, evidenciado pelo pico (001) do pó extraído da solução aquosa de Ni-Fluorhectorita com sal de LiCl com $\text{pH} = 2$ coletado 5 minutos após a preparação inicial da solução.

A Fig. 3.28 mostra os picos (001) das amostras de pó extraídas da solução aquosa de Li-Fluorhectorita “original” e $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ coletadas a diferentes instantes após a preparação inicial (a) $\text{pH} = 2$ e (b) $\text{pH} = 7$, respectivamente. A Fig. 3.28 (c) mostra o resultado da troca catiônica da Ni-Fluorhectorita “tradicional” para a Li-Fluorhectorita, evidenciado pelo pico (001) do pó extraído da solução aquosa de Ni-Fluorhectorita com sal de LiCl com $\text{pH} = 2$ coletado 5 minutos após a preparação inicial.

A fim de obter os valores das posições dos picos em função do tempo, foi utilizada a Eq. 2.22 e os resultados são mostrados na Fig. 3.29.

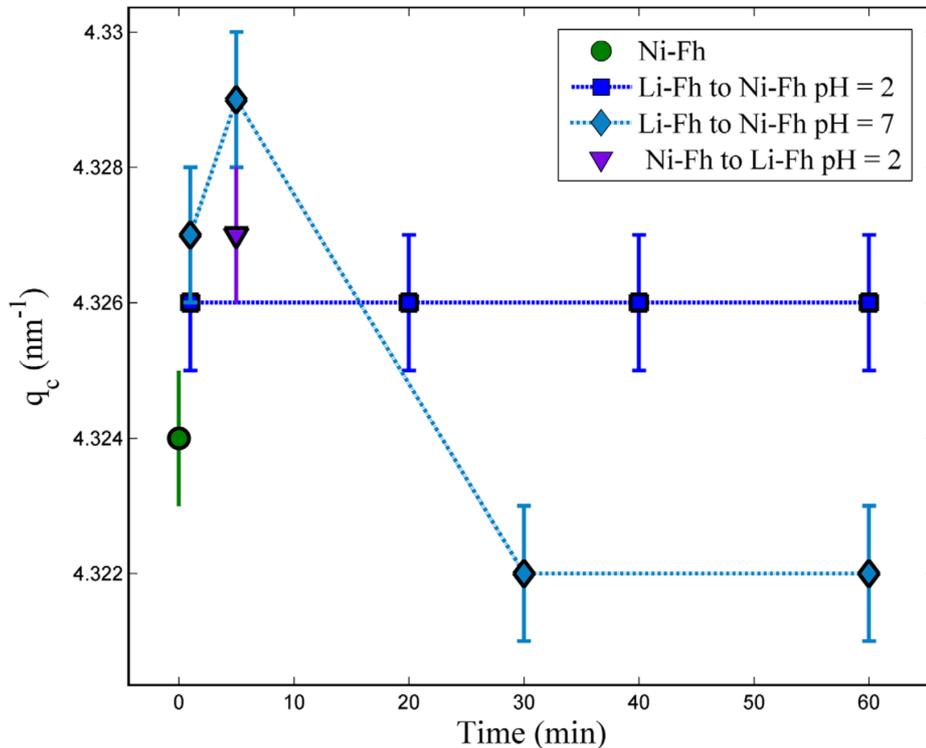


Figura 3.29: Posições dos picos da Ni-Fluorohectorita “tradicional”. Amostras extraídas da solução aquosa de Li-Fluorohectorita “original” com $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ em função do tempo para $\text{pH} = 2$ e $\text{pH} = 7$, e amostras extraídas da solução aquosa de Ni-Fluorohectorita “tradicional” com LiCl . Pode-se notar que a posição do pico da Li-Fluorohectorita “original” é 5,211, cuja não aparece nessa escala.

A Fig. 3.29 mostra que as posições dos picos das amostras obtidas a partir da solução aquosa de sal de $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ com Li-Fluorohectorita “original” e a partir da solução aquosa de sal de LiCl com Ni-Fluorohectorita “tradicional” não muda consideravelmente. Também, o pH não tem influência observável na posição do pico. As posições dos picos de ambas

Li-Fluorohectorita “original” e Ni-Fluorohectorita “tradicional” têm a mesma ordem de magnitude. O valor médio da posição do pico para o primeiro é $q_c = (4,326 \pm 0,002) \text{ nm}^{-1}$ e a posição do pico do segundo é $q_c = (4,327 \pm 0,001) \text{ nm}^{-1}$.

3.6.3.2 Resultados de EDS

Um espectro de EDS mostra a composição química da amostra. O pó coletado após 5 minutos de mistura de Li-Fluorohectorita e NaCl em água foi medido. A Fig. 3.30 mostra a intensidade medida (contagens/eV, do inglês *counts/eV*) em função da energia para três diferentes amostras.

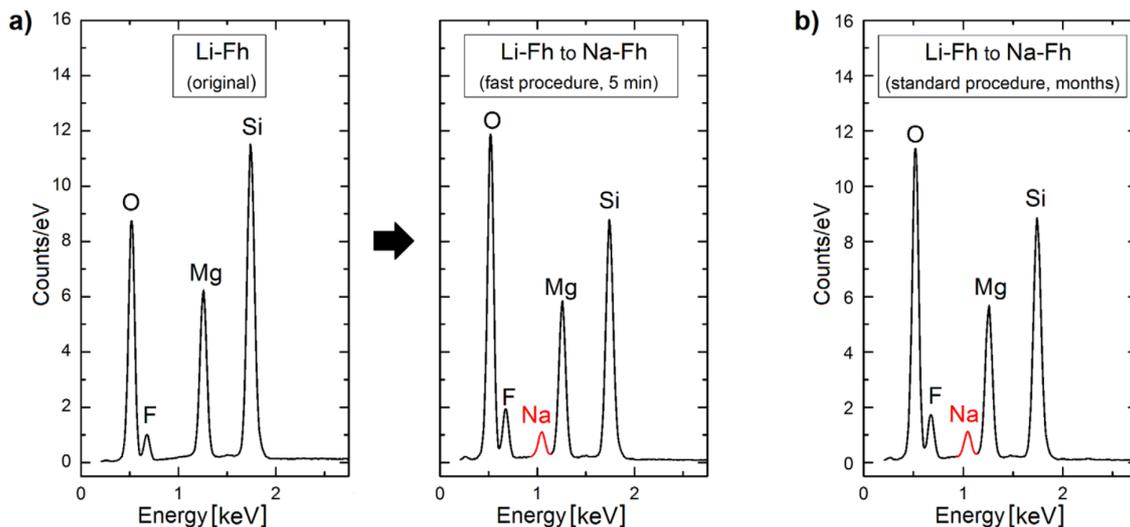


Figura 3.30: a) Espectros de EDS da amostra Li-Fluorohectorita “original” (painel esquerdo) e a amostra Na-Fluorohectorita após 5 minutos de troca catiônica (painel do meio). b) Na-Fluorohectorita obtido a partir da Li-Fluorohectorita, geralmente realizada durante escalas de tempo de meses como explicado no texto (painel direito).

No painel esquerdo da Fig. 3.30 (a), o espectro de EDS da amostra de Li-Fluorohectorita pura é mostrado, no qual os elementos O, F, Mg e Si são observados (note que o elemento Li não está presente desde que ele não é detectável por essa técnica). O painel direito da Fig. 3.30 (a) mostra o espectro de EDS da amostra de Na-Fluorohectorita que passou pelo processo de troca catiônica a partir da amostra de Li-Fluorohectorita. O elemento Na está agora presente, embora o processo de troca catiônica tenha levado apenas 5 minutos. Espectros de EDS tomados a partir da amostra de Na-Fluorohectorita obtidos a partir da Li-Fluorohectorita via procedimento “tradicional”, e um espectro de EDS da Li-Fluorohectorita “original” são comparados (veja na seção de discussões abaixo).

3.6.4 Discussões

A partir de um difratograma de XRD, pode-se converter as posições dos picos de Bragg para as distâncias interlamelares da argila mineral utilizando-se a Eq. 2.30. O valor de $d_{(001)}$ está relacionado à quantidade de água ou ao conteúdo no interior do espaço interlamelar. O cátion interlamelar desempenha um papel essencial neste caso, desde que as moléculas de água formem diferentes estruturas complexas ao redor dos cátions. Por exemplo, Hemmen *et al.* descobriram que para a Na-Fluorohectorita, à umidade relativa de 40 %, a distância $d_{(001)} \sim 1,25$ nm [6] e Tenório *et al.* observaram que o número de moléculas de água por Na^+ é 3,2 [15], enquanto que para a Li-Fluorohectorita, o número de moléculas de água por Li^+ é 3 [16] e $d_{(001)} \sim 1,21$ nm. Então é possível usar o valor de $d_{(001)}$ para identificar qual cátion está presente no espaço interlamelar da argila mineral.

No presente estudo, à 27,40 % de umidade relativa, a diferença entre as Fluorohectoritas investigadas é o cátion interlamelar. Utilizando a Eq. 2.30 para as posições dos picos de Bragg da Li-Fluorohectorita “original” e da

Ni-Fluorohectorita “tradicional” (Fig. 3.27), os espaços interlamelares são 1,21 nm e 1,45 nm respectivamente.

Para a troca catiônica da Li-Fluorohectorita “original” para a Ni-Fluorohectorita, após alguns minutos, o valor de $d_{(001)}$ é 1,45 nm, e o pico relacionado à este espaçamento basal possui a mesma posição de pico da Ni-Fluorohectorita preparada tradicionalmente. Isso sugere que a dinâmica da troca catiônica inicial é rápida e da ordem de 1 minuto, desde que nenhum traço do pico (001) da Li-Fluorohectorita pode ser observado em nenhum dos casos, tanto para amostras com pH = 2, quanto para as amostras com pH = 7.

Embora a transição da Li-Fluorohectorita “original” seja rápida (poucos minutos), o caminho reverso, da Ni-Fluorohectorita para a Li-Fluorohectorita não é, pois, após 5 minutos de processo de troca catiônica, o espaço interlamelar $d_{(001)}$ é 1,45 nm, o que também é similar à Ni-Fluorohectorita preparada pelo método “tradicional”. A Fig. 3.31 é uma representação esquemática do processo de troca catiônica para ambas as direções.

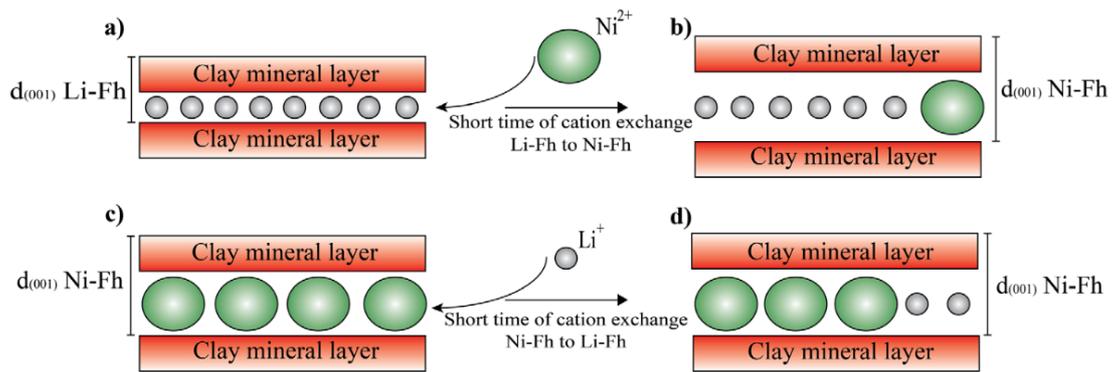


Figura 3.31: a) Representação da troca catiônica da Li-Fluorohectorita “original” para a Ni-Fluorohectorita. b) Apenas alguns Ni²⁺ são necessários para alterar o espaço interlamelar da amostra para uma similar à Ni-Fluorohectorita. c) Troca catiônica da Ni-Fluorohectorita “tradicional” para a Li-Fluorohectorita. d) O espaço interlamelar observado após 5 minutos é similar à Ni-Fluorohectorita, o que sugere que o $d_{(001)}$ irá diminuir após muitos dos Ni²⁺ deixarem os espaços interlamelares.

Os dados de XRD (Fig. 3.29) mostram que o Ni²⁺ se move para o interior do espaço interlamelar da Fluorohectorita, fazendo com que $d_{(001)}$ aumente. Entretanto, a mudança no espaçamento interlamelar $d_{(001)}$ da Ni-Fluorohectorita “tradicional” para a Li-Fluorohectorita não foi observada.

É esperado que a troca catiônica, no presente estudo, seja apenas parcialmente completada, desde que nem o XRD, nem o EDS detecta átomos de Li. Assim, não se pode concluir a possibilidade de que alguns Li⁺ pudessem coexistir com Ni²⁺ nos espaços interlamelares, como mostrado na Fig. 3.31. Isso sugere que a dinâmica de troca catiônica de um cátion maior, como Na⁺ e Ni²⁺, para um cátion menor, como Li⁺, não pode ser medido usando apenas as técnicas empregadas neste estudo.

Embora XRD e EDS sejam técnicas bem adequadas para se estudar a dinâmica de troca catiônica da Li^+ para, quer Ni^{2+} ou Na^+ , elas não são adequadas para se estudar o caminho reverso, da Ni^{2+} ou Na^+ para o menor Li^+ . Para este propósito, outras técnicas devem ser usadas, como Ressonância Magnética Nuclear (NMR), a qual foi empregada por Bordallo *et al.* para se estudar os efeitos dos cátions na dinâmica de água confinada nos espaços interlamelares de uma argila mineral [50].

Conclusões

No estudo das dinâmicas de trocas catiônicas investigadas nessa tese, foram utilizadas as técnicas de XRD de síncrotron e EDS para entender como acontece este processo da Li-Fluorohectorita para Ni- e Na-Fluorohectorita. A troca catiônica consistiu de misturar Li-Fluorohectorita e sal de (a) $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ para trocar Li^+ com Ni^{2+} e (b) NaCl para trocar Li^+ com Na^+ em uma solução aquosa para dois diferentes valores de pH. O $d_{(001)}$ das amostras à diferentes intervalos de tempo após o início da preparação da solução, mostram que o espaço interlamelar é da mesma ordem de magnitude de uma Ni-Fluorohectorita “tradicional”. O $d_{(001)}$ das amostras que passaram pelo

processo de troca catiônica mudou com o passar do tempo, o qual é menor do que 1 minuto, e nenhuma influência do pH pôde ser observada. Os resultados mostram que as transições da Li^+ para um cátion maior, como Na^+ e Ni^{2+} , são mais rápidas do que 5 minutos. Isso foi confirmado por medidas de EDS. Entretanto, para o caminho reverso da Ni-Fluorohectorita “tradicional” para a Li-Fluorohectorita, a mudança no espaçamento $d_{(001)}$ não foi observada durante a mesma escala de tempo.

Nas investigações das amostras de pó da argila esmectita sintética Ni-Fluorohectorita, através de técnicas de XRD, foi estudada a intercalação de H_2O nos espaços interlamelares da mesma.

Os picos de Bragg ($00l$) foram medidos com o objetivo de obter a espessura média das partículas empilhadas e o *strain* médio da rede através do método de análise Williamson-Hall para quatro valores de umidade relativa. Com essa análise, foi encontrado que a espessura das partículas é $Nd = 146 \pm 11$ nm para todas as Ni-Fluorohectoritas estudadas em seus estados de hidratação estáveis.

O *strain* da rede é proporcional à umidade relativa, indicando que a intercalação de H_2O nos planos basais das Li- e Ni-Fluorohectorita causa desordem no empilhamento das plaquetas.

As partículas de argila sintética são polidispersas, então os cristalitos têm tamanhos diferentes, e isso afeta a largura dos perfis das linhas de difração [52, 53], assim as larguras medidas nesse representam médias das amostras polidispersas.

Perspectivas

Conforme visto na Fig. 3.19, temos quatro valores do *strain* em função da umidade relativa associados aos estados de hidratação puros. É importante repetir o procedimento experimental para a Li-Fluorohectorita para mais valores de umidade relativa, podendo assim obter mais informações a respeito da desordem de empilhamento das plaquetas dessas amostras em função desse parâmetro, minuciosamente. Nesse sentido, um experimento associado à proposta XRD1-17171 fez as primeiras medidas de maneira sistemática na região de 1 WL. Os resultados farão parte de uma análise mais geral quando se medir os outros estados de hidratação.

Técnicas como NMR e *Inelastic Neutron Scattering* devem ser utilizadas a fim de completar as investigações de trocas catiônicas, desde que ambas podem observar o Li^+ e a dinâmica das trocas catiônicas nos espaços interlamelares em uma escala de tempo inferior a 1 minuto [50, 53].

Com relação ao estudo dos estados de hidratação da Ni-Fluorohectorita, espera-se que trabalhos futuros possam incluir mais valores de umidade relativa com o intuito de mapear melhor a desordem da rede em uma dada temperatura, como referido no primeiro parágrafo dessa seção.

Além dos estudos feitos anteriormente com Fluorohectoritas, medidas de SAXS na argila sintética Laponita em soluções aquosas para diferentes concentrações foram feitas no LNLS sob projeto SAXS1-13413 intitulado “*Synchrotron SAXS study of clays: structural and dynamics aspects*”. A Laponita é uma argila que tem suas propriedades muito estudadas, devido a presença de plaquetas polares na escala nanométrica [54]. Suas partículas são compostas de uma ou mais lamelas de silicato com espessura de 1 nm que formam pilhas. Tal empilhamento é devido ao compartilhamento de cátions que têm a função de compensar a carga elétrica das plaquetas. Essas plaquetas têm diâmetro da ordem de 25 nm e são consideradas altamente monodispersas, mesmo quando comparadas com outros nanossilicatos sintéticos.

Essa análise prévia mostra a distinção entre processos de aglomeração para duas concentrações: 1% e 4% w/w. No primeiro caso, as plaquetas são bem separadas, diferentemente do segundo caso, onde o comportamento de aglomeração é rico no que se refere às interações entre sistemas coloidais que podem ser investigados, por exemplo, com o auxílio do programa SASfit, desenvolvido para este fim.

Esse estudo também mostra que a técnica de SAXS é uma ferramenta útil para estudos de processos de aglomeração na Laponita.

Referências

- [1] P. Kerativitayanan and A. K. Gaharwar, ACTA Biomater. (2015).
- [2] L. Michels, L. Ribeiro, M. S. P. Mundim, M. H. Sousa, R. Droppa Jr., J. O. Fossum, G. J. da Silva, and K. C. Mundim, Appl. Clay Sci. **96**, 60 (2014).
- [3] E. Dimasi, J. O. Fossum, T. Gog, and C. Venkataraman, Phys. Rev. E **64**, (2001).
- [4] G. J. da Silva, J. O. Fossum, E. DiMasi, K. Måløy, and S. Lutnæs, Phys. Rev. E **66**, 011303 (2002).
- [5] D. R. Hines, G. T. Seidler, M. M. J. Treacy, and S. A. Solin, Solid State Commun. **101**, 835 (1997).

- [6] P. Dommersnes, Z. Rozynek, A. Mikkelsen, R. Castberg, K. Kjerstad, K. Hersvik, and J. Otto Fossum, *Nat. Commun.* **4**, 2066 (2013).
- [7] S. A. Solin, *J. Mol. Catal.* **27**, 293 (1984).
- [8] J. O. Fossum, *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* **270**, 270 (1999).
- [9] H. Hemmen, L. R. Alme, J. O. Fossum, and Y. Meheust, *Phys. Rev. E* **82**, 036315 (2010).
- [10] G. Grassi, L. Michels, Z. Rozynek, M. A. S. Altoé, E. C. dos Santos, C. L. S. da Fonseca, R. Droppa Jr., A. Gholamipour-Shirazi, J. O. Fossum, and G. J. da Silva, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **223**, 1883 (2014).
- [11] M. Ghadiri, H. Hau, W. Chrzanowski, H. Agus, and R. Rohanizadeh, *RSC Adv.* **3**, 20193 (2013).
- [12] L. E. Michels, H. Hemmen, R. Droppa Jr., G. Grassi, G. J. da Silva, and J. O. Fossum, in *Proc. 2nd Int. Work. Complex Phys. Phenom. Mater.*, edited by G. L. Vasconcelos and J. O. Fossum (CAS, Porto de Galinhas - PE, 2012), pp. 31–34.
- [13] F. Bergaya, B. K. G. Theng, and G. Lagaly, editors, *Handbook of Clay Science* (Elsevier, Amsterdam, 2006).
- [14] R. G. Gast, in *Miner. Soil Environ.*, edited by J. B. Dixon and S. B. Weed (Soil Science Society of America, Madison, WI, 1977), pp. 27–73.
- [15] R. Tenorio, L. R. Alme, M. Engelsberg, J. O. Fossum, and F. Hallwass, *J. Phys. Chem. C* **112**, 575 (2008).
- [16] R. P. Tenório, M. Engelsberg, J. O. Fossum, and G. J. da Silva, *Langmuir* **26**, 9703 (2010).
- [17] A. Zegeye, S. Yahaya, C. I. Fialips, M. L. White, N. D. Gray, and D. a. C. Manning, *Appl. Clay Sci.* **86**, 47 (2013).

- [18] G. da Silva, J. Fossum, E. DiMasi, and K. Måløy, *Phys. Rev. B* **67**, 094114 (2003).
- [19] E. L. Hansen, H. Hemmen, D. M. Fonseca, C. Coutant, K. D. Knudsen, T. S. Plivelic, D. Bonn, and J. O. Fossum, *Sci. Rep.* **2**, 1 (2012).
- [20] H. Strathmann, A. Grabowski, and G. Eigenberger, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 10364 (2013).
- [21] N. T. Skipper, A. K. Soper, J. D. C. McConnell, and K. Refson, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 141 (1990).
- [22] G. Grassi, L. E. Michels, A. Gholamipour-Shirazi, G. J. da Silva, and J. O. Fossum, *LNLS Proposal*, XRD1 15181 (2012).
- [23] G. A. Kolta, I. Novak, S. Z. El-tawil, and K. A. El-barawy, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 355 (1976).
- [24] S. Hendricks and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **10**, 147 (1942).
- [25] G. Grassi, L. E. Michels, M. A. S. Altoé, C. L. S. da Fonseca, R. Droppa Jr., J. O. Fossum, and G. J. da Silva, **to be submitted**, (2015).
- [26] E. Srasra, F. Bergaya, H. Van Damme, and N. K. Ariguib, *Appl. Clay Sci.* **4**, 411 (1989).
- [27] J.-F. Lambert and G. Poncelet, *Top. Catal.* **4**, 43 (1997).
- [28] B. Cicol and P. Komadel, in *Quant. Methods Soil Mineral.*, edited by J. E. Amonette and L. W. Zelazny (Miscellaneous Publication, Madison, WI, 1994), pp. 114–136.
- [29] E. Wiedemann, A. Heintz, and R. N. Lichtenthaler, *J. Memb. Sci.* **141**, 215 (1998).

- [30] J. Als-nielsen and D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics*, 2nd ed. (Chinchester, England, 2011).
- [31] R. C. Reynolds, in *Cristal Struct. Clay Miner. Their X-Ray Identif.*, Monograph (Mineralogical Society, London, 1980).
- [32] L. Ribeiro, Estudos Dos Processos de Intercalação E Difusão de Água Em Nanosilicatos Sintéticos Por Espalhamento E Absorção de Raios-X de Síncrotron, Universidade de Brasília, 2009.
- [33] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **26**, 98 (1918).
- [34] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metall.* **1**, 22 (1953).
- [35] J. K. Cockcroft, Univ. London (2000).
- [36] P. Scardi, M. Leoni, and R. Delhez, *J. Appl. Crystallogr.* **37**, (2004).
- [37] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Second Edi (Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978).
- [38] H. Kalo, W. Milius, and J. Breu, *RSC Adv.* **2**, 8452 (2012).
- [39] L. E. Michels, Dinâmica Da Umidade No Preenchimento de Meso- E Nanoporos Em Nanosilicatos Sintéticos, 2012.
- [40] G. Gorrasi, L. Tammara, M. Tortora, V. Vittoria, D. Kaempfer, P. Reichert, and R. Mu, *Polymer (Guildf)*. **44**, 1798 (2003).
- [41] V. Uvarov and I. Popov, *Mater. Charact.* **85**, 111 (2013).
- [42] M. A. S. Altoé, L. Michels, E. C. dos Santos, R. Droppa Jr., G. Grassi, L. Ribeiro, K. D. Knudsen, H. N. Bordallo, J. O. Fossum, and G. J. da Silva, **submitted** (2015).

- [43] Y. Meheust, S. Dagois-Bohy, K. D. Knudsen, and J. O. Fossum, *J. Appl. Crystallogr.* **40**, S286 (2007).
- [44] K. G. Scheckel, A. C. Scheinost, R. G. Ford, and D. L. Sparks, *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2727 (2000).
- [45] P. Sridhar and G. Subramaniam, *J. Memb. Sci.* **45**, 273 (1989).
- [46] R. Dähn and A. Scheidegger, *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 2335 (2002).
- [47] Y. Oztekin and Z. Yazicigil, *Desalination* **212**, 62 (2007).
- [48] Y. Tanaka, S.-H. Moon, V. V. Nikonenko, and T. Xu, *Int. J. Chem. Eng.* **2012**, 1 (2012).
- [49] T. N. Aalerud, *Synchrotron X-Ray Scattering Studies of Water Intercalation in Synthetic Nickel-Fluorohectorite*, (Master Thesis) NTNU, 2001.
- [50] H. N. Bordallo, L. P. Aldrige, G. J. Churchman, W. P. Gates, M. T. . Telling, K. Kiefer, P. Fouquet, T. Seydel, and S. A. J. Kimber, *J. Phys. Chem.* **112**, 13982 (2008).
- [51] J. I. Langford, D. Louer, and P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.* **33**, 964 (2000).
- [52] P. Scardi and M. Leoni, *Acta Cryst. A* **57**, 604 (2001).
- [53] W. P. Gates, H. N. Bordallo, L. P. Aldridge, T. Seydel, H. Jacobsen, V. Marry, and G. J. Churchman, *J. Phys. Chem. C* **116**, 5558 (2012).
- [54] M. A. S. Altoé, G. Grassi, M. B. L. Santos, and G. J. da Silva, *Synchrotron SAXS Study of Aqueous Solutions of the Synthetic Clay Laponite*, Activity Report, LNLS (Campinas - SP, 2012).

Anexos

Anexo 1

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

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

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

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, IF-UnB, Brasília-DF, Brasil, ²Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology, NTNU, Trondheim, Norway, ³Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, UFABC, São Paulo-SP, Brasil, ⁴2011-12: Centre for Advanced Study – CAS, at the Norwegian Academy of Science and Letters, Oslo, Norway

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

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

Introduction

Li-Fluorohectorite (Li-Fh) is a 2:1 layered phyllosilicate clay. Its basal structural unit is formed by two inverted silicate tetrahedral sheets, sharing their apical oxygen with one octahedral sheet sandwiched in between, see Fig 1. It has the chemical formula per half unit cell $Li_x - (Mg_{3-x}Li_x)Si_4O_{10}F_2$, where the proportion x of the Li^+ ions determines the layer charge of the platelets, which are held together in a stacked structure by an interlayer cation.

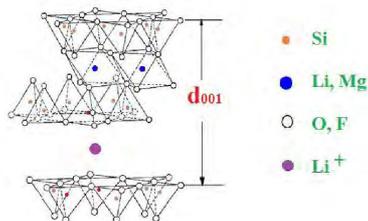


Figure 1

Diagram of the Li-Fh clay structure.

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

The main objective of the present study is to map out the distance d_{001} as a function of *relative humidity* (RH) in Li-Fh, at fixed temperature, and look for Hendricks-Teller peaks at the

transitions between hydration states. The temperature was kept constant by pumping water, from a water bath, through a copper base in contact with the sample holder. Scans were done around the 001 stacking peaks and fitted with Voigt profiles in order to get the d-spacing.

Experiment preparation

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

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

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

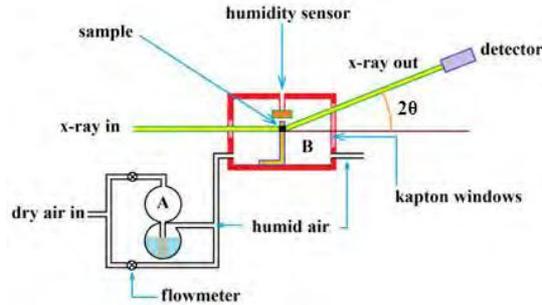


Figure 2
 A sketch of the experimental setup showing the system of humidity generation (A) and the sample chamber (B).

Experimental Results and Data Analysis

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

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

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

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

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

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

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

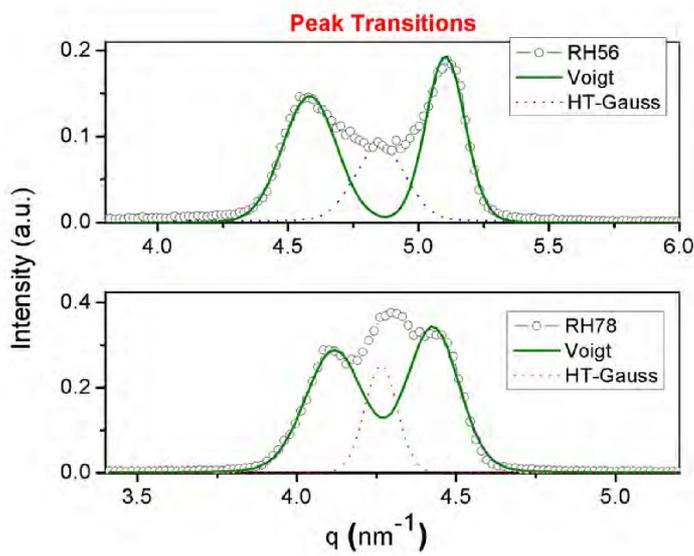


Figure 3
 (Top) Relative humidity of 56% , corresponding to a transition between 1WL and 1.5WL.
 (Bottom) Relative humidity of 78%, corresponding to a transition between 1.5WL and 2WL. The Gaussian peaks fitted considered to be random mixture of pure Hendrix-Teller peaks (dot lines).

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

scattering, because the observed Hendricks-Teller peaks in reality are due a random mixture of “pure” Hendricks-Teller peaks. The evolution of the fitted Gaussian as a function of the humidity is then converted to d-distance in a similar way as for the pure diffraction peaks.

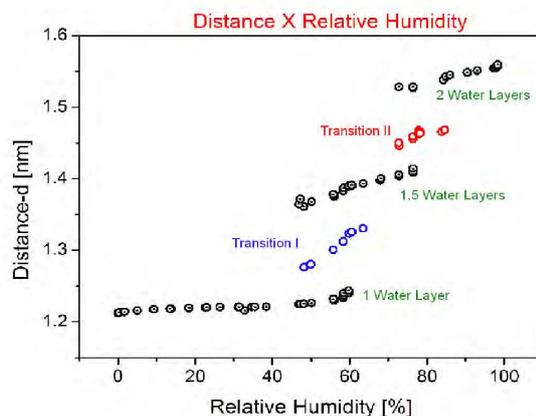


Figure 4
d-spacing as a function of relative humidity. Black dots refer to stable water layer hydration states and those named transition I and II refer to the Hendricks-Teller-like peaks.

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

Acknowledgements

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

References

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

Anexo 2

Synchrotron SAXS study of aqueous solutions of the synthetic clay

Synchrotron SAXS study of aqueous solutions of the synthetic clay laponite.

ALTOE, M. A. S.,¹ GRASSI, G.,¹ Santos, M. B. L.,¹ and da Silva, G. J.¹

¹Universidade de Brasília - Brasília DF Brazil

INTRODUCTION

Among the modern synthetic clays, laponite is the most widely studied in its structural properties, featuring the presence of polar platelets in the nanometric scale [1, 2]. The individual particles are composed of one or more 1 nm thick silicate lamellae that stack by sharing charge-compensating cations [1- and references there in]. Laponite platelets have diameter around 25 nm and can be considered highly monodisperse even when compared to other synthetic nanosilicates.

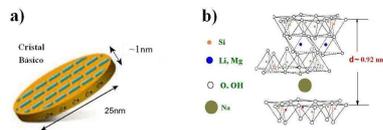


FIG. 1: Schematics of a laponite platelet (a) and its crystallographic structure (b).

In this work we are concerned about aqueous solutions of laponite. The addition of salt to them gives rise to interesting phase diagrams [3], featuring four separate phases, namely, isotropic liquid (IL), isotropic gel (IG), nematic gel (NG) and flocculation. In a recent work [4], we have investigated on samples of a particular region of the phase diagram to observe, under polarized light, texture evolution of the NG phase under drying. A striking feature of this work, of most importance here, is the easy that the nematic axis (or "director") aligns normally to the flat windows of the sample holders used.

EXPERIMENT

The samples were prepared by adding laponite powder in aqueous solutions of constant pH and ionic strength (I), according to a procedure described elsewhere [3], in order to obtain pH=11 and $I=10^{-3}$ M. To this work we choose the following laponite concentrations, 1, 4 and 8 % (w/w), which yielded IL, IG and NG phases, respectively. The samples were then stirred with the aid of a homogenizer at high speed for 20 minutes, sealed and stored under nitrogen (N_2) at room temperature. The samples were taken to the National Synchrotron Light Laboratory (LNLS, Campinas, SP, Brazil) for SAXS experiments. We measured aqueous samples of laponite at 1 % (w/w), which is an isotropic liquid, and 4 and 8 % (w/w), which is a nematic gel phase (the three samples with the same salt water content of 10^{-3} M). All SAXS mea-

surements were done at room temperature, the Q scattering vector range was between 0.08 and 2.5 nm^{-1} and by using a fixed wavelength of 0.155 nm. For the isotropic liquid an appropriated sample holder with mica windows was utilized and the sample was injected by using a syringe. The other gel-like samples were placed between kapton windows of an appropriated sample holder too.

RESULTS AND DISCUSSION

To check the reliability of our sample parameters a SASfit adjustment [5] of the isotropic liquid sample was done and the result is shown in the Figure 2.

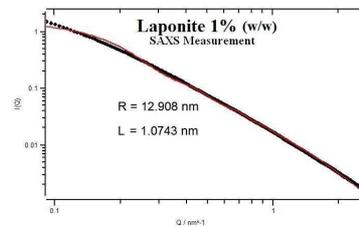


FIG. 2: SASfit fitting of 1% (w/w) Laponite. The fitted model was of monodisperse discs with height and diameter of 1.07 nm and 25.8 nm, respectively.

The adjusted parameters confirm that our 1% (w/w) Laponite sample is mostly composed of well distributed, not clustered platelets, typical of isotropic liquid.

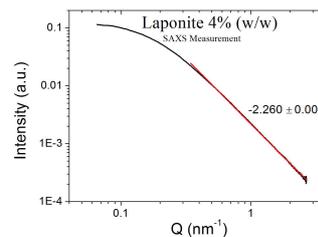


FIG. 3: Fitting of 4% (w/w) Laponite.

For the 4% (w/w) sample an analysis of the Porod region

shows a Porod exponent of 2.62 (see Figure 3), typical value of mass fractal platelets, accordingly to [6].

CONCLUSION

This report shows some results of small angle X-ray scattering (SAXS) studies of the synthetic clay laponite in aqueous solutions as a function of different concentrations each one representing IL and IG regions of the described phase diagram. The previous analysis shows the distinction between the clustering process for the two concentrations of 1% and 4% in (w/w). In the first one the platelets are well separated differently of the second one where the clustering behavior needs to be more detailed investigated by using, for example, the SASfit package. Also, it shows that the SAXS technique is valuable tools for the studies of the clustering processes in the clay Laponite.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) under proposal SAXS1 13413.

- [1] Fossum, J. O., *Physica A*, **270**, 270 (1999).
- [2] A. Bakk, J. O. Fossum, G. J. da Silva, H. M. Adland, A. Mikkelsen and A. Elgsaeter, *Phys. Rev. E*, **65**, 02140 (2002).
- [3] A. Mourchid, E. Lécolier, H. Van Damme and P. Levitz, *Langmuir*, **14**, 4718 (1998).
- [4] M. B. L. Santos, G. J. da Silva, P.R.G. Fernandes and J.O. Fossum, poster in "2nd International Workshop on Complex Physical Phenomena in Materials", Porto de Galinhas, PE, Brazil (2012).
- [5] J. Kohlbrecher, "SASfit: A program for fitting simple structural models to small angle scattering data", Laboratory for Neutron Scattering (LNS), (2012).
- [6] B. Hammouda, *J. Appl. Cryst.*, **43**, 716 (2010).

Anexo 3

**Continuous water adsorption states
promoted by Ni^{2+} confined in a
smectite**

Continuous water adsorption states promoted by Ni²⁺ confined in a smectite

M. A. S. Altoé^{1,2}, L. Michels^{2,*}, E. C. dos Santos^{2,3}, R. Droppa Jr³, G. Grassi¹, L. Ribeiro⁵, K.D. Knudsen^{6,2}, H. N. Bordallo^{3,7}, J. O. Fossum^{2,*}, G. J. da Silva¹

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70.919-970, Brasília – DF, Brasil

²Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology – NO-7495, Trondheim, Norway

³Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, 2100, Copenhagen, Denmark

⁴Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, 09.210-580, Santo André – SP, Brasil

⁵Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, 75.132-903, Anápolis– GO, Brasil

⁶Physics Department, Institute for Energy Technology, IFE, Kjeller, Norway

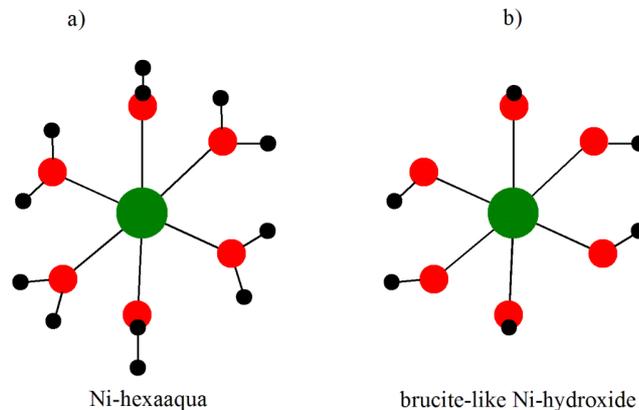
⁷European Spallation Source, Tunavägen 24, 22100, Lund, Sweden

*Correspondences: leander.michels@ntnu.no
jon.fossum@ntnu.no

Abstract:

The water adsorption isotherms of the smectite Ni-fluorohectorite have been obtained from the relative humidity dependence of X-ray diffraction intensities, and it was observed that the transitions between the stable hydration states are continuous; a behavior which is markedly different from previous studies of Na-fluorohectorite and Li-fluorohectorite smectite. It was also observed that the environmental history of the clay samples is important for the detailed behavior displayed by these isotherms. In addition, based on thermogravimetric and differential scanning calorimetry measurements, a complete Ni-fluorohectorite dehydrated state only can be reached at long (several hours) isotherm times at 70 °C, or at shorter times (minutes) above 150 °C. Our observations are consistent with the existence of various forms of Ni²⁺-H₂O complexes in Ni-fluorohectorite, and we suggest that the present observations can be extended to other smectites with transition metals as interlayer charge compensating cations, and consequently have significant practical consequences in materials science and other areas where smectite clays are important.

Graphical Abstract:



a) Hydration structure of Ni^{2+} hexaaqua, which occurs for high RH conditions. b) Structure of Ni-brucite.

Introduction

Smectites or clay minerals are among the most abundant minerals on Earth and are rarely found in nature without intercalated H_2O . The large scientific and technological interest in smectites is connected to their ability to swell, most commonly caused by their interactions with H_2O . (Sposito et al., 1999) Therefore whether smectites are used for, CO_2 (Giesting et al., 2012a; Michels et al., 2015; Schaefer et al., 2012) capture, nuclear waste storage (Sellin and Leupin, 2013), heavy metal removal (Oueslati et al., 2011) or for drug delivery (Aguzzi et al., 2014), understanding their interactions with H_2O is of paramount importance.

Smectite contain charge-compensating cations in their nano-sized quasi 2-dimensional interlayers (pore width less than 2 nm). These cations balance the negative surface charge of the smectite sheets, and as a whole this system is responsible for the well-known swelling dynamics (Bordallo et al., 2008). Either crystalline (intercalation), or osmotic (exfoliation) swelling occurs when clay particles interact with foreign molecules, such as H_2O (Hansen et al., 2012; Tenorio et al., 2010) or CO_2 (Giesting et al., 2012b; Hemmen et al., 2012) The variation of the basal spacing of hydrated smectites is connected primarily to the number of H_2O molecules intercalated within the layers, and equilibration at different relative humidity and temperatures. The H_2O molecules may be arranged within the smectite interlayer space in structures corresponding to integral number of water layers (WL) (Ferrage et al., 2010; Tamura et al., 2000) or more complex H_2O structures (Morrow et al., 2013; Tenorio et al., 2010). In order to study this crystalline swelling process many methods have been employed, such as quasi-elastic neutron scattering (QENS) (Gates et al., 2012; Malikova et al., 2007; Malikova et al., 2006; Mitra et al., 2013), Neutron Diffraction (Hawkins and Egelstaff, 1980; Skipper et al., 1994; Zhou et al., 2015), X-ray diffraction (XRD) (da Silva et al., 2002; Dazas et al.,

2013; Ferrage et al., 2010; Ferrage et al., 2005; Ferrage et al., 2011; Oueslati et al., 2011; Tenorio et al., 2008; Tenorio et al., 2010), NMR (Fleury et al., 2013; Tenorio et al., 2008; Tenorio et al., 2010) and molecular dynamics simulations (Ebrahimi et al., 2014; Skipper et al., 1991a; Tambach et al., 2004; Zheng and Zaoui, 2011).

Synthetic clay minerals have the advantage that they possess a more homogeneous charge distribution, and also contain significantly fewer impurities (e.g. carbonates, (hydr)oxides, silica, and organic matter) than their natural counterparts (Bergaya and Lagaly, 2013). Fluorohectorites (Fh) have often been used as a representative and clean model system of natural smectite clays (Ayyappan et al., 1996; da Silva et al., 2003; Dazas et al., 2013; Hansen et al., 2012; Hemmen et al., 2010; Malikova et al., 2007; Tenorio et al., 2010). Hectorite is a 2:1 phyllosilicate, meaning that the layers are formed by two inverted silicate tetrahedral sheets, sharing their apical oxygen with one octahedral sheet sandwiched in between and it is classified as a trioctahedral smectite since Li^+ substitutes for Mg^{2+} in the octahedral sheet sites, which are fully occupied. The proportion x of the Li^+ ions in the clay sheet structure itself determines the surface charge of the layers, which are held together in the stacked structure by sharing the interlayer cation.

Considering that the type of intercalated cation substantially influences the physicochemical behaviors of the system (Chatterjee et al., 2004), the present work investigates the effects of intercalating Fh with the divalent cation Ni^{2+} , hereafter termed NiFh clay. Ni-intercalated cations in smectites have been extensively studied by the scientific community (Grassi et al., 2014; Michels et al., 2014; Oueslati et al., 2011; Pascual et al., 2014; Pitteloud et al., 2001; Skipper et al., 1991b; Zheng and Zaoui, 2011; Zheng et al., 2010), partly motivated by substantial increase of the amounts of heavy metals in the environment. Our interest in NiFh is also partly based in the well-known fact that Ni^{2+} and water in basic pH conditions form a Ni-hydroxide (Ni-brucite) structure, with chemical formula $\text{Ni}(\text{OH})_2$, and that the Ni-brucite structure coexist with the NiFh particles (Michels et al., 2014). Therefore new features related to simultaneous NiFh-water and the Ni-brucite-water interactions could be expected, and our aim in the present work is to investigate and understand the origin of such features.

We here report on two different types of X-ray diffraction (XRD) experiments that were performed on NiFh powder. The first type consisted in mapping small interlayer displacements measured from the (001) Bragg peak positions as a function of relative humidity (RH) at two different fixed temperatures. In the second type of XRD experiment, the particle thickness and the lattice strain were calculated using the standard Williamson-Hall analysis method, based on the evolution of the (001) as well as higher order Bragg peaks measured at selected values of RH. In addition, thermal analysis was performed, demonstrating that NiFh clay shows a quite distinct behavior compared to that observed in other smectites upon water adsorption. We explore this in detail and suggest possible explanations for these behaviors.

1. Materials and Methods

1.1 Sample Preparation

The Ni-fluorohectorite (NiFh) samples were obtained by a cation exchange protocol starting from Li-Fluorohectorite (LiFh), described by our group previously (Grassi et al., 2014; Michels et al., 2014). This consists in mixing LiFh and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in a water solution and collecting the powder after centrifuging. The NiFh powder is then washed in deionized water several times in order to remove residual salt. The nominal chemical formula of the product thus obtained is $\text{Ni}_{0.6} \text{-} [\text{Mg}_{(4.8)} \text{Li}_{1.2}] \text{Si}_8 \text{O}_{20} \text{F}_4$ per unit cell. The pH was measured to be 9.5 during the cation exchange process, as adjusted by the clay dispersion itself. The samples are left to dry and after evaporation of the water, the sedimented film is collected and placed in the sample chamber described in Figure 1. Previous to the XRD analyses, two kinds of samples were prepared from the pristine NiFh:

A. Non-preheated NiFh: Two samples of clay mineral with the same initial relative humidity (RH) were placed under N_2 atmosphere and their structural change was monitored in-situ using XRD, at two different temperatures: one at 70 °C and another at 20 °C, without prior preheating of the samples.

B. Pre-heated NiFh: Two samples of clay minerals were placed on a heater plate and pre-heated at 150 °C under N_2 atmosphere until their dehydrated structure was obtained, which was monitored in-situ using XRD. After dehydration, the temperature of one sample was lowered to 70 °C and a number of XRD patterns were collected for various values of RH, as detailed below. In addition, this same procedure was repeated with the other set of pre-heated NiFh at 20 °C.

After the sample preparation described above, the treated NiFh powder was placed inside a sample cell, in which RH and temperature could be accurately controlled. This custom made cell consists of a closed cylindrical chamber with a small kapton window for XRD transmission, a heater plate as sample holder in the center and a humidity/temperature sensor inside. The RH was controlled by regulating a pure nitrogen (N_2) flux into the chamber. The N_2 gas was separated into two branches: one going into a water container, where N_2 was saturated with water vapor, and the other conducting the dry N_2 gas to the chamber. Both channels had flow meters installed in their respective flow paths for reproducibility control of the applied RH. This apparatus allows for mixing humid and dry gases in a controlled manner. A sketch of this experimental setup is shown in Figure 1.

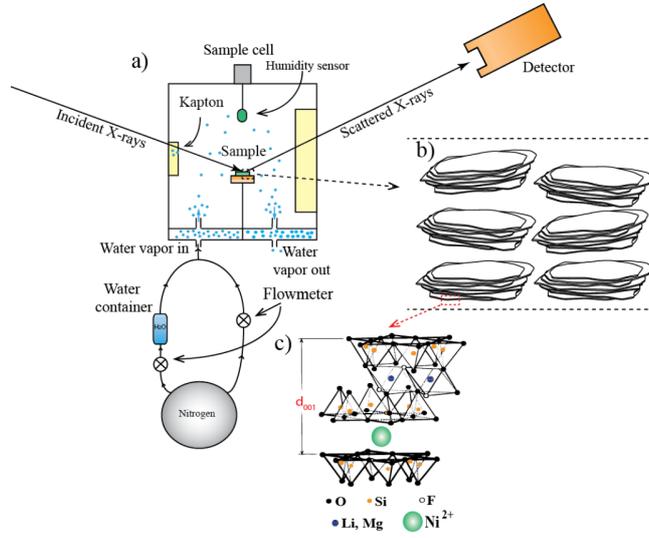


Figure 1: a) Schematics of the sample cell which consists of a heater plate, kept inside a closed cylindrical sample chamber together with a humidity/temperature sensor. b) Aligned sedimented film of smectite clay mineral particles. c) The layer structure of the fluorohectorite with the charge compensating cation Ni²⁺ confined in the unit cell interlayer space (d_{001}).

1.2 XRD Experiments

XRD measurements on non-preheated samples were studied using an in-house (NTNU, Trondheim) Bruker NanoSTAR X-ray scattering instrument, attached to a Xenocs X-ray source with a copper anode. Preheated samples were measured at the Brazilian Synchrotron Light Source Laboratory (LNLS) at the XRD2 beam line, using a wavelength of $\lambda = 0.154991$ nm.

The scattered X-ray intensities are plotted in terms of the scattering vector defined as $q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$, where 2θ is the scattering angle. In order to obtain the peak positions and de-convolute the peak widths, which are intrinsic to the sample, a pseudo-Voigt peak shape function was used. For our purpose this function provides a good approximation to the convolution of Lorentzian and Gaussian functions (Wertheim et al., 1974):

$$\Phi(q) = \mu \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma}{4(q - q_c)^2 + \Gamma^2} + (1 - \mu) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} \Gamma} \exp\left[\frac{-4 \ln 2 (q - q_c)^2}{\Gamma}\right] \quad (1)$$

μ is the proportional constant that ranges from zero to one and it is responsible for peak shape curve being more Lorentzian or Gaussian while Γ denotes the experimental peak width of curves.

$$\mu = 1.36603 \left(\frac{\omega_L}{\Gamma} \right) - 0.47719 \left(\frac{\omega_L}{\Gamma} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{\omega_L}{\Gamma} \right)^3$$

$$\Gamma = \left(\omega_G^5 + 2.69269 \omega_G^4 \omega_L + 2.42843 \omega_G^3 \omega_L^2 + 4.47163 \omega_G^2 \omega_L^3 + 0.07842 \omega_G \omega_L^4 + \omega_L^5 \right)^{1/5}$$

$\Phi(q)$ is the interference function related to the measured intensity by $I(q) = C(q)\Phi(q)$. The $C(q)$ parameter is related to the scattering structure factor and to the Lorentz-polarization factor, and in the region around each (00ℓ) peak, $C(q)$ can be approximated by a constant since its value fall steeply at low q and varies slowly with q in the range of the peak widths. The ω_L and ω_G denotes the peak widths of the Lorentzian and Gaussian components that represent the sample and instrumental contribution to the line broadening respectively. At NTNU the FWHM Gaussian instrumental resolution width, obtained from the fittings, was $\omega_G \approx 0.196 \pm 0.005 \text{ nm}^{-1}$ (Cases of Figures 2 (b) and (d) below), and at LNLS it was $\omega_G \approx 0.043 \pm 0.009 \text{ nm}^{-1}$ (Cases of Figures 2 (a), (c) and Fig. 3 below).

Only for the Williamson-Hall procedure (Case of Figures 5 and 6 below) a Ge (111) single crystal analyzer was utilized at LNLS in front of the diffracted X-ray beam detector in order to sharpen the instrumental resolution, thus reducing the effects of instrumental broadening on the diffractograms but also reducing significantly the XRD intensity. This setup allows the data to be fitted with only a Lorentzian i.e. the instrumental width contribution can be neglected, and the pseudo-Voigt function is not needed.

1.3 Thermogravimetric Analysis

Thermal gravimetric analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements were performed using respectively a TG 209 F1 LIBRA and a DSC 214 Polyma from NETZSCH. The experimental conditions were: N_2 atmosphere $\approx (40 \text{ ml/min})$, heating rate $(10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$, platinum top-opened crucible (TGA) and aluminum pierced crucible (DSC). The samples weights were approx. 20 mg. The results allowed quantifying the amount of initial H_2O in the clays layers as well as to describe the different phases as follows. Two types of measurements were performed using the TGA: one to measure the mass loss as a function of temperature carried out between $25 \text{ }^\circ\text{C}$ to $400 \text{ }^\circ\text{C}$ and the other to observe the evolution of the mass loss at constant temperature. The former can give the temperature where the H_2O populations de-adsorb from the sample, while in the latter (by fixing the temperature at $70 \text{ }^\circ\text{C}$ and $150 \text{ }^\circ\text{C}$) one can determine the mass loss as a function of time. Consequently, the isotherm method allows us to directly compare the relation between the initial H_2O content and the XRD Bragg peak position. On the other hand, the differential scanning calorimetry (DSC) measurements, performed between room temperature and $400 \text{ }^\circ\text{C}$, allows to quantify the H_2O transitions in the samples.

2. Results

A. XRD: It is well-known that smectite clays at finite values of RH expand (swell) in the z -direction (00 l). Therefore, the peak positions q_c , obtained from Eq. (1), for a given RH are related to the hydration state, which depends on the type of interlayer cation. As reported in several previous publications (da Silva et al., 2002; Ferrage et al., 2010; Ferrage et al., 2005; Ferrage et al., 2011; Gates et al., 2012), for Na^+ the stable hydration states correspond to zero water layer (0WL) (dehydrated peak), one water layer (1WL) and two water layers (2WL). For the case of Li^+ as interlayer cation (Tenorio et al., 2010), the stable hydration states are 0WL, 1WL, one-and-a-half WL (1.5 WL) and 2WL.

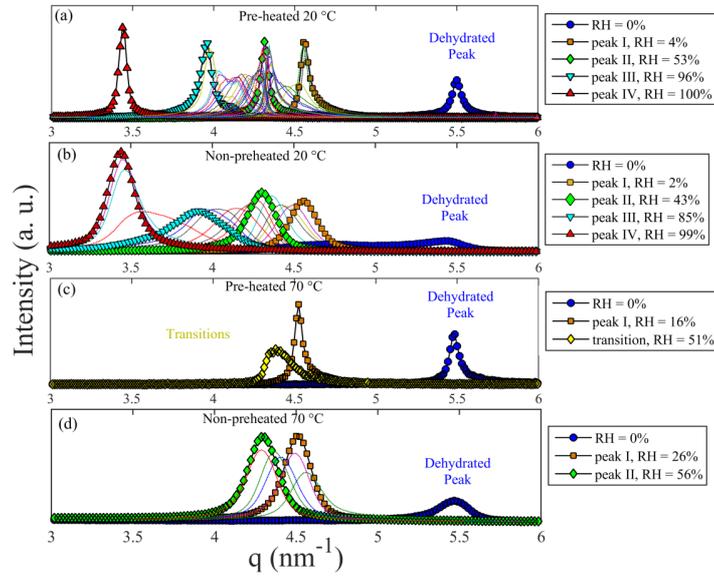


Figure 2: The diffraction peaks corresponding to the stable hydration states (see Figure 3) in NiFh with the corresponding RH for a sample that is (a) pre-heated $T = 20$ °C, (b) non-pre-heated $T = 20$ °C, (c) pre-heated $T = 70$ °C and (d) non-pre-heated 70 °C. The thin continuous lines represent transition states in between the stable hydration states (i.e. peaks I, II, III and IV). The non-pre-heated samples measured at NTNU have broader peak widths due to the instrumental contribution as explained in the text.

In this work, the expansion for NiFh was carefully followed by monitoring the position of the (001) Bragg peak for increasing values of RH. Figure 2 shows the Bragg peak position as a function of q for different values of RH. The value of d_{001} , i. e., the distance between the basal planes, was then calculated using the relation:

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

The peak at $q_c \approx 5.5 \text{ nm}^{-1}$ (blue \circ) found in all diagrams, represent the dehydrated condition corresponding to basal distance $d_{001} = 1.14 \text{ nm}$, implying that there is not enough space between the clay layers to accommodate H_2O molecules. The other peaks, hereafter denoted as peak I to peak IV, correspond to the conditions where the H_2O intercalates into the interlayer space

For the pre-heated and non-pre-heated samples measured at $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (two upper panels), the peak positions in Figure. 2 are: peak I with $q_c = 4.55 \text{ nm}^{-1}$ at RH = 4%, peak II with $q_c = 4.31 \text{ nm}^{-1}$ at RH = 53%, peak III with $q_c = 3.96 \text{ nm}^{-1}$ at RH 96% and finally peak IV with $q_c = 3.44 \text{ nm}^{-1}$ at RH = 100%. On the other hand, for samples pre-heated and non-pre-heated and measured at $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ (two lower panels) the low q peaks (III and IV) are not observed. Moreover, although the peak positions related to stable peaks remain the same when compared with the samples at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ they are shifted to different RH values. In addition, for the non-pre-heated sample measured at $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ a transition from peak I to peak II is observed, while the range around peak II (green \diamond) contains multiple peaks for various RH values. This can be considered as a continuum of transitions between peak I (orange \square) and peak III (cyan ∇).

In order to check whether these peaks are stable hydration states or not, a pseudo-Voigt function, Eq. (1), was used to fit the diffractograms depicted in Figure 2. The resulting FWHM values, ω_L , for the pre-heated sample measured at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ are plotted as a function of q_c in Figure 3.

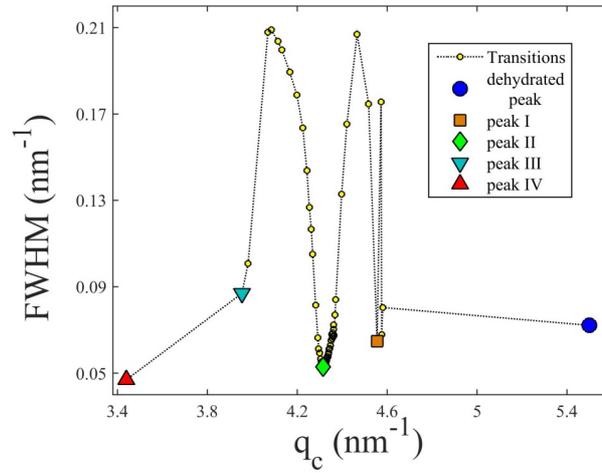


Figure 3: FWHM (ω_i) as a function of the position of the Bragg peak q_c for pre-heated sample at $T = 20^\circ\text{C}$. The stable hydration states (large symbols) show narrower FWHM compared to of the transient peaks.

It is known that the FWHM is related to the structural ordering of the crystalline material. More ordered and/or thicker structures will generally give smaller FWHM values. Therefore the peak positions, q_c , where the FWHM shows a minimum (large symbols in Figure 3) can be related to hydration states where the crystalline structure has a higher degree of ordering. This distinguishes them from the broader diffractograms of the mixed intercalated states, represented as transient states (yellow dots) in Figure 3.

The average diameter of a freely rotating water molecule is approximately 0.29 nm (Israelachvili, 2011). When water is present in the interlayer space of clay minerals, the d_{001} value is often related to the amount of H_2O “layers” present. For each hydration state there are intervals of corresponding d_{001} . If the d_{001} value from the dehydrated state (1.146 nm) is subtracted from the average of the stable d_{001} values, the resulting number is the effective interlayer space occupied by H_2O molecules. The results are shown in Table 1 for $T = 20^\circ\text{C}$.

Table 1: The average value of the d_{001} corresponding to each peak type (defined as I to IV in Figure 2). The value of 1.146 nm, which is the d_{001} of OWL, is subtracted in order to calculate the amount of H_2O “layers” for stable hydration state.

Peak type	Mean d_{001} (nm)	Subtracting the OWL (1.146 nm)	Effective number of H_2O Layers

Peak I	1.3749 ± 0.0034	0.2289	0.80
Peak II	1.4439 ± 0.0040	0.2979	1
Peak III	1.5685 ± 0.0267	0.4225	1.5
Peak IV	1.8269	0.6809	2.3

Now we turn to the analysis of peak positions of the diffractograms in Figure 2, which can be represented in terms of d_{001} stacking distances using Eq. (2), as a function of RH. The results are shown in Figure 4.

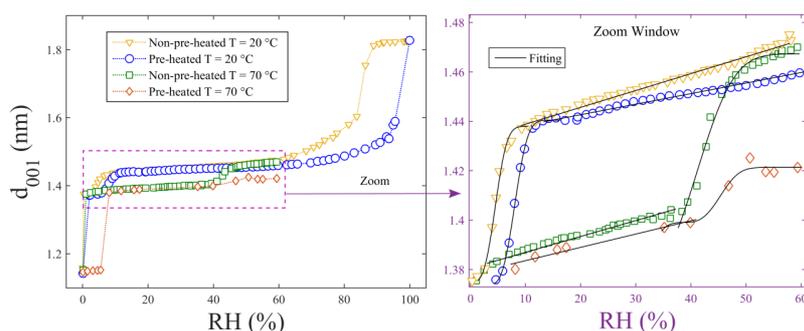


Figure 4: Stacking distance d_{001} as function of RH. The value of d_{001} is related to the amount of H_2O within the interlayer space. The inset shows the continuous transition from peak I to peak II. The transition from peak II to peak III is not abrupt as is evident since d_{001} grows continuously. The zoom window (right panel) shows the fit of an Avrami-like model (Eq. 4) to the data see description in the text. Pre-heated samples are exposed to pure dry N_2 and heated to $150\text{ }^\circ\text{C}$ until the dehydrated Bragg peak position is reached and then the temperature is lowered to $20\text{ }^\circ\text{C}$ or $70\text{ }^\circ\text{C}$. The non-pre-heated samples are dried at $20\text{ }^\circ\text{C}$ or $70\text{ }^\circ\text{C}$ in pure N_2 atmosphere until the dehydrated Bragg peak position is reached (see Methods).

As RH increases, d_{001} increases as well. For low RH values, the transition from the dehydrated state to the state containing peak I is seen to be abrupt in all cases, whilst the transition from peak I to peak II displays an “S-shaped” change. The transition from peak II to peak III is not clearly visible, instead a continuous increment of d_{001} is observed from 2% to 96% of RH until d_{001} clearly changes to the peak IV position. The results indicate continuous peak shifts in the transition regions, which have not been observed in previous hydration studies of synthetic smectites (Hemmen et al., 2010; Tamura et al., 2000), and our results clearly differ from the abrupt stepwise expansion of the layer-to-layer distance with increasing water activity normally reported for smectites (Dazas et al., 2015). The change in temperature (20 or $70\text{ }^\circ\text{C}$) does not seem to affect either the continuous behavior or the presence of an abrupt transition for low RH values. However, the initial sample condition clearly influences the transition between peaks I and II. In the non-pre-heated case, this transition is observed

to be shifted to higher RH values at T = 70 °C (yellow and green curves in the right panel of Fig. 4) , whereas for the pre-heated sample at 70 °C the transition is not clearly observed.

For the sample pre-heated and measured at T = 20 °C (blue curve), the evolution of d_{001} , after the transition from peak I to II, could be fitted with a linear function, with slope η as given by Eq. 3, up to approximately RH = 60%.

$$d_{001} = \eta \cdot RH \quad (3)$$

In the case of the measurements performed at T = 70 °C, this linear behavior is also observed for the pre-heated sample (red curve), as well as for the non-pre-heated sample below the transition from peak I to peak II (green curve). In addition, the evolution of d_{001} , during the transition from peak I to peak II, was found to be well described by an exponential law:

$$d_{I \rightarrow II} = d_{II} - (d_{II} - d_I) \exp[-K(RH - RH_I)^\alpha] \quad (4)$$

where, d_{II} is the interlayer spacing of the hydration state corresponding to peak II, d_I is the interlayer spacing of the hydration state corresponding to peak I, and RH_I is the RH value at which the transition begins for the increasing RH. Thus the whole range shown in the right panel of Fig. 4 could be fitted with a combined equation, and the resulting parameters, represented by the continuous lines in the right panel of Figure 4, are shown in Table 2.

Table 2: Fitting parameters obtained from Eq. (3) and (4).

Parameters	Pre-heated T = 20 °C	Pre-heated T = 70 °C	Non-pre- heated T = 20 °C	Non-pre- heated T = 70 °C
η (slope)	$(4.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(4.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$	$(6.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(6.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$
d_{II}	1.4410±0.0005	1.420±0.002	1.441 ± 0.003	1.455 ± 0.004
d_I	1.373±0.001	1.399±0.002	1.375 ± 0.005	1.398 ± 0.003
RH_I	3.5 ± 0.6	38 ± 1	0 ± 1	36±1
K	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(7 \pm 5) \cdot 10^{-3}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-3}$
α	3	3	3	3

The slope, η , obtained by fitting in the linear regime, represents how H₂O intercalates into the interlayer space of NiFh in the continuous regime. Previous work performed at T = 15 °C on NaFh(Hemmen et al., 2010) gave an estimated slope in the same range as those obtained here. Furthermore, based on Table 2, the η values are related to the initial condition of the clays. The pre-heated samples have approximately the same values of η , which are smaller than those observed for

the non-pre-heated samples. Thus our results indicate that the intercalation process in this region is temperature independent (at least in the temperature range probed in this study), i.e. the rate of H₂O intercalation (η) in the non-transition region seems to depend only on the environmental history of the clays. It is clear however that the temperature (20 or 70 °C) shifts the RH value for which the transition peak I \rightarrow peak II occurs. This is reflected by the fitting parameter RH_I that shows that it is more difficult to intercalate H₂O at higher temperatures. Similar observations were reported by da Silva et al. in Na-fluorohectorite (da Silva et al., 2003).

The parameters α and K , defined in Eq. (3) may be discussed in terms of the Avrami equation (Gasparini et al., 2013), where K represents the transition rate constant, while α is an integer between 1 and 4, where $\alpha = 3$ is normally interpreted as the case of 3-dimensional nucleation growth. However, while the standard Avrami model describes time dependent processes, the present case is an equilibrium process. The equation can however be adapted to the present case where the cation is already solvated and the water only fills the interlayer space. The fitting shows that K is independent of the initial condition of the sample (pre-heated or non-pre-heated) and is higher for $T = 20$ °C than at $T = 70$ °C.

Together, these considerations, taken with appropriate care, show that smectite clay hydration can be very sensitive to initial sample preparation and environmental history. Similar conclusions regarding preparation and environmental history were reported in a work on the synthetic smectite laponite by Cummins et al. (Cummins, 2007). We suggest that such behaviors also may apply to other of the transition metals intercalated smectites.

B. Layer Thickness and Lattice Strain: The obtained XRD peak intensities are shown in Figure 5 for the pre-heated sample at $T = 20$ °C.

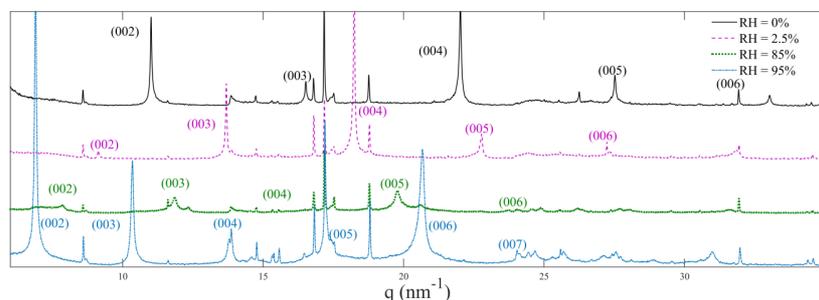


Figure 5: XRD (00 l) intensities of the NiFh samples at different RH. In this case, the use of crystal analyzer makes the instrumental contribution to the line broadening negligible.

Considering that the contributions to the FWHM of the peaks are average thickness of the clay particle stacks, plus the strain or disorder in the lattice spacing, we make use of a Williamson-Hall (W-H) (da Silva et al., 2002) plot to analyze these data as follows:

$$\omega_L = \frac{2\pi}{Nd} + \zeta q \quad (5)$$

where ω_L is the FWHM obtained from the Lorentzian fitting of the XRD curves shown in Figure 5, Nd is the average particle stack thickness, obtained from the extrapolation of the straight line to $q = 0$, and ζ is the average lattice strain, defined as $\frac{\Delta q_c}{q_c}$, or disorder, obtained from the slope of the straight line. The results of this analysis, performed for four different values of RH, are presented in Figure 6.

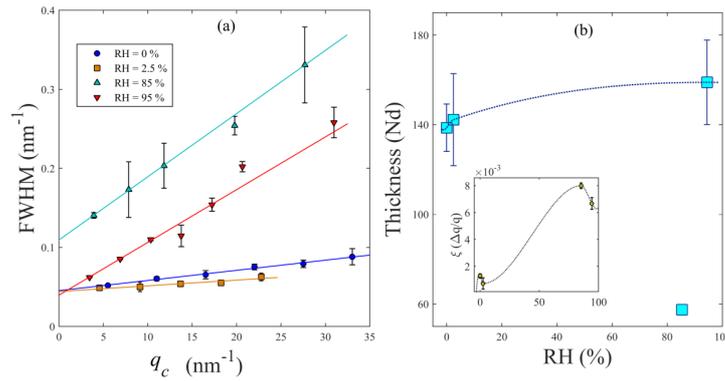


Figure 6: a) Williamson-Hall (W-H) plot, for RH values at 0%, 2.5%, 85% and 95%, with the slope and intercept giving the average strain and the average particle thickness respectively. b) The estimated particle thickness and lattice strain (inset).

Figure 6 (a) shows the W-H plots for 0%, 2.5%, 85% and 95% of RH for pre-heated samples studied at $T = 20$ °C, from which both the average particle thickness and lattice strain were extracted and presented in Figure 6 (b). The particle thickness, $Nd = 146 \pm 11$, shown Figure 6 (b), remains approximately constant for 0%, 2.5%, 95% of RH. The exception is the case of RH = 85 %, where low particle thickness value may be attributed to the fact that at this condition the sample is in a transition between the regions of the peak II to peak III (as shown in Figure 4). In this case, the intercalated H₂O might not occupy the clay interlayers homogeneously, resulting in an increase of the lattice strain (see inset) and thus affecting the stability. The minimum strain, at low RH values, can be interpreted as a condition where the clay NiFh has its basal planes more ordered in the stacking layers, i.e. closer to each other due to the lack of intercalated H₂O. On the other hand, an increase of H₂O (higher humidity) disassociates the basal planes from each other allowing for more freedom and thus possibly a more disordered (higher lattice strain) layered orientation.

C. TGA and DSC: The H₂O adsorbed differentially in the sample can be identified by measuring the mass loss as function of temperature. Figure 7 (a) shows the mass loss of both NiFh and Ni-brucite as function of temperature and Figure 7(b) the quantifications of the H₂O transitions within the clay particles.

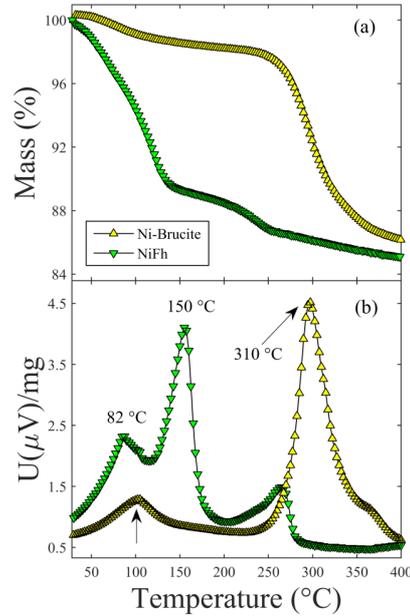


Figure 7: Mass (a) and DSC (b) of NiFh and Ni-hydroxide (Brucite) as a function of temperature. The drops in the TGA correlates with the peaks observed in the DSC. The peak at 82 °C can be related to the H₂O present in the intraparticle meso-space, while the peaks at 150 °C and 270 °C to interlayer H₂O. The Ni-brucite has a peak at 100 °C and another at 310 °C that are related to H₂O desorption and Brucite degradation, respectively.

It has been argued that Ni-brucite coexists with the clay mineral particles and that this is pH dependent (Michels et al., 2014). Although the TGA curves of NiFh and Ni-brucite are different, their DSC diagrams show some similarity. For NiFh the endothermic peaks at 82 °C and 150 °C are associated to different H₂O population that desorbs from the clay mineral, related to intraparticle and interlayer H₂O losses, respectively. The peak at 100 °C for Ni-brucite may be related to H₂O desorbing from the particle surface. These types of H₂O adsorbed in the clay minerals can be linked to previous interpretations in the literature (Bordallo et al., 2008; Gates et al., 2012). The NiFh sample and the Ni-brucite sample show peaks at around 260 °C and 320 °C respectively that can be attributed to the degradation of Ni-brucite, since the Ni-brucite particles are either at the surface or confined

within the clay mineral pores, thus likely reducing the temperature threshold for this decomposition. It is well known that when smectites submitted to high temperatures, can have their structure modified in at least two ways: reduction of the layer charge or dehydroxylation. Layer charge reduction can be due to the migration of the interlayer cation into the octahedral sites, which has been observed in smectites saturated with small cations at temperatures as low as 125 °C (Skoubris et al., 2013), and it is known as Hofmann-Klemen effect (Komadel et al., 2005). Another type of known possible structure modification is the release at temperatures above 400 °C of the structural hydroxyl groups (OH) present in smectite layers (Green et al., 1970). However, it is important to notice that for the smectite clays studied in the present work the OH groups have been replaced by fluorine. This would imply that the DSC peak at 260 °C could also mean that the fluorine groups of the layer structure are being released.

In order to compare the dehydration of different NiFh samples, two isotherms with temperatures fixed at 70 °C and 150 °C (temperature of dehydration of the pre-heated samples) were measured in N₂ atmosphere. Both samples were prepared at room temperature at RH = 27 %, which are the same conditions used in the XRD experiments on non-preheated samples. The results are presented in Figure 8. In the asymptotic limit (125 min), for the sample heated at 70 °C the amount of mass lost is 8.7% while for the one heated at 150 °C the amount is 10.1%.

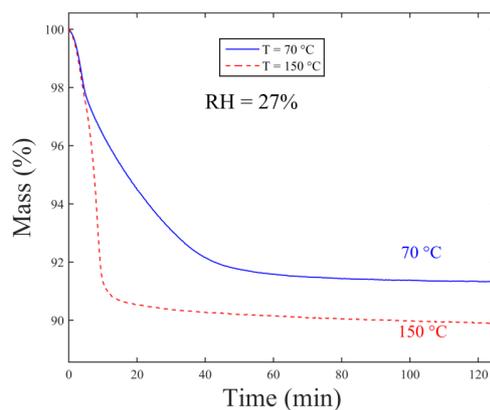


Figure 8: The amount of mass loss based on the isotherm at 70 °C and 150 °C.

3. Discussion

As described above, continuous peak shifts were found in the transition regions upon water uptake for this system. This can be related, to the existence of a Hendricks-Teller (HT) (da Silva et al.,

2002; Ferrage et al., 2007; Hendricks and Teller, 1942) type peak between two stable XRD peaks. In such a case, the positions of the HT peaks can be directly related to the amount of different states in the system. Simultaneously or alternatively, this continuous shift can be explained by different geometrical arrangements of Ni^{2+} - H_2O complexes in the interlayers, such as the presence of Ni-brucite ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). Indeed Michels et al. (Michels et al., 2014) reported that Ni-brucite was formed during the cation exchange process from LiFh to NiFh due to the natural high pH of clay minerals in solution, and it was shown that such structures may remain stable, which could possibly explain the differences between dehydrated NiFh and LiFh or NaFh. Similar possibilities were also discussed by Pitteloud et al. (Pitteloud et al., 2001), who found that Ni-montmorillonite at high hydration conditions forms a complex structure of Ni^{2+} -hexaaqua, which is very close to what is found for Ni^{2+} in aqueous solution. Based on the results in Table 1, peak II can be labeled as 1WL. This is a stable hydration state which is in agreement with Figure 3. Peak I, like the transition peaks, may be related to one type of confined Ni^{2+} - H_2O complex in which the free rotation of the H_2O molecule is limited. Furthermore, peak III has an interlayer space corresponding to approximately 1.5 WL, which was also reported by Tenorio et al. for LiFh (Tenorio et al., 2010). In sum all peaks I-IV may possibly be related to different stable situations (coordination numbers and orientations of H_2O molecules) of Ni^{2+} - H_2O complexes in the interlayers

The dependence of the XRD isotherms on the sample history is not clear (i.e. why there are different XRD isotherm behaviors for the non-preheated and preheated samples). One explanation might be a partial, but nevertheless minor, change in the layer structure initiated while heating the samples at 150 °C. This has indeed been previously observed in smectites saturated with small-cations at temperatures above 125 °C (Komadel et al., 2005; Skoubris et al., 2013).

From the TGA isotherm data at 150 °C the total mass loss is about 10.1%, and assuming that this is only due to H_2O loss, this corresponds to approximately $33.7 \cdot 10^{20}$ H_2O molecules lost per gram of NiFh. Considering that there are approximately 0.6 Ni^{2+} cations per unit cell of Fh (Kaviratna et al., 1996) and that the number of unit cells per gram is the Avogadro's number divided by the molar mass of the NiFh unit cell, one gets $7.71 \cdot 10^{20}$ unit cells per gram. Thus one gets approximately $4.6 \cdot 10^{20}$ Ni^{2+} cations per gram of NiFh, and if one considers that all the lost H_2O is associated with Ni^{2+} cations, the coordination number would be approximately 7.3 H_2O molecules per Ni^{2+} (corresponding to 4.4 H_2O molecules per unit cell). Interestingly, this value is only slightly above the Brucite structure coordination number, which is Ni^{2+} coordinated by 6 Oxygen atoms (Michels et al., 2014). On the other hand, for the isotherm measured at 70 °C, 8.7% of the mass is lost during the experiment, which corresponds to approximately 6.3 H_2O molecules per Ni^{2+} , using the same calculation as above. This difference therefore amounts to about 1.0 H_2O molecules per Ni^{2+} cation left in the sample, which is less than 1.4% of the total mass, assuming that all and only H_2O is lost at 150 °C. Consequently, the TGA measurements show that diffraction data were not collected in fully dehydrated powders, indicating that the d_{001} value obtained using XRD does not directly represent the

amount of H₂O in the interlayer. Here it is important to point out that the detection limit of our XRD measurements is about 1.5% (signal to noise ratio) which can be estimated from the ratio of the dehydrated 0WL Bragg peak to the noise level in the 1WL peak position. Accordingly, if 1.5% of the crystallites are in the monohydrated state they are “invisible” in the XRD experiments.

4. Conclusion:

We have used XRD and TGA/DSC to study the intercalation of H₂O in the synthetic smectite clay fluorohectorite with Ni²⁺ as interlayer cation using different sample preparation approaches, i.e. pre-heated and non-pre-heated clays. XRD results show that the transition upon water adsorption from the dehydrated state does not occur as an abrupt step, as commonly observed in other studies of hydration in smectites, but shows a relatively continuous change. The latter might be linked to the presence of various types of Ni²⁺-H₂O complexes in the interlayers, such as Ni-brucite complexes or Ni²⁺ hexaaqua and/or also to the coexistence with different hydration states within the scattering volume. As reported in our recent work (Michels et al., 2014), Ni-brucite complexes can be present in NiFh. If this behavior is common to smectite clays with transition metal cations, it will have significant practical consequences in materials science and other areas where smectite clays are used. The TGA/DSC results highlights further the effect of the initial conditions of the NiFh in hydration experiments, suggesting that the sample pre-heated at 150 °C might have a reduced layer charge due to the migration of Ni²⁺ to the layers (Hofmann-Klemen effect). This may explain the slightly different H₂O adsorption isotherms obtained using XRD for the samples pre-heated at 150 °C and the non-preheated samples.

Finally, via the Williamson-Hall analysis for four selected values of RH, the average particle stack thickness and the average lattice strain were obtained. The former was found to be $Nd = 146 \pm 11$ nm for all studied samples in their stable hydration states, and to decrease when the system is in transition between two hydration states. This observation may be attributed to an inhomogeneous distribution of the intercalated H₂O within the clay interlayers. The lattice strain was found to be proportional to the RH. This result indicates that the intercalation of H₂O in the basal planes cause disorder in the stacking layers.

Future work would be to perform QENS experiments in order to fully quantify the H₂O mobility (rotation and translation) within the interlayer space of the clay mineral and its relation to the number of H₂O layers obtained in the present work. Through the analysis of the elastic incoherent structure factor (Jacobsen et al., 2013), this technique might shed light on the identification of the different Ni²⁺-H₂O complexes, like Ni²⁺ hexaaqua and Ni-brucite, and their relation with the hydration stability.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) technical staff at the XRD2 beam line. We also wish to thank Antônio Gasperini, Fabio Zambello and Vinicius Fonseca for their helpful assistance at LNLS, also José Pereira for assistance in the TGA measurements. Mario Altoé acknowledges CAPES for PDSE Scholarship, process number BEX 4792/14-9. L. Michels, E. C. dos Santos, K. D. Knudsen, and J. O. Fossum appreciate support from the Research Council of Norway. H. N. Bordallo acknowledges support from the Carlsbergfondets (grant number Ref: 2013_01_0589).

References:

Aguzzi, C., Cerezo, P., Sandri, G., Ferrari, F., Rossi, S., Bonferoni, C., Caramella, C., Viseras, C., 2014. Intercalation of tetracycline into layered clay mineral material for drug delivery purposes. *Materials Technology* 29, B96-B99.

Ayyappan, S., Subbanna, G.N., Gopalan, R.S., Rao, C.N.R., 1996. Nanoparticles of nickel and silver produced by the polyol reduction of the metal salts intercalated in montmorillonite. *Solid State Ionics* 84, 271-281.

Bergaya, F., Lagaly, G., 2013. Chapter 7.1 - Purification of Natural Clays, in: Faïza, B., Gerhard, L. (Eds.), *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 213-221.

Bordallo, H.N., Aldridge, L.P., Churchman, G.J., Gates, W.P., Telling, M.T.F., Kiefer, K., Fouquet, P., Seydel, T., Kimber, S.A.J., 2008. Quasi-elastic neutron scattering studies on clay interlayer-space highlighting the effect of the cation in confined water dynamics. *Journal of Physical Chemistry C* 112, 13982-13991.

Chatterjee, A., Ebina, T., Onodera, Y., Mizukami, F., 2004. Effect of exchangeable cation on the swelling property of 2:1 dioctahedral smectite—A periodic first principle study. *The Journal of Chemical Physics* 120, 3414-3424.

Cummins, H.Z., 2007. Liquid, glass, gel: The phases of colloidal Laponite. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353, 3891-3905.

da Silva, G.J., Fossum, J.O., DiMasi, E., Maloy, K.J., 2003. Hydration transitions in a nanolayered synthetic silicate: A synchrotron x-ray scattering study. *Physical Review B* 67.

da Silva, G.J., Fossum, J.O., DiMasi, E., Maloy, K.J., Lutnaes, S.B., 2002. Synchrotron x-ray scattering studies of water intercalation in a layered synthetic silicate. *Physical Review E* 66.

Dazas, B., Lanson, B., Breu, J., Robert, J.-L., Pelletier, M., Ferrage, E., 2013. Smectite fluorination and its impact on interlayer water content and structure: A way to fine tune the hydrophilicity of clay surfaces? *Microporous and Mesoporous Materials* 181, 233-247.

Dazas, B., Lanson, B., Delville, A., Robert, J.L., Komarneni, S., Michot, L.J., Ferrage, E., 2015. Influence of Tetrahedral Layer Charge on the Organization of Inter layer Water and Ions in Synthetic Na-Saturated Smectites. *Journal of Physical Chemistry C* 119, 4158-4172.

- Ebrahimi, D., Whittle, A.J., Pellenq, R.J.-M., 2014. Mesoscale properties of clay aggregates from potential of mean force representation of interactions between nanoplatelets. *The Journal of Chemical Physics* 140, 154309.
- Ferrage, E., Lanson, B., Michot, L.J., Robert, J.-L., 2010. Hydration Properties and Interlayer Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge. Part 1. Results from X-ray Diffraction Profile Modeling. *Journal of Physical Chemistry C* 114, 4515-4526.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2005. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist* 90, 1358-1374.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Geoffroy, N., Jacquot, E., Drits, V.A., 2007. Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. *American Mineralogist* 92, 1731-1743.
- Ferrage, E., Sakharov, B.A., Michot, L.J., Delville, A., Bauer, A., Lanson, B., Grangeon, S., Frapper, G., Jimenez-Ruiz, M., Cuello, G.J., 2011. Hydration Properties and Interlayer Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge. Part 2. Toward a Precise Coupling between Molecular Simulations and Diffraction Data. *Journal of Physical Chemistry C* 115, 1867-1881.
- Fleury, M., Kohler, E., Norrant, F., Gautier, S., M'Hamdi, J., Barre, L., 2013. Characterization and Quantification of Water in Smectites with Low-Field NMR. *Journal of Physical Chemistry C* 117, 4551-4560.
- Gasparini, E., Tarantino, S.C., Ghigna, P., Riccardi, M.P., Cedillo-Gonzalez, E.I., Siligardi, C., Zema, M., 2013. Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions. *Applied Clay Science* 80-81, 417-425.
- Gates, W.P., Bordallo, H.N., Aldridge, L.P., Seydel, T., Jacobsen, H., Marry, V., Churchman, G.J., 2012. Neutron Time-of-Flight Quantification of Water Desorption Isotherms of Montmorillonite. *Journal of Physical Chemistry C* 116, 5558-5570.
- Giesting, P., Guggenheim, S., van Groos, A.F.K., Busch, A., 2012a. Interaction of carbon dioxide with Na-exchanged montmorillonite at pressures to 640 bars: Implications for CO₂ sequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 8, 73-81.
- Giesting, P., Guggenheim, S., van Groos, A.F.K., Busch, A., 2012b. X-ray Diffraction Study of K- and Ca-Exchanged Montmorillonites in CO₂ Atmospheres. *Environmental Science & Technology* 46, 5623-5630.
- Grassi, G., Michels, L., Rozynek, Z., Altoe, M.A.S., dos Santos, E.C., da Fonseca, C.L.S., Droppa, R., Jr., Gholamipour-Shirazi, A., Fossum, J.O., da Silva, G.J., 2014. Cation exchange dynamics confined in a synthetic clay mineral. *European Physical Journal-Special Topics* 223, 1883-1893.
- Green, J.M., Mackenzi, K.J., Sharp, J.H., 1970. Thermal reactions of synthetic hectorite. *Clays and Clay Minerals* 18, 339-&.

- Hansen, E.L., Hemmen, H., Fonseca, D.M., Coutant, C., Knudsen, K.D., Plivelic, T.S., Bonn, D., Fossum, J.O., 2012. Swelling transition of a clay induced by heating. *Scientific Reports* 2.
- Hawkins, R.K., Egelstaff, P.A., 1980. Interfacial water-structure in montmorillonite from neutron-diffraction experiments. *Clays and Clay Minerals* 28, 19-28.
- Hemmen, H., Alme, L.R., Fossum, J.O., Meheust, Y., 2010. X-ray studies of interlayer water absorption and mesoporous water transport in a weakly hydrated clay. *Physical Review E* 82.
- Hemmen, H., Rolseth, E.G., Fonseca, D.M., Hansen, E.L., Fossum, J.O., Plivelic, T.S., 2012. X-ray Studies of Carbon Dioxide Intercalation in Na-Fluorohectorite Clay at Near-Ambient Conditions. *Langmuir* 28, 1678-1682.
- Hendricks, S., Teller, E., 1942. X-Ray Interference in Partially Ordered Layer Lattices. *The Journal of Chemical Physics* 10, 147-167.
- Israelachvili, J.N., 2011. 4 - Interactions Involving Polar Molecules, in: Israelachvili, J.N. (Ed.), *Intermolecular and Surface Forces* (Third Edition). Academic Press, San Diego, pp. 71-90.
- Jacobsen, J., Rodrigues, M.S., Telling, M.T.F., Beraldo, A.L., Santos, S.F., Aldridge, L.P., Bordallo, H.N., 2013. Nano-scale hydrogen-bond network improves the durability of greener cements. *Scientific Reports* 3.
- Kaviratna, P.D., Pinnavaia, T.J., Schroeder, P.A., 1996. Dielectric properties of smectite clays. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57, 1897-1906.
- Komadel, P., Madejova, J., Bujdak, J., 2005. Preparation and properties of reduced-charge smectites - A review. *Clays and Clay Minerals* 53, 313-334.
- Malikova, N., Cadene, A., Dubois, E., Marry, V., Durand-Vidal, S., Turq, P., Brey, J., Longeville, S., Zanotti, J.M., 2007. Water diffusion in a synthetic hectorite clay studied by quasi-elastic neutron scattering. *Journal of Physical Chemistry C* 111, 17603-17611.
- Malikova, N., Cadène, A., Marry, V., Dubois, E., Turq, P., 2006. Diffusion of Water in Clays on the Microscopic Scale: Modeling and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 3206-3214.
- Michels, L., Fossum, J.O., Rozynek, Z., Hemmen, H., Rustenberg, K., Sobas, P.A., Kalantzopoulos, G.N., Knudsen, K.D., Janek, M., Plivelic, T.S., da Silva, G.J., 2015. Intercalation and Retention of Carbon Dioxide in a Smectite Clay promoted by Interlayer Cations. *Sci. Rep.* 5.
- Michels, L., Ribeiro, L., Pedrosa Mundim, M.S., Sousa, M.H., Droppa, R., Jr., Fossum, J.O., da Silva, G.J., Mundim, K.C., 2014. EXAFS and XRD studies in synthetic Ni-fluorohectorite. *Applied Clay Science* 96, 60-66.
- Mitra, S., Prabhudesai, S.A., Chakrabarty, D., Sharma, V.K., Vicente, M.A., Embs, J.P., Mukhopadhyay, R., 2013. Dynamics of water in synthetic saponite clays: Effect of trivalent ion substitution. *Physical Review E* 87.

- Morrow, C.P., Yazaydin, A.O., Krishnan, M., Bowers, G.M., Kalinichev, A.G., Kirkpatrick, R.J., 2013. Structure, Energetics, and Dynamics of Smectite Clay Interlayer Hydration: Molecular Dynamics and Metadynamics Investigation of Na-Hectorite. *Journal of Physical Chemistry C* 117, 5172-5187.
- Oueslati, W., Ben Rhaiem, H., Amara, A.B., 2011. XRD investigations of hydrated homoionic montmorillonite saturated by several heavy metal cations. *Desalination* 271, 139-149.
- Pascual, C.M., Argueelles, A., Leoni, M., Khainakov, S.A., Blanco, J.A., 2014. Location of Ni²⁺ in nickel-intercalated vermiculites. *Applied Clay Science* 91-92, 79-86.
- Pitteloud, C., Powell, D.H., Fischer, H.E., 2001. The hydration structure of the Ni(2+) ion intercalated in montmorillonite clay: a neutron diffraction with isotopic substitution study. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3, 5567-5574.
- Schaefer, H.T., Ilton, E.S., Qafoku, O., Martin, P.F., Felmy, A.R., Rosso, K.M., 2012. In situ XRD study of Ca²⁺ saturated montmorillonite (STX-1) exposed to anhydrous and wet supercritical carbon dioxide. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 6, 220-229.
- Sellin, P., Leupin, O.X., 2013. The use of clay as an engineered barrier in radioactive-waste management - a review. *Clays and Clay Minerals* 61, 477-498.
- Skipper, N.T., Refson, K., McConnell, J.D.C., 1991a. Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays. *The Journal of Chemical Physics* 94, 7434-7445.
- Skipper, N.T., Soper, A.K., McConnell, J.D.C., 1991b. The structure of interlayer water in vermiculite. *Journal of Chemical Physics* 94, 5751-5760.
- Skipper, N.T., Soper, A.K., Smalley, M.V., 1994. Neutron-diffraction study of calcium vermiculite - hydration of calcium-ions in a confined environment. *Journal of Physical Chemistry* 98, 942-945.
- Skoubris, E.N., Chryssikos, G.D., Christidis, G.E., Gionis, V., 2013. Structural characterization of reduced-charge montmorillonites. Evidence based on ftir spectroscopy, thermal behavior, and layer-charge systematics. *Clays and Clay Minerals* 61, 83-97.
- Sposito, G., Skipper, N.T., Sutton, R., Park, S.H., Soper, A.K., Greathouse, J.A., 1999. Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 96, 3358-3364.
- Tambach, T.J., Hensen, E.J.M., Smit, B., 2004. Molecular simulations of swelling clay minerals. *Journal of Physical Chemistry B* 108, 7586-7596.
- Tamura, K., Yamada, H., Nakazawa, H., 2000. Stepwise hydration of high-quality synthetic smectite with various cations. *Clays and Clay Minerals* 48, 400-404.
- Tenorio, R.P., Alme, L.R., Engelsberg, M., Fossum, J.O., Hallwass, F., 2008. Geometry and dynamics of intercalated water in Na-fluorhectorite clay hydrates. *Journal of Physical Chemistry C* 112, 575-580.

Tenorio, R.P., Engelsberg, M., Fossum, J.O., da Silva, G.J., 2010. Intercalated Water in Synthetic Fluorhectorite Clay. *Langmuir* 26, 9703-9709.

Wertheim, G.K., Butler, M.A., West, K.W., Buchanan, D.N.E., 1974. Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes. *Review of Scientific Instruments* 45, 1369-1371.

Zheng, Y., Zaoui, A., 2011. How water and counterions diffuse into the hydrated montmorillonite. *Solid State Ionics* 203, 80-85.

Zheng, Y., Zaoui, A., Shahrou, I., 2010. Evolution of the interlayer space of hydrated montmorillonite as a function of temperature. *American Mineralogist* 95, 1493-1499.

Zhou, J.H., Boek, E.S., Zhu, J.X., Lu, X.C., Sprik, M., He, H.P., 2015. Molecular Simulation Study of Hydrated Na-Rectorite. *Langmuir* 31, 2008-2013.

Anexo 4

Cation exchange dynamics confined in a synthetic clay mineral

Cation exchange dynamics confined in a synthetic clay mineral

G. Grassi^{1,2,a}, L. Michels², Z. Rozynek^{2,3}, M.A.S. Altoé¹, E.C dos Santos², C.L.S. da Fonseca¹, R. Droppa Jr.⁴, A. Gholamipour-Shirazi^{5,6}, J.O. Fossum^{2,b}, and G.J. da Silva¹

¹ Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70.919-970 Brasília – DF, Brazil

² Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology, 7491 Trondheim, Norway

³ Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

⁴ Universidade Federal do ABC, 09.210-580 Santo André – SP, Brazil

⁵ Laboratório de Microhidrodinâmica e Escoamento em Meios Porosos, Department of Mechanical Engineering, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 22.451-263 Rio de Janeiro – RJ, Brazil

⁶ Centro de Componentes Semicondutores, Universidade Estadual de Campinas, 13.083-870 Campinas – SP, Brazil

Received 30 June 2014 / Received in final form 21 July 2014

Published online 22 September 2014

Abstract. In this work we report X-Ray Diffraction (XRD) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) measurements to investigate the confined cation exchange process in saline aqueous suspensions of a synthetic clay mineral from Lithium-Fluorohectorite to Nickel-Fluorohectorite, as well as the reverse process from Nickel-Fluorohectorite to Lithium-Fluorohectorite and also from Lithium-Fluorohectorite to Sodium-Fluorohectorite. The dynamics of these cation exchanges was followed and it was observed that these processes can be faster than 1 minute. The results are compared to the observations on samples prepared by cation exchange procedures for which the exchange process was performed on the time-scale of months.

1 Introduction

The use of clays is broad, essentially because they are abundant and inexpensive [1]. Like other materials such as colloidal systems, polymers, liquid crystals, biomaterials, etc., clays are important materials in advanced materials science [2, 3]. Clay minerals have attracted significant attention by scientists from a wide spectrum of disciplines [4]. Since natural clay minerals may have impurities that can ‘hide’ some of their

^a e-mail: grassi@unb.br

^b e-mail: jon.fossum@ntnu.no

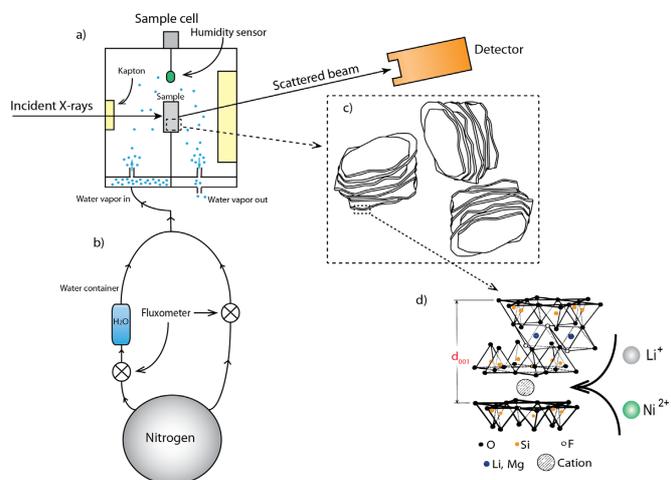


Fig. 1. a) Experimental setup consists of a sample chamber with X-ray windows including RH and temperature sensors. b) RH is controlled by mixing dry and humid flows. c) Fluorohectorite clay mineral particle lamellar stacks. d) The representation of the clay mineral crystallographic structure, indicating the d-spacing given by XRD Bragg peaks.

inherent physical and chemical features, many experiments are performed using synthetic clay minerals, and moreover, synthetic clay minerals are widely used as model systems [5, 6].

Clay minerals or nanosilicates are composed of micro-crystalline particles of a small group of minerals. Smectite, which is a group of clay minerals, has a stacking structure, as seen in Fig. 1c. This structure is due to the layered charge properties and the presence of charge compensating interlayer cations between each layer (Fig. 1d). The interlayer ion can be replaced by another ion through ion exchange process [7–14]. These ions serve as face-face or face-edge spacers connected to the clay mineral lamellae, enabling design of porous structures that can be used industrially as molecular selectors [15].

One of the most important properties of smectite is their cation exchange capacity (CEC) [1]. The exchange between cations balancing the negative layer charge and those in solution is reversible and, in general, there is selectivity of one cation over another [16]. Cation exchange of smectite is usually carried out by mixing the clay mineral with an appropriate salt solution of $\sim 0.5\text{--}1\text{ M}$ for 24 h. The clay mineral can then be centrifuged and re-suspended repetitively to remove excess exchangeable cation [1].

Comans [17] showed, by means of gamma-counter experiments on illite clay minerals, that the adsorption, desorption and isotopic exchange of cadmium are slow processes, continuing after weeks of equilibration and it was demonstrated that adsorption approaches equilibrium faster than desorption. The ^{109}Cd percentages for adsorption show only very small differences after 9 and 54 days respectively, whereas the values of desorption, after an initial rapid increase, continue to increase slightly

with time. Isotopic exchange equilibration shows some slight fluctuation, and it seems that it is similar to the adsorption pattern.

The geochemical interest of nuclear power stations and atomic bomb testing in aquatic systems has initiated studies related to ^{65}Zn . Through atomic absorption spectrophotometry, it was demonstrated that during equilibration on illite clay mineral, 100% of isotopic exchangeability of ^{65}Zn with stable adsorbed zinc, was achieved within 1 h [18]. Cation exchange of Zn^{2+} was measured using ^{65}Zn as tracer in three different clay minerals: illite, montmorillonite and kaolinite. It was shown that isotopic equilibrium between ^{109}Cd and ^{65}Zn and stable Cd and Zn respectively in two soils was not obtained in 16 h and possibly not even in 72 h [19].

It is interesting to compare clay minerals to other systems. It has been observed that silver cations in solution can quickly and reversibly replace cations of cadmium in nanocrystals of cadmium selenide, resulting in nanocrystals of silver selenide. This cation exchange was observed from X-ray absorption spectroscopy (XAS) experiments in a time-scale of 100 ms [20].

Clay minerals also have the ability to intercalate molecules, such as CO_2 [21] and drug molecules [22]. One of the most studied cases, that yet has not been thoroughly understood, is the intercalation of water. Several experimental techniques have been used to investigate water dynamics in clay minerals, for example nuclear magnetic resonance spectroscopy [23, 24], infrared spectroscopy [25], XAS [15, 26–28], or inelastic neutron scattering [39]. Many simulations have been done in order to describe this intercalation process [29].

In the present work, we have used the synthetic smectite fluorohectorite, which has per half unit cell the following chemical formula: $M_x - (\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ where M is the interlayer cation, Li^+ , Na^+ or Ni^{2+} in the present case. Fluorohectorite clay mineral is a 2:1 phyllosilicate, i.e. its crystal planes are composed of two tetrahedral layers, where there is a silicon atom in the center of each site, sandwiching one octahedral monolayer, and with Li or Mg atoms in the center. It is classified as a trioctahedral smectite since Li^+ substitutes for Mg^{2+} in the octahedral sheet sites, which are fully occupied [1]. In the case of this substitution, the x ratio of Li is responsible for the surface net charge of the layers, which form stacks mediated by interlayer cations. In general, the hectorites have OH groups in the apex of the tetrahedral structure, whereas fluorohectorites are different by substitution of Fluorine in each of these apex groups. Particles of fluorohectorite are polydisperse with lateral dimension sizes ranging from the nanometer up to $10\ \mu\text{m}$ [25].

The pH may also play a role for adsorption of guest molecules by clay minerals. As an example, in drug molecules capture and release by clay minerals is significantly affected by pH changes. Studies of ciprofloxacin (CIP) sorption by Na-, Ca- and Al-montmorillonite, suggested that a cation exchange process that depends on the pH of the solution gives rise to drug molecule capture. But for pH values less than 8.7, the amount of the adsorbed CIP slightly increases with increasing pH, and for values higher than 8.7, the CIP sorption decreases significantly [29]. In this case, at short time, the dependency to pH is mainly attributed to the modification of CIP, although it is unclear if pH effects on the clay mineral particles themselves play any role [30].

Moreover, here we have studied the dynamics of Ni-fluorohectorite (Ni-Fh) cation exchange process starting from Li-fluorohectorite (Li-Fh) at different pH values. The treatment in acid solution is a common clay mineral chemical modification (activated clay minerals) [1]. The duration of such treatment is typically several hours [31, 32], and it may cause the water molecules to access the interlayer spaces more easily [33] thus facilitating the cation exchange process [34]. In addition we have also used Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) to observe cation exchange transition from Li-Fh to Na-Fh, which we compare and discuss in the context of the Ni-Fh - Li-Fh exchange.

Table 1. Summary of samples preparations.

Sample	NiCl ₂ ·6H ₂ O	Li-Fh (g)	Aqueous HCl	pH at 23 °C
	weight (g)		Volume (mL)	
1	0.3531	1.0015	200	2.02
2	0.3538	1.0051	200	7.01

2 Methods

2.1 Sample preparation

2.1.1 Cation Exchange from Li-Fh to Ni-Fh

Two groups of Ni-Fh samples were prepared from a cation exchange procedure starting from Li-Fh.

The first group of samples was prepared by a “traditional” cation exchange method that takes advantage of a dialysis column, in which the powder is collected during typically , several months [34–39].

The second group of Ni-Fh samples involve Ni-Fh samples prepared through a multi-step cation exchange process comprising of dissolving Li-Fh clay mineral, adjusting pH by hydrochloric acid and sampling at different time intervals. According to the stoichiometric calculations the required amounts of the NiCl₂·6(H₂O) salt to exchange the Li interlayer cations were estimated, (Table 1) and added to the initial Li-Fh clay mineral solution. The samples were prepared at, pH = 2 and pH = 7 respectively.

For pH = 2, samples were taken at time intervals of 1, 20, 40 and 60 minutes and for pH = 7 at time intervals of 1, 5, 30 and 60 minutes.

For preparing each sample 2 mL of suspension was taken and dried quickly using a vacuum filtration system in order to interrupt the cation exchange process. The solid material powder left behind on the filter paper (Magna nylon membrane filter, 0.45 μm, Osmonics) after filtration was then used for XRD measurements (XRD2 beamline at LNLS, Campinas, Brazil).

2.1.2 Cation exchange from Ni-Fh to Li-Fh

To investigate the process reversibility we performed a cation exchange starting from Ni-Fh (prepared by the above mentioned procedure) to Li-Fh. This sample was prepared dissolving 1 g of Ni-Fh and 0.62 g of LiCl salt in 200 ml of water solution at pH = 2. The sample was extracted after 5 minutes and processed through the above mentioned steps.

2.2 Experimental setup

2.2.1 XRD setup

To compare the samples at the same relative humidity (RH) condition a cell was specially designed in order to keep the RH stable at 27.40%, which is the room RH value. To create a stable RH medium we used a mixture of dry (N₂) and humid air (N₂ + H₂O), while keeping the sample at fixed temperature of 25 °C using a thermal bath, as shown in Fig. 1.

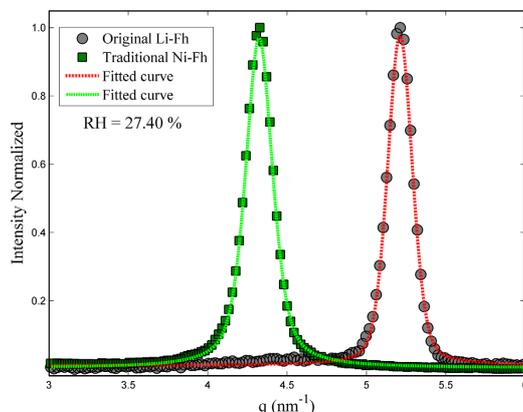


Fig. 2. (001) Bragg peaks of original Li-Fh and traditional Ni-Fh, both at 27.40% of RH, with their respective peak positions q_c . Both curves were fitted with the pseudo-Voigt model.

XRD measurements were conducted near the (001) clay mineral stacking Bragg peak for each sample and the data were compared with those of “traditional” Ni-Fh and the “original” Li-Fh (i.e. which is the starting point for all the samples studied here) always at the same RH and temperature environment. The “original” Li-Fh and “traditional” Ni-Fh were studied utilizing a Small Angle XRay Scattering (SAXS) system NanoSTAR, (Bruker AXS), while the cation exchanged samples were investigated by XRD (XRD2 beamline, Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS)).

2.2.2 EDS setup

The energy dispersive spectroscopy (EDS) experiment, which gives information about the sample’s elemental composition, was performed using Scanning Electron Microscope Hitachi S-3400N, and it was used to observe cation exchange transition, from the “original” Li-Fh to Na-Fh. Also in the EDS experiments, the powder sample was extracted from a water solution of Li-Fh and NaCl salt after 5 minutes of mixing.

3 Results

3.1 XRD

The experimental Bragg (001) peak intensity, normalized to the maximum intensity, as a function of scattering vector, q , obtained from the original Li-Fh and traditional Ni-Fh at $\text{RH} = 27.40\%$ are shown in Fig. 2.

The peak positions were obtained by fitting pseudo-Voigt profiles (Eq. (1)).

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

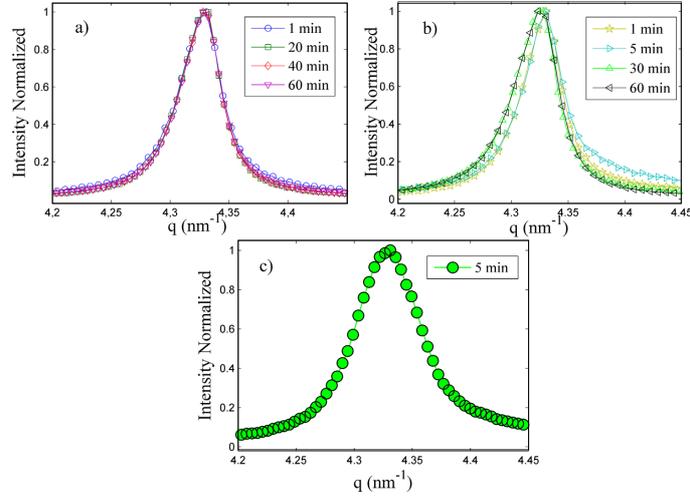


Fig. 3. Powder samples extracted of a water solution of original Li-Fh and $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ collected at different times after initial preparation for: a) pH = 2 and b) pH = 7. c) Powder sample extracted of a water solution of traditional Ni-Fh and LiCl collected 5 minutes after initial preparation at pH = 2.

where Γ is the experimental width at the half maximum of the curves and η is a mixing constant that ranges from zero to one, and is responsible for changing the shape of the resulting curve from Gaussian to Lorentzian. \bar{A} and η are related to the widths of the Gaussian, Γ_G , and Lorentzian Γ_L , components by a well-known power law [15]. The linewidth of the Gaussian component is generally attributed to the instrumental resolution and the Lorentzian contribution is related to the size or thickness of crystallized domains.

Figure 2 shows the Bragg scattering peak positions for two reference samples, the original Li-Fh and traditional Ni-Fh. The Li-Fh has peak position at:

$$q_c = (5.211 \pm 0.001) \text{ nm}^{-1},$$

while Ni-Fh has its peak position at:

$$q_c = (4.324 \pm 0.001) \text{ nm}^{-1},$$

both at the same condition of temperature and $RH = 27.40\%$.

The peaks presented in Fig. 2 were recorded to be used as references for the (001) peaks of the powder extracted from the water solution of Li-Fh and $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ salt at the same temperature and RH conditions. The Bragg peak position identifies which cation is inside the interlayer space. The peaks obtained from the extracted powder samples are shown in Fig. 3.

Figure 3 shows the (001) peaks of the powder samples extracted of a water solution of Li-Fh and $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ collected at different times after initial preparation for (a) pH = 7 and (b) pH = 2 respectively. Figure 3c shows the result of the cation

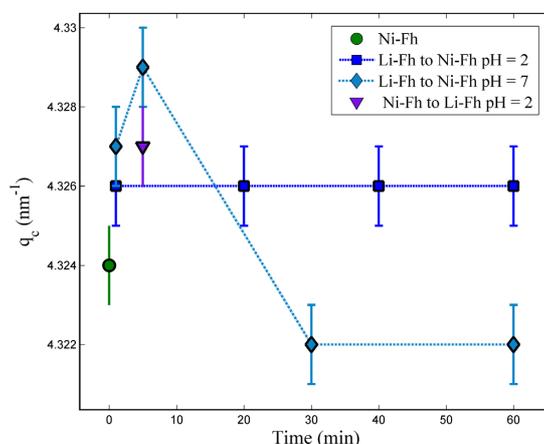


Fig. 4. Peak positions of the traditional Ni-Fh, the samples extracted from the water solution of Li-Fh with $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ as function of time for pH = 2 and pH = 7 and the sample extracted from the water solution of traditional Ni-Fh with LiCl. One can note that the peak position of the original Li-Fh is 5.211 which does not appear at this scale.

exchange from the traditional Ni-Fh to Li-Fh and it shows the (001) peak of the powder extracted from a water solution of Ni-Fh with LiCl salt at pH = 2 collected after 5 minutes.

In order to obtain the values of the peak positions as function of time, it was used Eq. (1) and results are shown in Fig. 4.

Figure 4 shows that the peak positions from the samples obtained from the $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ salt water solution of original Li-Fh and the LiCl salt water solution of traditional Ni-Fh does not change considerably. Also the pH does not have an observable influence on the peak position. The peak positions for both original Li-Fh to Ni-Fh and from the traditional Ni-Fh to Li-Fh have the same order of magnitude. The mean value of the peak positions for the former is $q_c = (4.326 \pm 0.002) \text{ nm}^{-1}$ and the peak position of the latter is $q_c = (4.327 \pm 0.001) \text{ nm}^{-1}$.

All the XRD measurements were done under the same conditions of temperature and RH as described above.

3.2 EDS

An EDS spectrum shows the chemical composition of the sample. The powder collected after 5 minutes of mixture of Li-Fh and NaCl in water was measured. Figure 5 shows the measured intensity (counts/eV) as a function of the energy for 3 different samples.

In the left panel of Fig. 5a EDS spectrum of pure Li-Fh sample is shown, in which O, F, Mg and Si elements are observed (note: Li element is not present since it is undetectable by this technique). The right panel of Fig. 5a shows the EDS spectrum of Na-Fh sample cation exchanged from initial Li-Fh sample. The Na element is now present although the cation exchange process took only 5 minutes. EDS spectra taken

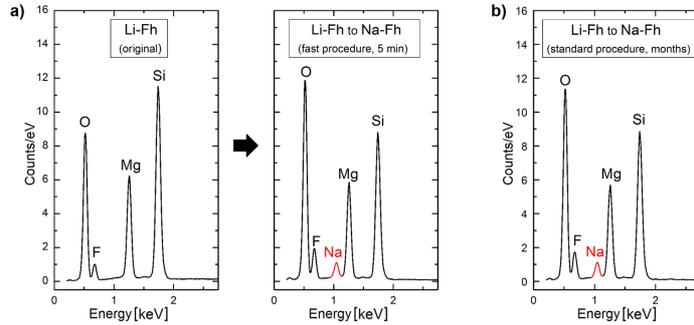


Fig. 5. a) EDS spectra of original Li-Fh sample (left panel) and Na-Fh sample after 5 minutes of cation exchange (middle panel). b) Na-Fh obtained from Li-Fh, usually performed during time-scales of months as explained in the text.

from the Na-Fh sample obtained from Li-Fh via the “traditional” procedure, and the EDS spectrum of the “original” Li-Fh are compared, see discussion below.

4 Discussions

From a diffractogram one can convert the Bragg peaks’ positions to interlayer distances of the clay mineral by using Eq. (2):

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

where $d_{(001)}$ is the distance between two consecutive layers of the clay mineral, as shown in Fig. 1d, and q_c is the peak position. One should also note that this information is related to the amount of water or content within the interlayer space. Whenever smectite clay minerals are in the presence of water or humid environment, they swell causing the $d_{(001)}$ to increase. The interlayer cation plays an essential role in this case, since the water molecules form different complex structures around the cations. For instance, Hemmen *et al.* found for Na-Fh, at RH = 40%, $d_{(001)} \sim 1.25$ nm. [6] and Tenório *et al.* found that the number of water molecules per Na^+ is 3.2 [23], whereas for Li-Fh the number of water molecules per Li^+ is 3 [24] and $d_{(001)} \sim 1.21$ nm. So it is possible to use $d_{(001)}$ to identify which cation is present in the interlayer space of the clay mineral.

In the present work, at RH = 27.40%, the difference between the fluorohectorites studied is the interlayer cation, which means that $d_{(001)}$ should signalize the interlayer cation within the interlayer space. Using Eq. (2) for the Bragg peaks positions of the original Li-Fh and traditional Ni-Fh (Fig. 2), the interlayer spaces are 1.206 nm and 1.453 nm respectively.

For the cation exchange of original Li-Fh to Ni-Fh after few minutes, the $d_{(001)}$ is 1.452 nm, which has the same order of magnitude of the traditionally prepared Ni-Fh (Fig. 3). This suggests that the initial cation exchange dynamics is fast and of the order of 1 minute since no trace of a (001) Li-Fh peak can be observed in neither of the pH = 2 nor pH = 7 samples.

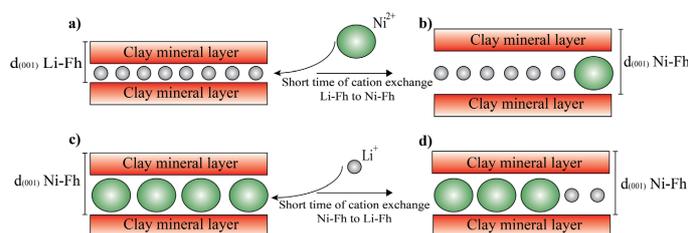


Fig. 6. Representation of a) cation exchange from original Li-Fh to Ni-Fh. b) Only few Ni^{2+} are necessary to change the interlayer space of the sample to one similar to Ni-Fh. c) Cation exchange from the traditional Ni-Fh to Li-Fh. d) The observed interlayer space after 5 minutes is similar to Ni-Fh suggesting that the $d_{(001)}$ will only decrease after most of the Ni^{2+} leave the interlayer space.

Although the $d_{(001)}$ transition from original Li-Fh is fast (few minutes), the reverse path from traditional Ni-Fh to Li-Fh is not. Since after 5 minutes of cation exchange from traditional Ni-Fh to Li-Fh the interlayer space $d_{(001)}$ is 1.451 nm (Fig. 4), which also similar to the traditionally prepared Ni-Fh. Figure 6 is a schematic representation of the cation exchange process for both directions.

The XRD data (Fig. 4) show that Ni^{2+} requires few seconds to move into the interlayer space of the fluorohectorite causing $d_{(001)}$ to increase. However, the change in the interlayer space $d_{(001)}$ from traditionally prepared Ni-Fh to Li-Fh was not observed.

As a complementary technique EDS was performed to measure the chemical composition of the sample after 5 minutes of cation exchange from Li-Fh to Na-Fh. The results show that the EDS Na peak appears after 5 minutes of cation exchange confirming the time-scale observed in XRD results.

It is expected that the cation exchange, in the present work, is only partially completed since neither XRD nor EDS can detect the signal from Li atoms. Thus one cannot exclude the possibility that some Li^+ could coexist with Ni^{2+} in the interlayers, as shown in Fig. 6. This suggests that the dynamics of the cation exchange from a larger cation, like Na^+ and Ni^{2+} , to a smaller cation, like Li^+ , cannot be measured using only the techniques employed in this work.

Although the XRD and EDS are well suited technique to study the dynamics of the cation exchange from a Li^+ to either Ni^{2+} or Na^+ , they are not suited to study reverse path from a either Ni^{2+} or Na^+ to the smaller Li^+ . For this purpose others techniques should be used, like NMR, which was previously used to study Na-Fh and Li-Fh [24], and Inelastic Neutron Scattering, which was employed by Bordallo *et al.* to study the effects of the cations in the dynamics of the confined water in the interlayer space of a clay mineral [40].

5 Conclusions

In this work we used synchrotron XRD to investigate the cation exchange dynamic process starting from the original Li-Fh system towards a Ni-Fh or Na-Fh. The process consisted of mixing Li-Fh and salt ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) to replace Li^+ with Ni^{2+} in the interlayer space and NaCl to exchange Li^+ with Na^+ in aqueous solution for two different pH values. The $d_{(001)}$ of the samples at different times show that the interlayer space is of the same order of magnitude as traditional Ni-Fh. The $d_{(001)}$ of

the samples changed in a time interval, which is shorter than one minute, and no influence of the pH could be observed. The results show that the transitions from Li^+ to a larger cation like Na^+ and Ni^{2+} is faster than 5 minutes. This was confirmed by EDS measurements. However, for the reverse path, from the traditional Ni-Fh to Li-Fh, the change in the $d_{(001)}$ was not observed during the same time scale.

Future investigations should include studies of higher order peaks in order to perform the Williamson-Hall analysis, where we will be able to obtain the strain contribution during cation exchange processes. This can provide information about the completeness of the cation exchange process due to possible buckling of the clay mineral lamella that may occur if there is a mixture of intercalated ions of different charge and size. Techniques like NMR and Inelastic Neutron Scattering should be utilized in order to complete the picture of the cation exchange, since both can observe the Li^+ and the dynamics of the interlayers in a time scale of less than 1 minute [40,41].

The authors acknowledge the LNLS technical staff, especially at the beam lines XRD1 and XRD2 for the support during the XRD experiments. We also wish to thank Fabio Zambello and Leide Cavalcanti for their helpful assistance. G. Grassi acknowledges CAPES for PDSE Scholarship, process number BEX 5529/13-1. L. Michels and J.O. Fossum appreciate the support from the Research Council of Norway.

References

1. F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (eds.), *Handbook of Clay Science* (Elsevier, Amsterdam, 2006)
2. D.R. Hines, G.T. Seidler, M.M.J. Treacy, S.A. Solin, *Solid State Commun.* **101**, 835 (1997)
3. P. Dommersnes, Z. Rozynek, A. Mikkelsen, R. Castberg, K. Kjerstad, K. Hersvik, J. Otto Fossum, *Nat. Commun.* **4**, 2066 (2013)
4. S.A. Solin, *J. Mol. Catal.* **27**, 293 (1984)
5. J.O. Fossum, *Phys. A Stat. Mech.* **270**, 270 (1999)
6. H. Hemmen, L.R. Alme, J.O. Fossum, Y. Meheust, *Phys. Rev. E* **82**, 036315 (2010)
7. M.B. McBride, T.J. Pinnavaia, M. Mortland, *Am. Miner.* **60**, 66 (1975)
8. L. Tang, D.L. Sparks, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57**, 42 (1993)
9. C. Chisholm-Brause, S.D. Conradson, C.T. Buscher, P.G. Eller, D.E. Morris, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3625 (1994)
10. K. Verburg, P. Baveye, M.B. McBride, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **59**, 1268 (1995)
11. C. Papelis, K.F. Haynes, *Colloids Surf. A* **107**, 89 (1996)
12. F. Muller, G. Besson, A. Manceau, V.A. Drits, *Phys. Chem. Miner.* **24**, 159 (1997)
13. M.L. Schlegel, L. Charlet, A. Manceau, *J. Colloid Interface Sci.* **220**, 392 (1999)
14. G. Løvoll, B. Sandnes, Y. Méheust, K.J. Måløy, J.O. Fossum, G.J. da Silva, M.S.P. Mundim, R. Droppa Jr., D.M. Fonseca, *Phys. B Condens. Matter* **370**, 90 (2005)
15. G. da Silva, J. Fossum, E. DiMasi, K. Måløy, S. Lutnæs, *Phys. Rev. E* **66**, 011303 (2002)
16. R.G. Gast, in *Miner. Soil Environ.*, edited by J.B. Dixon, S.B. Weed (Soil Science Society of America, Madison, WI, 1977), p. 27
17. R.N.J. Comans, *Wat. Res.* **21**, 1573 (1987)
18. A.C.M. Bourg, R.H. Filby, *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1573 (1976)
19. R. Fujii, R.B. Corey, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**, 306 (1986)
20. E.M. Chan, M.A. Marcus, S. Fakra, M.S. ElNaggar, R. A. Mathies, A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. A* **111**, 12210 (2007)
21. H. Hemmen, E.G. Rolseth, D.M. Fonseca, E.L. Hansen, J.O. Fossum, T.S. Plivelic, *Langmuir* **28**, 1678 (2012)
22. M. Ghadiri, H. Hau, W. Chrzanowski, H. Agus, R. Rohanizadeh, *RSC Adv.* **3**, 20193 (2013)

23. R. Tenorio, L.R. Alme, M. Engelsberg, J.O. Fossum, F. Hallwass, J. Phys. Chem. C **112**, 575 (2008)
24. R.P. Tenório, M. Engelsberg, J.O. Fossum, G.J. da Silva, Langmuir **26**, 9703 (2010)
25. A. Zegeye, S. Yahaya, C.I. Fialips, M.L. White, N.D. Gray, D.a.C. Manning, Appl. Clay Sci. **86**, 47 (2013)
26. G. da Silva, J. Fossum, E. DiMasi, K. Måløy, Phys. Rev. B **67**, 094114 (2003)
27. E.L. Hansen, H. Hemmen, D.M. Fonseca, C. Coutant, K.D. Knudsen, T.S. Plivelic, D. Bonn, J.O. Fossum, Sci. Rep. **2**, 618 (2012)
28. L. Michels, L. Ribeiro, M.S.P. Mundim, M.H. Sousa, R. Droppa Jr., J.O. Fossum, G.J. da Silva, K.C. Mundim, Appl. Clay Sci. **96**, 60 (2014)
29. N.T. Skipper, A.K. Soper, J.D.C. McConnell, K. Refson, Chem. Phys. Lett. **166**, 141 (1990)
30. G.A. Kolta, I. Novak, S.Z. El-Tawil, K.A. El-Barawy, J. Appl. Chem. Biotechnol. **26** 355 (1976)
31. E. Srasra, F. Bergaya, H. Van Damme, N.K. Ariguib, Appl. Clay Sci. **4**, 411 (1989)
32. J.-F. Lambert, G. Poncelet, Top. Catal. **4**, 43 (1997)
33. B. Cicel, P. Komadel, in *Quant. Methods Soil Mineral.*, edited by J.E. Amonette, L.W. Zelazny (Miscellaneous Publication, Madison, WI, 1994), p. 114
34. E. Wiedemann, A. Heintz, R.N. Lichtenthaler, J. Memb. Sci. **141**, 215 (1998)
35. P. Sridhar, G. Subramaniam, J. Memb. Sci. **45**, 273 (1989)
36. R. Dähn, A. Scheidegger, Geochim. Cosmochim. Acta **66**, 2335 (2002)
37. Y. Oztekin, Z. Yazicigil, Desalination **212**, 62 (2007)
38. Y. Tanaka, S.-H. Moon, V.V. Nikonenko, T. Xu, Int. J. Chem. Eng. **2012**, 1 (2012)
39. H. Strathmann, A. Grabowski, G. Eigenberger, Ind. Eng. Chem. Res. **52**, 10364 (2013)
40. H.N. Bordallo, L.P. Aldrige, G.J. Churchman, W.P. Gates, M.T. Telling, K. Kiefer, P. Fouquet, T. Seydel, S.A.J. Kimber, J. Phys. Chem. **112**, 13982 (2008)
41. W.P. Gates, H.N. Bordallo, L.P. Aldridge, T. Seydel, H. Jacobsen, V. Marry, G.J. Churchman, J. Phys. Chem. C **116**, 5558 (2012)