



Universidade de Brasília

INSTITUTO DE FÍSICA – IF

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

LABORATÓRIO DE ESTUDOS DE NANOSSILICATOS - LEN

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DA INTERCALAÇÃO DE ÁGUA E DAS TRANSIÇÕES DOS ESTADOS
DE HIDRATAÇÃO DE NANOSSILICATOS SINTÉTICOS**

CYNTIA LARISSE SILVA DA FONSECA

Brasília

Abril de 2018

**ESTUDO DA INTERCALAÇÃO DE ÁGUA E DAS TRANSIÇÕES DOS ESTADOS
DE HIDRATAÇÃO DE NANOSSILICATOS SINTÉTICOS.**

CYNTIA LARISSE SILVA DA FONSÊCA

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Geraldo José da Silva

CO-ORIENTADOR:

Dr. Leander Michels Brito de Miranda

Brasília

Abril de 2018

Dedico este trabalho a meus pais e irmãos.

“Você não sabe o quanto eu caminhei pra chegar até aqui. Percorri milhas e milhas antes de dormir, eu nem cochilei. Os mais belos montes escalei, nas noites escuras de frio chorei. A vida ensina e o tempo traz o tom pra nascer uma canção. Com a fé do dia a dia encontro a solução...”

Toni Garrido, Da Gama, Lazão, Bino

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus. À minha mãe Teresa e ao meu pai Fonsêca, pois sem o apoio e ensinamentos deles eu não seria quem eu sou hoje.

Ao meu querido mestre, professor e orientador Dr. Geraldo José da Silva, por me incentivar, ensinar e orientar nessa caminhada, a quem tenho profunda admiração. Esse trabalho não teria sido possível sem seu apoio, porque Mestre é aquele que além de conhecimento tem a sensibilidade de saber passá-lo.

À minha família, meus irmãos Ribamar, Josyclea, Manuella, Sara, Pedro, Fábio, Junior, Fernando, Andreia, Gilberto e Mauro (in memoria). Aos meus sobrinhos, em especial a minha “doida” Amanda Renata, o meu afilhado Davi “Lucas”, Cecília e ao mais novo príncipe Caio, eles são o orgulho da tia.

Aos meus companheiros de grupo Leander Michels por me co-orientar e por não desistir de mim nessa caminhada, minhas sinceras desculpas pelo trabalho e teimosia em alguns momentos, mas sei que sem a sua ajuda eu não teria conseguido. Giovanni Grassi pela amizade e importantes sugestões ao meu trabalho e ao meu querido amigo Mário Altoé que, mesmo longe, continua sendo uma das pessoas que mais tenho a agradecer nessa estadia em Brasília.

Aos novos companheiros de grupo Arthur, Débora e Girlane e professora “Beth”.

Não posso esquecer-me de agradecer quem esteve no começo da minha jornada, o Prof. Dr. Fabio Henrique Silva Sales, responsável pela minha iniciação nesse caminho. Uma pessoa de extrema sensibilidade e impressionante como Mestre e amigo.

Aos meus amigos de São Luis-MA, Edaian e Leilinha.

As minhas amigas queridas Jana e Tati por estarem comigo todos os momentos da minha vida.

Aos meus colegas da época de graduação Marcel, Tereza, Gilberto, Alberth e Wellington pela força, mesmo distantes.

Aos colegas de Doutorado, obrigada pelo apoio, em especial aos meus amigos Tatiane, Zeh, Thiago, Lucélia, Andriele, Mônica e Turista (Alexandre).

Aos amigos da matemática, Theló (Alex), Laís, Hiuri, Juliana e Camila.

Agradecer também ao Joelisson, pessoa especial que tem me incentivado e apoiado nos últimos meses.

Aos professores do Instituto de Física da UnB pelos conhecimentos repassados.

À secretaria de Pós-Graduação da Física, em especial a Sandra.

Ao LNLS e seu corpo técnico pelo tempo de linha e apoio disponibilizado.

À Universidade de Brasília / Instituto de Física.

À CAPES pela concessão da bolsa.

RESUMO

As argilas estão presentes em quase toda a terra e são matérias-primas para muitas tecnologias feitas pela humanidade. O pequeno tamanho das partículas e a estrutura microporosa da argila conferem a essas a capacidade de absorver água, causando sua expansão. Como a água intercala entre as camadas, o número de moléculas de água intercaladas e seus arranjos moleculares dependem da umidade relativa, da temperatura e da forma como esses processos são realizados. Para aplicações relacionadas com o processo de expansão das argilas, é de suma importância entender as interações entre suas placas, os íons, as moléculas de água intercaladas e o efeito resultante dessas interações, por exemplo, a histerese.

Nesse contexto, o presente trabalho estuda a hidratação de íons intercalados na argila sintética Fluorohectorita e o efeito do seu histórico de preparo: amostra pré-aquecida e não-pré-aquecida. A estrutura da Fluorohectorita é composta por camadas negativamente carregadas de ~ 0,7 nm de espessura que são feitas de duas folhas tetraédricas de SiO_4 ligadas por uma folha octaédrica de $\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x$. Devido à substituição de íons com cargas diferentes nas suas placas, essas camadas podem ter uma carga líquida, que é compensada por cátions na intercamada de diferentes tipos, no nosso caso de Na^+ e Li^+ .

Através da combinação de difração de raios X de síncrotron, difração de raios X a baixos ângulos e análise termogravimétrica a adsorção de água na Fluorohectorita foi estudada e a quantidade de moléculas de água por cátion foi obtida. Os resultados concordam com outros estudos experimentais e de simulação.

ABSTRACT

Clays are present in almost any land and are raw materials for many technologies made by mankind. The small particle size and microporous structure of clay gives it the ability to absorb water causing swelling. As water interleaves between the layers the number of intercalated packaging water molecules and their molecular arrangements are dependent on relative humidity, temperature and the way this processes is done. For clay swelling applications, it is of paramount importance to understand the interactions among the clay sheets, the intercalated water-ions and the resultant effect of those interactions, for example, the hysteresis.

In that context, the present work study the hydration of intercalated ions in the synthetic clay Fluorohectorite and the effect of its preparation history: preheated sample and non-preheated ones. The structure of Fluorohectorite is composed of negatively charged layers of ≈ 0.67 nm thick that are made of two SiO_4 tetrahedral sheets connected by a $\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x$ octahedral sheet. Due to the substitution of ions with different charges on their plates, these layers may have a net charge, which is compensated by interlayer cations of different types, in our case of Na^+ and Li^+ .

By combining synchrotron X-ray diffraction, small angle X-ray diffraction and thermogravimetric analysis the water adsorption in Fluorohectorite was studied and the amount of water molecules per cation was obtained. The results agree with other experimental and simulation studies.

1 Sumário

Contexto Científico	16
Motivações e Objetivos	16
CAPÍTULO 1	19
1 Nanosilicatos	20
1.1 Estrutura das Camadas	20
1.2 Célula Unitária	21
1.3 Poros	22
1.4 Intercalação de Água	23
1.5 Subgrupos	24
1.6 Hectoritas	24
1.7 Fluorohectoritas	24
1.8 Sódio-Fluorohectorita (NaFh).....	26
1.9 Lítio-Fluorohectorita (LiFh)	28
1.10 Níquel-Fluorohectorita (NiFh).....	30
CAPÍTULO 2	31
2 Introdução aos raios X.....	32
2.1 Luz Síncrotron	32
2.2 Raios X	33
2.2.1 Espalhamento de Raios X.....	34
2.3 Elétron Livre	36
2.4 Dois Elétrons.....	37
2.5 Espalhamento por um Átomo	38
2.6 Espalhamento por uma Molécula	39
2.7 Materiais não-cristalinos.....	39
2.8 Materiais Cristalinos	40
2.9 Posições e Intensidades de Picos de Difração de Raios X.....	42
2.10 Contribuições Gaussianas e Lorentzianas e Voigt.....	43
2.11 Análises Térmicas - DSC e TGA.....	43
2.11.1 Calorimetria Exploratória Diferencial ou <i>Differential Scanning Calorimetry</i> (DSC) 44	
2.11.2 Análise Termogravimétrica ou <i>Themogravimetric Analysis</i> (TGA).....	46

	10
2.11.3 Análise Térmica diferencial ou <i>Differential Thermal Analysis</i> (DTA).....	46
CAPÍTULO 3	48
3 Preparação das amostras.....	49
3.1 Experimentos	49
3.1.1 Experimentos realizados no LNLS:.....	49
3.1.2 Experimentos realizados na NTNU- Noruega.....	53
3.2 Experimentos de DSC e TGA.....	54
CAPÍTULO 4	55
4 Apresentação das Medidas XRD.....	56
4.1 Espessura e <i>Strain</i> das partículas.....	64
4.2 Resultados de TGA e DTA.....	66
4.3 Discussão	68
CAPÍTULO 5	71
5 Conclusões	72
APÊNDICES	77
I. APÊNDICE A.....	78
Dois Elétrons.....	78
Materiais não-cristalinos.....	79
II. APÊNDICE B	82
III. APÊNDICE C	85
IV. APÊNDICE D.....	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação esquemática das camadas das argilas: a) camada tetraédrica, b) camada octaédrica.....	20
Figura 1.2: Representação esquemática de folhas tetraédricas e octaédricas de uma argila esmectita.	21
Figura 1.3: Esquemática dos poros de uma esmectita.	22
Figura 1.4: Representação esquemática dos tamanhos das argilas esmectitas em três estados de hidratação diferentes.....	23
Figura 1.5: a) Grão ou partícula de argila. (b) Partícula de argila na escala microscópica formada por aglomerado de camadas.	25
Figura 1.6: Representação Esquemática da estrutura cristalina das argilas Esmectitas.....	26
Figura 1.7: Distância interplanar (d_{001}) para o sódio em função da umidade relativa	27
Figura 1.8: Comportamento do pico (001) da NaFh em função do vetor de espalhamento . A relação entre a distância interplanar e o vetor de espalhamento q dada pela relação $d_{001}=2\pi/q$	28
Figura 1.9: Pico (001) para LiFh. Evolução do pico com 0, 1, 1.5, 2 e 3WL.	29
Figura 1.10: Distância interplanar (d_{001}) para o lítio em função da umidade relativa.....	29
Figura 1.11: Gráfico comparativo da distância interplanar para a NiFh, NaFh e LiFh em função da umidade relativa (RH).	30
Figura 2.1: Laboratório de Luz Síncrotron típico: a figura mostra o anel e as linhas de luz onde os experimentos são realizados. 1.Gerador de elétrons; 2.Acelerador Linear; 3.Booster; 4.Anel de Armazenamento; 5.Linha de Luz; 6.Estação Experimental. Fonte: LNLS (2016).....	33
Figura 2.2: Esquema de espalhamento para determinar a seção de choque diferencial.....	35
Figura 2.3: (a) Campo elétrico incidente de uma onda plana fazendo o elétron oscilar ao longo da direção de polarização, assim irradia uma onda esférica; (b) Por geometria $\sin\psi = -\epsilon' / \epsilon''$, onde $\epsilon'(\epsilon'')$ representa a polarização do feixe incidente (espalhado).....	36
Figura 2.4: Espalhamento elástico de um feixe de raios X entre dois elétrons. À esquerda o raio X espalhado é observado na direção k' ; à direita diferença de fase entre as ondas incidente e espalhada definida pelo vetor q	37
Figura 2.5: Representação esquemática para a Lei de Bragg.....	40
Figura 2.6: Espalhamento em um cristal. As moléculas são organizadas em redes com o vetor posição R_n e r_m [24].	41

Figura 2.7: Esquema de um equipamento de análise de calorimetria diferencial. (a) DSC com fluxo de calor; (b) DSC com compensação de potência.....	45
Figura 2.8: Curva genérica para um experimento DSC/DTA. I mudança de linha de base sem pico; II e III) picos endotérmicos; IV picos exotérmico.....	45
Figura 2.9: Diagrama de um equipamento para análises Termogravimétricas.....	46
Figura 3.1: Configuração experimental utilizada para controle de umidade relativa no experimento de agosto de 2013 na linha XRD2 do LNLS.....	50
Figura 3.2: Equipamento utilizado para fazer o controle de umidade relativa da amostra de LiFh: controladores mássicos; central dos controladores mássicos; sensor de umidade; leitor do sensor de umidade; válvulas de sentido de fluxos e; saturador.....	51
Figura 3.3: Forno acoplado no interior da câmara: (a) controlador P.I.D do forno; (b) forno in situ acoplado à câmara com ambiente controlado para condução dos experimentos de difração de raios-X na linha XRD2 do LNLS.....	52
Figura 3.4: Cristal analisador de Germânio posicionado entre a amostra e o detector.....	52
Figura 3.5: Equipamento de espalhamento de raios X NanoSTAR, da Bruker AXS, ligado a uma fonte de impacto de elétrons estacionário Xenocs com anodo de cobre.....	53
Figura 4.1: picos de difração correspondentes aos estados de hidratação estáveis para NaFh: (a) não pré-aquecida e (b) pré-aquecida. E LiFh (c) não pré-aquecidas medidas e (d) pré-aquecida.....	57
Figura 4.2: Valores da largura a meia altura (FWHM) em função de q_c dos ajustes realizados pela função (Eq. 2.24).....	59
Figura 4.3: Perfil de densidade dos elementos da intercâmara da Na-Montemorilonita como função da separação entre as placas no estado de hidratação de 5WL utilizando simulação de dinâmica molecular. Ao lado direito temos um zoom para o elemento Na. Adaptado de [26]	61
Figura 4.4: (a)A NaFh pré-aquecida a 20°C (●) e não pré-aquecida (■) LiFh, na temperatura de 20°C (b), pré-aquecida (▲) e não pré-aquecida (▼). As linhas verticais vermelhas são os valores de RH onde foram realizadas as medidas de TGA que serão apresentados.....	62
Figura 4.5: Espessura das partículas de argila como função do número de moléculas de águas na camada de água não pré-aquecida e pré-aquecida.....	63
Figura 4.6: Ajustes de equação Lorentz dos picos de alta ordem (vermelho) para LiFh para cada estado de hidratação.....	64
Figura 4.7: (a) apresentamos o gráfico de Williamson-Hall para os valores de Li-Fh referentes. (b) o gráfico do <i>strain</i> (quadrado e pontilhado verde) e Nd (pontos e pontilhados em laranja).....	65

Figura 4.8: Gráficos de TGA realizados para NaFh e LiFh preparadas a diferentes umidades relativa. Perda de massa como uma função da temperatura para (a) NaFh e (b) LiFh. O DTA para todas as curvas mostradas (c) para NaFh e (d) para LiFh.....	66
Figura 4.9: Perda de massa em função do tempo para LiFh e NaFh em RH 37% aquecida a 150°C. Os resultados são comparados com NiFh de Altoé <i>et al.</i>	68
Figura 4.10: Umidade relativa versus Número de Camadas por cátion conforme apêndice 3.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Diferentes tipos de técnicas de análises térmicas e exemplos de suas aplicações.	44
Tabela 4.1: Estados de hidratação da LiFh e da NaFh com seus respectivos valores médios para d001 tomados a partir dos dados experimentais mostrados na Figura 4.3.	60

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

- DSC** – Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*).
- Fh** – Argila Fluorohectorita.
- FWHM** - Largura à meia altura (*Full Width at Half Maximum*).
- HT** – Modelo de Hendrix-Teller.
- LiFh** – Argila Lítio-Fluorohectorita.
- NaFh** – Argila Sódio-Fluorohectorita.
- NiFh** – Argila Níquel-Fluorohectorita
- NMR** – Ressonância Magnética Nuclear
- PID** – Sigla do controlador proporcional integral derivativo, controlador PID ou simplesmente PID, é uma técnica de controle de processos que une as ações derivativa, integral e proporcional, fazendo assim com que o sinal de erro seja minimizado pela ação proporcional, zerado pela ação integral e obtido com uma velocidade antecipada pela ação derivativa.
- QENS** – Técnica de Espalhamento quase-elástico de Neutron (*Quasi-Elastic Neutron Scattering*)
- RH** – Umidade Relativa (*Relative humidity*).
- XRD** – Difração de Raios X. Do inglês: *X-ray diffraction*.
- XRD1** – Sigla usada para representar uma linha de luz síncrotron de difração de raios X no LNLS.
- XRD2** – Sigla usada para representar uma linha de luz síncrotron de difração de raios X no LNLS.
- TGA** – Análise termogravimétrica (*Thermal gravimetric analysis*).
- WL** – Camadas de água (*Water Layers*).

Contexto Científico

Os nanossilicatos ou esmectitas são argilas expansíveis que atraem a atenção da comunidade científica devido a algumas características peculiares, como suas propriedades físico-químicas ajustáveis, o que as tornam de grande importância por possibilitar seu uso nos mais diversos ramos da indústria. As argilas são utilizadas na indústria cerâmica e atualmente são utilizadas em processos de clareamento nas indústrias têxtil e alimentícia e na preparação de fluidos para perfuração de poços de petróleo. São utilizadas também como catalisadores, liberação de fármacos [1] e para armazenamento de lixo nuclear [2], para a captura CO₂ [3–6].

Esmectitas são materiais lamelares e porosos formados por camadas inorgânicas. Elas podem ser naturais ou sintéticas, e normalmente possuem partículas com diâmetro inferior a 2 μm [7]. As esmectitas são encontradas no solo, por isso grande parte de suas características estão relacionadas com a sua interação com a água. Pertencem ao grupo dos filossilicatos, palavra que se origina do grego *phylon* - folha – que são silicatos com propriedades de se organizarem sob várias folhas (lamelas, camadas, placas) empilhadas, onde atômica e molecularmente se encontram em sessões tetraédricas e octaédricas [8]. As argilas podem passar por um processo de sintetização, ou seja, passam por um processo químico para dissociar as impurezas do material, deixando-as mais propícias às análises de suas propriedades.

As argilas estão inseridas nas ciências de materiais modernos ao lado de materiais sintéticos complexos como coloides, polímeros, cristais líquidos, biomateriais e etc. Por atualmente haver uma grande preocupação com a utilização de materiais que não agridam o meio ambiente quando descartados, o seu uso vem se tornando comum em diversos tipos de aplicações tecnológicas [9–11]. Além disso, outras razões para a sua utilização são a abundância na natureza e o baixo custo desses materiais.

Motivações e Objetivos

Dentro os nanossilicatos, um grupo utilizado nos estudos de hidratação são as hectoritas. Essas argilas são originárias, principalmente, de Hector, Califórnia, EUA e no *Amargosa Valley*, Nevada, EUA . São compostas de tetraedros de silício (SiO₄) e octaedros de hidroxila com magnésio e lítio no seu centro. Dentre as subclassificações das Hectoritas temos a Fluorhectorita que é um tipo de argila sintética considerada pura, onde as hidroxilas das

hectoritas foram substituídas por íons de flúor. Sua fórmula química é $(M_x - (Mg_{6-x} Li_x) Si_8 O_{20} F_4)$, onde M é o cátion posicionado entre os planos.

A Fluorohectorita é um tipo de esmectita, pois possui a propriedade de expandir (incham e alteram seu volume) e contrair enquanto mantém a integridade cristalográfica bidimensional. Essas argilas possuem ainda, como uma de suas principais características, a alta capacidade de troca de cátions sem que isso modifique a sua estrutura cristalina. Essa capacidade de troca catiônica é uma propriedade de suma importância, pois pela troca de cátions pode-se modificá-la influenciando diretamente sobre suas propriedades físico-químicas possibilitando várias aplicações tecnológicas.

Uma outra propriedade importante das argilas é a capacidade de adsorver¹ água no espaço interlamelar aumentando assim a sua distância interplanar (distâncias entre os planos cristalinos). Essa distância interplanar depende do cátion intercalante e também da quantidade de água inserida na argila [12–14]. Dentre os cátions intercalantes, os mais utilizados em nossos trabalhos são Li^+ , Na^+ e Ni^{2+} , originando as amostras de Li-Fluorohectorita (LiFh), Na-Fluorohectorita (NaFh) e Ni-Fluorohectorita (NiFh), respectivamente .

Essas argilas têm sido extensivamente estudadas nos últimos 20 anos. As amostras de NiFh e NaFh podem ser obtidas através de um processo de troca catiônica a partir de LiFh, onde se troca o íon de Li^+ pelo íon de Na^+ ou Ni^{2+} [15]. A variação da distância interplanar da argila hidratada está principalmente relacionada com o número de moléculas de água intercaladas entre as lamelas, o que depende da umidade relativa e da temperatura. As moléculas de água arranjam-se no espaço interplanar em estruturas correspondentes ao número integral de camadas de água (*WL- water layers*). Para a NaFh os estados de hidratação estáveis são 0, 1 ou 2 camadas de água (0WL, 1WL, 2WL) [16–18]. Para a LiFh os estados de hidratação estáveis são 0WL, 1WL, 1.5WL, 2WL e 3WL. A presença desta camada intermediária de 1.5 WL é associada ao fato do raio iônico do lítio ser menor do que o do sódio e a sua forte interação com as moléculas de água, permitindo que o íon solvatado possa entrar nos espaços vazios entre os tetraedros [19–22].

A NiFh apresenta características interessantes e distintas dos demais tipos de argila, (LiFh e NaFh), pois nela verificou-se que a classificação dos estados de hidratação de 0WL, 1WL, 2WL e 3WL não é semelhante a destas. Outra característica importante apresentada pela NiFh, é que devido ao seu pH básico, juntamente com a água, esta favorece a formação de uma

¹ Processo pelo qual átomos, moléculas ou íons são retidos na superfície de sólidos através de interações de natureza química ou física.

estrutura denominada Ni-brucita [23,24].

Em seu estudo, Altoé *et al* [25] verificou, também, que o níquel mostra uma mudança contínua nas transições entre estados de hidratação diferentes das outras argilas que apresentam um comportamento discreto nessas regiões. Para estas argilas, o ponto de transição dos estados de hidratação é dependente da história de preparação da amostra.

O trabalho traz também a informação sobre o *strain*, que é o nível de desordem do sistema, e o tamanho da argila (N_d) obtidas a partir da equação de Williamson-Hall nos diversos regimes de hidratação.

Todas essas propriedades apresentadas para a NiFh tornam-se mais interessantes quando comparadas com outras argilas (NaFh e LiFh). Dessa forma os objetivos deste trabalho é fazer um estudo do comportamento da NaFh e LiFh da intercalação de água e das transições dos estados de hidratação através de técnicas de XRD e TGA, verificar as divergências nos diferentes tipos de preparação das amostras, fazer uma análise para a LiFh do estado de hidratação de 1.5WL, quantificar o número de moléculas de água intercalada e comparar os resultados obtidos para nossas amostras NaFh e LiFh com a NiFh estabelecendo relações de similaridade e diferenças entre elas.

CAPÍTULO 1

Neste Capítulo os nanossilicatos sintéticos serão apresentados: os tipos mais comuns, a organização estrutural, poros, subgrupos e os processos de intercalação de água. Enfatizaremos a argila sintética Fluorohectorita, objeto de estudo desse trabalho.

1	Nanosilicatos	20
1.1	Estrutura das Camadas.....	20
1.2	Célula Unitária.....	21
1.3	Poros.....	22
1.4	Intercalação de Água.....	23
1.5	Subgrupos.....	24
1.6	Hectoritas	24
1.7	Fluorohectoritas	24
1.8	Sódio-Fluorohectorita (NaFh).....	26
1.9	Lítio-Fluorohectorita (LiFh).....	28
1.10	Níquel-Fluorohectorita (NiFh)	30

1 Nanosilicatos

As argilas atualmente estão inclusas dentro da ciência de materiais modernas, ao lado de materiais sintéticos complexos como os coloides, polímeros, cristais líquidos, biomateriais entre outros. Historicamente as argilas (nanossilicatos) vêm sendo amplamente estudadas e aplicadas na indústria moderna, normalmente, utilizadas nas formas rígidas ou nas plásticas.

As argilas são encontradas no solo, por isso grande parte de suas características estão relacionadas com a sua interação com a água e com o ar. As argilas sintéticas, ou seja, aquelas que passam por um processo químico para desassociar as impurezas do material ou as que são sintetizadas a partir dos seus componentes químicos, são os tipos que têm a preferência de serem estudadas e devido a esse fato essas têm gerado um grande interesse tanto do ponto de vista experimental como teórico.

1.1 Estrutura das Camadas

Fundamentalmente a maior parte das argilas está distribuída em dois tipos de camadas: tetraédrica, onde um átomo de silício é ligado a quatro átomos de oxigênio, e octaédrica, onde alumínio ou magnésio são ligados a seis átomos de oxigênio ou hidroxilas (Figura 1.1).

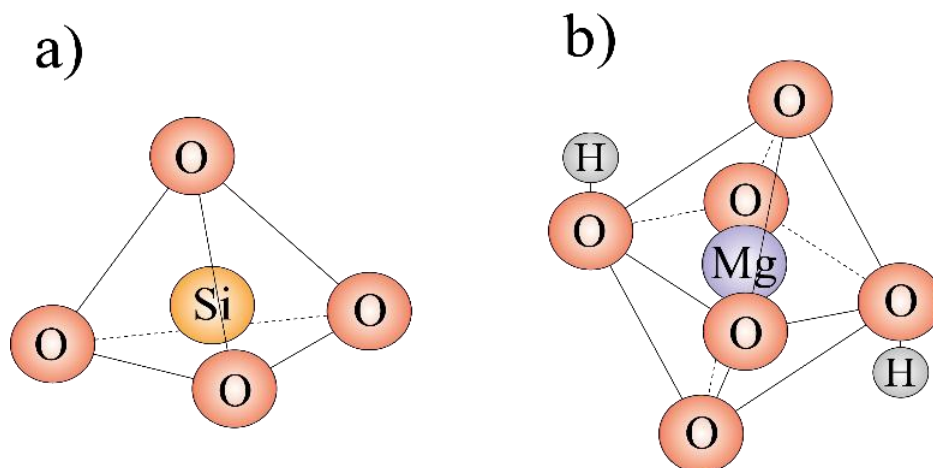


Figura 1.1: Representação esquemática das camadas das argilas: a) camada tetraédrica, b) camada octaédrica.

A microestrutura da argila permite que ela absorva água. Uma argila hidratada é um sistema complexo, ou seja, um sistema composto da conexão das estruturas atômicas, mas quando junta várias partículas formando um aglomerado, não mostram características comuns

das propriedades individuais. As argilas esmectitas estão no grupo dos minerais onde todos apresentam a propriedade de expandir e contrair suas estruturas enquanto mantém a integridade cristalográfica bidimensional, incham e alteram seu volume, por isso são ditas expansíveis. A estrutura da argila esmectita é dada por uma camada octaédrica entre duas tetraédricas (Figura 1.2).

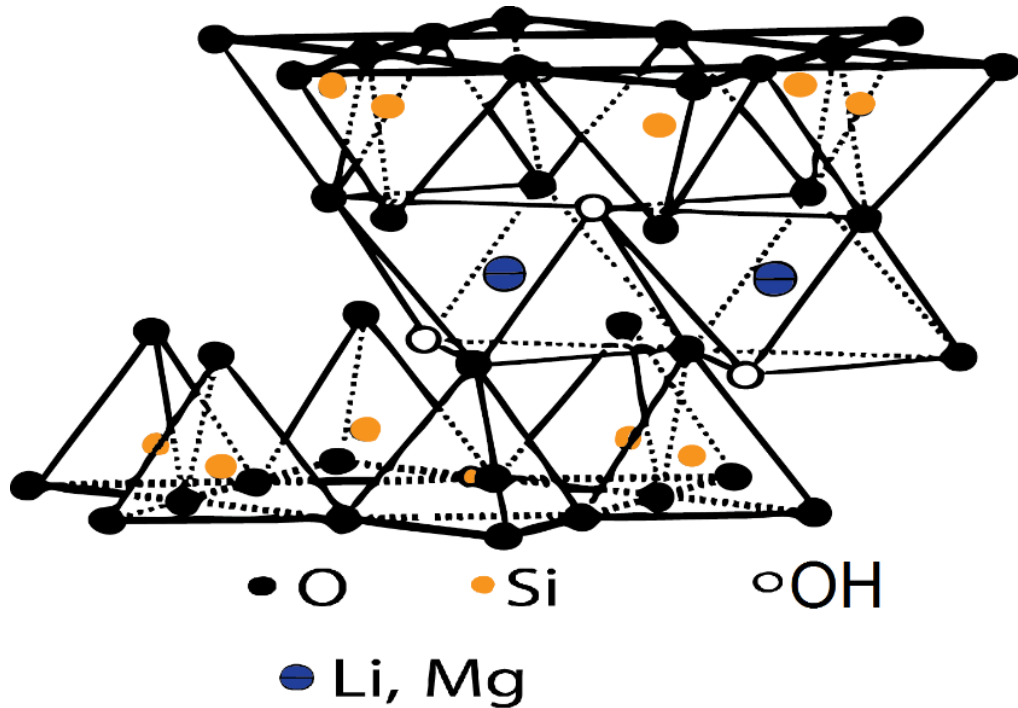


Figura 1.2: Representação esquemática de folhas tetraédricas e octaédricas de uma argila esmectita.

As estruturas das camadas das argilas são formadas por várias camadas empilhadas. As partículas de argilas são chamadas de lamelares e possuem estrutura cristalina que se dá pela força que é criada devido à ligação do tipo hidrogênio entre o átomo de oxigênio associado ao cátion arranjado tetraedricamente e o íon de hidroxila associado ao grupo octaédrico, criando um cristal estável, apesar de possuir estrutura cristalina a nível microscópico, a organização das partículas na argila se apresentam de maneira desordenada [3].

1.2 Célula Unitária

As argilas esmectitas têm sua célula padrão composta de uma camada octaédrica entremada por duas camadas tetraédricas idênticas, 20 átomos de oxigênio, 4 grupos de hidroxilas em um arranjo com 8 tetraedros, 6 octaedros e 4 cavidades hexagonais formadas por

átomos de oxigênio na superfície. O tamanho lateral das argilas se dá em dimensões geralmente micro ou nanométricas.

1.3 Poros

São uns dos principais componentes da argila, pois são neles que ocorrem a maior parte da sua interação com a água. Do ponto de vista de sua porosidade, os nanossilicatos podem ser classificados (as amostras em pó) em diferentes tamanhos da seguinte forma (Figura 1.3) :

- Nanoporos: possui 10nm, aproximadamente de comprimento, pode intercalar ions e moléculas "convidadas", permitindo controlar, até certo ponto, a distância entre a separação das folhas.
- Mesoporos: com 1 μ m, originam-se dos espaços das partículas de argila.
- Macroporos: são originados do processo de empacotamento, geralmente resultado da má formação da amostra.

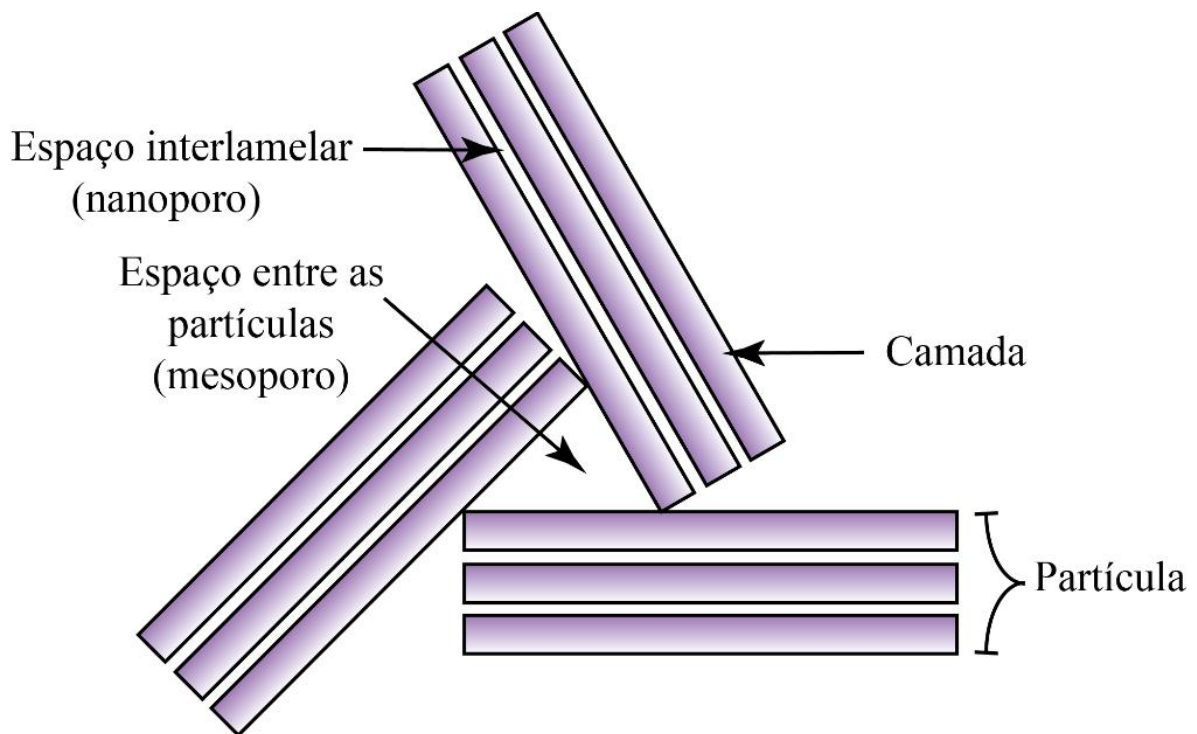


Figura 1.3: Esquemática dos poros de uma esmectita.

1.4 Intercalação de Água

A intercalação de água pode ser feita através de dois processos distintos: absorção e adsorção.

A absorção acontece quando submetemos a argila à umidade e os cátions das intercamadas que estão livres são solvatados pela água, interação que depende da umidade, temperatura e pressão. Com a variação desses parâmetros, surgem alguns regimes de hidratação caracterizados pela formação de camadas de água (*Water Layers-WL*) nos nanoporos e acontece até uma temperatura de 120°C ou quando a água se insere na argila ficando presa na estrutura cristalina octaédrica das camadas. Isso acontece até uma temperatura aproximada de 500°C.

Já o processo de adsorção ocorre quando a água é atraída para a superfície da argila. Todas as argilas adsorvem, mas não necessariamente absorvem água. A expansão depende apenas da carga líquida das camadas e da contribuição das interações Coulombianas entre o cátion vizinho e a camada hospedeira. As argilas apresentam uma razão superfície/massa (área superficial) alta.

Em alguns subgrupos de argilas, pode ser criada uma densidade superficial de carga devida à substituição de metais no plano cristalino, ou mudanças do cátion entre as camadas. Este fato afeta a absorção de água entre as camadas permitindo controlar o espaço entre as plaquetas. As argilas possuem como principal característica a absorção de água, podendo ser expansíveis como as esmectitas que permitem uma variação considerável de seu volume de acordo com a entrada de água e não expansíveis (Figura 1.4).

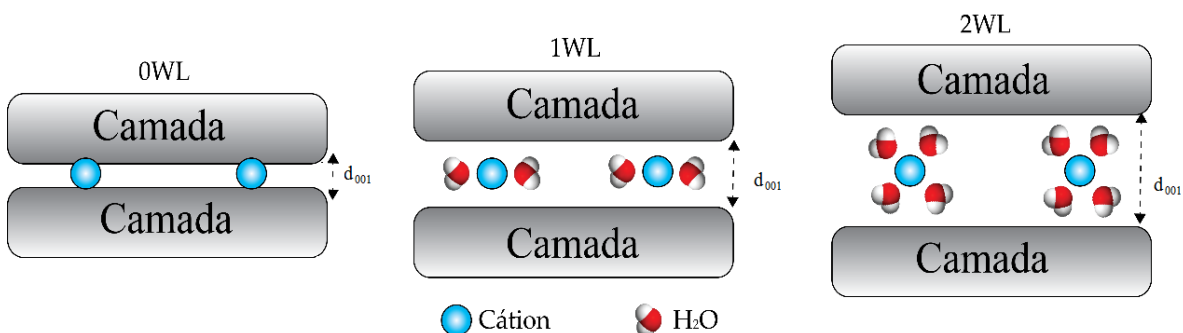


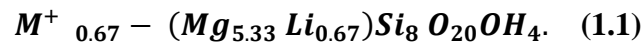
Figura 1.4: Representação esquemática dos tamanhos das argilas esmectitas em três estados de hidratação diferentes

1.5 Subgrupos

As argilas são divididas em subgrupos segundo o tipo e a proporção dos elementos nelas embutidos. São divididas em montemorilonitas, bedeitas, hectoritas, saponitas, nontronitas.

1.6 Hectoritas

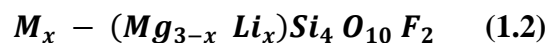
São argilas minerais que se originam em Hector, Califórnia EUA e em *Amargosa Valley*, Nevada EUA. São compostas de tetraedros de silício (SiO_4) e octaedros de hidroxila com magnésio (Mg) e lítio (Li) no seu centro. Sua fórmula para a célula unitária é dada por:



onde o M^{+} é geralmente Na^{+} ou K^{+} . Esse tipo de argila é geralmente utilizada para estudos por possuir propriedades reológicas (viscosidade) no sistema (água + argila) superiores às de outras argilas e também por serem comumente usadas em materiais como: aerossóis, colas, látex de borracha, esmaltes cerâmicos, cosméticos, produtos para higiene pessoal, produtos de limpeza, tintas de emulsão, eletrodeposição, revestimento de agregados, clarificação de cervejas e vinhos para fabricação de argilas organofílicas etc [19].

1.7 Fluorohectoritas

É um tipo de argila sintética considerada pura onde as hidroxilas que aparecem nas hectoritas são substituídas pelos íons de flúor. Sua fórmula química para meia célula unitária é dada por:



M é o cátion posicionado entre os planos, seus planos cristalinos são compostos por duas camadas tetraédricas, que possuem no seu centro um átomo de silício, envolvendo uma camada octaédrica, que por sua vez possui átomos de lítio ou magnésio no centro. A quantidade x dos

átomos de *Li* é responsável pela carga superficial negativa das plaquetas formando uma estrutura de pilhas que é contrabalanceada pelo cátion M (Figura 1.5).

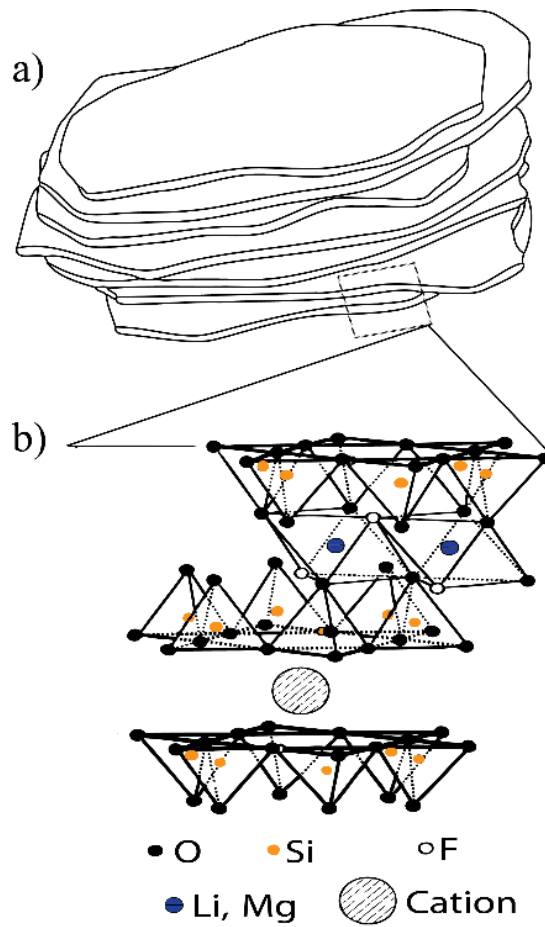


Figura 1.5: a) Grão ou partícula de argila. (b) Partícula de argila na escala microscópica formada por aglomerado de camadas.

Ao longo dos últimos anos as nossas pesquisas se restringiram aos seguintes cátions: lítio (Li), sódio (Na), níquel (Ni) (Figura 1.6). Neste trabalho iremos analisar a Fluorohectorita, intercalada com o lítio (LiFh) e sódio (NaFh). Sua dinâmica de intercalação de água em relação à umidade já é bem conhecida, pois já foi objeto de estudo em outras ocasiões [17,24,26–29].

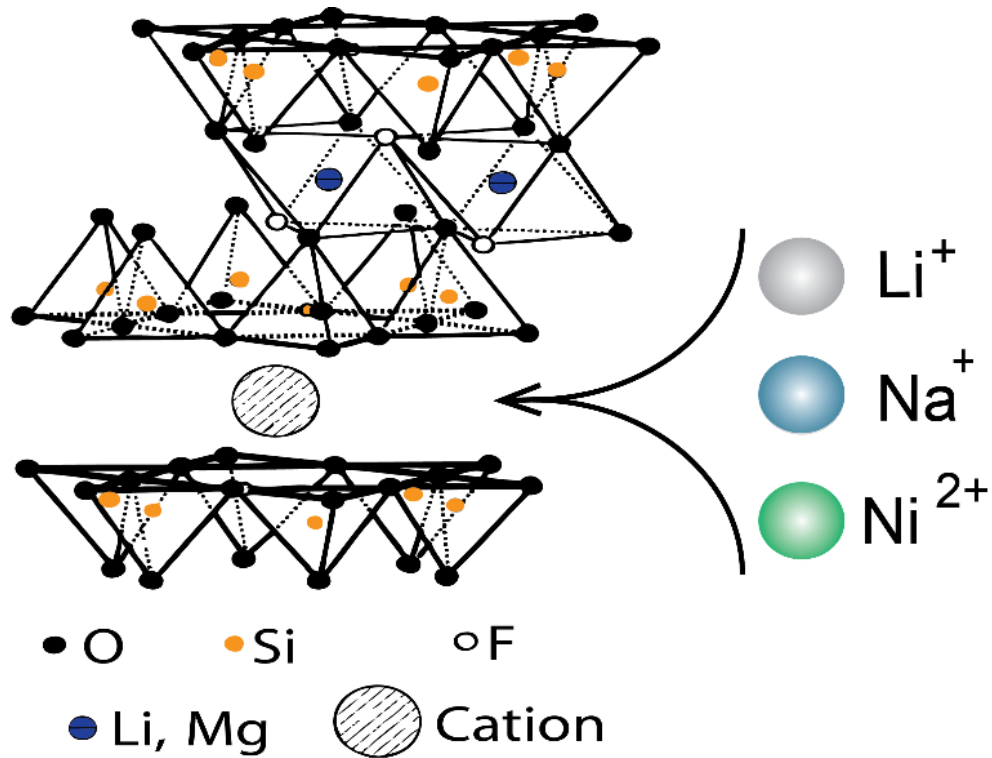


Figura 1.6: Representação Esquemática da estrutura cristalina das argilas Esmectitas.

1.8 Sódio-Fluorohectorita (NaFh)

A Sódio-Fluorohectorita (NaFh) é originada quando temos o cátion interplanar de sódio. Este é um filossilicato 2:1 com várias lamelas cristalinas elementares empilhadas.

Neste tipo de Fluorohectorita a água pode intercalar entre suas plaquetas fazendo com que estas se expandam, o que é típico destes tipos de argila. Na direção de empilhamento de 0, 1 e 2 camadas de água, elas adquirem uma estrutura bem ordenada.

Este tipo de argila vem sendo amplamente estudado nos últimos 20 anos [17,30], pois possui propriedades muito interessantes quando intercalado água em suas camadas. Uma dessas propriedades é que a densidade diminui à medida que a água é inserida, e isto é explicado através de dois efeitos contrários:

1. Quando este tipo de argila expande, o espaço entre duas camadas cresce consideravelmente, aumentando o volume entre as camadas, diminuindo a densidade e,
2. Os mesoporos são preenchidos com água (macroscopicamente), com densidade maior que o ar, e faz com que o volume dos mesoporos diminua, ou seja, a densidade diminui com o aumento da hidratação.

Com relação ao efeito 1, quando a água intercala entre duas camadas, esse tipo de argila apresenta um comportamento em forma de degrau com relação as distâncias interplanares no ponto de transição de um regime de hidratação para outro (Figura 1.7). Nessa figura 0, 1, 2WL (estados ou regime de hidratação) se referem ao número de camadas de água intercaladas que possuem um caráter discreto na direção perpendicular as placas. Isso pode ser observado a partir de experimentos de raios X. Veremos mais adiante que o ponto de transição entre os estados de hidratação (eixo da umidade relativa) é dependente da história de preparação da amostra.

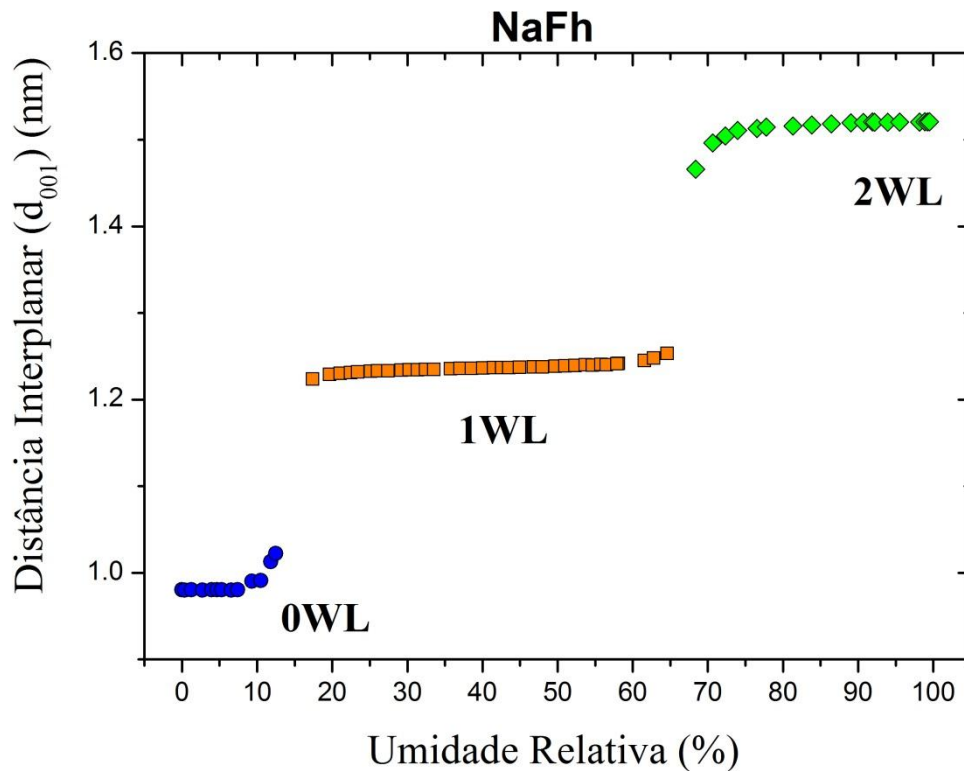


Figura 1.7: Distância interplanar (d_{001}) para o sódio em função da umidade relativa

As distâncias interplanares da Figura 1.7 foram obtidas a partir dos espectros gerados pelos experimentos de raios X (Figura 1.8). Com a mudança na umidade e/ou na temperatura ocorre mudança nas posições de picos. Entretanto, um fato interessante que ocorre durante o processo de intercalação e difusão de água em argila é a coexistência de diferentes estados de hidratação. Isso ocorre por causa da polidispersão do tamanho das partículas de argila, ainda que o processo de transição entre os estados de hidratação seja discreto entre as placas.

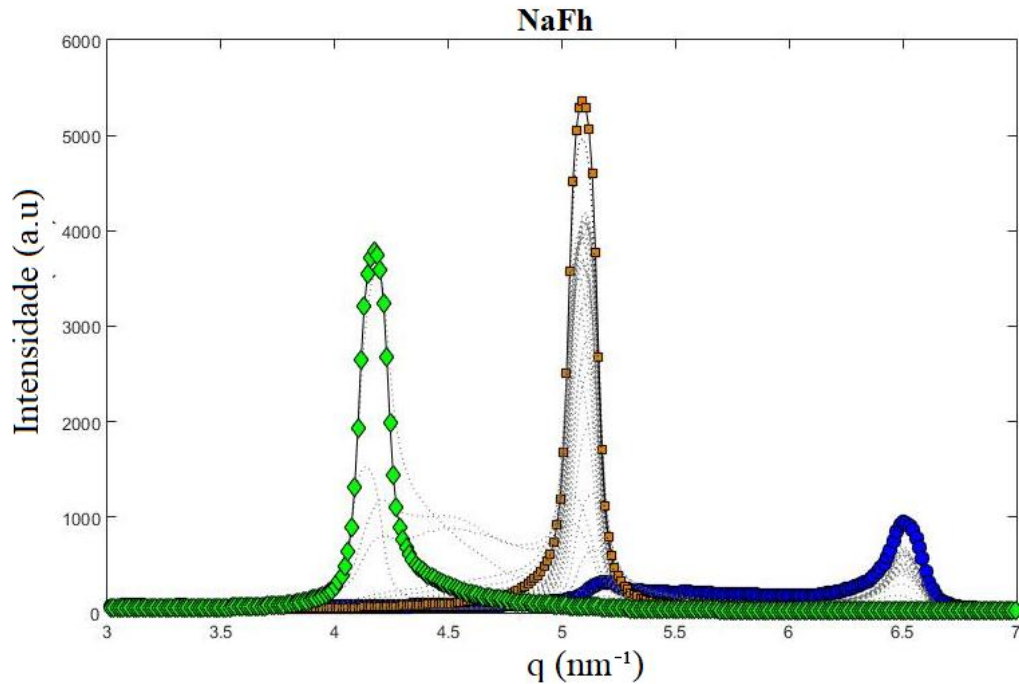
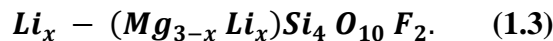


Figura 1.8: Comportamento do pico (001) da NaFh em função do vetor de espalhamento . A relação entre a distância interplanar e o vetor de espalhamento q dada pela relação $d_{001}=2\pi/q$. (Capítulo 2).

Já existe, como exemplo, um modelo utilizado para explicar a coexistência de dois estados de hidratação. Este é um modelo matemático quantitativo para tratar o processo de difração de minerais lamelares misto, conhecido por modelo de intercalação aleatório de Hendrix-Teller (HT) [31].

1.9 Lítio-Fluorohectorita (LiFh)

Quando o íon intercalado é o lítio, obtemos a Lítio-Fluorohectorita (LiFh). Sua fórmula química dada por meia célula unitária é:



Devido à mudança no íon intercalante, há também uma mudança nos estados de hidratação. No caso da LiFh teremos 0, 1, 1.5, 2 e 3WL [19], ou seja, camada a mais que o sódio. Isto ocorre porque os íons de lítio, por terem raio iônico menor que o sódio, interagem fortemente com a água formando estruturas que podem entrar nos intertícios vazios dos tetraedros.

Na Figura 1.9 podemos observar o comportamento e evolução do pico (001) em função do vetor de espalhamento q [26].

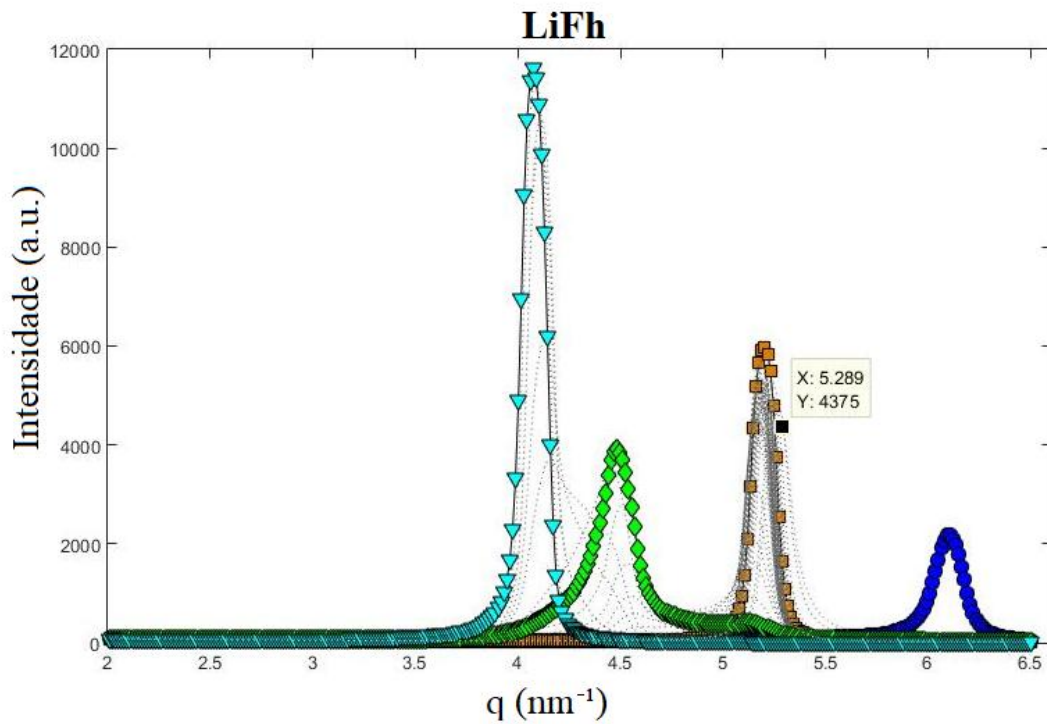


Figura 1.9: Pico (001) para LiFh. Evolução do pico com 0, 1, 1.5, 2 e 3WL.

Notamos também que surge o estado de 1.5WL quando o íon intercalante é o lítio, isto se deve ao fato do seu raio atômico ser menor que o sódio.

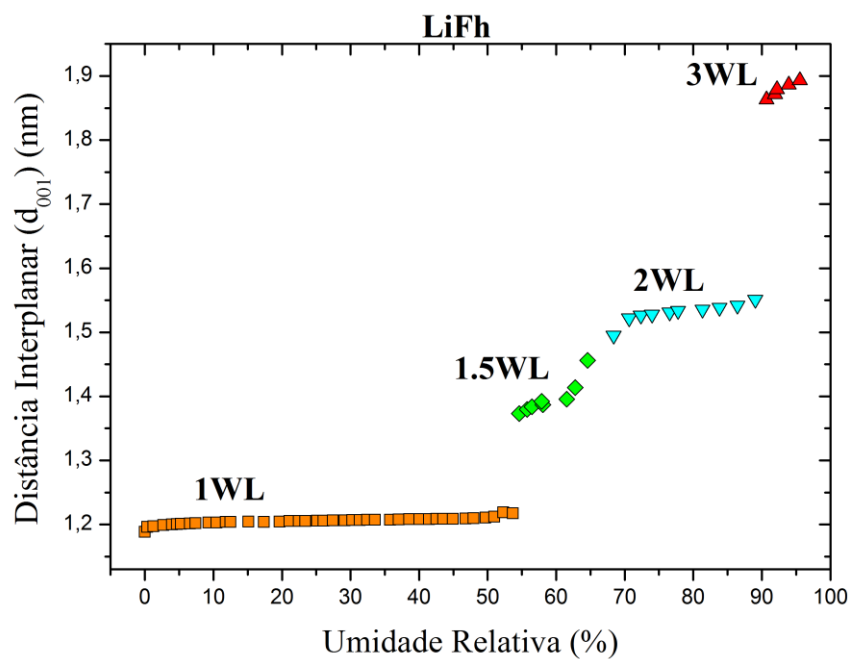


Figura 1.10: Distância interplanar (d_{001}) para o lítio em função da umidade relativa.

1.10 Níquel-Fluorohectorita (NiFh)

A NiFh foi objeto de estudo do trabalho Altoé *et al* [25] que verificou que essa argila mostra uma mudança contínua nas transições entre estados de hidratação o que é diferente de outras argilas que são objeto deste trabalho (Figura 1.11), este trabalho ainda traz informações sobre os estados de hidratação da NiFh demonstrando diferenças quando as amostras são pré-aquecidas e não pré-aquecidas.

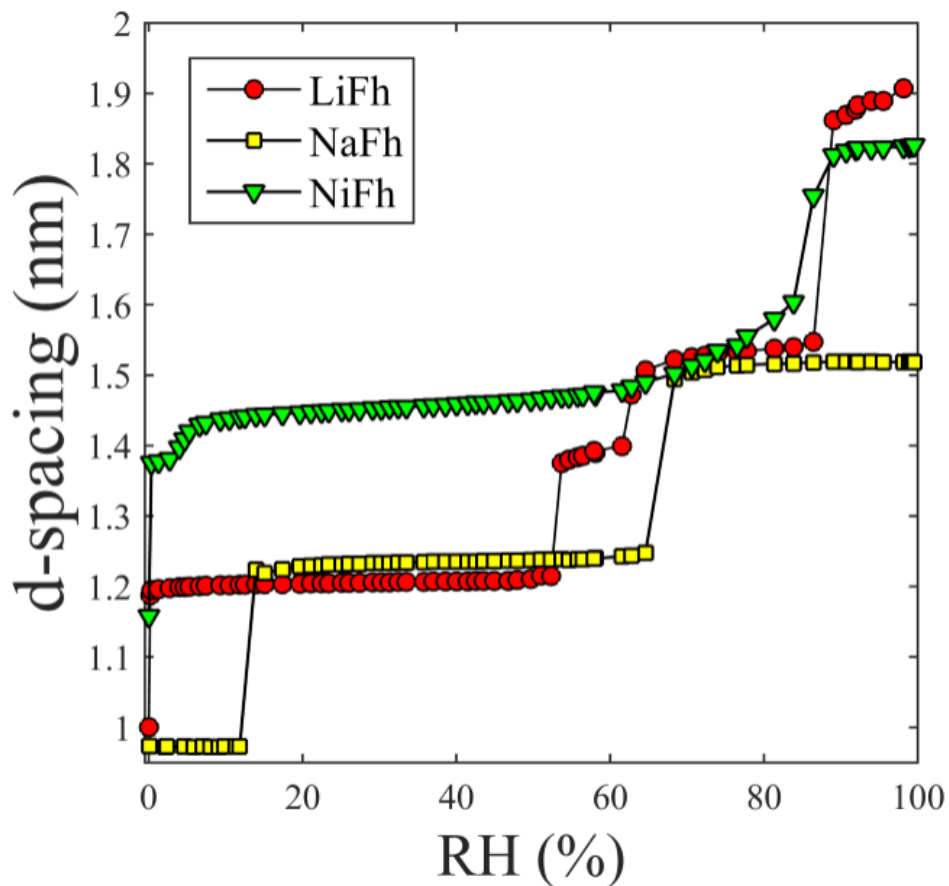


Figura 1.11: Gráfico comparativo da distância interplanar para a NiFh, NaFh e LiFh em função da umidade relativa (RH).

Observamos na Figura 1.11 um comportamento distinto entre as amostras. Dentre eles, os estados de hidratação variam de acordo com o íon intercalado nas amostras, para a NiFh temos 0, 1, 2 e 3WL. Outra diferença entre as elas é o comportamento discreto para a NaFh e LiFh e contínuo para NiFh.

CAPÍTULO 2

Aqui é feito uma revisão bibliográfica sobre os Raios X tomando por base a referência [32]. Discutiremos sobre radiação sincrotron, espalhamento de raios X por um elétron, átomo e molécula. Esse capítulo tem por objetivo mostrar alguns conceitos essenciais da técnica de raios X. Aqui será feito também uma breve explicação sobre as técnicas TGA [33].

CAPÍTULO 2	31
2 Introdução aos raios X.....	32
2.1 Luz Síncrotron.....	32
2.2 Raios X	33
2.2.1 Espalhamento de Raios X.....	34
2.3 Elétron Livre	36
2.4 Dois Elétrons	37
2.5 Espalhamento por um Átomo	38
2.6 Espalhamento por uma Molécula	39
2.7 Materiais não-cristalinos.....	39
2.8 Materiais Cristalinos.....	40
2.9 Posições e Intensidades de Picos de Difração de Raios X	42
2.10 Contribuições Gaussianas e Lorentzianas e Voigt.....	43
2.11 Análises Térmicas - DSC e TGA	43
2.11.1 Calorimetria Exploratória Diferencial ou <i>Differential Scanning Calorimetry</i> (DSC) .	44
2.11.2 Análise Termogravimétrica ou <i>Themogravimetric Analysis</i> (TGA).....	46
2.11.3 Análise Térmica diferencial ou <i>Differential Thermal Analysis</i> (DTA)	46

2 Introdução aos raios X

Descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen, os raios X² são hoje de grande importância para a comunidade científica.

Roentgen detectou pela primeira vez os raios X quando estudava o fenômeno de luminescência produzida por raios catódicos num tubo de Crookes³. Ele percebeu que quando fornecia energia cinética aos elétrons do tubo, estes emitiam uma radiação que marcava a chapa fotográfica.

Na década de 1970, percebeu-se que a radiação síncrotron, emitida por partículas carregadas circundando anéis de armazenamento, construído para experimentos de física nuclear de alta energia, era uma fonte de raios X muito mais intensa e versátil, e hoje é bastante utilizada em experimentos científicos.

2.1 Luz Síncrotron

Produzida a partir de um acelerador síncrotron, ou seja, aceleradores circulares de elétrons, a luz síncrotron é uma radiação eletromagnética emitida por partículas carregadas com velocidades relativísticas. Quando mudam de direção elas emitem ondas eletromagnéticas, que é de ordem de grandeza mais intensa que a radiação produzida por fontes convencionais de raios X.

O anel de armazenamento de elétrons é a principal fonte de luz síncrotron. Este anel de armazenamento é uma câmara de ultra vácuo, onde os elétrons estão confinados, movendo-se em seções retas. Nas extremidades existem dipolos magnéticos os quais defletem os elétrons de modo a terem uma órbita fechada (Figura 2.1- (1, 2, 3, 4)). Quando defletida, estes elétrons emitem uma radiação eletromagnética tangente a curvatura. Essa radiação é extraída do anel por meio de linhas de vácuo, que são linhas de luz, e chegam à estação experimental que são chamadas de *beamlines* (Figura 2.1- (5, 6)).

² As duas grafias, com ou sem hífen, estão corretas, a diferença está na semântica. Usamos **raios X** quando nos referimos aos “raios Roentgen”. Esta é a “radiação eletromagnética de comprimento de onda compreendido aproximadamente entre 10^{-11} e 10^{-8} cm” (*Dicionário Eletrônico Houaiss*) e é capaz de atravessar quase todos os sólidos e radiografá-los inteiramente. Já **raios-X**, com hífen, é a fotografia ou o exame feito por meio de raios X (*Grande Dicionário Sacconi da Língua Portuguesa*).

³ Um tubo de Crookes é um experimento elétrico num tubo de descarga, parcialmente no vácuo, inventado pelo físico inglês William Crookes e outros por volta de 1869-1875, através do qual os raios catódicos foram descobertos.

Em uma estação de luz síncrotron há muitas *beamlines*, cada uma utilizada para um determinado campo de pesquisa.

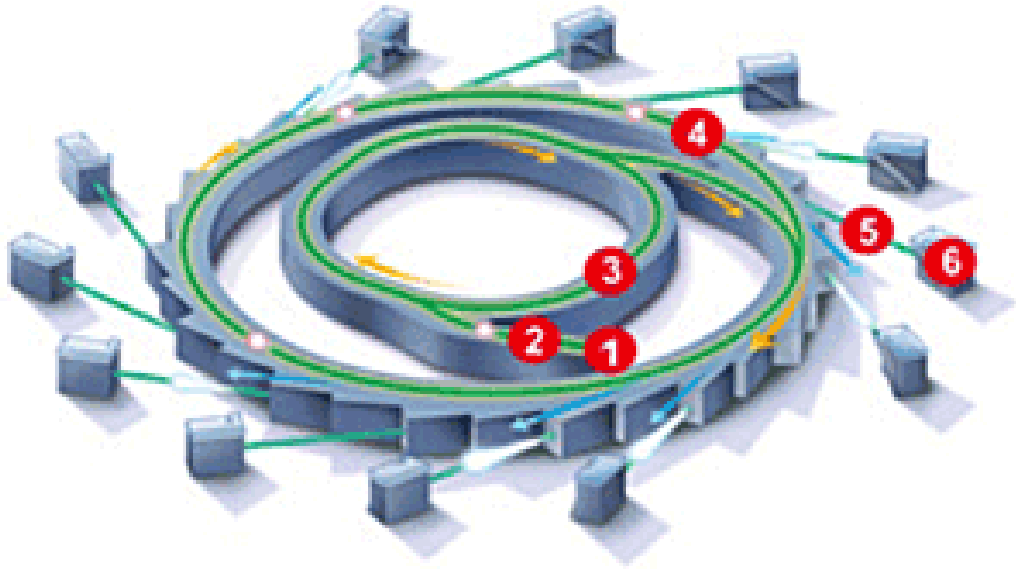


Figura 2.1: Laboratório de Luz Síncrotron típico: a figura mostra o anel e as linhas de luz onde os experimentos são realizados. 1.Gerador de elétrons; 2.Acelerador Linear; 3.Booster; 4.Anel de Armazenamento; 5.Linha de Luz; 6.Estação Experimental. Fonte: LNLS (2016).

No Brasil temos o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde existem quinze *beamlines* no total, sendo que sete estão dedicadas ao estudo de materiais, isto é, à maneira que seus átomos e moléculas se arranjam no espaço. As demais *beamlines* são dedicadas principalmente à espectroscopia de materiais, ou seja, à maneira que seus elétrons reagem a uma radiação eletromagnética.

2.2 Raios X

Classicamente os comprimentos das ondas eletromagnéticas dos raios-X estão na faixa dos angstroms (\AA). Essas ondas têm comprimento de onda λ , ou um número de onda $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$, equivalente. Temos que, para uma onda plana, a sua variação espacial e temporal pode ser dada por $E_o e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$. Escrevemos a polarização do campo elétrico em termos do vetor unitário $\boldsymbol{\varepsilon}'$ e do vetor de onda \mathbf{k} .

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon' \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}. \quad (2.1)$$

Quanticamente, um feixe monocromático de raios X é quantizado em fótons, tendo energia $\hbar\omega$ e momento $\hbar k$. Sua intensidade é dependente do número de fótons que passa em uma determinada área por unidade de tempo.

A relação entre o comprimento de onda λ e a energia do fóton ε é dada por:

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

Os fótons de raios X podem interagir de duas maneiras distintas com a matéria: eles podem ser absorvidos ou podem ser espalhados.

2.2.1 Espalhamento de Raios X

Quando ocorre o espalhamento, o campo elétrico dos raios X incidentes exerce uma força na carga eletrônica que é acelerada e irradia a onda espalhada. Como o comprimento de onda da onda espalhada é o mesmo da onda incidente, dizemos que o espalhamento é elástico, apenas para a descrição clássica. Do ponto de vista da mecânica quântica, os fótons de raios X possuem momento $\hbar k$ e energia $\hbar\omega$, e essa energia pode ser transferida para o elétron resultando em um fóton incidente. Esse é um processo conhecido como Efeito Compton. No nosso caso utilizaremos a aproximação clássica, pois esta é uma importante ferramenta na investigação das estruturas de materiais.

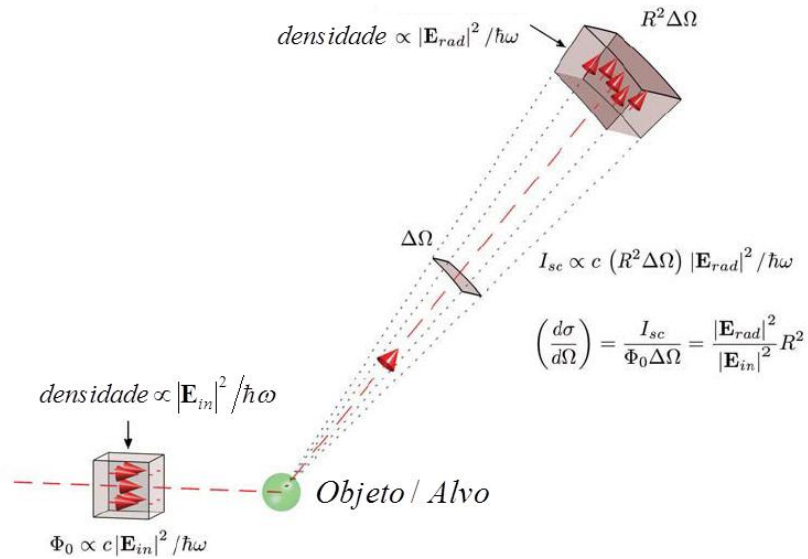


Figura 2.2: Esquema de espalhamento para determinar a seção de choque diferencial.

Em um processo de espalhamento o feixe interage com o objeto espalhado. Desta forma podemos medir a eficiência do processo de espalhamento Figura 2.2 .

Chamamos de seção de choque diferencial $d\sigma/d\Omega$ a quantidade fundamental determinada em um experimento de espalhamento, definida da seguinte forma:

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

onde, Φ é o numero de fótons que passa por uma determinada área por segundo, ou seja, a intensidade do feixe incidente. I_{sc} é o número de fótons espalhados por segundo no detector, este que fica a uma distância R do objeto formando um ângulo sólido $\Delta\Omega$.

A seção de choque também pode ser dada em termos dos campos elétricos incidentes e irradiados, pois o fluxo de feixe incidente é proporcional à $|\mathbf{E}_{in}|^2$, e a intensidade espalhada registrada pelo detector é proporcional à $|\mathbf{E}_{rad}|^2$. Assim a seção de choque torna-se:

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

2.3 Elétron Livre

A forma mais elementar de espalhamento é por um elétron livre, onde este elétron será forçado a vibrar quando colocado em um campo elétrico de um feixe de raios X incidente.

Ao vibrar age como uma fonte que irradia uma onda esférica $E_{rad} \propto \tilde{\epsilon} e^{ik \cdot R} / R$. Desta forma, analisamos o campo irradiado em um ponto de observação X (Figura 2.3).

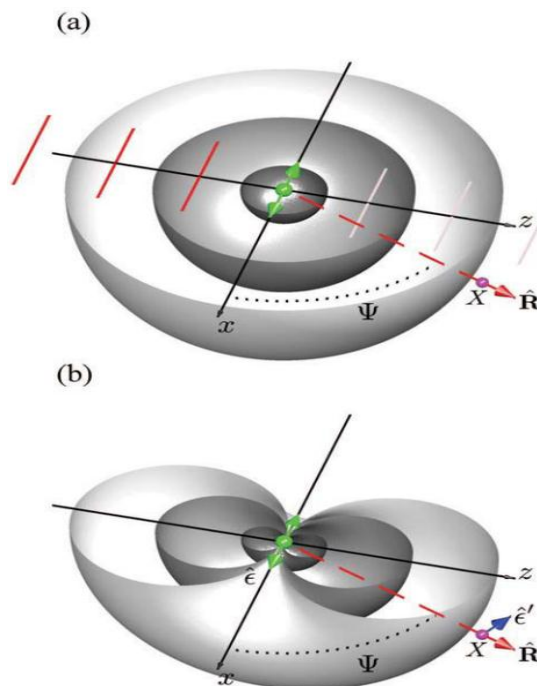


Figura 2.3: (a) Campo elétrico incidente de uma onda plana fazendo o elétron oscilar ao longo da direção de polarização, assim irradia uma onda esférica; (b) Por geometria $\sin\psi = -\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'$, onde ϵ (ϵ') representa a polarização do feixe incidente (espalhado).

Com isto, pode ser definido o que chamamos de Fator de Polarização (*Polarization factor*) para o espalhamento o qual depende da fonte de raios X.

$$P = \begin{cases} 1 & \text{Síncrotron: Plano de espalhamento Vertical} \\ \cos^2 \psi & \text{Síncrotron: Plano de Espalhamento Horizontal} \\ \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \psi) & \text{Fonte não Polarizada} \end{cases}$$

Quando integramos a seção de choque diferencial em todos os ângulos possíveis, temos a seção de choque total para o espalhamento Thomson.

2.4 Dois Elétrons

Como um elétron é uma unidade elementar e sem estrutura, a junção de dois elétrons pode ser considerada a estrutura mais simples a se trabalhar.

O espalhamento ocorre incidindo feixes de raios X, representado pelo vetor de onda \mathbf{k} , nos elétrons, separados pela distância \mathbf{r} . O sistema é definido através da localização do vetor. Dessa forma, podemos definir uma diferença de fase entre as ondas incidentes e espalhadas. $\Phi = (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}$, onde $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ é o vetor transferência de momento \mathbf{q} , ou vetor de espalhamento (Figura 2.4).

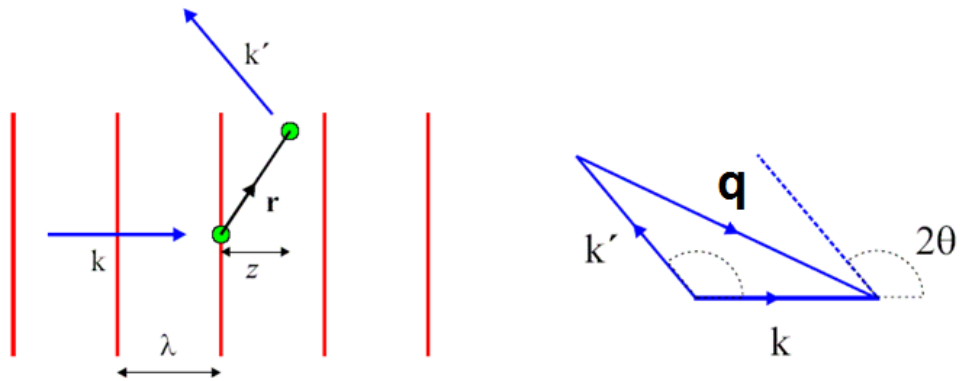


Figura 2.4: Espalhamento elástico de um feixe de raios X entre dois elétrons. À esquerda o raio X espalhado é observado na direção \mathbf{k}' ; à direita diferença de fase entre as ondas incidente e espalhada definida pelo vetor \mathbf{q} .

De acordo com a teoria clássica de espalhamento $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$, pois é um espalhamento elástico, de forma que a magnitude do vetor de espalhamento está relacionada com o ângulo de espalhamento. Assim o vetor de espalhamento \mathbf{q} fica definido como:

$$|\mathbf{q}| = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin\theta. \quad 2.5$$

Podemos definir a amplitude de espalhamento para um sistema de dois elétrons como:

$$A(\mathbf{q}) = -r_0(1 + e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}). \quad 2.6$$

onde $r_0 = 2,82 \times 10^{-15}m$ é o comprimento de espalhamento de Thompson. E a intensidade é dada por:

$$I(\mathbf{q}) = A(\mathbf{q}) \cdot A^*(\mathbf{q})$$

$$I(\mathbf{q}) = 2r_o^2 [1 + \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})]. \quad 2.7$$

Para uma distribuição de elétrons, a amplitude fica como um somatório em todos os arranjos:

$$A(\mathbf{q}) = -r_{in} \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad 2.8$$

onde r_{in} representa a posição inicial do elétron j . Esta equação pode ser substituída por uma integral quando os elétrons são distribuídos continuamente. Assim, o modelo padrão de difração de uma amostra pode ser construída considerando o espalhamento de todos os elétrons de um átomo.

2.5 Espalhamento por um Átomo

Dois elétrons formam a unidade elementar de uma estrutura. A junção de vários elétrons formam o átomo, e este pode ser descrito como uma distribuição de carga em torno do núcleo contendo uma determinada densidade de $\rho(\mathbf{r})$.

Em um elemento de volume $d\mathbf{r}$, na posição \mathbf{r} a carga é dada por:

$$dV = -e\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad 2.9$$

Calculando a amplitude de espalhamento devemos considerar a contribuição $d\mathbf{r}$ pelo fator de fase $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$ e integrar sobre $d\mathbf{r}$, o que resulta em:

$$f^0(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad 2.10$$

Essa integral da densidade é igual ao número total de elétrons Z em um átomo, assim:

$$f^0(\mathbf{q}) = \begin{cases} Z & \text{para } \mathbf{q} \rightarrow 0 \\ 0 & \text{para } \mathbf{q} \rightarrow \infty. \end{cases}$$

Onde $f^0(\mathbf{q})$ é chamado de fator de forma atômica em unidades de comprimento de espalhamento Thompson $-r_0$.

2.6 Espalhamento por uma Molécula

A junção de vários átomos gera uma molécula, assim pode-se dizer que o fator de forma para uma molécula é dada pela soma dos fatores de cada átomo. Desta maneira:

$$F^{Mol}(\mathbf{q}) = \sum_{r_j} f_j(q) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}. \quad 2.11$$

onde, $f_j(\mathbf{q})$ é o fator de forma atômica de j-ésimo átomo da molécula.

A intensidade $|F^{Mol}(\mathbf{q})|^2$ pode ser calculada experimentalmente, permitindo determinar as posições \mathbf{r}_j dos átomos nas moléculas. Mas o comprimento de espalhamento de uma molécula simples não é suficiente para produzir um sinal que seja possível medir, até mesmo em fontes síncrotrons, muito intensas de raios X.

2.7 Materiais não-cristalinos

Os raios X são principalmente utilizados na determinação das estruturas dos materiais em escala atômica.

Para um sistema não cristalino, ou seja, aquele que não possui arranjos atômicos regulares, podemos calcular a amplitude de espalhamento determinando uma média.

Como neste caso teremos um sistema onde \mathbf{r} está aleatoriamente orientado com relação a \mathbf{q} , podemos generalizar a amplitude de espalhamento considerando duas partículas, uma na origem com amplitude de espalhamento f_1 , e outra na posição r de espalhamento f_2 . Assim a amplitude instantânea é dada por:

$$A(\mathbf{q}) = f_1 + f_2 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \quad 2.12$$

E a intensidade é:

$$I(\mathbf{q}) = A(\mathbf{q})A^*(\mathbf{q})$$

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

Então a intensidade, para um sistema não cristalino passa a ser:

$$\langle I(\mathbf{q}) \rangle = \sum_{j=1}^N f_j^2 + 2 \sum_{i \neq j=1}^N f_i f_j \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}}. \quad 2.13$$

Essa é a expressão usualmente utilizada para amostras em pó.

2.8 Materiais Cristalinos

Os materiais cristalinos são definidos por possuírem uma periodicidade regular de pontos no espaço, a rede cristalina ou retículo cristalino. Geometricamente sua unidade básica repetida no espaço para gerar a rede cristalina é chamada célula unitária. São sete sistemas cristalinos e 32 grupos de simetria. Em três dimensões, os grupos de simetria pontuais incluem quatorze tipos de redes, cada um com uma célula unitária característica.

O espalhamento de raios X em um material cristalino obedece a Lei de Bragg:

$$2 d \sin\theta = n \lambda, \quad 2.14$$

onde d representa a distância entre os planos atômicos de um cristal, λ é o comprimento de onda incidente, θ corresponde ao ângulo de incidência e n é um número inteiro (ordem de interferência) (Figura 2.5).

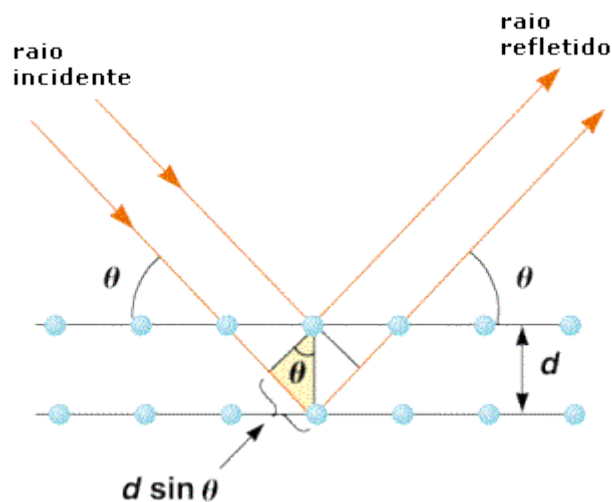


Figura 2.5: Representação esquemática para a Lei de Bragg.

A amplitude de espalhamento é calculada em um cristal definindo os pontos da rede no espaço os quais refletem a simetria do cristal (Figura 2.6).

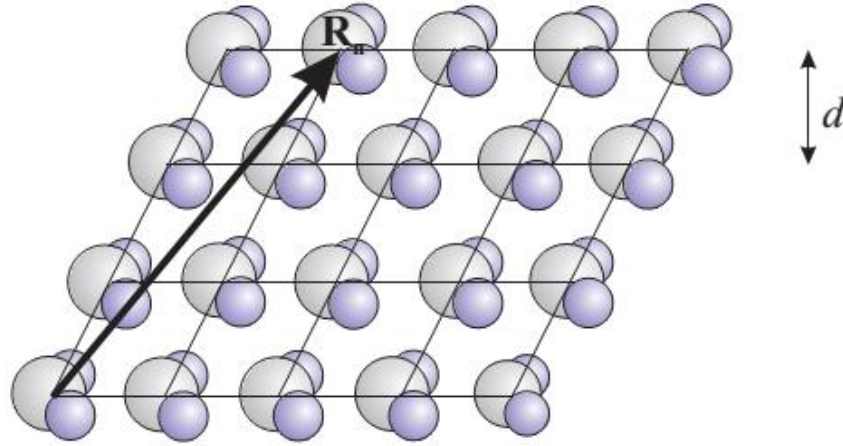


Figura 2.6: Espalhamento em um cristal. As moléculas são organizadas em redes com o vetor posição \mathbf{R}_n e \mathbf{r}_m [32].

Assim a amplitude de espalhamento é dada:

$$F^{crystal}(\mathbf{q}) = \sum_j f_j(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \sum_n e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}, \quad 2.15$$

onde $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ é o vetor que define a rede, \mathbf{r}_j é a posição dos átomos com respeito a qualquer sitio da rede. O primeiro termo da expressão é o fator de estrutura da célula unitária, o segundo é a soma sobre os sítios da rede cristalina. Em uma dimensão, temos que

$$I \propto \left| \sum_n e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} \right|^2 = \frac{\sin^2(N \frac{qa_1}{2})}{\sin^2(\frac{qa_1}{2})}. \quad 2.16$$

Tendo a mesma área e coordenada máxima é possível fazer uma aproximação por uma gaussiana:

$$\frac{\sin^2(N \frac{qa_1}{2})}{\sin^2(\frac{qa_1}{2})} = N^2 e^{-\frac{(Nq \cdot a_1)^2}{4\pi}}, \quad 2.17$$

onde N é o tamanho da rede.

2.9 Posições e Intensidades de Picos de Difração de Raios X

A intensidade dos picos de difração depende de fatores relacionados à sua composição química e à sua estrutura cristalina, às suas características geométricas da medida, ao seu comprimento de onda da radiação utilizada e efeitos térmicos.

Essa intensidade é dada em termos do fator de estrutura $G(\mathbf{q})$, do fator de polarização de Lorentz, $L_p(\mathbf{q})$ e da função interferência $\Phi(\mathbf{q})$, é dado por:

$$I(\mathbf{q}) \propto |F(\mathbf{q})|^2 L_p(\mathbf{q}) \Phi(\mathbf{q}). \quad 2.18$$

Considerando o composto em como sendo um sistema Fluorohectorita centrossimétrica, o fator de estrutura $F(\mathbf{q})$ pode ser escrito da seguinte forma:

$$F(\mathbf{q}) = 2 \sum n_j f_j e^{-W_j \left(\frac{q}{4\pi}\right)^2} \cos Z_j \cdot \mathbf{q} \quad 2.19$$

O somatório é feito ao longo de todos os átomos da célula unitária e n_j refere-se ao número de átomos do tipo j que se encontra a uma distância Z_j do plano de átomos de Li e Mg, que foi selecionado como a origem da estrutura. W_j é o fator de correção de temperatura Debye-Waller. No caso das argila que estudamos é usual admitir para W_j o valor médio de $W_j = 1,6 \text{ \AA}^2$ à temperatura ambiente.

Para o Fator de Polarização e Lorentz a expressão geralmente conhecida é dada por:

$$L_p = \frac{P}{\sqrt{1-\xi^2} q^2 (\xi q)^{\nu+1}}, \quad 2.20$$

onde $\xi = \lambda/4\pi$, P representa a contribuição de polarização que depende da fonte de radiação, no nosso caso é igual a 1, e o expoente ν esta relacionado com o número de cristais orientados favoravelmente para a intensidade difratada de ser aceite no detector num determinado ângulo de Bragg e pode variar entre 0 (cristal perfeito) e 1 (pó perfeito).

2.10 Contribuições Gaussianas e Lorentzianas e Voigt

Para experimentos de raios X a largura à meia altura do pico tem duas contribuições: a resolução instrumental e a largura intrínseca da amostra. A resolução instrumental está associada a uma função do tipo gaussiana e a largura da amostra à uma Lorentziana. A convolução destes dois tipos de funções nos dá uma função do tipo Voigt:

$$\begin{aligned} I(x, x_G, w_G, x_L, w_L) &= (G \otimes L)(x; x_G, w_G; x_L, w_L) = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau; x_G, w_G) L(x - \tau; x_L, w_L) d\tau, \end{aligned} \quad 2.21$$

onde x_G e x_L são as posições Gaussianas e Lorentzianas, respectivamente.

Sabendo que :

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

e

$$L(x, x_L, w_L) = \frac{1}{\pi w_L [1 + \frac{(x-x_L)^2}{w_L^2}]} = \frac{1}{\pi} \frac{w_L}{[(x-x_L)^2 + w_L^2]}. \quad 2.23$$

Substituindo $G(x, x_c, w_G)$ e $L(x, x_L, w_L)$ na função Voigt, temos :

$$\Phi(q) = A \frac{2 \ln(2) w_L^2}{\pi^{\frac{3}{2}} w_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln(2)} \frac{w_L}{w_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln(2)} \frac{q - q_c - t}{w_G}\right)^2} dt \quad 2.24$$

onde A é a área da curva. Aqui a posição de pico, antes dada por x_c foi substituída por q_c , pois é comum em um espectro de raios X colocar os dados no espaço dos q .

2.11 Análises Térmicas - DSC e TGA

A análise Térmica é bastante difundida atualmente, técnica comumente utilizada quando se quer estudar as propriedades de algum material em função de determinada temperatura feitas

em ambientes controlados. As reações químicas e muitas transições físicas são conectadas com a geração ou consumo de calor, sendo este um método universal para investigação de muitos processos [33].

Muitas técnicas de análises térmicas são utilizadas hoje em dia, cada uma para estudar diferentes propriedades dos materiais como listadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Diferentes tipos de técnicas de análises térmicas e exemplos de suas aplicações.

Sigla	Técnica	Propriedade Medida	Aplicação
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Entalpia	Mudança de fase Reações Calorimetria
DTA	Differential Thermal Analysis	Temperatura	Mudanças de fase Reações
TGA	Thermogravimetric Analysis	Massa	Decomposição
DTG	Derivate Thermo-gravimetric	Massa	Desidratação Oxidação
DMA	Dynamic mechanical analysis	Propriedades mecânicas	Mudança de fase Polímero
TMA	Thermomechanical analysis	Deformação	Mudanças Mecânicas Expansão

2.11.1 Calorimetria Exploratória Diferencial ou *Differential Scanning Calorimetry* (DSC)

DSC é uma técnica para medir a mudança da diferença na taxa de fluxo de calor de uma amostra com relação a uma amostra de referência enquanto elas estão submetidas a um programa de controle de temperatura [33]. Podemos citar dois tipos específicos, o DSC Fluxo de calor e DSC compensação de potência.

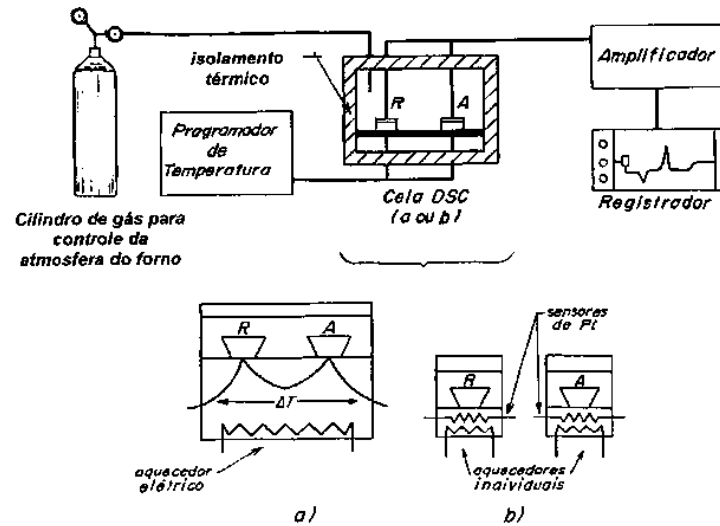


Figura 2.7: Esquema de um equipamento de análise de calorimetria diferencial. (a) DSC com fluxo de calor; (b) DSC com compensação de potência.

No DSC fluxo de calor uma troca definida de calor a ser medida com o ambiente ocorre através de um caminho de condução de calor bem definido com dada resistência térmica. O primeiro sinal medido é a diferença de temperatura e isto determina a intensidade da mudança da taxa de fluxo de calor. Já o DSC compensação de potência pertence à classe de calorímetros de compensação de calor. O calor a ser medido é (quase totalmente) compensado com a energia elétrica, aumentando ou diminuindo um Joule de calor ajustável. Na Figura 2.8 mostramos o comportamento genérico para a curva de DSC.

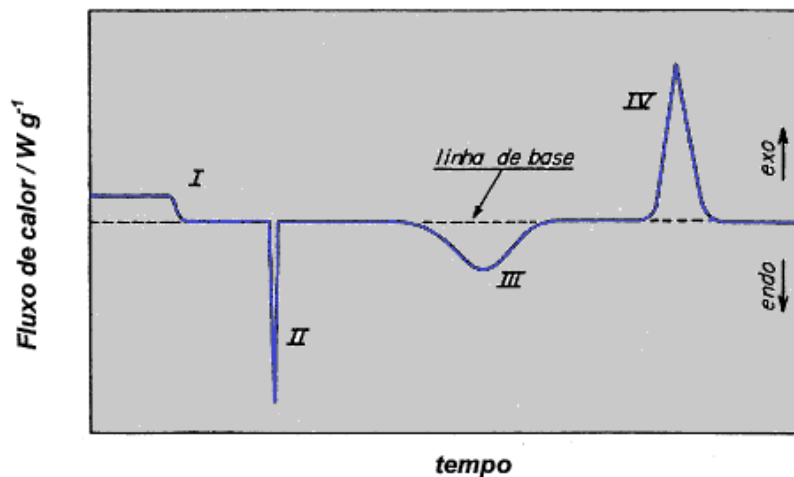


Figura 2.8: Curva genérica para um experimento DSC/DTA. I mudança de linha de base sem pico; II e III) picos endotérmicos; IV picos exotérmicos.

2.11.2 Análise Termogravimétrica ou *Themogravimetric Analysis* (TGA)

Análise termogravimétrica (TGA) é um método em que se mede, em um ambiente de pressão e temperatura controladas, a variação da massa de uma amostra em função da variação da temperatura ou do tempo.

Um equipamento de análise termogravimétrica é composto basicamente de uma balança de precisão, cadinhos feitos de material inerte, forno, termopares e um sistema de passagem de gás (comumente chamado de purga). A amostra é inserida em um cadinho e levada ao forno em um suporte ligado à balança. A temperatura é programada para variar no tempo segundo critérios pré-definidos, enquanto a balança fornece os dados da massa da amostra em função do tempo.

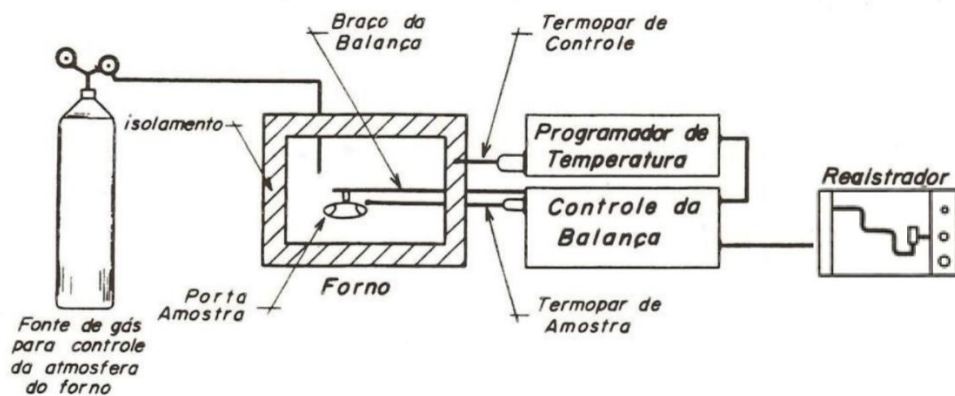


Figura 2.9: Diagrama de um equipamento para análises Termogravimétricas.

2.11.3 Análise Térmica diferencial ou *Differential Thermal Analysis* (DTA)

O Differential Thermal Analysis (DTA) se distingue do DSC, ele é aplicado para medir a diferença de temperatura entre uma amostra a ser investigada e uma amostra de referência como uma função da temperatura (ou tempo). Esta diferença de temperatura indica uma troca de calor qualitativamente. As medições são diferenciais, temos a diferença de temperatura de referência T_r e a da amostra T_a , ou seja ($T_r - T_a = \Delta T$), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ($dT/dt = cte$).

Os experimentos, geralmente, são realizados em um forno aquecido eletricamente onde coloca-se um suporte ou bloco dotado de duas cavidades (câmaras, células) idênticas e simétricas. Em cada uma destas cavidades, coloca-se a junção de um termopar, a amostra é colocada em uma das câmaras, e na outra é colocada a substância inerte, cuja capacidade térmica seja semelhante a da amostra. Tanto a amostra do material como o material de referência são aquecidos linearmente, e a diferença de temperatura entre ambos é registrado em função da temperatura do forno ou do tempo.

CAPÍTULO 3

Aqui são descritos detalhadamente os procedimentos experimentais adotados neste trabalho. Realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP, na NTNU (Norwegian University of Science and Technology) na Noruega e Niels Bohr Institute, University of Copenhagen na Dinamarca.

CAPÍTULO 3	48
3 Preparação das amostras.....	49
3.1 Experimentos	49
3.1.1 Experimentos realizados no LNLS:	49
3.1.2 Experimentos realizados na NTNU- Noruega.....	53
3.2 Experimentos de DSC e TGA.....	54

3 Preparação das amostras

As amostras foram divididas em dois grupos; pré-aquecidas, com o intuito de garantir a remoção completa da água nessas amostras e não pré-aquecidas.

A. LiFh e NaFh não pré-aquecida- Duas amostras de argilas minerais com a mesma umidade relativa inicial foram colocadas sob um alto fluxo de N_2 puro até observar o pico desidratado, e a sua mudança estrutural foi monitorizada *in situ*, usando XRD em duas temperaturas diferentes: uma a 70 °C e outra a 20 °C.

B. LiFh e NaFh pré-aquecida- Duas amostras para cada uma dessas argilas foram colocadas numa placa de aquecimento e pré-aquecidas a 150 °C sob uma atmosfera de N_2 até a sua estrutura desidratada ser obtida, a qual foi controlada *in situ*, usando XRD. Após a desidratação, a temperatura das amostras foi reduzida para 70 °C e os padrões de XRD foram obtidos para vários valores de RH. Além disso, esse mesmo procedimento foi repetido com o outro conjunto de LiFh e NaFh a 20 °C.

3.1 Experimentos

Os procedimentos experimentais foram realizados em diferentes instituições. No LNLS foram medidas as amostras pré-aquecidas, as amostras não pré-aquecidas na NTNU (*Norwegian University of Science and Technology*), e as medidas de TGA foram realizadas em *Niels Bohr Institute, University of Copenhagen na Dinamarca*.

3.1.1 Experimentos realizados no LNLS:

Os experimentos realizados no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Sincrotron), ocorreram entre os anos de 2013 e 2015 sob os projetos:

XRD1-14379 - Humidity absorption and diffusion in nano-porous clays.

Data de realização: 18/02/2013 a 22/02/2013.

XRD1-17047 - Hydroxide formation in clay minerals.

Data de realização: 19/11/2014 a 26/11/2014.

XRD1-17171 - Hendricks-Teller type peaks in Li and Na Fluorohectorite.

Data de realização: 27/11/2014 a 05/12/2014.

XRD1-17748 - Cation Exchange Dynamics in Fluorohectorite Clay.

Data de realização: 25/05/2015 a 26/05/2015.

A configuração experimental é igual para todas as medidas realizadas no LNLS.

As medidas de raios X foram realizadas na linha XRD2 sob temperatura e umidade relativa controladas. Foi usado um forno acoplado ao porta-amostra controlado por um controlador PID que mantinha a mostra inicialmente aquecida à 150°C por um período de duas horas. A umidade relativa foi controlada através da regulagem de fluxo de ar seco (N_2) direto da fonte disponível na cabana experimental e ar úmido nas proporções desejáveis, como pode ser visto na Figura 3.1.

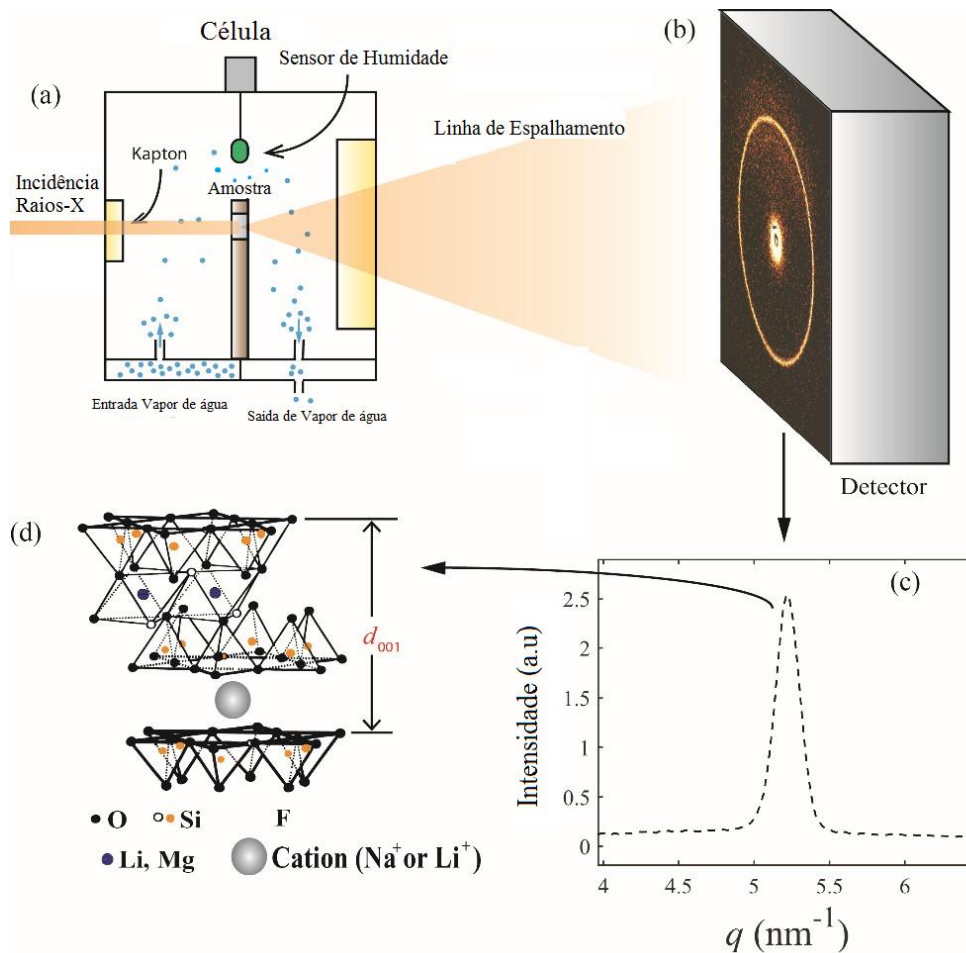


Figura 3.1: Configuração experimental utilizada para controle de umidade relativa no experimento de agosto de 2013 na linha XRD2 do LNLS.

A Figura 3.2 mostra os equipamentos utilizados na realização dos experimentos para as medidas de LiFh e NaFh: compostos por controladores mássicos; central dos controladores mássicos; sensor de umidade; leitor do sensor de umidade; válvulas de sentido de fluxos e; saturador.

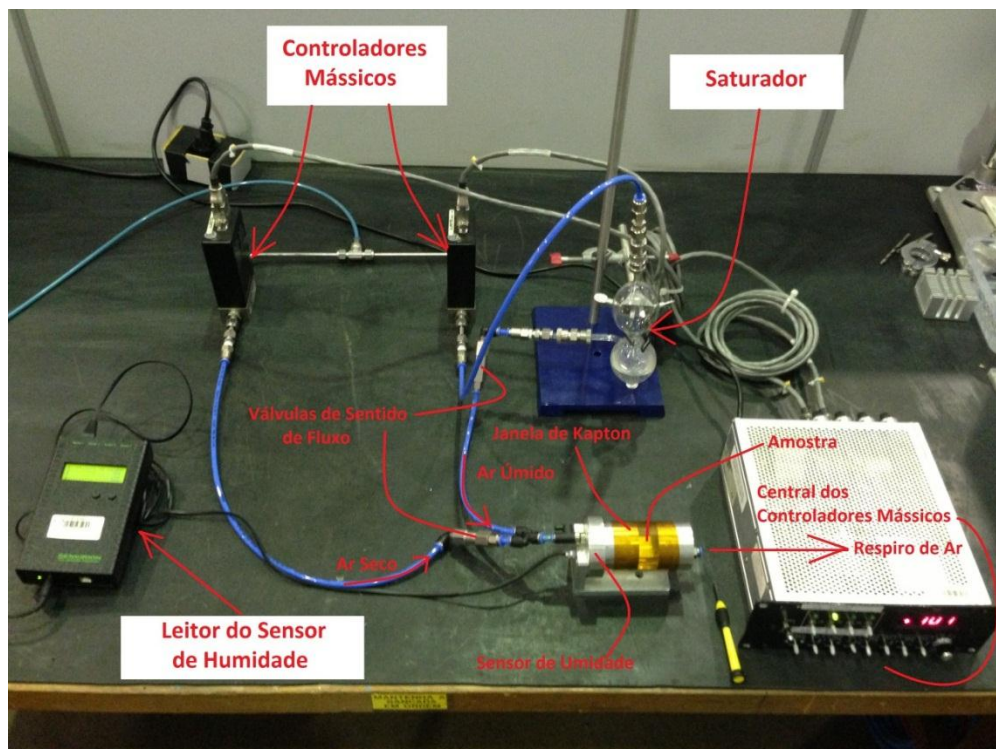


Figura 3.2: Equipamento utilizado para fazer o controle de umidade relativa da amostra de Li-Fh: controladores mássicos; central dos controladores mássicos; sensor de umidade; leitor do sensor de umidade; válvulas de sentido de fluxos e; saturador.

Um importante ganho nessas medidas está relacionado à obtenção dos difratogramas das argilas desidratadas (OWL), pois as amostras foram mantidas *in situ* a 150°C em um forno (Figura 3.3) por 2h. Esse forno foi acoplado no interior da câmara que continha o porta-amostras.

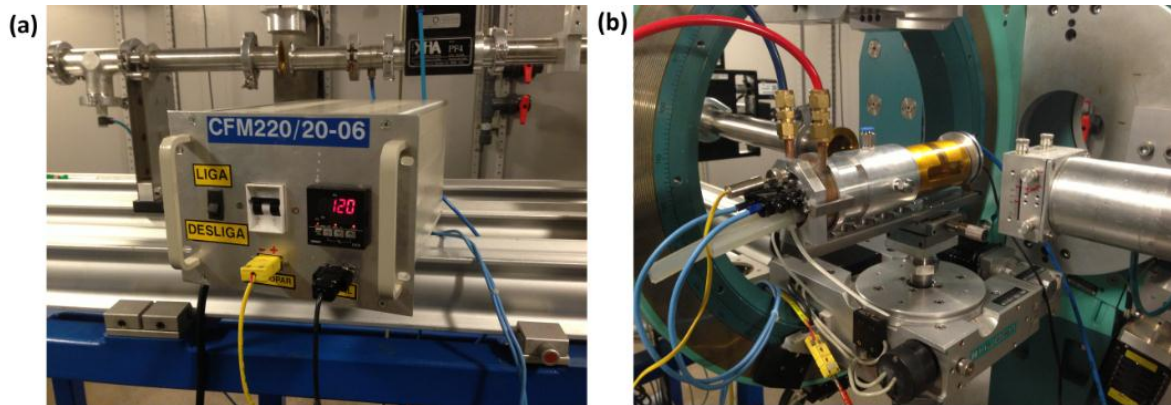


Figura 3.3: Forno acoplado no interior da câmara: (a) controlador P.I.D do forno; (b) forno in situ acoplado à câmara com ambiente controlado para condução dos experimentos de difração de raios X na linha XRD2 do LNLs.

Com objetivo de diminuir os efeitos causados pela linha de base, diminuir o ruído do sinal e estreitar os picos de Bragg para obtermos dados mais precisos e ajustes mais confiáveis nos picos de alta ordem, optamos pela utilização de um cristal analisador de Germânio entre a amostra e o detector (pontual) Figura 3.4. Aqui foi utilizado um feixe sincrotron de raios X, com comprimento de onda de $\lambda = 1,548 \text{ \AA}$ e energia $E = 8,0093 \text{ KeV}$.

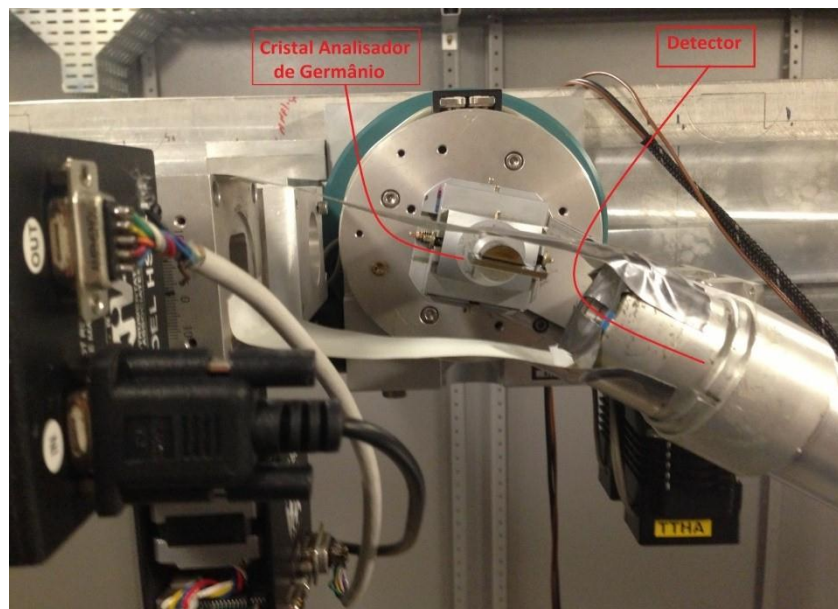


Figura 3.4: Cristal analisador de Germânio posicionado entre a amostra e o detector.

É claro, a adoção de tal configuração (Ge) limita a intensidade do feixe difratado em cerca 10%, porém, o sinal detectado é aquele desejado, descrito no parágrafo anterior.

3.1.2 Experimentos realizados na NTNU- Noruega.

Nos experimentos realizados no departamento de Física da NTNU (*Norwegian University of Science and Technology* – NO-7495, Trondheim, Noruega) foi utilizado o equipamento de espalhamento de raios X NanoSTAR, da Bruker AXS, ligado a uma fonte de impacto de elétrons estacionário Xenocs com anodo de cobre Figura 3.5.



Figura 3.5: Equipamento de espalhamento de raios X NanoSTAR, da Bruker AXS, ligado a uma fonte de impacto de elétrons estacionário Xenocs com anodo de cobre.

Para desidratar a argila, aumentou-se a temperatura da amostra até 70 °C por 8 horas, com uma placa de Peltier e um banho térmico sobre um fluxo de gás nitrogênio (N₂) ultrapuro. O controle da umidade foi feito através da variação do fluxo em válvulas de agulha, em uma montagem semelhante ao que foi usado no LNLS. O sensor e o leitor de umidade também foram os mesmos.

O processo de variação gradativa da umidade relativa foi iniciado em uma amostra inicialmente seca (umidade de 0%) até a umidade mais alta possível para cada situação. Para determinar a relação entre a umidade e a distância interplanar para Fh, fez-se a varredura angular do feixe de raios X em torno do pico (001) para cada valor fixo de umidade.

De maneira semelhante ao procedimento adotado no LNLS, a umidade relativa foi aumentada em intervalos pequenos para evitar efeitos de histerese [16]. Aguardou-se 15 minutos após o equilíbrio da umidade para a realização das medidas. A temperatura foi mantida fixa através de banho térmico.

3.2 Experimentos de DSC e TGA

As análises termogravimétricas (TGA) foram medidas usando a TG209F1 LIBRA da NETZSCH. As condições experimentais foram: fluxo de $N_2 \sim 40 \text{ mL/min}$, taxa de aquecimento $\sim 10^\circ\text{C min}^{-1}$ e um “cadinho” de platina aberto no topo. As amostras foram preparadas dentro do secador com diferentes soluções saturadas de água com sais NaCl e K_2SO_4 dando um equilíbrio relativo de umidade a $\text{RH} \sim 75\%$ e $\text{RH} \sim 95\%$. Amostras equilibradas na umidade ambiente, $\text{RH} \sim 37\%$, foram também coletadas. Os resultados nos permitiram quantificar a quantidade inicial de H_2O nas camadas da argila bem como descrever as diferentes fases. Dois tipos de medidas foram realizados usando o TGA: um para medir a perda de massa como uma função da temperatura, realizado entre 25°C e 150°C , e o outro para observar a evolução da perda de massa a uma temperatura constante (150°C). O primeiro pode dar a temperatura onde a população de H_2O é adsorvida na amostra, enquanto no outro pode determinar a perda de massa em função do tempo. As amostras foram aquecidas até 150°C para evitar a redução de carga na camada (Efeito de Klemen-Hofmann⁴). Após a medição das amostras, elas foram reidratadas durante a noite e novamente medidas. Consequentemente estas medidas nos permite fazer uma comparação direta da relação entre a quantidade inicial de H_2O e os picos de Bragg.

⁴ Nome dado as argilas trocadas com cátions pequenos (principalmente Li), que submetidas a tratamento térmico, sofrem redução de cargas.

CAPÍTULO 4

Nesse capítulo é apresentado o estudo da intercalação da água para as amostras NaFh e LiFh estabelecendo relações de similaridade e diferenças com a NiFh. Aqui são detalhados os resultados das medidas dos experimentos de XRD, TGA e DSC, descritos no capítulo anterior e as respectivas discussões e conclusões.

4	Apresentação das Medidas XRD.....	56
4.1	Espessura e <i>Strain</i> das partículas.....	64
4.2	Resultados de TGA e DTA.....	66
4.3	Discussão.....	68

4 Apresentação das Medidas XRD

A expansão das argilas LiFh e NaFh estão relacionadas com as reflexões (001) para valores crescentes de umidade relativa (RH). A condição de existência desses picos está descrita a partir da lei de Bragg (2.12). As esmectitas expandem na presença de H₂O, e esta propriedade depende do tipo de cátion intercalado. A expansão pode ser quantificada segundo a posição do pico de Bragg, q_c usando $d_{00l} = \frac{2\pi}{q_c}$.

Na Figura 4.1 são mostradas as intensidades dos espectros de raios X como uma função do módulo do vetor de espalhamento q para diferentes valores de umidade relativa. Com o aumento da umidade relativa, a posição dos picos de Bragg mudam para valores menores de q . Os picos de Bragg foram chamados de pico desidratado, pico I e pico II para NaFh e pico I a pico IV para LiFh, nesta ordem. A única diferença entre essas amostras é o cátion da intercamada.

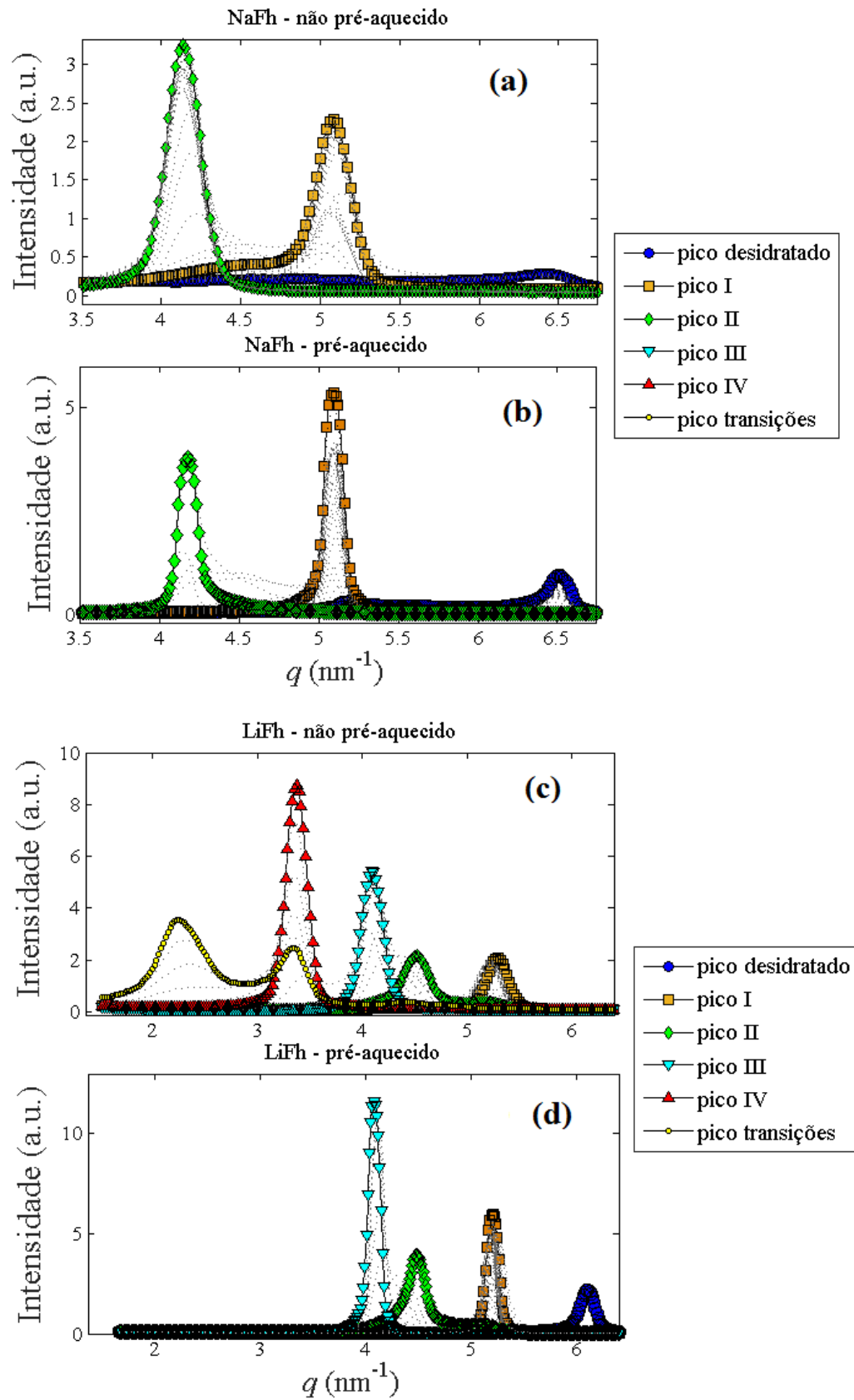


Figura 4.1: picos de difração correspondentes aos estados de hidratação estáveis para NaFh: (a) não pré-aquecida e (b) pré-aquecida. E LiFh (c) não pré-aquecidas medidas e (d) pré-aquecida

Para os picos dos estados de hidratação estáveis da NaFh (Figura 4.1 (a) e (b)), as posições são: $q_c \sim 6,40 \text{ nm}^{-1}$ para o pico desidratado, cujo intervalo de umidade está entre 0% a 12%, pico I com $q_c \sim 5,1 \text{ nm}^{-1}$ para RH~30% e pico II com $q_c \sim 4,1 \text{ nm}^{-1}$ para RH~99%.

Para a LiFh (Figura 4.1 (c) e (d)) esses estados estáveis são: pico desidratado em $q_c \sim 6,2 \text{ nm}^{-1}$, pico I com $q_c \sim 5,29 \text{ nm}^{-1}$ para RH ~0%, pico II com $q_c \sim 4,53 \text{ nm}^{-1}$ para RH~58%, pico III com $q_c \sim 4,1$ para RH~77%.

A Figura 4.1 (c) apresenta ainda o pico IV com $q_c \sim 3,37 \text{ nm}^{-1}$ para RH~90% e o último pico apresentado na legenda (bolas amarelas) mostram um pico de transição que tem seu pico mais intenso em $q \sim 2,33 \text{ nm}^{-1}$. Para as amostras pré-aquecidas as posições de pico são as mesmas, mas notamos que o pico desidratado não é observado para a amostra de LiFh não pré-aquecida.

É fato que a largura à meia altura (FWHM) está relacionada com o ordenamento estrutural do material cristalino: quanto menor o seu valor, mais ordenada a estrutura. Com esse objetivo os dados mostrados na Figura 4.1 foram ajustados por uma função Voigt (Eq.2.24) e os valores da FWHM estão mostrados na Figura 4.2.

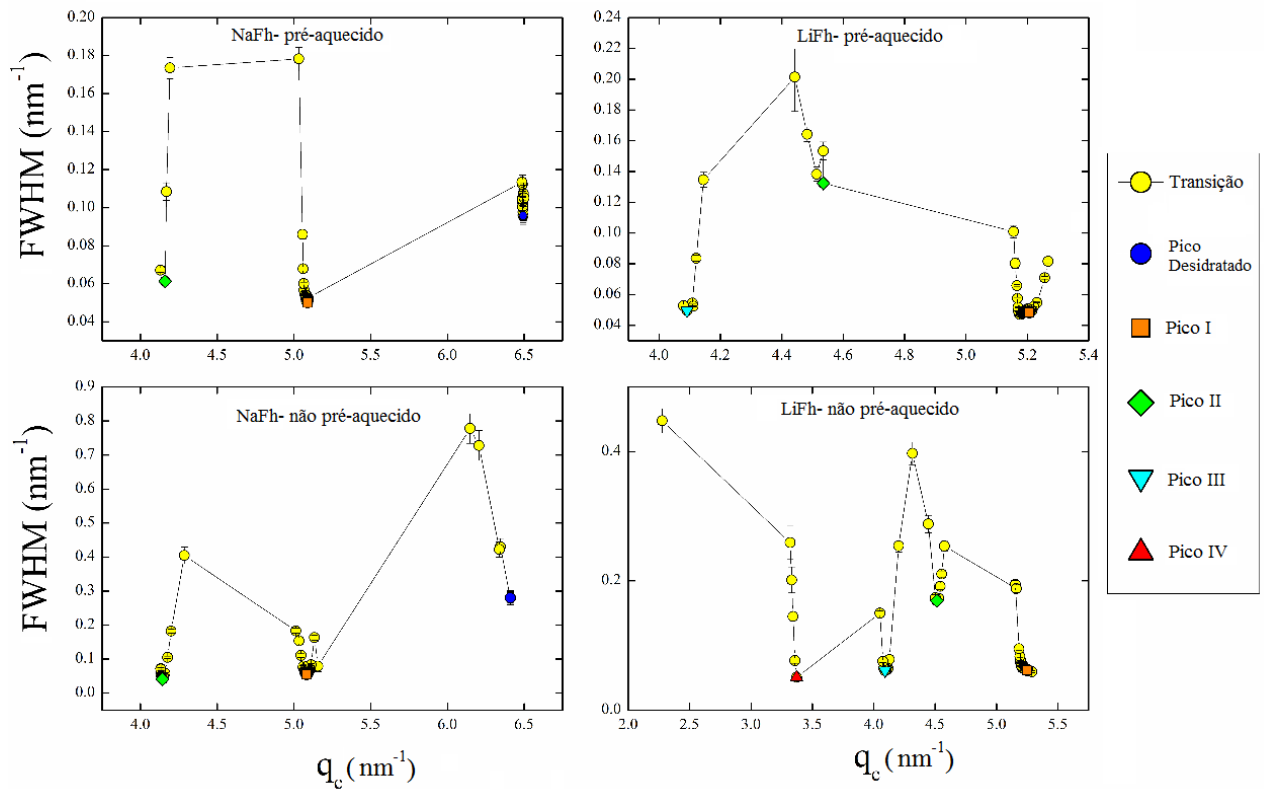


Figura 4.2: Valores da largura a meia altura (FWHM) em função de q_c dos ajustes realizados pela função (Eq. 2.24).

A partir da Figura 4.2, observamos que os valores mínimos da FWHM correspondem aos estados de hidratação estáveis, enquanto os picos de transições têm valores de FWHM maiores. Portanto, pode-se dizer que a análise da FWHM é um bom procedimento experimental para determinar os estados de hidratação estáveis de argilas minerais [25].

Considerando os picos estáveis, podemos definir a quantidade de água no espaço interlamelar. Se o valor d_{001} a partir do estado desidratado (0.97 nm) é subtraído da média dos valores d_{001} estáveis, o número resultante é o espaço interlamelar eficaz ocupado pelas moléculas de água. Repetindo os procedimentos usados por Mário *et al* [25], e sabendo que a média do diâmetro da molécula de H_2O é de aproximadamente 0.28 nm [34], a quantidade de água na intercâmara (WL) para cada pico pode ser quantificada. A Tabela 4.1 mostra os resultados para a NaFh e a LiFh.

Tabela 4.1: Estados de hidratação da LiFh e da NaFh com seus respectivos valores médios para d_{001} tomados a partir dos dados experimentais mostrados na Figura 4.3.

Amostra	Picos	Média d_{001} (nm)	Subtraindo de 0WL ($\approx 0,97$ nm)	Número Efetivo de H ₂ O camada
NaFh	Pico I	$1,24 \pm 0,01$	0,27	1
	Pico II	$1,51 \pm 0,01$	0,55	2
LiFh	Pico I	$1,21 \pm 0,01$	0,24	1
	Pico II	$1,39 \pm 0,01$	0,42	1,5
	Pico III	$1,53 \pm 0,01$	0,54	2,0
	Pico IV	$1,88 \pm 0,01$	0,91	3,0

Para NaFh, a 1WL é representada pelo pico I e a 2WL é representada pelo pico II. Enquanto para LiFh os estados de hidratação são 1WL para o pico I, 1.5WL para o pico II, 2WL para o pico III, e 3WL para o pico IV.

Com relação aos picos que surgem da coexistência de estados ou picos de transição (Figura 4.2), observa-se um pico de Bragg crescendo a partir da posição de pico IV para $q \sim 2,25 \text{nm}^{-1}$, pode-se dizer que é um pico de transição entre esses estados. Este pico corresponde a aproximadamente 5 camadas de água. É importante ressaltar que é a primeira vez que este estado de hidratação aparece para as nossas argilas minerais e ele não é usualmente observado em estudos experimentais. Entretanto, tal estado foi obtido a partir de simulações de dinâmica molecular de absorção de água em Na-Montmorilonita [35].

Nesse estudo, os autores utilizaram um método de simulação, de campos de força CLAYFF [36] (que são *forcefield* usualmente estabelecidos para as argilas), e pacotes GROMACS [37] para simular o perfil de densidade como uma função da distância entre as placas, apresentando o estado de 5WL (Figura 4.3).

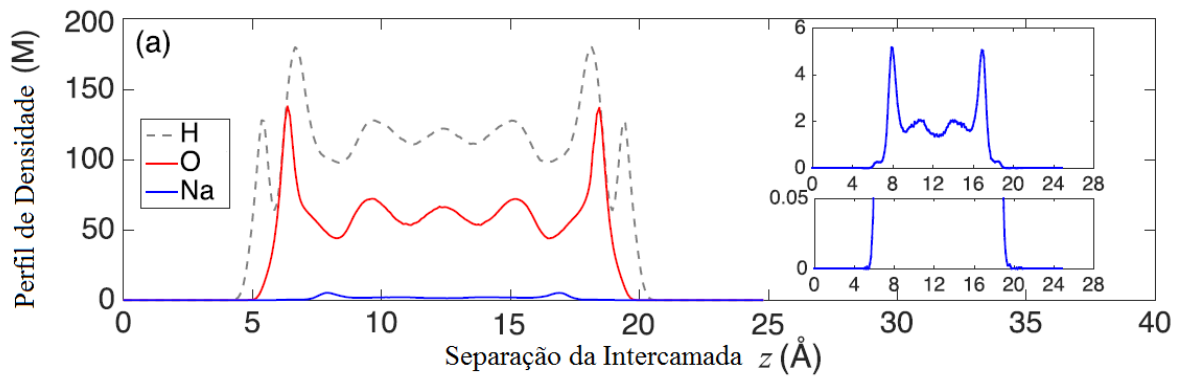


Figura 4.3: Perfil de densidade dos elementos da intercamada da Na-Montmorilonita como função da separação entre as placas no estado de hidratação de 5WL utilizando simulação de dinâmica molecular. Ao lado direito temos um zoom para o elemento Na. Adaptado de [26]

A partir dos difratogramas mostrados nas Figura 4.1 obtemos a Figura 4.4. Conforme aumenta a umidade relativa, aumenta também a distância basal (entre os planos cristalinos). A Figura 4.4 mostra os resultados para as amostras pré-aquecidas e não pré-aquecidas da NaFh e da LiFh com seus respectivos estados de hidratação em destaque. Para a NaFh (Figura 4.4 (a)) eles são 0, 1 e 2 camadas de água (WL), e para a LiFh são 0, 1, 1.5, 2 e 3 WL (Figura 4.4 (b)). O tratamento térmico das amostras desloca as transições entre os estados de hidratação para condições de alta umidade relativa. Em contraste para o que foi reportado para a NiFh [25], a hidratação para a NaFh e LiFh mostra um comportamento parecido com saltos discretos entre os estados de hidratação.

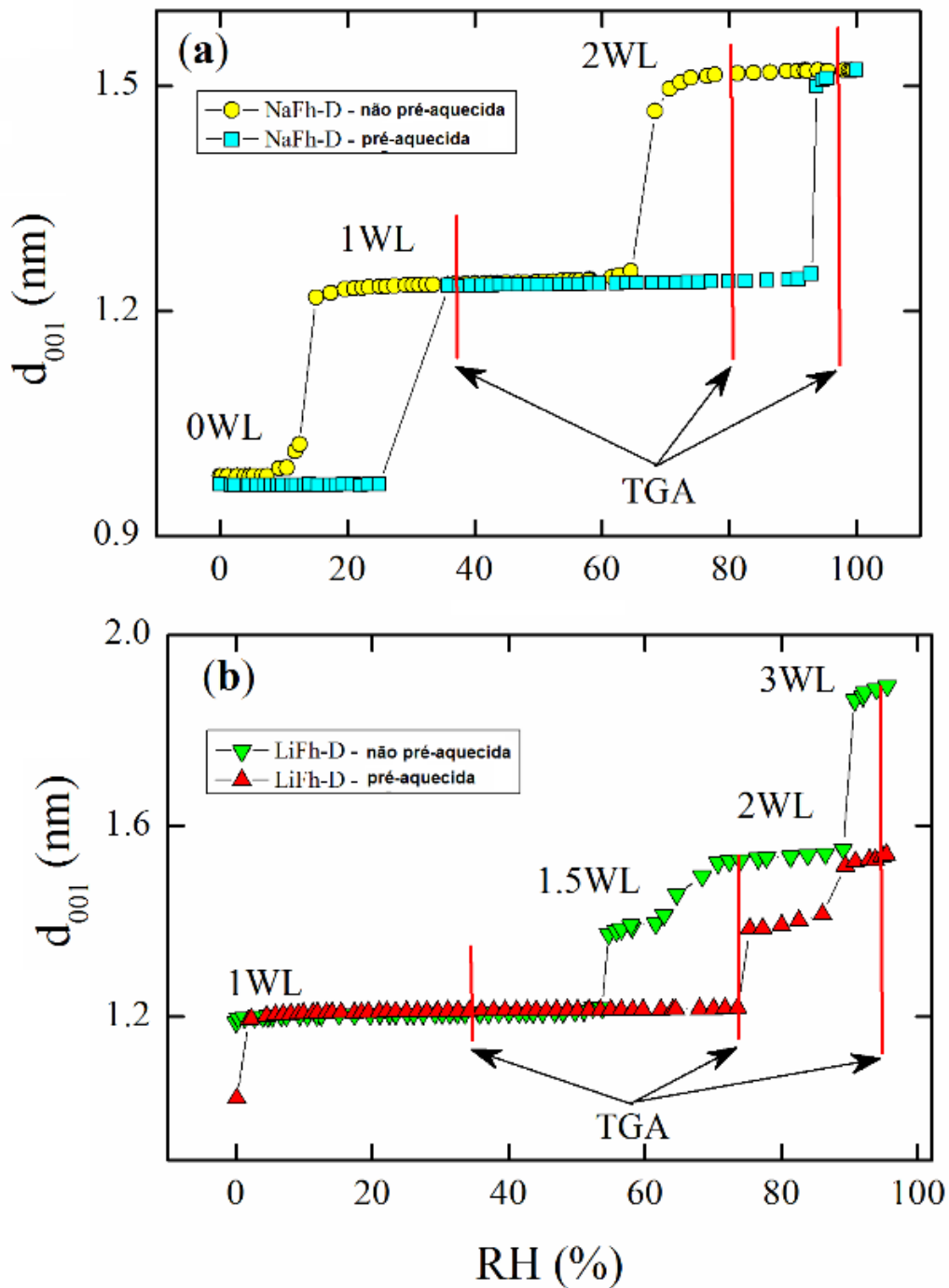


Figura 4.4:(a) NaFh pré-aquecida a 20°C (●) e não pré-aquecida (■) LiFh, na temperatura de 20°C (b), pré-aquecida (▲) e não pré-aquecida (▼). As linhas verticais vermelhas são os valores de RH onde foram realizadas as medidas de TGA que serão apresentadas.

Na Figura 4.4 (a) as amostras não pré-aquecidas de NaFh foram expostas a fluxo de N_2 para certificar de que o sistema está no estado desidratado de 0WL. O estado de 1WL foi alcançado com $RH \sim 16\%$, e com $RH \sim 63\%$ temos a transição para a 2WL. As amostras pré-aquecidas têm as transições de hidratações para valores altos de umidade relativa. Para a LiFh,

o estado desidratado (0WL) somente foi alcançado por aquecimento da amostra a 150°C. Conseqüentemente, a amostra não pré-aquecida não exibe este pico e os experimentos de hidratação começaram com a amostra no estado de 1WL e RH~0% (valor da medida no sensor de umidade). O espaço d aumenta continuamente até RH~52%, onde o sistema sofre uma transição para o estado de 1.5WL e nas condições de RH~62%, a amostra está no estado de 2WL. Quando a umidade relativa está próxima de 89%, o sistema está no estado de 3WL.

Deve-se notar que, apesar dos saltos discretos entre os estados de hidratação, cada estado tem um regime contínuo dentro de um intervalo de umidade relativa. Esse regime demonstra que poucas águas são absorvidas dentro das intercâmbias sofrendo um rearranjo estrutural [14,29].

Ainda utilizando os valores da FWHM obtidos na Figura 4.2, a espessura das partículas (Nd) pode ser obtida através da equação de Scherrer:

$$Nd = k \cdot \frac{2\pi}{w_l} \quad 4.1$$

onde K é a constante de Scherrer que varia de 0.9 a 1.1. Os resultados são mostrados na Figura 4.5.

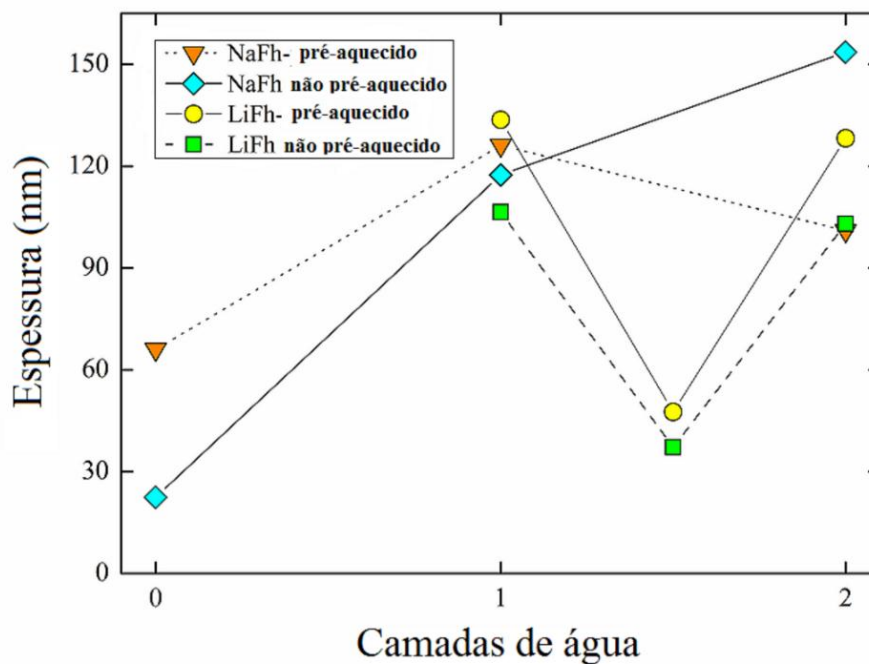


Figura 4.5: Espessura das partículas de argila como função do número de moléculas de águas na camada de água não pré-aquecida e pré-aquecida.

Na Figura 4.5, a espessura da amostra pré-aquecida e da amostra não pré-aquecida tem comportamento similar. Para os estados de hidratação puros, a espessura das amostras não parece depender nem do tratamento térmico nem do tipo de cátion. Uma observação importante é que o estado de 1.5WL para a LiFh, o qual tem um alargamento na FWHM, isto pode indicar que este é um estado de hidratação não puro, ou seja, coexistência entre os estados de 1WL e 2WL [31,38]. Entretanto, na Figura 4.2, a amostra não pré-aquecida claramente mostra um valor mínimo para FWHM ao redor da região de 1.5WL, o qual tem o pico significativamente mais largo que os picos referentes a outros estados de hidratação puro.

4.1 Espessura e *Strain* das partículas.

Para se calcular o nível de desordem do sistema cristalino (*strain*) e a espessura da partícula (*Nd*), foram escolhidas quatro regiões de umidade relativa para a LiFh. Estas regiões foram escolhidas de forma que tivéssemos ao menos um espectro completo em cada estado de hidratação. Aos picos (00*l*) foram ajustadas curvas Lorentziana, uma vez que a contribuição Gaussiana é pequena nesse caso, devido ao uso do cristal analisador Figura 4.6.

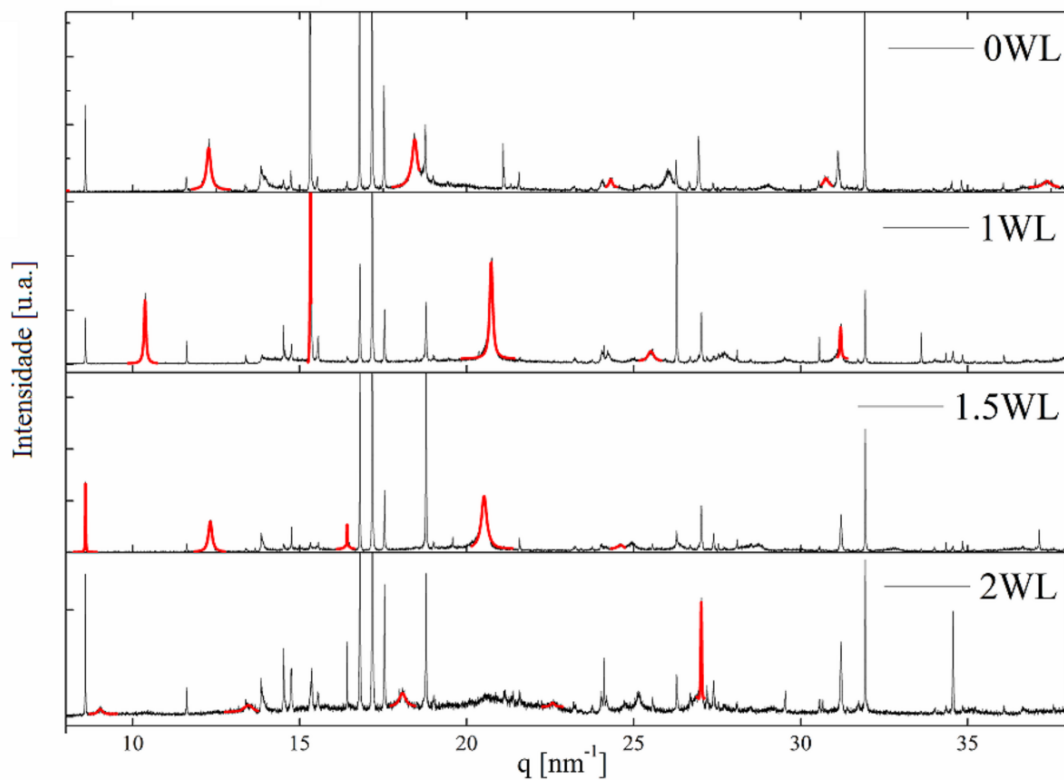


Figura 4.6: Ajustes de equação Lorentz dos picos de alta ordem (vermelho) para LiFh para cada estado de hidratação.

Sabe-se que a largura a meia altura (FWHM) tem relação com a espessura da partícula e também com o *strain* (ξ). A análise de Williamson Hall (W-H) leva em consideração a equação Scherrer (Nd) e adiciona à FWHM a contribuição devido ao *strain* da rede dada por:

$$\omega_l = \frac{2\pi}{Nd} + \xi q_{00l} \quad 4.2$$

onde ω_l é a FWHM (resultado dos ajustes dos picos da contribuição Lorentziana), Nd é a espessura média das partículas obtida quando $q = 0$ e ξ é obtida a partir da inclinação da reta. Os resultados de análises de W-H mostrados na Figura 4.7 foram obtidos a partir dos ajustes das curvas da Figura 4.6.

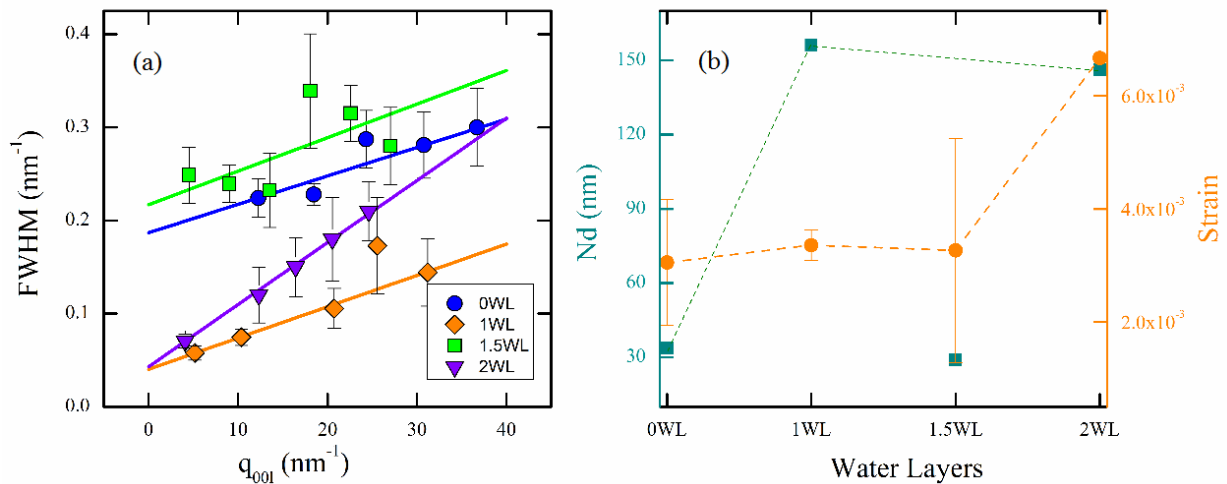


Figura 4.7: (a) apresentamos o gráfico de Williamson-Hall para os valores de Li-Fh referentes. (b) o gráfico do *strain* (quadrado e pontilhado verde) e Nd (pontos e pontilhados em laranja).

Analisando a Figura 4.7 (b), observamos um aumento na espessura das partículas nas transições a partir de ~34 nm para 0WL até ~150 nm para 1WL e 2WL. Entretanto para 1.5WL a espessura das partículas decresce para ~30 nm. Isto reforça o resultado obtido na Figura 4.5, que indica uma mistura de estados. Tal comportamento é consistente com nossos estudos prévios encontrados na NiFh [25], onde o estado de transição similar foi reportado. A intercalação de água não ocupa os espaços da intercamada homogeneamente, resultando em um alargamento dos picos de Bragg e consequentemente incerteza nas análises. O nível de desordem do sistema (*strain*) é aproximadamente constante para baixos estados de hidratação e cresce no estado de 2WL devido ao grau de liberdade da água [22].

4.2 Resultados de TGA e DTA

As esmectitas são conhecidas por terem diferentes tipos de população de H₂O [39] adsorvida nos espaços intrapartículas e intercamadas. As medidas de TGA são ideais para quantificar o total adsorvido de H₂O, o qual é uma função da umidade relativa. A Figura 4.8 mostra a perda de massa como uma função da temperatura em diferentes condições iniciais para a NaFh e para LiFh: RH ~37%, ~75% e ~95% (e reidratadas à noite).

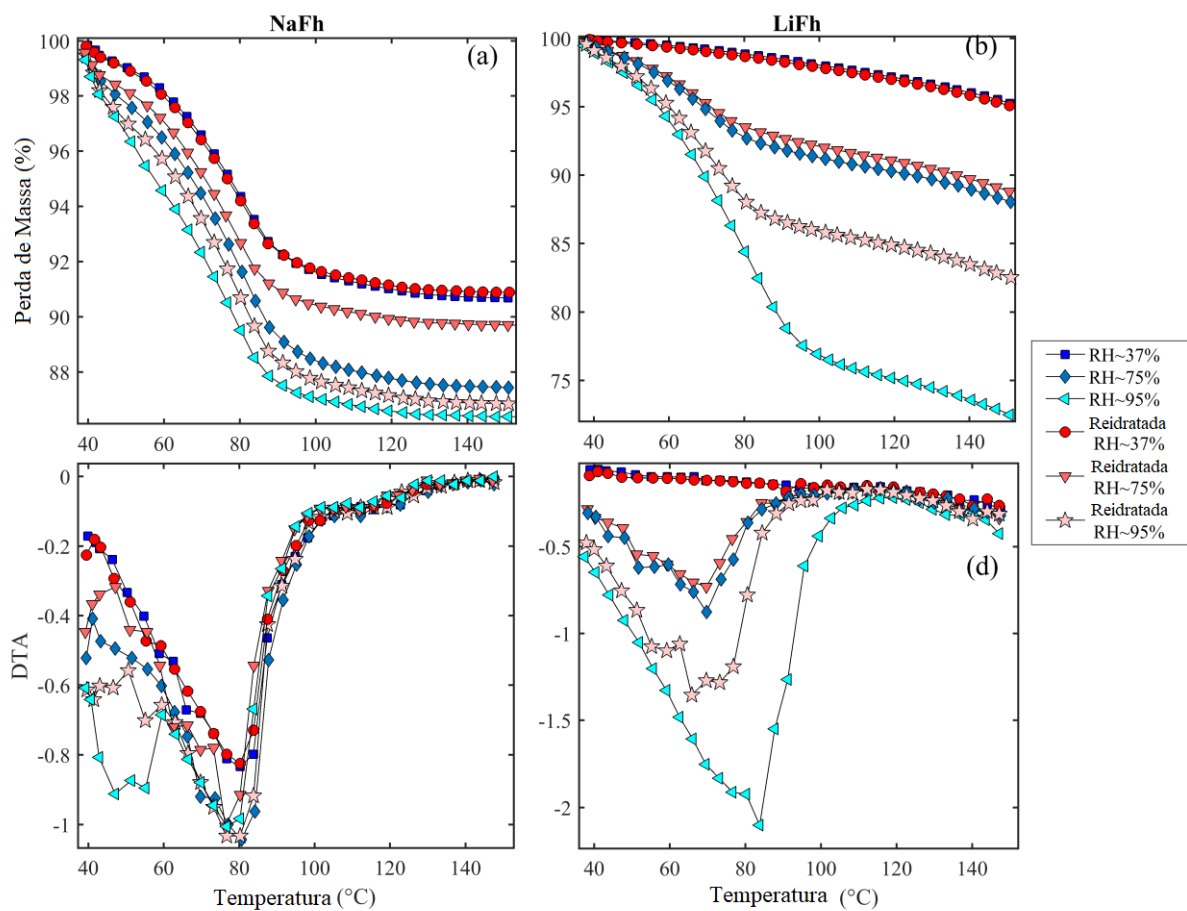


Figura 4.8: Gráficos de TGA realizados para NaFh e LiFh preparadas a diferentes umidades relativa. Perda de massa como uma função da temperatura para (a) NaFh e (b) LiFh. O DTA para todas as curvas mostradas (c) para NaFh e (d) para LiFh.

As amostras foram preparadas nas umidades relativas indicadas na Figura 4.4. A perda de massa como uma função da temperatura e sua derivada (DTA) nos dão informações sobre o processo de dessorção⁵ nas esmectitas.

⁵ Termo da química que consiste no processo pelo qual uma substância é liberada em determinada superfície.

A NaFh, na Figura 4.8 (a), na umidade relativa de 37%, está no estado de 1WL para as amostras pré-aquecidas e não pré-aquecidas, enquanto 75% está no estado de 1WL para as amostras pré-aquecidas ou 2WL para amostras não pré-aquecidas e 95% no estado de 2WL.

Para a LiFh (Figura 4.8 (b)), a curva de 37% representa a quantidade de H₂O no estado de 1WL. As curvas da umidade de 75% para hidratação e reidratação mostraram ter uma quantidade semelhante de adsorção de H₂O. Isto pode ser devido à esmectita reidratada (relacionada à amostra pré-aquecida na Figura 4.4) estando perto das transições dos estados de 1.5WL para 2WL, e com ligeiro desvio na umidade relativa, podendo causar uma mudança de estado na amostra. As diferenças entre as amostras hidratadas e reidratadas à RH~95% ficam evidentes na Figura 4.8. Isso também pode ser observado na Figura 4.4, onde a amostra não pré-aquecida está no regime de 3WL e as pré-aquecida no regime de 2WL.

O DTA é sensível a mudanças sutis na perda de massa como função da temperatura, onde os pontos de inflexão nessas curvas representam as transições estruturais dentro das amostras. Na Figura 4.8 (c-d), as amostra de NaFh e LiFh hidratadas e as reidratadas mostram grandes pontos de inflexão por volta de 80°C. De acordo com Altoé *et al* [25] e estudos QENS em montmorillonita [39,40], estes pontos de inflexão podem ser associados com a população de H₂O intrapartículas, as quais podem ser deconvoluídas em dois tipos: moléculas de H₂O de superfície nos macroporos; e as moléculas de H₂O confinadas nos mesoporos dentro das esmectitas.

O ponto de inflexão em ~120°C para a NaFh e ~140°C para LiFh é relacionado com a água (H₂O) coordenada com o cátion na intercâmara (nanoporos). O TGA está em acordo com as análises de XRD mostrados acima.

Para comparar a quantidade de água perdida como uma função do cátion, as amostras de NaFh e LiFh em RH~37% foram aquecidas à 150°, e a perda de massa foi medida como uma função do tempo. O resultado é mostrado na Figura 4.9 e é comparado com a NiFh da referência [25].

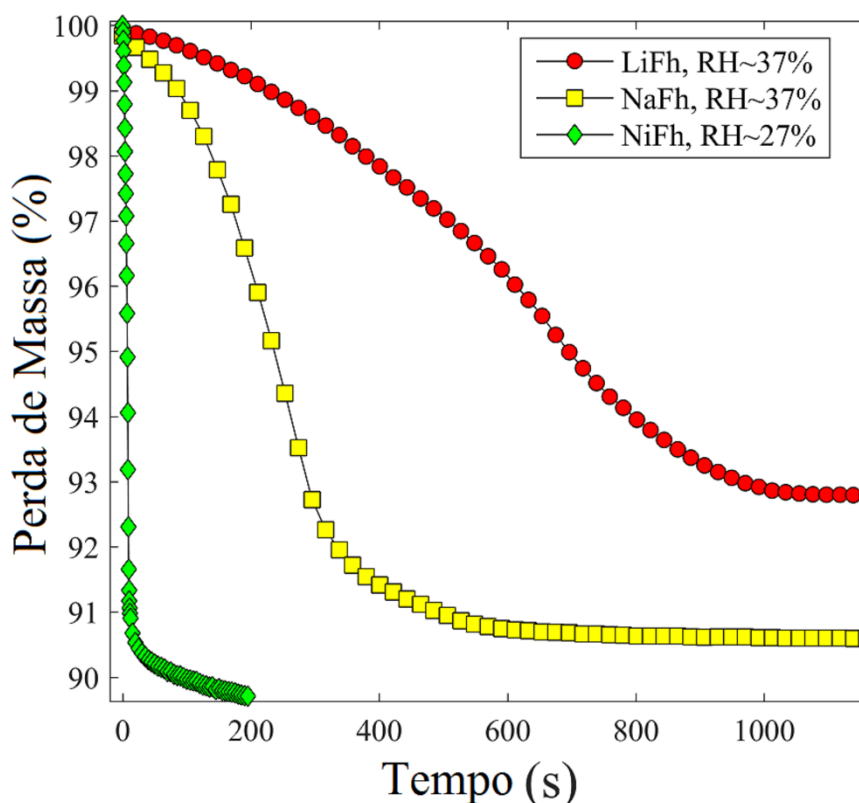


Figura 4.9: Perda de massa em função do tempo para LiFh e NaFh em RH 37% aquecida a 150°C. Os resultados são comparados com NiFh de Altoé *et al.*

A Figura 4.9 demonstra que a NiFh perde 11% do total da massa mais rápido que a NaFh e a LiFh. A NaFh perde 9% deste total em até 600 segundos, onde ocorre uma perda de massa significativa, enquanto a LiFh leva 1000 segundos para perder 7% do total de sua massa.

As moléculas de água (H_2O) parecem estar mais fracamente ligadas na NiFh, isto é explicado por causa do grande espaço entre as camadas das esmectitas. A Figura 4.9 mostra que a NaFh adsorve mais H_2O que a LiFh (~2%), estando de acordo com a Figura 4.4 pois o *d-spacing* para a NaFh em RH 37% é levemente maior do que a LiFh. Entretanto, a LiFh detém H_2O adsorvida por mais tempo, dado que o Li^+ tem um raio iônico menor e consequentemente, está mais fortemente ligado à H_2O .

4.3 Discussão

Usando a informação contida nas análises de TGA, é possível calcular o número de cátions na intercamada por *mg* da amostra (Apêndice B). Assumindo que todas as perdas de massa na Figura 4.8 estão relacionadas somente à H_2O adsorvida, a quantidade total de H_2O

pode ser calculada como função da RH. Isto permite uma estimativa direta do número de molécula de água (H_2O) por cátion. Os resultados são mostrados na Figura 4.10.

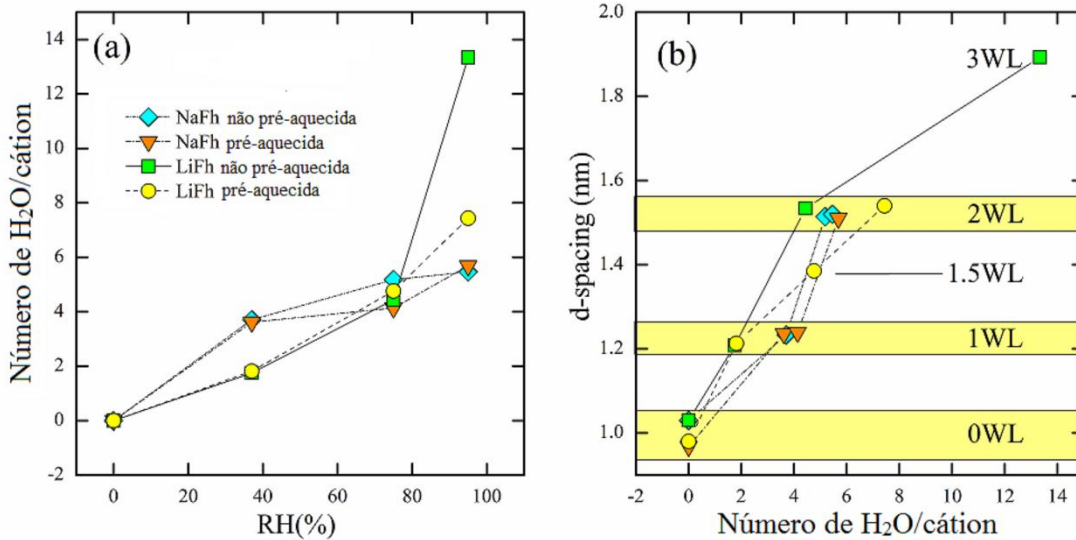


Figura 4.10: Umidade relativa versus Número de Camadas por cátion conforme apêndice 3.

A Figura 4.10(a) mostra o número de moléculas de água por cátion como função da umidade relativa (RH), que está relacionada com o *d-spacing* mostrado na Figura 4.4. Consequentemente, esse espaço como função do número de moléculas de água por cátion também foi obtido e mostrado na Figura 4.10 (b). Estas análises demonstram que o número de molécula de H_2O /cátion que está entre 1,75 a 3,7 está relacionado ao estado de 1WL. Entre 4,13 a 7,72, ao estado de 2WL e para a LiFh o número de 13,34 representa o estado de 3WL. Estes resultados estão de acordo com a literatura experimental e simulação. [19,21,22,35,40–43]

De acordo com Tenório et al [19] e Tambach [22], o estado de 1.5WL é um estado de hidratação estável, onde o Li^+ (na LiFh) vai de uma posição próxima da camada da argila (complexo de esfera interna) para uma posição localizada próxima ao meio do espaço da intercâmara (complexo de esfera externa). Entretanto, outros estudos - tais como [38]- argumentam que o estado de 1.5WL é uma heterogeneidade estrutural ou química na amostra responsável pela interstratificação de 1WL e 2WL, resultando em um espaçamento-*d* médio.

Nossos resultados indicam que o estado de 1.5WL não é puro para as amostras pré-aquecidas, mas para a amostra não pré-aquecida da LiFh, há um mínimo de FWHM nesta região, indicando um potencial estado de hidratação estável (Figura 4.2).

De acordo com a referência [17], para os estados puros de hidratação, os tamanhos das partículas são similares. Pode ser notado a partir dos dados de XRD que para os estados de

0WL e 1.5WL, o tamanho das partículas são menos lineares na curva de W-H (Figura 4.7 a), a qual nos dá um potencial problema para o modelo dos picos de Bragg da Figura 4.6. Os picos (00 l) a partir do estado de 0WL são muito perto (“contaminados”) dos picos vizinhos que causa incerteza nos parâmetros ajustados nos picos. A mesma questão pode ser observada nos dados de 1.5 WL onde a não linearidade é ainda mais pronunciada, ou seja, está na fronteira do limite das análises de W-H. Isso aponta para um possível estado “metaestável”, dado que o tamanho da partícula do estado hidratado é aproximadamente o mesmo.

CAPÍTULO 5

Conclusões do trabalho..

CAPÍTULO 5	71
5 Conclusões	72

5 Conclusões

Nós estudamos a adsorção de água como uma função da umidade relativa de dois tipos de argilas (NaFh e LiFh) em diferentes tratamentos térmicos: pré-aquecidas a 150°C e não pré-aquecidas. As amostras foram analisadas *in-situ* usando XRD e depois a água foi quantificada utilizando o TGA.

A partir das medidas de XRD, o *d-spacing* das amostras tratadas termicamente (pré-aquecidas) mostraram diferenças significativas quando comparadas com as amostras não submetidas ao pré-aquecimento. Alguns dos estados de hidratação foram suprimidos, isto é, 3WL no LiFh pré-aquecido, e as transições entre estados de hidratação foram deslocados para valores maiores de umidade relativa.

Concluimos também que a LiFh e NaFh demonstram comportamentos diferentes da NiFh na forma de transição de uma camada para a outra, enquanto na NiFh esse comportamento é contínuo para a LiFh e NaFh esse comportamento é discreto. Outra diferença entre essas amostras é com relação a quantificação da água na intercamada e a denominação dos estados de hidratação para a NiFh com referência ao tratamento das amostras (pré-aquecida e não pré-aquecida).

Para LiFh, as análises de W-H foram realizadas para investigar o efeito do aumento da umidade relativa na espessura da partícula e no nível de desordem do sistema (*strain*). Concluimos que com relação ao *strain* ele é constante para baixos estados de hidratação e cresce em estados de hidratação maiores (2WL) e para o Nd há um aumento da espessura da partícula para altos valores de umidade. Aqui verificamos, também, que os resultados para o estado de hidratação de 1.5WL demonstram uma diminuição da espessura da partícula e isto pode indicar a coexistência de estados de hidratação. O que pode ser observado também na não linearidade das retas dos gráficos destas análises.

A partir das medidas de TGA, as amostras pré-aquecidas (reidratadas) demonstraram uma adsorção menor de água que as não pré-aquecidas (hidratadas) e os resultados estão de acordo com os dados de XRD. Isso pode ser atribuído ao efeito de histerese durante a hidratação. Os dados de XRD das amostras pré-aquecidas mostram uma trajetória de hidratação diferente das amostras não pré-aquecidas, um dos fatores pode ser atribuído à mudança na carga da camada durante o tratamento térmico, e isso tem sido levado em conta objetivando fazer a argila adsorver menos água, o que é confirmado pelos nossos experimentos de TGA.

Ainda das análises de TGA, concluimos que a perda de massa em função do tempo é totalmente dependente do cátion intercalado, de forma que a NiFh perde massa mais

rapidamente do que a NaFh e LiFh e isto é devido ao espaço da intercamada ser maior. A LiFh perde menos água e demora mais tempo, isso está associado ao tamanho do seu íon ser menor.

Combinando os resultados de XRD e TGA, o número de moléculas de água por cátion foram obtidos para cada amostra. Tais números também estão de acordo com resultados prévios de NMR, QENS e simulações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. C. dos Santos, Z. Rozynek, E. L. Hansen, R. Hartmann-Petersen, R. N. Klitgaard, A. Lobner-Olesen, L. Michels, A. Mikkelsen, T. S. Plivelic, H. N. Bordallo, and J. O. Fossum, *Rsc Adv.* **7**, 26537 (2017).
- [2] W. Oueslati, H. Ben Rhaïem, and A. B. Amara, *Desalination* **271**, 139 (2011).
- [3] P. Giesting, S. Guggenheim, A. F. K. van Groos, and A. Busch, *Environ. Sci. Technol.* **46**, 5623 (2012).
- [4] L. Michels, J. O. Fossum, Z. Rozynek, H. Hemmen, K. Rustenberg, P. A. Sobas, G. N. Kalantzopoulos, K. D. Knudsen, M. Janek, T. S. Plivelic, and G. J. da Silva, *Sci. Rep.* **5**, 8775 (2015).
- [5] H. T. Schaef, E. S. Iton, O. Qafoku, P. F. Martin, A. R. Felmy, and K. M. Rosso, *Int. J. Greenh. Gas Control* **6**, 220 (2012).
- [6] L. Michels, *Intercalation Phenomena of Carbon Dioxide, Water or Ions in Porous Smectites*, Norwegian University of Science and Technology, 2015.
- [7] F. Bergaya and G. Lagaly, in *Dev. Clay Sci.*, edited by B. Faïza and L. Gerhard (Elsevier, 2013), pp. 213–221.
- [8] D. A. Laird, *Clays Clay Miner.* **44**, 553 (1996).
- [9] D. N. Espinoza and J. C. Santamarina, *Int. J. Greenh. Gas Control* **10**, 351 (2012).
- [10] S. Ayyappan, G. N. Subbanna, R. S. Gopalan, and C. N. R. Rao, *Solid State Ionics* **84**, 271 (1996).
- [11] P. Sellin and O. X. Leupin, *Clays Clay Miner.* **61**, 477 (2013).
- [12] F. Salles, O. Bildstein, J. M. Douillard, M. Jullien, J. Raynal, and H. C. N.-00540813 Van Damme, *Langmuir* **26**, 5028 (2010).
- [13] Y. Zheng, A. Zaoui, and I. Shahrour, *Am. Mineral.* **95**, 1493 (2010).
- [14] A. Neaman, M. Pelletier, and F. Villieras, *Appl. Clay Sci.* **22**, 153 (2003).
- [15] G. Grassi, L. Michels, Z. Rozynek, M. A. S. Altoe, 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. Journal-Special Top.* **223**, 1883 (2014).
- [16] G. J. da Silva, J. O. Fossum, E. DiMasi, and K. J. Maloy, *Phys. Rev. B* **67**, 94114 (2003).
- [17] G. J. da Silva, J. O. Fossum, E. DiMasi, K. J. Maloy, and S. B. Lutnaes, *Phys. Rev. E* **66**, 11303 (2002).

- [18] H. Hemmen, E. G. Rolseth, D. M. Fonseca, E. L. Hansen, J. O. Fossum, and T. S. Pivelic, *Langmuir* **28**, 1678 (2012).
- [19] R. P. Tenorio, M. Engelsberg, J. O. Fossum, and G. J. da Silva, *Langmuir* **26**, 9703 (2010).
- [20] N. Malikova, A. Cadene, E. Dubois, V. Marry, S. Durand-Vidal, P. Turq, J. Brey, S. Longeville, and J. M. Zanotti, *J. Phys. Chem. C* **111**, 17603 (2007).
- [21] S. Mitra, S. A. Prabhudesai, D. Chakrabarty, V. K. Sharma, M. A. Vicente, J. P. Embs, and R. Mukhopadhyay, *Phys. Rev. E* **87**, (2013).
- [22] T. J. Tambach, E. J. M. Hensen, and B. Smit, *J. Phys. Chem. B* **108**, 7586 (2004).
- [23] L. Michels, L. Ribeiro, M. S. Pedrosa Mundim, M. H. Sousa, R. Droppa Jr., J. O. Fossum, G. J. da Silva, and K. C. Mundim, *Appl. Clay Sci.* **96**, 60 (2014).
- [24] L. Ribeiro, *Estudo dos processos de intercalação e difusão de água em nanosilicatos sintéticos por espalhamento e absorção de raios X de síncrotron*, Universidade de Brasília, 2009.
- [25] M. A. S. Altoe, L. Michels, B. C. dos Santos, R. Droppa, G. Grassi, L. Ribeiro, K. D. Knudsen, H. N. Bordallo, J. O. Fossum, and G. J. da Silva, *Appl. Clay Sci.* **123**, 83 (2016).
- [26] L. Michels, *Dinâmica da umidade no preenchimento de meso- e nanoporos em nanosilicatos sintéticos.*, Universidade de Brasília, 2012.
- [27] M. A. S. Altoé, *Transições entre estados de hidratação em nanossilicatos sintéticos*, Universidade de Brasília, 2015.
- [28] G. Grassi, *Intercalação de íons em nanossilicatos*, Universidade de Brasília, 2015.
- [29] C. L. S. da Fonseca, *Utilização de picos de reflexão de alta ordem de raios - x de síncrotron para o estudo da intercalação de água em argila sintética no regime de baixa umidade relativa.*, Universidade de Brasília, 2014.
- [30] H. Hemmen, L. R. Alme, J. O. Fossum, and Y. Meheust, *Phys. Rev. E* **82**, 36315 (2010).
- [31] S. Hendricks and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **10**, 147 (1942).
- [32] J. Als-Nielsen and D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011).
- [33] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, and H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003).
- [34] J. N. Israelachvili, in *Intermol. Surf. Forces (Third Ed.*, edited by J. N. Israelachvili (Academic Press, San Diego, 2011), pp. 71–90.

- [35] G. M. Yang, I. Neretnieks, and M. Holmboe, *J. Chem. Phys.* **147**, (2017).
- [36] R. T. Cygan, J.-J. Liang, and A. G. Kalinichev, *J. Phys. Chem. B* **108**, 1255 (2004).
- [37] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, and R. van Drunen, *Comput. Phys. Commun.* **91**, 43 (1995).
- [38] E. Ferrage, *Clays Clay Miner.* **64**, 348 (2016).
- [39] H. N. Bordallo, L. P. Aldridge, G. J. Churchman, W. P. Gates, M. T. F. Telling, K. Kiefer, P. Fouquet, T. Seydel, and S. A. J. Kimber, *J. Phys. Chem. C* **112**, 13982 (2008).
- [40] W. P. Gates, L. P. Aldridge, G. G. Carnero-Guzman, R. A. Mole, D. H. Yu, G. N. Iles, A. Klapproth, and H. N. Bordallo, *Appl. Clay Sci.* **147**, 97 (2017).
- [41] F. Schnetzer, C. T. Johnston, G. S. Premachandra, N. Giraudo, R. Schuhmann, P. Thissen, and K. Emmerich, *Acs Earth Sp. Chem.* **1**, 608 (2017).
- [42] M. Yesilbas, M. Holmboe, and J. F. Boily, *Acs Earth Sp. Chem.* **2**, 38 (2018).
- [43] N. Malikova, A. Cadène, V. Marry, E. Dubois, and P. Turq, *J. Phys. Chem. B* **110**, 3206 (2006).

APÊNDICES

I. APÊNDICE A

Dois Elétrons

Como um elétron é a unidade elementar e é considerado sem estrutura, a junção de dois elétrons pode ser considerada a estrutura mais simples a se trabalhar.

O espalhamento ocorre incidindo feixes de raios-X, representado pelo vetor de onda \mathbf{k} , nos elétrons, separados pela distância \vec{r} . O sistema é definido através da localização do vetor. Dessa forma podemos definir uma diferença de fase entre as ondas incidentes e espalhadas $\Phi = (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}$. Onde $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ é o vetor transferência de momento \mathbf{q} .

Como estamos trabalhando com a teoria clássica de espalhamento, temos que $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$, pois temos um espalhamento elástico, de forma que a magnitude do nosso vetor de espalhamento está relacionada com o ângulo de espalhamento. Assim:

$$q^2 = k^2 + k'^2 - 2k k' \cos(2\theta)$$

Fazendo $k = k'$

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

Assim, $(q) = 2k \sin \theta$, lembrando que $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Substituindo então o valor de k , o nosso vetor de espalhamento fica definido como;

$$|q| = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin \theta.$$

Podemos definir a amplitude de espalhamento para um sistema de dois elétrons como:

$$A(\mathbf{q}) = -r_o(1 + e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}).$$

E a intensidade é dada por:

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

Assim a intensidade fica:

$$I(\mathbf{q}) = 2r_o^2 [1 + \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})].$$

Para uma distribuição de elétrons, a amplitude fica como um somatório em todos os arranjos:

$$A(\mathbf{q}) = -r_o \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j},$$

onde r_o representa a posição inicial do elétron j . Esta equação pode ser substituída por uma integral quando temos os elétrons distribuídos continuamente. Assim, o modelo padrão de difração de uma amostra pode ser construída considerando o espalhamento de todos os elétrons de um átomo.

Materiais não-cristalinos

Para um sistema não cristalino, ou seja, aquele que não possui arranjos atômicos regulares, podemos calcular a amplitude de espalhamento determinando uma média.

Como neste caso teremos um sistema onde r está aleatoriamente orientado com relação a Q , podemos generalizar a amplitude de espalhamento considerando duas partículas, uma na origem com amplitude de espalhamento f_1 , e outra na posição r de espalhamento f_2 . Assim temos a amplitude instantânea dada por:

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

E a intensidade é:

$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{q}) &= A(\mathbf{q})A^*(\mathbf{q}) \\
 I(\mathbf{q}) &= f_1^2 + f_2^2 + f_1 f_2 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} + f_1 f_2 e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}.
 \end{aligned}$$

Se $|\mathbf{r}|$ é constante, variando sua direção randômicamente, então a intensidade é obtida através da média orientacional.

$$\langle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rangle = \langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rangle.$$

onde,

$$\langle I(\mathbf{q}) \rangle_{\text{Media.Orientacional}} = f_1^2 + f_2^2 + 2f_1f_2 \langle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rangle_{\text{Media.Orientacional}}$$

Temos que a média orientacional do fator de fase é dada por:

$$\langle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rangle = \frac{\int e^{iqr \cos\theta} \sin\theta \, d\theta \, d\phi}{\int \sin\theta \, d\theta \, d\phi}.$$

Onde $\int \sin\theta \, d\theta \, d\phi = 4\pi$ e

$$\begin{aligned} \int e^{iqr \cos\theta} \sin\theta \, d\theta \, d\phi \\ = 4\pi \frac{\sin(qr)}{qr}. \end{aligned}$$

Desta forma a média orientacional do fator de fase é:

$$\langle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rangle_{\text{orient}} = \frac{\sin(qr)}{qr}$$

Quando temos um sistema de N partícula com amplitudes de espalhamento $f_1, f_2 \dots f_N$, a Média Orientacional passa a ser em função de todas as partículas contidas neste sistema.

$$\left\langle \left| \sum_{j=1}^N f_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \right|^2 \right\rangle = |f_1|^2 + |f_2|^2 + \dots + |f_n|^2 +$$

$$\begin{aligned}
& +2f_1f_2 \frac{\sin(\mathbf{qr}_{12})}{qr_{12}} + 2f_1f_3 \frac{\sin(\mathbf{qr}_{13})}{qr_{13}} + \dots + 2f_1f_N \frac{\sin(\mathbf{qr}_{1N})}{qr_{1N}} + \\
& +2f_2f_3 \frac{\sin(\mathbf{qr}_{23})}{qr_{23}} + 2f_2f_N \frac{\sin(\mathbf{qr}_{2N})}{qr_{2N}} + \dots + 2f_{n-1}f_N \frac{\sin(\mathbf{qr}_{n-1,N})}{qr_{n-1,N}}.
\end{aligned}$$

Então a intensidade, para um sistema não cristalino passa a ser:

$$\langle I(\mathbf{q}) \rangle = \sum_{j=1}^N f_j^2 + 2 \sum_{i \neq j=1}^N f_i f_j \frac{\sin(\mathbf{qr}_{ij})}{qr_{ij}}.$$

II. APENDICE B

O programa abaixo descreve a sequência de cálculos realizados para se determinar o número de moléculas de água por cátion nas nossas amostras. A Figura 4.10 foi gerada a partir desse programa.

Usando a informação contida nas análises de TGA, foi possível calcular o número de cátions na intercâmara por *mg* da amostra. Primeiramente inserimos no programa o número da massa atômica dos elementos contidos nas nossas amostras (NaFh e LiFh). Com essas informações foi feito o cálculo estequiométrico das massas de cada amostra através da sua fórmula química (Eq.1.2). A partir daí, com a informação das massas iniciais no experimento de TGA determinamos o percentual de perda de massa na realização do experimento e conseqüentemente o número de água em gramas. Assumindo que todas as perdas de massa estão relacionadas somente à H₂O adsorvida, a quantidade total de H₂O foi calculada como função da RH. Isto permitiu uma estimativa direta do número de molécula de água (H₂O) por cátion. O cálculo foi realizado para todas as nossas amostras (LiFh e NaFh), nos diferentes estados de hidratação (RH~37%, 75% e 95%) e preparação inicial (pré-aquecidas e não pré-aquecidas)

CÁLCULOS EXECUTADOS NO PROGRAMA DO TIPO MATLAB/OCTAVE

```
clear all

%% Massa atômica dos elementos da estrutura da argila e dos íons
intercalados
H=1.00794;
Li=6.94;
Na=22.98977;
Ni=58.6934;
C=12.011;
Mg=24.31;
Si=28.9;
O=16.00;
F=19.00;
N=14.0067;
Zn=65.39;

%% Cálculo estequiométrico

Li_Fh = Li*1.2 + Mg*4.8 + Li*1.2 + Si*8 + O*20 + F*4;
Na_Fh = Na*1.2 + Mg*4.8 + Li*1.2 + Si*8 + O*20 + F*4;
Ni_Fh = Ni*0.6 + Mg*4.8 + Li*1.2 + Si*8 + O*20 + F*4;

H2O=O+2*H;
nAVG = 6.023e23;
```

```

%% massa TGA dada no momento inicial do experimento para cada RH;
% e percentual da massa perdida.

```

```

m_NaFh95=21.2; ml_NaFh95=100-86.85;
m_NaFh75=22.3; ml_NaFh75=100-87.44;
m_NaFh37=23.3; ml_NaFh37=100-90.69;

```

```

m_LiFh95=41.2; ml_LiFh95=100-72.51;
m_LiFh75=42.1; ml_LiFh75=100-88.80;
m_LiFh37=58.8; ml_LiFh37=100-95.26;

```

```

m_NaFh95_ph=18.1; ml_NaFh95_ph=100-86.39;
m_NaFh75_ph=18.6; ml_NaFh75_ph=100-89.71;
m_NaFh37_ph=22.2; ml_NaFh37_ph=100-90.89;

```

```

m_LiFh95_ph=33.7; ml_LiFh95_ph=100-94.48;
m_LiFh75_ph=40.3; ml_LiFh75_ph=100-87.39;
m_LiFh37_ph=57.2; ml_LiFh37_ph=100-82.01;

```

```

%% cálculo do número de água para cada RH utilizado no experimento
%Divisão por 1000 é para transformar em grama

```

```

nH2O_NaFh95 = m_NaFh95*(ml_NaFh95/100)*nAVG/(1000*H2O);
nH2O_NaFh75 = m_NaFh75*(ml_NaFh75/100)*nAVG/(1000*H2O);
nH2O_NaFh37 = m_NaFh37*(ml_NaFh37/100)*nAVG/(1000*H2O);

```

```

nH2O_LiFh95 = m_LiFh95*(ml_LiFh95/100)*nAVG/(1000*H2O);
nH2O_LiFh75 = m_LiFh75*(ml_LiFh75/100)*nAVG/(1000*H2O);
nH2O_LiFh37 = m_LiFh37*(ml_LiFh37/100)*nAVG/(1000*H2O);

```

```

nH2O_NaFh95_ph = m_NaFh95_ph*(ml_NaFh95_ph/100)*nAVG/(1000*H2O);
nH2O_NaFh75_ph = m_NaFh75_ph*(ml_NaFh75_ph/100)*nAVG/(1000*H2O);
nH2O_NaFh37_ph = m_NaFh37_ph*(ml_NaFh37_ph/100)*nAVG/(1000*H2O);

```

```

nH2O_LiFh95_ph = m_LiFh95_ph*(ml_LiFh95_ph/100)*nAVG/(1000*H2O);
nH2O_LiFh75_ph = m_LiFh75_ph*(ml_LiFh75_ph/100)*nAVG/(1000*H2O);
nH2O_LiFh37_ph = m_LiFh37_ph*(ml_LiFh37_ph/100)*nAVG/(1000*H2O);

```

```

%% cálculo do número de cations por amostra:

```

```

gerNa = (Na*1.2/Na_Fh) * (nAVG/(1000*Na));
gerLi = (Li*1.2/Li_Fh) * (nAVG/(1000*Li));

```

```

%% cálculo da quantidade de ions presentes em cada amostra

```

```

nNa95 = (m_NaFh95-m_NaFh95*(ml_NaFh90/100))*gerNa;
nNa75 = (m_NaFh75-m_NaFh75*(ml_NaFh70/100))*gerNa;
nNa37 = (m_NaFh37-m_NaFh37*(ml_NaFh37/100))*gerNa;

```

```

nNa95_ph = (m_NaFh95_ph - m_NaFh95_ph*(ml_NaFh95_ph/100))*gerNa;
nNa75_ph = (m_NaFh75_ph - m_NaFh75_ph*(ml_NaFh75_ph/100))*gerNa;
nNa37_ph = (m_NaFh37_ph - m_NaFh37_ph*(ml_NaFh37_ph/100))*gerNa;

```

```

nLi95 = (m_LiFh95-m_LiFh95*(ml_LiFh95/100))*gerLi;
nLi75 = (m_LiFh75-m_LiFh75*(ml_LiFh75/100))*gerLi;
nLi37 = (m_LiFh37-m_LiFh37*(ml_LiFh37/100))*gerLi;

```

```

nLi95_ph = (m_LiFh95_ph - m_LiFh95_ph*(ml_LiFh95_ph/100))*gerLi;
nLi75_ph = (m_LiFh75_ph - m_LiFh75_ph*(ml_LiFh75_ph/100))*gerLi;
nLi37_ph = (m_LiFh37_ph - m_LiFh37_ph*(ml_LiFh37_ph/100))*gerLi;

```

```

%%Número de moléculas de água por cátion.

```

```

Número de moléculas de água

```

```

nH2O_p_Na(:,1) = nH2O_NaFh37/nNa37;
nH2O_p_Na(:,2) = nH2O_NaFh75/nNa75;
nH2O_p_Na(:,3) = nH2O_NaFh95/nNa95;

```

```

nH2O_p_Na_ph(:,1) = nH2O_NaFh37_ph/nNa37_ph;
nH2O_p_Na_ph(:,2) = nH2O_NaFh75_ph/nNa75_ph;
nH2O_p_Na_ph(:,3) = nH2O_NaFh95_ph/nNa95_ph;

```

```

nH2O_p_Li(:,1) = nH2O_LiFh37/nLi37;
nH2O_p_Li(:,2) = nH2O_LiFh75/nLi75;
nH2O_p_Li(:,3) = nH2O_LiFh95/nLi95;

```

```

nH2O_p_Li_ph(:,1) = nH2O_LiFh37_ph/nLi37_ph;
nH2O_p_Li_ph(:,2) = nH2O_LiFh75_ph/nLi75_ph;
nH2O_p_Li_ph(:,3) = nH2O_LiFh95_ph/nLi95_ph;

```

III. APENDICE C

Nesse apêndice será apresentado o trabalho publicado em 2014 [6], o qual realizamos experimentos no LNLS (Propostas: #17171, #15197 e #12479).

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.

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.

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.

O procedimento de troca catiônica consiste em dissolver a argila mineral Li-Fluorohectorita, ajustando o pH por ácido clorídrico e separando as amostras 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 C.1) e adicionadas à solução inicial contendo a argila mineral Li-Fluorohectorita.

Tabela C.1: Sumário da preparação das amostras.

Amostra	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ massa (g)	Li-Fluorohectorita (g)	Volume de H_2O (mL)	pH a 23 °C
1	0,3531	1,0015	200	2,02
2	0,3538	1,0051	200	7,01

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

Para preparar cada amostra, 2mL 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).

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 1g de Ni-Fluorohectorita e 0,62g de sal LiCl em 200mL de solução de água à $\text{pH} = 2$. A amostra foi extraída após 5 minutos e processada através dos passos mencionados acima.

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.

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 (Fig.C.1).

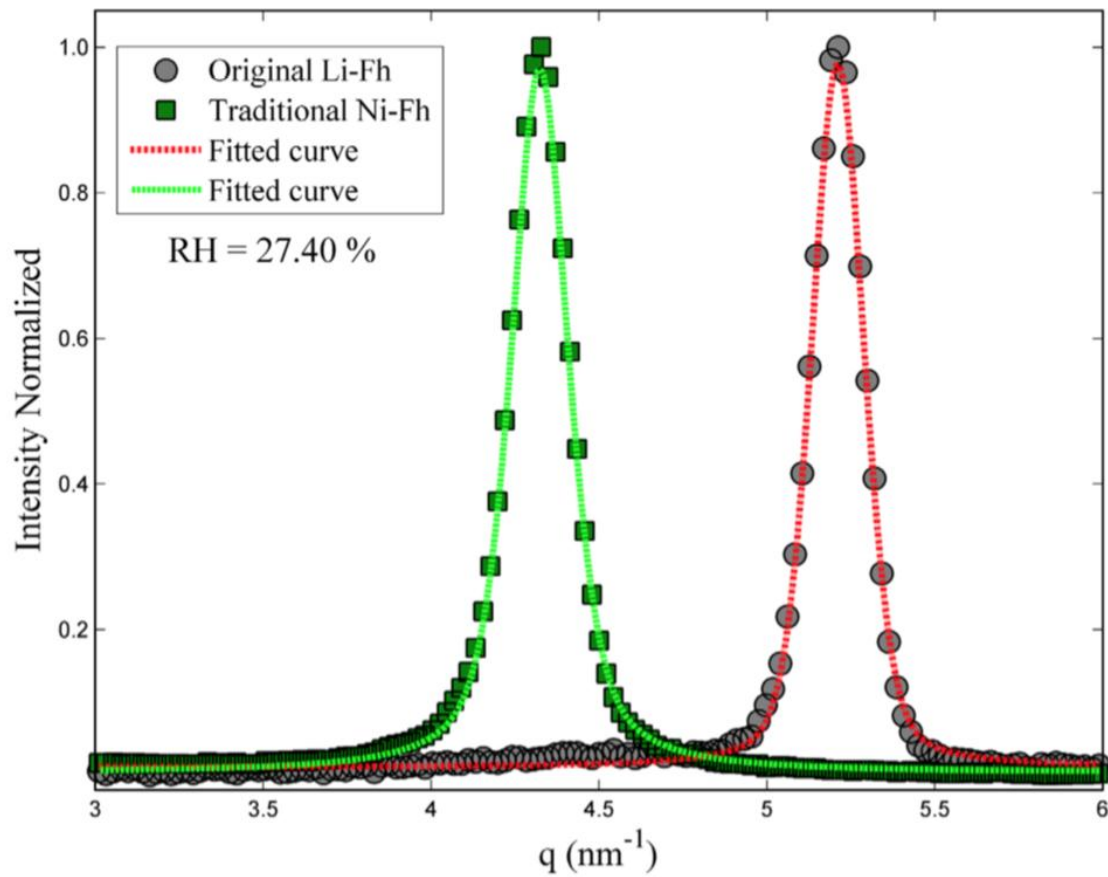


Figura C.1: Picos de Bragg (001) da Li-Fluorohectorita “original” e da Ni-Fluorohectorita “tradicional”, ambas à 27,40 % de umidade relativa e ambas as curvas ajustadas com o modelo pseudo-Voigt.

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. C.1.

As posições dos picos foram obtidas por ajustes com funções do tipo pseudo-Voigt:

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

A Fig. C.1 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. C.2 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.

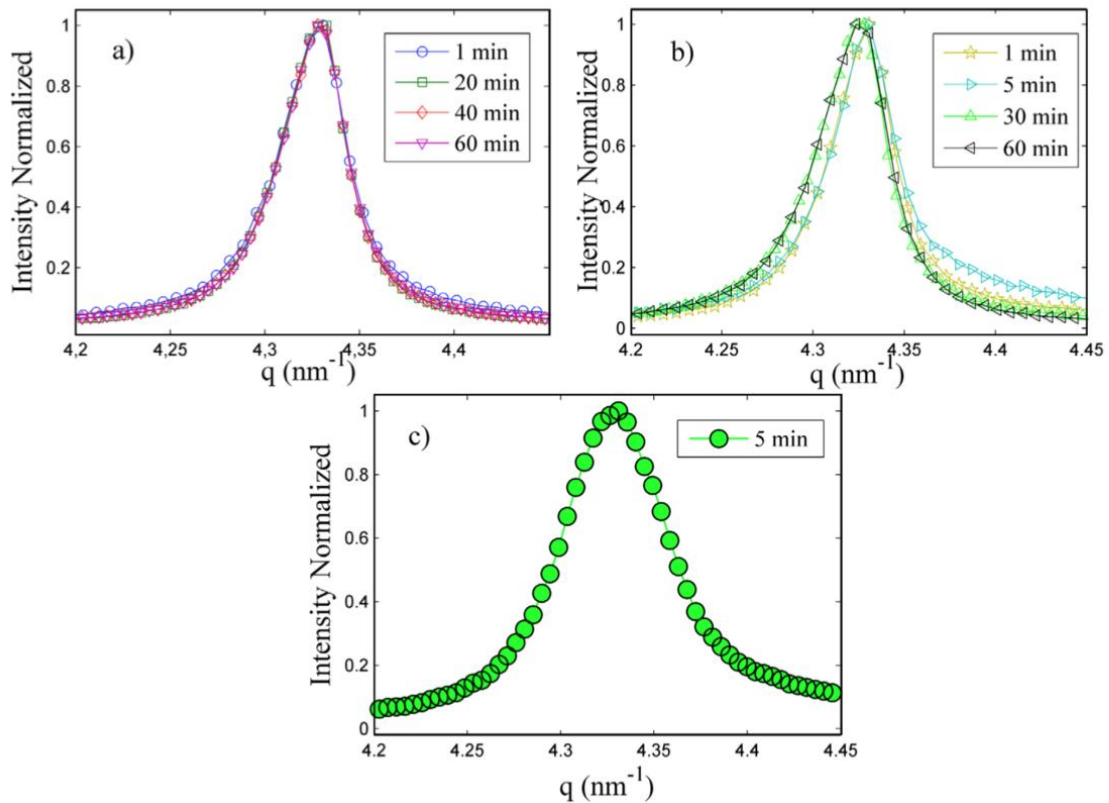


Figura C.2: Amostras em pó extraídas da solução aquosa de Li-Fluorohectorita “original” e sal de $NiCl_2 \cdot 6(H_2O)$ coletadas a diferentes instantes após o início da preparação da solução para: a) pH = 2 e b) pH = 7. c) Amostra em pó extraída da solução aquosa de Ni-Fluorohectorita “tradicional” e sal de LiCl coletada 5 minutos após a preparação inicial da solução com pH = 2.

A Fig. C.2 mostra os picos (001) das amostras de pó extraídas da solução aquosa de Li-Fluorohectorita “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. C.2 (c) mostra o resultado da troca catiônica da Ni-Fluorohectorita “tradicional” para a Li-Fluorohectorita, evidenciado pelo pico (001) do pó extraído da solução aquosa de Ni-Fluorohectorita 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. C.1 e os resultados são mostrados na Fig. C.3.

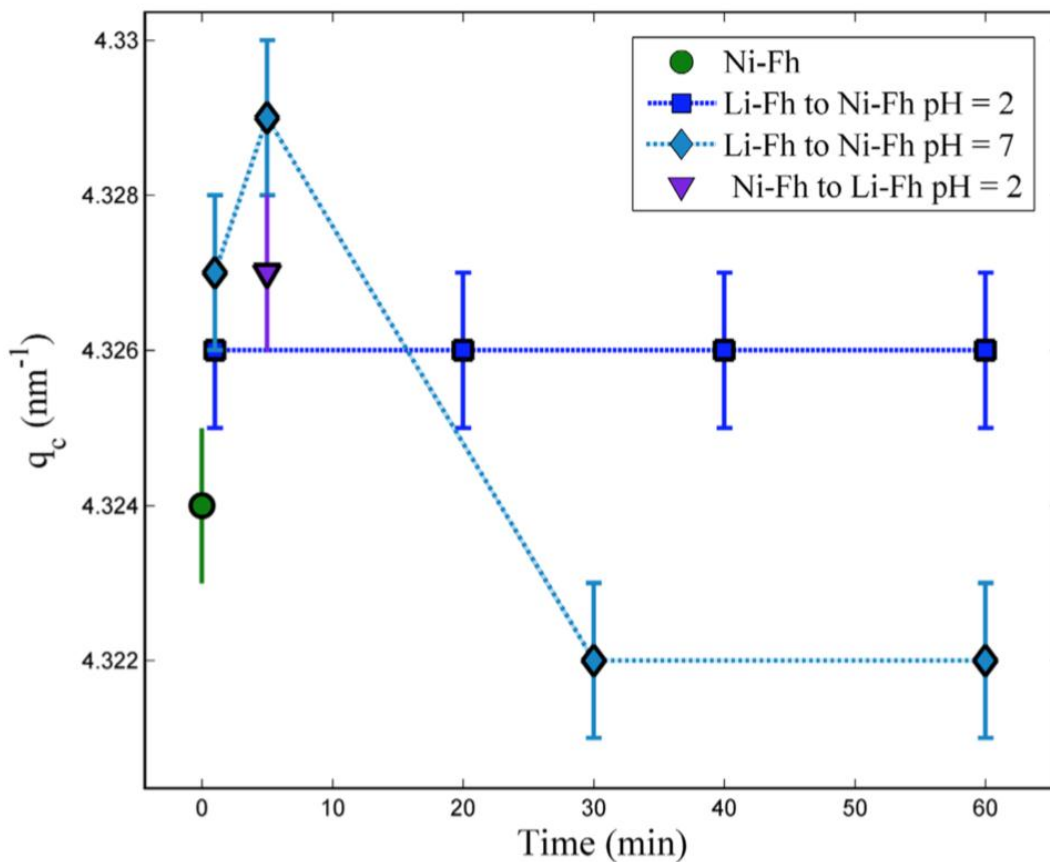


Figura C.3: Posições dos picos da Ni-Fluorohectorita “tradicional”. Amostras extraídas da solução aquosa de Li-Fluorohectorita “original” com $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ em função do tempo para $\text{pH} = 2$ e $\text{pH} = 7$, e amostras extraídas da solução aquosa de Ni-Fluorohectorita “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. C.3 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. Além disso, 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 $q_c = (4,327 \pm 0,001) \text{ nm}^{-1}$.

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. C.1. 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 $d(001) \sim 1,25 \text{ nm}$ [6] (referência do artigo anexo) e Tenório *et al.* observaram que o número de moléculas de água por Na^+ é 3,2, enquanto que para a Li-Fluorohectorita, o número de moléculas de água por Li^+ é 3 [16] (referência do artigo anexo) e $d(001) \sim 1,21 \text{ nm}$. 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 $q=2\pi/d$ para as posições dos picos de Bragg da Li-Fluorohectorita “original” e da Ni-Fluorohectorita “tradicional” (Fig. C.1), 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 $\text{pH} = 2$, quanto para as amostras com $\text{pH} = 7$.

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. C.4 é uma representação esquemática do processo de troca catiônica para ambas as direções.

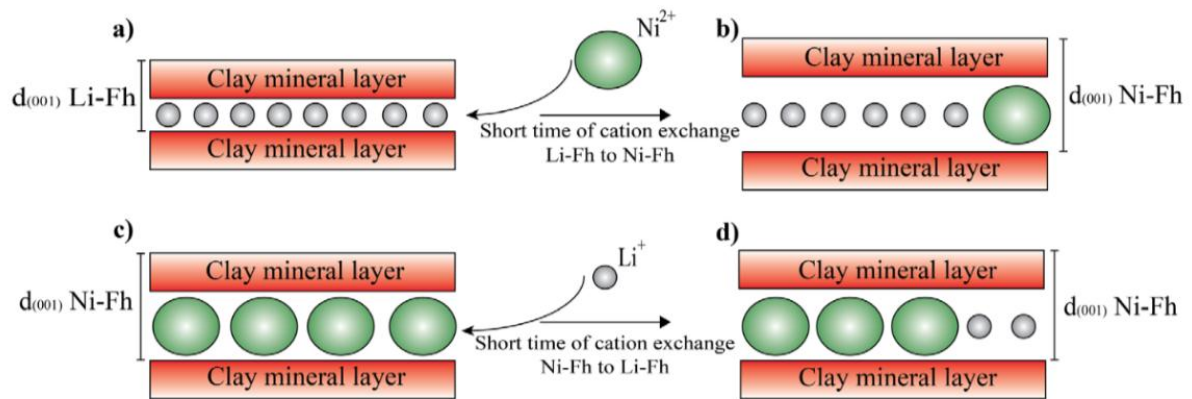


Figura C.4: a) Representação da troca catiônica da Li-Fluorohectorita “original” para a Ni-Fluorohectorita. b) Apenas alguns Ni^{2+} são necessários para alterar o espaço interlamelar da amostra para uma similar à Ni-Fluorohectorita. c) Troca catiônica da Ni-Fluorohectorita “tradicional” para a Li-Fluorohectorita. 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 Ni^{2+} deixarem os espaços interlamelares.

Os dados de XRD (Fig. C.3) mostram que o Ni^{2+} 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. Assim, não se pode concluir a possibilidade de que alguns Li^+ pudessem coexistir com Ni^{2+} nos espaços interlamelares, como mostrado na Fig. C.4. Isso sugere que a dinâmica de troca catiônica de um cátion maior, como Na^+ e Ni^{2+} , para um cátion menor, como Li^+ , não pode ser medido usando apenas as técnicas empregadas neste estudo.

Embora XRD e EDS (vide artigo anexo) 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] (referência do artigo anexo).

Cation exchange dynamics confined in a synthetic clay mineral

G. Grassi^{1,2,a}, L. Michels², Z. Rozynek^{2,3}, M.A.S. Altoó¹, 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

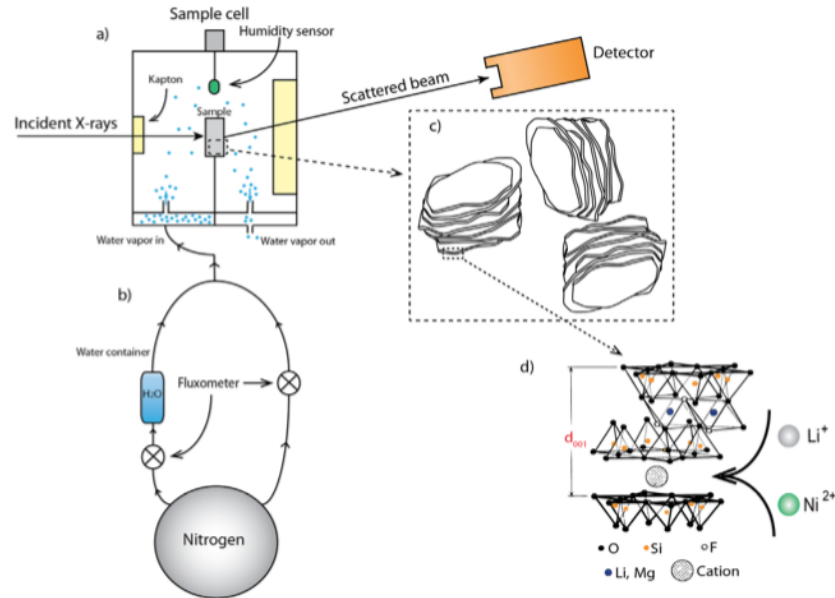


Fig. 1. a) Experimental setup consists of a sample chamber with X-ray windows including RH and temperature sensors. b) RH is controlled by mixing dry and humid flows. c) Fluorohectorite clay mineral particle lamellar stacks. d) The representation of the clay mineral crystallographic structure, indicating 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 absorbed 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		Aqueous HCl	
	weight (g)	Li-Fh (g)	Volume (mL)	pH at 23 °C
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.

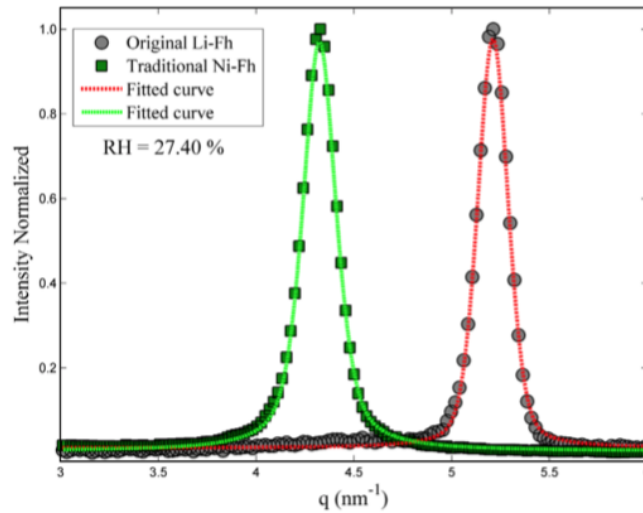


Fig. 2. (001) Bragg peaks of original Li-Fh and traditional Ni-Fh, both at 27.40% of RH, with their respective peak positions q_c . Both curves were fitted with the pseudo-Voigt model.

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 $RH = 27.40\%$ are shown in Fig. 2.

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

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

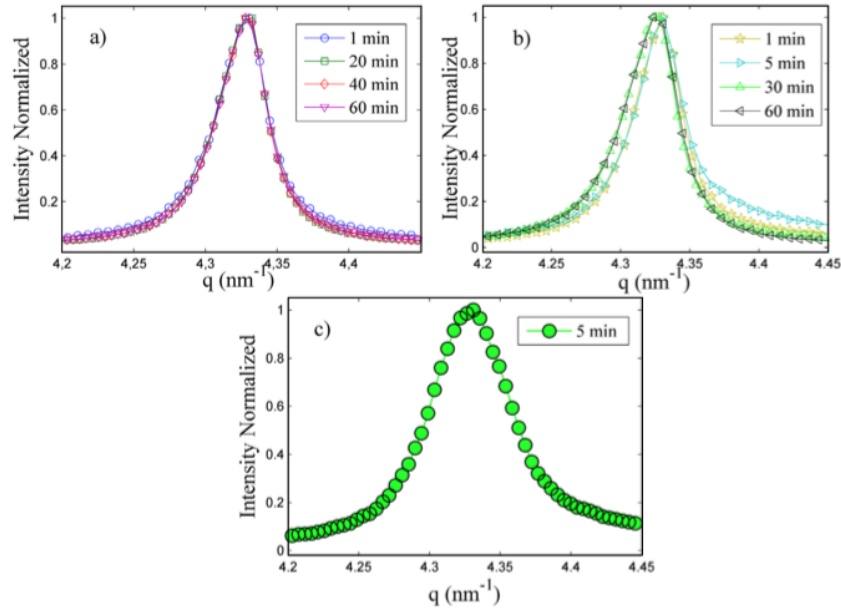


Fig. 3. Powder samples extracted of a water solution of original Li-Fh and $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ collected at different times after initial preparation for: a) $\text{pH} = 2$ and b) $\text{pH} = 7$. c) Powder sample extracted of a water solution of traditional Ni-Fh and LiCl collected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

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) $\text{pH} = 7$ and (b) $\text{pH} = 2$ respectively. Figure 3c shows the result of the cation

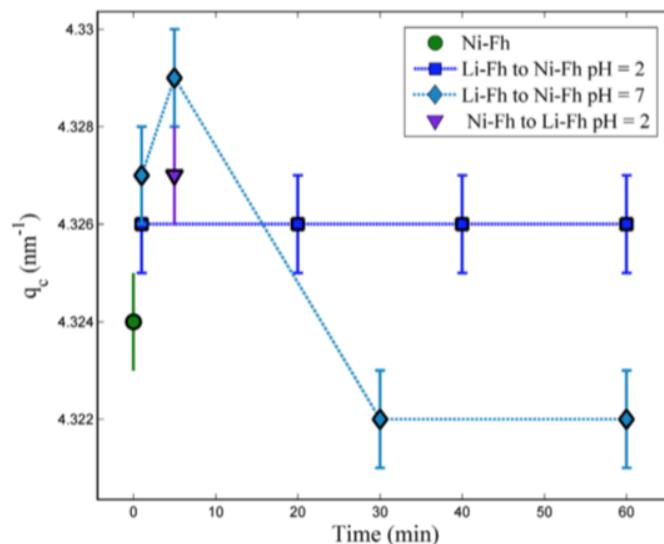


Fig. 4. Peak positions of the traditional Ni-Fh, the samples extracted from the water solution of Li-Fh with $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as function of time for pH = 2 and pH = 7 and the sample extracted from the water solution of traditional Ni-Fh with LiCl. One can note that the peak position 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 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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

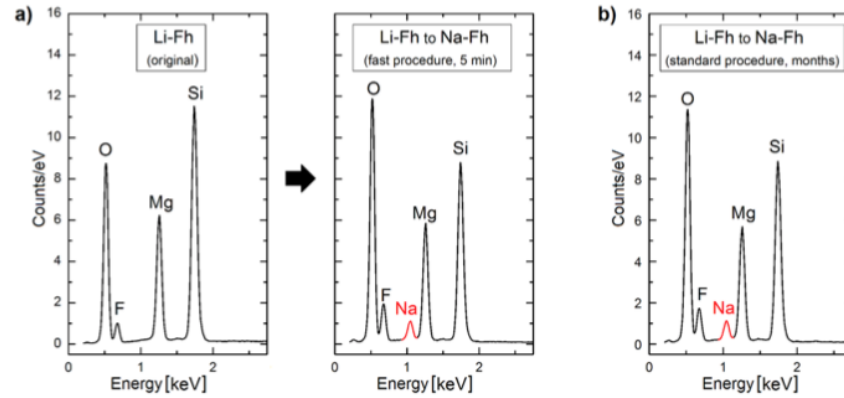


Fig. 5. a) EDS spectra of original Li-Fh sample (left panel) and Na-Fh sample after 5 minutes of cation exchange (middle panel). b) Na-Fh obtained from Li-Fh, usually performed during time-scales of months as explained in the text.

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.

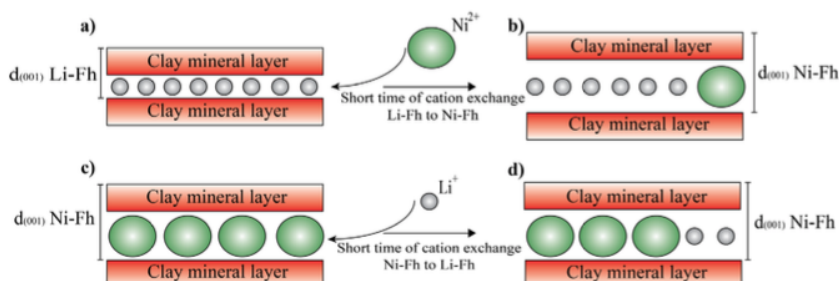


Fig. 6. Representation of a) cation exchange from original Li-Fh to Ni-Fh. b) Only few Ni^{2+} are necessary to change the interlayer space of the sample to one similar to Ni-Fh. c) Cation exchange from the traditional Ni-Fh to Li-Fh. d) The observed interlayer space after 5 minutes is similar to Ni-Fh 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 fluorhectorite 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 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. Løvøll, 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. Rohanzadeh, *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)

IV. APENDICE D

Artigo a ser submetido à revista Applied Clay Science.

Impact of Heat Treatment on Water Adsorption in Li⁺ and Na⁺ Smectite Clays

C.L.S. da Fonseca¹, L. Michels², M.A.S. Altoé^{1,2,3}, E.C. dos Santos^{2,4}, K. Hunvik², G. Grassi¹, R. Droppa Jr⁶, K.D. Knudsen^{2,7}, H. N. Bordallo^{4,8}, J. O. Fossum^{2,*}, G. J. da Silva^{1,*}

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

³Departamento de Química e Física, Universidade Federal do Espírito Santo, 29.500-000, Alegre, ES, Brazil

⁴Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, 2100, Copenhagen, Denmark

⁶Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, 09.210-580, Santo André – SP, Brasil

⁷Physics Department, Institute for Energy Technology, IFE, Kjeller, Norway

⁸European Spallation Source, Tunavägen 24, 22100, Lund, Sweden

*Correspondences: geraldo@fis.unb.br

leander.michels@ntnu.no

jon.fossum@ntnu.no

ABSTRACT

For clay swelling applications, it is of paramount importance to understand the effect of hysteresis in the clay-water interaction. In that context, the present work study the hydration of Na⁺ and Li⁺ intercalated smectites and the effect of sample history. By combining X-ray diffraction and thermogravimetric analysis, the water adsorption was studied and the amount of water molecules per cation was obtained. The heated clays are show to adsorb less water than the non-heated ones. The results agree with other experimental and simulation studies.

1. INTRODUCTION

Clays are one of the most abundant materials in nature. In almost every aspect of society clays are used, to the point that is virtually omnipresent. The examples are vast: nuclear waste ¹ and carbon dioxide storage ²⁻³, drug delivery ⁴⁻⁵, heavy metal removal ⁶⁻⁷, etc. The structure of clays is composed of negatively charged layers of ≈ 0.96 nm thick that are made of two SiO₄ tetrahedral sheets connected by a Mg_{6-x}Li_x octahedral sheet. Due to charge substitution

34 in the sheets, these layers can have a net charge, which is compensated by interlayer cations of
35 different types. This creates a stacked structure of layer-cation system that is ordered and is
36 often called clay particles.

37 The reasons that make the use of clays so extensive is their low permeability and the
38 ability to swell, which is mostly associated with its interaction with water. At macroscopic
39 scale, a clay swelling may be seen as an apparent increase of its volume. However,
40 microscopically the swelling phenomena is a multiscale process, which can be described by
41 observing both the interparticle mesopore and the interlayer nano-space⁸. In the latter, at low
42 water content, the crystalline swelling is a step-wise expansion resulting from the water
43 confinement in the interlayer space. This adsorbed water is structured in layers corresponding
44 to different hydration states, named dehydrated (0WL), monohydrated (1WL- water layer),
45 bihydrated (2WL) and trihydrated (3WL) states⁹⁻¹⁰. The water intercalation in swelling clays
46 is heavily dependent on the interlayer cation, layer charge and temperature. The interlayer
47 cation has an important role in the water adsorption process, since water can form different
48 H₂O-cation complexes, due to their intrinsic charge and ionic radius, which significantly change
49 the water adsorption property. On the other hand, an increase in the layer charge causes a
50 decrease in interlayer distance and consequently makes the clay material more hydrophobic¹¹⁻
51¹².

52 Several methods have been employed to study the multiscale process of clay swelling.
53 These include X-ray diffraction (XRD), where the interlayer distance as function of water
54 content can be directly measured, and the data modeling, which yields valuable information of
55 about the water adsorption process¹³⁻¹⁵. Also, quasi-elastic neutron scattering (QENS)¹⁶,
56 Nuclear Magnetic Resonance (NMR)¹⁷⁻¹⁸, Infrared (IR)¹⁹⁻²⁰ and computer simulations²¹⁻²³.
57 The main advantage of using synthetic clays is the high purity degree when compared with their
58 natural counterpart⁹. In that context, fluorohectorites (Fh) have been used to study water
59 adsorption. Their layer charge comes from the substitution of Mg²⁺ to Li⁺ in the center of the
60 octahedral layers, i.e. the proportion of Li⁺ ions in the layers determines the surface charge.

61 For clay swelling applications, it is of paramount importance to understand the effect
62 of hysteresis in its interaction with water. Several studies have attempted to study this
63 phenomena, the explanations are structural rearrangements in the clay²⁴, or changes in the
64 layers during swelling or shrinkage, which is attributed to a phase transition²⁵⁻²⁶. Hsiao et al
65 concluded that processes beyond the interlayer structure must be considered²², Gate et al found
66 that rehydrated clay adsorb less water²⁷.

67 In a recent work, we have demonstrated the effect of temperature in Ni-intercalated
68 fluorohectorite showing a significant difference in hydration pathway²⁸. There, we concluded
69 that the sample history is important. The present work expands that study to the hydration of a
70 Na-fluorohectorite (NaFh) and Li-fluorohectorite (LiFh). We have used XRD to observe the
71 effect of the sample preparation history by mapping the small interlayer displacement measured
72 from the (001) Bragg peak position as function of relative humidity (RH). Then, by thermal
73 analysis we were able to quantify the amount of water/cation and measure the hysteresis due to
74 temperature treatment and rehydration.

76 2. MATERIAL AND METHODS

77 *Preparation of samples*

78 The clay minerals samples, originally Li-fluorohectorite, were purchased from
79 Corning Inc. and has a nominal chemical formula of $M_x-[Mg_{6-x}Li_x]Si_8O_{20}F_4$, where $x = 1.2$ and
80 M is either Na^+ or Li^+ . The Na-fluorohectorite (NaFh) samples come from a cation exchange
81 procedure, described elsewhere²⁹⁻³⁰, which consists of mixing LiFh and NaCl in a water solution
82 and collecting the powder after centrifuging. The two samples were placed inside a sample cell,
83 in which relative humidity and temperature can be accurately controlled. This cell consists of a
84 closed cylinder chamber with a small kapton window for XRD transmission and a
85 humidity/temperature sensor inside. The RH was controlled by regulating a N_2 flux into the
86 sample chamber. The N_2 gas line was separated into two branches before reaching the chamber:
87 one passing through a water container, where N_2 was saturated with water vapor, and the other
88 conducting the dry N_2 gas directly to the chamber. Both channels had flowmeters installed in
89 their respective flow paths for reproducibility control of the applied RH. This apparatus allowed
90 for mixing humid and dry gases in a controlled manner (see Figure 1).

91 There were two sets of samples prepared differently: samples dried using only N_2
92 atmosphere at room temperature were called non-preheated, while samples dried at $150^\circ C$
93 under N_2 atmosphere were called preheated. These samples were prepared with the purpose of
94 studying the sample treatment and their H_2O adsorption properties. This treatment was done
95 overnight before submitting the samples to different values of RH. Such a procedure is similar
96 to a previous work done by ²⁸ on Ni-fluorohectorite. All the samples were measured at room
97 temperature.

98 *2.1 X-Ray Diffraction Experiments*

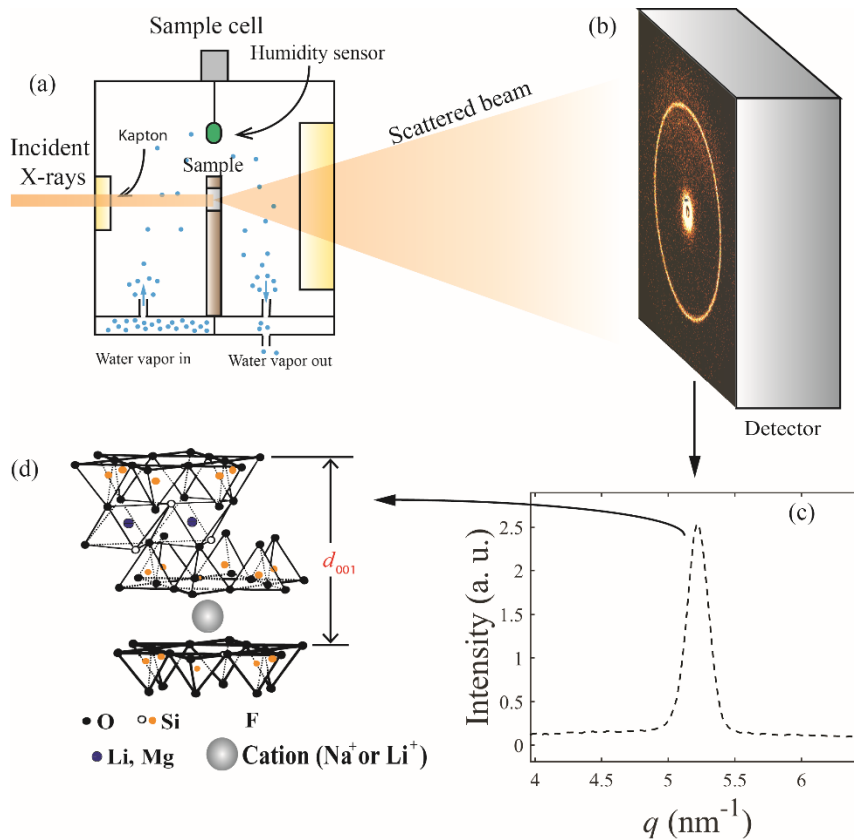
100 XRD measurements of the non-preheated samples were performed by using an in-
 101 house Bruker NanoSTAR X-ray scattering equipment attached to a Xenocs X-ray source with
 102 copper (Cu) anode. The preheated samples were measured in the XRD2 beamline at LNLS
 103 using radiation with $\lambda = 0.154$ nm. The scattered X-ray intensities are plotted in terms of
 104 scattering vector q :

$$105 \quad q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (1)$$

106 The positions and FWHM of the deconvoluted Bragg peaks were obtained by using a Voigt
 107 peak function.

$$108 \quad I_{xray} = I_{bck} + A \left(\frac{2 \ln 2}{\pi^{3/2}} \right) \frac{w_L}{w_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\ln 2 \left(\frac{w_L}{w_G} \right)^2 + \left(2\sqrt{\ln 2} \frac{q - q_c}{w_G} - t \right)^2} dt \quad (2)$$

109 Where I_{bck} , A , w_L , w_G , q_c refer to the *background*, *Area*, *Lorentzian width*, *Gaussian width* and
 110 *peak position* of the Voigt curve respectively. The peak width is a convolution of a
 111 Lorentzian/Gaussian curve that represents the sample/instrument contribution. For LNLS
 112 $w_{G-LNLS} = 0.18 \pm 0.02 \text{ nm}^{-1}$ and for NTNU $w_{G-NTNU} = 0.014 \pm 0.005 \text{ nm}^{-1}$.



113

114 **Figure 1:** (a) Sketch of the sample cell, where the humidity and temperature of the powder sample is controlled.
 115 (b) Scattered beam on the 2D detector. (c) Integrated intensity showing the Bragg peak, (d) which corresponds to
 116 the interlayer distance (d_{001}) of the clay mineral sample.

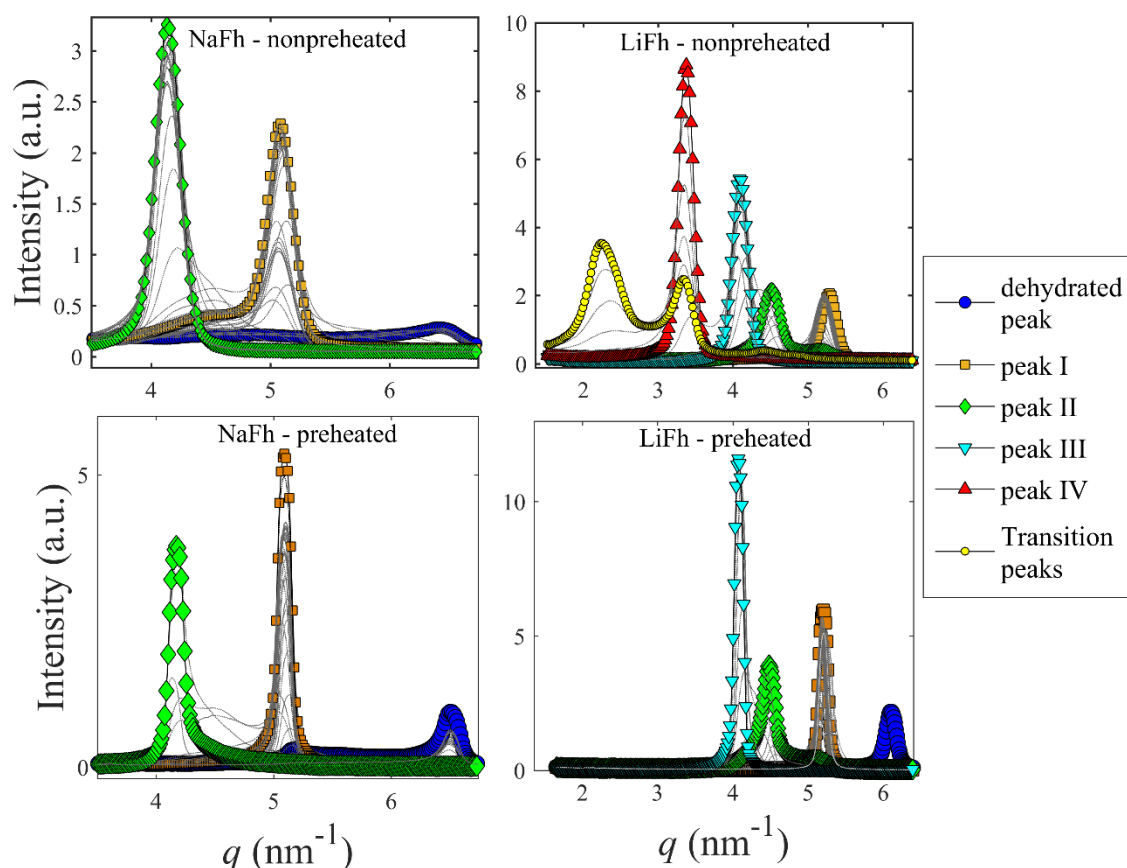
2.2 Thermogravimetric Analysis

Thermal gravimetric analysis (TGA) measurements were performed by using a TG 209F1 LIBRA from NETZSCH. The experimental conditions were: N₂ atmosphere ≈ (40 mL/min), heating rate (10 °C·min⁻¹) and platinum top-opened crucible (TGA). The samples were prepared inside desiccators with different water solutions saturated with NaCl and K₂SO₄ salts giving a relative equilibrium relative humidity of RH~75% and RH~95%, samples equilibrated at room humidity, RH~37%, were also collected. The results allowed us to quantify the amount of initial H₂O in the clay mineral layers as well as to describe the different phases. Two types of measurements were performed using TGA: one to measure the mass loss as a function of temperature, carried out between 25 °C and 150 °C, and the other to observe the evolution of the mass loss at constant temperature. The former gives the temperature where the H₂O populations de-adsorb from the sample, while the latter allows to determine the mass loss as a function of time. The samples were heated up to 150°C to avoid the layer charge reduction (Klemm-Hoffman effect³¹). After the samples were measured, they were left to rehydrate overnight and were measured again. This way, these measurements allowed us to directly compare the relation between the initial H₂O content and the XRD Bragg peak position.

3. RESULTS

3.1 XRD results

The expansion of the clay minerals is correlated to the (001) Bragg reflection for increasing values of relative humidity (RH). Smectites swell in presence of H₂O and this property depends on the type of the interlayer cation. The (001) Bragg peaks, shown in Figure 2, shift as a result of H₂O molecules intercalation in the clay mineral interlayers. This expansion can be quantified by following the Bragg peak position, q_c by using $d_{001} = 2\pi/q_c$.

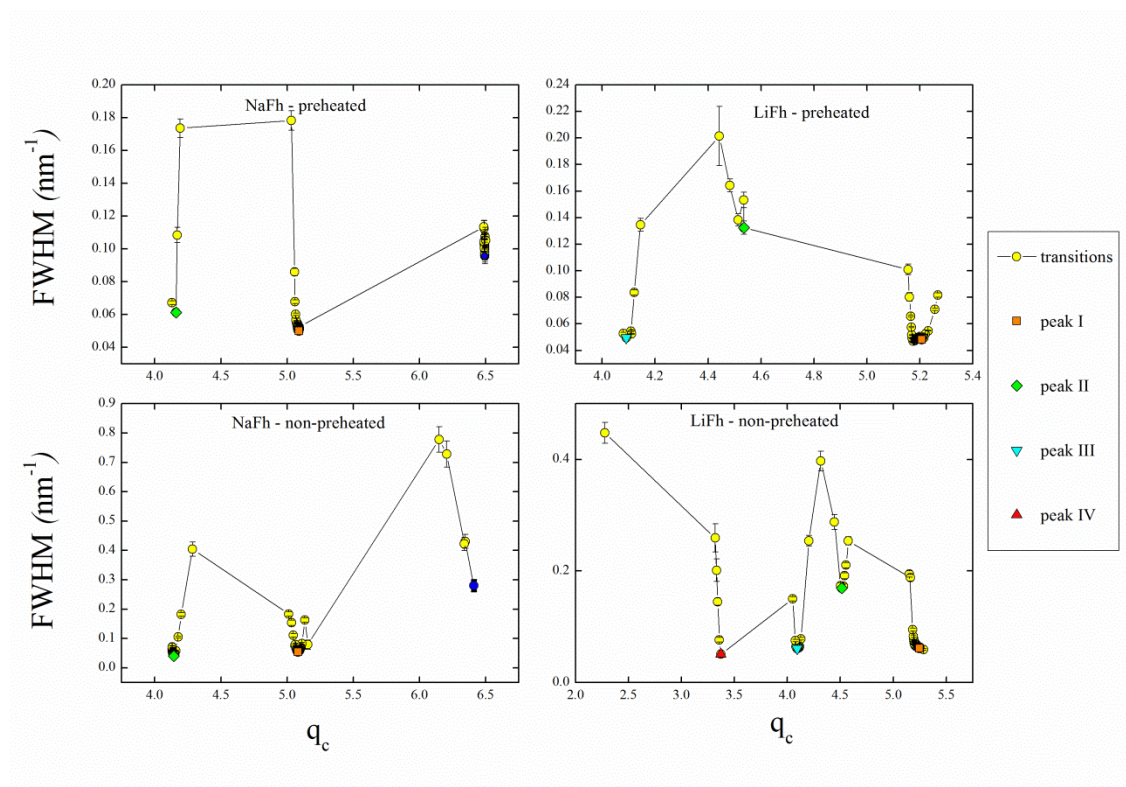


141

142 **Figure 2:** The diffraction peaks corresponding to the stable hydration states for NaFh (top and bottom - left) and
 143 LiFh (top and bottom - right). The only difference between them is the interlayer cation and sample treatment.

144 Figure 2 shows the XRD intensity as function of the scattering vector q for different
 145 values of RH. As the RH increases, the Bragg peak changes its position to a lower q value. In
 146 order to identify the hydration states, the Bragg peaks were indexed as, dehydrated peak, peak
 147 I and II for NaFh and peak I to IV for LiFh. One should note that the only difference between
 148 these samples is the interlayer cation. For NaFh the peak positions are: $q_c \approx 6.40 \text{ nm}^{-1}$ for the
 149 dehydrated peak, the RH range is between 0% to 12%, peak I with $q_c \approx 5.1 \text{ nm}^{-1}$ for RH $\approx 30\%$,
 150 peak II with $q_c \approx 4.1 \text{ nm}^{-1}$ for RH $\approx 99\%$. For LiFh the peak positions are: peak I with $q_c \approx 5.29$
 151 nm^{-1} for RH $\approx 0\%$, peak II with $q_c \approx 4.53 \text{ nm}^{-1}$ for RH $\approx 58\%$, peak III with $q_c \approx 4.1 \text{ nm}^{-1}$ for
 152 RH $\approx 77\%$, peak IV with $q_c \approx 3.37 \text{ nm}^{-1}$ for RH $\approx 90\%$ and peak V is clearly a transition peak,
 153 which has its most intense peaks at $q_c \approx 3.33 \text{ nm}^{-1}$ and at $q_c \approx 2.23 \text{ nm}^{-1}$ for RH $\approx 96\%$. The
 154 peak position remains the same for preheated samples.

155 In order to identify the hydration states, the full width at half maximum (FWHM) of
 156 each (001) peak is shown in Figure 3.



157

158 **Figure 3:** FWHM for NaFh (left) and LiFh (right). The peaks that have the lowest FWHM value for a small
 159 interval of q -range are labelled as peak I to IV.

160 The analysis of FWHM has demonstrated to be a good experimental procedure to determine
 161 the stable hydration states of clay minerals²⁸. Its value can also be related to the structural ordering of
 162 the crystalline sample. The stable hydration states are defined as the local minimum of the FWHM,
 163 since the transition peaks have a larger Bragg peak width.

164 Repeating the procedure used by²⁸, whereby the average H₂O molecule diameter is taken to be
 165 approximately 0.28 nm²⁸, the amount of water layers (WL) for each indexed peak could be quantified.
 166 Table 1 shows the results for NaFh and LiFh. For NaFh, the 1WL hydration state is represented by peak
 167 I and that of 2WL is represented by peak II., for LiFh the hydration states are 1.0WL for peak I, 1.5WL
 168 for peak II, 2WL for peak III and 3.3WL for peak IV. The mixed state labeled as Transition peak in Figure
 169 2, has a Bragg peak growing from the position of peak IV to $\approx 2.25 \text{ nm}^{-1}$, this latter component has
 170 approximately 5 water layers, which could be a transition from a crystalline to osmotic swelling. To our
 171 knowledge, this is the first time such hydration state is experimentally observed in Li-intercalated clay
 172 minerals. Such state has been predicted in H₂O adsorption simulations in Na-montmorillonite³².

173 **Table 1**-Hydration states of Li-Fh and Na-Fh with their respective mean values for d_{001} taken from the
 174 experimental data shown in figure 4.

	Peaks	Mean d_{001} (nm)	Subtraction of 0WL (≈ 0.97 nm)	Effective number of H ₂ O layers
Peak type NaFh	Peak I	1.24 ± 0.01	0.27	1
	Peak II	1.51 ± 0.01	0.55	2
Peak type LiFh	Peak I	1.21 ± 0.01	0.24	1
	Peak II	1.39 ± 0.01	0.42	1.5
	Peak III	1.53 ± 0.01	0.54	2.0
	Peak IV	1.88 ± 0.01	0.91	3.0

175

176

177

178

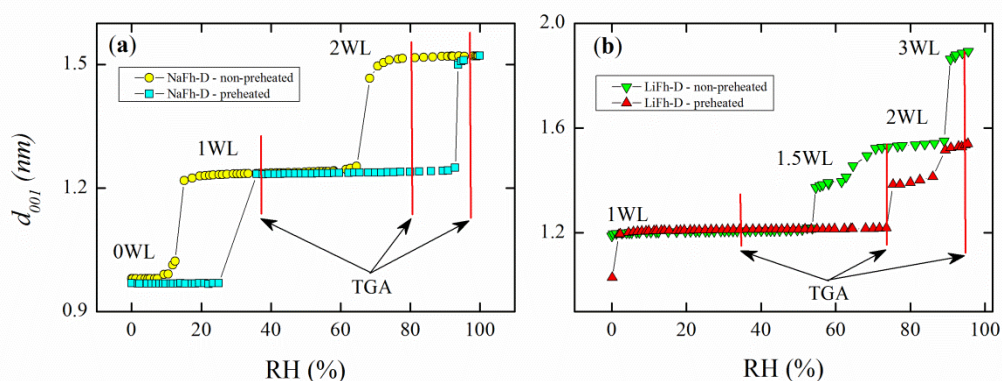
179

180

181

182

The Bragg peaks, shown in Figure 2, were obtained as function of RH and their positions in q were converted into d -spacing (d_{001}). The result is shown in Figure 4 for the preheated and non-preheated NaFh and LiFh with their respective hydration states highlighted. For NaFh (Fig 4a), they are 0, 1 and 2 WL, for LiFh (Fig 4b) they are 0, 1, 1.5, 2 and 3 WL. The thermal treatment of the samples shifts the transitions between the hydration states to a higher RH condition. In contrast to what was reported for Ni-fluorohectorite²⁸, the hydration of NaFh and LiFh show a step-like process, with discrete jumps between hydration states.



183

184

185

186

Figure 4: d_{001} , obtained from the Bragg peak position, as a function of relative humidity at room temperature for (a) NaFh, pre-heated and non-preheated and for (b) LiFh, pre-heated and non-preheated. Red vertical lines are RH values where TGA measurements were taken (see below).

187

188

189

190

191

192

193

194

195

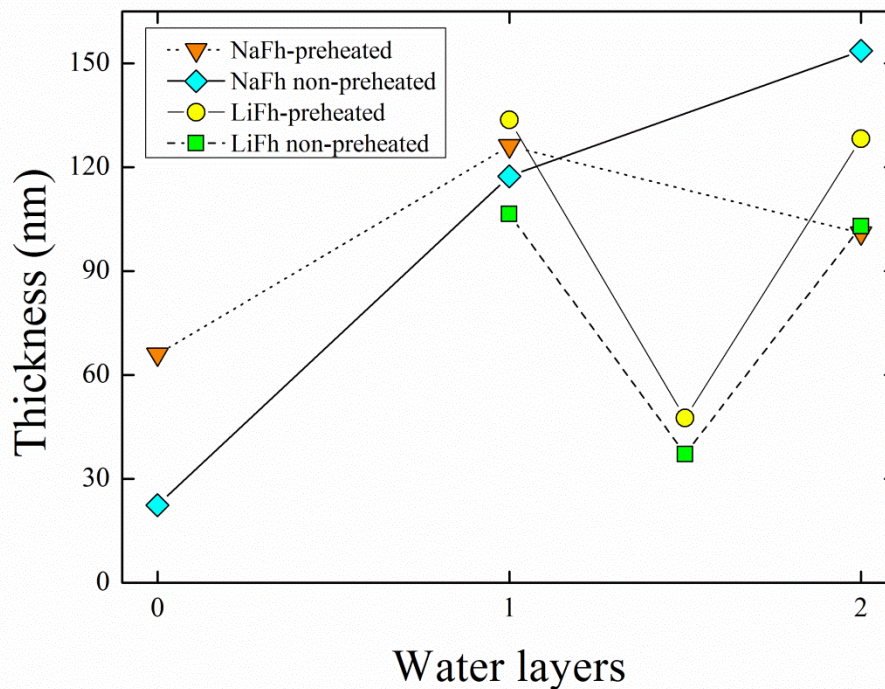
For NaFh, shown in Figure 4(a), exposing the sample to an N₂ atmosphere is enough to make the system reach the dehydrated 0WL state. At RH \approx 16%, the sample makes a transition to the 1WL state, and at RH \approx 63% the system goes from 1WL to 2WL state. The preheated sample has the hydration transitions at higher values of RH. For LiFh, the dehydrated 0WL could only be achieved by heating the sample to 150°C. Consequently, the non-preheated sample does not exhibit this peak and the hydration experiments started with the sample at 1WL state and RH \approx 0% and the d -spacing “continuously” increases until RH \approx 52%, where the system undergoes a transition to the 1.5WL state and at RH \approx 62% the sample is at 2WL state. At RH \approx 89% the system is at the 3WL state.

196 One should note that, besides the discrete d -spacing jumps between hydration states,
 197 each state has a continuous regime within a certain range of relative humidity. They
 198 demonstrate that small water uptake inside the interlayers undergoes a texture re-arrangement²⁴.

199 Using the FWHM values obtained in Figure 3, the particles thickness (Nd) is obtained
 200 via Scherrer-equation:

$$201 \quad Nd = K \cdot \frac{2\pi}{w_L} \quad (3)$$

202 where K is the Scherrer constant that goes from 0.9 to 1.1. The result is shown in Figure 5.



203

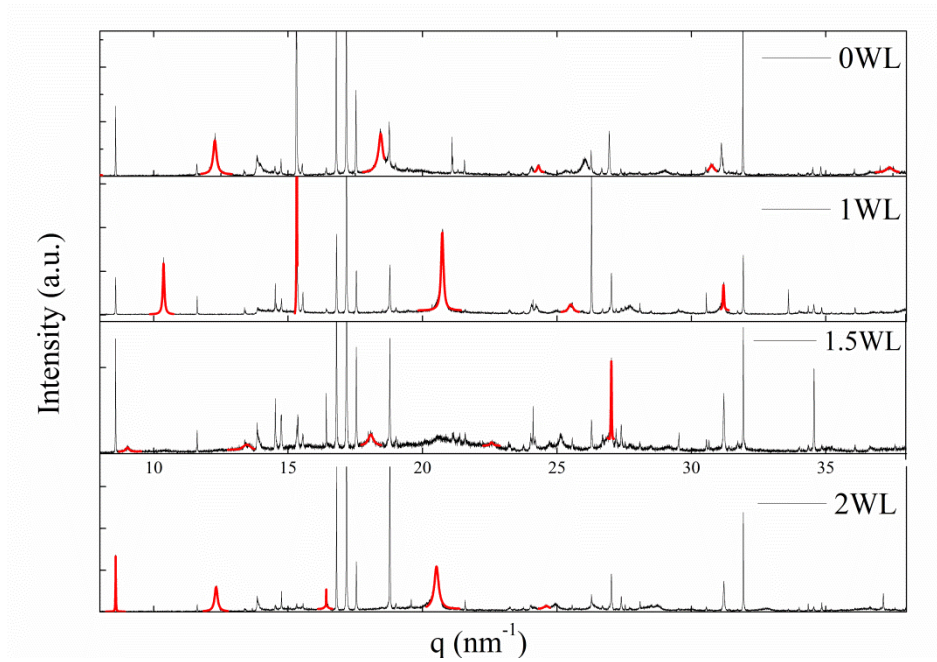
204 **Figure 5:** Clay particle thickness as a function of the number of water layers for non-preheated and pre-heated
 205 samples.

206

207 In the Figure 5, the sample thicknesses in the pre-heated and non-preheated have a similar
 208 behaviour. For the pure hydration states the particle thickness doesn't seem to be dependent neither
 209 on thermal treatment nor on the cation type. An important observation is the 1.5WL state of LiFh has
 210 a broadening in its FWHM. This could be due to the coexistence of other Bragg peaks in this spectrum.
 211 However, in Figure 3, the non-preheated sample clearly shows a minimum in its FWHM around the
 212 1.5WL region, which is significantly broader than other pure hydration states.

212

213 Since LiFh has more hydration states, the measurement of the crystalline size using the
 214 equation (3), was complemented using the Williamson-Hall analysis¹⁴. For that, the higher order Bragg
 215 peaks of preheated LiFh sample were measured for different hydration states, which is shown in Figure
 6.



216

217

Figure 6: Fitting (00ℓ) peaks for preheated LiFh for each hydration state.

218

219

The Williamson-Hall analysis takes into account the Scherrer equation by adding to the FWHM the lattice strain contribution, shown in equation (4):

220

$$\omega_L = \frac{2\pi}{Nd} + \xi q_{(00\ell)} \quad (4)$$

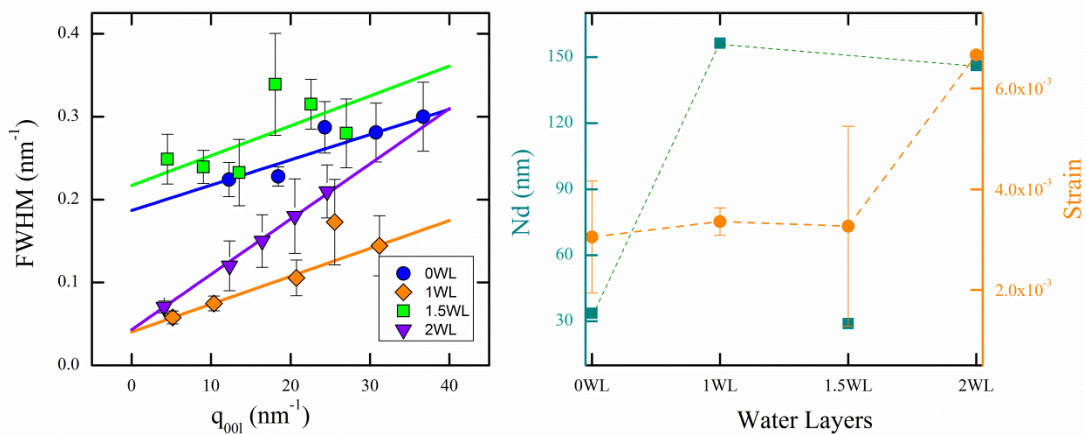
221

222

223

224

where ω_L is the FWHM of the Lorentzian peak, Nd is the particle thickness and ξ is the lattice strain. From the fittings in Figure 6, ω_L is expected to have a linear behavior with $q_{(00\ell)}$, where the intercept is related to the particle thickness and the slope to the lattice strain. Figure 7 shows the results of WH analysis.



225

226

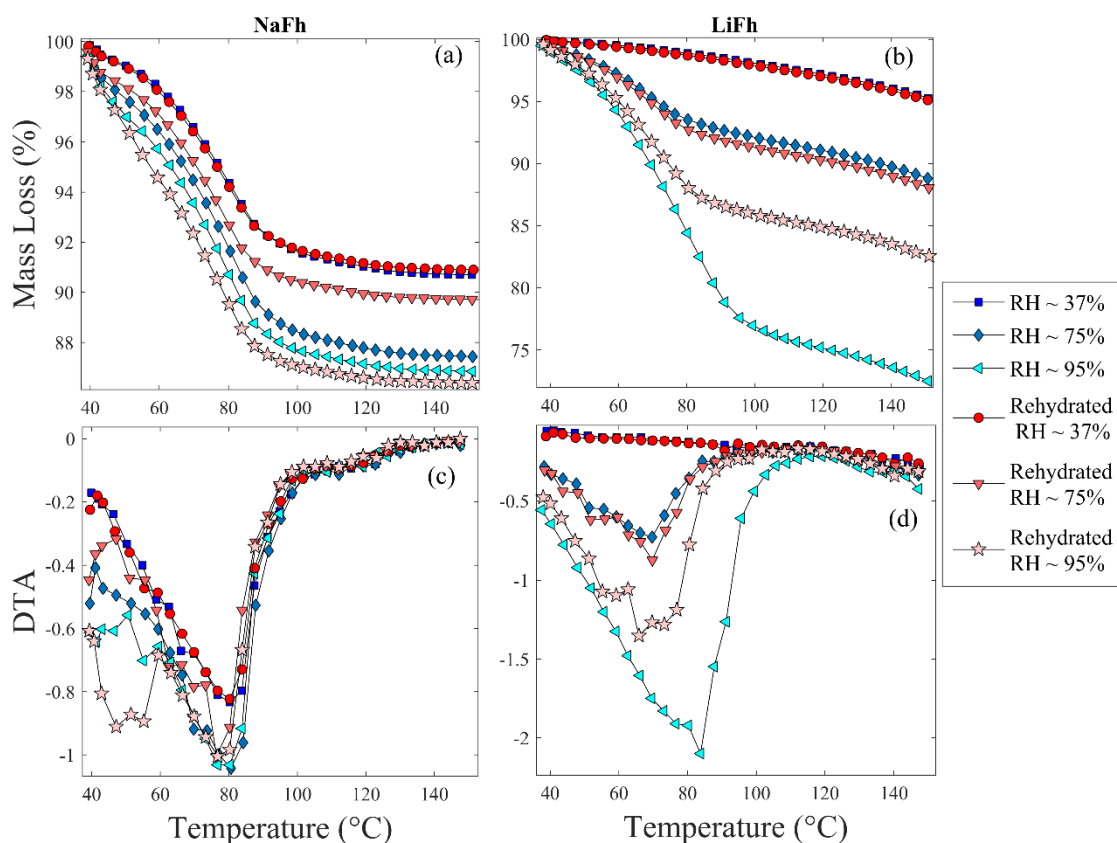
227

Figure 7: (Left) straight lines showing a linear behavior between ω_L and $q_{(00\ell)}$ with an exception for 1.5WL. (Right) particle thickness Nd and lattice strain ξ obtained from the linear fits.

228 From Figure 7 significant increasing in the particles thickness is observed in the
 229 transition from ≈ 34 nm at 0WL to ≈ 150 nm at 1 and 2WL. However, for 1.5WL the particle
 230 thickness decreases to ≈ 30 nm. Such behavior is consistent to our previous finding on NiFh²⁸
 231 where a similar transition state was reported. The intercalated water does not occupy the
 232 interlayer space homogeneously resulting in a broadening of the Bragg peak and consequently
 233 uncertainties in the analysis. The lattice strain remains approximately constant for lower
 234 hydration states and increases for 2WL state due to the degree of freedom of the water mobility
 235³³.

236 3.2 TGA and DSC results

237 Smectites are known to have different types of H₂O populations¹⁶ adsorbed in the
 238 intraparticle and interlayer spaces. TGA measurements are ideal to quantify the total amount of
 239 adsorbed H₂O, which is function of relative humidity. Figure 8 shows the mass loss as function
 240 of temperature for samples initially (and rehydrated overnight) at $\sim 37\%$, $\sim 75\%$ and $\sim 95\%$ for
 241 both NaFh and LiFh prepared at different initial conditions.



242

243 **Figure 8:** TGA experiments performed on NaFh and LiFh prepared at different RH. Mass loss as function of
 244 temperature for (a) NaFh and (b) LiFh. The DTA for these curves is shown at (c) for NaFh and at (d) for LiFh.

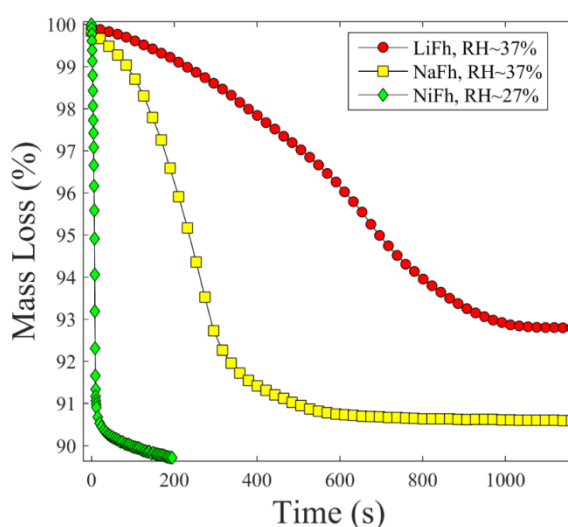
245

246

The samples were prepared at RH indicated by the red lines in Figure 4. The mass loss as function of temperature and its derivative (DTA), should give information about the

247 desorption process in smectites. NaFh, in Figure 8(a), at 37% is at 1WL state, while at 70% it
 248 will be at 1WL state for the preheated sample or at 2WL for the no-preheated sample and at
 249 90% the sample is at 2WL. For LiFh, the 37% curve represent the amount of H₂O in 1WL state.
 250 At 75% the curves of hydrated and rehydrated are shown to have similar amount of adsorbed
 251 H₂O, this could be due to the rehydrated smectite (related to preheated sample in Figure 4)
 252 being close to the transition between the 1.5WL to 2WL state and a slightly deviation at the RH
 253 can cause the sample state to change. While for RH~90% there are clearly differences in the
 254 hydrated and rehydrated sample and this can also be observed in Figure 4 where the no-
 255 preheated sample is at 3WL regime and the preheated is at 2WL. The DTA is sensitive to the
 256 subtle changes in the mass loss as function of temperature, where the inflection points in these
 257 curves represents structural transitions within the sample. In Figure 8(c-d) both NaFh and LiFh
 258 show a broad inflection point around 80°C. According to Altoé et al ²⁸ and a QENS study on
 259 montmorillonite ^{16, 27} these inflections points can be associated with intraparticle H₂O
 260 populations, which can be deconvoluted in two types: the surface H₂O at the macropores, and
 261 the H₂O confined in the mesopores within smectite particles space. The inflection point at
 262 ≈120°C for NaFh and ≈140°C for LiFh is related to the interlayer H₂O coordinated with the
 263 cation. The TGA is in agreement with the XRD analysis shown above.

264 To compare the amount of water loss as function of cation, NaFh and LiFh samples
 265 at RH 37%, were heated to 150 °C and the mass loss was measured as a function of time. The
 266 result is shown in Figure 9 and it is compared with NiFh from reference ³⁴.



268
 269 **Figure 9:** Mass loss as a function of time for LiFh and NaFh at RH 37% heated to 150 °C. The results are
 270 compared with NiFh from reference²⁸.

271 Figure 9 demonstrate that NiFh loses 11% of its total mass faster than NaFh and LiFh.
 272 NaFh loses 9% of its total mass until 600 seconds where there is no significant mass loss, while
 273 LiFh takes 1000 seconds to lose 7% of its total mass. The H₂O appears to be more loosely bound
 274 in NiFh, this is explained by higher d-spacing in the smectite layers. Figure 9 also shows that
 275 NaFh adsorbs more H₂O than LiFh ($\approx 2\%$), this is in agreement with Figure 4 since the d-
 276 spacing for NaFh at RH 37% is slightly higher than LiFh. Meanwhile, LiFh holds adsorbed
 277 H₂O longer since Li⁺ has smaller ionic and therefore H₂O is more strongly bound.

278

279

4 DISCUSSION

280

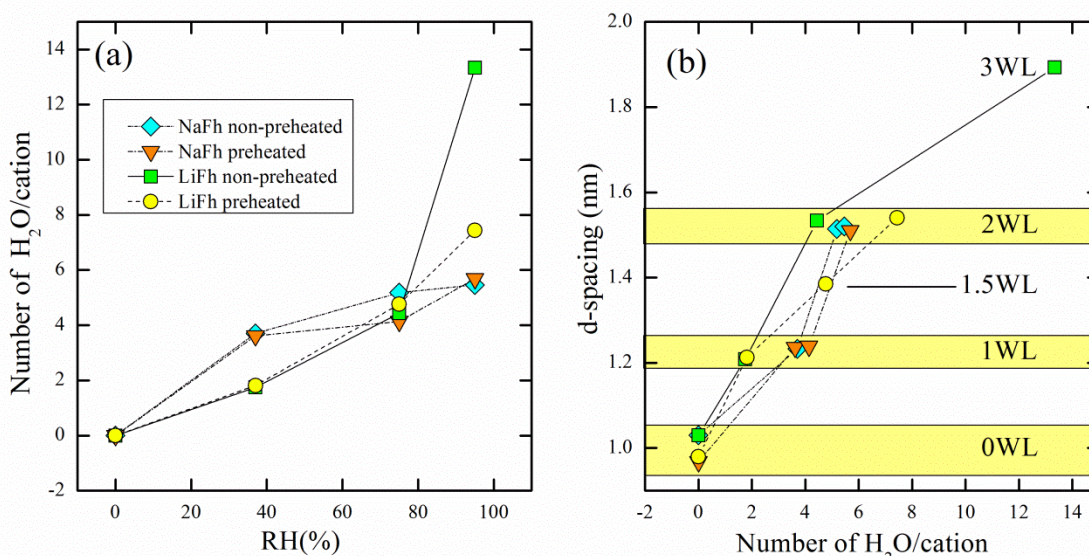
281

282

283

284

Using the information contained in the TGA analysis it is possible to calculate the
 number of interlayer cations per *mg* of sample. Assuming that all the mass loss in Figure 8 is
 only related to adsorbed H₂O, then the total amount of H₂O is calculated as function of RH.
 This allows a direct estimation of the number of H₂O molecules per cation. The result in then
 presented in Figure 10.



285

286

Figure 10: Relative Humidity versus Number of Layer per cation.

287

288

289

290

291

292

293

294

Figure 10(a) shows the number of H₂O/cation as function of RH, which is related to d-spacing
 shown in Figure 4. Consequently, the d-spacing as function of the number H₂O/cation is also obtained,
 as shown in Figure 10(b). This analysis demonstrate that the number of H₂O/cation between 1.75 to
 3.7 points to a 1WL state, between 4.13 to 7.72 points to a 2WL state and for LiFh a number of 13.34
 represents a 3WL state. These results are in agreement with the literature^{18-20, 27, 32-33, 35-36}.

According to references^{18, 33} 1.5WL state is a stable hydrate state, where the Li⁺ (in
 LiFh) goes from an inner-sphere complex, which is a position close to the clay layers, to a
 position located near the middle of the interlayer space forming an outer-sphere complex.

295 However, other studies such as ¹³ argue that 1.5WL state is structural or chemical
296 heterogeneities in the sample responsible for the interstratification of 1WL and 2WL resulting
297 in average d-spacing. The present results indicate that the 1.5WL state is not visible for the
298 preheated sample, but for the non-preheated LiFh there is a minimum in the FWHM in this
299 region indicating a potential stable hydration state. According to reference¹⁴ for the pure
300 hydration states, the particle sizes are similar. It can be noted from the XRD data that the 0WL
301 and 1.5WL are less linear, which gives potential problems for the Bragg peak modeling of
302 Figure 6. The (00 l) peaks from the 0WL state are very close to neighbor peaks which causes
303 uncertainties in the peak adjusted parameters. The same issue can be observed in the 1.5WL
304 data where the nonlinearity is even more pronounced bordering the limit of the WH analysis.
305 This point to a possible metastable state, since the particle size of hydrated states is
306 approximately the same.

307

308 CONCLUSION

309 We studied the water adsorption as function of the relative humidity of both Na-, Li-
310 fluorohectorite at different thermal treatments: preheated to 150 °C and non-preheated. The
311 samples were analyzed in-situ using XRD and later the amount of water was quantified using
312 TGA.

313 From the XRD measurements, the thermally treated samples d-spacing showed a
314 significant difference compared to the non-treated ones. Some of the hydration states were
315 suppressed for the transition to a higher hydrated state was achieved in a higher relative
316 humidity condition. For LiFh, the W-H analysis was performed to further investigate the effect
317 of increased relative humidity on the particle thickness and strain, showing a peak broadening
318 at the 1.5WL state, confirming the observations of the (001) Bragg peak. From TGA
319 measurements, the pre-heated samples (called rehydrated) demonstrated to adsorb less water
320 than the non-preheated ones and results are in agreement with the XRD data. This can be
321 attributed to the hysteresis effect during hydration. In the XRD data the pre-heated samples
322 show a different hydration path than the non-preheated, one of the factors might be due to a
323 change in the layer charge during the thermal treatment, and this has been observed to make
324 clays to adsorb less water, which is confirmed by our TGA experiments.

325 Combining the results from both XRD and TGA, the number of water molecules per
326 cation was obtained for each sample. The numbers are also in agreement with previous results
327 of NMR, QENS and simulations.

328

329 REFERENCES

- 330 1. Sellin, P.; Leupin, O. X., The Use of Clay as an Engineered Barrier in Radioactive-Waste Management -
 331 a Review. *Clays and Clay Minerals* **2013**, *61*, 477-498.
- 332 2. Michels, L., et al., Intercalation and Retention of Carbon Dioxide in a Smectite Clay Promoted by
 333 Interlayer Cations. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 8775.
- 334 3. Espinoza, D. N.; Santamarina, J. C., Clay Interaction with Liquid and Supercritical Co₂: The Relevance
 335 of Electrical and Capillary Forces. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2012**, *10*, 351-362.
- 336 4. dos Santos, E. C., et al., Ciprofloxacin Intercalated in Fluorohectorite Clay: Identical Pure Drug Activity
 337 and Toxicity with Higher Adsorption and Controlled Release Rate. *Rsc Advances* **2017**, *7*, 26537-26545.
- 338 5. Iiescu, R. I.; Andronescu, E.; Ghitulica, C. D.; Voicu, G.; Ficai, A.; Hoteteu, M., Montmorillonite-
 339 Alginate Nanocomposite as a Drug Delivery System Incorporation and in Vitro Release of Irinotecan.
 340 *International Journal of Pharmaceutics* **2014**, *463*, 184-192.
- 341 6. Oueslati, W.; Ben Rhaïem, H.; Amara, A. B., Xrd Investigations of Hydrated Homoionic Montmorillonite
 342 Saturated by Several Heavy Metal Cations. *Desalination* **2011**, *271*, 139-149.
- 343 7. Pascual, C. M.; Arguelles, A.; Leoni, M.; Khainakov, S. A.; Blanco, J. A., Location of Ni²⁺ in Nickel-
 344 Intercalated Vermiculites. *Applied Clay Science* **2014**, *91-92*, 79-86.
- 345 8. Salles, F.; Bildstein, O.; Douillard, J. M.; Jullien, M.; Raynal, J.; Van Damme, H., On the Cation
 346 Dependence of Interlamellar and Interparticular Water and Swelling in Smectite Clays. *Langmuir* **2010**, *26*, 5028-
 347 5037.
- 348 9. Bergaya, F.; Lagaly, G., Chapter 7.1 - Purification of Natural Clays. In *Developments in Clay Science*,
 349 Faïza, B.; Gerhard, L., Eds. Elsevier: 2013; Vol. Volume 5, pp 213-221.
- 350 10. Laird, D. A., Model for Crystalline Swelling of 2:1 Phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals* **1996**, *44*,
 351 553-559.
- 352 11. Dazas, B.; Lanson, B.; Breu, J.; Robert, J.-L.; Pelletier, M.; Ferrage, E., Smectite Fluorination and Its
 353 Impact on Interlayer Water Content and Structure: A Way to Fine Tune the Hydrophilicity of Clay Surfaces?
 354 *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *181*, 233-247.
- 355 12. Sato, T.; Watanabe, T.; Otsuka, R., Effects of Layer Charge, Charge Location, and Energy Change on
 356 Expansion Properties of Dioctahedral Smectites. *Clays and Clay Minerals* **1992**, *40*, 103-113.
- 357 13. Ferrage, E., Investigation of the Interlayer Organization of Water and Ions in Smectite from the Combined
 358 Use of Diffraction Experiments and Molecular Simulations. A Review of Methodology, Applications, and
 359 Perspectives. *Clays and Clay Minerals* **2016**, *64*, 348-373.
- 360 14. da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Maloy, K. J.; Lutnaes, S. B., Synchrotron X-Ray Scattering
 361 Studies of Water Intercalation in a Layered Synthetic Silicate. *Physical Review E* **2002**, *66*, 011303.
- 362 15. da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Maloy, K. J., Hydration Transitions in a Nanolayered Synthetic
 363 Silicate: A Synchrotron X-Ray Scattering Study. *Physical Review B* **2003**, *67*, 094114.
- 364 16. Bordallo, H. N.; Aldridge, L. P.; Churchman, G. J.; Gates, W. P.; Telling, M. T. F.; Kiefer, K.; Fouquet,
 365 P.; Seydel, T.; Kimber, S. A. J., Quasi-Elastic Neutron Scattering Studies on Clay Interlayer-Space Highlighting
 366 the Effect of the Cation in Confined Water Dynamics. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 13982-13991.
- 367 17. Tenorio, R. P.; Alme, L. R.; Engelsberg, M.; Fossum, J. O.; Hallwass, F., Geometry and Dynamics of
 368 Intercalated Water in Na-Fluorohectorite Clay Hydrates. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 575-580.
- 369 18. Tenorio, R. P.; Engelsberg, M.; Fossum, J. O.; da Silva, G. J., Intercalated Water in Synthetic
 370 Fluorohectorite Clay. *Langmuir* **2010**, *26*, 9703-9709.
- 371 19. Schnetzer, F.; Johnston, C. T.; Premachandra, G. S.; Giraudo, N.; Schuhmann, R.; Thissen, P.; Emmerich,
 372 K., Impact of Intrinsic Structural Properties on the Hydration of 2:1 Layer Silicates. *ACS Earth and Space*
 373 *Chemistry* **2017**, *1*, 608-620.
- 374 20. Yesilbas, M.; Holmboe, M.; Boily, J. F., Cohesive Vibrational and Structural Depiction of Intercalated
 375 Water in Montmorillonite. *Acs Earth and Space Chemistry* **2018**, *2*, 38-47.
- 376 21. Honorio, T.; Brochard, L.; Vandamme, M., Hydration Phase Diagram of Clay Particles from Molecular
 377 Simulations. *Langmuir* **2017**, *33*, 12766-12776.
- 378 22. Hsiao, Y.-W.; Hedström, M., Swelling Pressure in Systems with Na-Montmorillonite and Neutral
 379 Surfaces: A Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 26414-26423.
- 380 23. Tambach, T. J.; Bolhuis, P. G.; Hensen, E. J. M.; Smit, B., Hysteresis in Clay Swelling Induced by
 381 Hydrogen Bonding: Accurate Prediction of Swelling States. *Langmuir* **2006**, *22*, 1223-1234.
- 382 24. Neaman, A.; Pelletier, M.; Villieras, F., The Effects of Exchanged Cation, Compression, Heating and
 383 Hydration on Textural Properties of Bulk Bentonite and Its Corresponding Purified Montmorillonite. *Applied Clay*
 384 *Science* **2003**, *22*, 153-168.
- 385 25. Laird, D. A.; Shang, C., Relationship between Cation Exchange Selectivity and Crystalline Swelling in
 386 Expanding 2:1 Phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals* **1997**, *45*, 681-689.
- 387 26. Tamura, K.; Yamada, H.; Nakazawa, H., Stepwise Hydration of High-Quality Synthetic Smectite with
 388 Various Cations. *Clays and Clay Minerals* **2000**, *48*, 400-404.

- 389 27. Gates, W. P.; Aldridge, L. P.; Carnero-Guzman, G. G.; Mole, R. A.; Yu, D. H.; Iles, G. N.; Klapproth,
390 A.; Bordallo, H. N., Water Desorption and Adsorption Isotherms of Sodium Montmorillonite: A Qens Study.
391 *Applied Clay Science* **2017**, *147*, 97-104.
- 392 28. Altoe, M. A. S.; Michels, L.; dos Santos, B. C.; Droppa, R.; Grassi, G.; Ribeiro, L.; Knudsen, K. D.;
393 Bordallo, H. N.; Fossum, J. O.; da Silva, G. J., Continuous Water Adsorption States Promoted by Ni²⁺ Confined
394 in a Synthetic Smectite. *Applied Clay Science* **2016**, *123*, 83-91.
- 395 29. Grassi, G.; Michels, L.; Rozynek, Z.; Altoe, M. A. S.; dos Santos, E. C.; da Fonseca, C. L. S.; Droppa,
396 R., Jr.; Gholamipour-Shirazi, A.; Fossum, J. O.; da Silva, G. J., Cation Exchange Dynamics Confined in a Synthetic
397 Clay Mineral. *European Physical Journal-Special Topics* **2014**, *223*, 1883-1893.
- 398 30. Michels, L.; Ribeiro, L.; Pedrosa Mundim, M. S.; Sousa, M. H.; Droppa, R., Jr.; Fossum, J. O.; da Silva,
399 G. J.; Mundim, K. C., Exafs and Xrd Studies in Synthetic Ni-Fluorohectorite. *Applied Clay Science* **2014**, *96*, 60-
400 66.
- 401 31. Komadel, P.; Madejova, J.; Bujdak, J., Preparation and Properties of Reduced-Charge Smectites - a
402 Review. *Clays and Clay Minerals* **2005**, *53*, 313-334.
- 403 32. Yang, G. M.; Neretnieks, I.; Holmboe, M., Atomistic Simulations of Cation Hydration in Sodium and
404 Calcium Montmorillonite Nanopores. *Journal of Chemical Physics* **2017**, *147*.
- 405 33. Tambach, T. J.; Hensen, E. J. M.; Smit, B., Molecular Simulations of Swelling Clay Minerals. *Journal of*
406 *Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 7586-7596.
- 407 34. Altoé, M. A. S. Transições Entre Estados De Hidratação Em Nanossilicatos Sintéticos. Doctorate,
408 Universidade de Brasília, 2015.
- 409 35. Malikova, N.; Cadène, A.; Marry, V.; Dubois, E.; Turq, P., Diffusion of Water in Clays on the
410 Microscopic Scale: Modeling and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 3206-3214.
- 411 36. Mitra, S.; Prabhudesai, S. A.; Chakrabarty, D.; Sharma, V. K.; Vicente, M. A.; Embs, J. P.;
412 Mukhopadhyay, R., Dynamics of Water in Synthetic Saponite Clays: Effect of Trivalent Ion Substitution. *Physical*
413 *Review E* **2013**, *87*.

414