



Universidade de Brasília

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB

INSTITUTO DE FÍSICA – IF

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
LABORATÓRIO DE SISTEMAS COMPLEXOS

TRANSIÇÕES ENTRE ESTADOS DE HIDRATAÇÃO EM NANOSSILICATOS
SINTÉTICOS

MARIO ALBERTO SIMONATO ALTOÉ

*Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de Brasília como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor em Física.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Geraldo José da Silva*
CO-ORIENTADOR: *Prof. Dr. Jon Otto Fossum*

Brasília –DF

Outubro - 2015

MARIO ALBERTO SIMONATO ALTOÉ

TRANSIÇÕES ENTRE ESTADOS DE HIDRATAÇÃO EM NANOSSILICATOS
SINTÉTICOS

MARIO ALBERTO SIMONATO ALTOÉ

*Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de Brasília como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor em Física.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Geraldo José da Silva*
CO-ORIENTADOR: *Prof. Dr. Jon Otto Fossum*

Brasília - DF

Outubro - 2015

“Viver!
E não ter a vergonha
De ser feliz
Cantar e cantar e cantar
A beleza de ser
Um eterno aprendiz...”

Ah meu Deus!
Eu sei, eu sei
Que a vida devia ser
Bem melhor e será
Mas isso não impede
Que eu repita
É bonita, é bonita
E é bonita...”

(Eterno Aprendiz - Gonzaguinha)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me concedeu as oportunidades necessária para estar aqui hoje, permitindo a mim coragem, determinação e persistência para alcançar os objetivos e vencer os obstáculos.

Aos meus pais, Arcangelo Altoé e Claudia Marilene Simonanto Altoé, por me ensinarem a trabalhar e lutar por um sonho de um mundo melhor. À minha irmã, Laila Simonato Altoé, e toda a família pelo apoio e incentivos. À minha namorada, Sideni Torres, pela paciência, amor, carinho, estando comigo nos momentos alegres e nos momentos de desânimos.

Ao meu orientador, professor Dr. Geraldo José da Silva, a quem tenho profunda admiração, por me orientar, incentivar, aconselhar, ensinar e ajudar.

Ao Leander Michels, por tudo. Seria impossível descrever o quanto me ajudou nesta trajetória, nos momentos mais necessários e oportunos, principalmente no período quando estava na Noruega. A esses feitos só tenho a agradecer pela força e oportunidade para que até aqui eu chegasse.

Ao Marcus Bastos Lacerda Santos e Jon Otto Fossum, pelo apoio e co-orientação, pois a eficácia e a conclusão deste trabalho são relevantes devido à atuação e colaboração dos mesmos.

Aos colegas de pesquisa, Giovanni Grassi, Éverton Santos, Cyntia Larisse e Rodrigo Ledo, pelas conversas, brincadeiras e momentos de estudo.

À Universidade de Brasília, em especial ao Instituto de Física, pelo ambiente amigável que nos proporcionou a oportunidade de acesso ao curso, e também pela magnificência de instrução e aprendizagem.

Aos funcionários, Sandra e Thales, da secretaria de Pós-Graduação da Física, pelos auxílios. O meu respeito pelo trabalho.

Agradeço ao Alexandre “Turista”, do Instituto de Física. Aos colegas do Instituto, obrigado pelo apoio, em especial aos meus amigos Junior, Thiago, Queila, Nadia, Zeh, Neymar, Carlos, Lucélia, Mônica, Tatiana e Andriele.

À CAPES, pela concessão da bolsa e pelo PDSE (processo número BEX4792 / 14-9. L).

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e ao pessoal técnico das linhas de feixe, em especial ao Antônio Gasperini, Fabio Zambello e Vinícius Fonseca, pela sua total assistência no LNLS.

À Heloisa N. Bordallo e ao José Pereira, pela assistência nas medições de TGA e reconhecimento ao apoio do Carlsbergfondets (subvenção número Ref: 2013_01_0589).

Ao Instituto de Química, por permitir a utilização do aparelho de raios X.

Por fim, agradeço a todos que me ajudaram de uma forma ou de outra.

RESUMO

O grande interesse científico e tecnológico em nanossilicatos está relacionado à sua capacidade de inchar, causada mais comumente pela interação com a água, que é naturalmente encontrada intercalada nesses materiais. Os nanossilicatos são usados para a captura de dióxido de carbono, armazenamento de lixo nuclear, remoção de materiais pesados e liberação de fármacos. Por isso, entender sua interação com a água é de extrema importância.

Os nanossilicatos estudados nesta tese são as fluorohectoritas, as quais são usadas como material modelo para representar argilas naturais, e, como são sintetizadas, as fluorohectoritas possuem uma distribuição de cargas mais homogênea e significativamente menos impurezas.

Neste trabalho, foi estudada a intercalação de água no espaço interlamelar deste nanossilicato, em que Ni^{2+} , Li^+ , Na^+ são os cátions compensadores de carga. As técnicas de difração de raios X e análise termogravimétrica foram usadas para estudar as isotermas de adsorção de água, preparadas usando dois tipos de tratamento, pré-aquecidas e não pré-aquecidas.

Os resultados de difração de raios X para a Ni-fluorohectorita, obtidos a partir de uma troca catiônica de Li-fluorohectorita, mostram que as transições a partir do estado mono-hidratado não ocorrem de maneira discreta, como observado na Na-fluorohectorita e na Li-fluorohectorita, mas sim de maneira contínua. Adicionalmente, as hidratações em diferentes temperaturas mostram que as transições também são altamente dependentes da história de preparação das amostras. Essas observações indicam a presença de vários tipos de complexos Ni^{2+} -água, presentes no espaço interlamelar, que podem influenciar os estados de hidratação dos nanossilicatos. Este, por sua vez, pode estar relacionado com conclusões anteriores, em que foi relatado um complexo do tipo Ni-brucita coexistente com a Ni-fluorohectorita. No entanto, essa hipótese foi tomada com cuidado, uma vez que os presentes resultados podem estar ligados com outros tipos de complexos, tais como o Ni^{2+} hexaaqua.

Acredita-se que esses resultados possam ser estendidos para outros tipos de nanossilicatos cujos cátions interlamelares são metais de transição. Isso, conseqüentemente, tem efeitos práticos na físico/química de materiais ou em outras áreas onde nanossilicatos são importantes, como armazenamento de dióxido de carbono ou lixo nuclear e remoções de metais pesados do meio ambiente.

Palavras-chaves: Difração de raios X; estados de hidratação; umidade relativa; adsorção; tratamento térmico; expansão cristalina; troca catiônica; Ni²⁺ hexaaqua.

ABSTRACT

The large scientific and technological interest in smectites is connected to their ability to swell, most commonly caused by their interactions with water, which is naturally found intercalated in smectites. Therefore whether smectites are used for, carbon dioxide capture, nuclear waste storage, heavy metal removal or for drug delivery, understanding their interactions with water is of paramount importance.

The smectite studied here is the synthetic fluorohectorite, which has been used as a clean model material representing natural smectite clays, as synthetic smectite fluorohectorite has more homogeneous charge distribution and significantly fewer impurities than its natural counterparts.

Here we show the intercalation of water into the smectite interlayer nano-space with Ni^{2+} , Li^+ , Na^+ as the charge compensating cations. We have used X-ray diffraction and thermogravimetric analysis to study the water adsorption isotherm prepared using two different sets of samples: one pre-heated and the other non-pre-heated. X-ray diffraction results show that the transition upon water adsorption from the monohydrated state does not occur in abrupt steps as is commonly observed in Li-fluorohectorite and Na-fluorohectorite, but rather it displays a continuous development. In addition, the hydration at different temperatures shows that the transitions also are highly dependent on the sample history. Our observations indicate that the presence of various types of Ni^{2+} -water complexes in the interlayers might influence the hydration states of the smectite. This can in turn be related to our previous findings, where it was reported that Ni-brucite complex coexist with Ni-fluorohectorite. However, this assumption has to be taken with care, since the hypothesis that our results can be connected to other types of Ni^{2+} -water complex, such as Ni^{2+} hexaaqua, cannot be fully discarded.

We also explore the idea that the present observations can be extended to other smectites with transition metals as interlayer charge compensating cations, and consequently have significant practical effects in materials science as well as in other areas where smectite clays are important, such as carbon dioxide or nuclear waste storage and heavy metal removal from the environment.

Keywords: X-ray diffraction; hydration states; relative humidity; adsorption; Thermal treatment; crystalline swelling; cation exchange; Ni²⁺ hexaaqua.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| RESUMO | iii |
| ABSTRACT..... | v |
| Lista de Figuras | x |
| Lista de Tabela | xv |
| Lista de Abreviaturas e Acrônimos | xvi |
| Introdução..... | 1 |
| Capítulo 1 | 2 |
| 1 Argilas | 3 |
| 1.1 Subgrupo das Argilas..... | 5 |
| 1.2 Poros..... | 6 |
| 1.3 Intercalação de água..... | 6 |
| 1.4 Esmectitas..... | 9 |
| 1.5 Célula Unitária Padrão | 10 |
| 1.6 Subgrupos..... | 10 |
| Capítulo 2 | 17 |
| 2 Raios X..... | 18 |
| 2.1 Introdução | 18 |
| 2.2 Luz Síncrotron..... | 18 |
| 2.3 Espalhamento de RaiosX..... | 20 |
| 2.8 Uma Molécula | 27 |
| 2.9 Um Cristal | 28 |
| 2.10 Caso real..... | 31 |
| 2.11 Intensidade de raios X para nanossilicatos lamelares..... | 32 |
| Capítulo 3 | 34 |

| | | |
|------------|--|-----|
| 3 | Metodologia | 35 |
| 3.1 | Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)..... | 38 |
| 3.2 | Norwegian University of Science and Technology (NTNU)..... | 41 |
| 3.3 | Niels Bohr Institute, University of Copenhagen | 46 |
| Capítulo 4 | | 50 |
| 4 | Estados de hidratação contínuos e dinâmica da troca catiônica de íons confinados em esmectitas | 51 |
| 4.1 | Dinâmica da mudança de cátion..... | 51 |
| 4.2 | Estados contínuos de hidratação em Ni^{2+} confinados em esmectitas. 60 | |
| Capítulo 5 | | 79 |
| 5 | Perfis de difusão de umidade relativa..... | 80 |
| 5.1 | Métodos | 80 |
| 5.2 | Resultados experimentais: | 81 |
| 5.3 | Discussão..... | 86 |
| 5.4 | Conclusão | 88 |
| Capítulo 6 | | 89 |
| 6 | Conclusões..... | 90 |
| Capítulo 7 | | 92 |
| 7 | Trabalhos em andamento / Futuros..... | 93 |
| 7.1 | Medidas de Nêutrons no Institut Laue Langevin (ILL)..... | 93 |
| 7.2 | Medida de espalhamento de raios X no European Synchrotron Radiation Facility (ERSF)..... | 94 |
| 7.3 | Medida de espalhamento de raios X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). | 96 |
| | Referências Bibliográficas | 99 |
| | Apêndices | 108 |
| I | Umidade..... | 109 |

| | |
|----------------|-----|
| Anexos I..... | 111 |
| Anexo II..... | 123 |
| Anexo III..... | 152 |
| Anexo IV | 177 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1: (a) Átomo de silício ligado a quatro oxigênios; (b) Átomo de magnésio ligado a quatro átomos de oxigênio e duas hidroxilas. | 4 |
| Figura 1.2: Diagrama esquemático da estrutura de camadas. (a) Camada 1:1 normalmente sem carga elétrica líquida; (b) Camada 2:1 com carga líquida nula; (c) Camada 2:1 com um cátion entre as camadas e (d) Camada 2:1+1 com a folha octaédrica entre as camadas positivamente carregadas. | 5 |
| Figura 1.3: Representação da água adsorvida na superfície de grão, absorvida no espaçamento lamelar e cristalina (hidroxila) dentro da estrutura, onde t refere-se à camada tetraédrica e às camadas octaédricas. | 7 |
| Figura 1.4: Esquema de argilas esmectitas em três estados de hidratação diferentes..... | 8 |
| Figura 1.5: a) grãos de argila; b) partícula de argila na escala microscópica formada por aglomeração de camadas; c) configuração de uma camada dentro da partícula; d) partícula de argila em escala atômica. | 9 |
| Figura 1.6: Pico (001) do NaFh para 0WL, 1WL, 2WL à temperatura de 20 °C. | 12 |
| Figura 1.7: Comportamento do pico (001) do NaFh para umidades relativas de 0 a 100%. Visão 3D da Figura 1.6..... | 13 |
| Figura 1.8: Pico (001) do LiFh para 0WL, 1WL, 1,5WL, 2WL à temperatura de 20 °C. | 14 |
| Figura 1.9: Comportamento do pico (001) do LiFh para umidades relativas de 0 a 100%. Visão 3D da Figura 1.8..... | 14 |
| Figura 1.10: Pico (001) do NiFh para 0WL, 1WL, 1,5WL, 2WL à temperatura de 20 °C. | 15 |
| Figura 1.11: Comportamento do pico (001) do NiFh para umidades relativas de 0 a 100%. Visão 3D da Figura 1.10..... | 16 |
| Figura 2.1: Foto do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). | 19 |
| Figura 2.2: Experimento de espalhamento genérico usado para determinar $d\sigma/d\Omega$, que é proporcional à razão das intensidades dos campos incidente e espalhado. O detector está localizado a uma distância R da amostra e a um ângulo sólido $\Delta\Omega$. Figura adaptada da referência [55]. | 22 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.3: (a) Oscilação de um elétron devido ao campo elétrico de um feixe de raios X incidente; (b) geometria da onda esférica espalhada $\sin \Psi = -\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'$. Figura adaptada da referência [55]..... | 23 |
| Figura 2.4: Espalhamento elástico de um feixe de raios x entre dois elétrons. (a) O raio-X espalhado é observado na direção k' ; (b) Vetor Q definido pela diferença de fase entre as ondas incidentes e as espalhadas (como consta na referência [55]). | 25 |
| Figura 2.5: Condição para interferência construtiva num plano cristalino..... | 28 |
| Figura 2.6: Espalhamento em um cristal. As moléculas são organizadas em redes com o vetor posição R_n e r_n | 29 |
| Figura 2.7: Gráfico da eq. (2.28) para os casos de $N = 10$ e $N = 100$ | 31 |
| Figura 3.1: a) Esquema do porta-amostra, que consiste numa placa de aquecimento, mantida dentro de um porta-amostracilíndrico, fechado em conjunto com um sensor de umidade / temperatura; b) Partículas de argila mineral; c) Estrutura das camadas de uma Fh com um cátion de Ni^{2+} confinado no espaço interlamelar célula unitária (d_{001})..... | 36 |
| Figura 3.2: Controle de umidade relativa, central dos controladores mássicos, sensor de umidade, leitor do sensor de umidade, válvula de sentido de fluxo e saturador. | 38 |
| Figura 3.3: (a) Controlador P.I.D do forno (construído pelo corpo técnico do LNLS); (b) Central eletrônica de controladores mássicos <i>MKS Instruments 247 Four Channel Power Supply / Readout</i> | 39 |
| Figura 3.4: Porta-amostra no centro do goniômetro. Os tubos de vácuo à direita e à esquerda são dos raios X incidentes e espalhados, respectivamente. A amostra, no centro do porta-amostra, em ambiente controlado, para condução dos experimentos de difração de raios X na linha XRD2 do LNLS. | 40 |
| Figura 3.5: Posicionamento do cristal analisador de Germânio na reflexão (111) antes do detector..... | 41 |
| Figura 3.6: Equipamento de espalhamento de raios X NanoSTAR, da Bruker AXS, ligado a uma fonte de impacto de elétrons estacionário Xenocs com anodo de cobre. | 42 |
| Figura 3.7: (a): Foto da célula fechada com duas janelas de kapton; (b): Foto do interior da célula mostrando o suporte metálico com o orifício onde a amostra, em pó, é colocada. | 43 |

- Figura 3.8: À esquerda, esquema da montagem experimental. À direita, uma bomba peristáltica foi utilizada para gerar vapor de água em um saturador com água, enquanto o ar seco é gerado bombeando ar em um recipiente com sílica gel.44
- Figura 3.9: À esquerda, frente e verso do porta-amostra com a amostra dentro do capilar. À direita, geometria do espalhamento usando um detector bidimensional.45
- Figura 3.10: Diagrama de um equipamento para análises Termogravimétricas (como consta em [59]).....46
- Figura 3.11: Esquema de um equipamento de análise de calorimetria diferencial. (a) DSC com fluxo de calor; (b) DSC com compensação de potência (Figura adaptada de [60]).....47
- Figura 3.12: (a) TG 209 F1 LIBRA e cilindro de gás nitrogênio; (b) DSC 214 Polyma, banho térmico e garrafa de hidrogênio líquido.48
- Figura 4.1: Picos de Bragg (001) originais do LiFh e NiFh. Ambas as curvas foram ajustadas com o modelo pseudo-Voigt.54
- Figura 4.2: As amostras em pó extraídas de uma solução aquosa original de LiFh e NiCl₂ 6(H₂O) recolhidas em momentos diferentes após a preparação inicial para: a) pH = 2 e b) pH = 7; c) A amostra em pó extraída de uma solução aquosa de Ni-Fh tradicional e LiCl coletadas cinco minutos após a preparação inicial a pH = 2.55
- Figura 4.3: As posições de pico do NiFh tradicional, as amostras extraídas a partir da solução aquosa de LiFh com o sal de NiCl₂ 6(H₂O) como função do tempo para um pH = 2 e pH = 7 e a amostra extraída da solução aquosa de NiFh tradicional com LiCl. Lembrando que a posição do pico do LiFh original é 5,211 nm⁻¹, que não aparece nessa escala.56
- Figura 4.4: Representação de a) troca catiônica da LiFh original para NiFh; b) Apenas poucos Ni²⁺ são necessários para alterar o espaço intercalar da amostra para um semelhante ao do NiFh; c) troca catiônica do NiFh tradicional para LiFh; d) O espaço interlamelar observado aos 5 minutos é semelhante ao NiFh, sugerindo que o $d_{(001)}$ só irá diminuir, após a maior parte do Ni²⁺ deixar o espaço interlamelar.....58
- Figura 4.5: Difratomogramas do NiFh em cada valor de RH medido no intervalo de 0 a 100%. Os Difratomogramas foram obtidos pelos quatro métodos de preparação diferentes: amostra pré-aquecida para T = 20 °C, não pré-aquecida 20 °C, pré-aquecida 70 °C e não pré-aquecida 70 °C, de cima para baixo respectivamente. O

pico de desidratação está no mais alto valor de q e, com o aumento da RH, os picos movem para valores menores de q62

Figura 4.6: Representação dos estados de hidratação estáveis com as correspondentes RH para T=20 °C pré-aquecida, T=20 °C não pré-aquecida, T=70 °C pré-aquecida e T=70 °C não pré-aquecida, de cima para baixo respectivamente. ...63

Figura 4.7: FWHM em função do vetor de espalhamento q para a amostra pré-aquecida medida a T = 20 °C. Os estados de hidratação (símbolos grandes) têm o menor FWHM em suas regiões convergentes em comparação com os picos de transição.....64

Figura 4.8: a) NiFh desidratada com o cátion Ni²⁺ e a Ni-brucita podem estar coexistindo entre as camadas e b) estrutura de hidratação Ni²⁺hexaágua, o que ocorre em alta umidade relativa. As outras H₂O intercaladas não são mostradas.66

Figura 4.9: Distância de empilhamento d_{001} em função do RH. O valor de d_{001} está relacionado com a quantidade de água dentro do espaço intercalar. A inserção mostra a transição contínua do pico I para o pico II. A transição de pico II para o pico III não é abrupta, como é evidente, pois d_{001} cresce continuamente. A janela de zoom (painel da direita) mostra o ajuste de um modelo tipo Avrami (Eq. (4.2)).....67

Figura 4.10: XRD (00 l) intensidades das amostras NiFh em diferentes RH. Neste caso, a utilização de um cristal analisador faz com que a contribuição seja fundamental para o alargamento da linha negligenciável.70

Figura 4.11: Ajuste dos perfis de Lorentiz para os picos (00 l). O uso do cristal analisador faz com que a ampliação da linha da contribuição instrumental seja insignificativa. Os picos (001) e (002) são muito intensos para serem plotados na mesma escala no difratograma completo.....71

Figura 4.12: a) Gráfico de Williamson-Hall, para valores de RH a 0%, 2,5%, 85% e 95%, com a inclinação e intercepção dando a tensão média e a espessura média das partículas, respectivamente; b) A espessura das partículas e o *strain* (inserção).72

Figura 4.13: TGA (a) e DSC (b) da NiFh e hidróxido de níquel (brucita) em função da temperatura. A variação da derivada do TGA pode estar relacionada com os picos observados no DSC. O pico a 82 °C pode ser relacionado com a água presente no mesmo espaço intrapartícula, enquanto nos picos a 150 °C e 270 °C a água é da intercamada. A Ni-brucita tem um pico a 100 °C e outro a 310 °C, que estão relacionados com dessorção da água e degradação da brucita, respectivamente. ...73

| | |
|--|----|
| Figura 4.14: A quantidade de massa perdida com base na isotérmica a 70 ° C e 150 ° C. | 75 |
| Figura 5.1: O espaçamento d como uma função d da umidade relativa para a NaFh (painel da esquerda) e para a LiFh (painel da direita). Os estados de hidratação estáveis, OWL \leftrightarrow 3WL, estão nos planos correspondentes. As inserções mostram um zoom da região de 1WL para ambas as amostras. | 80 |
| Figura 5.2: Espaçamento d como uma função do tempo para as 19 coordenadas espaciais ao longo da amostra quase unidimensional. As posições estão separadas por 1,0 mm e X_1 corresponde à extremidade úmida da amostra, enquanto x_{19} é a última posição medida. | 81 |
| Figura 5.3: Transporte da água (RH) em função do tempo. Cada curva corresponde a uma posição espacial x ao longo da amostra. $x = 0$ corresponde à posição da amostra em contato com o reservatório de vapor de água. As linhas contínuas representam as funções <i>spline</i> que foram ajustadas aos dados. | 82 |
| Figura 5.4: Umidade Relativa como uma função da posição (Δx). Cada curva corresponde a um tempo de medida. O intervalo de tempo entre duas curvas adjacentes é 3h. | 83 |
| Figura 5.5: RH como função do parâmetro de difusão $\eta = x/t^{\gamma/2}$, com $\gamma = 1$. Para a NaFh o colapso da curva é satisfatório. Porém, para LiFh, não houve colapso. | 85 |
| Figura 5.6: Perfis de umidade da LiFh colapsada com $\gamma = 0.67 \pm 0.02$, o que significa um processo de difusão anômala (subdifusivo). | 86 |
| Figura 5.7: Posições para as umidades relativas RH = 65% para a NaFh e RH = 52% para o LiFh em função do tempo. A frente de propagação, representada por linhas contínuas, é proporcional à \sqrt{t} para a NaFh (difusão normal) e à $t^{0.335}$ para a LiFh (processo subdifusivo). | 87 |
| Figura 7.1: Foto do Institut Laue Langevin (ILL). Medidas de nêutrons da amostra de NiFh. | 94 |
| Figura 7.2: À esquerda, vista panorâmica do ESRF. À direita, detalhes dos experimentos. | 95 |
| Figura 7.3: Linha Swiss-Norwegian BM01A. | 95 |
| Figura 7.4: Foto do LNLS. Medidas de XRD. | 97 |
| Figura 7.5: Resultados preliminares da comparação da dinâmica de intercalação de CO ₂ e água em LiFh. | 97 |

LISTA DE TABELA

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1: <i>Beamlines</i> do Laboratório nacional de Luz Sincrotron (LNLS) (2013)..... | 20 |
| Tabela 4.1: Resumo preparação das amostras..... | 52 |
| Tabela 4.2: O valor médio da d_{001} , correspondente a cada tipo de pico (definido como I a IV na Figura 1.1). O valor de 1,146 nm, que é o d_{001} de OWL, é subtraído, a fim de calcular a quantidade de água "camadas" para o estado de hidratação estável. | 67 |
| Tabela 4.3: Ajuste dos parâmetros obtidos a partir da Eq. (4.1) e (4.2). | 69 |

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

0WL – Zero camada de água.

1WL – Uma camada de água.

1,5WL – Uma camada e meia de água.

2WL – Duas camadas de água.

3WL – Três camadas de água.

Borda K– Corresponde à retirada de um elétron do nível atômico 1s.

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês Differential Scanning Calorimetry).

FH – Argila fluorohectorita.

FWHM - Largura à meia altura (do inglês *full width at half maximum*).

HT – Modelo de Hendrix-Teller.

LiFH – Argila Lítio-fluorohectorita.

M-FH – Argila M-fluorohectorita.

NaFH – Argila Sódio-fluorohectorita.

NiFH – Argila Níquel-fluorohectorita

nWL – “N” camadas de água.

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.

- RH** - Umidade Relativa (do inglês Relative humidity).
- SAXS** - Espalhamento de Raios X a baixo ângulo. Do inglês: Small-angle X-ray scattering.
- SAXS1** - Sigla usada para representar uma linha de luz síncrotron de Espalhamento de Raios X a baixo ângulo no LNLS.
- 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 (do inglês Thermal gravimetric analysis).

INTRODUÇÃO

Este doutorado fez parte do programa de pós-graduação do Instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB), com período de um ano no Department of Physics at Norwegian University of Science and Technology (NTNU), em Trondheim, na Noruega, financiado pela CAPES, com concessão da bolsa pelo Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE) (processo número BEX 4792 / 14-9. L).

A presente tese contém trabalhos experimentais com o objetivo de compreender a difusão e a intercalação de água em nanossilicatos sintéticos, especificamente Li-fluorohectorita (LiFh), Ni-fluorohectorita (NiFh), Na-fluorohectorita (NaFh), com foco maior na NiFh. A principal técnica utilizada foi difração de raios X com grande parte dos experimentos sendo feitos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na cidade de Campinas, em São Paulo. Experimentos também foram feitos no European Synchrotron Radiation Facility (ERSF), em Grenoble, na França. Experimentos complementares foram feitos no Institut Laue-Langevin, em Grenoble, na França, usando a técnica de espalhamento de nêutrons quase-elástico (QENS). E também análise termogravimétrica no Niels Bohr Institute, University of Copenhagen na Dinamarca.

Esta tese está estruturada da seguinte forma:

- Capítulo 1 – Introdução sobre nanossilicatos;
- Capítulo 2 – Introdução das principais técnicas experimentais usadas;
- Capítulo 3 – Metodologia e instrumentos utilizados;
- Capítulo 4 – Resultados dos experimentos de troca catiônica e de intercalação de água em NiFh;
- Capítulo 5 – Resultados de intercalação e transporte de água em NaFh e LiFh;
- Capítulo 6 – Conclusões;
- Capítulo 7 – Trabalhos em andamento/futuros;
- Referências Bibliográficas;
- Apêndice e Anexos.

CAPÍTULO 1

Este capítulo é a respeito da amostra utilizada neste estudo, que é a argila sintética Fluorohectorita (Fh).

1 Argilas

As argilas¹ são nanossilicatos compostos de partículas micro-cristalinas de um pequeno grupo de minerais, sendo uns dos minerais mais abundantes no solo [1]. São utilizadas em uma grande variedade de processos industriais [2] e como matéria-prima para diversos produtos fabricados pelo homem, desde materiais de construção e cerâmica à catálise e armazenamento de lixo radioativo de alto nível de periculosidade.

Nos últimos anos, o estudo das argilas sob diversas condições físico-químicas se tornou de grande relevância devido ao interesse de perfuração de petróleo e armazenamento de dióxido de carbono, além dos já conhecidos desastres, causados pelo deslizamento de terra, e dos prejuízos de milhões de dólares devido ao entupimento de alguns poços de petróleo, entre outras possíveis aplicações nestes ramos [3]. Sua semelhança com outros materiais, tais como, sistemas coloidais, polímeros e cristais líquidos tem atraído foco significativo de cientistas de um amplo espectro interdisciplinar [4].

Argilas naturais contêm uma alta heterogeneidade e impurezas, o que dificulta o estudo e seu entendimento. Porém, nos últimos anos, com o avanço da química, começaram a produzir argilas sintéticas obtendo um controle das propriedades físico-químicas, tornando possíveis estudos nas áreas teóricas [5-7] e experimental [8-11], o que possibilita o uso como sistemas modelo [12, 13] e aplicações tecnológicas no ramo de novos nanomateriais [14]. As argilas sintéticas têm a vantagem de possuírem uma distribuição de carga mais homogênea, e também contêm um número significativamente menor de impurezas (por exemplo, carbonatos hidróxidos, sílica e matéria orgânica) do que as suas contrapartes naturais [15].

As argilas são silicatos que se organizam em forma de várias placas (também chamadas de lamelas, folhas ou camadas) empilhadas e pertencem ao grupo dos

¹ Não existe uma nomenclatura uniforme para as argilas, porém segundo o Handbook of Clay Science, 2006, Elsevier, as argilas minerais, esmectitas ou nanossilicatos fazem parte de uma classe de filossilicatos hidratados que compõem parte de rochas, sedimentos e o solo. Nesta tese só será considerado esse tipo de argila.

filossilicatos². Apesar de uma partícula ser cristalina, a organização (posição e orientação) destas partículas individuais na argila é bastante aleatória.

Estas placas normalmente são compostas de seções tetraédricas e octaédricas. As tetraédricas geralmente são formadas por átomos de silício ligados a quatro átomos de oxigênio (SiO_4), e as octaédricas são formadas por alumínio, magnésio ou algum íon metálico ligado a seis átomos de oxigênio ou hidroxilas (OH) (Figura 1.1).

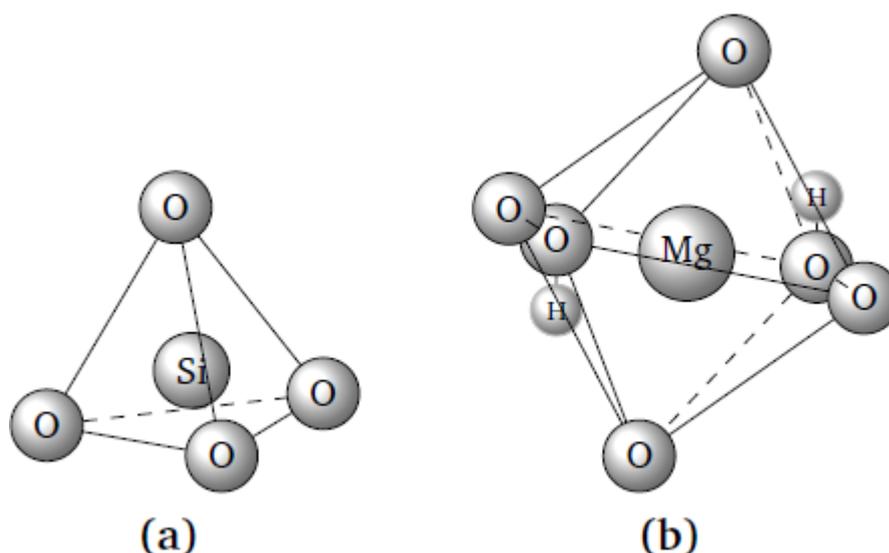


Figura 1.1: (a) Átomo de silício ligado a quatro oxigênios; (b) Átomo de magnésio ligado a quatro átomos de oxigênio e duas hidroxilas.

As estruturas cristalinas das placas das argilas podem ser descritas por células unitárias. As argilas do tipo esmectita possuem uma camada octaédrica entre duas camadas tetraédricas em sua célula unitária³ (Figura 1.1).

Normalmente esse arranjo é comum a todos os tipos de argilas. No entanto, também são comuns argilas do tipo dioctaédrica, que são compostas de uma estrutura

² Classe de minerais silicáticos que se caracterizam por uma estrutura cristalográfica de tetraedros de SiO_4 que se unem em duas dimensões. A palavra filossilicato deriva do grego *phylon*, que significa folha.

³Célula unitária: é o menor agrupamento de átomos representativo de uma determinada estrutura cristalina específica.

tetraédrica e outra octaédrica, apenas. Um exemplo desse tipo de argila é a caulinita, muito comum em todo solo brasileiro [16].

1.1 Subgrupo das Argilas

Argilas e seus compostos de intercalação podem ser divididos em subgrupos de acordo com a estrutura e a carga elétrica das camadas: (i) camadas com estrutura 1:1, (ii) camadas com estrutura 2:1 e (iii) camadas com estrutura 2:1+1. A figura 1.2 apresenta os subgrupos com destaque para a distância basal característica de cada uma.

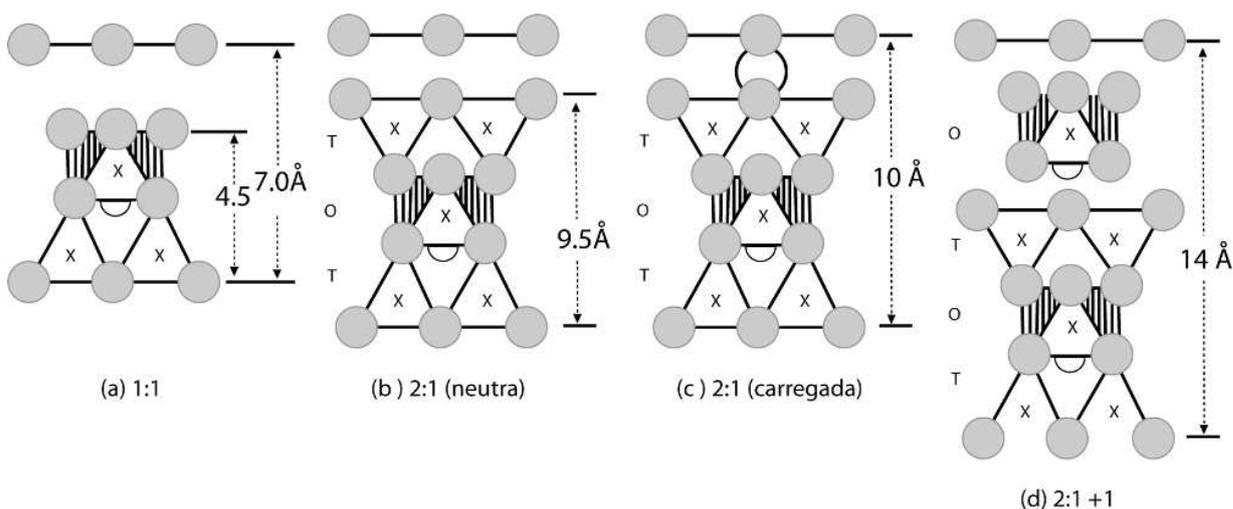


Figura 1.2: Diagrama esquemático da estrutura de camadas. (a) Camada 1:1 normalmente sem carga elétrica líquida; (b) Camada 2:1 com carga líquida nula; (c) Camada 2:1 com um cátion entre as camadas e (d) Camada 2:1+1 com a folha octaédrica entre as camadas positivamente carregadas.

Nos tipos 1:1 e 2:1+1, quando um tetraedro e um octaedro formam a superfície de plaquetas adjacentes, surge uma força devido à ligação dos átomos de hidrogênio e oxigênio associados ao cátion do arranjo tetraédrico e o íon hidroxila associado ao octaédrico, gerando um cristal estável.

Já no tipo 2:1, quando duas camadas tetraédricas constituem a superfície de plaquetas adjacentes, não há átomos de hidrogênio para criar estas ligações, assim as folhas são mantidas por forças eletrostáticas entre as duas plaquetas.

Quando a carga elétrica está entre 0,9 e 1,0 C por cela unitária, as ligações entre as camadas são muito fortes. Já quando a carga elétrica é mais baixa, entre 0,2 e 0,9 C por cela unitária, esta força eletrostática não é tão forte, o que permite que moléculas polares como a água, CO₂ [3] e as moléculas de drogas [17] penetrem entre as camadas, resultando no aumento da distância basal⁴.

As argilas apresentam poros onde ocorre a maior parte das interações com a água.

1.2 Poros

Os poros são classificados de acordo com o tamanho.

- Nanoporos: de tamanho médio de 10 nm, é a região em que as argilas intercalam íons e/ou moléculas convidadas.
- Mesoporos: da ordem de 1 µm, é a região dos espaços entre as partículas de argila.
- Macroporos: é a região originada do processo de empacotamento, normalmente são resultados de má preparação da amostra.

1.3 Intercalação de água

Quando submetemos a argila à umidade, ocorrem dois processos de hidratação: a absorção e a adsorção.

O primeiro ocorre quando os cátions das intercamadas que estão livres são solvatados pela água, e essa interação depende da umidade, da temperatura e da pressão. E das variações desses parâmetros surgem alguns regimes de hidratação característicos da formação de camadas de água (*water layers* ou WL) nos nanoporos e é observada até 120 °C. Outro processo de absorção é quando a água se insere na

⁴ Distância de separação entre duas plaquetas.

argila ficando presa na estrutura cristalina octaédrica das camadas, existindo até aproximadamente 500 °C.

O segundo, a adsorção, ocorre quando a água é atraída para a superfície da argila ficando presa na estrutura interna como hidroxilas (OH^-) ou ficando nos espaços interlamelares na forma de água. Todas as argilas adsorvem, mas não necessariamente absorvem água. A expansão depende da carga líquida das camadas e das contribuições Coulombianas entre cátions vizinhos e a camada hospedeira.

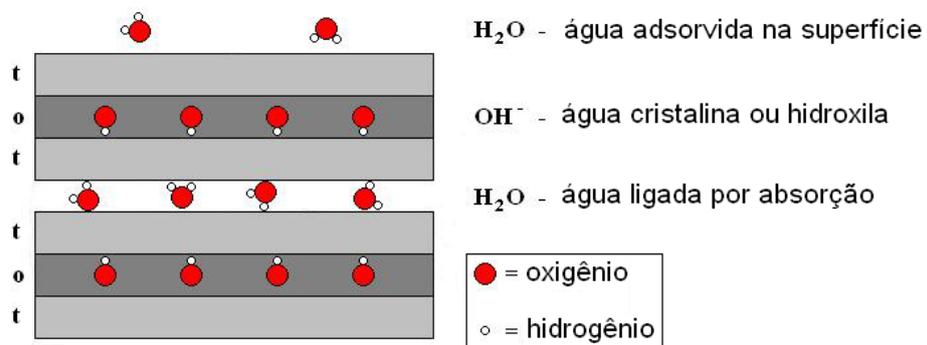


Figura 1.3: Representação da água adsorvida na superfície de grão, absorvida no espaçamento lamelar e cristalina (hidroxila) dentro da estrutura, onde t refere-se à camada tetraédrica e às camadas octaédricas.

Sua capacidade de adsorver e absorver água é uma das mais importantes características, e por isso são classificadas como expansível ou não expansível. Na Figura 1.4, vemos a variação do volume de uma esmectita devido à entrada de água.

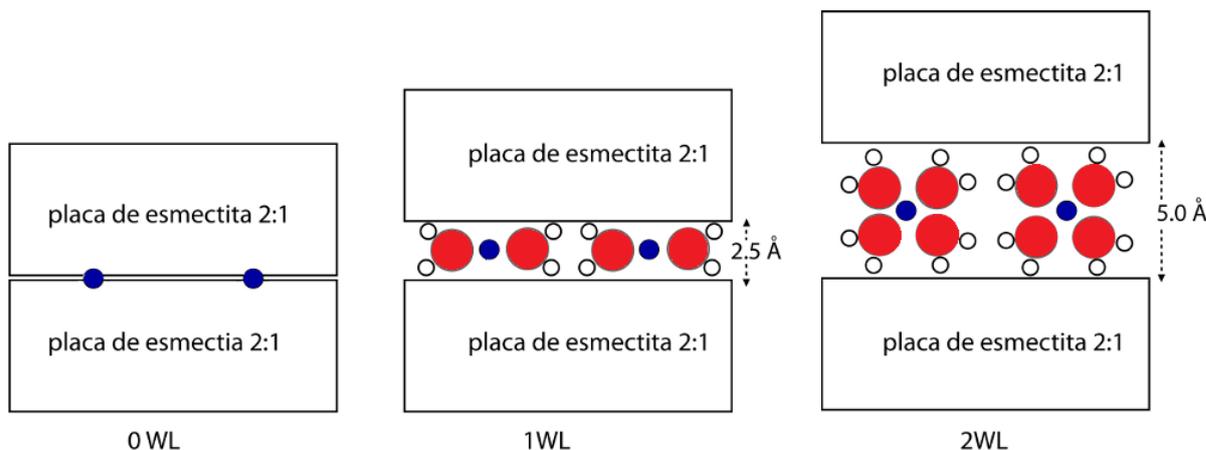


Figura 1.4: Esquema de argilas esmectitas em três estados de hidratação diferentes.

A interação entre os cátions, as camadas, as moléculas de água e a superfície carregada das argilas gera estruturas estáticas e dinâmicas de hidratação que ainda não são bem entendidas. Uma mudança de cátion entre as camadas ou de metais no plano cristalino pode afetar a absorção de água no espaço entre as camadas.

A expansão cristalina (intercalação), ou osmótica (esfoliação), ocorre quando partículas de argila interagem com moléculas estranhas, tais como água [15, 18] ou CO_2 [3, 19, 20]. Para estudar a dinâmica de expansão das camadas cristalinas, são empregadas diversas técnicas, tais como a espectroscopia de ressonância magnética nuclear [15, 21], espectroscopia no infravermelho [22], espectroscopia de absorção de raios X (XAS) [8, 18, 23], ou dispersão inelástica de nêutrons [24], dispersão quasi-elástica de nêutrons (QENS) [25-27], difração de raios X (XRD) [9, 15, 21, 28-32] e simulações de dinâmicas moleculares [7, 33, 34]. As variações do espaçamento basal de esmectitas hidratadas são causadas principalmente pelo número de moléculas de água intercaladas dentro das camadas devido ao deslocamento do equilíbrio para diferentes umidades relativas. As moléculas de água podem ser dispostas no interior do espaço interplanar da estrutura das esmectitas correspondente a números inteiros de camadas de água (WL) [32, 35].

1.4 Esmeclitas

Esmeclitas caracterizam um grupo de argila mineral em que os grãos de argila (Figura 1.5 (a)) são formados por partícula na escala microscópica formada por aglomeração de camadas (Figura 1.5 (b)), que tem uma estrutura de empilhamento, como pode ser visto na Figura 1.5 (c). Isso é devido às propriedades de carga elétrica da estrutura em camadas e à presença de cátions de compensação de carga entre cada camada intercalar (Figura 1.5(d)). O íon intercalante pode ser substituído por outro íon através do processo de troca iônica [11, 36-42].

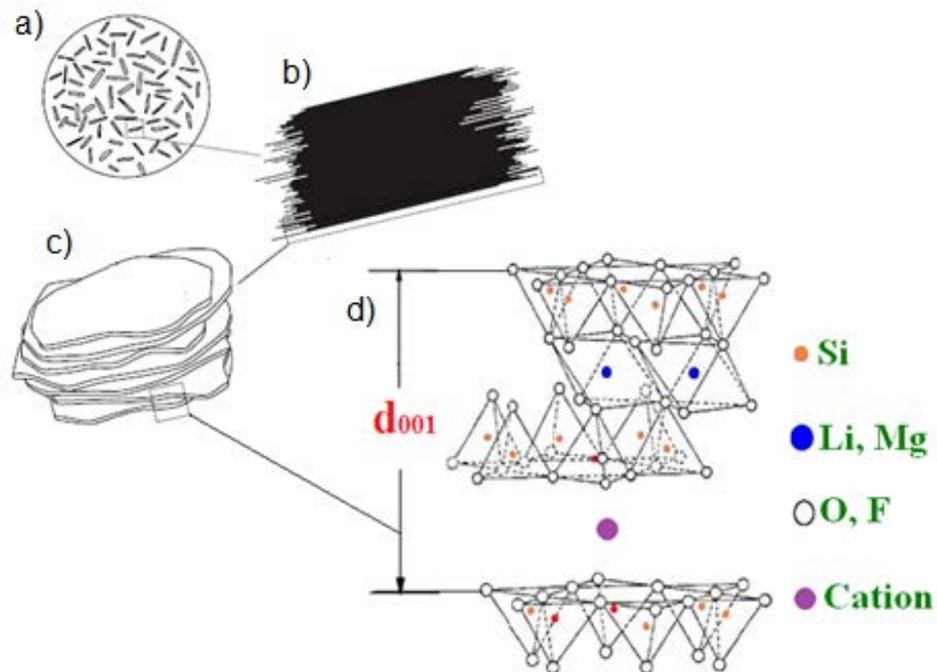


Figura 1.5: a) grãos de argila; b) partícula de argila na escala microscópica formada por aglomeração de camadas; c) configuração de uma camada dentro da partícula; d) partícula de argila em escala atômica.

O interesse científico e tecnológico em esmeclitas é principalmente devido à sua capacidade de expandir, mais comumente causados pelas suas interações com água. Partículas de argila esmeclita raramente são encontradas na natureza sem a presença de água. Isso significa que, se elas são usadas para a captura de CO₂ [20, 43, 44], armazenamento de resíduos nucleares [45], remoção de metais pesados [28] ou para liberação de drogas [46], suas interações com água devem ser consideradas.

Embora as interações H₂O-esmectitas têm sido extensivamente estudadas e relatadas, muitos casos reais ainda não estão completamente esclarecidos.

1.5 Célula Unitária Padrão

A célula unitária padrão de uma esmectita é composta por uma camada octaédrica entremeada por duas camadas tetraédricas idênticas. Sua composição é formada por 20 átomos de oxigênio e 4 grupos hidroxilas em um arranjo com 8 tetraedros, 6 octaedros e 4 cavidades hexagonais formadas por átomos de oxigênio na superfície.

1.6 Subgrupos

As esmectitas são divididas nos seguintes subgrupos: montemorilonitas, bedeitas, hectoritas, saponitas, nontronitas. Neste trabalho, serão estudadas as hectoritas, em especial as fluorohectorita.

1.6.1 Hectoritas

As hectoritas são filossilicatos 2:1, o que significa que as camadas são formadas por duas folhas tetraédricas de silicato invertidas, compartilhando o seu oxigênio apical com uma folha octaédrica entre as folhas tetraédricas.

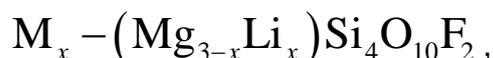
As hectoritas são argilas minerais que se originam nos depósitos localizados em Hector, Califórnia, EUA, e no Amargosa Valley, Nevada, EUA. Elas são compostas de tetraedros de silício (SiO₄) e octaedros de hidroxila com Magnésio (Mg) e Lítio (Li) no seu centro. Uma fórmula típica para sua célula unitária cristalina é:



em que M^+ é geralmente Na^+ ou K^+ . É usada em aerossóis, colas, látex de borracha, clarificação de cervejas e vinhos, esmaltes cerâmicos, cosméticos e produtos para higiene pessoal, produtos de limpeza, tintas de emulsão e para eletrodeposição, para revestimento de agregados e para fabricação de argilas organofílicas etc. Cerca de 2000 toneladas de hectoritas organofílicas são produzidas nos EUA por ano [47].

1.6.2 Fluorhectoritas

As Fluorhectoritas são nanossilicatos sintetizados quimicamente e são considerados puros, podendo ser usadas como um sistema modelo representativo e limpo de argilas esmectitas naturais [18, 48]. As hidroxilas (grupo OH) que aparecem nas hectoritas são substituídas pelos íons de flúor. A sua fórmula química por meia célula unitária é dada por:



em que M se refere ao cátion (Na , Li , Ni) posicionado entre os planos. Os planos cristalinos desse material são compostos por duas camadas tetraédricas que possuem no seu centro um átomo de silício e entre elas uma camada octaédrica que, por sua vez, possuem átomos de lítio ou magnésio no seu centro. A proporção x dos átomos de Li é responsável pela carga superficial negativa das plaquetas formando uma estrutura de pilhas. Essa carga é contrabalanceada pelo cátion M . As partículas de fluorhectoritas são polidispersas com dimensões laterais que vão desde o tamanho de nanômetros até 10 micros [22, 49].

1.6.2.1 Na-Fluorhectorita

A Sódio-Fluorhectorita ou NaFh tem a fórmula química de meia célula unitária dada por $Na_{0,6}(Mg_{2,4}Li_{0,6})Si_4O_{10}F_2$. Ele contém em média 80 a 100 lamelas cristalinas empilhadas.

Durante a última década vários trabalhos foram publicados sobre Na-fluorhectorita [3, 8, 9, 12, 19, 25, 31, 32, 48].

Quando submetido à umidade, a água intercala entre as plaquetas expandindo-as e formando uma estrutura bem ordenada ao longo da direção de empilhamento de 0, 1, 2 camadas de água ou simplesmente 0WL, 1WL, 2WL. As Figuras 1.6 e 1.7 mostram o comportamento do pico (001) do NaFh para umidades relativas de 0 a 100%.

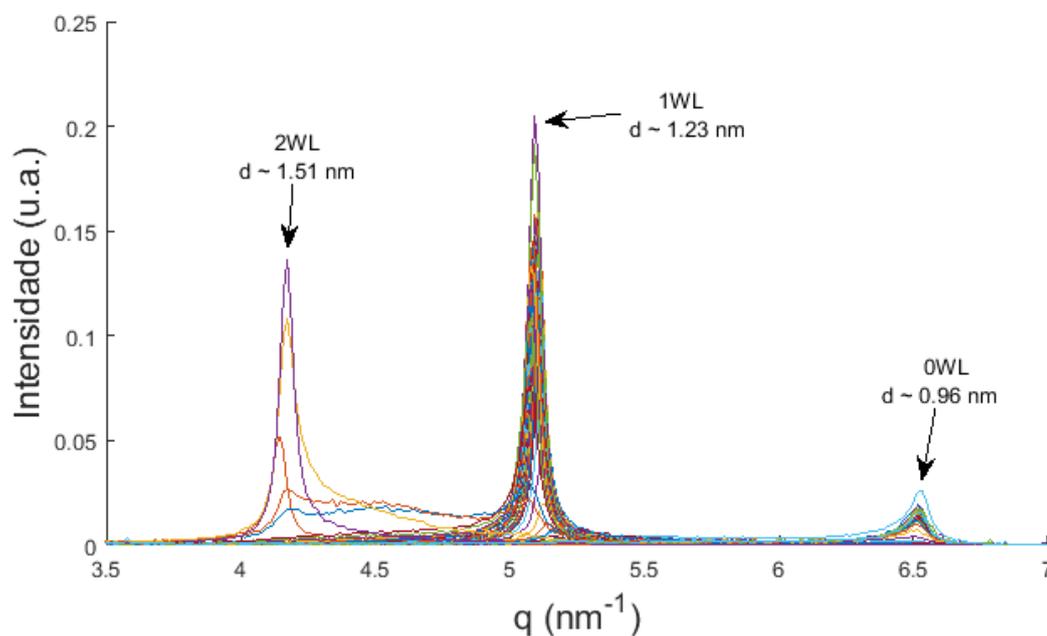


Figura 1.6: Pico (001) do NaFh para 0WL, 1WL, 2WL à temperatura de 20 °C.

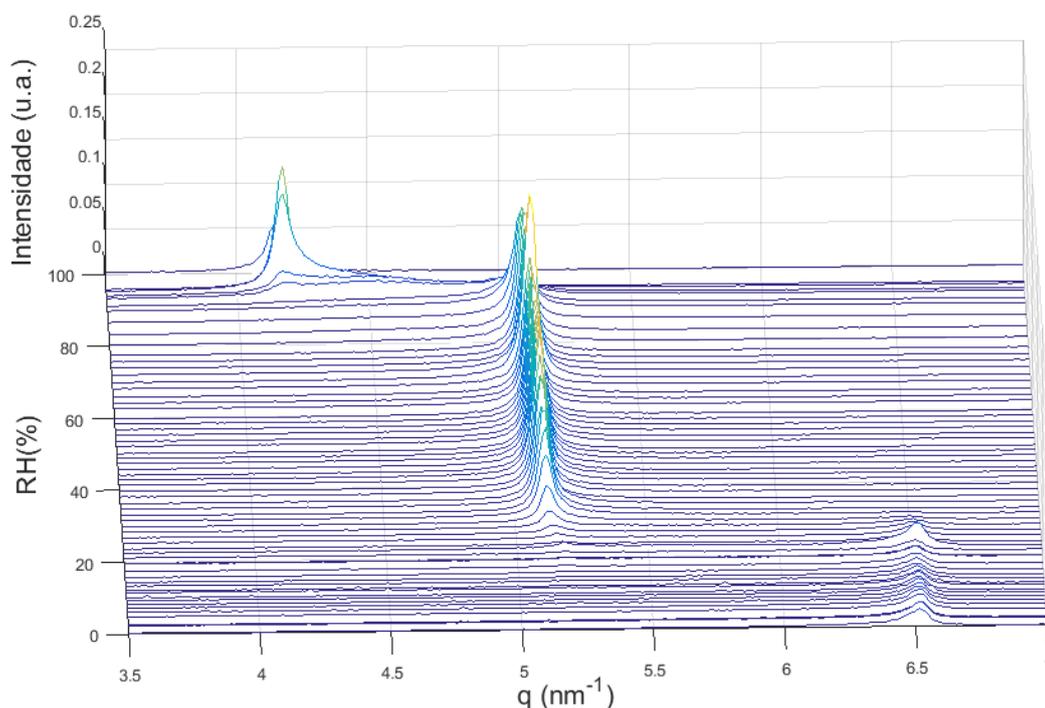


Figura 1.7: Comportamento do pico (001) do NaFh para umidades relativas de 0 a 100%. Visão 3D da Figura 1.6.

1.6.2.2 Li-Fluorhectorita

A Lítio-Fluorhectorita ou LiFh é obtida substituindo o sódio por lítio, usualmente, em um processo de diálise⁵ em um período de vários meses. Sua fórmula química de meia célula unitária dada por $Li_{0,6}(Mg_{2,4}Li_{0,6})Si_4O_{10}F_2$.

A LiFh foi muito estudado nos últimos 10 anos [26, 27]. Seus estados de hidratação são classificados como 0WL, 1WL, 1,5WL, 2WL e 3WL [15]. O estado de hidratação 1,5WL ocorre devido ao raio iônico do lítio, que é menor do que o sódio, e também pela forte interação dos íons de lítio com as moléculas de água, formando estruturas que podem entrar nos espaços vazios dos tetraedros. As Figuras 1.8 e 1.9 mostram o comportamento do pico (001) do LiFh para umidades relativas de 0 a 100%.

⁵O processo consiste em diluir a amostra, originalmente em pó, em água destilada e colocá-la em membranas de diálise que, por diferença de concentração, vão trocando um íon por outro.

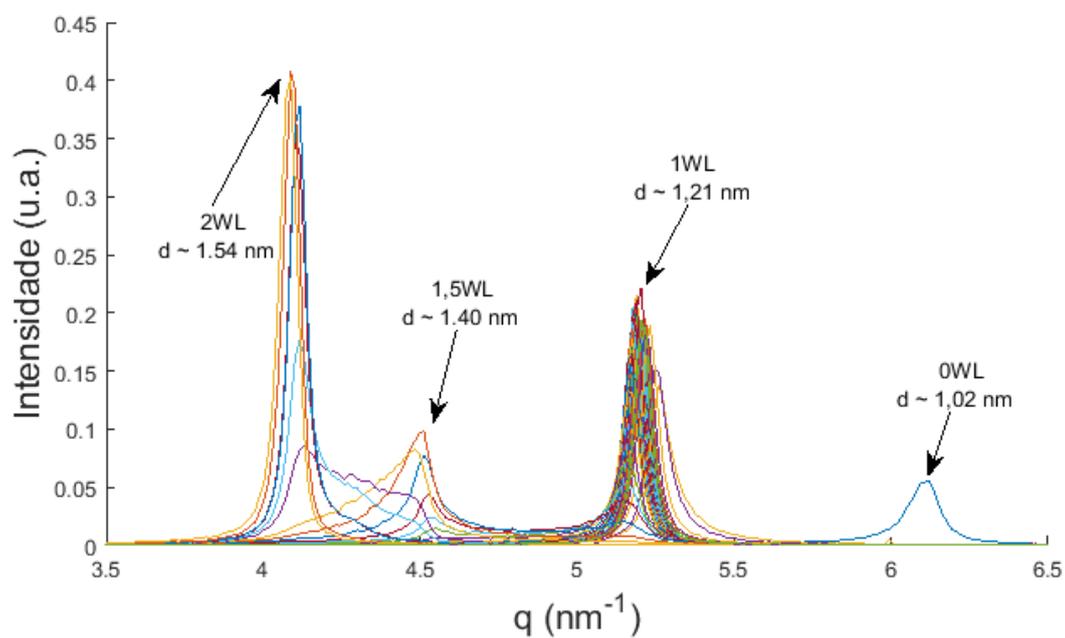


Figura 1.8: Pico (001) do LiFh para 0WL, 1WL, 1,5WL, 2WL à temperatura de 20 °C.

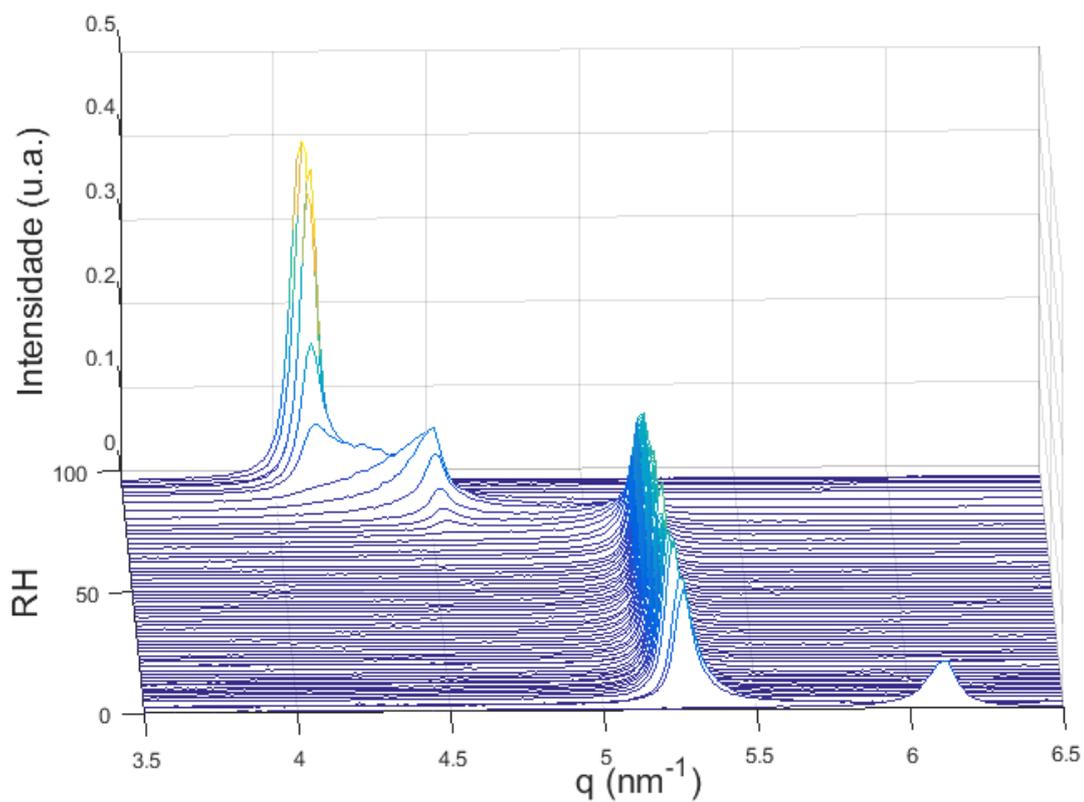


Figura 1.9: Comportamento do pico (001) do LiFh para umidades relativas de 0 a 100%. Visão 3D da Figura 1.8.

1.6.2.3 Ni-Fluorhectorita

A Níquel-Fluorhectorita ou NiFh é obtida usualmente por diálise, em que se troca o íon Na do NaFh pelo íon Ni. Sua fórmula química de meia célula unitária é $Ni_{0,3}(Mg_{2,4}Li_{0,6})Si_4O_{10}F_2$. Entretanto, nesta tese, as amostras de NiFh foram obtidas através de um processo de troca catiônica (do inglês *cation exchange*), a partir do LiFh, como descrito nos trabalhos realizados [23, 50].

Esmeclitas intercaladas com íon níquel têm sido estudadas pela comunidade científica [6, 28, 34, 50-54], motivada pelo aumento de metais pesados no meio ambiente.

No trabalho descrito no Capítulo 5, será mostrado que, em se tratando da NiFh, a classificação dos estados de hidratação em 0WL, 1WL, 2WL e 3WL não é a mesma dos cátions anteriores. As Figuras 1.10 e 1.11 mostram o comportamento do pico (001) do NiFh para umidades relativas de 0 a 100%.

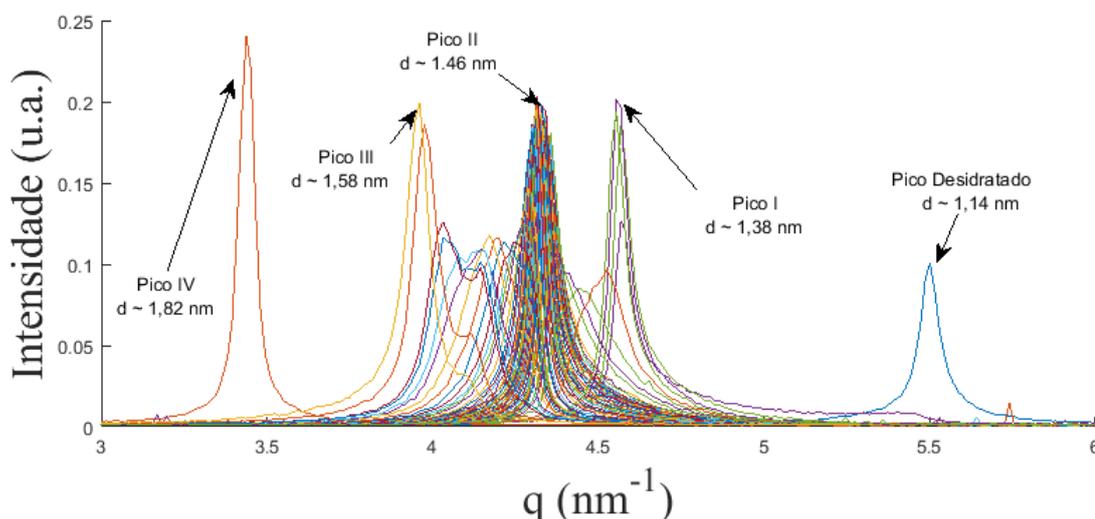


Figura 1.10: Pico (001) do NiFh para 0WL, 1WL, 1,5WL, 2WL à temperatura de 20 °C.

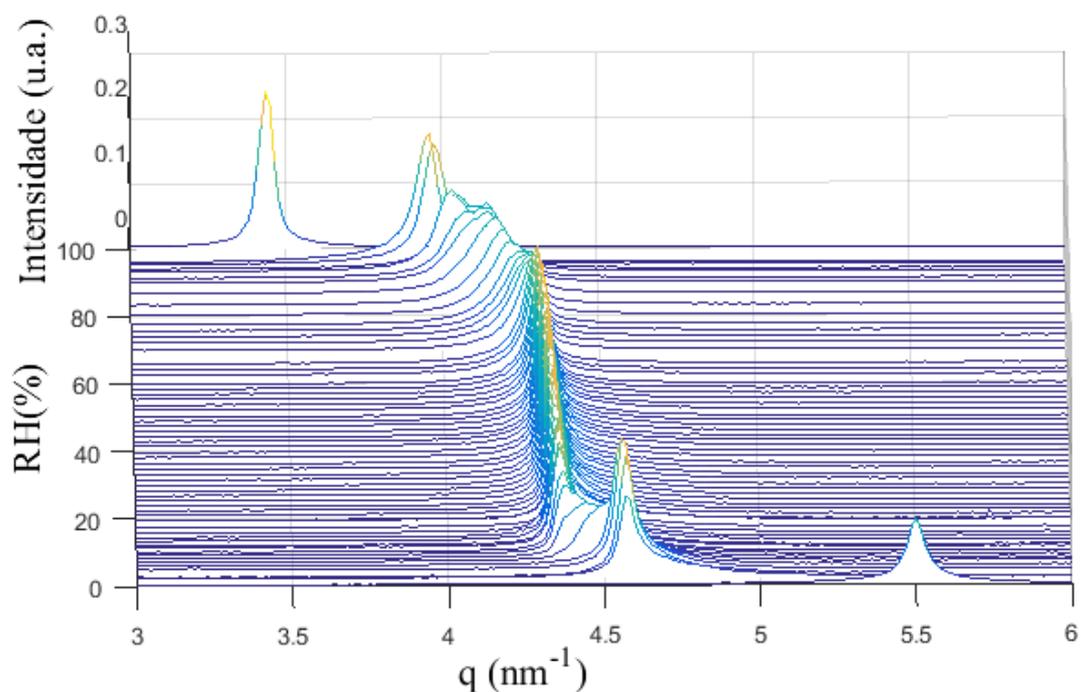


Figura 1.11: Comportamento do pico (001) do NiFh para umidades relativas de 0 a 100%. Visão 3D da Figura 1.10.

Em resumo, o tipo do íon intercalante é que dita as propriedades físico-químicas das argilas.

Nas Figura 1.6, Figura 1.8 e Figura 1.10, os fundamentos que explicam a forma de linha, as posições de pico e sua relação com as distâncias interplanares (d_{001}) são dados por:

$$d_{(001)} = \frac{2\pi}{q_c}, \quad (1.1)$$

em que q_c é a posição do pico de raios X.

Mais detalhes serão mostrados no próximo capítulo.

CAPÍTULO 2

Para o estudo de nanossilicatos, foram usados, principalmente, os raios X⁶ para determinar a distância entre as camadas. Para compreender melhor o seu princípio físico em diversas situações, será abordado desde a sua interação com um elétron livre até um sistema cristalino.

⁶As 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 **raio-X**, com hífen, é a fotografia ou o exame feito por meio de raio X (*Grande Dicionário Sacconi da Língua Portuguesa*).

2 Raios X

2.1 Introdução

O raio-X foram descobertos pelo físico alemão Wihelm Conrad Röntgen, em 1895, quando ele estudava o fenômeno de luminescência, produzindo-se raios catódicos em um tubo de Crookes, no qual percebeu que quando fornecia energia cinética aos elétrons do tubo, estes emitiam uma radiação que marcava a chapa fotográfica.

Os raios X foram fundamentais para a descoberta e o entendimento de vários materiais, desde compostos simples até estruturas complexas como o DNA. Neste capítulo segue a sequência delineada na referência [55].

2.2 Luz Síncrotron

Anterior à década de 70, uma grande limitação nos experimentos de raios X era a baixa intensidade de radiação. A partir de 1970, com os avanços nos experimentos de física nuclear, percebeu-se que a radiação de síncrotron, emitida por partículas carregadas aceleradas em anéis, era fonte versátil e mais intensa de raios X.

Quando partículas carregadas (normalmente elétrons ou pósitrons) com velocidades relativísticas (energia da ordem de 100 MeV à 10 GeV) circulam em um acelerador circular ou anel de armazenamento, estas sofrem uma mudança de direção (defletidos por campos magnéticos) ou são aceleradas (por campos elétricos), e emitem radiação eletromagnética, que chamamos de luz branca ou luz síncrotron.

Os elétrons são confinados em uma câmara de ultra-alto vácuo, movendo-se em seções retas em cujas extremidades existem dípolos magnéticos que defletem os elétrons de modo a terem uma órbita fechada. Nessas deflexões, os elétrons emitem radiações eletromagnéticas que são extraídas do anel por meio de linhas de vácuo até a estação experimental chamada de *beamlines*.

A pesquisa exige controle de parâmetros como a umidade e temperatura em uma célula fechada, na qual o acesso da radiação passa por janelas. Isso exige intensidade. Somente num laboratório Síncrotron isso é possível.

Por isso, parte dos experimentos foram feitos no *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron* (LNLS), que é uma instituição de pesquisa multiusuário localizada na cidade de Campinas – São Paulo – Brasil (Figura 2.1).



Figura 2.1: Foto do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

O LNLS é composto por 15 *beamlines*. Destas, 7 são destinadas aos estudos das estruturas dos materiais e 8 são destinadas principalmente para a espectroscopia de materiais, conforme a Tabela 2.1.

Tabela 2.1: *Beamlines* do Laboratório nacional de Luz Sincrotron (LNLS) (2013).

| DESTINA-SE | GRUPOS | BEAMLINES |
|--|---|--|
| Estudo das estruturas dos Materiais | Grupo 1: <i>X-Ray Diffraction</i> (Difração de Raios X) | XRD1 (<i>X-Ray Diffraction 1</i>); |
| | | XRD2 (<i>X-Ray Diffraction 2</i>); |
| | | XPD (<i>X-Ray Photoelectron Diffraction</i>). |
| | Grupo 2: <i>Crystallography of Macromolecules</i> (Cristalografia de Macromoléculas) | MX1 (<i>Macromolecules X-Ray 1</i>) |
| | | MX2 (<i>Macromolecules X-Ray 2</i>). |
| | Grupo 3: <i>Small Angle X-Ray Scattering</i> (Espalhamento de Raio-X à Baixo Ângulo) | SAXS1 (<i>Small Angle X-Ray Scattering 1</i>) |
| SAXS2 (<i>Small Angle X-Ray Scattering 2</i>). | | |
| Espectroscopia de materiais | Grupo 4: <i>X-Ray Absorption and Fluorescence Spectroscopy</i> (Absorção de Raio-X e Espectroscopia de Fluorescência) | XRF (<i>X-Ray Fluorescence</i>); |
| | | XAFS1 (<i>X-Ray Absorption and Fluorescence Spectroscopy 1</i>); |
| | | XAFS2 (<i>X-Ray Absorption and Fluorescence Spectroscopy 2</i>); |
| | | DXAS (<i>Dispersive X-Ray Absorption Spectroscopy</i>). |
| | Grupo 5: <i>UV and Soft X-Ray Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Raio-X Macio e Ultravioleta) | PGM (<i>Plane Grating Monochromator</i>); |
| | | SXS (<i>Soft X-Rays Spectroscopy</i>); |
| | | TGM (<i>Toroidal Grating Monochromator</i>); |
| | SGM (<i>Spherical Grating Monochromator</i>). | |

2.3 Espalhamento de Raios X

Na descrição clássica, os Raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda λ entre 0,01 a 10 nm, que se propagam perpendicularmente aos campos elétrico \mathbf{E} e magnético \mathbf{H} . Matematicamente, a variação espacial e temporal de uma onda plana de um campo elétrico propagando na direção \mathbf{r} pode ser expressa através da relação:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{e}} E_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (1.2)$$

em que $\hat{\mathbf{e}}$ é o vetor unitário, E_0 é a amplitude do campo elétrico e o número de onda $k = 2\pi / \lambda$. Como as ondas eletromagnéticas são transversais, temos que $\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{k} = 0$ e $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{H} = 0$.

Já na descrição quântica, um feixe monocromático de raios X é quantizado em fótons com energia $\hbar\omega$ e momento $\hbar\mathbf{k}$, em que o comprimento de onda λ em Å e a energia do fóton ε em keV é:

$$\lambda \left[\text{Å} \right] = \frac{hc}{\varepsilon} = \frac{12,398}{\varepsilon [\text{keV}]}. \quad (1.3)$$

Além disso, a intensidade do feixe é igual ao número de fótons que incidem em uma determinada área por unidade de tempo. Esses fótons de raios X, ao interagirem com a matéria, podem ser espalhados ou absorvidos.

Em um experimento de espalhamento, temos a *seção de choque diferencial*, que é a eficiência do fluxo do feixe incidente pelo tamanho da área do detector (Figura 2.2). Esta *seção de choque diferencial* $d\sigma / d\Omega$ é definida por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \frac{I_{sc}}{\Phi_0 \Delta\Omega}, \quad (1.4)$$

em que a intensidade do feixe incidente é o número de fótons que incidem em uma área por segundo, ou seja, o fluxo Φ_0 . Os fótons interagem com a amostra e são espalhados. Um detector, a uma distância R do objeto e a um ângulo sólido $\Delta\Omega$, mede o número de fótons por segundo I_{sc} .

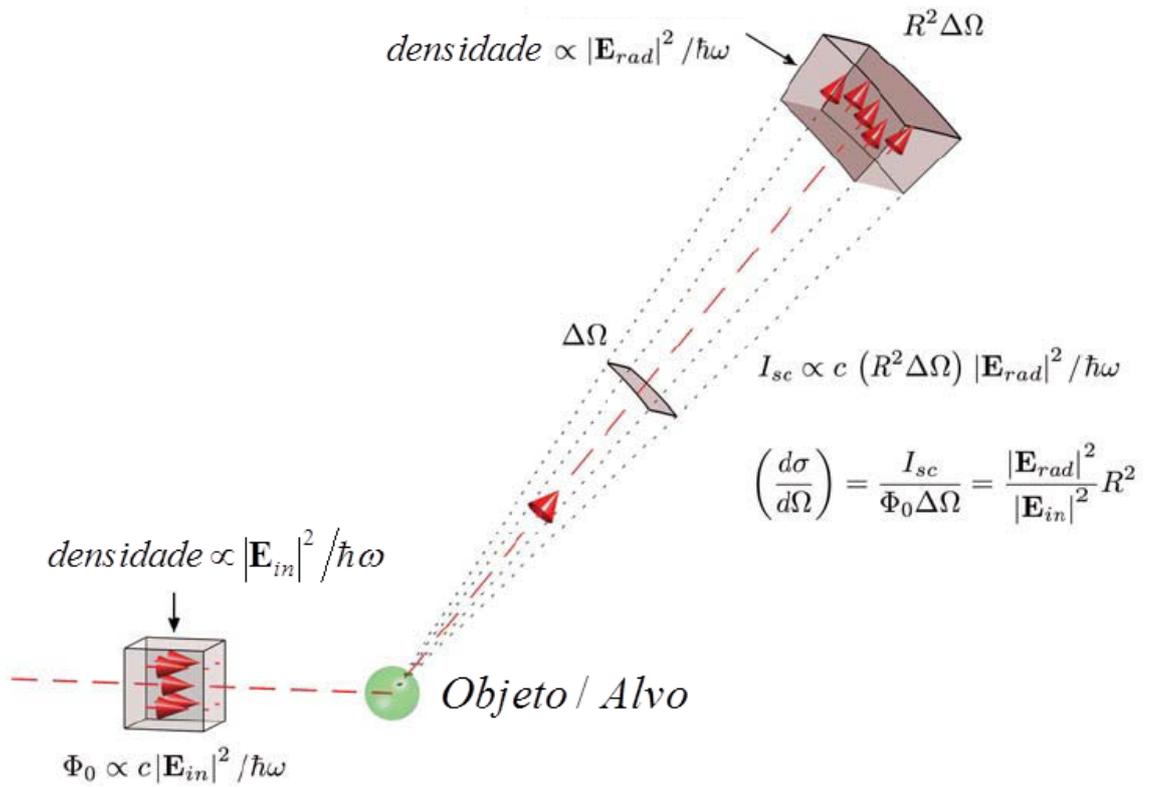


Figura 2.2: Experimento de espalhamento genérico usado para determinar $d\sigma/d\Omega$, que é proporcional à razão das intensidades dos campos incidente e espalhado. O detector está localizado a uma distância R da amostra e a um ângulo sólido $\Delta\Omega$. Figura adaptada da referência [55].

O fluxo Φ_0 é proporcional a $c|\mathbf{E}_{in}|^2/\hbar\omega$ e I_{sc} é proporcional a $c(R^2\Delta\Omega)|\mathbf{E}_{rad}|^2/\hbar\omega$. Então a seção de choque é dada por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{|\mathbf{E}_{rad}|^2 R^2}{|\mathbf{E}_{in}|^2}. \quad (1.5)$$

em que \mathbf{E}_{in} é campo elétrico incidente e \mathbf{E}_{rad} é o campo elétrico espalhado.

2.3.1 Um elétron

O espalhamento de um único elétron livre é o caso mais simples possível de um espalhamento de raios X. Um elétron livre vibra quando submetido à presença do campo elétrico do feixe incidente. E este elétron oscilante age como uma fonte e

irradia uma onda esférica \mathbf{E}_{rad} que é proporcional a $\hat{\mathbf{x}}' e^{ikR}/R$, em que $\hat{\mathbf{x}}'$ é o vetor unitário da onda espalhada.

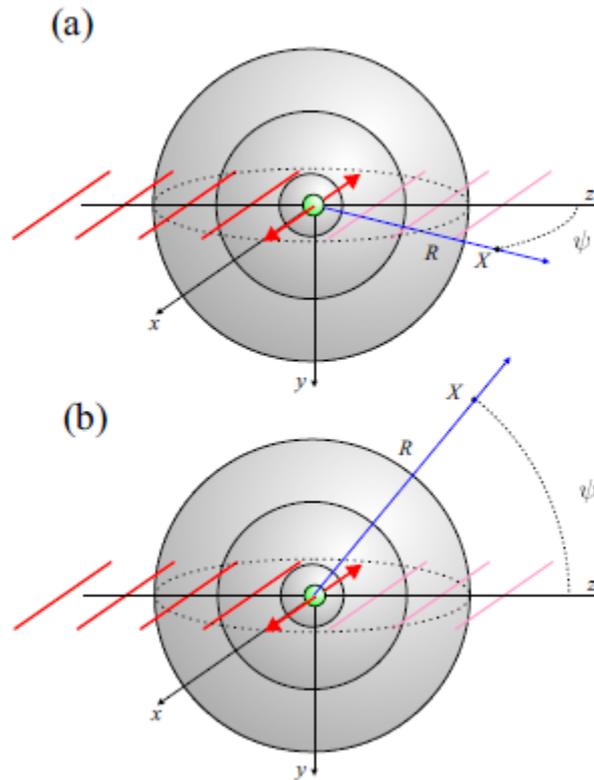


Figura 2.3: (a) Oscilação de um elétron devido ao campo elétrico de um feixe de raios X incidente; (b) geometria da onda esférica espalhada $\sin \Psi = -\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{x}}'$. Figura adaptada da referência [55].

O campo elétrico tem a seguinte forma:

$$E_{rad}(R, t) = \left(\frac{e^-}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} \right) a_x(t') \sin \Psi, \quad (1.6)$$

em que a carga e^- , a aceleração $a_x(t')$ e $t' = t - R/c$ e ψ é o ângulo de observação.

A aceleração do elétron é a força dividida pela sua massa, portanto:

$$a_x(t') = \frac{-eE_0 e^{-i\omega t'}}{m} = \frac{-e}{m} E_{in} e^{i\omega(R/c)} = \frac{-e}{m} E_{in} e^{ikR}, \quad (1.7)$$

em que $E_{in} = E_0 e^{-i\omega t}$ é o campo elétrico da onda incidente.

$$\frac{E_{rad}(R,t)}{E_{in}} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right) \frac{e^{ikR}}{R} \sin \Psi . \quad (1.8)$$

O raio clássico de elétron ou comprimento de espalhamento Thomson é:

$$r_0 = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right) = 2.82 \times 10^{-5} \text{ \AA} . \quad (1.9)$$

Então temos que:

$$\frac{E_{rad}(R,t)}{E_{in}} = -r_0 \frac{e^{ikR}}{R} |\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'| . \quad (1.10)$$

Podemos reescrever a seção de choque diferencial como:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = r_0^2 |\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'|^2 . \quad (1.11)$$

O fator de polarização $P = |\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'|^2$ varia de acordo com a fonte geradora de raios X.

$$P = |\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'|^2 = \begin{cases} 1 & \text{síncrotron: plano de espalhamento vertical} \\ \cos^2 \psi & \text{síncrotron: plano de espalhamento horizontal} \\ \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \psi) & \text{fonte não polarizada} \end{cases} \quad (1.12)$$

2.3.2 Interação de 2 elétrons

Os raios X interagem com os elétrons, porém as informações de estrutura só se obtêm com, no mínimo, dois elétrons, definindo a origem como sendo um dos elétrons e um vetor \mathbf{r} para localizar a posição dos outros elétrons.

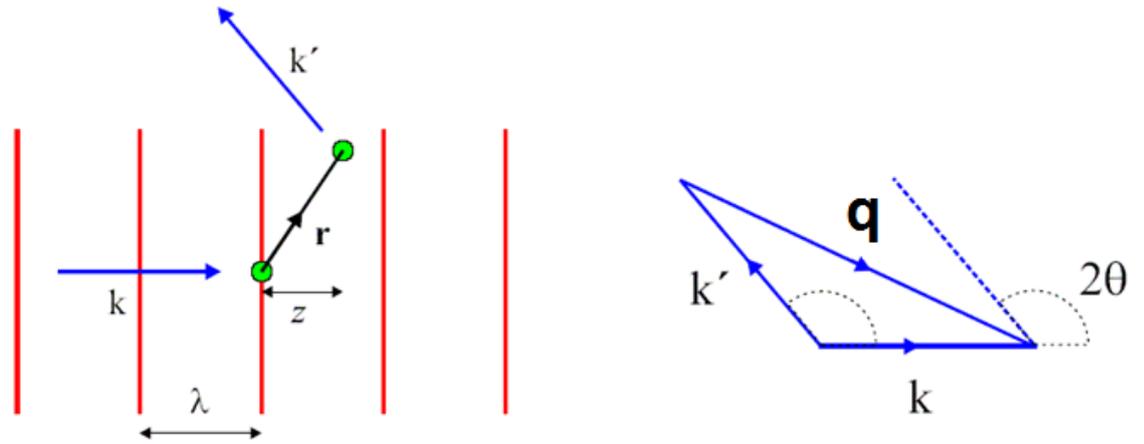


Figura 2.4: Espalhamento elástico de um feixe de raios x entre dois elétrons. (a) O raio-X espalhado é observado na direção \mathbf{k}' ; (b) Vetor \mathbf{Q} definido pela diferença de fase entre as ondas incidentes e as espalhadas (como consta na referência [55]).

A diferença de fase entre as ondas incidentes e espalhadas é dada por $\phi = (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r} \equiv \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$.

Normalmente, medidas de espalhamento são explicitadas em função do ângulo de espalhamento 2θ . Mas uma maneira mais geral é a descrição destes processos em função do vetor de onda \mathbf{q} descrito como:

$$|\mathbf{q}| = 2k \sin \theta = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin \theta, \quad (1.13)$$

e representado na Figura 2.4.

A amplitude de espalhamento para um sistema com dois elétrons é:

$$A(\mathbf{q}) = -r_0 (1 + e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}). \quad (1.14)$$

E a intensidade:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= A(\mathbf{q}) A^*(\mathbf{q}) = r_0^2 (1 + e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}) (1 + e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}) \\ &= 2r_0^2 [1 + \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Pode-se generalizar esse resultado para uma distribuição de elétrons, em que a amplitude de espalhamento será dada por:

$$A(\mathbf{q}) = -r_o \sum_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j}, \quad (1.16)$$

em que \mathbf{r}_j representa a posição do elétron j .

Agora, se considerarmos duas partículas, uma na origem com amplitude de espalhamento f_1 e outra na posição \mathbf{r} com a amplitude de espalhamento f_2 , a amplitude instantânea é:

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

a intensidade é:

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

Em moléculas, normalmente \mathbf{r} está aleatoriamente orientado em relação ao \mathbf{q} . Então, se o comprimento \mathbf{r} for fixo, a intensidade média é obtida através da média orientacional.

$$\langle I(\mathbf{q}) \rangle_{\text{média orientacional}} = f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \langle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rangle_{\text{média orientacional}}. \quad (1.17)$$

Considerando esse último termo, a sua média orientacional é:

$$\langle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rangle_{\text{orient.}} = \frac{\int e^{iqr \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi}{\int \sin \theta d\theta d\varphi},$$

em que o numerador é:

$$\begin{aligned} \int e^{iqr \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi &= 2\pi \int_0^\pi e^{iqr \cos \theta} \sin \theta d\theta = 2\pi \left(\frac{-1}{iqr} \right) \int_{iqr}^{-iqr} e^z dz, \\ &= 4\pi \frac{\text{sen}(qr)}{qr}, \end{aligned}$$

e o denominador:

$$\int \sin \theta d\theta d\varphi = 4\pi. \quad (1.18)$$

Então, a média orientacional do fator de fase é

$$\langle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rangle_{\text{orient.}} = \frac{\text{sen}(qr)}{qr}. \quad (1.19)$$

Essa expressão é a essência de todos os processos de espalhamentos onde há orientação aleatória dos componentes de uma amostra, como por exemplo, no caso de pó.

3.2.3 Um Átomo

Classicamente os elétrons atômicos podem ser descritos pela densidade $\rho(\mathbf{r})$, e o número total de elétrons (Z) é igual a:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = Z. \quad (1.20)$$

Para calcular a amplitude de espalhamento, temos a contribuição do fator de fase $e^{iq \cdot r}$

$$f^0(\mathbf{q}) = \int \rho(\vec{r}) e^{iq \cdot r} d^3\vec{r}, \quad (1.21)$$

em que $f^0(\mathbf{q})$ é o fator de forma atômica em unidade do comprimento de Thomson, r_0 . O comportamento limite da expressão (2.20) resulta em:

$$f^0(\mathbf{q}) = \begin{cases} Z & \text{para } \mathbf{q} \rightarrow 0 \\ 0 & \text{para } \mathbf{q} \rightarrow \infty \end{cases} \quad (1.22)$$

Quando $\mathbf{q} \rightarrow 0$, é obvio que o fator de fase se aproxima da unidade e o número total de elétrons é a integral da sua densidade numérica. Quando $\mathbf{q} \rightarrow \infty$ e o comprimento de onda se torna pequeno em comparação com o átomo, tem-se uma interferência destrutiva das ondas espalhadas pelos diferentes elétrons dos átomos.

2.8 Uma Molécula

Quando se trata de uma molécula, deve-se considerar vários átomos e, portanto, o fator de forma da molécula é dado pela soma do fator de forma de cada átomo.

$$F^{mol}(\mathbf{q}) = \sum_j \underbrace{f_j(\mathbf{q})}_{\text{fator de forma do átomo } j} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j}, \quad (1.23)$$

em que $f_j(\mathbf{q})$ é o fator de forma do átomo j . Poderia se obter a intensidade $|F^{mol}(\mathbf{q})|^2$ para vários valores de \mathbf{q} e, com isso, determinar a posição \mathbf{r}_j de cada átomo na molécula, porém, experimentalmente, o espalhamento de uma única molécula não é suficiente para produzir um sinal mensurável, mesmo no mais potente síncrotron atual, sendo necessário uma amostra contendo várias moléculas. Quando os átomos ou moléculas formam um padrão repetitivo, tem-se a formação de um cristal.

2.9 Um Cristal

Um material cristalino é formado por uma rede periódica e o espalhamento de raios X é dado pela lei de Bragg:

$$m\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1.24)$$

em que m é um número inteiro, d é a distância entre os planos da rede e θ é o ângulo de incidência, como mostra a Figura 2.5.

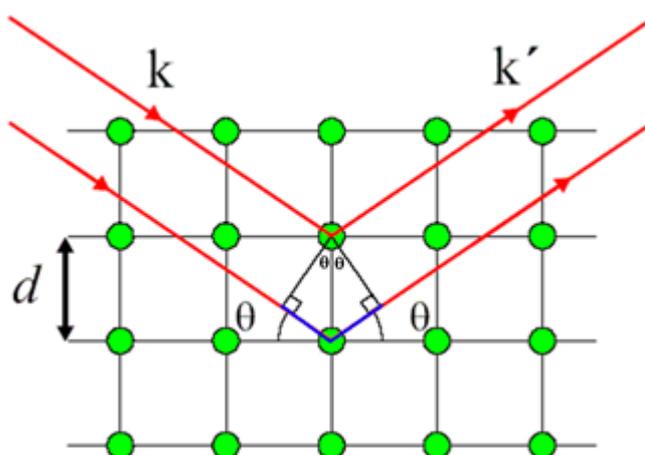


Figura 2.5: Condição para interferência construtiva num plano cristalino.

Uma relação importante surge quando relacionamos a eq.(2.12) com a eq. (2.23) resultando na eq. (1.1).

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{\lambda}{2d} = \frac{2\pi}{d}.$$

Para calcular a amplitude de espalhamento de um cristal, precisamos definir os pontos da rede no espaço, os quais devem refletir a simetria do cristal (Figura 2.6).

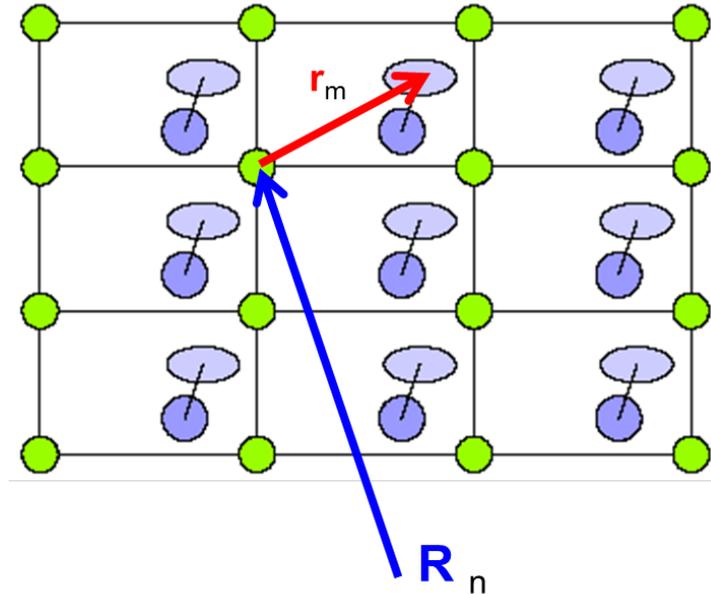


Figura 2.6: Espalhamento em um cristal. As moléculas são organizadas em redes com o vetor posição R_n e r_m .

O vetor que define a origem da célula unitária é $R_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, em que $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ são os vetores que compõem o nó da rede ou célula unitária e (n_1, n_2, n_3) são inteiros, r_m dá posição do m -ésimo átomo da célula unitária. Então a posição de qualquer átomo no cristal pode ser escrita como:

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_m. \quad (1.25)$$

Logo, a amplitude de espalhamento do cristal pode ser separada em dois termos:

$$F^{cristal}(\mathbf{q}) = \underbrace{\sum_m f_m(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_m}}_{\text{Célula unitária}} \underbrace{\sum_n e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}}_{\text{Rede}}, \quad (1.26)$$

em que o primeiro termo é a contribuição do fator de estrutura da célula unitária, e o segundo, o da rede cristalina. Se observarmos apenas a soma unidimensional da rede cristalina, teremos:

$$S_{1N} = \sum_{n_1=0}^{N-1} e^{iq_1 a_1 n_1} = \frac{1 - e^{iNq_1 a_1}}{1 - e^{iq_1 a_1}} = \frac{\sin(Nq_1 a_1 / 2)}{\sin(q_1 a_1 / 2)} e^{i(N-1)q_1 a_1 / 2}, \quad (1.27)$$

em que N é o tamanho da rede. Logo, a contribuição da rede cristalina para a intensidade do espalhamento de raios X em um cristal unidimensional é

$$I \propto S_{1N} \cdot S_{1N}^* = \frac{\text{sen}^2\left(N \frac{q \cdot a_1}{2}\right)}{\text{sen}^2\left(\frac{q \cdot a_1}{2}\right)}. \quad (1.28)$$

Um procedimento comum é fazer a aproximação da eq. (2.27) por uma Gaussiana.

$$I \propto S_{1N} \cdot S_{1N}^* = \frac{\text{sen}^2\left(N \frac{q \cdot a_1}{2}\right)}{\text{sen}^2\left(\frac{q \cdot a_1}{2}\right)} \approx N^2 e^{-\frac{(Nq \cdot a_1 / 2)^2}{\pi}}. \quad (1.29)$$

A título de exemplo, a Figura 2.7 mostra a eq. (2.28) para os casos de $N = 10$ e $N = 100$. Vê-se nessa figura que a solução dessa equação só é diferente de zero nos casos em que $q \cdot a$ é múltiplo de 2π .

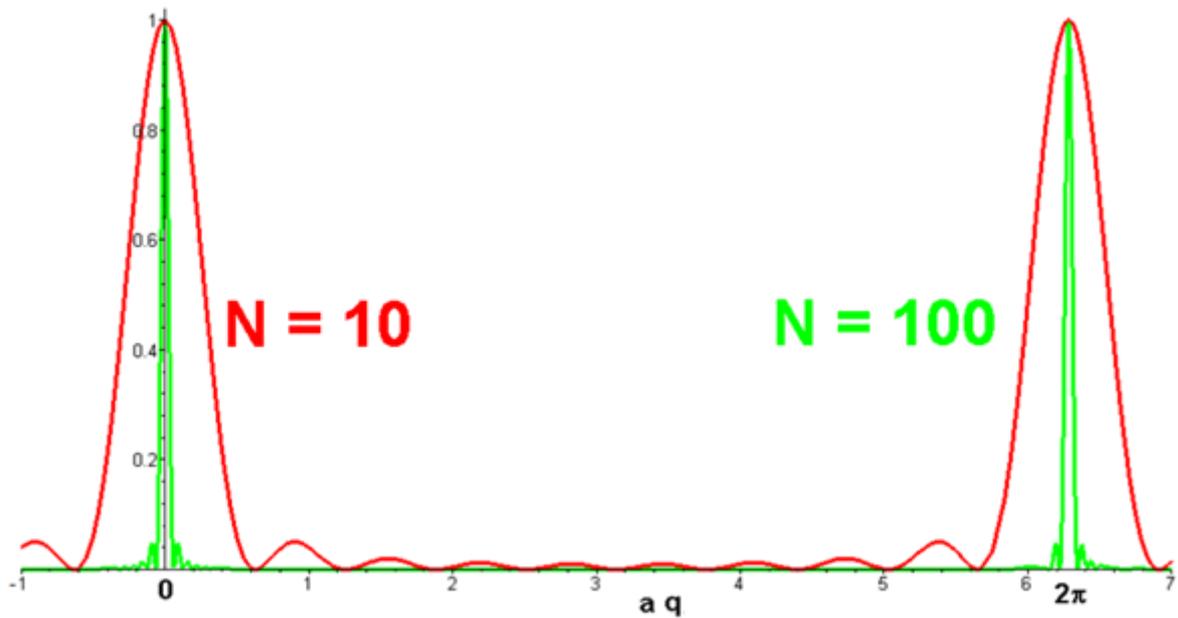


Figura 2.7: Gráfico da eq. (2.28) para os casos de $N = 10$ e $N = 100$.

Entretanto, o tamanho da amostra que foi utilizada em um experimento típico de XRD é da ordem de mm^3 , o que significa que o número N é cerca de 10^{17} . Isso implica numa relação necessária entre o vetor de espalhamento \mathbf{q} e o espaço real \mathbf{R} , dado por:

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \times \text{inteiro}. \quad (1.30)$$

2.10 Caso real

Em resumo, o que se nota até agora é que a intensidade de espalhamento de raios X é proporcional ao produto de três termos: polarização, fator de estrutura e a rede cristalina.

$$I(Q) \propto \underbrace{P}_{\text{(Polarização)}} \cdot \underbrace{L}_{\left(e^{-\frac{(Nqa)^2}{4\pi}} \right)} \cdot \underbrace{B}_{\left(\sum_j f_j(Q) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \right)}. \quad (1.31)$$

Entretanto, em termos mais realísticos, devemos considerar contribuições tais como a temperatura (Debye-Waller) no fator de estrutura, Lorentz no termo da

polarização e a contribuição instrumental para a rede cristalina. Nesse caso, ao invés de uma Gaussiana, usa-se a convolução de uma Gaussiana com uma Lorentziana, chamada de função Voigt.

$$I(Q) \propto \underbrace{P}_{\text{(Lorentz-Polarização)}} \cdot \underbrace{L}_{\text{(Voigt)}} \cdot \underbrace{B(T, Q)}_{\left(\sum_j f_j(Q) \underbrace{e^{-\frac{Q^2 \langle u_j^2 \rangle}{2}}}_{\text{Debye-Waller}} e^{iQ \cdot \vec{r}_j} \right)} \quad (1.32)$$

2.11 Intensidade de raios X para nanossilicatos lamelares

As funções mais comuns para se modelar os picos de raios X são a Voigt e a Pseudo-Voigt. Em um experimento de raios X, a largura a meia altura do pico tem duas contribuições: a resolução instrumental e a largura intrínseca da amostra. A combinação desses dois efeitos constitui uma distribuição do tipo Voigt (convolução de uma Gaussiana e uma Lorentziana). Porém, a Voigt envolve cálculos integrais que são resolvidos por métodos numéricos e, por isso, é mais usual a utilização de uma aproximação, a Pseudo-Voigt.

2.11.1 Voigt

A distribuição Voigt é a convolução entre a Gaussiana e a Lorentziana.

$$I(x, x_G, \omega_G, x_L, \omega_L) = (G \otimes L)(x, x_G, \omega_G, x_L, \omega_L) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau, x_G, \omega_G) L(x - \tau, x_L, \omega_L) d\tau \quad (1.33)$$

em que x_G e x_L são as posições de pico da Gaussiana e Lorentziana respectivamente.

$$\Phi(Q) = A \frac{2 \ln(2)}{\pi^{3/2}} \frac{\omega_L^2}{\omega_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln(2)} \frac{\omega_L}{\omega_G} \right) + \left(\sqrt{4 \ln(2)} \frac{Q - Q_C - t}{\omega_G} \right)} dt \quad (1.34)$$

A é a área da curva.

2.11.2 Pseudo-Voigt

A Pseudo-Voigt [56, 57] é uma aproximação da Voigt e é a equação utilizada nos trabalhos de nanossilicatos lamelares [9, 12].

$$\Phi(q) = \mu \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma}{4(q - q_c)^2 + \Gamma^2} + (1 - \mu) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} \Gamma} \exp \left[\frac{-4 \ln 2 (q - q_c)^2}{\Gamma} \right], \quad (1.35)$$

em que Φ é a contribuição para a intensidade de raios X medida da soma sobre a rede. μ é uma constante de proporcionalidade que varia de zero a um e é responsável pela forma do pico ser mais Gaussiano ou Lorentziano. Γ representa a largura experimental dos picos.

$$\mu = 1.36603 \left(\frac{\omega_L}{\Gamma} \right) - 0.47719 \left(\frac{\omega_L}{\Gamma} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{\omega_L}{\Gamma} \right)^3 \quad (1.36)$$

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

O ω_L e ω_G são, respectivamente, as larguras das componentes Lorentziana e Gaussiana representando a contribuição da amostra e experimental para o alargamento de linha.

CAPÍTULO 3

Neste capítulo, serão apresentados os procedimentos experimentais das medidas realizadas neste trabalho, a partir do local de sua realização.

3 Metodologia

Neste item, serão descritos a metodologia e os equipamentos utilizados para determinar experimentalmente a relação entre a distância interplanar e a umidade para a Fluorohectoritas para duas temperaturas fixas diferentes. O procedimento experimental consiste em desidratar a Fh e variar a umidade relativa mantendo a temperatura fixa.

Para isso, utiliza-se um porta-amostra composto por:

- Duas janelas da Kapton⁷, uma para entrada dos raios X e a outra para a saída dos raios X espalhados;
- Um sensor de umidade e temperatura;
- Uma entrada e uma saída do vapor de água;
- E uma resistência ou uma junção Peltier⁸, usada para esquentar e desidratar a argila.

O controle de umidade relativa dentro do porta-amostra foi feito através de uma fonte ultrapura de Nitrogênio (N₂), dividida em duas ramificações: uma responsável por fazer a água destilada borbulhar em um saturador, gerando assim vapor de água, e a outra alimentada com nitrogênio seco (umidade relativa de 0%). Essas duas ramificações se uniram novamente antes da entrada do porta-amostra. A proporção entre ar úmido e ar seco foram controlados por fluxômetros⁹. Para aumentar a umidade, aumentava-se o fluxo que ia para o saturador¹⁰ e diminuía o de ar seco. Os valores de umidade relativa foram coletados pelo sensor de umidade próximo à amostra. Antes de começar as medidas, a amostra foi desidratada por um processo de aquecimento sob fluxo de N₂. Após isso, a umidade relativa foi aumentada gradativamente, em pequenos intervalos, entre os quais esperou-se cerca de 15

⁷ Kapton é um filme de poliamida que é usado como janelas para raios X, devido a sua elevada transmitância de raios X, estabilidade mecânica e térmica.

⁸Junção Peltier é a junção de placas condutoras ou semicondutoras de materiais diferentes que, quando submetido a uma tensão elétrica, gera um gradiente de temperatura entre essas junções. Aplicando uma diferença de potencial pode-se transferir calor da junção fria para a quente.

⁹ Controladores de fluxo.

¹⁰Dispositivo que serve para aumentar a percentagem do vapor de água atmosférico.

minutos para que fosse realizada qualquer medida de raios X. O aumento abrupto da umidade foi evitado para não causar histerese [8].

Na Figura 3.1, temos uma representação de como foram feitos os experimentos.

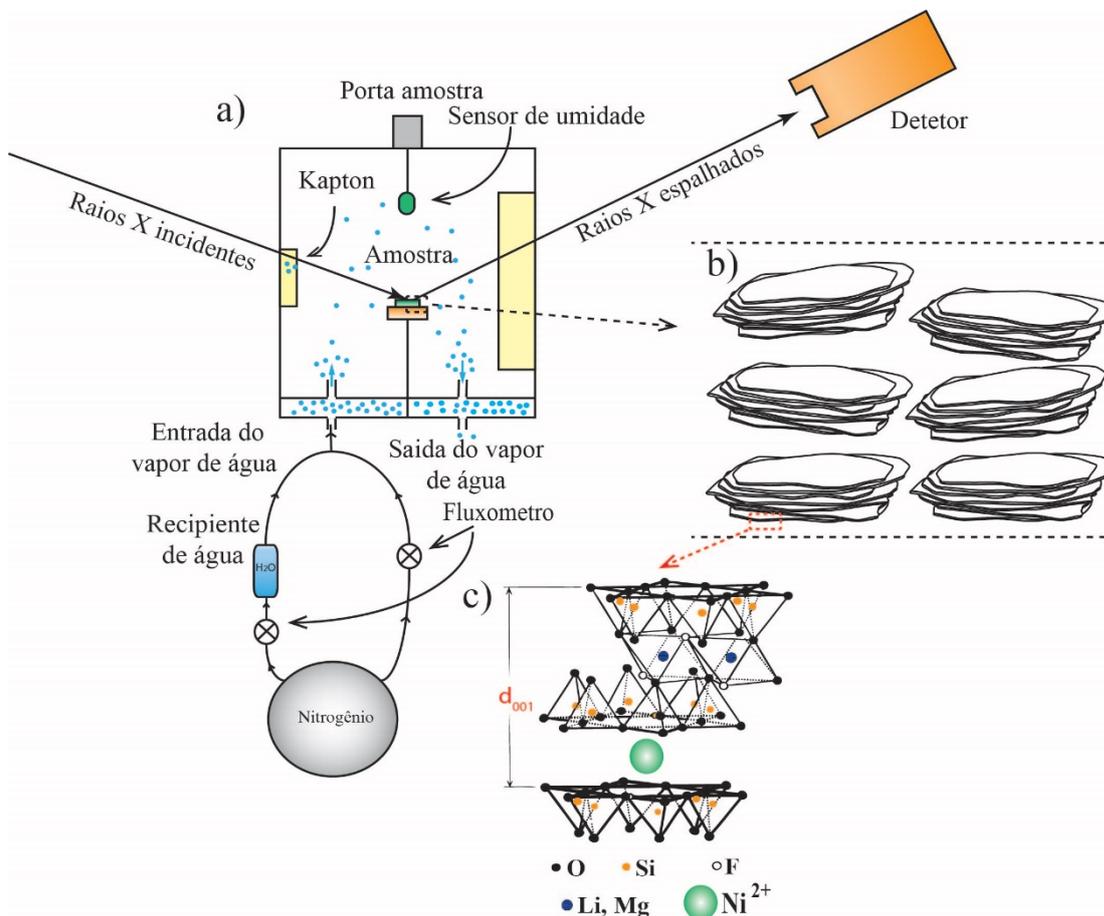


Figura 3.1: a) Esquema do porta-amostra, que consiste numa placa de aquecimento, mantida dentro de um porta-amostra cilíndrico, fechado em conjunto com um sensor de umidade / temperatura; b) Partículas de argila mineral; c) Estrutura das camadas de uma Fh com um cátion de Ni^{2+} confinado no espaço interlamelar célula unitária (d_{001}).

Os experimentos de raios X e análise térmica foram realizados nos seguintes lugares:

- Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, sob os Projetos:
 - XRD1-14379 - *Humidity absorption and diffusion in nano-porous clays.*

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

- XRD1-15197 - *Studies of intercalated hydration states of Nickel-Fluorohectorite clay.*
Data de realização: 12/08/2013 a 14/08/2013.
- XRD1-15181 - *Release Dynamics of Ciprofloxacin from Fluorohectorite Clay.*
Data de realização: 30/09/2013 a 02/10/2013 e de 08/10/2013 a 11/10/2013.
- XRD1-16010 - *Humidity transport in a mesoporous clay powder.*
Data de realização: 07/04/2014 a 10/04/2014.
- XRD1-16022 - *Water intercalation in Ni-Fluorohectorite synthetic clay as function of temperature.*
Data de realização: 11/04/2014 a 16/04/2014.
- 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.
- XPD-18869 - *Sorption Kinetics of H₂O in Fluorohectorite Clay.*
Data de realização: 03/08/2015 a 07/08/2015.
- Laboratório da *Norwegian University of Science and Technology* (NTNU) usando o equipamento de espalhamento de raios X NanoSTAR, da Bruker AXS.
- Laboratório do *Niels Bohr Institute, University of Copenhagen*, 2100, Copenhagen, Dinamarca, usando os equipamentos de análise térmica de Análise termogravimétrica (TGA - do inglês Thermogravimetric analysis) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – do inglês Differential scanning calorimeter).

Abaixo, são descritos os equipamentos utilizados nesses três laboratórios para a realização dos experimentos.

3.1 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

A configuração experimental utilizada para controle de umidade relativa no experimento na linha XRD2 do LNLS está representada na Figura 3.2. É composta pelos controladores mássicos; central dos controladores mássicos; sensor de umidade; leitor do sensor de umidade; válvulas de sentido de fluxos e saturador.

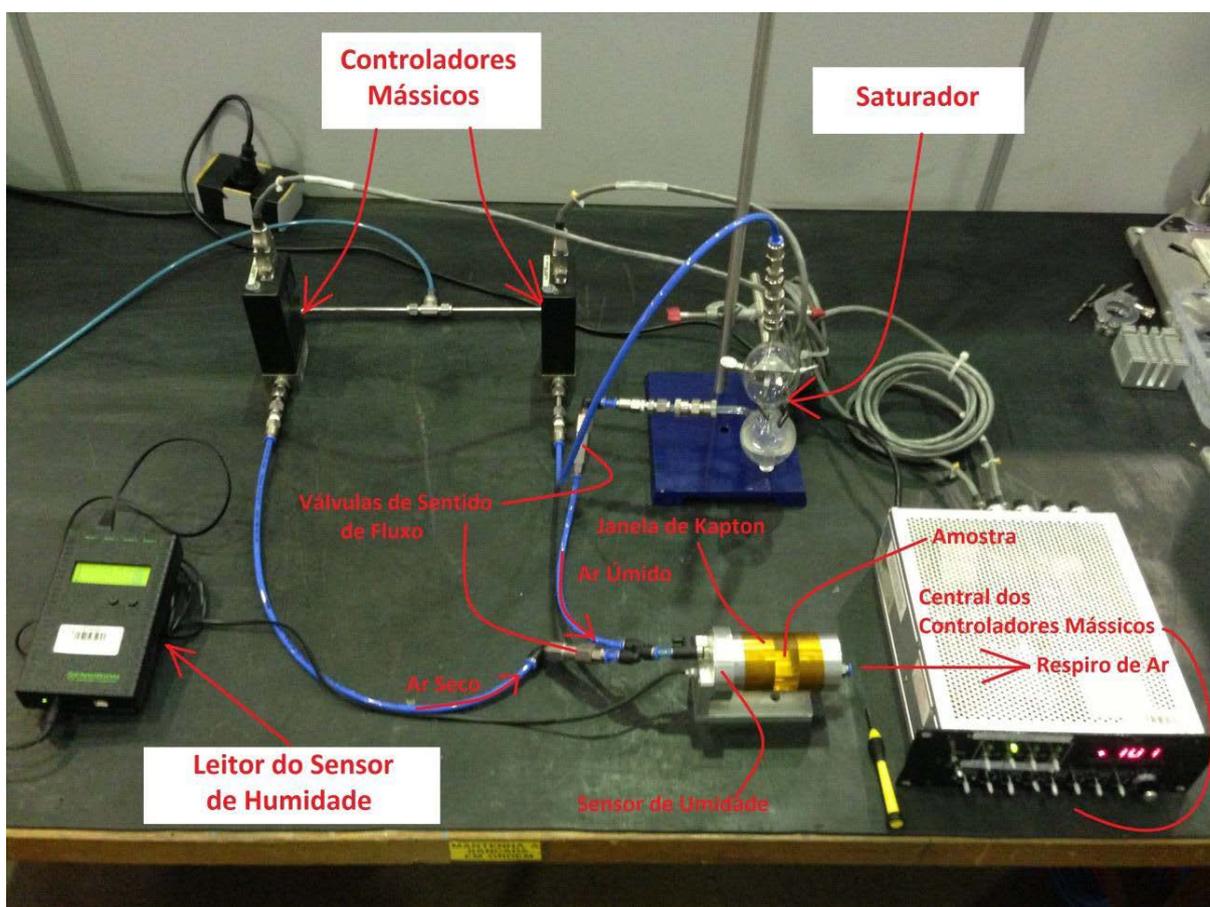


Figura 3.2: Controle de umidade relativa, central dos controladores mássicos, sensor de umidade, leitor do sensor de umidade, válvula de sentido de fluxo e saturador.

Para produzir o ar úmido, passou-se N_2 em um frasco saturador com água destilada. Para controlar a proporção de fluxo de ar seco e úmido, foi utilizado uma central eletrônica de controladores mássicos *MKS Instruments 247 Four Channel Power Supply / Readout* e dos controladores mássicos *MKS MASS-FLO CONTROLLER* com vazão de até 500 ml/min.

A umidade relativa foi medida através do sensor de umidade *Sensirion modelo SHT71* e do leitor do sensor de umidade *Sensirion evaluation kit EK-H4*, bem como através do *EK-H4 Viewer Software*. Os dados obtidos foram salvos em um computador, em arquivos de texto com extensão *dat*.

O uso de válvulas de sentido de fluxos foi necessário devido à diferença de pressão entre ar úmido do saturador e o ar seco, nas situações de umidades muito baixas ou muito altas.

Junto a isso, para desidratar as amostras, foi usado um forno acoplado ao porta-amostra controlado por um controlador PID – construído pelo corpo técnico do LNLS – que mantinha a amostra aquecida por duas horas à temperatura de 150 °C. Após a desidratação, a temperatura desejada foi alcançada através do banho térmico *NESLAB RTE-111*.

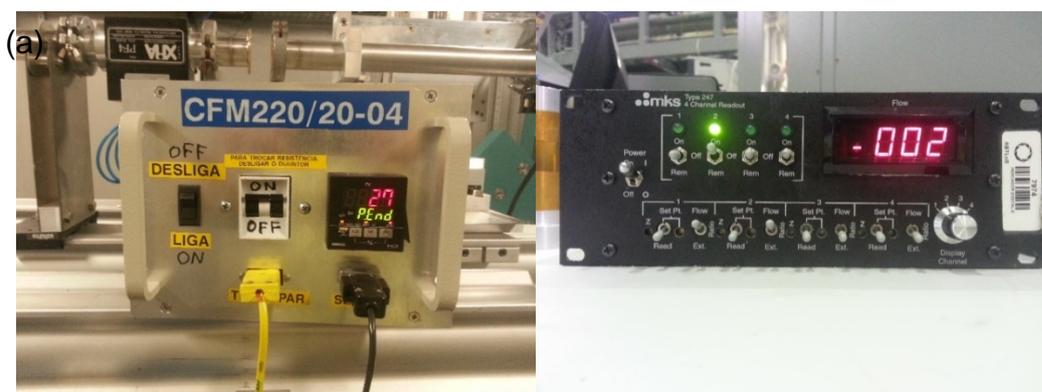


Figura 3.3: (a) Controlador P.I.D do forno (construído pelo corpo técnico do LNLS); (b) Central eletrônica de controladores mássicos *MKS Instruments 247 Four Channel Power Supply / Readout*.

A Figura 3.4 mostra o porta-amostra no goniômetro¹¹ em ambiente controlado para condução dos experimentos de difração de raios X na linha XRD2 do LNLS.

¹¹Instrumento de medir ângulos.

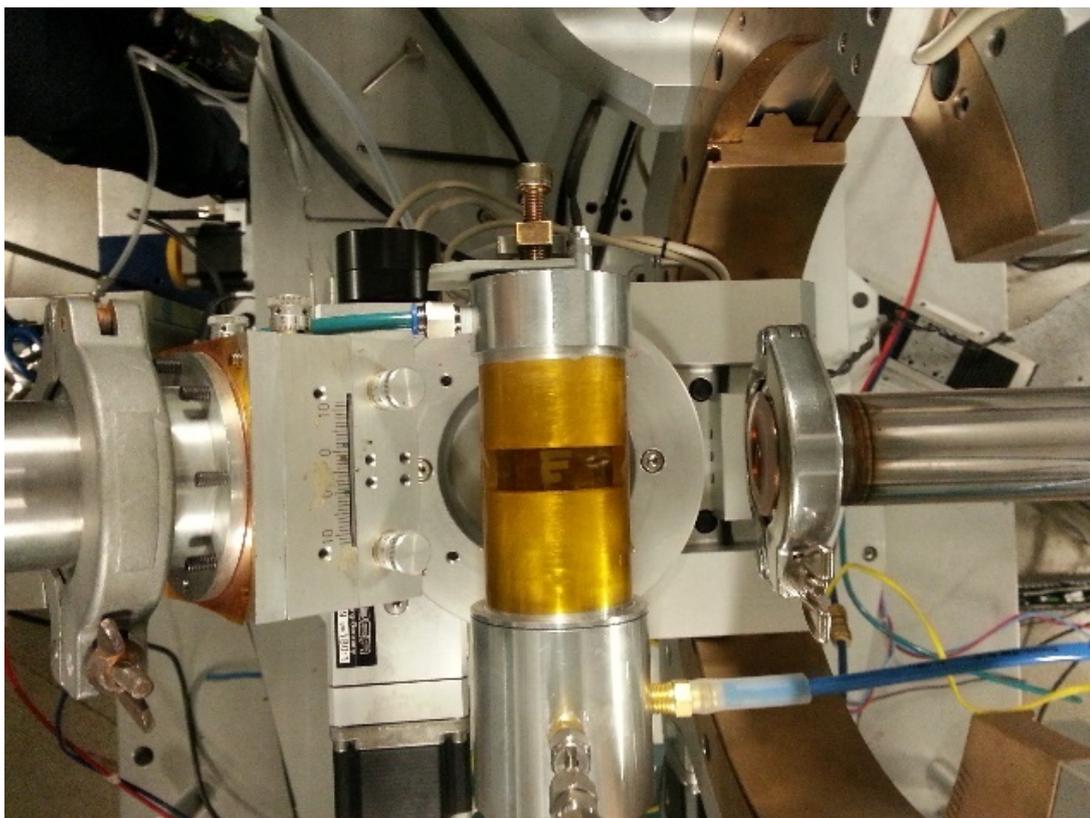


Figura 3.4: Porta-amostra no centro do goniômetro. Os tubos de vácuo à direita e à esquerda são dos raios X incidentes e espalhados, respectivamente. A amostra, no centro do porta-amostra, em ambiente controlado, para condução dos experimentos de difração de raios X na linha XRD2 do LNLS.

Nos experimentos em que se pretendia medir os picos de alta ordem, foi utilizado um cristal analisador de Germânio (Figura 3.5) entre a amostra e o detector pontual, com o objetivo de diminuir os ruídos do sinal e estreitar os picos de Bragg para obter dados mais precisos e ajustes mais confiáveis. Porém, nesta configuração com o cristal analisador, a intensidade do feixe difratado cai cerca de 90% da intensidade original, o que aumenta muito o tempo de aquisição da medida.

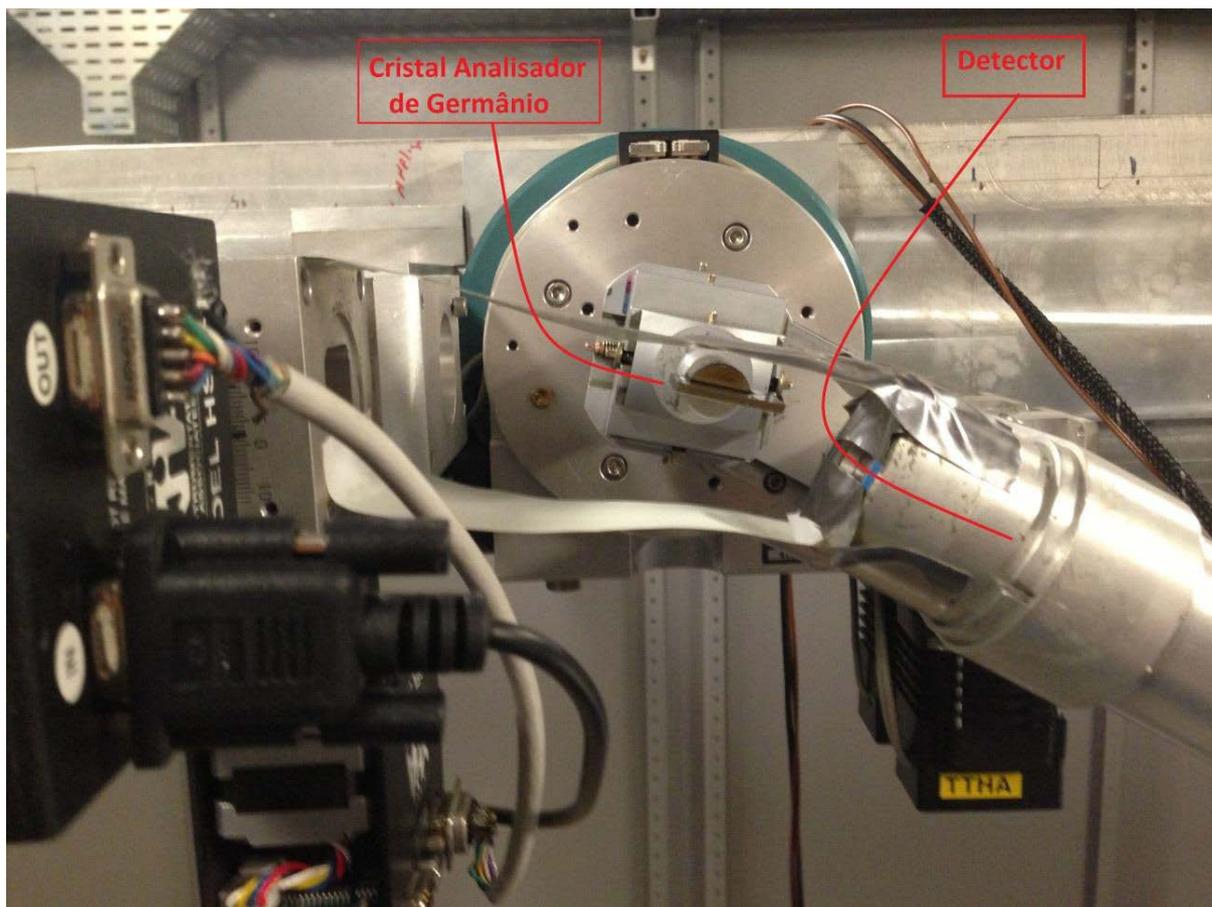


Figura 3.5: Posicionamento do cristal analisador de Germânio na reflexão (111) antes do detector.

3.2 Norwegian University of Science and Technology (NTNU)

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

O equipamento de espalhamento de raios X NanoSTAR, da Bruker AXS, pode ser usado para estudar estruturas de dimensões desde alguns nanômetros na configuração WAS (*wide angle scattering*) até centenas de nanômetros na configuração SAXS (*small angle X-ray scattering*). O uso de detector bidimensional e a possibilidade de posicionar a amostra a várias distâncias do detector faz o NanoStar útil para vários experimentos, como a fonte de impacto de elétrons estacionário Xenocs com anodo de cobre e o comprimento de onda da linha K do cobre, que equivale a 1,54 Å.

O Detector é um ImagePlate modelo HiStarbidimensional que registra as posições e ângulos de espalhamento do feixe de raios X. O diâmetro da área ativa é de 10,5 cm, com resolução de 1024 x 1024 pixels [58].

3.2.1 Água confinada em esmectitas.

A amostra, originalmente em pó, foi colocada em um orifício de 1mm de diâmetro por 2 mm de espessura de um suporte metálico, condutor de calor, e anexado a uma base metálica conectada a um Peltier e a um banho térmico. O conjunto consiste em um cilindro de base metálica com orifícios que permitem a entrada da água para o banho térmico e para o controle da umidade. A incidência dos raios X na amostra é feita através de janelas de kapton, conforme Figura 3.7.

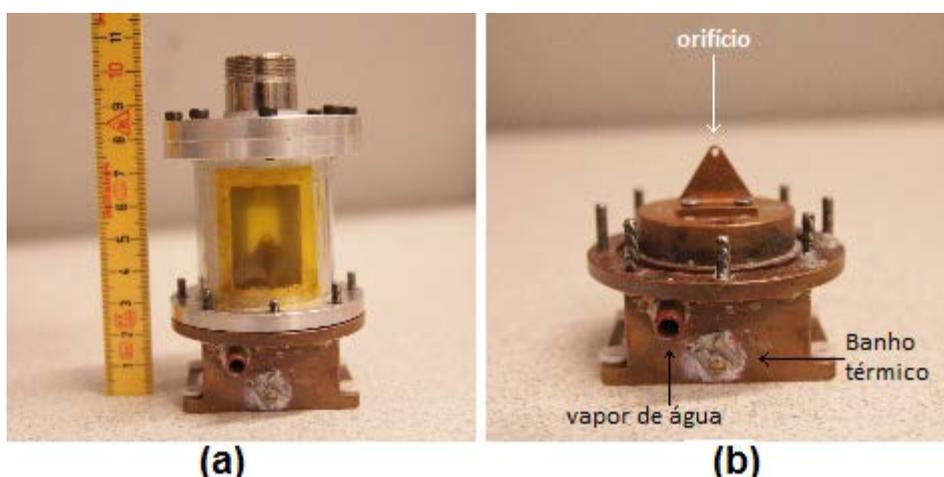


Figura 3.7: (a): Foto da célula fechada com duas janelas de kapton; (b): Foto do interior da célula mostrando o suporte metálico com o orifício onde a amostra, em pó, é colocada.

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 [8]. Aguardou-se 15 minutos após o equilíbrio da umidade para a realização das medidas. A temperatura foi mantida fixa através de banho térmico.

3.2.1 Difusão de vapor de água em capilares.

Transporte de vapor de água através da expansão de argilas porosas: de difusão normal à anômala, dependendo do cátion intercalado.

Neste experimento, estudou-se o tipo de difusão que ocorre em capilares preenchidos com LiFh ou NaFh sob um gradiente de umidade. Uma extremidade do capilar foi submetida a ar seco e, no outro, ar úmido. As amostras em pó de LiFh e NaFh foram levemente empacotadas em um capilar de vidro com diâmetro de 1 mm, e ambas as extremidade abertas. O capilar foi montado no porta-amostra conectado a um circuito aberto, onde de um lado circulava o ar seco e do outro, o ar úmido. Para gerar o ar seco e o úmido, os circuitos estavam conectados a recipientes com sílica gel e água, respectivamente. Uma bomba peristáltica foi usada para bombear ar seco nos circuitos (Figura 3.8).

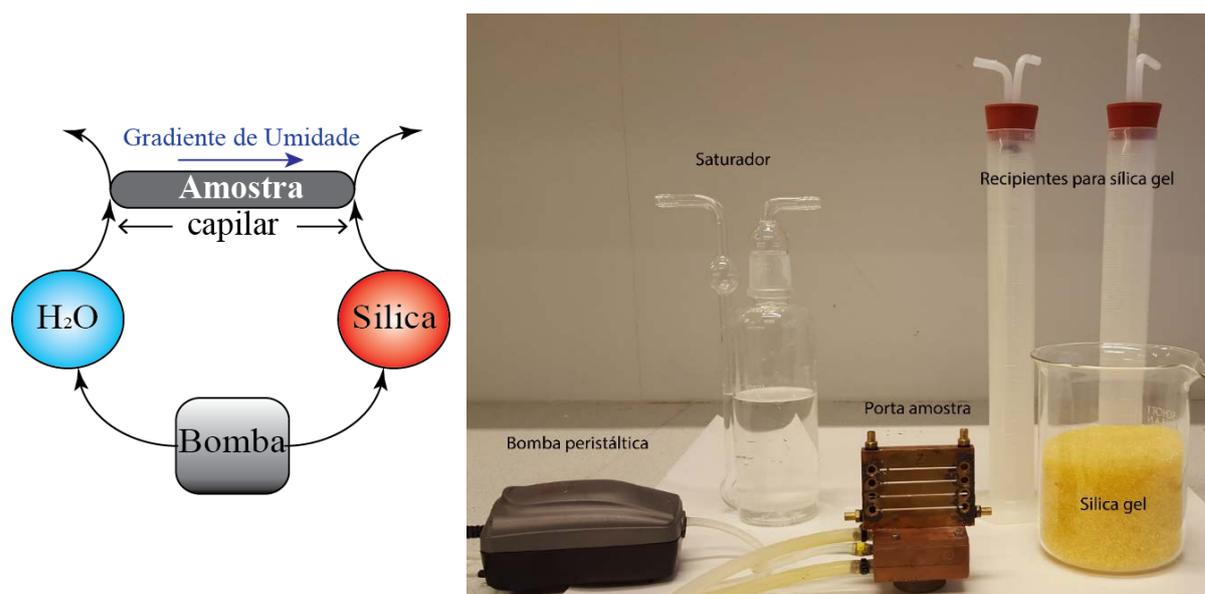


Figura 3.8: À esquerda, esquema da montagem experimental. À direita, uma bomba peristáltica foi utilizada para gerar vapor de água em um saturador com água, enquanto o ar seco é gerado bombeando ar em um recipiente com sílica gel.

Um controle rigoroso de pressão foi utilizado para manter a sua igualdade em ambos os lados do circuito e garantir que ocorra somente o mecanismo de transporte por difusão. A umidade relativa medida em cada lado do circuito foi de $\approx 95\%$ para o lado da água e $\approx 0\%$ para o lado seco. As amostras foram desidratadas por aquecimento durante um dia, num forno, a uma temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$. O estado de hidratação inicial das partículas de argilas das amostras foram OWL (desidratada). O tempo foi considerado $t=0\text{s}$ quando, numa extremidade do capilar, a amostra foi conectada a uma umidade relativa $\approx 97\%$ e a outra extremidade conectada ao ar seco.

O capilar foi posicionado na célula de forma a assegurar que o vapor de água ingressasse na posição extrema ($x = 0$). Apenas uma região de comprimento igual a 19 mm do capilar foi mapeada milímetro a milímetro. Cada vez que a medida da última posição terminava, o sistema controlado por um 'motor de passos' automatizado, que permitia o controle xy da célula, retornava e começava a medir a partir da primeira posição novamente (Figura 3.9).

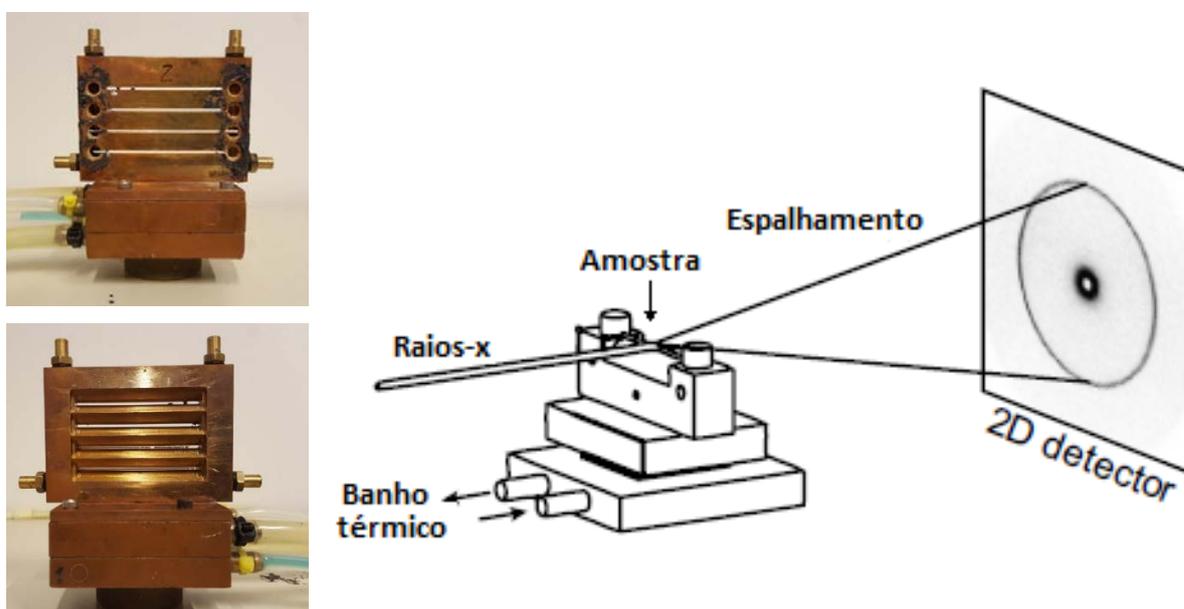


Figura 3.9: À esquerda, frente e verso do porta-amostra com a amostra dentro do capilar. À direita, geometria do espalhamento usando um detector bidimensional.

O diâmetro do feixe de raios X foi de $400\text{ }\mu\text{m}$ e o intervalo de espalhamento q foi de $2,5 < q < 7,5\text{ nm}^{-1}$, o que corresponde a um intervalo de tamanho investigado entre $2,5$ a $0,84\text{ nm}^{-1}$ conforme eq.(1.1).

3.3 Niels Bohr Institute, University of Copenhagen

Os experimentos de TGA e DSC foram feitos no laboratório da professora Heloisa Bordallo, do Instituto *Niels Bohr*, da Universidade de *Copenhagen*, 2100, Copenhagen, Dinamarca.

3.3.1 Análise termogravimétrica (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 3.10).

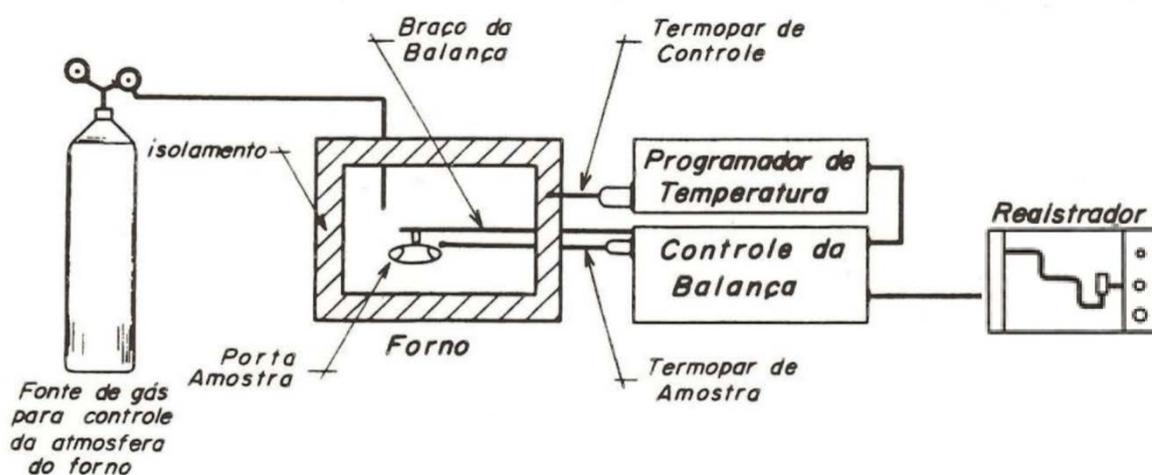


Figura 3.10: Diagrama de um equipamento para análises Termogravimétricas (como consta em [59]).

3.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Calorimetria Exploratória Diferencial, ou também chamada calorimetria de varredura diferencial (DSC), é uma técnica termodinâmica na qual a variação de entalpia¹² da amostra é monitorada em relação a um material de referência termicamente inerte, enquanto ambas são submetidas a uma variação controlada de temperatura.

O DSC é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças de energia. A referência e a amostra são mantidas na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico (Figura 3.11).

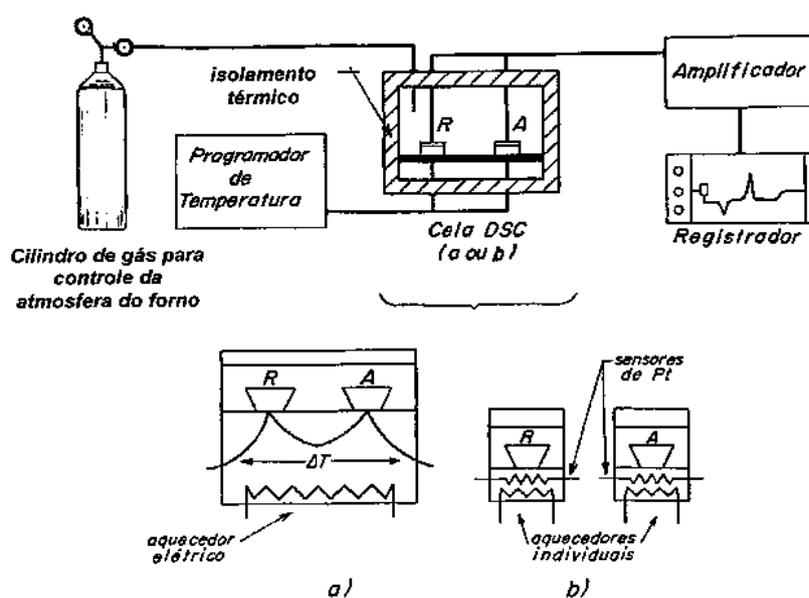


Figura 3.11: Esquema de um equipamento de análise de calorimetria diferencial. (a) DSC com fluxo de calor; (b) DSC com compensação de potência (Figura adaptada de [60])

¹² Entalpia é uma grandeza física definida no âmbito da termodinâmica clássica de forma que esta meça a máxima energia de um sistema termodinâmico, teoricamente passível de ser deste removida na forma de calor.

3.3.3 Equipamentos utilizados

Os experimentos de TGA e DSC foram feitos usando os equipamentos TG 209 F1 LIBRA (Figura 3.12 (a)) e DSC 214 Polyma (Figura 3.12 (b)), ambos da NETZSCH.

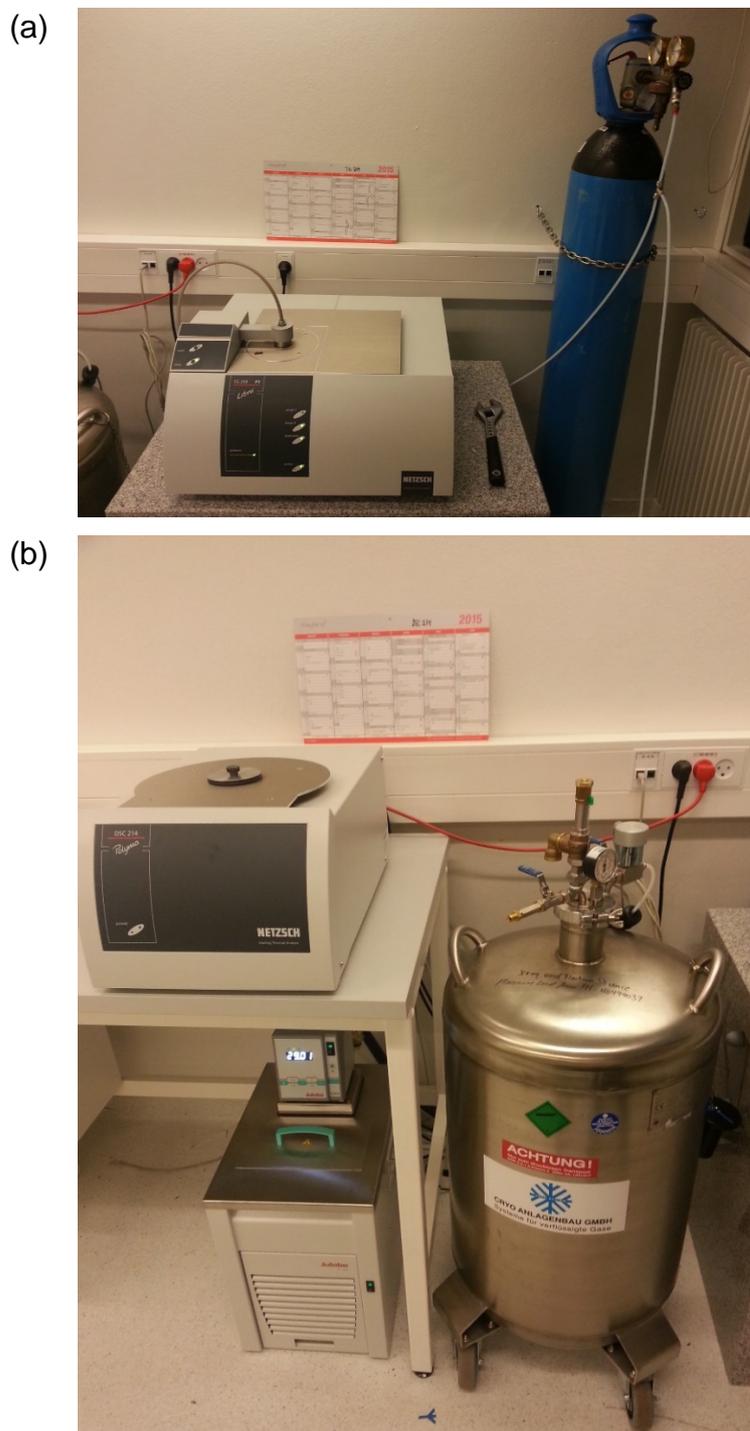


Figura 3.12: (a) TG 209 F1 LIBRA e cilindro de gás nitrogênio; (b) DSC 214 Polyma, banho térmico e garrafa de hidrogênio líquido.

As condições experimentais foram: atmosfera de N₂ (40 ml/ min), taxa de aquecimento (10 °C / min), cadinho de platina com abertura no topo (TGA) e cadinho de alumínio perfurado (DSC). As amostras tinham pesos de aproximadamente 20 mg. Os resultados permitiram quantificar a quantidade de água inicial nas camadas de argilas, bem como para descrever as diferentes fases como se segue. Dois tipos de medições foram realizadas utilizando o TGA: uma para medir a perda de massa em função da temperatura efetuada entre 25 °C a 400 °C, e a outra para observar a evolução da perda de massa a uma temperatura constante. A primeira pode fornecer a temperatura em que as populações de água são desorvidas da amostra, e a outra para observar a evolução da perda de massa a uma temperatura constante (fixando-se a temperatura a 70 °C e 150 °C), podendo-se determinar a perda de massa em função do tempo. Por conseguinte, o método isotérmico permite-nos comparar diretamente a relação entre a quantidade de água inicial e a posição do pico de XRD de Bragg. Por outro lado, as medições DSC, realizadas entre a temperatura ambiente e 400 °C, permitem quantificar as transições de água nas amostras.

CAPÍTULO 4

Neste capítulo, será descrito o artigo “*Cation exchange dynamics confined in a synthetic clay mineral*”, publicado no *The European Physical Journal* [50], e o artigo “*Continuous water adsorption states promoted by Ni^{2+} confined in a smectite*”, submetido no *Applied Clay Science*.

4 Estados de hidratação contínuos e dinâmica da troca catiônica de íons confinados em esmectitas

Os estudos feitos para entender a dinâmica de intercalação de água nessas argilas minerais tiveram como 'sensor' a distância basal obtida através da posição dos picos de raios X. À medida que água intercalava entre as lamelas, a distância interplanar aumentava e a posição do pico (001) movia para a esquerda. Com o intuito de fazer o mesmo tipo de estudo, porém, do ponto de vista do cátion intercalante, foi proposto utilizar a técnica de *X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS). Essa técnica de absorção consiste na varredura em energia do feixe de raios X sintonizado na borda de absorção das camadas internas de algum elemento químico previamente escolhido. É sabido que o íon Níquel⁺ dá um excelente sinal de EXAFS, pois sua borda de absorção é de 8333 eV e é facilmente mensurável até 1 keV acima da borda, além de sua transformada de Fourier ser confiável. Por isso, a opção pelo íon Ni²⁺ como íon intercalante. O resultado deste trabalho [54] mostrou ser possível utilizar esta técnica para o estudo dos processos de intercalação e dinâmica de água nas argilas. Também mostrou que o íon Ni²⁺ em água, na presença de argila que tem o pH básico, favorece o aparecimento de uma estrutura do tipo brucita, na forma de Ni(OH)₂, que coexiste com as partículas da argila Fluorohectorita [61].

4.1 Dinâmica da mudança de cátion

Como citado anteriormente, o processo de troca catiônica (*cation exchange*) é dependente do pH, que desempenha um papel importante na adsorção de moléculas hóspedes em argilas minerais, como exemplo, a captura e a liberação de moléculas de drogas medicinais [62].

Como primeiro passo nesta direção, o interessante é a dinâmica do processo de troca do íon Li pelo íon Ni na Fluorohectorita ($LiFh \rightarrow NiFh$) para alguns valores de pH e o processo reverso ($NiFh \rightarrow LiFh$).

4.1.1 Métodos de preparação de amostra

4.1.1.1 Mudança do cátion do LiFh para o NiFh (*LiFh* → *NiFh*)

Dois grupos de amostras de NiFh foram produzidas pelo processo de mudança de cátion, produzidos a partir do LiFh.

O primeiro grupo de amostras foi preparado pelo método de mudança de cátion “tradicional” em que se recolhe o pó de uma coluna de diálise depois de vários meses [24, 63-67].

O segundo grupo envolve amostras de NiFh preparadas através de um processo de permuta de cátions em várias etapas, que compreende a dissolução de argila mineral de LiFh, ajustando o pH com ácido clorídrico e amostragem em intervalos de tempo diferentes [68]. De acordo com os cálculos estequiométricos, as quantidades requeridas do sal $NiCl_2 \cdot 6(H_2O)$ para a troca de cátion de Li foram estimadas e adicionadas à solução inicial de LiFh (Tabela 2). As amostras foram preparadas a pH = 2 e pH = 7, respectivamente.

Tabela 4.1: Resumo preparação das amostras.

| Amostra | NiCl ₂ ·H ₂ O Massa(g) | LiFh (g) | Solução de HCl Volume(mL) | pH à 25 °C |
|---------|---|----------|---------------------------------|------------|
| 1 | 0,3531 | 1,0015 | 200 | 2,02 |
| 2 | 0,3538 | 1,0051 | 200 | 7,01 |

As amostras foram tomadas em intervalos de tempo de 1, 20, 40 e 60 minutos para o pH = 2 e de 1, 5, 30 e 60 minutos para o pH = 7.

Foram preparados 2 ml de amostra em suspensão, utilizando um sistema de filtração de vácuo secando-se rapidamente, a fim de interromper o processo de permuta catiônica. O material em pó, restante sobre o filtro de papel (filtro de

membrana de nylon Magna, 0,45 µm, Osmonics), após filtração, foi então usado para medições de XRD (XRD2 Beamline do LNLS, em Campinas, Brasil).

4.1.1.2 Mudança catiônica do NiFh para LiFh (*NiFh* → *LiFh*)

Para investigar a reversibilidade, foi realizado um processo de permuta de cátions a partir de NiFh (preparado pelo processo acima mencionado) de LiFh. Essa amostra foi preparada dissolvendo 1 g de NiFh e 0,62 g de sal de LiCl em 200 ml de solução de água a pH = 2. A amostra foi extraída depois de 5 minutos e tratada através dos passos acima mencionados.

4.1.2 Configuração Experimental XRD

Todas as amostras foram medidas a uma umidade relativa fixa de 27,40% e a uma temperatura igual a 25 °C, como mostrado na Figura 3.1. O controle de umidade e temperatura usado foi o mesmo do procedimento descrito no Capítulo 3 de Metodologia.

As medidas de XRD foram feitas perto do pico de espalhamento de Bragg (001) da argila para cada amostra e os dados foram comparados com os do NiFh "tradicional" e os do LiFh "original" (isto é, o ponto de partida para todas as amostras estudadas aqui), sempre na mesma umidade e na mesma temperatura. O LiFh "original" e NiFh "tradicional" foram estudados na NTNU (seção 3.2), enquanto as trocas catiônicas foram investigadas no LNLS (seção 3.1).

4.1.3 Resultado

As intensidades dos picos de Bragg (001) da montagem experimental, normalizados para a intensidade máxima, como uma função do vetor de espalhamento q , obtido a partir do LiFh "original" e do NiFh "tradicional" em RH = 27,40% são apresentados na Figura 4.1.

As posições dos picos foram obtidas utilizando os perfis de pseudo-Voigt, eq. (2.34). O LiFh tem posição de pico em: $q_c = (5.211 \pm 0.001) \text{ nm}^{-1}$, enquanto NiFh tem a sua posição de pico em: $q_c = (4.324 \pm 0.001) \text{ nm}^{-1}$.

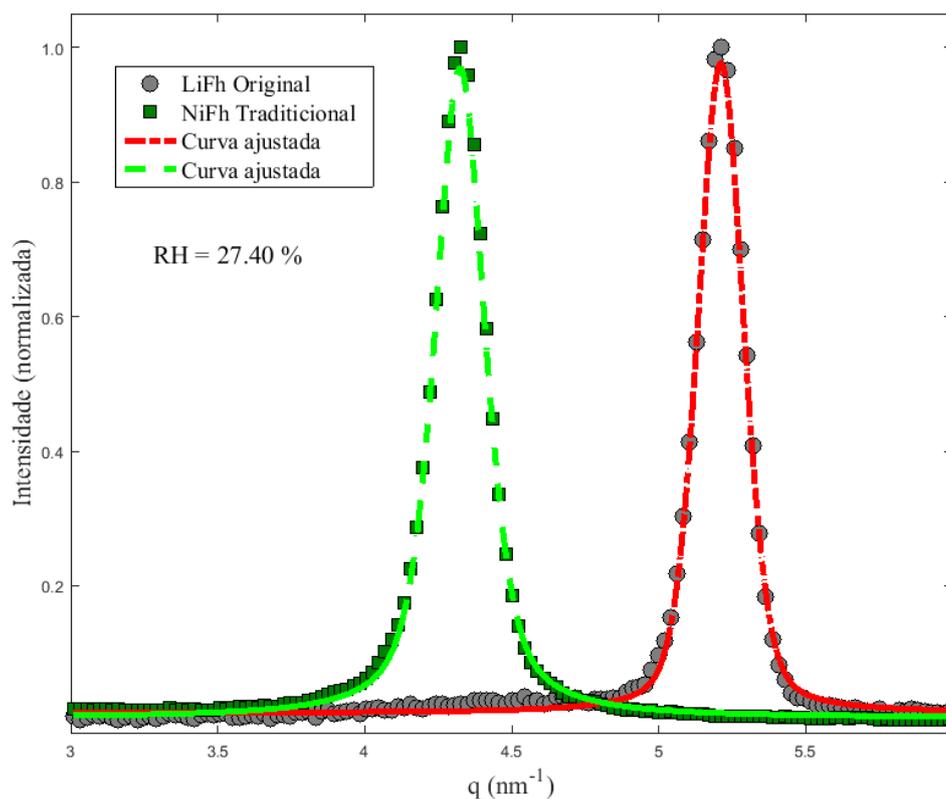


Figura 4.1: Picos de Bragg (001) originais do LiFh e NiFh. Ambas as curvas foram ajustadas com o modelo pseudo-Voigt.

Os picos apresentados na Figura 4.1 são usados como referência para os picos (001) do pó extraído da solução aquosa de LiFh e do sal de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à mesma temperatura e condições de RH. A posição do pico Bragg identifica qual cátion está dentro do espaço interlamelar. Os picos obtidos a partir das amostras em pó são mostrados na Figura 4.2.

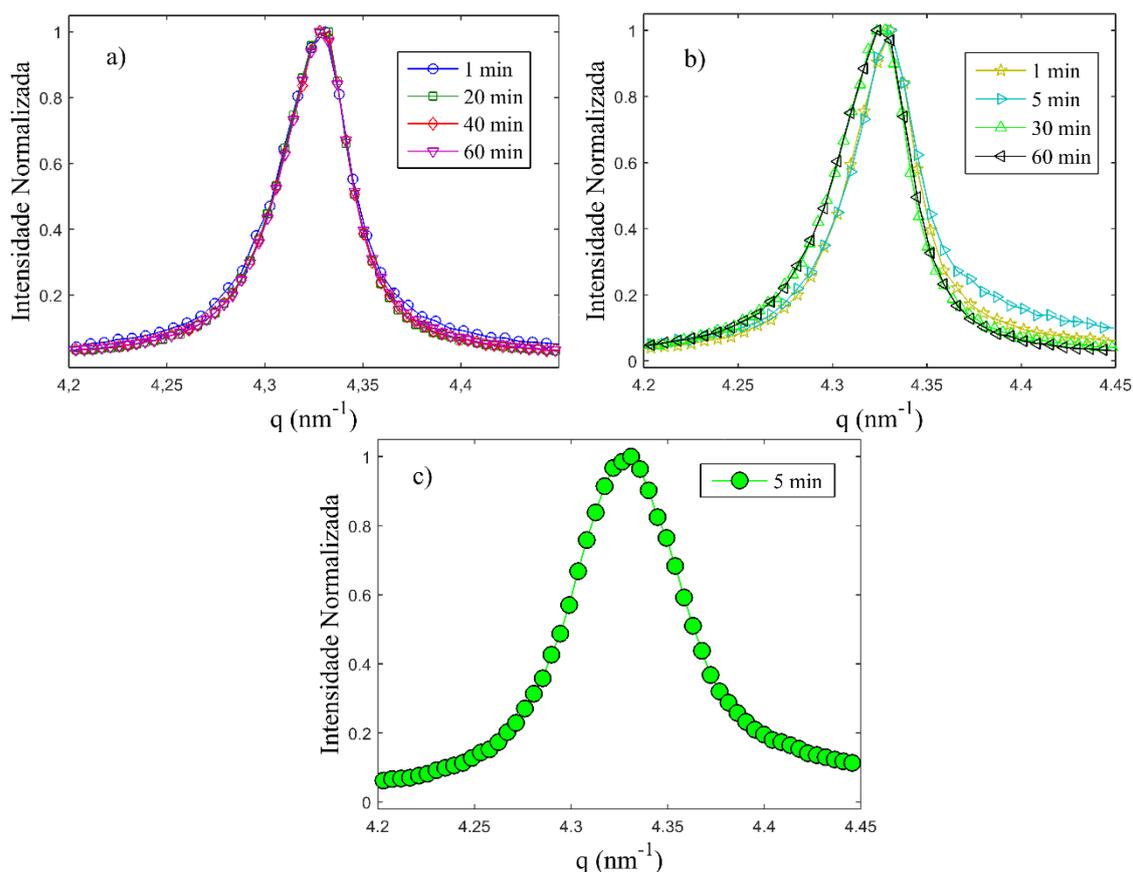


Figura 4.2: As amostras em pó extraídas de uma solução aquosa original de LiFh e $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ recolhidas em momentos diferentes após a preparação inicial para: a) pH = 2 e b) pH = 7; c) A amostra em pó extraída de uma solução aquosa de Ni-Fh tradicional e LiCl coletadas cinco minutos após a preparação inicial a pH = 2.

A Figura 4.2 mostra os picos (001) das amostras em pó, extraídas de uma solução aquosa de LiFh e $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, recolhidas em momentos diferentes, após a preparação inicial de (a), pH = 2, e (b) pH = 7, respectivamente. Figura 4.2(c) mostra o resultado da troca de cátions a partir da NiFh tradicional para LiFh e mostra o pico (001) do pó extraído a partir de uma solução aquosa de NiFh com sal de LiCl a pH = 2, recolhido 5 minutos depois.

De modo a obter os valores das posições dos picos em função do tempo, foi utilizado a Eq.(2.34) e os resultados são mostrados na Figura 4.3.

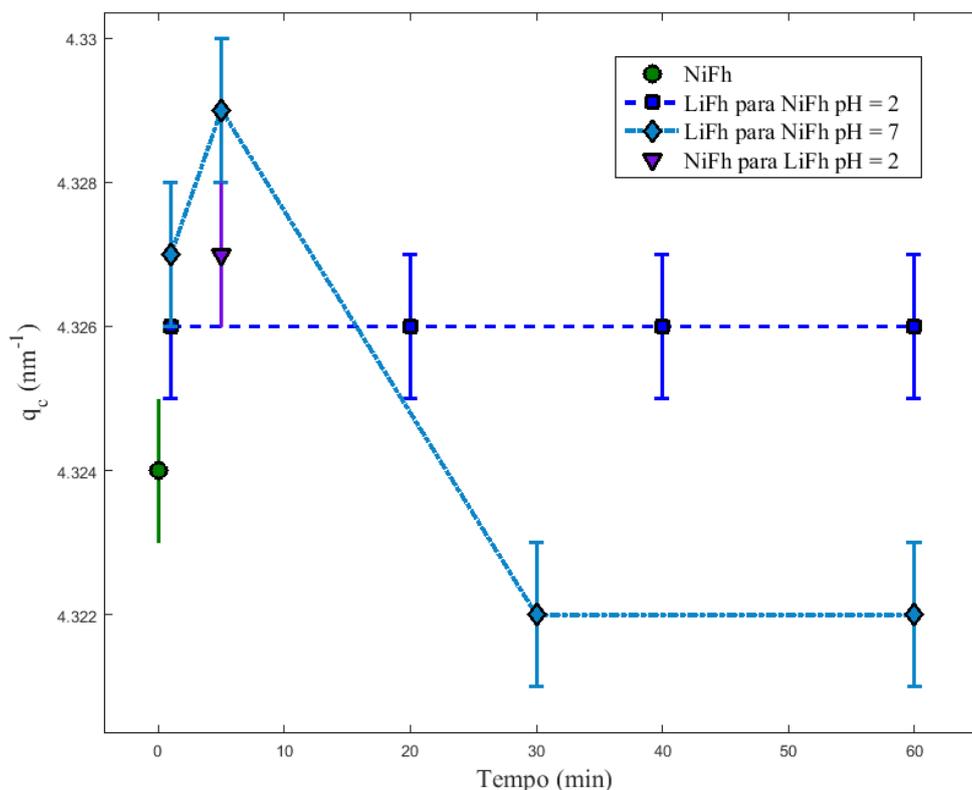


Figura 4.3: As posições de pico do NiFh tradicional, as amostras extraídas a partir da solução aquosa de LiFh com o sal de $NiCl_2 \cdot 6(H_2O)$ como função do tempo para um pH = 2 e pH = 7 e a amostra extraída da solução aquosa de NiFh tradicional com LiCl. Lembrando que a posição do pico do LiFh original é $5,211 \text{ nm}^{-1}$, que não aparece nessa escala.

A Figura 4.3 mostra que as posições dos picos das amostras obtidas a partir da solução aquosa do LiFh original como sal de $NiCl_2 \cdot 6(H_2O)$ e a solução de aquosa de NiFh tradicional com o sal de LiCl não mudam consideravelmente. Além disso, o pH não tem uma influência observável na posição do pico. As posições de pico tanto para o LiFh original e do NiFh tradicional têm a mesma ordem de grandeza.

O valor médio das posições dos picos para o primeiro é $q_c = (4,326 \pm 0,002) \text{ nm}^{-1}$ e a posição do pico do último é $q_c = (4,327 \pm 0,001) \text{ nm}^{-1}$.

4.1.4 Discussão

As distâncias das intercamadas da argila são obtidas usando a eq. (1.1) relacionadas com a quantidade de água ou do conteúdo dentro do espaço interlamelar. Por exemplo, temos $d_{(001)} \sim 1,25$ nm para a NaFh, em RH = 40% [12], e Tenório *et al.* [21] verificaram que o número de moléculas de água por Na⁺ é de 3,2, ao passo que, para LiFh, o número de moléculas de água por Li⁺ é 3 [15] e $d_{(001)} \sim 1,21$ nm. Por isso, é possível a utilização de $d_{(001)}$ para identificar quais cátions estão presentes no espaço interlamelar da argila.

No presente trabalho, a diferença entre as fluorohectoritas estudadas é o cátion interlamelar, o que significa que $d_{(001)}$ deve sinalizar este cátion no interior do espaço interlamelar. Os espaços interlamelares do LiFh original e NiFh tradicional (Figura 4.1) são 1,060 nm e 1,453 nm, respectivamente.

Para a troca catiônica do LiFh originais para NiFh, em alguns minutos, o $d_{(001)}$ é 1,452 nm, o que é da mesma ordem de grandeza do NiFh tradicional (Figura 4.2). Isso sugere que a dinâmica inicial de permuta catiônica é inferior a 1 minuto, uma vez que qualquer traço do pico (001) do LiFh não pode ser observado em nenhuma amostra de pH = 2 ou pH = 7.

Embora a transição do $d_{(001)}$ do LiFh original seja rápida (alguns minutos), o caminho inverso do tradicional NiFh para LiFh não é, uma vez que, após 5 minutos de permuta catiônica do NiFh tradicional para o LiFh, o espaço interlamelar $d_{(001)}$ é 1,451 nm (Figura 4.3), que também é semelhante a NiFh preparado tradicionalmente. A Figura 4.4 é uma representação esquemática do processo de troca catiônica em ambas as direções. Os dados de XRD (Figura 4.3) mostram que o Ni²⁺ requer alguns segundos para se mover para dentro do espaço intercalar da Fh causando aumento do $d_{(001)}$. No entanto, a mudança no espaço interlamelar $d_{(001)}$ a partir NiFh preparado tradicionalmente para LiFh não foi observada.

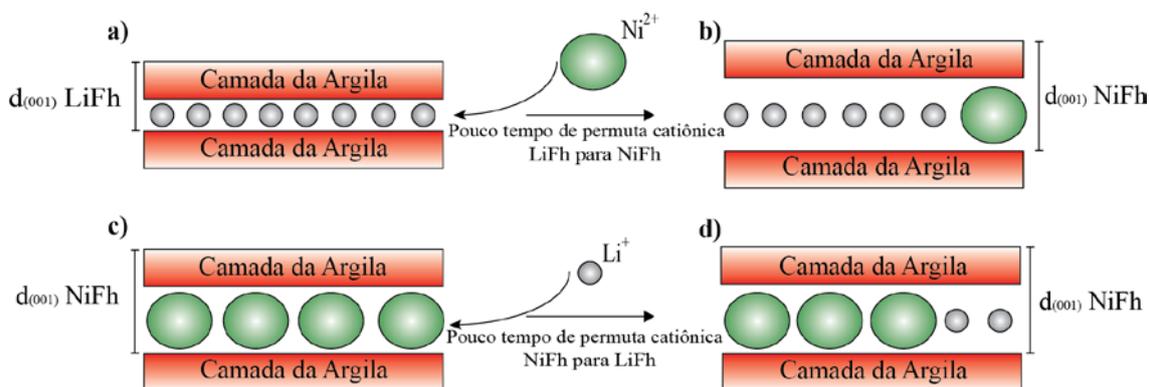


Figura 4.4: Representação de a) troca catiônica da LiFh original para NiFh; b) Apenas poucos Ni^{2+} são necessários para alterar o espaço intercalar da amostra para um semelhante ao do NiFh; c) troca catiônica do NiFh tradicional para LiFh; d) O espaço interlamelar observado aos 5 minutos é semelhante ao NiFh, sugerindo que o $d_{(001)}$ só irá diminuir, após a maior parte do Ni^{2+} deixar o espaço interlamelar.

Embora o XRD seja uma técnica bem adequada para estudar a dinâmica de troca catiônica de Li^+ para Ni^{2+} ou Na^+ , ela não é adequada para estudar caminho inverso a partir de um Ni^{2+} ou de um Na^+ para o menor Li^+ . Entretanto, não se pode excluir a possibilidade de que alguns íons Li^+ possam coexistir com Ni^{2+} nas intercamadas, como mostrado na Figura 4.4. Isto sugere que a dinâmica de permuta catiônica de um cátion maior, como Na^+ e Ni^{2+} , para um cátion menor, como Li^+ , não pode ser medida usando apenas XRD.

4.1.5 Conclusão

Neste trabalho, foi utilizado XRD de síncrotron para investigar o processo dinâmico de troca de cátions a partir do sistema LiFh original para NiFh ou NaFh. O processo consistiu em misturar LiFh e o sal ($\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$) para substituir Li^+ por Ni^{2+} no espaço interlamelar, e NaCl para trocar Li^+ por Na^+ em solução aquosa de dois valores diferentes de pH. O $d_{(001)}$ das amostras, em momentos diferentes, mostra que o espaço interlamelar é da mesma ordem de grandeza que o NiFh tradicional. A influência do pH não foi observada. Os resultados mostram que as transições de Li^+ para um cátion maior, como Na^+ e Ni^{2+} , são mais rápidas do que 5 minutos. No entanto, para o caminho inverso, do NiFh tradicional para LiFh, a mudança em $d_{(001)}$ não foi observada durante o mesmo intervalo de tempo.

Futuras investigações deveriam incluir efeitos de temperatura e variação de umidade relativa. Também do ponto de vista da técnica de XRD, deveriam ser considerados estudos dos picos de ordem superior, a fim de realizar a análise Williamson-Hall. Isso pode fornecer informações sobre a integridade do processo de permuta catiônica, através da análise de *strain*, que pode ocorrer se houver uma mistura de íons intercalados de diferentes tamanhos e carga.

Como citado anteriormente, o aparecimento de uma estrutura do tipo brucita na forma de Ni(OH)₂, coexistindo com a Fluorohectorita devido ao seu pH básico motivou o experimento.

A variação de umidade relativa e a temperatura, assim como a contribuição do *strain* para o caso da NiFh tradicional, são objetos da próxima seção.

4.2 Estados contínuos de hidratação em Ni^{2+} confinados em esmectitas.

Aqui será apresentado o trabalho sobre os estados contínuos de adsorção da água promovidos pelo íon Ni^{2+} confinado em esmectitas. Serão investigados os efeitos de intercalação com um cátion divalente (Ni^{2+}), fazendo uso da argila Ni-fluorohectorita. O NiFh mostra uma nova característica relacionada com as interações Fh-água, uma vez que é bem conhecido que Ni^{2+} e água em condições de pH básico formam uma estrutura de Ni-brucita com a fórmula química de $Ni(OH)_2$. Também tem sido demonstrado que tais estruturas de Ni-brucita coexistem com as partículas NiFh [9]. Descreve-se, a seguir, como foram preparadas as amostras, os experimentos realizados e os resultados obtidos.

4.2.1 Preparação das amostras

As amostras de NiFh foram obtidas através de um processo de troca cátion, causando o método tradicional, a partir do LiFh, como descrito na seção anterior e nos trabalhos anteriores do grupo [23, 50]. As amostras foram suspensas em solução aquosa e, após a evaporação da água, o sedimento seco foi recolhido. Antes da análise XRD, dois tipos de amostras foram preparadas a partir do NiFh:

- A. **NiFh não pré-aquecida (NTNU)**: 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 (procedimento descrito na seção 3.2 e 3.2.1).
- B. **NiFh pré-aquecida (LNLS)**: Duas amostras de argilas minerais 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* por XRD. Após a desidratação, a temperatura de uma amostra 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 NiFh a 20 °C (seção 3.1). Os picos (001) foram registrados no intervalo de $2,5 < q < 7,0 \text{ nm}^{-1}$.

Depois de preparadas as amostras descritas acima, essa argila em pó foi colocada dentro de um porta-amostra como descrito na seção 3.

4.2.2 Experimento de XRD

As medidas de XRD das amostras não pré-aquecidas foram estudadas na NTNU, enquanto as amostras pré-aquecidas foram medidas no LNLS.

As posições de pico e suas larguras intrínsecas foram ajustadas por uma função do tipo pseudo-Voigt (eq.(2.34)).

Alguns valores de RH foram escolhidos a fim de efetuar a análise de Williamson-Hall (W-H), em que o número de planos basais e o *strain* foram obtidos para as respectivas condições de RH.

4.2.3 Resultados

4.2.3.1 XRD

Neste trabalho, a expansão para NiFh foi cuidadosamente seguida por monitorização da posição (001) do pico de Bragg para valores crescentes de RH. Portanto, as posições dos picos q_c obtidas a partir da eq. (2.34) para uma dada RH estão relacionadas com o estado de hidratação, que depende do tipo do cátion interlamelar. Os resultados são mostrados na Figura 4.5.

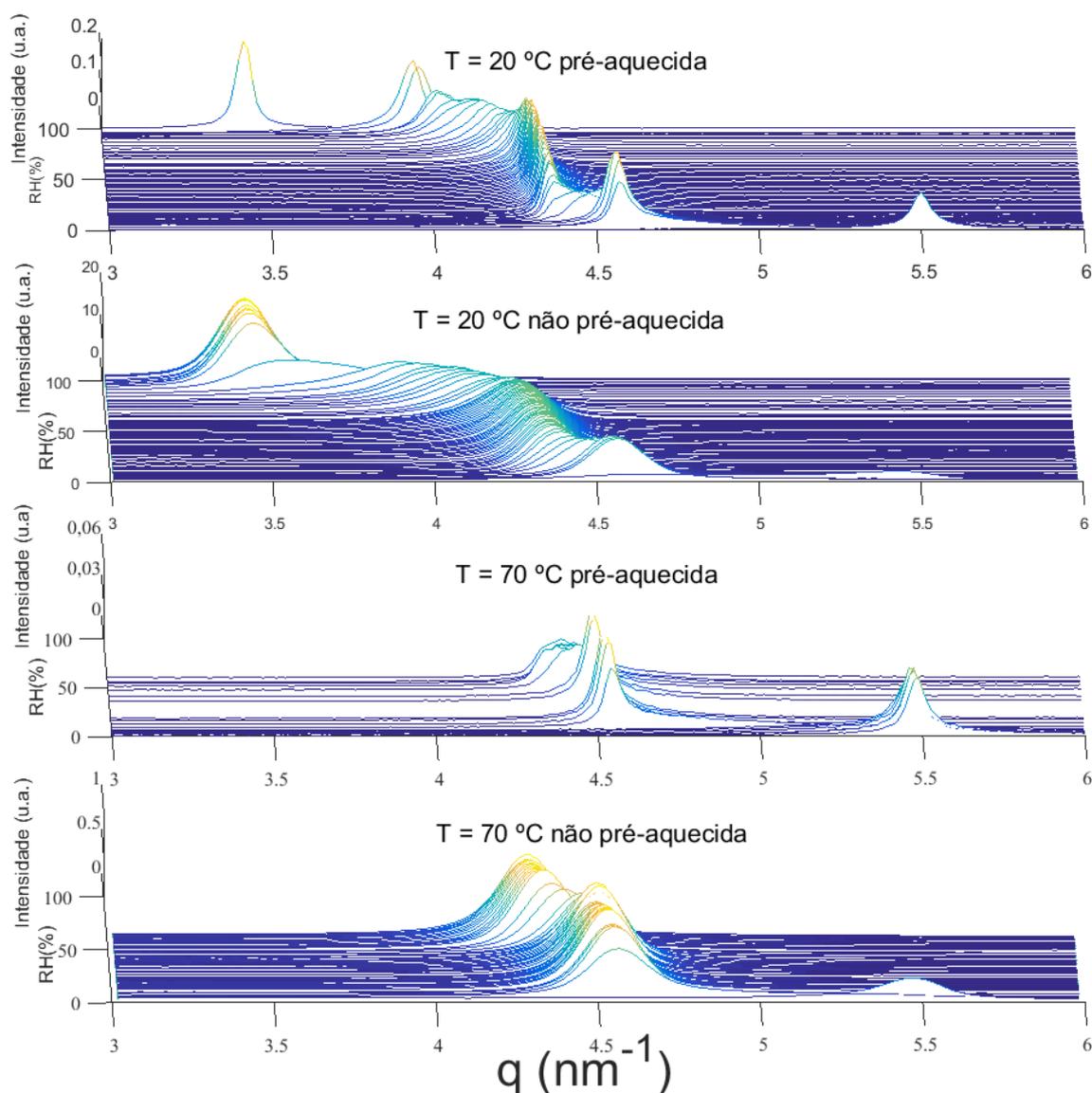


Figura 4.5: Difratomogramas do NiFh em cada valor de RH medido no intervalo de 0 a 100%. Os Difratomogramas foram obtidos pelos quatro métodos de preparação diferentes: amostra pré-aquecida para $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, não pré-aquecida $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, pré-aquecida $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e não pré-aquecida $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, de cima para baixo respectivamente. O pico de desidratação está no mais alto valor de q e, com o aumento da RH, os picos movem para valores menores de q .

Na Figura 4.6, estão identificados cada estado de hidratação da Figura 4.5, mostrando a posição do pico de Bragg como uma função do q_c para diferentes valores de RH. O valor de d_{001} e a distância entre os planos basais foram, então, calculados usando a eq. (1.1).

Conforme aumenta a umidade, d_{001} , que representa a distância entre as duas camadas da argila minerais (mostrada na Figura 3.1), também aumenta.

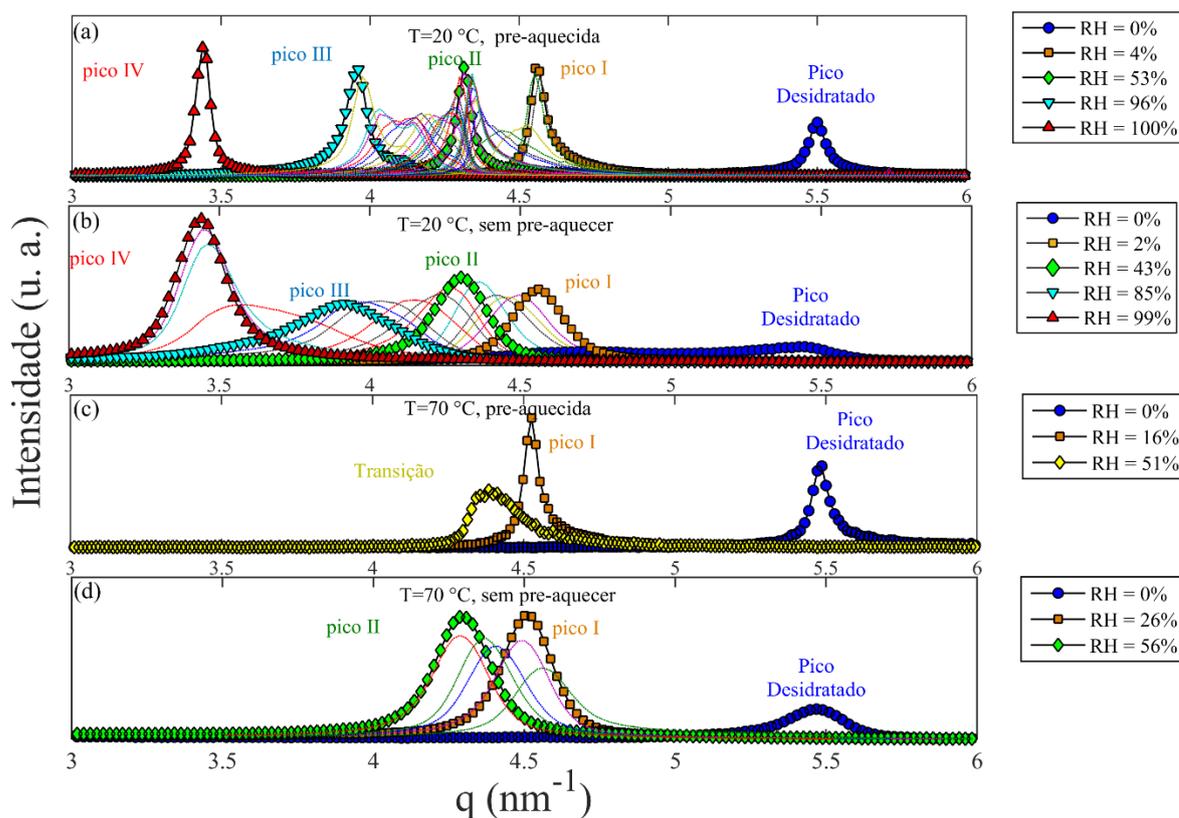


Figura 4.6: Representação dos estados de hidratação estáveis com as correspondentes RH para $T=20\text{ °C}$ pré-aquecida, $T=20\text{ °C}$ não pré-aquecida, $T=70\text{ °C}$ pré-aquecida e $T=70\text{ °C}$ não pré-aquecida, de cima para baixo respectivamente.

Os picos em $q_c \approx 5,5\text{ nm}^{-1}$ (azul \circ) encontrados em todos os diagramas, representam a condição da NiFh desidratada correspondente à distância basal $d_{001} = 1,14\text{ nm}$, o que normalmente leva-nos a concluir que não há espaço suficiente entre as camadas de argila para acomodar moléculas de água. Será mostrado que isso não é completamente verdade para a NiFh. Os outros picos, designados por pico I a pico IV, correspondem às condições em que há água intercalada no espaço interlamelar.

Para as amostras pré-aquecidas e não pré-aquecidas medidas a $T = 20\text{ °C}$ (os dois da parte superior), as posições dos picos na Figura 4.6 são: pico I com $q_c \approx 4,55\text{ nm}^{-1}$, pico II com $q_c \approx 4,31\text{ nm}^{-1}$, pico III com $q_c \approx 3,96\text{ nm}^{-1}$ e, finalmente, pico IV com $q_c \approx 3,44\text{ nm}^{-1}$. Por outro lado, para as amostras pré-aquecidas e não pré-aquecidas medidas a $T = 70\text{ °C}$ (os dois da parte inferior), os picos de “q” baixos (III e IV) não são observados, pois não foi possível aumentar a umidade devido à condensação da água nos canos. Além disso, embora as posições dos picos

relacionados com os picos estáveis permaneçam as mesmas, quando comparados com as amostras a 20 °C, são deslocados para diferentes valores RH. Além disso, para a amostra não pré-aquecida medida a $T = 70$ °C, uma transição do pico I para o pico II é observada, enquanto o intervalo em torno do pico II (verde \diamond) contém múltiplos picos para vários valores de RH. Este pode ser considerado como uma série contínua de transições entre pico I (laranja \square) e pico III (ciano ∇).

A fim de verificar se esses picos são de fato estados de hidratação estáveis ou não, a função pseudo-Voigt (eq. (2.34)) foi utilizada para ajustar os difratogramas da Figura 4.6. A largura a meia altura (FWHM) é representada graficamente em função de q_c e os resultados são mostrados na Figura 4.7.

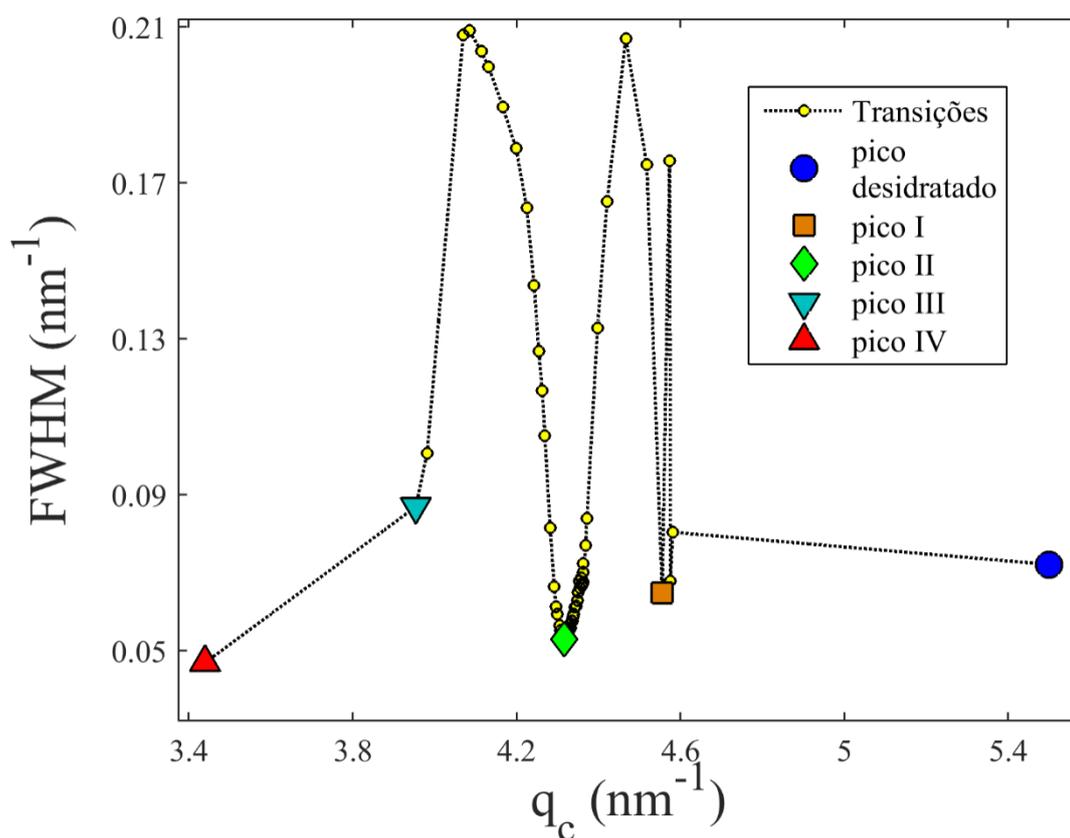


Figura 4.7: FWHM em função do vetor de espalhamento q para a amostra pré-aquecida medida a $T = 20$ °C. Os estados de hidratação (símbolos grandes) têm o menor FWHM em suas regiões convergentes em comparação com os picos de transição.

Sabe-se que a FWHM está relacionada com o ordenamento estrutural do material cristalino. Mais ordenada e/ou maior, as estruturas geralmente darão valores menores de FWHM. Por conseguinte, as posições dos picos, q_c , em que a FWHM mostra um mínimo (símbolos grandes na Figura 4.7) podem estar relacionadas com os estados de hidratação estáveis, em que a estrutura cristalina tem um maior grau de ordenação. Isso os distingue dos difratogramas dos estados intercalados mistos, representados como estados transitórios (pontos amarelos ◦) na Figura 4.7. Sua existência pode estar relacionada com as múltiplas geometrias de coordenação que o Ni^{2+} pode formar com a água. Tais efeitos também foram observados por Tenorio *et al.* para o LiFh [15]. Os picos de transições entre os estados de hidratação estáveis são devido à coexistência de dois estados diferentes, já que o espaço interlamelar desta região não representa arranjo físico estável de moléculas de água em torno de Ni^{2+} , entre as camadas interlamelares [69].

Em contraste com os casos do LiFh e do NaFh, o NiFh mostra uma mudança contínua nas posições dos picos. Esse comportamento pode ser devido à presença de hidróxido de Níquel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, no espaço interlamelar. Michels *et al.* [23] relataram que a estrutura de hidróxido de níquel (Ni-brucite) foi formada durante o processo de troca de cátion a partir de LiFh para o NiFh, devido ao elevado pH natural das argilas minerais em solução. Além disso, mostrou-se que, mesmo a temperaturas mais elevadas, tais estruturas podem permanecer estáveis. Isso pode explicar a diferença entre o NiFh desidratado e outros cátions alcalinos intercalados. Tais possibilidades também foram discutidas por Pitteloud *et al.* [52], que descobriram que Ni-montmorilonita, na condição 2WL, forma uma estrutura de hidratação de Ni^{2+} hexaaqua, que é muito próxima ao que é encontrado em solução aquosa. A Figura 4.8 apresenta um esboço da NiFh para a argila desidratada e para o Ni^{2+} hexaaqua no seu espaço interlamelar.

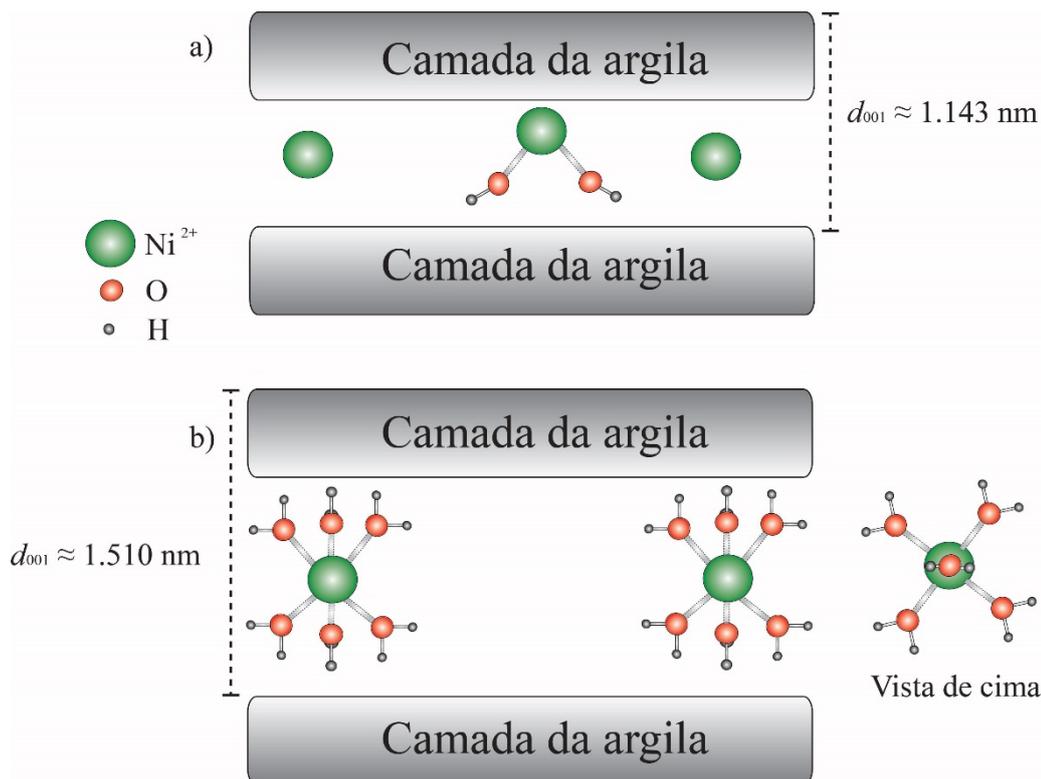


Figura 4.8: a) NiFh desidratada com o cátion Ni²⁺ e a Ni-brucita podem estar coexistindo entre as camadas e b) estrutura de hidratação Ni²⁺hexaágua, o que ocorre em alta umidade relativa. As outras H₂O intercaladas não são mostradas.

O diâmetro médio de uma molécula de água que roda livremente é de aproximadamente 0,29 nm [70]. Quando a água está presente no espaço interlamelar da argila, o valor d_{001} está muitas vezes relacionado com a quantidade de água presente entre as camadas. Para cada estado de hidratação há intervalos de d_{001} correspondente. Se o valor d_{001} a partir do estado desidratado (1,146 nm) é subtraído da média dos valores d_{001} estáveis, o número resultante é o espaço interlamelar eficaz ocupado pelas moléculas de água. Os resultados são mostrados na Tabela 3 para T = 20 °C.

Tabela 4.2: O valor médio da d_{001} , correspondente a cada tipo de pico (definido como I a IV na Figura 1.1). O valor de 1,146 nm, que é o d_{001} de OWL, é subtraído, a fim de calcular a quantidade de água "camadas" para o estado de hidratação estável.

| Tipo de Pico | Medida d_{001} (nm) | Subtraindo de OWL (1,146 nm) | Número efetivo de H ₂ O interlamelar |
|--------------|-----------------------|------------------------------|---|
| Pico I | 1,375 ± 0,003 | 0,229 | 0,80 |
| Pico II | 1,444 ± 0,004 | 0,298 | 1 |
| Pico III | 1,57 ± 0,03 | 0,422 | 1,5 |
| Pico IV | 1,827 | 0,681 | 2,3 |

Voltando para a análise das posições dos picos dos difratogramas na Figura 4.6, representado em termos de distâncias d_{001} de empilhamento usando a Eq.(1.1), como uma função da umidade relativa, os resultados são mostrados na Figura 4.9.

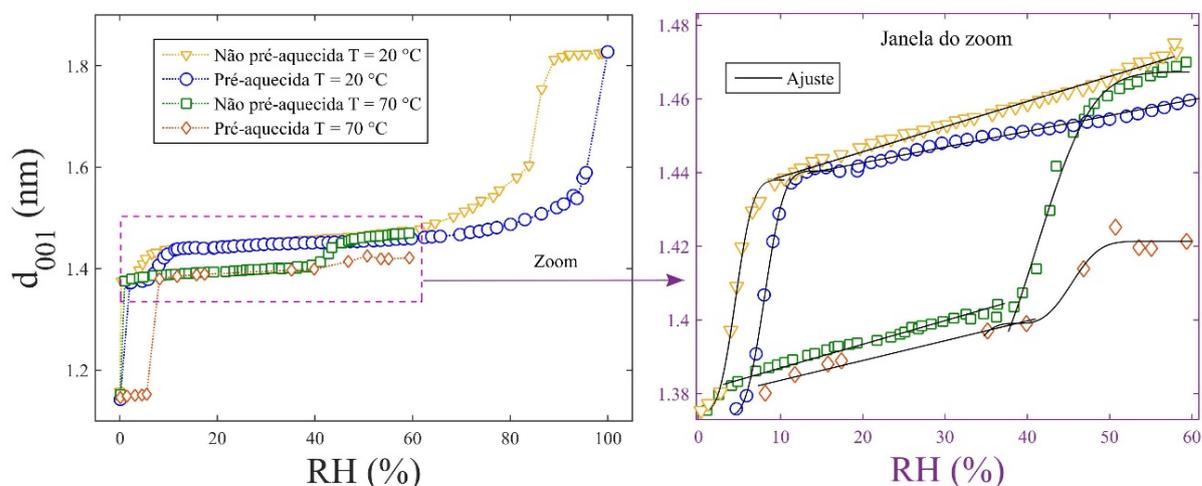


Figura 4.9: Distância de empilhamento d_{001} em função do RH. O valor de d_{001} está relacionado com a quantidade de água dentro do espaço intercalar. A inserção mostra a transição contínua do pico I para o pico II. A transição de pico II para o pico III não é abrupta, como é evidente, pois d_{001} cresce continuamente. A janela de zoom (painel da direita) mostra o ajuste de um modelo tipo Avrami (Eq. (4.2)).

Com o aumento da umidade relativa, o d_{001} também aumenta. Para baixos valores de RH, a *transição* do estado desidratado para o pico I é vista como sendo abrupta, em todos os casos, enquanto a transição do pico I para o pico II exibe uma alteração "em forma de S". A transição de pico II para o pico III não é claramente

visível, uma vez que um incremento contínuo d_{001} é observado a partir de 2% a 96% de umidade relativa. d_{001} muda claramente para a posição do pico IV. Os resultados indicam transições contínuas do pico nas regiões de transições, as quais não foram observadas em estudos anteriores de hidratação de esmectitas sintéticas [12, 35], e os resultados são claramente diferentes da expansão gradual abrupta da distância camada-a-camada com o aumento da água normalmente relatado para esmectitas [71]. A alteração na temperatura (20 ou 70 °C) não parece afetar nem o comportamento contínuo nem a presença de uma transição abrupta para valores baixos de RH. No entanto, a condição inicial da amostra influencia claramente a transição entre os picos I e II. No caso não pré-aquecido, a $T = 70$ °C, essa transição é deslocada para valores mais elevados RH (curvas de amarelo e verde no painel do lado direito da Figura 4.9), enquanto para a amostra pré-aquecida a 70 °C, a transição não é claramente observada.

Para a amostra pré-aquecida a $T = 20$ °C (curva azul), a evolução de d_{001} , após a passagem do pico I e II, pode ser ajustada com uma função linear, com inclinação η dada pela eq. (4.1), até aproximadamente $RH = 60\%$.

$$d_{001} = \eta \cdot RH . \quad (2.1)$$

Esse comportamento linear também é observado para as medidas realizadas a $T = 70$ °C, da amostra pré-aquecida (curva em vermelho), bem como para a amostra não pré-aquecida, abaixo da transição do pico I para o pico II (curva verde). Além disso, a evolução da d_{001} , durante a transição do pico I para o pico II, é bem descrita por uma lei exponencial:

$$d_{I \rightarrow II} = d_{II} - (d_{II} - d_I) \exp \left[-K(RH - RH_I)^\alpha \right], \quad (2.2)$$

em que d_{II} é o espaço entre as camadas do estado de hidratação correspondente ao pico II, d_I representa o espaço entre as camadas do estado de hidratação correspondente ao pico I, e RH_I é o valor de RH em que a transição começa. Assim, todo o intervalo mostrado no painel da direita da Figura 4.9 pode ser ajustado como uma combinação da eq. (4.1) e (4.2), e os parâmetros resultantes, representados pelas linhas contínuas, são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4.3: Ajuste dos parâmetros obtidos a partir da Eq. (4.1) e (4.2).

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

A inclinação η , obtida pelo ajuste no regime linear, mostra como água intercala no espaço interlamelar da NiFh no regime contínuo. Trabalhos anteriores realizados na NaFha T = 15 °C [12] obtiveram um valor estimado da mesma ordem que os obtidos aqui. Além disso, com base na Tabela 4, os valores η estão relacionados com a condição inicial das argilas. As amostras pré-aquecidas têm aproximadamente os mesmos valores de η , que são menores do que as observadas para as amostras não pré-aquecidas. Assim, os resultados indicam que o processo de intercalação nesta região é independente da temperatura (pelo menos na faixa de temperaturas sondadas neste estudo), ou seja, a taxa de intercalação de água (η) na região de não-transição parece depender apenas da história ambiental das argilas. Contudo, é evidente que a temperatura (20 ou 70 °C) desloca o valor de umidade relativa para a qual a transição do pico I \rightarrow pico II ocorre. Isso é dado pelo parâmetro de ajuste RH_I , que mostra que é mais difícil de intercalar água a temperaturas mais elevadas. Observações semelhantes foram relatadas por da Silva et al. em NaFh [8].

Os parâmetros α e K , definidos na eq. (4.2), podem ser discutidos em termos da equação de Avrami [72], em que K representa a constante de taxa de transição, enquanto α é um número inteiro entre 1 e 4. O caso de $\alpha = 3$ é normalmente interpretado como o caso do crescimento de nucleação tridimensional. No entanto, enquanto o modelo de Avrami padrão descreve processos dependentes do tempo, o presente processo é um processo de equilíbrio. A equação pode, contudo, ser adaptada para o presente caso, em que o cátion já está solvatado e a água só enche o espaço interlamelar. Os ajustes mostram que K é independente do estado inicial da amostra (pré-aquecida ou não pré-aquecida) e é maior para T = 20 °C do que a T = 70 °C.

O conjunto dessas considerações mostra que a hidratação da esmectita pode ser muito sensível na preparação inicial da amostra e na sua história ambiental. Conclusões similares sobre preparação e história ambiental foram relatadas por Cummins et al. [73] em um trabalho sobre a laponita sintética. Sugere-se que tais comportamentos podem também aplicar-se à transição de outros metais intercalados em esmectitas.

4.2.3.2 Espessura e *strain* da partícula de argila

As intensidades dos picos de XRD são mostradas na Figura 4.10 para a amostra pré-aquecida a $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

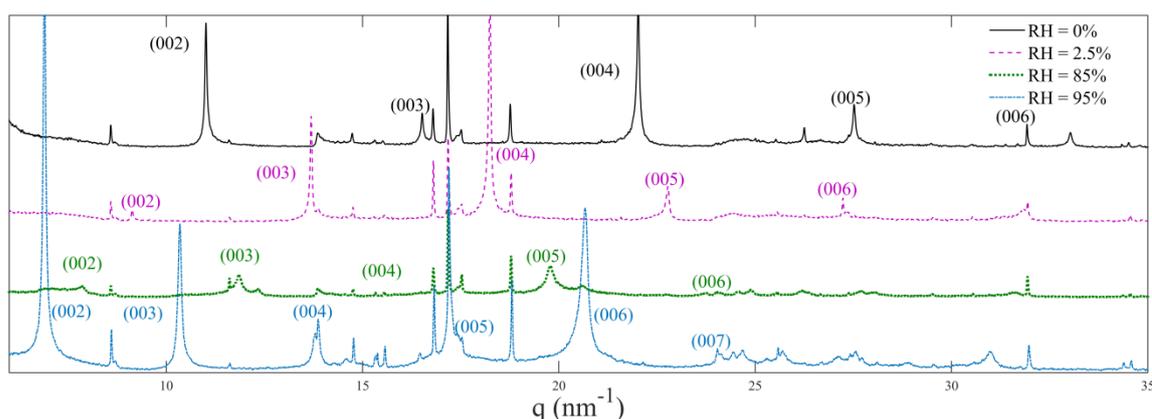


Figura 4.10: XRD (00 l) intensidades das amostras NiFh em diferentes RH. Neste caso, a utilização de um cristal analisador faz com que a contribuição seja fundamental para o alargamento da linha negligenciável.

Os picos (00 l) podem ser ajustados com curvas lorentzianas (uma vez que a contribuição instrumental Gaussiana é pequena, quando usada uma configuração com cristal analisador, Figura 3.5). Como exemplo, ajustes com curvas lorentzianas são mostrados na Figura 4.11, para $\text{RH} = 95\%$ e $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

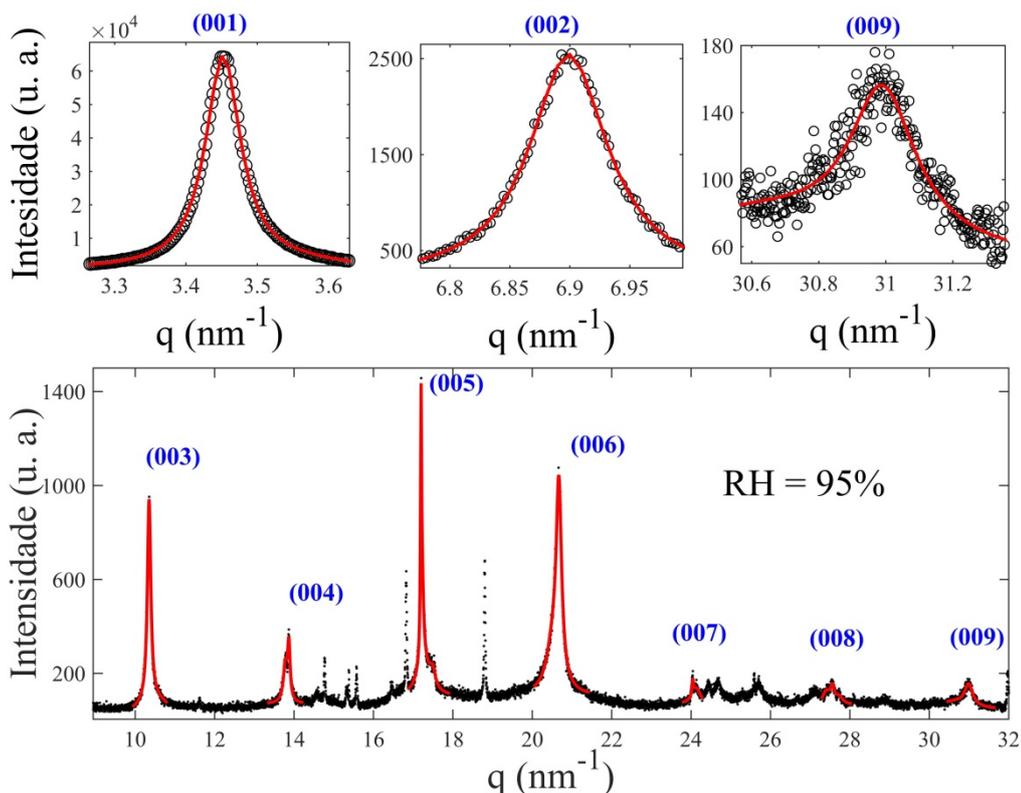


Figura 4.11: Ajuste dos perfis de Lorentz para os picos (00ℓ) . O uso do cristal analisador faz com que a ampliação da linha da contribuição instrumental seja insignificativa. Os picos (001) e (002) são muito intensos para serem plotados na mesma escala no difratograma completo.

As contribuições para o FWHM dos picos são a espessura média das partículas de argila, além da desordem no espaçamento de rede, que faz uso de um gráfico de Williamson-Hall (W-H) [9] para analisar estes dados como se segue :

$$\omega_L = \frac{2\pi}{Nd} + \xi q, \quad (2.3)$$

em que ω_L é o FWHM obtido a partir dos ajustes por Lorentziana das curvas de XRD apresentados na Figura 4.11, e Nd é a espessura média do empilhamento das partículas, obtida a partir da extrapolação da reta para $q = 0$, e ξ é a desordem média das estruturas ou *strain*, definida como $\Delta d / d$, obtida a partir da inclinação da reta. Este procedimento foi realizado para quatro valores diferentes de RH. Os resultados são apresentados na Figura 4.12.

A Figura 4.12 (a) mostra os gráficos de W-H para umidades relativas de 0%, 2,5%, 85% e 95% das amostras pré-aquecidas e estudadas a $T = 20^\circ\text{C}$. A partir deles, tanto a espessura média das partículas quanto o *strain*, foram extraídos e

apresentados na Figura 4.12 (b). A espessura média foi de $Nd = 146 \pm 11$ nm para todas as amostras estudadas nos seus estados de hidratação estáveis (umidades relativas de 0%, 2,5%, 95%) como mostrado na Figura 4.12 (b). A exceção é o caso de $RH = 85\%$, em que o baixo valor da espessura da partícula pode ser atribuído ao fato de que neste estado da amostra existe uma transição entre as regiões do pico II para o pico III (tal como mostrado na Figura 4.9). Neste caso, a água intercalada não pode ocupar as intercâmbios da argila de forma homogênea, o que resulta em um aumento da tensão da estrutura (ver inserção da Figura 4.12) e, assim, afeta a sua estabilidade. A tensão mínima, a baixos valores de RH , pode ser interpretada como uma condição em que a NiFh tem os seus planos basais mais ordenados nas camadas de empilhamento, ou seja, perto uns dos outros, devido à falta de água intercalada. Por outro lado, um aumento de água (maior umidade) desassocia os planos basais entre si, permitindo mais liberdade e, portanto, possivelmente, orientação em camadas mais desordenadas.

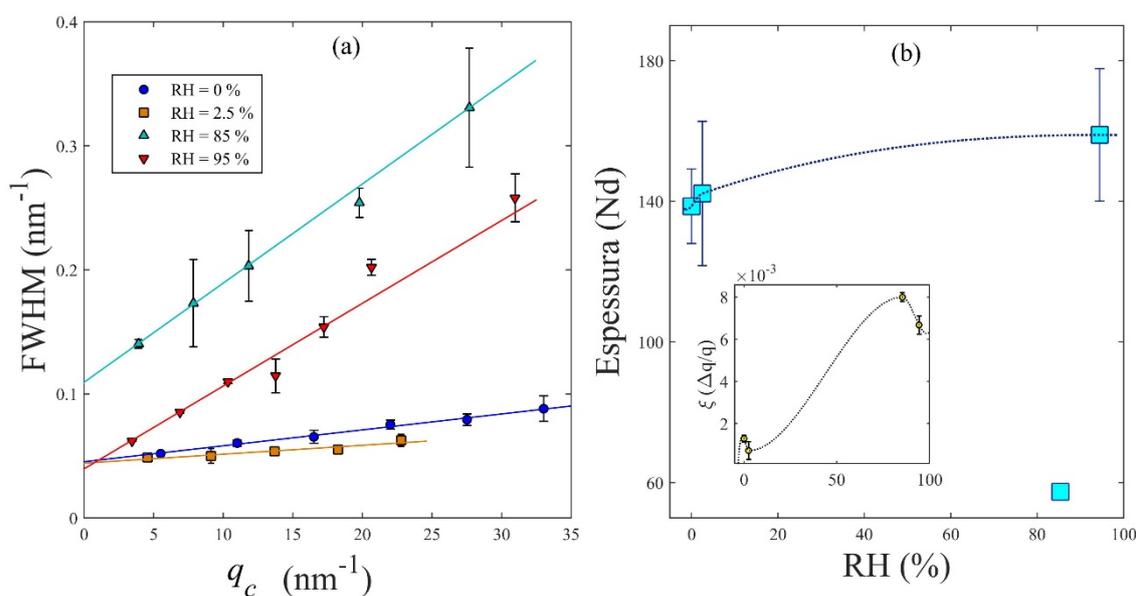


Figura 4.12: a) Gráfico de Williamson-Hall, para valores de RH a 0%, 2,5%, 85% e 95%, com a inclinação e intercepção dando a tensão média e a espessura média das partículas, respectivamente; b) A espessura das partículas e o *strain* (inserção).

4.2.4 TGA e DSC

A água adsorvida nas amostras pode ser identificada através da medida da perda de massa (TGA) em função da temperatura. A Figura 4.13 (a) mostra o TGA da NiFh e da Ni-brucite como função da temperatura, e a Figura 4.13 (b), as quantificações das transições (DSC) de água dentro das partículas de argila.

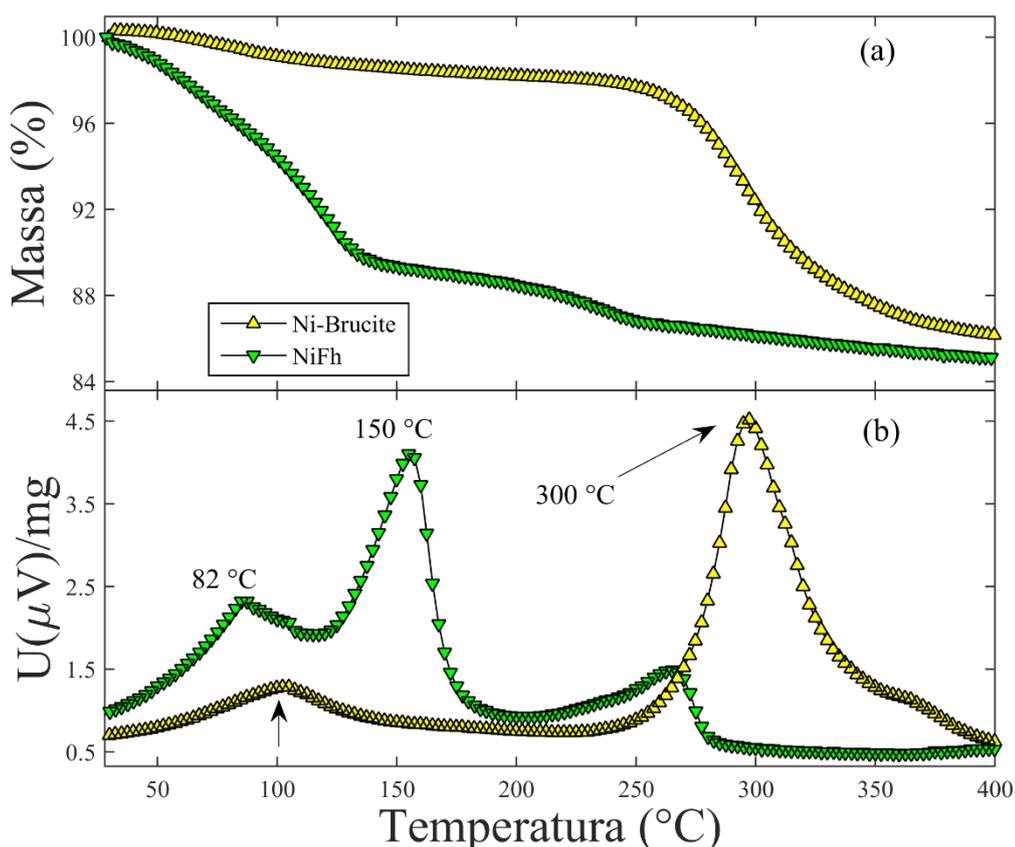


Figura 4.13: TGA (a) e DSC (b) da NiFh e hidróxido de níquel (brucita) em função da temperatura. A variação da derivada do TGA pode estar relacionada com os picos observados no DSC. O pico a 82 °C pode ser relacionado com a água presente no mesmo espaço intrapartícula, enquanto nos picos a 150 °C e 270 °C a água é da intercamada. A Ni-brucita tem um pico a 100 °C e outro a 310 °C, que estão relacionados com dessorção da água e degradação da brucita, respectivamente.

Tem sido argumentado que Ni-brucita coexiste com as partículas minerais de argila e que isso é dependente do pH [23]. Embora as curvas de TGA da NiFh e da Ni-brucita sejam diferentes, os seus diagramas do DSC mostram alguma similaridade perto de 300 °C. Para a NiFh, os picos endotérmicos a 82 °C e 150 °C estão associados a diferentes populações de água que sofrem dessorção da argila, relacionadas com as perdas das águas da intrapartícula e da intercamada,

respectivamente. O pico a 100 °C da Ni-brucita pode estar relacionado com água que sofre dessorção da superfície desta partícula. Esses tipos de água adsorvidas nas argilas podem estar ligados a interpretações anteriores na literatura [25, 48]. Tanto a amostra de NiFh e a amostra de Ni-brucita mostram picos em torno de 260 °C e 320 °C, respectivamente, que podem ser atribuídos à degradação da Ni-brucita, uma vez que as partículas de Ni-brucita estão na superfície ou estão confinadas no interior dos poros da argila mineral, reduzindo, provavelmente, o limiar de temperatura para sua decomposição. É bem conhecido que esmectitas submetidas a altas temperaturas podem ter a sua estrutura modificada em pelo menos duas maneiras: a redução da carga ou camada de desidroxilação. A redução de carga da camada pode ser devido à migração do cátion intercalar nos locais octaédricos, que tem sido observada em esmectitas saturadas com cátions pequenos a temperaturas tão baixas como 125 °C [74], e é conhecido como efeito Hofmann-Klemen [75]. Um outro tipo conhecido de modificação possível é a retirada dos grupos hidroxila estruturais (OH) da estrutura das esmectitas a temperaturas superiores a 400 °C [76]. No entanto, é importante notar que, para a Fh, os grupos OH foram substituídos por flúor. Isso implicaria que o pico de DSC a 260 °C também pode significar que o flúor da estrutura da camada está sendo removido.

A fim de comparar a desidratação de diferentes amostras de NiFh, duas isotermas com temperaturas fixadas em 70 °C e 150 °C (temperatura de desidratação das amostras pré-aquecidas) foram medidas em atmosfera de N₂. Ambas as amostras foram preparadas à temperatura ambiente a RH = 27%, que são as mesmas condições utilizadas nas experiências de XRD em amostras não pré-aquecidas. Os resultados são apresentados na Figura 4.14.

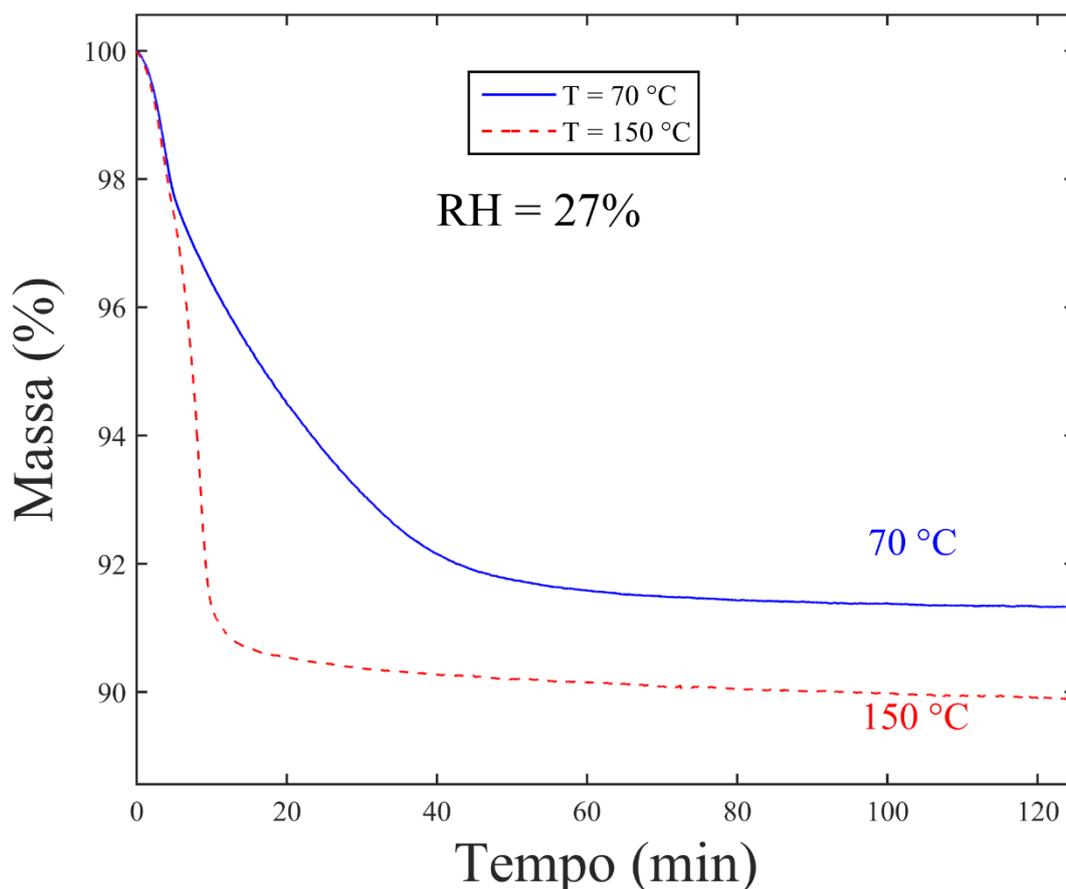


Figura 4.14: A quantidade de massa perdida com base na isotérmica a 70 ° C e 150 ° C.

No limite assintótico (125 min), para a amostra aquecida a 70 ° C, a quantidade de perda de massa é de 8,7%, enquanto para o aquecido a 150 ° C, a quantidade é de 10,1%.

4.2.5 Discussão:

Como descrito acima, existem picos contínuos nas regiões de transição. Isso pode estar relacionado, como geralmente sugerido, com a existência de picos do tipo Hendricks-Teller (HT) [9, 69, 77], entre dois picos de XRD estáveis. Nesse caso, as posições dos picos HT podem estar diretamente relacionadas com a quantidade de estados diferentes no sistema. Simultaneamente ou alternativamente, essas

mudanças contínuas podem ser explicadas por diferentes arranjos geométricos dos complexos de $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$, nos espaços interlamelares, tais como a presença de Ni-brucita ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). Com efeito, Michels *et al* [23] relataram que a Ni-brucita foi formada durante o processo de troca de cátions de LiFh para NiFh, devido ao elevado pH natural de argila em solução, e mostraram que tais estruturas podem permanecer estáveis, o que poderia explicar as diferenças entre NiFh e LiFh ou NaFh desidratados. Possibilidades semelhantes também foram discutidas por Pitteloud *et al* [52], que descobriram que a Ni-montemorilonita, em condições de alta hidratação, forma uma estrutura complexa de Ni^{2+} hexaaqua, que é muito próxima ao que é encontrado em Ni^{2+} em solução aquosa.

Com base nos resultados da Tabela 3, o pico II pode ser chamado de 1WL. Esse é um estado estável de hidratação que está de acordo com a Figura 4.7. O pico I, assim como os picos de transição, pode estar relacionado com um tipo de complexo de $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ confinado, em que a rotação livre da molécula de água é limitada. Além disso, o pico III tem um espaço interlamelar correspondendo a aproximadamente 1,5 WL, que também foi relatado por Tenório *et al.* para LiFh [15]. Em suma, todos os picos I-IV podem, eventualmente, estar relacionados a diferentes situações estáveis (números de coordenação e orientações de moléculas de HO) dos complexos de $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ nas intercamadas.

A partir dos dados de isotermas a 150 °C de TGA, a perda de massa total é de cerca de 10,1%, e assumindo que esta é apenas devido à perda de água, o que corresponde a aproximadamente $3,37 \cdot 10^{21}$ moléculas de água removidas por grama de NiFh. Considerando que existem cerca de 0,6 cátion de Ni^{2+} por célula unitária de Fh [78] e que o número de células unitárias por grama é de aproximadamente o número de Avogadro dividido pela massa molar de NiFh, obtém-se $7,71 \cdot 10^{20}$ células unitárias por grama. Assim, obtém-se cerca de $4,6 \cdot 10^{20}$ cátions de Ni^{2+} por grama de NiFh. Julgando que todos os H_2O perdidos estão associados com cátions de Ni^{2+} , o número de coordenação seria de aproximadamente 7,3 moléculas de água por Ni^{2+} (correspondendo a moléculas 4,4 águas por célula unitária).

Curiosamente, esse valor é apenas ligeiramente superior ao número de coordenação da estrutura brucita, na qual o Ni^{2+} é coordenado por 6 átomos de oxigênio [54]. Por outro lado, para a isoterma de 70 °C, 8,7% da massa é perdida durante a experiência, dando cerca de 1,0 moléculas de água por cátions de Ni^{2+} , o

que é menos do que 1,4% da massa total, assumindo que somente houve perda de água a 150 °C. Consequentemente, as medições de TGA mostram que os dados de difração foram recolhidos não em pó totalmente desidratado, indicando que o valor d_{001} obtido por XRD não representa diretamente a quantidade de água no espaço interlamelar. Aqui, é importante salientar que o limite de detecção das medições de XRD é de cerca de 1,5% (relação sinal-ruído), que pode ser estimada a partir da razão entre o pico desidratado 0WL Bragg para o nível de ruído na posição do pico 1WL. Por conseguinte, se 1,5% dos cristalitos estão no estado monohidratado, eles são "invisíveis" nas experiências de XRD.

4.2.6 Conclusão

XRD e TGA / DSC foram utilizados para estudar a intercalação de água na argila sintética fluorohectorita tendo como íon intercalante Ni^{2+} . Foram utilizadas abordagens diferentes na preparação das amostras, isto é, argilas pré-aquecidas e não pré-aquecidas. Resultados de XRD mostraram que a transição da adsorção da água do estado desidratado não ocorre de maneira abrupta, como comumente observado em outros estudos de hidratação em esmectitas, mas mostra uma mudança relativamente contínua que pode ser associada com a presença de vários tipos de complexos de $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ nos espaços interlamelares, tais como os complexos de Ni-brucita ou Ni^{2+} hexaaqua e/ou também para a coexistência de diferentes estados de hidratação no interior do volume de espalhamento. Como relatado no trabalho recente[23], o complexo Ni-brucita pode estar presente na NiFh. Os resultados de TGA / DSC destacam ainda mais o efeito das condições iniciais da NiFh em experiências de hidratação, sugerindo que a amostra pré-aquecida a 150 °C pode ter a carga da sua estrutura reduzida devido à migração de Ni^{2+} para as camadas (efeito Hofmann-Klemen). Isso pode explicar as ligeiramente diferentes isotermas de adsorção de água obtidas por XRD para as amostras pré-aquecidas a 150 °C e as amostras não pré-aquecidas.

Finalmente, por meio da análise de Williamson-Hall para quatro valores selecionados de RH, foram obtidas a espessura média das partículas e seu *strain*. A espessura média foi de $Nd = 146 \pm 11$ nm para todas as amostras estudadas nos seus

estados de hidratação estáveis, e diminui quando o sistema está em transição entre dois estados de hidratação. Essa observação pode ser atribuída a uma distribuição não homogênea de água intercalada dentro dos espaços interlamelares da argila. O *strain* da estrutura foi encontrado como sendo proporcional à RH. Esse resultado parece indicar que as intercalações da água nos planos basais podem causar desordem no empilhamento das camadas.

CAPÍTULO 5

Este capítulo descreve o artigo “*Water vapor transport in a porous swelling clay: from normal to anomalous diffusion depending on the intercalated cation*”, que foi submetido na *Scientific Reports*.

5 Perfis de difusão de umidade relativa

5.1 Métodos

5.1.1 Propagação dos perfis de umidade relativa

A umidade relativa no interior dos mesoporos das amostras pode ser estimada a partir do espaçamento médio d_{001} entre as camadas. A fim de saber como o espaço entre as camadas e a umidade relativa estão relacionados, realizou-se uma experiência separada quasi-estática de calibração, em que um pequeno volume de amostra é exposto a uma umidade relativa e temperatura controlada de forma idêntica às do experimento de transporte. Os detalhes do procedimento estão delineados nas referências [12, 15]. A relação $d(RH)$ obtida é mostrada na Figura 5.1.

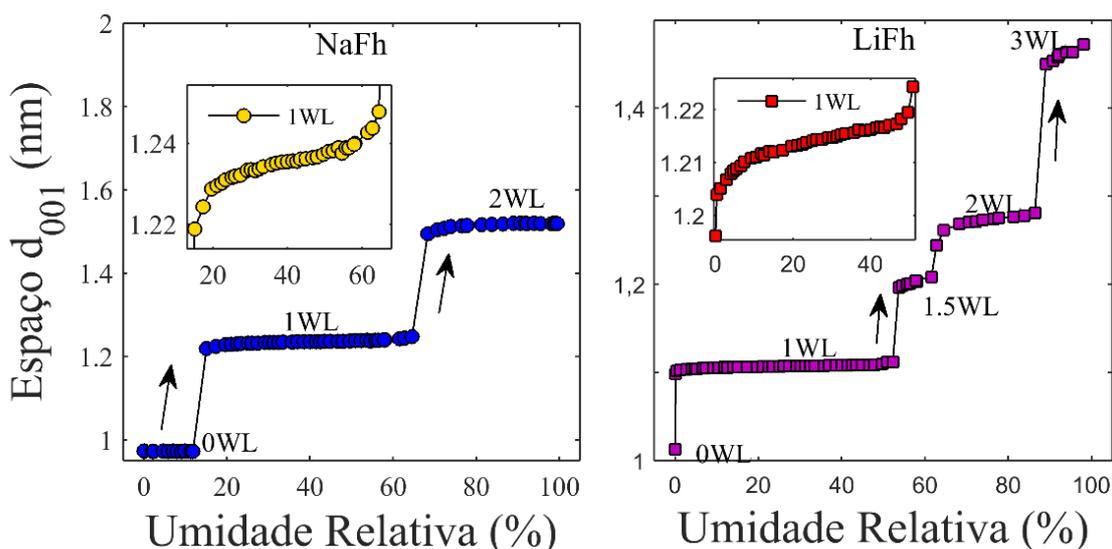


Figura 5.1: O espaçamento d como uma função d da umidade relativa para a NaFh (painel da esquerda) e para a LiFh (painel da direita). Os estados de hidratação estáveis, 0WL \leftrightarrow 3WL, estão nos planos correspondentes. As inserções mostram um zoom da região de 1WL para ambas as amostras.

Os planos mostrados na Figura 5.1 correspondem aos estados de hidratação estáveis. O número de moléculas de água intercaladas aumenta com a umidade relativa [15, 21], assim, os planos não estão exatamente na horizontal, como mostrado na inserção da Figura 5.1, que exibem um aumento lento, podendo ser medidos com uma resolução de $0,1\text{\AA}$. Para NaFh, há três estados de hidratação estáveis que são:

$\approx 1,0$ nm, $\approx 1,2$ nm e $\approx 1,5$ nm, denotado de 0WL, 1WL e 2WL, respectivamente [8, 9, 12, 18, 21]. Da mesma forma, LiFh exibe os estados de hidratação 0WL, 1WL, 2WL, mas também um estado adicional em $\approx 1,4$ nm, o chamado 1.5WL, entre os estados 1WL e 2WL, bem como outro estado de hidratação em $\approx 1,9$ nm chamado de 3WL. O espaçamento d pode alterar significativamente devido ao comportamento de histerese, o que depende se o sistema está sendo hidratado ou desidratado [8, 12]. Uma vez que no presente trabalho o sistema só é hidratado, o efeito histerese pode ser considerado negligenciável.

5.2 Resultados experimentais:

5.2.1 Espaçamento d em função do tempo

O espaçamento d da NaFh e da LiFh é mostrado na Figura 5.2, como uma função do tempo ($d_x(t)$) para todas as posições medidas ao longo do capilar. Como explicado anteriormente, cada um dos planos observados na Figura 5.1 corresponde a um estado de hidratação e as transições entre elas também são observadas para cada posição em função do tempo, conforme o esperado.

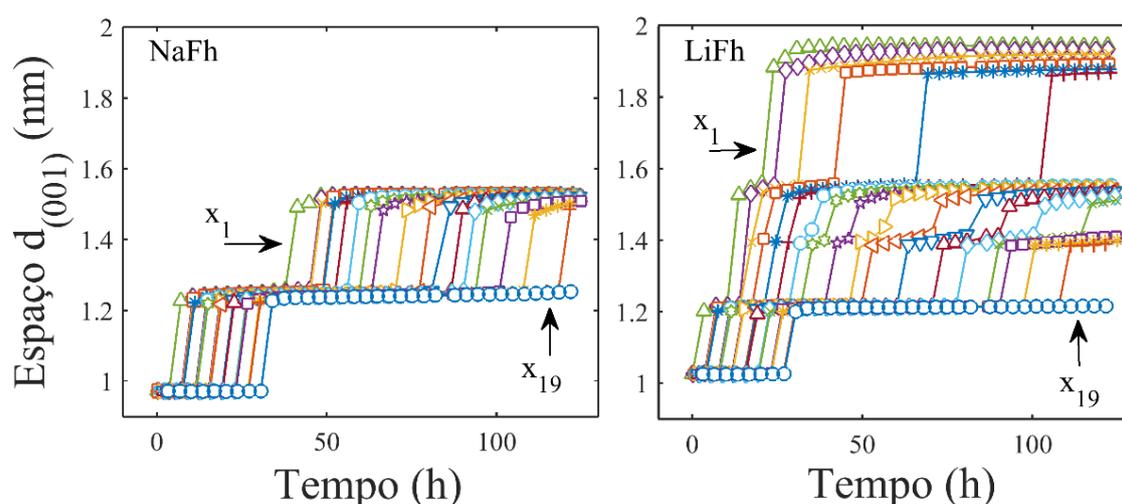


Figura 5.2: Espaçamento d como uma função do tempo para as 19 coordenadas espaciais ao longo da amostra quase unidimensional. As posições estão separadas por 1,0 mm e x_1 corresponde à extremidade úmida da amostra, enquanto x_{19} é a última posição medida.

5.2.2 Perfis umidade relativa

As umidades relativas foram calculadas utilizando a $d_x(RH)$, a partir dos dados de calibração obtidos do experimento de hidratação, tal como explicado na seção 5.1.1. Esse procedimento é satisfatório, uma vez que o transporte de vapor de água em argila mineral é bastante lento (dias/cm), enquanto que o espaçamento d estabiliza-se em menos de 15 minutos, quando a umidade relativa varia. O resultado da conversão e a evolução da RH_x como uma função do tempo para cada posição é mostrado na Figura 5.3.

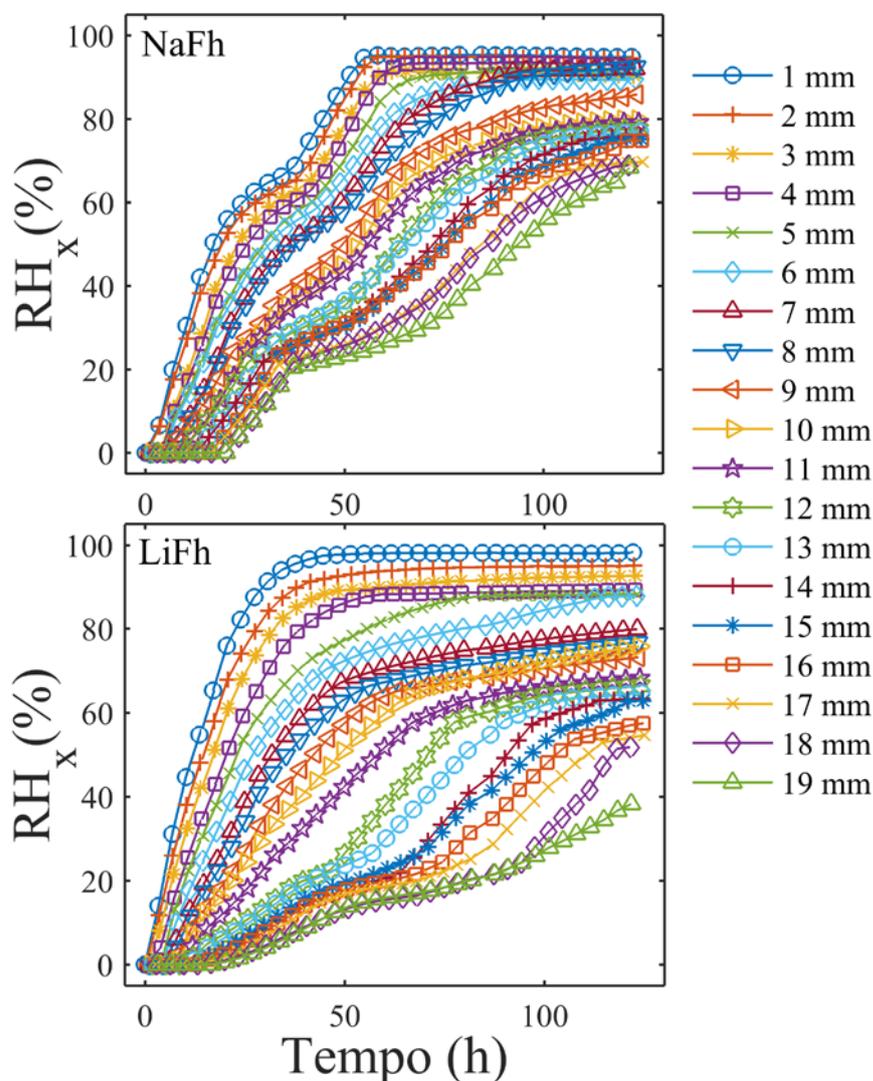


Figura 5.3: Transporte da água (RH) em função do tempo. Cada curva corresponde a uma posição espacial x ao longo da amostra. $x = 0$ corresponde à posição da amostra em contato com o reservatório de vapor de água. As linhas contínuas representam as funções *spline* que foram ajustadas aos dados.

Em cada curva foi usada uma função *smoothing spline*, a fim de construir uma dependência espacial $RH_t(x)$ nos dados, nos diferentes tempos de aquisição, a partir dos dados dependentes do tempo $RH_x(t)$. Os resultados são mostrados na Figura 5.4.

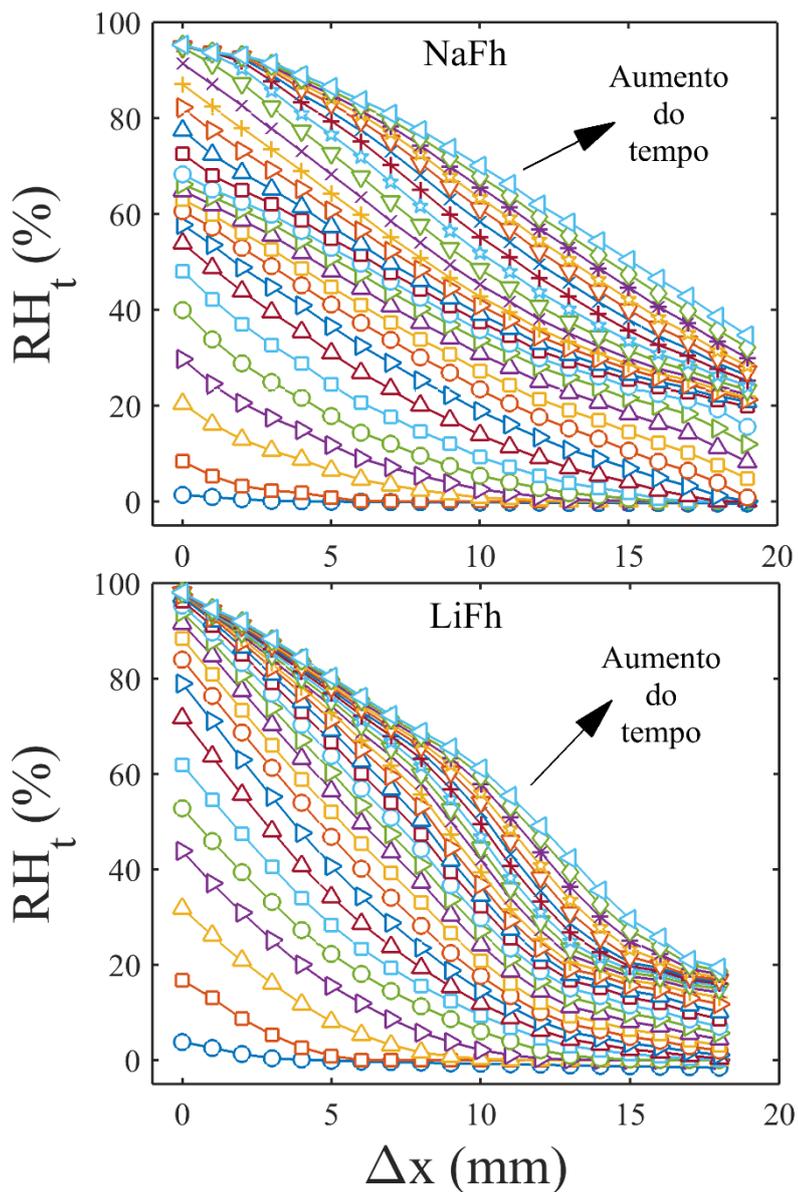


Figura 5.4: Umidade Relativa como uma função da posição (Δx). Cada curva corresponde a um tempo de medida. O intervalo de tempo entre duas curvas adjacentes é 3h.

Os perfis de umidade da Figura 5.4 têm a forma característica de um processo de difusão. O $x = 0$ representa o lado perto do reservatório de vapor de água. A parte mais baixa da curva representa o início da experiência $t = 0$ e cada curva representa um intervalo de tempo de 3 h, indo até $t = 80$ h.

5.2.3 Colapso dos perfis de umidade

Um processo difusivo, unidimensional, pode ser caracterizado pelo deslocamento quadrático médio generalizado $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ [79], dado pela seguinte forma:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2D_\gamma t^\gamma}{\Gamma(1+\gamma)}, \quad (3.1)$$

em que $0 < \gamma < 1$ e $\Gamma(y)$ é a função gamma de Euler. Para $\gamma = 1$ o processo difusivo obedece à lei de Fick (difusão normal):

$$\frac{\partial RH(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(RH) \frac{\partial RH(x,t)}{\partial x} \right], \quad (3.2)$$

em que $RH(x,t)$ é a concentração da espécie difusiva, que no presente trabalho está relacionada com a umidade relativa. $D(RH)$ é o coeficiente de difusão que se assume dependente apenas da concentração. As condições de contorno para um meio semi-infinito (onde um dos lados está a um determinado valor de concentração e o outro à concentração menor, porém constante) são: para $x < 0$ temos $RH(0,t) = RH_0$ (local de contato do reservatório de umidade) e para $t > 0$ e $RH(x,0) = 0$.

A eq. (5.2) pode ser simplificada com a introdução de uma nova variável $\eta = x/t^{\gamma/2}$, para $\gamma = 1$:

$$-\frac{1}{2}\eta \frac{dRH}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D(RH) \frac{dRH}{d\eta} \right). \quad (3.3)$$

E a nova condição de contorno pode ser reescrita como $RH(\eta = 0) = RH_0$ e $RH(\eta \rightarrow \infty) = 0$. Conseqüentemente, os padrões de difusão deverão colapsar em uma curva mestra. Para o caso de $0 < \gamma < 1$, o processo de difusão não obedece à lei de

Fick e, portanto, é chamado de subdifusão, que é um tipo de difusão anômala. Nesse caso, a eq.(5.2) precisa ser generalizada e esse procedimento está fora do escopo deste trabalho. No entanto, os detalhes deste procedimento podem ser encontrados na referência [79, 80].

A introdução do parâmetro de escala $\eta = x/t^{\gamma/2}$ foi proposta como uma forma de checar a anormalidade do processo de transporte. No presente caso, as condições mencionadas acima foram satisfeitas, ou seja, haverá colapso das curvas da Figura 5.4 em uma curva mestra.

Assumindo $\gamma = 1$, a Figura 5.5 mostra os perfis de umidade espaciais obtidos.

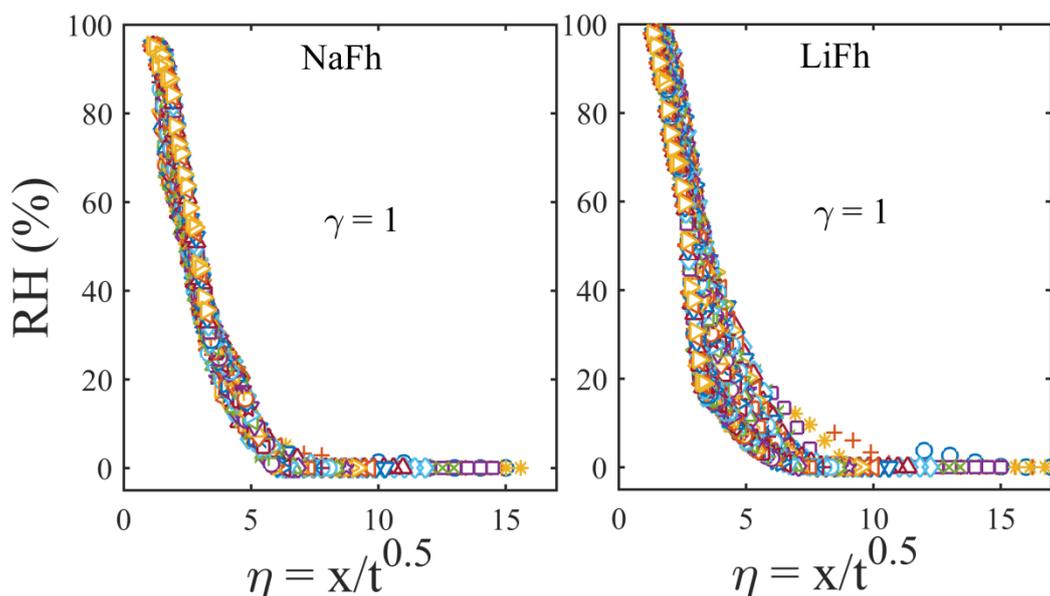


Figura 5.5: RH como função do parâmetro de difusão $\eta = x/t^{\gamma/2}$, com $\gamma = 1$. Para a NaFh o colapso da curva é satisfatório. Porém, para LiFh, não houve colapso.

Para a NaFh, o colapso da curva parece satisfatório para $\gamma = 1$, entretanto para a LiFh, visivelmente não o é. O procedimento seguinte consistiu em varrer vários valores de γ com um passo de 0,01 a fim de obter o valor de melhor colapso das curvas. E confirmou-se que para a NaFh, $\gamma = 1.00 \pm 0.02$ é o valor do melhor colapso, o que mostra que, dentro da nossa resolução experimental, o transporte de água através da NaFh é um processo de difusão normal (Fickiano).

Entretanto, para a LiFh, o melhor colapso foi obtido para $\gamma = 0.67 \pm 0.02$ (ver Figura 5.6), que é uma característica importante de um processo subdifusivo. E, com isso, pode-se concluir que existe uma diferença fundamental nos processos difusivos para transporte de vapor de água entre NaFh e LiFh.

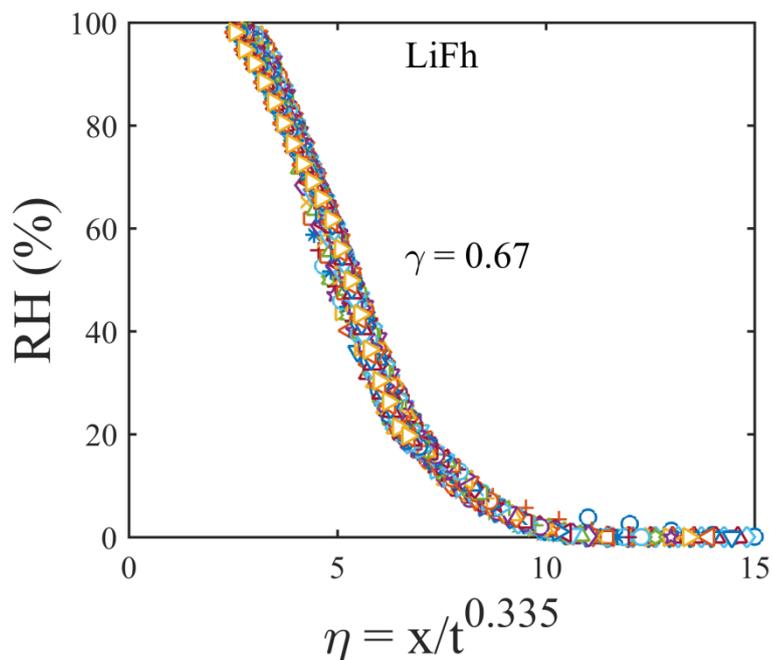


Figura 5.6: Perfis de umidade da LiFh colapsada com $\gamma = 0.67 \pm 0.02$, o que significa um processo de difusão anômala (subdifusivo).

5.3 Discussão

Este trabalho descreve o transporte unidimensional de umidade, em uma argila inicialmente desidratada, envolvendo um coeficiente de difusão, $D(W)$, que é uma função da concentração local das moléculas de água. Esta é uma aproximação clássica dos estudos de transporte de umidade através de um material poroso. Junto com a difusão de água gasosa entre os mesoporos, outros mecanismos de transporte também podem ocorrer, como difusão pela superfície, associada à adsorção de água nas paredes superficiais dos poros, ou possivelmente a formação de microgotas de água, devido à condensação de vapor em partes do sistema. Neste último caso, a diferença de pressão entre os lados pode levar à evaporação em um lado e condensação em gota de água no outro. Todos esses efeitos combinados com a

conservação de massa da Lei de Fick e também com a geometria particular do meio estão contidos no $D(W)$ efetivo, apresentado aqui. No presente caso, a intercalação de água nos grãos sólidos é um importante mecanismo, pois remove moléculas de água dos mesoporos, fazendo a argila inchar e, conseqüentemente, mudando a porosidade do meio.

Como o transporte de água em NaFh é descrito por uma difusão normal, é esperado que a frente de intercalação seja proporcional a \sqrt{t} [81] (veja eq. (5.1)). A frente de propagação é definida como $x_{frente} = \Delta x^{1/\gamma}$ (RH = 65%) em que RH = 65%, pois é nessa concentração que ocorre a transição entre 1WL e 2WL. Essa frente foi apresentada à esquerda da Figura 5.7. Para a LiFh, a posição da frente de propagação é $x_{frente} = \Delta x^{1/\gamma}$ (RH = 52%) sendo RH = 52%, concentração em que ocorre a transição entre 1WL e 1,5WL (direta da Figura 5.7).

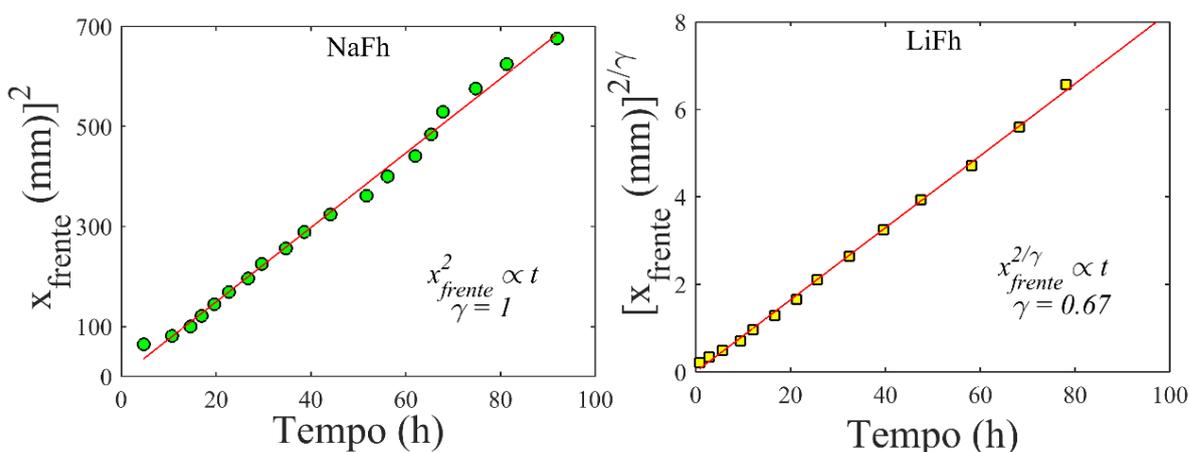


Figura 5.7: Posições para as umidades relativas RH = 65% para a NaFh e RH = 52% para o LiFh em função do tempo. A frente de propagação, representada por linhas contínuas, é proporcional à \sqrt{t} para a NaFh (difusão normal) e à $t^{0,335}$ para a LiFh (processo subdifusivo).

Usando o procedimento acima, podemos usar a eq. (5.1) para calcular o coeficiente de difusão $D(RH)$ para as respectivas umidades relativas. Os valores obtidos foram: $D_{NaFh}(RH = 65\%) = (1,03 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ mm}^2 / \text{s}$ para a NaFh e $D_{LiFh}(RH = 52\%) = (8,67 \pm 0,01) \times 10^{-2} \text{ mm}^2 / \text{s}^{0,67}$ para a LiFh. Os valores obtidos são

muito menores do que o coeficiente de difusão da água no ar ($D_{H_2O-ar} = 282mm^2 / s$) [82]. Isso é esperado, pois o transporte de água em materiais porosos é altamente confinado [79, 80].

5.4 Conclusão

XRD foi utilizada para obter os perfis de difusão de umidade relativa dentro dos mesoporos da NaFh e da LiFh de amostras dentro de capilares. As condições experimentais foram consistentes com condições de contorno clássicas, sistema semi-infinito, que permite a identificação do tipo do processo de difusão ao longo das amostras. Os processos de difusão de umidade foram verificados usando o parâmetro de escala $\eta = x/t^{\gamma/2}$. O expoente $\gamma = 1$ colapsou os perfis de umidade da NaFh, que mostra que o transporte difusivo é Fickiana (difusão normal). Para LiFh, o melhor colapso é obtido para $\gamma = 0,67$, indicando transporte anômalo (transporte subdifusivo). A diferença no comportamento da NaFh e da LiFh observadas aqui pode ser relacionada com a diferença na dinâmica de intercalação para ambos os sistemas e com a quantidade de água que pode ser adsorvido nos mesoporos por unidade de tempo.

CAPÍTULO 6

Aqui serão apresentadas as conclusões obtidas nesta tese.

6 Conclusões

Estudos sistemáticos foram feitos na fluorohectorita com diferentes cátions e os resultados mostraram que as características de hidratação são altamente dependentes destes cátions. As amostras de Na-fluorohectorita e Ni-fluorohectorita foram obtidas a partir de Li-fluorohectorita por um processo de troca catiônica. Um estudo específico sobre a dinâmica desse processo foi feito e os resultados indicam que a escala de tempo desta troca é inferior a um minuto.

Estudos de intercalação de água para a NiFh indicam que as transições entre os estados são contínuas, e que não ocorrem em etapas abruptas como comumente observados em esmectitas. Isso pode ser devido à presença de uma estrutura complexa de Ni-brucite, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ entre as camadas, o que é consistente com um trabalho recente [23] relatando que complexos de Ni-brucita coexistem com NiFh. A presença de estruturas complexas de Ni-brucita poderia influenciar os estados de hidratação da esmectita. A transição contínua de uma camada de água para uma camada e meia de água foi observada para as amostras em $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ e para a amostra que não foi pré-aquecidas a $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto para a amostra pré-aquecida a $70\text{ }^\circ\text{C}$, essa transição não foi evidente. Isso mostra que a hidratação da fluorohectorita é sensível à preparação inicial da amostra e de sua história experimental. Os picos de Bragg (00 l) foram medidos, a fim de obter a espessura média do empilhamento das partículas e a desordem média da estrutura através de análise de Williamson-Hall para quatro valores de umidade relativa. A espessura média do empilhamento das partículas é $Nd = 146 \pm 11\text{ nm}$ para as amostras nos seus estados de hidratação puros. A espessura de partículas é menor quando o sistema está em transição entre dois estados de hidratação, o que pode ser atribuído ao fato de que a água intercalada pode ocupar as intercamadas da argila de forma não homogênea. A desordem da rede exibe seus valores mais baixos em umidades baixas, e isso pode ser interpretado como a condição em que os planos basais são mais ordenados nas camadas de empilhamento, devido à falta de água intercalada. A maior desordem na estrutura pode ser atribuída à adição de água entre as camadas, fazendo com que as camadas de argila sejam mais desordenadas uma sobre as outras.

As intercalações de água em NaFh e LiFh foram usadas para medir os padrões de difusão no transporte de umidade por um meio semi-infinito preenchido por essas amostras. Os resultados indicam que o transporte de água em NaFh pode ser descrito por uma difusão normal (Fick). Entretanto, LiFh mostrou ter um comportamento anômalo subdifusivo, ou seja, não Fickiana. O deslocamento médio generalizado da frente de intercalação foi utilizado para obter o coeficiente de difusão para ambos os casos. Os valores obtidos foram: $D_{NaFh}(RH = 65\%) = (1,03 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ mm}^2 / \text{s}$ para a NaFh e $D_{LiFh}(RH = 52\%) = (8,67 \pm 0,01) \times 10^{-2} \text{ mm}^2 / \text{s}^{0,67}$ para a LiFh. Esses valores são muito menores do que o coeficiente de difusão da água no ar ($D_{H_2O-ar} = 282 \text{ mm}^2 / \text{s}$) [82] e isso é esperado pois o transporte de água em materiais porosos é altamente confinado [79, 80].

CAPÍTULO 7

Neste capítulo, serão apresentadas algumas medidas realizadas cujos resultados experimentais estão em análise.

7 Trabalhos em andamento / Futuros

No período de Julho/2014 a Julho/2015, enquanto na NTNU (Trondheim, Noruega), no Programa de Doutorado Sanduiche no Exterior (PDSE), foram realizados os seguintes experimentos em Grenoble:

- Medidas de Nêutrons no *Institut Laue Langevin* (ILL)

Experimento: 9-10-1398, Instrumento: IN16B

Data de realização: 21/06/2015 a 24/06/2015.

- Medida de espalhamento de raios X no *European Synchrotron Radiation Facility* (ERSF).

SNBL-BM01A CRG Beam - "CO₂ capture by smectite clays".

Data de realização: 14/07/2015 a 19/07/2015.

Também foram realizados experimentos no LNLS, Campinas-SP

- XPD-18869 - *Sorption Kinetics of H₂O in Fluorohectorite Clay*.

Data de realização: 03/08/2015 a 07/08/2015.

Os resultados obtidos desses experimentos estão em processo de análise. Abaixo, são descritos separadamente o conteúdo de cada um.

7.1 Medidas de Nêutrons no Institut Laue Langevin (ILL)

O Institut Laue Langevin (ILL) é uma instalação científica internacional, situada em Grenoble, França. É um dos centros mundiais de pesquisa utilizando nêutrons. Fundada em 1967 e honrando os físicos Max von Laue e Paul Langevin, o ILL proporciona uma das fontes de nêutron mais intensas do mundo e o mais intenso fluxo

contínuo de nêutrons do mundo na região do moderador: $1,5 \times 10^{15}$ nêutrons por segundo por cm^2 , com uma potência térmica de 58,3 MW.



Figura 7.1: Foto do Institut Laue Langevin (ILL). Medidas de nêutrons da amostra de NiFh.

Trabalho em andamento seria realizar experiências QENS, a fim de quantificar a mobilidade das moléculas de água (rotação e translação) dentro do espaço interlamelar da argila e a sua relação com o número de camadas de água obtido no presente trabalho. Através da análise do fator de estrutura elástico incoerente [83], esta técnica pode lançar luz sobre a identificação dos diferentes complexos formados na interação Ni^{2+} -água, como Ni-hexaaqua e Ni-brucita e também a sua relação com os estados de hidratação.

Esta mesma técnica pode ser utilizada para complementar os resultados da troca catiônica obtida no capítulo 4, uma vez que esta permite observar o Li^+ e sua dinâmica de intercalação em uma escala de tempo menor que 1 minuto [25, 48].

7.2 Medida de espalhamento de raios X no European Synchrotron Radiation Facility (ERSF)

O European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) é um centro de pesquisa conjunta situada em Grenoble, França, e apoiado por 21 países (13 países-membros:

França, Alemanha, Itália, Reino Unido, Espanha, Suíça, Bélgica, Holanda, Dinamarca, Finlândia, Noruega, Suécia, Rússia; e 8 países associados: Áustria, Portugal, Israel, Polônia, República Checa, Hungria, Eslováquia, África do Sul).

O ESRF consiste em dois edifícios principais: o salão experimento, contendo o anel de circunferência 844 metros e quarenta linhas de luz tangenciais; e um bloco de laboratórios, salas de preparação dos experimentos e escritórios. O acelerador linear canhão de elétrons e o anel menor usados para acelerar o feixe para sua energia operacional de 6 GeV são construídos dentro do anel principal. O ESRF oferece um fluxo, faixa de energia e resolução inatingível com fontes (laboratório) de radiação convencionais.



Figura 7.2: À esquerda, vista panorâmica do ESRF. À direita, detalhes dos experimentos.

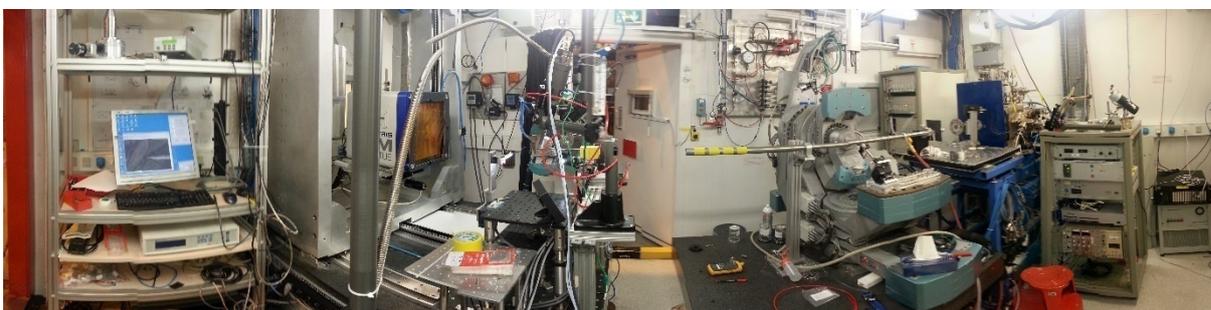


Figura 7.3: Linha Swiss-Norwegian BM01A.

Recentemente observou-se que a Fh pode adsorver CO_2 a temperaturas de aproximadamente $-20\text{ }^\circ\text{C}$. A pressão de 20 bar [20] e a dinâmica de intercalação são

altamente dependentes do cátion. Entretanto, há poucos estudos na literatura sobre a dependência desse processo com a temperatura e pressão. O propósito deste experimento é exatamente a dependência da temperatura e da pressão no estudo da intercalação de CO₂ em argilas. O método consiste em medir a intensidade do pico de Bragg em função do tempo, em diferentes intervalos de pressão para temperaturas fixas. Este resultado permitirá a direta comparação com o sistema água-argila em diferentes umidades.

7.3 Medida de espalhamento de raios X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) é uma instituição de pesquisa localizada no Distrito de Barão Geraldo, na cidade de Campinas, São Paulo. Em funcionamento desde 1997, destina-se à pesquisa em física, biologia estrutural e nanotecnologia, desenvolvendo projetos nas áreas de Física, Química, Engenharia, Meio Ambiente e Ciências da Vida. O LNLS possui um acelerador de partículas (um síncrotron) usado como fonte de luz, que é o pioneiro desse gênero no Hemisfério Sul e foi projetado e construído no Brasil.

Como mencionado acima, resultados recentes do grupo mostraram a captura e a liberação de maneira a controlar o CO₂ [20], permitindo modelar a cinética de adsorção de CO₂ pela fluorohectorita. Embora a adsorção e a dessorção de água por esmectitas tenham sido extensivamente estudadas, não é do nosso conhecimento nenhum trabalho relatado na literatura em que a cinética de adsorção de água foi monitorizada e modelada como o caso de adsorção de CO₂.

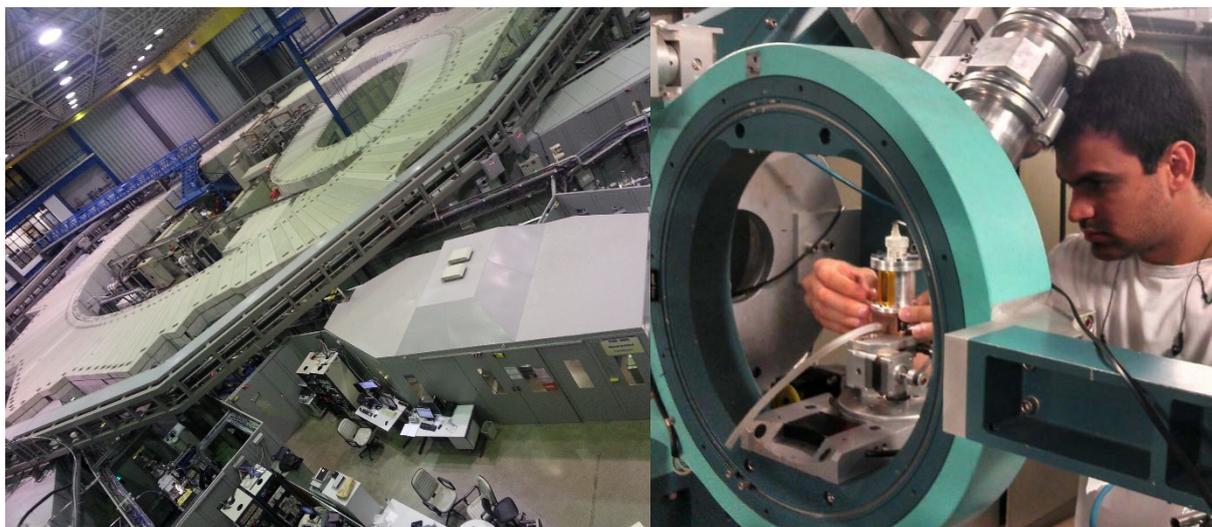


Figura 7.4: Foto do LNLS. Medidas de XRD.

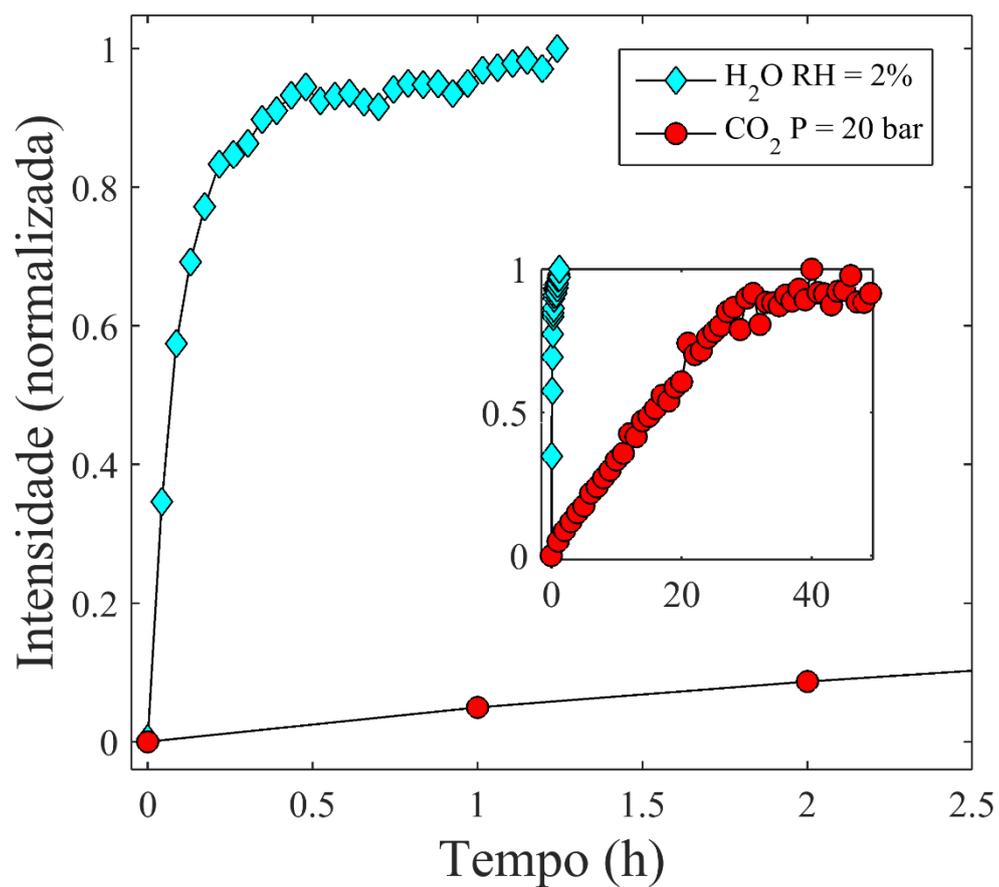


Figura 7.5: Resultados preliminares da comparação da dinâmica de intercalação de CO_2 e água em LiFh.

Com este propósito, realizou-se o experimento no LNLS (sobre os projetos: XPD-18869 - *Sorption Kinetics of H₂O in Fluorohectorite Clay*) para monitorar e, subsequentemente, modelar a cinética de adsorção de água para a NiFh, LiFh e NaFh, usando os mesmos controles de umidade relativa e de temperatura, descritos no capítulo 3. Os resultados preliminares, mostrados na Figura 7.5, demonstram que a dinâmica para a água é mais de uma ordem de magnitude mais rápida, comparada com o CO₂. A evolução do pico (001) de 0WL até 1WL com RH = 2% estabiliza-se aproximadamente 1h de exposição, enquanto o CO₂, pelo menos 40h.

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

1. Bergaya, F., B.K.G. Theng, and G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*. 2006: Elsevier.
2. Sposito, G., et al., *Surface geochemistry of the clay minerals*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1999. **96**(7): p. 3358-3364.
3. Hemmen, H., et al., *X-ray Studies of Carbon Dioxide Intercalation in Na-Fluorohectorite Clay at Near-Ambient Conditions*. Langmuir, 2012. **28**(3): p. 1678-1682.
4. Solin, S.A., *NOVEL PROPERTIES OF INTERCALATED LAYERED SOLIDS - FROM GRAPHITE TO SHEET SILICATES*. Journal of Molecular Catalysis, 1984. **27**(1-2): p. 293-303.
5. Skipper, N.T., K. Refson, and J.D.C. McConnell, *COMPUTER-SIMULATION OF INTERLAYER WATER IN 2-1 CLAYS*. Journal of Chemical Physics, 1991. **94**(11): p. 7434-7445.
6. Skipper, N.T., A.K. Soper, and J.D.C. McConnell, *THE STRUCTURE OF INTERLAYER WATER IN VERMICULITE*. Journal of Chemical Physics, 1991. **94**(8): p. 5751-5760.
7. Skipper, N.T., et al., *THE STRUCTURE OF INTERLAYER WATER IN A HYDRATED 2-1 CLAY*. Chemical Physics Letters, 1990. **166**(2): p. 141-145.

8. da Silva, G.J., et al., *Hydration transitions in a nanolayered synthetic silicate: A synchrotron x-ray scattering study*. Physical Review B, 2003. **67**(9): p. 6.
9. da Silva, G.J., et al., *Synchrotron x-ray scattering studies of water intercalation in a layered synthetic silicate*. Physical Review E, 2002. **66**(1): p. 8.
10. Eacute, et al., *Using Synchrotron X-ray Scattering to Study the Diffusion of Water in a Weakly-hydrated Clay Sample*. Clay Science, 2006. **12**(Supplement2): p. 66-70.
11. Løvoll, G., et al., *Dynamics of water intercalation fronts in a nano-layered synthetic silicate: A synchrotron X-ray scattering study*. Physica B: Condensed Matter, 2005. **370**(1-4): p. 90-98.
12. Hemmen, H., et al., *X-ray studies of interlayer water absorption and mesoporous water transport in a weakly hydrated clay*. Physical Review E, 2010. **82**(3): p. 11.
13. Fossum, J.O., *Physical phenomena in clays*. Physica A, 1999. **270**(1-2): p. 270-277.
14. Michels, L., *Dinâmica da umidade no preenchimento de meso- nanoporos em nanosilicatos sintéticos.*, in Instituto de Física. 2012, Universidade de Brasília.
15. Tenorio, R.P., et al., *Intercalated Water in Synthetic Fluorhectorite Clay*. Langmuir, 2010. **26**(12): p. 9703-9709.
16. Gardolinski, J.E., H.P. Martins, and F. Wypych, *Thermal behavior of hydrated kaolinite*. Quimica Nova, 2003. **26**(1): p. 30-35.
17. Ghadiri, M., et al., *Laponite clay as a carrier for in situ delivery of tetracycline*. Rsc Advances, 2013. **3**(43): p. 20193-20201.
18. Hansen, E.L., et al., *Swelling transition of a clay induced by heating*. Scientific Reports, 2012. **2**: p. 4.

19. Giesting, P., et al., *X-ray Diffraction Study of K- and Ca-Exchanged Montmorillonites in CO₂ Atmospheres*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(10): p. 5623-5630.
20. Michels, L., et al., *Intercalation and Retention of Carbon Dioxide in a Smectite Clay promoted by Interlayer Cations*. Scientific Reports, 2015. **5**.
21. Tenorio, R.P., et al., *Geometry and dynamics of intercalated water in Na-fluorhectorite clay hydrates*. Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(2): p. 575-580.
22. Zegeye, A., et al., *Refinement of industrial kaolin by microbial removal of iron-bearing impurities*. Applied Clay Science, 2013. **86**: p. 47-53.
23. Michels, L., et al., *EXAFS and XRD studies in synthetic Ni-fluorohectorite*. Applied Clay Science, 2014. **96**: p. 60-66.
24. Strathmann, H., A. Grabowski, and G. Eigenberger, *Ion-Exchange Membranes in the Chemical Process Industry*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(31): p. 10364-10379.
25. Gates, W.P., et al., *Neutron Time-of-Flight Quantification of Water Desorption Isotherms of Montmorillonite*. Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(9): p. 5558-5570.
26. Malikova, N., et al., *Water diffusion in a synthetic hectorite clay studied by quasi-elastic neutron scattering*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(47): p. 17603-17611.
27. Mitra, S., et al., *Dynamics of water in synthetic saponite clays: Effect of trivalent ion substitution*. Physical Review E, 2013. **87**(6): p. 9.
28. Oueslati, W., H. Ben Rhaiem, and A.B. Amara, *XRD investigations of hydrated homoionic montmorillonite saturated by several heavy metal cations*. Desalination, 2011. **271**(1-3): p. 139-149.

29. Dazas, B., et al., *Smectite fluorination and its impact on interlayer water content and structure: A way to fine tune the hydrophilicity of clay surfaces?* *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013. **181**: p. 233-247.
30. Ferrage, E., et al., *Hydration Properties and Interlayer Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge. Part 2. Toward a Precise Coupling between Molecular Simulations and Diffraction Data.* *Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(5): p. 1867-1881.
31. Ferrage, E., et al., *Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties.* *American Mineralogist*, 2005. **90**(8-9): p. 1358-1374.
32. Ferrage, E., et al., *Hydration Properties and Interlayer Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge. Part 1. Results from X-ray Diffraction Profile Modeling.* *Journal of Physical Chemistry C*, 2010. **114**(10): p. 4515-4526.
33. Tambach, T.J., E.J.M. Hensen, and B. Smit, *Molecular simulations of swelling clay minerals.* *Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(23): p. 7586-7596.
34. Zheng, Y. and A. Zaoui, *How water and counterions diffuse into the hydrated montmorillonite.* *Solid State Ionics*, 2011. **203**(1): p. 80-85.
35. Tamura, K., H. Yamada, and H. Nakazawa, *Stepwise hydration of high-quality synthetic smectite with various cations.* *Clays and Clay Minerals*, 2000. **48**(3): p. 400-404.
36. McBride, M., T.J. Pinnavaia, and M.M. Mortland, *ELECTRON-SPIN RELAXATION AND MOBILITY OF MANGANESE(II) EXCHANGE IONS IN SMECTITES.* *American Mineralogist*, 1975. **60**(1-2): p. 66-72.
37. Tang, L.Y. and D.L. Sparks, *CATION-EXCHANGE KINETICS ON MONTMORILLONITE USING PRESSURE-JUMP RELAXATION.* *Soil Science Society of America Journal*, 1993. **57**(1): p. 42-46.

38. Verburg, K., P. Baveye, and M.B. McBride, *CATION-EXCHANGE HYSTERESIS AND DYNAMICS OF FORMATION AND BREAKDOWN OF MONTMORILLONITE QUASI-CRYSTALS*. Soil Science Society of America Journal, 1995. **59**(5): p. 1268-1273.
39. Chisholmbrase, C., et al., *SPECIATION OF URANYL SORBED AT MULTIPLE BINDING-SITES ON MONTMORILLONITE*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1994. **58**(17): p. 3625-3631.
40. Papelis, C. and K.F. Hayes, *Distinguishing between interlayer and external sorption sites of clay minerals using X-ray absorption spectroscopy*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 1996. **107**: p. 89-96.
41. Muller, F., et al., *Distribution of isomorphous cations within octahedral sheets in montmorillonite from Camp-Bertaux*. Physics and Chemistry of Minerals, 1997. **24**(3): p. 159-166.
42. Schlegel, M.L., L. Charlet, and A. Manceau, *Sorption of metal ions on clay minerals - II. Mechanism of Co sorption on hectorite at high and low ionic strength and impact on the sorbent stability*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999. **220**(2): p. 392-405.
43. Giesting, P., et al., *Interaction of carbon dioxide with Na-exchanged montmorillonite at pressures to 640 bars: Implications for CO₂ sequestration*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012. **8**: p. 73-81.
44. Schaef, H.T., et al., *In situ XRD study of Ca²⁺ saturated montmorillonite (STX-1) exposed to anhydrous and wet supercritical carbon dioxide*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012. **6**: p. 220-229.
45. Sellin, P. and O.X. Leupin, *THE USE OF CLAY AS AN ENGINEERED BARRIER IN RADIOACTIVE-WASTE MANAGEMENT - A REVIEW*. Clays and Clay Minerals, 2013. **61**(6): p. 477-498.
46. Aguzzi, C., et al., *Intercalation of tetracycline into layered clay mineral material for drug delivery purposes*. Materials Technology, 2014. **29**(B2): p. B96-B99.

47. P. Souza Santos, S.P.T., Helena Souza Santos, *Caulins Halobisíticos das Regiões Sudeste e Sul do Brasil*. Química Nova, 1997. **30**: p. 146-152.
48. Bordallo, H.N., et al., *Quasi-elastic neutron scattering studies on clay interlayer-space highlighting the effect of the cation in confined water dynamics*. Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(36): p. 13982-13991.
49. Kolta, G.A., et al., *EVALUATION OF BLEACHING CAPACITY OF ACID-LEACHED EGYPTIAN BENTONITES*. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 1976. **26**(7): p. 355-360.
50. Grassi, G., et al., *Cation exchange dynamics confined in a synthetic clay mineral*. European Physical Journal-Special Topics, 2014. **223**(9): p. 1883-1893.
51. Pascual, C.M., et al., *Location of Ni²⁺ in nickel-intercalated vermiculites*. Applied Clay Science, 2014. **91-92**: p. 79-86.
52. Pitteloud, C., D.H. Powell, and H.E. Fischer, *The hydration structure of the Ni(2+) ion intercalated in montmorillonite clay: a neutron diffraction with isotopic substitution study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001. **3**(24): p. 5567-5574.
53. Zheng, Y., A. Zaoui, and I. Shahrour, *Evolution of the interlayer space of hydrated montmorillonite as a function of temperature*. American Mineralogist, 2010. **95**(10): p. 1493-1499.
54. Michels, L., et al., *EXAFS and XRD studies in synthetic Ni-fluorohectorite*. Applied Clay Science, 2014. **96**: p. 60-66.
55. McMorrow, D.A.-N.J., *Elements of modern X-ray physics*. 2011, Hoboken: Wiley.
56. Wertheim, G.K., et al., *Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes*. Review of Scientific Instruments, 1974. **45**(11): p. 1369-1371.

57. Thompson, P., D.E. Cox, and J.B. Hastings, *Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃*. Journal of Applied Crystallography, 1987. **20**(2): p. 79-83.
58. AXS, B., *NanoSTAR SAXS System User Manual*. 2004.
59. Danari, G.B. and É.T.G. Carneiro, *Princípios e aplicações de análise Térmica*, I.d.Q.d.S.C.U.d.S. Paulo, Editor. 2012: São Carlos: IQSC.
60. Bernal, C., et al., *Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC*. Química Nova, 2002. **25**: p. 849-855.
61. Ribeiro, L., *Estudo dos processos de Intercalação e Difusão de Água em nanosilicatos sintéticos por espalhamento e Absorção de Raios X de sincrotron*. 2009, UnB: Tese de Doutorado.
62. Hansen, E.L., *SOft Matter Physics of Clays and Clayus Suspensions: structural arrest, ordering, and host-guest interactions*. 2013, NTNU.
63. Wiedemann, E., A. Heintz, and R.N. Lichtenthaler, *Transport properties of vanadium ions in cation exchange membranes: Determination of diffusion coefficients using a dialysis cell*. Journal of Membrane Science, 1998. **141**(2): p. 215-221.
64. Sridhar, P. and G. Subramaniam, *RECOVERY OF ACID FROM CATION-EXCHANGE RESIN REGENERATION WASTE BY DIFFUSION DIALYSIS*. Journal of Membrane Science, 1989. **45**(3): p. 273-280.
65. Dahn, R., et al., *Neoformation of Ni phyllosilicate upon Ni uptake on montmorillonite: A kinetics study by powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2002. **66**(13): p. 2335-2347.
66. Oztekin, Y. and Z. Yazicigil, *Recovery of acids from salt forms of sodium using cation-exchange membranes*. Desalination, 2007. **212**(1-3): p. 62-69.

67. Tanaka, Y., et al., *Ion-Exchange Membranes*. International Journal of Chemical Engineering, 2012. **2012**: p. 3.
68. Grassi, G., *Intercalação de íons em nanossilicatos*. 2015, UnB: Tese de Doutorado.
69. Hendricks, S. and E. Teller, *X-Ray Interference in Partially Ordered Layer Lattices*. The Journal of Chemical Physics, 1942. **10**(3): p. 147-167.
70. Israelachvili, J.N., *4 - Interactions Involving Polar Molecules*, in *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*, J.N. Israelachvili, Editor. 2011, Academic Press: San Diego. p. 71-90.
71. Dazas, B., et al., *Influence of Tetrahedral Layer Charge on the Organization of Inter layer Water and Ions in Synthetic Na-Saturated Smectites*. Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(8): p. 4158-4172.
72. Gasparini, E., et al., *Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions*. Applied Clay Science, 2013. **80-81**: p. 417-425.
73. Cummins, H.Z., *Liquid, glass, gel: The phases of colloidal Laponite*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. **353**(41-43): p. 3891-3905.
74. Skoubris, E.N., et al., *STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF REDUCED-CHARGE MONTMORILLONITES. EVIDENCE BASED ON FTIR SPECTROSCOPY, THERMAL BEHAVIOR, AND LAYER-CHARGE SYSTEMATICS*. Clays and Clay Minerals, 2013. **61**(1-2): p. 83-97.
75. Komadel, P., J. Madejova, and J. Bujdak, *Preparation and properties of reduced-charge smectites - A review*. Clays and Clay Minerals, 2005. **53**(4): p. 313-334.
76. Green, J.M., Mackenzi.Kj, and J.H. Sharp, *THERMAL REACTIONS OF SYNTHETIC HECTORITE*. Clays and Clay Minerals, 1970. **18**(6): p. 339-&.
77. Ferrage, E., et al., *Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location*. American Mineralogist, 2007. **92**(10): p. 1731-1743.

78. Kaviratna, P.D., T.J. Pinnavaia, and P.A. Schroeder, *Dielectric properties of smectite clays*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1996. **57**(12): p. 1897-1906.
79. de Azevedo, E.N., et al., *Concentration-dependent diffusivity and anomalous diffusion: A magnetic resonance imaging study of water ingress in porous zeolite*. Physical Review E, 2006. **73**(1): p. 011204.
80. de Azevedo, E.N., et al., *Fluid imbibition in paper fibers: Precursor front*. Physical Review E, 2008. **78**(6): p. 066317.
81. MÈHeust, Y., et al., *Using Synchrotron X-ray Scattering to Study the Diffusion of Water in a Weakly-hydrated Clay Sample*. Clay Sci., 2006. **12**(2): p. 66-70.
82. Cussler, E.L., *Diffusion*. 1997: Cambridge University Press.
83. Jacobsen, J., et al., *Nano-scale hydrogen-bond network improves the durability of greener cements*. Scientific Reports, 2013. **3**: p. 2667.

APÊNDICES

No Apêndice I, foram apresentados os conceitos de umidade.

I Umidade

A umidade é a quantidade de vapor de água presente na amostra. E esta pode ser medida por três métodos diferentes: umidade absoluta, umidade específica e umidade relativa, sendo a última a mais usada para medir umidade no dia a dia e no laboratório.

I.1 Umidade Absoluta:

A umidade absoluta AH (*absolute humidity*) é a massa de água m_{H_2O} , contida em um volume particular v_{ar} .

$$AH = \frac{m_{H_2O}}{v_{ar}} .$$

I.2 Umidade Específica:

A umidade específica SH (*specific humidity*) é definida pela razão entre a massa de vapor de água, m_{H_2O} , e a massa de ar, ($m_{ar} \equiv m_{ar\ sec0} + m_{H_2O}$), em um determinado volume ar.

$$SH = \frac{m_{H_2O}}{m_{ar}} .$$

I.3 Umidade Relativa:

A umidade relativa RH (*relative humidity*) é a razão da *pressão de vapor* de água, p_{H_2O} , e a *pressão de saturação de vapor*, $p_{H_2O}^*$, em uma mistura gasosa de ar e água a uma dada temperatura.

$$RH = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^*} \cdot 100\% .$$

I.4 Pressão parcial de vapor

A pressão parcial de um gás em uma mistura de gases ideais é a pressão que cada gás teria se este estivesse sozinho ocupando todo o volume do recipiente. A pressão total é calculada através da soma das pressões parciais de todos os gases da mistura.

I.5 Pressão de saturação de vapor

É a pressão estática em que a fase de vapor e a fase líquida de um mesmo material estão em equilíbrio. Essa pressão só depende da temperatura. Quando a temperatura sobe, a pressão de saturação de vapor também sobe, porém não linearmente.

No caso do vapor de água, por exemplo, a pressão de saturação de vapor é quando a taxa de condensação é igual à taxa de evaporação. Nessa situação, a umidade relativa é de 100% e é conhecida como ponto de orvalho.

ANEXOS I

“Cation exchange dynamics confined in a synthetic clay mineral”

G. Grassi, L. Michels, Z. Rozynek, M.A.S. Altoé, E.C dos Santos,
C.L.S. da Fonseca, R. Droppa Jr., A. Gholamipour-hirazi, J.O. Fossum and
G.J. da Silva

Publicado na European Physical Journal-Special Topics

Cation exchange dynamics confined in a synthetic clay mineral

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

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

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

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

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

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

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

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

Published online 22 September 2014

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

1 Introduction

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

^a e-mail: grassi@unb.br

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

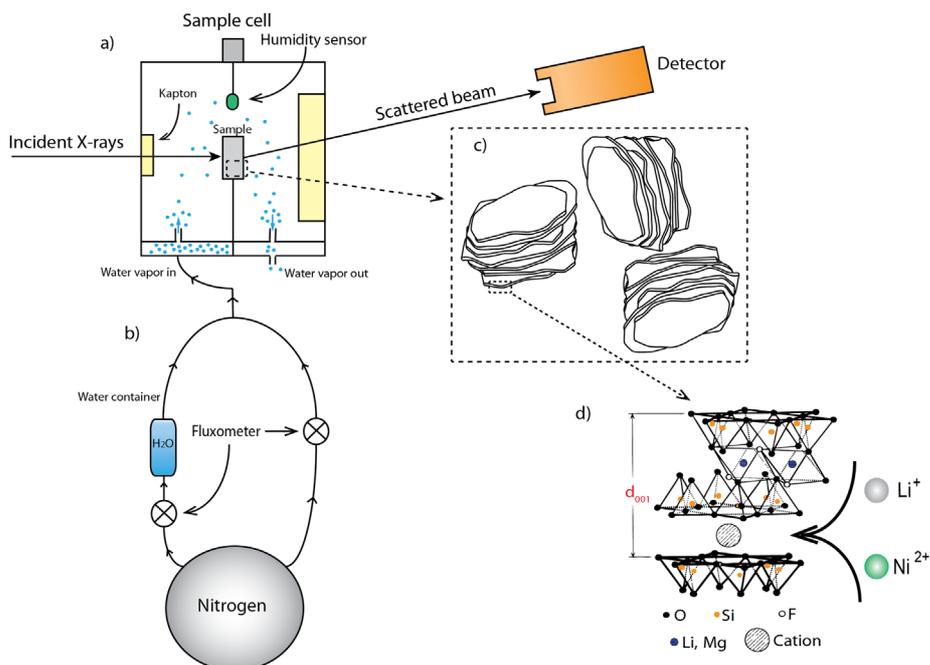


Fig. 1. a) Experimental setup consists of a sample chamber with X-ray windows including RH and temperature sensors. b) RH is controlled by mixing dry and humid flows. c) Fluorohectorite clay mineral particle lamellar stacks. d) The representation of the clay mineral crystallographic structure, indicating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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

The pH may also play a role for adsorption of guest molecules by clay minerals. As an example, in drug molecules capture and release by clay minerals is significantly affected by pH changes. Studies of ciprofloxacin (CIP) sorption by Na-, Ca- and Al-montmorillonite, suggested that a cation exchange process that depends on the pH of the solution gives rise to drug molecule capture. But for pH values less than 8.7, the amount of the 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 | Li-Fh (g) | Aqueous HCl | pH at 23 °C |
|--------|---------------------------------------|-----------|-------------|-------------|
| | weight (g) | | Volume (mL) | |
| 1 | 0.3531 | 1.0015 | 200 | 2.02 |
| 2 | 0.3538 | 1.0051 | 200 | 7.01 |

2 Methods

2.1 Sample preparation

2.1.1 Cation Exchange from Li-Fh to Ni-Fh

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

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

The second group of Ni-Fh samples involve Ni-Fh samples prepared through a multi-step cation exchange process comprising of dissolving Li-Fh clay mineral, adjusting pH by hydrochloric acid and sampling at different time intervals,. According to the stoichiometric calculations the required amounts of the NiCl₂6(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.

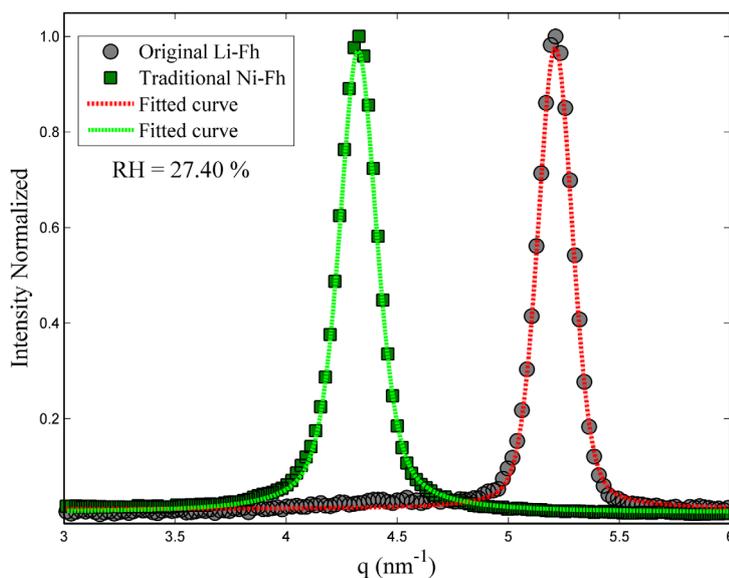


Fig. 2. (001) Bragg peaks of original Li-Fh and traditional Ni-Fh, both at 27.40% of RH, with their respective peak positions q_c . Both curves were fitted with the pseudo-Voigt model.

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)).

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

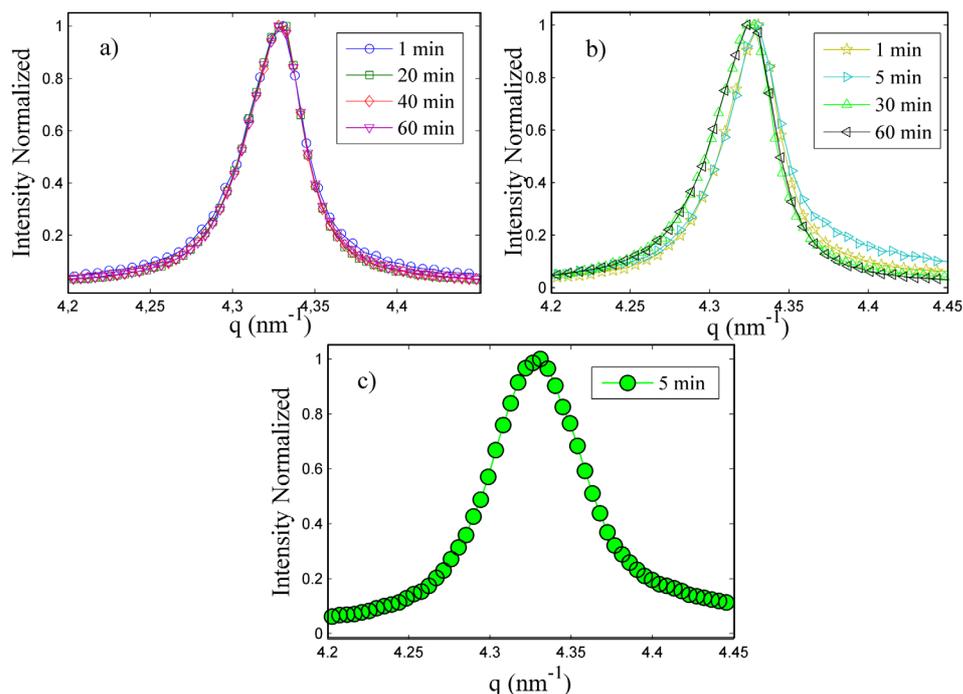


Fig. 3. Powder samples extracted of a water solution of original Li-Fh and $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ collected at different times after initial preparation for: a) $\text{pH} = 2$ and b) $\text{pH} = 7$. c) Powder sample extracted of a water solution of traditional Ni-Fh and LiCl collected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

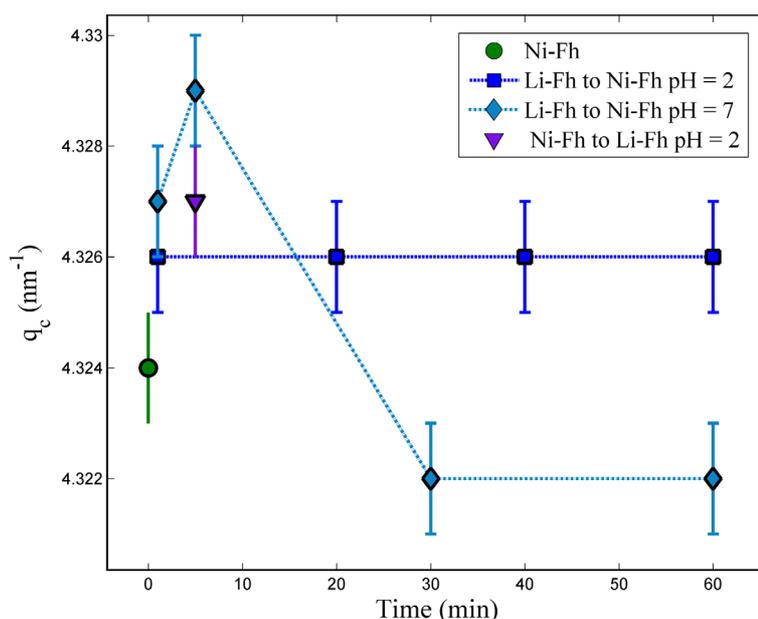


Fig. 4. Peak positions of the traditional Ni-Fh, the samples extracted from the water solution of Li-Fh with $\text{NiCl}_2\text{6}(\text{H}_2\text{O})$ as function of time for pH = 2 and pH = 7 and the sample extracted from the water solution of traditional Ni-Fh with LiCl. One can note that the peak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

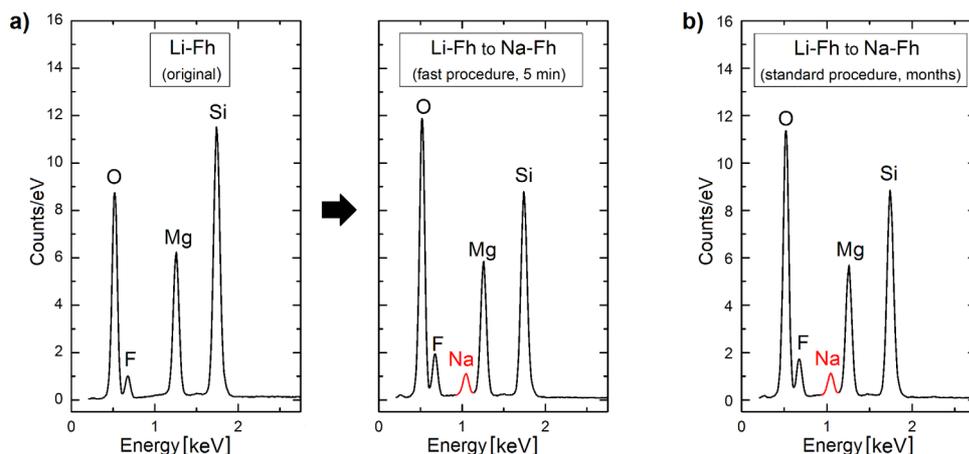


Fig. 5. a) EDS spectra of original Li-Fh sample (left panel) and Na-Fh sample after 5 minutes of cation exchange (middle panel). b) Na-Fh obtained from Li-Fh, usually performed during time-scales of months as explained in the text.

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.

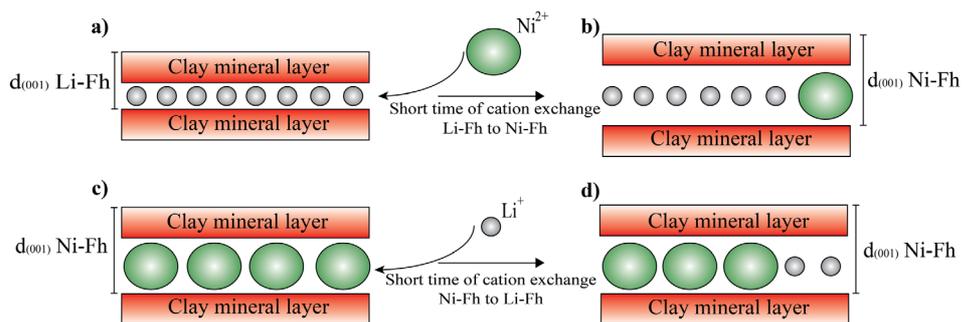


Fig. 6. Representation of a) cation exchange from original Li-Fh to Ni-Fh. b) Only few Ni^{2+} are necessary to change the interlayer space of the sample to one similar to Ni-Fh. c) Cation exchange from the traditional Ni-Fh to Li-Fh. d) The observed interlayer space after 5 minutes is similar to Ni-Fh 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 fluorohectorite causing $d_{(001)}$ to increase. However, the change in the interlayer space $d_{(001)}$ from traditionally prepared Ni-Fh to Li-Fh was not observed.

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

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

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

5 Conclusions

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

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

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

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

References

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

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

ANEXO II

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

M. A. S. Altoé, L. Michels, E. C. dos Santos, R. Droppa Jr, G. Grassi, L. Ribeiro, K.D. Knudsen, H. N. Bordallo, J. O. Fossum, G. J. da Silva

Submetido na Applied Clay Science

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Abstract:

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

Introduction

30 Smectites or clay minerals are among the most abundant minerals on Earth and are rarely
31 found in nature without intercalated H₂O. The large scientific and technological interest in smectites is
32 connected to their ability to swell, most commonly caused by their interactions with H₂O (Sposito et
33 al., 1999). Whether smectites are used for CO₂ capture (Giesting et al., 2012a; Michels et al., 2015;
34 Schaefer et al., 2012), nuclear waste storage (Sellin and Leupin, 2013), heavy metal removal (Oueslati
35 et al., 2011) or for drug delivery (Aguzzi et al., 2014), understanding their interactions with H₂O is of
36 paramount importance.

37 Smectites contain charge-compensating cations in their nano-sized quasi 2-dimensional
38 interlayers (pore width less than 2 nm). These cations balance the negative surface charge of the
39 smectite sheets, and as a whole this system is responsible for the well-known swelling dynamics
40 (Bordallo et al., 2008). Either crystalline (intercalation), or osmotic (exfoliation) swelling occurs
41 when clay particles interact with foreign molecules, such as H₂O (Hansen et al., 2012; Tenorio et al.,
42 2010) and CO₂ (Giesting et al., 2012b; Hemmen et al., 2012). The variation of the basal spacing of
43 hydrated smectites is primarily connected to the number of H₂O molecules intercalated within the
44 layers, and equilibration at different relative humidity and temperatures. The H₂O molecules may be
45 arranged within the smectite interlayer space in structures corresponding to integral number of water
46 layers (WL) (Ferrage et al., 2010; Tamura et al., 2000) or more complex H₂O structures (Morrow et
47 al., 2013; Tenorio et al., 2010). In order to study this crystalline swelling process many methods have
48 been employed, such as quasi-elastic neutron scattering (QENS) (Gates et al., 2012; Malikova et al.,
49 2007; Malikova et al., 2006; Mitra et al., 2013), Neutron Diffraction (Hawkins and Egelstaff, 1980;
50 Skipper et al., 1994; Zhou et al., 2015), X-ray diffraction (XRD) (da Silva et al., 2002; Dazas et al.,
51 2013; Ferrage et al., 2010; Ferrage et al., 2005; Ferrage et al., 2011; Oueslati et al., 2011; Tenorio et
52 al., 2008; Tenorio et al., 2010), Nuclear Magnetic Resonance (NMR) (Fleury et al., 2013; Tenorio et
53 al., 2008; Tenorio et al., 2010) and molecular dynamics simulations (Ebrahimi et al., 2014; Skipper et
54 al., 1991a; Tambach et al., 2004; Zheng and Zaoui, 2011).

55 Synthetic clay minerals have the advantage that they possess a more homogeneous charge
56 distribution, and also contain significantly fewer impurities (e.g. carbonates, (hydr)oxides, silica, and
57 organic matter) than their natural counterparts (Bergaya and Lagaly, 2013). Fluorohectorites (Fh)

58 have often been used as a representative and clean model system of natural smectite clays (Ayyappan
59 et al., 1996; da Silva et al., 2003; Dazas et al., 2013; Hansen et al., 2012; Hemmen et al., 2010;
60 Malikova et al., 2007; Tenorio et al., 2010). Hectorite is a 2:1 phyllosilicate, meaning that the layers
61 are formed by two inverted silicate tetrahedral sheets, sharing their apical oxygen with one octahedral
62 sheet sandwiched in between. It is classified as a trioctahedral smectite since Li^+ substitutes for Mg^{2+}
63 in the octahedral sheet sites, which are fully occupied. The proportion x of the Li^+ ions in the clay
64 sheet structure itself determines the surface charge of the layers, which are held together in the
65 stacked structure by sharing the interlayer cation.

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

78 This work reports on two different types of X-ray diffraction (XRD) experiments that were
79 performed on NiFh powder. The first type was performed by mapping small interlayer displacements
80 measured from the (001) Bragg peak positions as a function of relative humidity (RH) at two different
81 fixed temperatures. In the second type of XRD experiment, the particle thickness and the lattice strain
82 were calculated using the standard Williamson-Hall analysis method, based on the evolution of the
83 (001) as well as higher order Bragg peaks measured at selected values of RH. In addition, thermal
84 analysis was performed, demonstrating that NiFh shows a quite distinct behavior compared to that

85 observed in other smectites upon water adsorption. We explore this in detail and suggest possible
86 explanations for these behaviors.

87 1. Materials and Methods

88 1.1 Sample Preparation

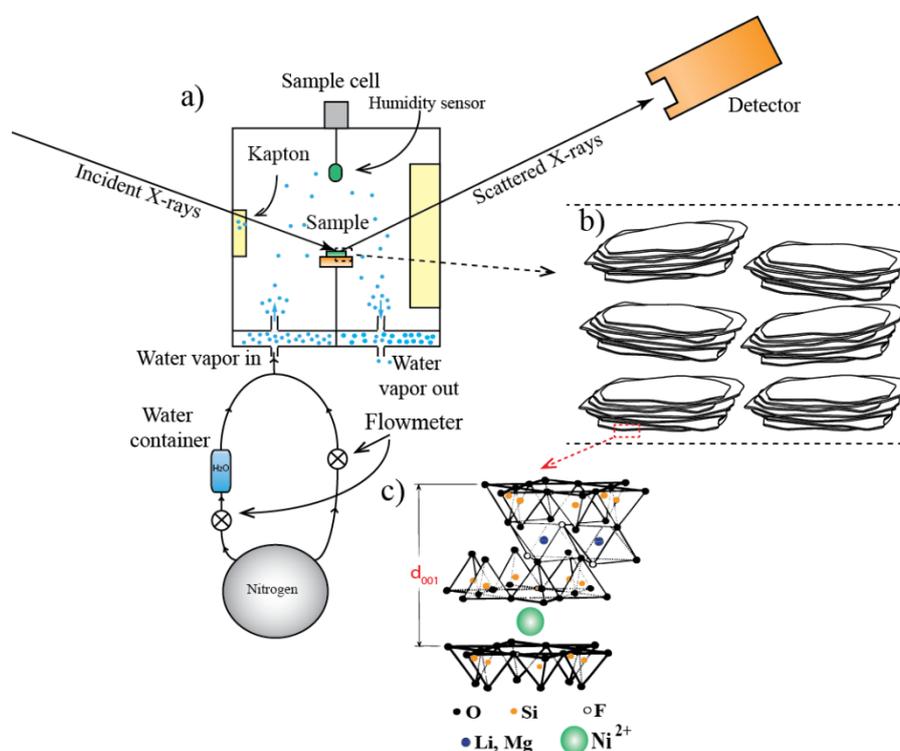
89 The Ni-fluorohectorite (NiFh) samples were obtained by a cation exchange protocol starting
90 from Li-Fluorohectorite (LiFh), described by our group previously (Grassi et al., 2014; Michels et al.,
91 2014). This procedure consists in mixing LiFh and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in a water solution and collecting the
92 powder after centrifuging. The NiFh powder is then washed in deionized water several times to
93 remove residual salt. The nominal chemical formula of the product thus obtained is
94 $\text{Ni}_{0.6} \text{-} [\text{Mg}_{(4.8)} \text{Li}_{1.2}] \text{Si}_8 \text{O}_{20} \text{F}_4$ per unit cell. The pH was measured to be 9.5 during the cation exchange
95 process, as adjusted by the clay dispersion itself. The samples were left to dry, and after evaporation
96 of the water, the sedimented film was collected and placed in the sample chamber described in Figure
97 1. Previous to the XRD measurements, two kinds of samples were prepared from the pristine NiFh:

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

102 **B. Preheated NiFh:** Two samples of clay minerals were placed on a heater plate and preheated at
103 150 °C under N_2 atmosphere until their dehydrated structure was obtained, which was monitored in-
104 situ using XRD. After dehydration, the temperature of one sample was lowered to 70 °C and a
105 number of XRD patterns were collected for various values of RH, as described in detailed below. The
106 same procedure was repeated with the other set of preheated NiFh at 20 °C.

107 After the sample preparation described above, the treated NiFh powder was placed inside a
108 sample cell, in which RH and temperature were accurately controlled. The custom made cell consists
109 of a closed cylindrical chamber with a small kapton window for XRD transmission, a heater plate as a
110 sample holder in the center and a humidity/temperature sensor inside. The RH was controlled by

111 regulating a pure nitrogen (N_2) flux into the chamber. The N_2 gas was separated into two branches:
 112 one going into a water container, where N_2 was saturated with water vapor, and the other conducting
 113 the dry N_2 gas to the chamber. Both channels had flow meters installed in their respective flow paths
 114 for reproducibility control of the applied RH. This apparatus allows for mixing humid and dry gases
 115 in a controlled manner. A sketch of this experimental setup is shown in Figure 1.



116

117 **Figure 1:** a) Schematics of the sample cell which consists of a heater plate, kept inside a closed cylindrical
 118 sample chamber together with a humidity/temperature sensor. b) Aligned sedimented film of smectite particles.
 119 c) The layer structure of the fluorohectorite with the charge compensating cation Ni^{2+} confined in the unit cell
 120 interlayer space.

121 1.2 XRD Experiments

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

126 The scattered X-ray intensities are plotted in terms of the scattering vector defined as $q =$
 127 $4\pi \sin(\theta)/\lambda$, where 2θ is the scattering angle. To obtain the peak positions and de-convolute the peak
 128 widths, which are intrinsic to the sample, a pseudo-Voigt peak shape function was used. For our

129 purpose this function provides a good approximation to the convolution of Lorentzian and Gaussian
 130 functions (Wertheim et al., 1974):

$$131 \quad \Phi(q) = \mu \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma}{4(q - q_c)^2 + \Gamma^2} + (1 - \mu) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} \Gamma} \exp \left[\frac{-4 \ln 2 (q - q_c)^2}{\Gamma} \right] \quad (1)$$

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

$$134 \quad \mu = 1.36603 \left(\frac{\omega_L}{\Gamma} \right) - 0.47719 \left(\frac{\omega_L}{\Gamma} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{\omega_L}{\Gamma} \right)^3$$

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

135 $\Phi(q)$ is the interference function related to the measured intensity by $I(q) = C(q)\Phi(q)$. The $C(q)$
 136 parameter is related to the scattering structure factor and to the Lorentz-polarization factor (da Silva
 137 et al., 2002). The ω_L and ω_G denotes the peak widths of the Lorentzian and Gaussian components that
 138 represent the sample and instrumental contribution to the line broadening respectively. At NTNU the
 139 full width at half maximum (FWHM) Gaussian instrumental resolution width, obtained from the
 140 fittings, was $\omega_G \approx 0.196 \pm 0.005 \text{ nm}^{-1}$ (Figures 2 (b) and (d) below), and at LNLS it was $\omega_G \approx 0.043 \pm$
 141 0.009 nm^{-1} (Figures 2 (a), (c) and Fig. 3 below).

142 Only for the Williamson-Hall procedure (case of Figures 5 and 6 below) a Ge (111) single crystal
 143 analyzer was utilized at LNLS in front of the diffracted X-ray beam detector to sharpen the
 144 instrumental resolution, thus reducing the effects of instrumental broadening on the diffractograms but
 145 also reducing significantly the XRD intensity. This setup allows the data to be fitted with only a
 146 Lorentzian i.e. the instrumental width contribution can be neglected.

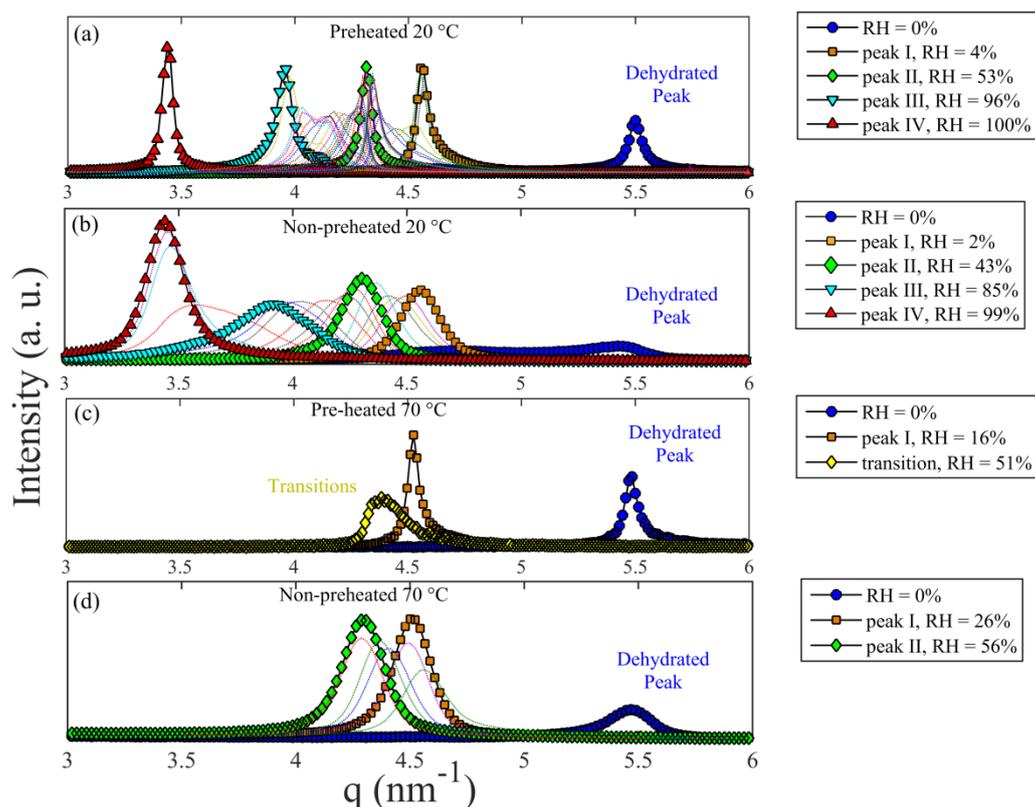
147 *1.3 Thermogravimetric Analysis*

148 Thermal gravimetric analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements
 149 were performed using respectively a TG 209 F1 LIBRA and a DSC 214 Polyma from NETZSCH.
 150 The experimental conditions were: N_2 atmosphere $\approx (40 \text{ ml/min})$, heating rate $(10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$, platinum
 151 top-opened crucible (TGA) and aluminum pierced crucible (DSC). The samples weights were approx.
 152 20 mg. The results allowed quantifying the amount of initial H_2O in the clays layers as well as to

153 describe the different phases to follow. Two types of measurements were performed using the TGA:
154 one to measure the mass loss as a function of temperature carried out between 25 °C and 400 °C, and
155 the other to observe the evolution of the mass loss at constant temperature. The former can give the
156 temperature where the H₂O populations de-adsorb from the sample, while in the latter (by fixing the
157 temperature at 70 °C and 150 °C) can determine the mass loss as a function of time. Consequently, the
158 isotherm method allows us to directly compare the relation between the initial H₂O content and the
159 XRD Bragg peak position. The differential scanning calorimetry (DSC) measurements on the other
160 hand, performed between room temperature and 400 °C, allows us to quantify the H₂O transitions in
161 the samples.

162 2. Results

163 **A. XRD:** It is well-known that smectite clays at finite RH values expand (swell) in the z-direction
164 (00ℓ). The peak positions q_c , obtained from Eq. (1), for a given RH are, therefore, related to the
165 hydration state, which depends on the type of interlayer cation. As reported in several previous
166 publications (da Silva et al., 2002; Ferrage et al., 2010; Ferrage et al., 2005; Ferrage et al., 2011; Gates
167 et al., 2012), the stable hydration states for Na⁺ correspond to zero water layer (0WL) (dehydrated
168 peak), one water layer (1WL) and two water layers (2WL). For the case of Li⁺ as interlayer
169 cation (Tenorio et al., 2010), the stable hydration states are 0WL, 1WL, one-and-a-half WL (1.5 WL)
170 and 2WL.



171

172 **Figure 2:** The diffraction peaks corresponding to the stable hydration states (see Figure 3) in NiFh with the
 173 corresponding RH for a sample that is (a) preheated $T = 20$ °C, (b) non-preheated $T = 20$ °C, (c) preheated $T =$
 174 70 °C and (d) non-preheated 70 °C. The thin continuous lines represent transition states in between the stable
 175 hydration states (i.e. peaks I, II, III and IV). The non-preheated samples measured at NTNU have broader peak
 176 widths due to the instrumental contribution as explained in the text.

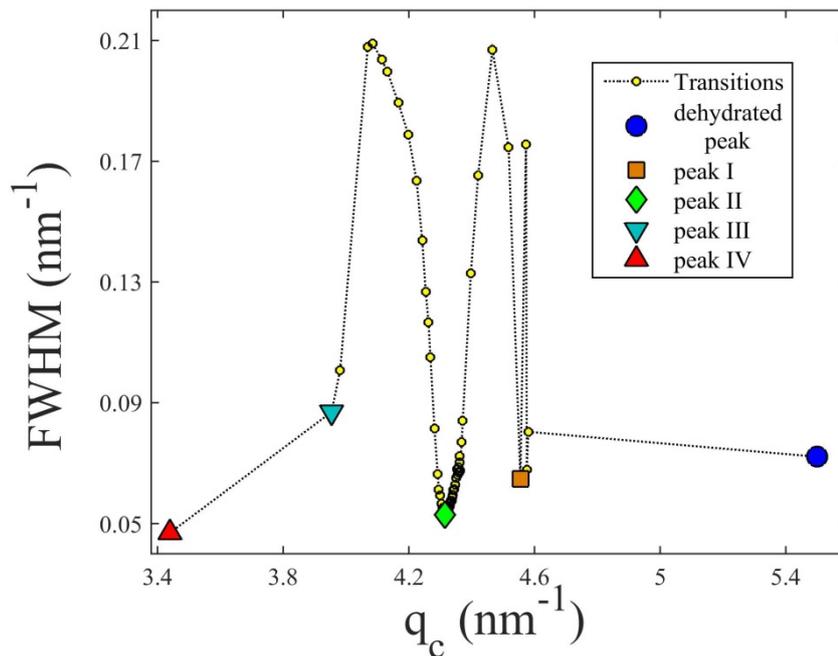
177 In this work, the expansion NiFh was carefully followed by monitoring the position of the
 178 (001) Bragg peak for increasing values of RH. Figure 2 shows the Bragg peak position as a function
 179 of q for different values of RH. The value of d_{001} , i.e., the distance between the basal planes,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

$$181 \quad q_c = \frac{2\pi}{d_{001}} \quad (2)$$

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

186 For the preheated and non-preheated samples measured at $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (two upper panels), the
 187 peak positions in Figure 2 are: peak I with $q_c \approx 4.55\text{nm}^{-1}$ when $\text{RH} = 4\%$, peak II with $q_c \approx 4.31\text{ nm}^{-1}$
 188 for $\text{RH} = 53\%$, peak III with $q_c \approx 3.96\text{nm}^{-1}$ for $\text{RH} 96\%$ and finally peak IV with $q_c \approx 3.44\text{nm}^{-1}$ for RH
 189 $= 100\%$. For samples preheated and non-preheated and measured at $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (two lower panels) the
 190 low q peaks (III and IV) are not observed. Although the peak positions related to stable peaks remain
 191 the same when compared with the samples at $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ they are shifted to different RH values. In
 192 addition, for the non-preheated sample measured at $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a transition from peak I to peak II is
 193 observed, while the range around peak II (green \diamond) contains multiple peaks for various RH values.
 194 This can be considered as a continuum of transitions between peak I (orange \square) and peak III (cyan ∇).

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



198

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

201 It is known that the FWHM is related to the structural ordering of the crystalline material.

202 More ordered and/or thicker structures will generally have smaller FWHM values. The peak positions,

203 q_c , where the FWHM shows a minimum (large symbols in Figure 3) can therefore be related to
 204 hydration states where the crystalline structure has a higher degree of ordering. This distinguishes
 205 them from the broader diffractograms of the mixed intercalated states, represented as transient states
 206 (yellow dots \bullet) in Figure 3.

207 The average diameter of a freely rotating water molecule is approximately 0.29 nm
 208 (Israelachvili, 2011). When water is present in the interlayer space of clay minerals, the d_{001} value is
 209 often related to the amount of H₂O “layers” present. For each hydration state there are intervals of
 210 corresponding d_{001} . If the d_{001} value from the dehydrated state (1.146 nm) is subtracted from the
 211 average of the stable d_{001} values, the resulting number is the effective interlayer space occupied by
 212 H₂O molecules. The results are shown in Table 1 for T = 20 °C.

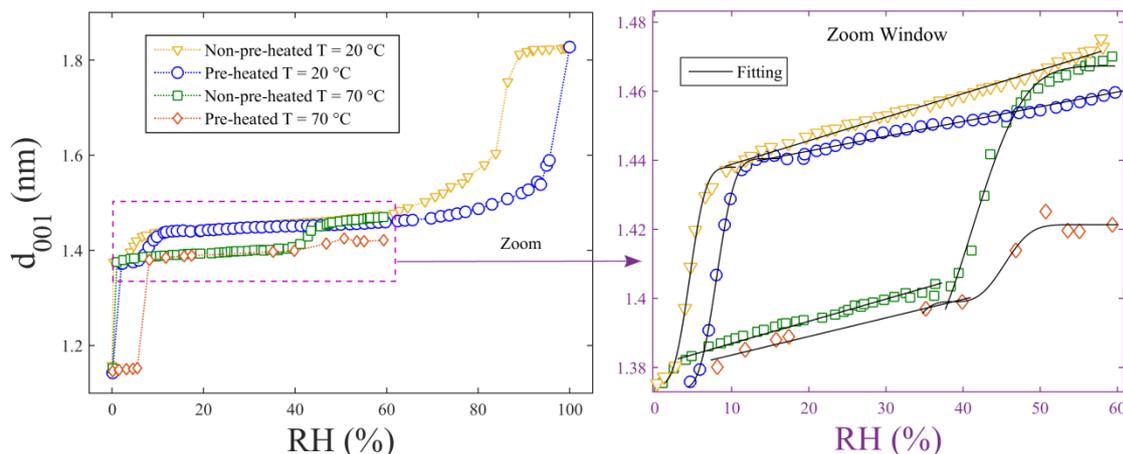
213

214 Table 1: The average value of the d_{001} corresponding to each peak type (defined as I to IV in Figure 2). The
 215 value of 1.146 nm, which is the d_{001} of OWL, is subtracted in order to calculate the amount of H₂O “layers” for
 216 stable hydration state.

| Peak type | Mean d_{001} (nm) | Subtracting the OWL (1.146 nm) | Effective number of H ₂ O Layers |
|-----------|---------------------|-----------------------------------|--|
| Peak I | 1.3749 ± 0.0034 | 0.2289 | 0.80 |
| Peak II | 1.4439 ± 0.0040 | 0.2979 | 1 |
| Peak III | 1.5685 ± 0.0267 | 0.4225 | 1.5 |
| Peak IV | 1.8269 | 0.6809 | 2.3 |

217

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



221

222 **Figure 4:** Stacking distance d_{001} as function of RH. The value of d_{001} is related to the amount of H₂O within the
 223 interlayer space. The inset shows the continuous transition from peak I to peak II. The transition from peak II to
 224 peak III is not abrupt as is evident since d_{001} grows continuously. The zoom window (right panel) shows the fit
 225 of an Avrami-like model (Eq. 4) to the data (see description in the text). Preheated samples are exposed to pure
 226 dry N₂ and heated to 150 °C until the dehydrated Bragg peak position is reached and then the temperature is
 227 lowered to 20 °C or 70 °C. The non-preheated samples are dried at 20 °C or 70 °C in pure N₂ atmosphere until
 228 the dehydrated Bragg peak position is reached (see Methods).

229 As RH increases, d_{001} increases as well. For low RH values, the transition from the dehydrated
 230 state to the state containing peak I is seen to be discontinuous in all cases, whilst the transition from
 231 peak I to peak II displays an “S-shaped” change. The transition from peak II to peak III is indistinct,
 232 instead a continuous increment of d_{001} is observed from 2% to 96% of RH until d_{001} clearly changes to
 233 the peak IV position. The results indicate continuous peak shifts in the transition regions, which have
 234 not been observed in previous hydration studies of synthetic smectites (Hemmen et al., 2010; Tamura
 235 et al., 2000), and our results clearly differ from the discontinuous stepwise expansion of the layer-to-
 236 layer distance with increasing water activity normally reported for smectites (Dazas et al., 2015). The
 237 change in temperature (20 or 70 °C) does not seem to affect neither the continuous behavior nor the
 238 presence of an abrupt transition for low RH values. However, the initial sample condition clearly
 239 influences the transition between peaks I and II. In the non-preheated case, this transition is observed
 240 to be shifted to higher RH values at T = 70 °C (yellow and green curves in the right panel of Figure
 241 4), whereas for the preheated sample at 70 °C the transition is not clearly observed.

242 For the sample preheated and measured at $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (blue curve), the evolution of d_{001} , after
 243 the transition from peak I to II, could be fitted with a linear function, with slope η as given by Eq. 3,
 244 up to approximately $\text{RH} = 60\%$.

$$245 \quad d_{001} = \eta \cdot \text{RH} \quad (3)$$

246 In the case of the measurements performed at $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, the same linear behavior is also observed for
 247 the preheated sample (red curve), as well as for the non-preheated sample below the transition from
 248 peak I to peak II (green curve). In addition, the evolution of d_{001} , during the transition from peak I to
 249 peak II, was found to be well described by an exponential law:

$$250 \quad d_{I \rightarrow II} = d_{II} - (d_{II} - d_I) \exp[-K(\text{RH} - \text{RH}_I)^\alpha] \quad (4)$$

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

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

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

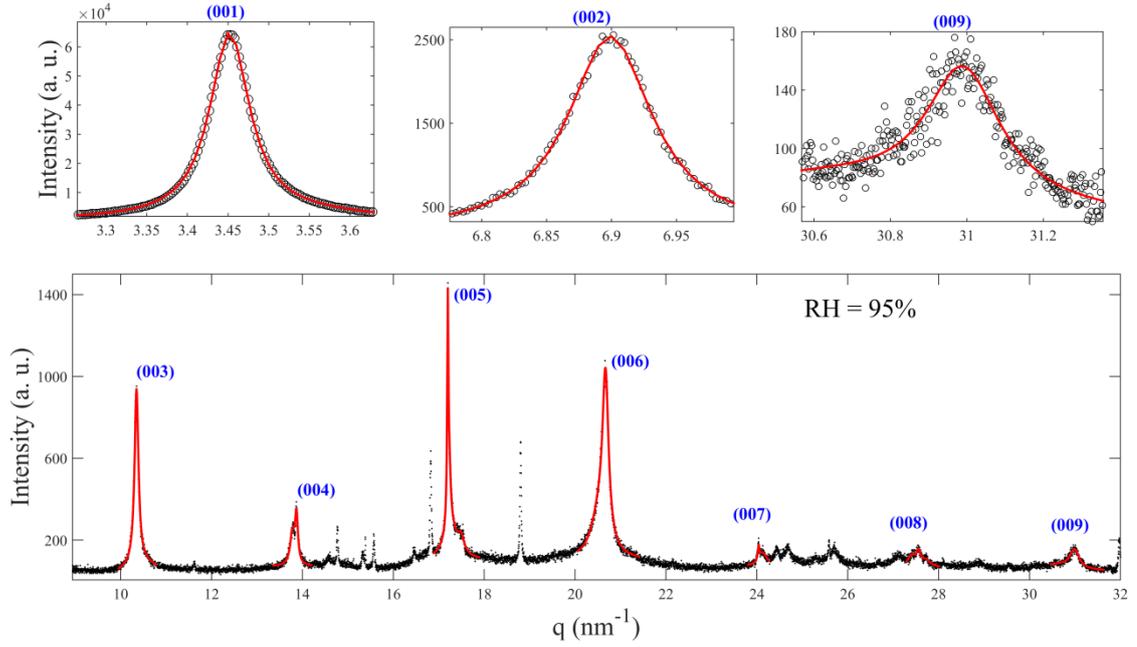
258

259 The slope, η , obtained by fitting in the linear regime, represents how H₂O intercalates into the
260 interlayer space of NiFh in the continuous regime. Previous work performed at T = 15 °C on NaFh
261 (Hemmen et al., 2010) gave an estimated slope in the same range as those obtained here. Furthermore,
262 based on Table 2, the η values are related to the initial condition of the clays. The preheated samples
263 have approximately the same values of η , which are smaller than those observed for the non-preheated
264 samples. Thus our results indicate that the intercalation process in this region is temperature
265 independent (at least in the temperature range probed in this study), i.e. the rate of H₂O intercalation
266 (η) in the non-transition region seems to depend only on the environmental history of the clays.
267 However, it is clear, that the temperature (20 or 70 °C) shifts the RH value for which the transition
268 peak I → peak II occurs. This is reflected by the fitting parameter RH_I that shows that it is more
269 difficult to intercalate H₂O at higher temperatures. Similar observations were reported by da Silva et
270 al. in Na-fluorohectorite (da Silva et al., 2003).

271 The parameters α and K , defined in Eq. (3) may be discussed in terms of the Avrami equation
272 (Gasparini et al., 2013), where K represents the transition rate constant, while α is an integer between
273 1 and 4, where $\alpha = 3$ is normally interpreted as the case of 3-dimensional nucleation growth.
274 However, while the standard Avrami model describes time dependent processes, the present case is an
275 equilibrium process. The equation can however be adapted to the present case where the cation is
276 already solvated and the water only fills the interlayer space. The fitting shows that K is independent
277 of the initial condition of the sample (preheated or non-preheated) and is higher for T = 20 °C than for
278 T = 70 °C.

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

284 **B. Layer Thickness and Lattice Strain:** The obtained peak intensities with fits from Eq. (1)
285 are shown in Figure 5 for RH = 95% for the preheated sample at T = 20 °C.



286

287 **Figure 5:** Fitting of (00ℓ) peaks. In this case, the use of crystal analyzer makes the instrumental contribution to
 288 the line broadening negligible. The (001) and (002) peaks are too intense to be plotted to scale in the full
 289 diffractogram.

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

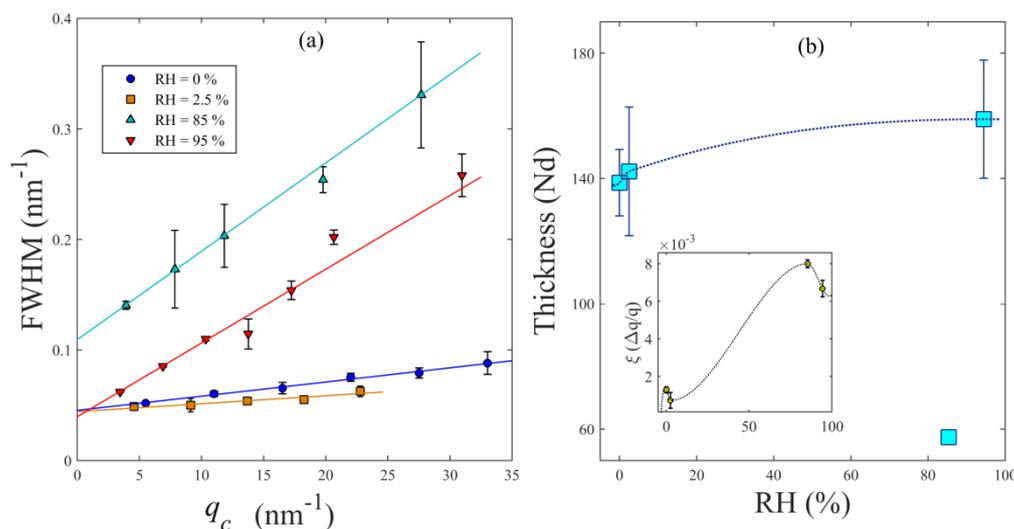
$$293 \quad \omega_L = \frac{2\pi}{Nd} + \xi q \quad (5)$$

294 where ω_L is the FWHM obtained from the Lorentzian fitting of the XRD curves shown in Figure 5.

295 Nd is the average particle stack thickness, obtained from the extrapolation of the straight line to $q = 0$,

296 and ξ is the average lattice strain, defined as $\frac{\Delta q_c}{q_c}$, or disorder, obtained from the slope of the straight

297 line. The results of this analysis, performed for four different values of RH, are presented in Figure 6.

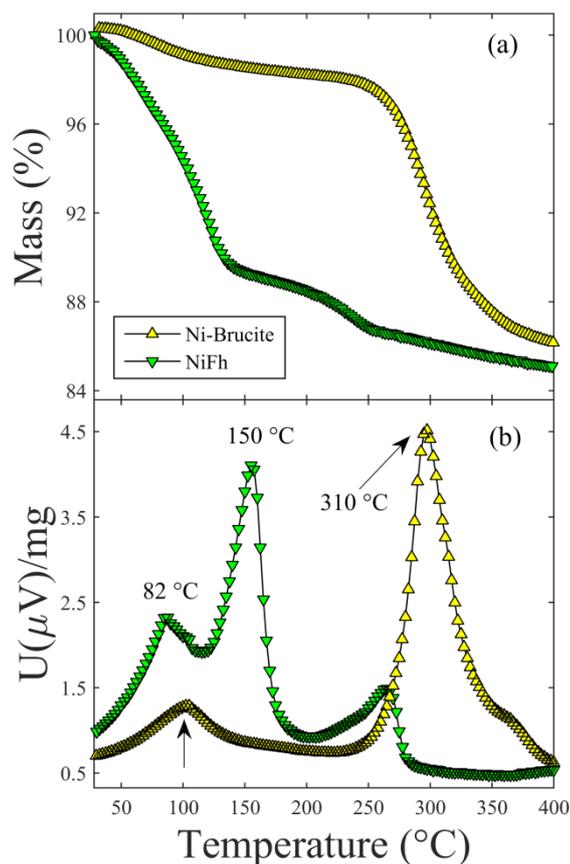


298

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

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

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



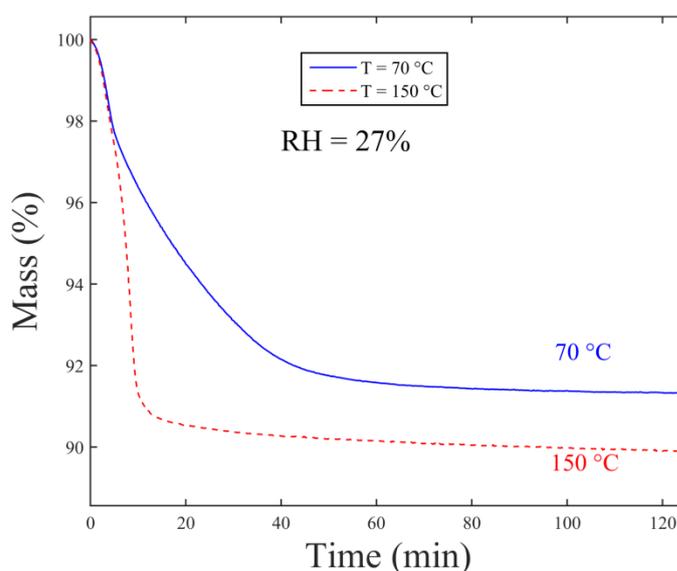
318

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

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

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

344 To compare the dehydration of different NiFh samples, two isotherms with temperatures fixed
345 at 70 °C and 150 °C (temperature of dehydration of the preheated samples) were measured in N₂
346 atmosphere. Both samples were prepared at room temperature at RH= 27 %, which are the same
347 conditions used in the XRD experiments on non-preheated samples. The results are presented in
348 Figure 8. In the asymptotic limit (125 min), the amount of mass lost is 8.7% for the sample heated at
349 70 °C, while for the one heated at 150 °C, the amount is 10.1%.



350

351

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

352 3. Discussion

353 As described above, continuous peak shifts were found in the transition regions upon water
354 uptake for this system. This can be related to the existence of a Hendricks-Teller (HT) (da Silva et al.,
355 2002; Ferrage et al., 2007; Hendricks and Teller, 1942) type peak between two stable XRD peaks. In
356 such a case, the positions of the HT peaks can be directly related to the amount of different states in
357 the system. Simultaneously or alternatively, this continuous shift can be explained by different
358 geometrical arrangements of Ni^{2+} - H_2O complexes in the interlayers, such as the presence of Ni-
359 brucite ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). Michels et al. (Michels et al., 2014) reported that Ni-brucite was formed during the
360 cation exchange process from LiFh to NiFh due to the natural high pH of clay minerals in solution,
361 and it was shown that such structures may remain stable, which could possibly explain the differences
362 between dehydrated NiFh and LiFh or NaFh. Similar possibilities were also discussed by Pitteloud et
363 al. (Pitteloud et al., 2001), who found that Ni-montmorillonite at high hydration conditions forms a
364 complex structure of Ni^{2+} -hexaaqua, which is very close to what is found for Ni^{2+} in aqueous solution.
365 Based on the results in Table 1, peak II can be labeled as 1WL. This is a stable hydration state which
366 is in agreement with Figure 3. Peak I, like the transition peaks, may be related to one type of
367 confined Ni^{2+} - H_2O complex in which the free rotation of the H_2O molecule is limited. Furthermore,
368 peak III has an interlayer space corresponding to approximately 1.5 WL, which was also reported by
369 Tenorio et al. for LiFh (Tenorio et al., 2010). In sum, all peaks I-IV may possibly be related to
370 different stable situations (coordination numbers and orientations of H_2O molecules) of Ni^{2+} - H_2O
371 complexes in the interlayers

372 The dependence of the XRD isotherms could be explained by a partial, but nevertheless
373 minor, change in the layer structure initiated while heating the samples at 150 °C. This has indeed
374 been previously observed in smectites saturated with small-cations at temperatures above 125 °C
375 (Komadel et al., 2005; Skoubris et al., 2013).

376 From the TGA isotherm data at 150 °C the total mass loss is about 10.1%, and assuming that
377 this is only due to H_2O loss, this corresponds to approximately $33.7 \cdot 10^{20}$ H_2O molecules lost per gram
378 of NiFh. Considering that there are approximately 0.6 Ni^{2+} cations per unit cell of Fh (Kaviratna et

379 al., 1996) and that the number of unit cells per gram is the Avogadro's number divided by the molar
380 mass of the NiFh unit cell, one gets $7.71 \cdot 10^{20}$ unit cells per gram. The calculation gives approximately
381 $4.6 \cdot 10^{20}$ Ni^{2+} cations per gram of NiFh, and if one considers that all the lost H_2O is associated with
382 Ni^{2+} cations, the coordination number would be approximately 7.3 H_2O molecules per Ni^{2+}
383 (corresponding to 4.4 H_2O molecules per unit cell). Interestingly, this value is only slightly above the
384 brucite structure coordination number, which is Ni^{2+} coordinated by 6 Oxygen atoms (Michels et al.,
385 2014). On the other hand, for the isotherm measured at 70 °C, 8.7% of the mass is lost during the
386 experiment, which corresponds to approximately 6.3 H_2O molecules per Ni^{2+} , using the same
387 calculation as above. Accordingly, this difference amounts to about 1.0 H_2O molecules per Ni^{2+} cation
388 left in the sample, which is less than 1.4% of the total mass, assuming that all and only H_2O is lost at
389 150 °C. Consequently, the TGA measurements show that diffraction data were not collected in fully
390 dehydrated powders, indicating that the d_{001} value obtained using XRD does not directly represent the
391 amount of H_2O in the interlayer. Here it is important to point out that the detection limit of our XRD
392 measurements is about 1.5% (signal to noise ratio) which can be estimated from the ratio of the
393 dehydrated OWL Bragg peak to the noise level in the 1WL peak position. Accordingly, if 1.5% of the
394 crystallites are in the monohydrated state they are “invisible” in the XRD experiments.

395 **4. Conclusion:**

396 We have used XRD and TGA/DSC to study the intercalation of H_2O in the synthetic smectite
397 clay fluorohectorite with Ni^{2+} as interlayer cation using different sample preparation approaches, i.e.
398 preheated and non-preheated clays. XRD results show that the transition upon water adsorption from
399 the dehydrated state does not occur as an abrupt step, as commonly observed in other studies of
400 hydration in smectites, but shows a relatively continuous change. The latter might be linked to the
401 presence of various types of Ni^{2+} - H_2O complexes in the interlayers, such as Ni-brucite complexes or
402 Ni^{2+} hexaaqua and/or also to the coexistence with different hydration states within the scattering
403 volume. As reported in our recent work (Michels et al., 2014), Ni-brucite complexes can be present in
404 NiFh. If this behavior is common to smectite clays with transition metal cations, it will have
405 significant practical consequences in materials science and other areas where smectite clays are used.

406 The TGA/DSC results highlights further the effect of the initial conditions of the NiFh in hydration
407 experiments, suggesting that the sample preheated at 150 °C might have a reduced layer charge due to
408 the migration of Ni²⁺ to the layers (Hofmann-Klemen effect). This may explain the slightly different
409 H₂O adsorption isotherms obtained using XRD for the samples preheated at 150 °C and the non-
410 preheated samples.

411 Finally, via the Williamson-Hall analysis for four selected RH values, the average particle
412 stack thickness and the average lattice strain were obtained. The former was found to be $Nd = 146 \pm$
413 11 nm for all studied samples in their stable hydration states, and to decrease when the system is in
414 transition between two hydration states. This observation may be attributed to an inhomogeneous
415 distribution of the intercalated H₂O within the clay interlayers. The lattice strain was found to be
416 proportional to the RH. This result indicates that the intercalation of H₂O in the basal planes cause
417 disorder in the stacking layers.

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

423 **Acknowledgements**

424 The authors acknowledge the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) technical staff
425 at the XRD2 beam line. We also wish to thank Antônio Gasperini, Fabio Zambello and Vinícius
426 Fonseca for their helpful assistance at LNLS, also José Pereira for assistance in the TGA
427 measurements. Mario Altoé acknowledges CAPES for PDSE Scholarship, process number BEX
428 4792/14-9. L. Michels, E. C. dos Santos, K. D. Knudsen, and J. O. Fossum appreciate support from
429 the Research Council of Norway. H. N. Bordallo acknowledges support from
430 the Carlsbergfondets (grant number Ref: 2013_01_0589).

431 **References:**

- 432 Aguzzi, C., Cerezo, P., Sandri, G., Ferrari, F., Rossi, S., Bonferoni, C., Caramella, C.,
433 Viseras, C., 2014. Intercalation of tetracycline into layered clay mineral material for drug
434 delivery purposes. *Materials Technology* 29, B96-B99.
- 435 Ayyappan, S., Subbanna, G.N., Gopalan, R.S., Rao, C.N.R., 1996. Nanoparticles of nickel
436 and silver produced by the polyol reduction of the metal salts intercalated in montmorillonite.
437 *Solid State Ionics* 84, 271-281.
- 438 Bergaya, F., Lagaly, G., 2013. Chapter 7.1 - Purification of Natural Clays, in: Faïza, B.,
439 Gerhard, L. (Eds.), *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 213-221.
- 440 Bordallo, H.N., Aldridge, L.P., Churchman, G.J., Gates, W.P., Telling, M.T.F., Kiefer, K.,
441 Fouquet, P., Seydel, T., Kimber, S.A.J., 2008. Quasi-elastic neutron scattering studies on clay
442 interlayer-space highlighting the effect of the cation in confined water dynamics. *Journal of*
443 *Physical Chemistry C* 112, 13982-13991.
- 444 Chatterjee, A., Ebina, T., Onodera, Y., Mizukami, F., 2004. Effect of exchangeable cation on
445 the swelling property of 2:1 dioctahedral smectite—A periodic first principle study. *The*
446 *Journal of Chemical Physics* 120, 3414-3424.
- 447 Cummins, H.Z., 2007. Liquid, glass, gel: The phases of colloidal Laponite. *Journal of Non-*
448 *Crystalline Solids* 353, 3891-3905.
- 449 da Silva, G.J., Fossum, J.O., DiMasi, E., Maloy, K.J., 2003. Hydration transitions in a
450 nanolayered synthetic silicate: A synchrotron x-ray scattering study. *Physical Review B* 67.
- 451 da Silva, G.J., Fossum, J.O., DiMasi, E., Maloy, K.J., Lutnaes, S.B., 2002. Synchrotron x-ray
452 scattering studies of water intercalation in a layered synthetic silicate. *Physical Review E* 66.

- 453 Dazas, B., Lanson, B., Breu, J., Robert, J.-L., Pelletier, M., Ferrage, E., 2013. Smectite
454 fluorination and its impact on interlayer water content and structure: A way to fine tune the
455 hydrophilicity of clay surfaces? *Microporous and Mesoporous Materials* 181, 233-247.
- 456 Dazas, B., Lanson, B., Delville, A., Robert, J.L., Komarneni, S., Michot, L.J., Ferrage, E.,
457 2015. Influence of Tetrahedral Layer Charge on the Organization of Inter layer Water and
458 Ions in Synthetic Na-Saturated Smectites. *Journal of Physical Chemistry C* 119, 4158-4172.
- 459 Ebrahimi, D., Whittle, A.J., Pellenq, R.J.-M., 2014. Mesoscale properties of clay aggregates
460 from potential of mean force representation of interactions between nanoplatelets. *The*
461 *Journal of Chemical Physics* 140, 154309.
- 462 Ferrage, E., Lanson, B., Michot, L.J., Robert, J.-L., 2010. Hydration Properties and Interlayer
463 Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge.
464 Part 1. Results from X-ray Diffraction Profile Modeling. *Journal of Physical Chemistry C*
465 114, 4515-4526.
- 466 Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2005. Investigation of smectite
467 hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I.
468 Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist* 90, 1358-1374.
- 469 Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Geoffroy, N., Jacquot, E., Drits, V.A., 2007.
470 Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction
471 profiles: Influence of layer charge and charge location. *American Mineralogist* 92, 1731-
472 1743.
- 473 Ferrage, E., Sakharov, B.A., Michot, L.J., Delville, A., Bauer, A., Lanson, B., Grangeon, S.,
474 Frapper, G., Jimenez-Ruiz, M., Cuello, G.J., 2011. Hydration Properties and Interlayer
475 Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge.

- 476 Part 2. Toward a Precise Coupling between Molecular Simulations and Diffraction Data.
477 *Journal of Physical Chemistry C* 115, 1867-1881.
- 478 Fleury, M., Kohler, E., Norrant, F., Gautier, S., M'Hamdi, J., Barre, L., 2013.
479 Characterization and Quantification of Water in Smectites with Low-Field NMR. *Journal of*
480 *Physical Chemistry C* 117, 4551-4560.
- 481 Gasparini, E., Tarantino, S.C., Ghigna, P., Riccardi, M.P., Cedillo-Gonzalez, E.I., Siligardi,
482 C., Zema, M., 2013. Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions.
483 *Applied Clay Science* 80-81, 417-425.
- 484 Gates, W.P., Bordallo, H.N., Aldridge, L.P., Seydel, T., Jacobsen, H., Marry, V., Churchman,
485 G.J., 2012. Neutron Time-of-Flight Quantification of Water Desorption Isotherms of
486 Montmorillonite. *Journal of Physical Chemistry C* 116, 5558-5570.
- 487 Giesting, P., Guggenheim, S., van Groos, A.F.K., Busch, A., 2012a. Interaction of carbon
488 dioxide with Na-exchanged montmorillonite at pressures to 640 bars: Implications for CO₂
489 sequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 8, 73-81.
- 490 Giesting, P., Guggenheim, S., van Groos, A.F.K., Busch, A., 2012b. X-ray Diffraction Study
491 of K- and Ca-Exchanged Montmorillonites in CO₂ Atmospheres. *Environmental Science &*
492 *Technology* 46, 5623-5630.
- 493 Grassi, G., Michels, L., Rozynek, Z., Altoe, M.A.S., dos Santos, E.C., da Fonseca, C.L.S.,
494 Droppa, R., Jr., Gholamipour-Shirazi, A., Fossum, J.O., da Silva, G.J., 2014. Cation
495 exchange dynamics confined in a synthetic clay mineral. *European Physical Journal-Special*
496 *Topics* 223, 1883-1893.

- 497 Green, J.M., Mackenzi.Kj, Sharp, J.H., 1970. Thermal reactions of synthetic hectorite. *Clays*
498 *and Clay Minerals* 18, 339-&.
- 499 Hansen, E.L., Hemmen, H., Fonseca, D.M., Coutant, C., Knudsen, K.D., Pivelic, T.S., Bonn,
500 D., Fossum, J.O., 2012. Swelling transition of a clay induced by heating. *Scientific Reports* 2.
- 501 Hawkins, R.K., Egelstaff, P.A., 1980. Interfacial water-structure in montmorillonite from
502 neutron-diffraction experiments. *Clays and Clay Minerals* 28, 19-28.
- 503 Hemmen, H., Alme, L.R., Fossum, J.O., Meheust, Y., 2010. X-ray studies of interlayer water
504 absorption and mesoporous water transport in a weakly hydrated clay. *Physical Review E* 82.
- 505 Hemmen, H., Rolseth, E.G., Fonseca, D.M., Hansen, E.L., Fossum, J.O., Pivelic, T.S., 2012.
506 X-ray Studies of Carbon Dioxide Intercalation in Na-Fluorohectorite Clay at Near-Ambient
507 Conditions. *Langmuir* 28, 1678-1682.
- 508 Hendricks, S., Teller, E., 1942. X-Ray Interference in Partially Ordered Layer Lattices. *The*
509 *Journal of Chemical Physics* 10, 147-167.
- 510 Israelachvili, J.N., 2011. 4 - Interactions Involving Polar Molecules, in: Israelachvili, J.N.
511 (Ed.), *Intermolecular and Surface Forces* (Third Edition). Academic Press, San Diego, pp. 71-
512 90.
- 513 Jacobsen, J., Rodrigues, M.S., Telling, M.T.F., Beraldo, A.L., Santos, S.F., Aldridge, L.P.,
514 Bordallo, H.N., 2013. Nano-scale hydrogen-bond network improves the durability of greener
515 cements. *Scientific Reports* 3.
- 516 Kaviratna, P.D., Pinnavaia, T.J., Schroeder, P.A., 1996. Dielectric properties of smectite
517 clays. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57, 1897-1906.

- 518 Komadel, P., Madejova, J., Bujdak, J., 2005. Preparation and properties of reduced-charge
519 smectites - A review. *Clays and Clay Minerals* 53, 313-334.
- 520 Malikova, N., Cadene, A., Dubois, E., Marry, V., Durand-Vidal, S., Turq, P., Breu, J.,
521 Longeville, S., Zanotti, J.M., 2007. Water diffusion in a synthetic hectorite clay studied by
522 quasi-elastic neutron scattering. *Journal of Physical Chemistry C* 111, 17603-17611.
- 523 Malikova, N., Cadène, A., Marry, V., Dubois, E., Turq, P., 2006. Diffusion of Water in Clays
524 on the Microscopic Scale: Modeling and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*
525 110, 3206-3214.
- 526 Michels, L., Fossum, J.O., Rozynek, Z., Hemmen, H., Rustenberg, K., Sobas, P.A.,
527 Kalantzopoulos, G.N., Knudsen, K.D., Janek, M., Plivelic, T.S., da Silva, G.J., 2015.
528 Intercalation and Retention of Carbon Dioxide in a Smectite Clay promoted by Interlayer
529 Cations. *Sci. Rep.* 5.
- 530 Michels, L., Ribeiro, L., Pedrosa Mundim, M.S., Sousa, M.H., Droppa, R., Jr., Fossum, J.O.,
531 da Silva, G.J., Mundim, K.C., 2014. EXAFS and XRD studies in synthetic Ni-
532 fluorohectorite. *Applied Clay Science* 96, 60-66.
- 533 Mitra, S., Prabhudesai, S.A., Chakrabarty, D., Sharma, V.K., Vicente, M.A., Embs, J.P.,
534 Mukhopadhyay, R., 2013. Dynamics of water in synthetic saponite clays: Effect of trivalent
535 ion substitution. *Physical Review E* 87.
- 536 Morrow, C.P., Yazaydin, A.O., Krishnan, M., Bowers, G.M., Kalinichev, A.G., Kirkpatrick,
537 R.J., 2013. Structure, Energetics, and Dynamics of Smectite Clay Interlayer Hydration:
538 Molecular Dynamics and Metadynamics Investigation of Na-Hectorite. *Journal of Physical*
539 *Chemistry C* 117, 5172-5187.

- 540 Oueslati, W., Ben Rhaiem, H., Amara, A.B., 2011. XRD investigations of hydrated
541 homoionic montmorillonite saturated by several heavy metal cations. *Desalination* 271, 139-
542 149.
- 543 Pascual, C.M., Argueelles, A., Leoni, M., Khainakov, S.A., Blanco, J.A., 2014. Location of
544 Ni²⁺ in nickel-intercalated vermiculites. *Applied Clay Science* 91-92, 79-86.
- 545 Pitteloud, C., Powell, D.H., Fischer, H.E., 2001. The hydration structure of the Ni(2+) ion
546 intercalated in montmorillonite clay: a neutron diffraction with isotopic substitution study.
547 *Physical Chemistry Chemical Physics* 3, 5567-5574.
- 548 Schaef, H.T., Ilton, E.S., Qafoku, O., Martin, P.F., Felmy, A.R., Rosso, K.M., 2012. In situ
549 XRD study of Ca²⁺ saturated montmorillonite (STX-1) exposed to anhydrous and wet
550 supercritical carbon dioxide. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 6, 220-229.
- 551 Sellin, P., Leupin, O.X., 2013. The use of clay as an engineered barrier in radioactive-waste
552 management - a review. *Clays and Clay Minerals* 61, 477-498.
- 553 Skipper, N.T., Refson, K., McConnell, J.D.C., 1991a. Computer simulation of interlayer
554 water in 2:1 clays. *The Journal of Chemical Physics* 94, 7434-7445.
- 555 Skipper, N.T., Soper, A.K., McConnell, J.D.C., 1991b. The structure of interlayer water in
556 vermiculite. *Journal of Chemical Physics* 94, 5751-5760.
- 557 Skipper, N.T., Soper, A.K., Smalley, M.V., 1994. Neutron-diffraction study of calcium
558 vermiculite - hydration of calcium-ions in a confined environment. *Journal of Physical*
559 *Chemistry* 98, 942-945.

- 560 Skoubris, E.N., Chryssikos, G.D., Christidis, G.E., Gionis, V., 2013. Structural
561 characterization of reduced-charge montmorillonites. Evidence based on ftir spectroscopy,
562 thermal behavior, and layer-charge systematics. *Clays and Clay Minerals* 61, 83-97.
- 563 Sposito, G., Skipper, N.T., Sutton, R., Park, S.H., Soper, A.K., Greathouse, J.A., 1999.
564 Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*
565 of the United States of America 96, 3358-3364.
- 566 Tambach, T.J., Hensen, E.J.M., Smit, B., 2004. Molecular simulations of swelling clay
567 minerals. *Journal of Physical Chemistry B* 108, 7586-7596.
- 568 Tamura, K., Yamada, H., Nakazawa, H., 2000. Stepwise hydration of high-quality synthetic
569 smectite with various cations. *Clays and Clay Minerals* 48, 400-404.
- 570 Tenorio, R.P., Alme, L.R., Engelsberg, M., Fossum, J.O., Hallwass, F., 2008. Geometry and
571 dynamics of intercalated water in Na-fluorhectorite clay hydrates. *Journal of Physical*
572 *Chemistry C* 112, 575-580.
- 573 Tenorio, R.P., Engelsberg, M., Fossum, J.O., da Silva, G.J., 2010. Intercalated Water in
574 Synthetic Fluorhectorite Clay. *Langmuir* 26, 9703-9709.
- 575 Wertheim, G.K., Butler, M.A., West, K.W., Buchanan, D.N.E., 1974. Determination of the
576 Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes. *Review of Scientific*
577 *Instruments* 45, 1369-1371.
- 578 Zheng, Y., Zaoui, A., 2011. How water and counterions diffuse into the hydrated
579 montmorillonite. *Solid State Ionics* 203, 80-85.
- 580 Zheng, Y., Zaoui, A., Shahrour, I., 2010. Evolution of the interlayer space of hydrated
581 montmorillonite as a function of temperature. *American Mineralogist* 95, 1493-1499.

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

584

585

ANEXO III

“Water vapor transport in a porous swelling clay: from normal to anomalous diffusion depending on the intercalated cation”

L. Michels, Y. Méheust, **M.A.S. Altoé**,
H. Hemmen, R. Droppa Jr, J. O. Fossum, G. J. da Silva

Submetido na Scientific Reports

SUBJECT AREAS

Materials Physics, Materials Chemistry

Water vapor transport in porous swelling clays: Control of normal vs. anomalous diffusion

L. Michels^{1,*}, Y. Méheust^{2,*}, M.A.S. Altoé³, E.C. dos Santos^{1,4}, H. Hemmen¹, R. Droppa Jr⁵, J.O. Fossum^{1,*}, G.J. da Silva³

¹Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology – NO-7495, Trondheim, Norway

²Geosciences Rennes (UMR CNRS 6118), Université Rennes 1, Rennes, France

³Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70.919-970, Brasília – DF, Brasil

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

⁵Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, 09.210-580, Santo André – SP, Brasil

*Corresponding author: leander.michels@ntnu.no;
yves.meheust@univ-rennes1.fr;
jon.fossum@ntnu.no;

Abstract

Swelling clays are dual porosity materials that can adsorb water from the atmosphere. When adsorbed water molecules are transported through mesopores (between mineral grains), they intercalate inside nanoporous grains, making them swell. The intercalation dynamics and amount of swelling are controlled by cations present in the nanopores (Na^+ or Li^+). The removal of particles from mesopores, associated to the consequent decrease in mesoporous volume, potentially renders the transport anomalous. We investigate vapor transport through a fluorohectorite clay from a space-resolved measurement of grain swelling and obtain longitudinal mesoporous humidity profiles in time. The transport process is interpreted using a fractional time diffusion equation. When Na^+ cations are present in the nanopores, normal diffusion of vapor is measured, while if the cations are Li^+ the transport is markedly subdiffusive. The dependences of the effective diffusion coefficient on humidity are also different. The anomalous transport for Li^+ results from a much

faster intercalation process, which impacts the local mesoporous humidity level to a larger extent. The mechanism at play is reminiscent of retardation mechanisms known in other subsurface media, but with a nanoscale trapping mechanism and a feedback effect of the mesoporous humidity on the local porosity of the medium.

Introduction

Smectite clays, also called *swelling clays*, are among the most abundant minerals on the Earth's surface, found in rocks, sediments and soils. They are also inexpensive and environmentally friendly materials¹. Their ability to swell, which is mostly caused by their interaction with H₂O, has attracted much scientific and technological interest². Since smectites are rarely found in nature without intercalated H₂O, understanding this interaction is of paramount importance.

The basic crystallographic unit in a smectite clay is a quasi-two-dimensional (quasi-2D) crystallite denoted *layer*. Non-perfect stoichiometry of the layers results in a structural negative surface charge. This surface charge is neutralized by positive cations that are shared between layers, which results in the formation of stacks of layers with a nano-sized quasi-2D interlayer space between them. In a dry or weakly-hydrated smectite, the mineral grains/particles, such as usually defined for rocks, consist in such nanostacks. Crystalline swelling, also called intercalation, occurs when foreign molecules, such as H₂O³⁻⁶ or CO₂⁷⁻⁹, enter the interlayer space within a smectite particle. The negative charges of layers together with the presence of interlayer cations control the well-known swelling dynamics¹⁰. The basal-spacing (*d*-spacing) is the repetition distance of layers in a stack; it is primarily controlled by the amount of intercalated molecules in the interlayer space, and increases during particle swelling. For H₂O molecules, particular molecular packings are energetically favored¹¹⁻¹³, which results in particular discrete values of *d*-spacing being measured, depending on the environmental conditions, that is, primarily relative humidity and temperature¹⁴⁻¹⁷; those values are denoted in terms of number of water layers (xWL, x = 0, 1, 2, 3, ...). The basic tool for experimentally characterizing the process of crystalline swelling is X-ray Diffraction (XRD)^{3,14-16,18-21}, which allows monitoring the

stepwise change of the (001) *d*-spacing as a shift in diffraction peak positions. Many other methods have been employed to study these intercalation phenomena, such as Quasi-Elastic-Neutron-Scattering (QENS)^{4,10,22}, Nuclear Magnetic Resonance (NMR)^{6,21,23} and Molecular Simulations²⁴⁻²⁶.

At the macroscopic scale, the swelling of a smectite clay is seen as the increase in the system apparent volume by its intake of liquid or vapor H₂O, and at the mesoscopic/nanoscale the adsorption of H₂O molecules in the interlayer space.^{27,28} When water is transported through the material, it travels through its mesopores but can intercalate into clay grains. In this way, H₂O molecules are removed from the mesoporous environment while clay particles increase their size. As the macroscopic swelling of the samples is much smaller than the joint volume increase of the clay particles, water intercalation into the nanoporosity results in a decrease of the mesoporous space available to the transported H₂O molecules. These two effects, trapping by intercalation, and its associated mesoporous space reduction, make H₂O transport through smectite clays non trivial and potentially anomalous, in particular since the nano- and meso-scales are highly connected²⁹.

Of particular interest is diffusive transport of water molecules in vapor phase, as the low permeability of clays does not allow for a significant liquid phase. Vapor transport has obvious soil relevance, as well as subsurface applications in enhanced oil recovery (EOR), such as steam EOR.

Imposing a permanent gradient of humidity between the two ends of a dry sample of Na-fluorohectorite (NaFh) smectite clays, Løvoll et al.³⁰ monitored the advancement in time of the intercalation front using X-ray diffraction (also called wide angle X-ray scattering). The front advancement was shown to scale as \sqrt{t} ³¹, as expected for a standard diffusive process. Hemmen et al.^{32,33} performed a similar experiment coupled to an "equilibration type experiment" (no macroscopic transport) in which the *d*-spacing was mapped to the relative humidity value in the vicinity of clay grains. This study, performed with the same kind of NaFh samples as the present study, provided longitudinal profiles of locally-averaged relative humidity in the clay mesopores at regular time intervals. The time evolution of those profiles can be

modeled through a one-dimensional effective diffusion process, thus demonstrating that H₂O vapor transport through a NaFh powder, i.e. with Na⁺ as an interlayer cation, can be described by normal Fickian diffusion^{32,33}, in good consistency with the \sqrt{t} scaling mentioned above.

In the present study, we have performed the same type of experiments as Hemmen et al^{32,33}, now on two types of synthetic smectite: NaFh and Li-fluorohectorite (LiFh). The purpose of this study is to investigate the influence of the interlayer cation on the mesoscopic transport process. It is motivated by observations that H₂O intercalation in LiFh is markedly different from that in NaFh^{6,9}. Hence the impact of the interlamellar intercalation of water molecules on transport of H₂O molecules through the mesopores may be radically different for LiFh.

1. Results

A. From intercalation state to relative humidity profiles

The relative humidity (RH) inside the mesoporous space of the sample in the vicinity of the grains contained in the scattering volume can be estimated from a fine measurement of the average *d*-spacing for those grains. In order to know how the interlayer spacing and RH are related we have performed a separate quasi-static calibration experiment, in which a small volume of sample is exposed to precisely controlled relative humidity under conditions (in particular, temperature) otherwise identical to those in the transport experiment. The details of the procedure are given in refs.^{6,33}. The obtained $d(RH)$ relationship is direct and monotonic, as shown in Figure 1.

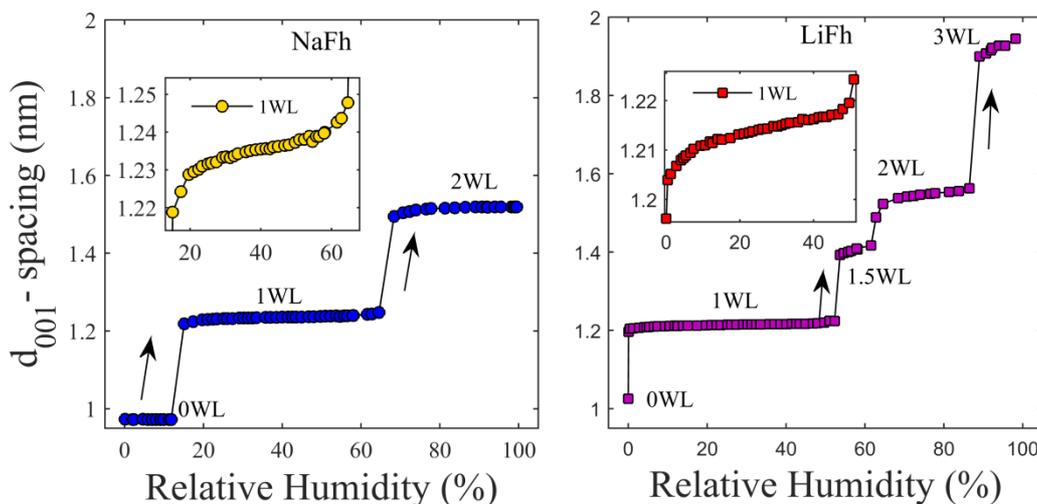


Figure 1: d -spacing as a function of RH for NaFh (left panel) and LiFh (right panel). The stable hydration states correspond to the plateaus. The inset shows a zoom of the 1WL region for both samples.

The plateaus shown in Figure 1 correspond to the various hydration states. The number of intercalated water molecules increases with RH^{6,23}. In particular, the plateaus are not exactly horizontal, as shown in the inset of Figure 1; they exhibit a slow increase which can be measured with a resolution is 0.1 Å or better. For NaFh three hydrodynamically stable hydration states are reported: ≈ 1.0 nm, ≈ 1.2 nm and ≈ 1.5 nm, denoted zero H₂O layer (0WL), one H₂O layer (1WL) and two H₂O layers (2WL) respectively^{5,14,15,23,33}. Similarly, LiFh exhibits the 0WL, 1WL, and 2WL hydration states, but also an additional state at ≈ 1.4 nm, the so called one-and-half H₂O layer (1.5WL) in-between the 1WL and 2WL states, as well as another state at ≈ 1.9 nm: the 3WL hydration state. The d -spacing can change significantly due to hysteresis behavior, depending on whether the system is being hydrated or dehydrated^{14,33}. Since in the present work the system is only hydrating, the hysteresis effect is not relevant.

In order to verify the time scale of the interactions between H₂O and the samples of NaFh and LiFh, the growth of the Bragg peak corresponding to the 1WL hydration state was recorded as a function of time (Figure 2).

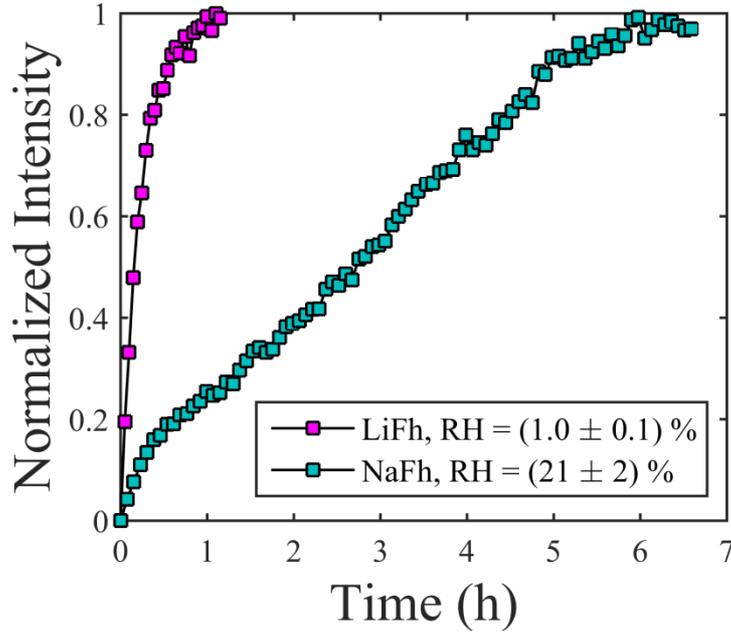


Figure 2: Normalized intensity of the Bragg peak correspondent to the 1WL region in the vicinity of the transition from OWL to 1WL.

Figure 2 shows the intensity, normalized to the saturation value, of the 1WL peak for LiFh and NaFh. The transition to 1WL for LiFh starts at $RH < 1\%$ and stabilizes within $t \approx 1h$, while for NaFh the expansion is initiated at $RH > 20\%$ and stabilizes after $t \approx 6h$. As observed, interactions between LiFh and H_2O are faster and occur at much lower RH conditions than those NaFh and H_2O .

Note that the RH is the ratio of the partial pressure of the H_2O vapor to the equilibrium vapor pressure of H_2O . Therefore, it is proportional to the mass density W of the diffusing species.

B. Transport Model

In the experiment, H_2O diffuses through a porous medium packed in a thin and long glass capillary and measurement are performed at times at which the diffusing H_2O molecules remain far from the end of the sample that is in permanent contact with the dry circuit. In order to interpret the data we can therefore consider a one-dimensional Fickian diffusion process of W , the mass density of the diffusing species in the mesoporous space, in a semi-infinite system with $W(x \rightarrow \infty, t) = 0$. The time evolution of W is described by a nonlinear diffusion equation³⁴ in the form:

$$\frac{\partial W(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(W) \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \right] \quad (1)$$

where $D(W)$, is the normal Fickian diffusivity (or diffusion coefficient) assumed to be a function of W only, x and t are the space and time coordinates, respectively.

The humidity reservoir is placed at $x < 0$ and imposes $W(0,t)=W_0$ at any time $t > 0$, while at $t = 0$ the sample is perfectly dry. The boundary/initial conditions for the transport process thus read

$$\begin{aligned} W(x=0,t) &= W_0 \quad \forall t > 0 \\ W(x \rightarrow \infty, t) &= 0 \\ W(x,t=0) &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

From now on, we choose to consider the function $\Phi = W/W_0$, which also verifies Eq. (1), with boundary conditions

$$\begin{aligned} \Phi(x=0,t) &= 1 \quad \forall t > 0 \\ \Phi(x \rightarrow \infty, t) &= 0 \\ \Phi(x,t=0) &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

For such boundary conditions, a classic variable change (Boltzmann's transformation), $\eta = x/t^{1/2}$, allows rewriting Eq. (1) as a function of η alone:

$$-\frac{1}{2}\eta \frac{d\Phi}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D(\Phi) \frac{d\Phi}{d\eta} \right) \quad (4)$$

The boundary conditions can also be expressed in terms of the single variable η , for $t > 0$.

$$\Phi(\eta=0)=1 \text{ and } \Phi(\eta \rightarrow \infty)=0 \quad (5)$$

Eq. (4) and the initial/boundary conditions of Eq. (5) are functions of η alone, the same holds for $\Phi(\eta)$. Consequently, when the profiles are plotted as function of the scaling variable η , they are expected to collapse on single universal curve.

Furthermore, the diffusion coefficient can then be obtained from the knowledge of the function $\Phi(\eta)$ ³⁴:

$$D(\Phi) = -(1/2) \left(\frac{d\eta}{d\Phi} \right) \int_0^\Phi \eta(\Phi') d\Phi' \quad (6)$$

If the diffusion profiles do not collapse, it means that Fickian diffusion is not an appropriate model for the observed vapor transport^{35,36}. A generalization of Eq. (1) is required. One type of anomalous diffusion is characterized by a mean square displacement in the following form³⁶⁻⁴⁰:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2D_\gamma t^\gamma}{\Gamma(1+\gamma)} \quad (7)$$

where $0 < \gamma < 1$ ($\gamma = 1$ for standard Fickian diffusion) and $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ is the mean square displacement. Such anomalous diffusion processes are described by a fractional time diffusion equation:

$$\frac{\partial^\gamma W(x,t)}{\partial t^\gamma} - \frac{t^{-\gamma}}{\Gamma(1-\gamma)} W(x,0) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_\gamma(W) \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \right) \quad (8)$$

where Γ is defined by $\Gamma(y) = \int_0^\infty x^{y-1} e^{-x} dx$ and $\partial^\gamma / \partial t^\gamma$ is the Riemann-Liouville fractional derivative operator defined as

$$\frac{\partial^\gamma W(x,t)}{\partial t^\gamma} = \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t W(x,t') dt' / (t-t')^\gamma$$

Considering the function Φ as defined above and changing the variables to $u = t'/t$ and $\eta = x/t^\gamma$ and rewriting Eq. (8) one obtains^{41,42}.

$$\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_0^1 \left((1-\gamma) \Phi(\eta/u^{\gamma/2}) - (\gamma/2) \eta \frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial \eta} \right) \frac{du}{(1-u)^\gamma} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(D_\gamma(\Phi) \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \right) \quad (9)$$

In this case the scaling of humidity profiles onto a single master curve still holds provided that the scaling parameter be defined as $\eta = \frac{x}{t^{\gamma/2}}$. Defining a new variable $\xi = \eta/u^{\gamma/2}$, the generalized diffusion coefficient $D_\gamma(\Phi)$ can also be calculated, from the following expression, which generalizes Eq. (5):

$$D_\gamma(\Phi) = \frac{d\eta}{d\Phi} \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_\infty^\eta d\eta' \int_{\eta'}^\infty \left((2/\gamma)(1-\gamma) \frac{\Phi(\xi)}{\xi} - \frac{d\Phi(\xi)}{d\xi} \right) \frac{(\eta'/\xi)^{2/\gamma} d\xi}{[1-(\eta'/\xi)^{2/\gamma}]^\gamma} \quad (10)$$

C. *d*-spacing recordings:

The *d*-spacing of NaFh and LiFh is shown in Figure 3 as a function of time (*d_{x-spacing(*t*)) for all measurement positions along the capillary. As explained in section}*

IIC, each of the plateaus observed in Figure 3 corresponds to a hydration state and the transitions between them are observed to behave in a stepwise manner, as expected.

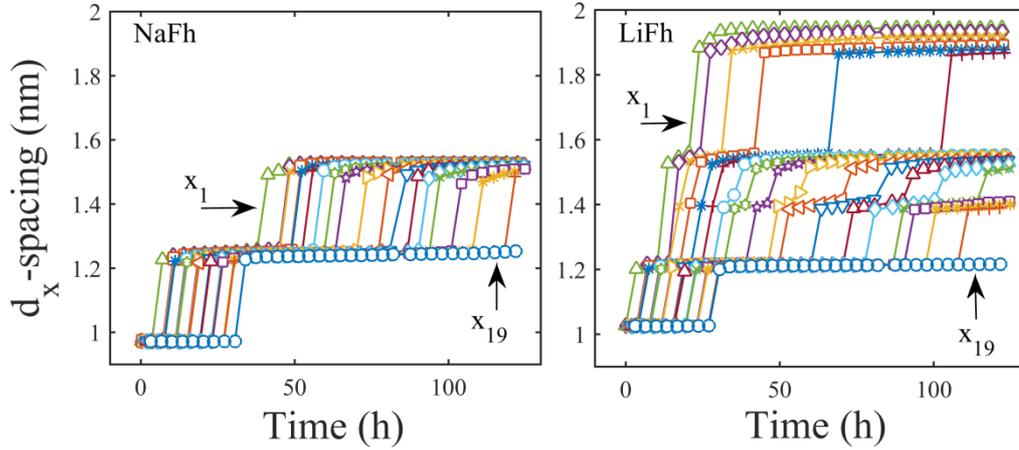


Figure 3: d -spacing as a function of time for 19 spatial coordinates along the quasi one-dimensional sample. The positions are separated by 1.0 mm and x_1 corresponds to the position close to the humid end of the sample, while x_{19} is the last scanned position.

D. Relative Humidity profiles

The relative humidity $RH_x(t)$ was computed from $d_x(t)$ using the calibration data obtained in the separate static hydration experiment, as explained in section A. This procedure was found to be satisfactory since H_2O vapor transport in clay minerals is rather slow (days/cm) while the d -spacing was seen to stabilize much faster when varying the RH . The result of the conversion is shown in Figure 4.

The evolution of RH_x as a function of time for each position is shown in Figure 4. Each curve was fitted by a smoothing spline function in order to construct the spatial dependence data $RH_t(x)$, at the various recording times, from the time-dependent data $RH_x(t)$. The results are shown in Figure 5.

The humidity profiles in Figure 5 have a shape characteristic of a diffusion process. The $x = 0$ represents the side close to the H_2O vapor reservoir. The lowest curve in

the plots corresponds to the beginning of the experiment ($t = 0$) and each curve represents a time interval of 3h, going up to $t = 80$ h.

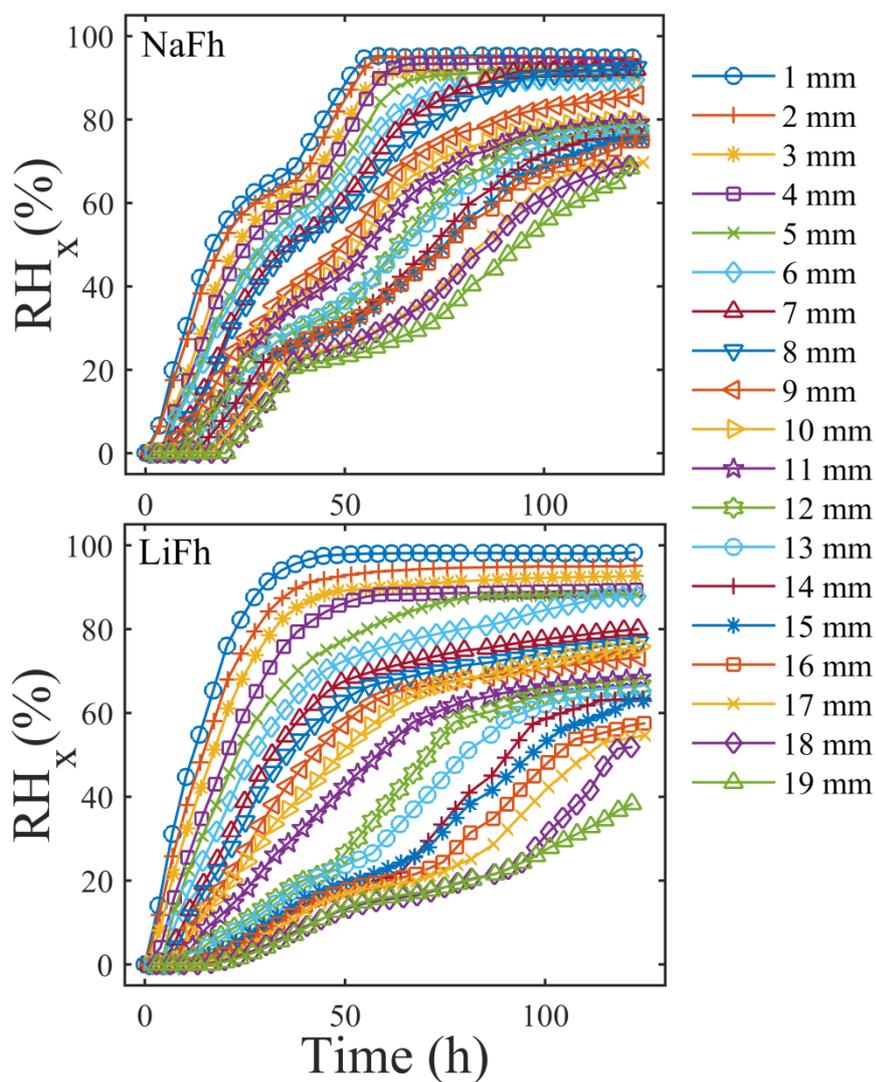


Figure 4: H₂O ingress (RH) as a function of time. Each curve corresponds to a spatial position x along the sample. $x = 0$ corresponds to the sample end in contact with the H₂O reservoir. The continuous lines denote spline functions which were fitted to the data.

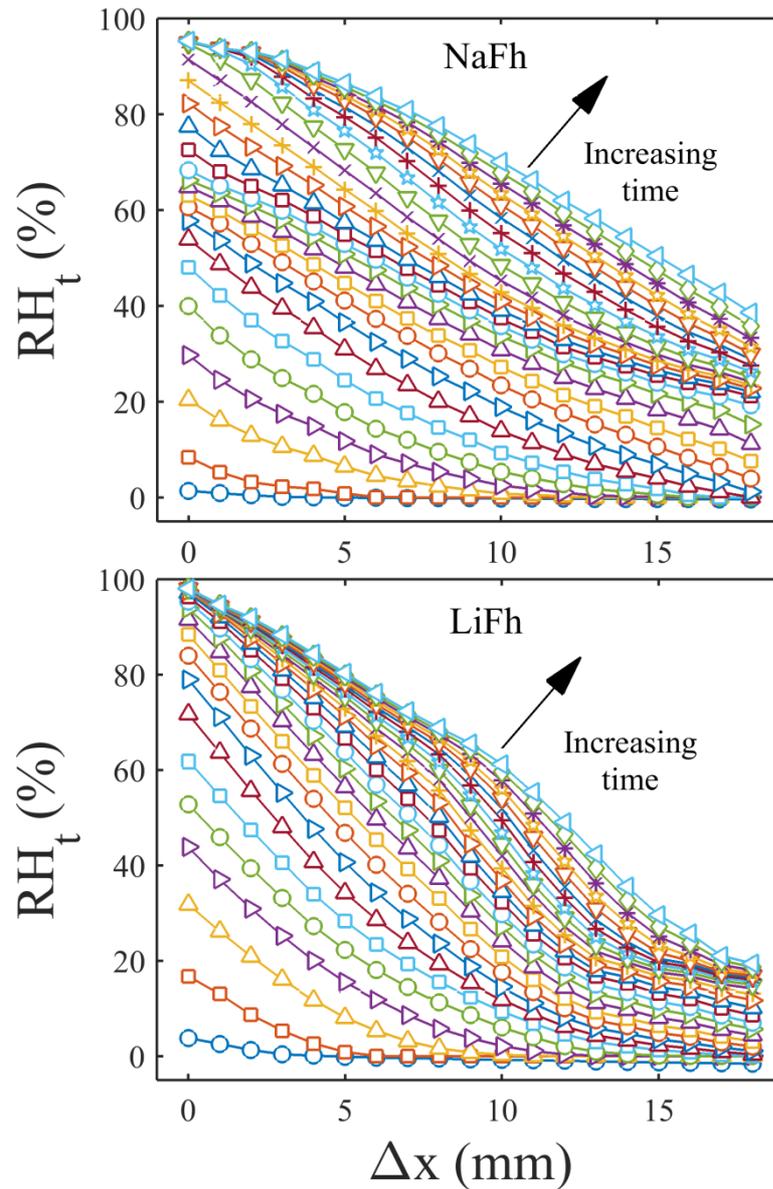


Figure 5: Relative humidity plotted as a function of position (Δx). Each curve now corresponds to a measurement time. The time interval between the recordings of two adjacent curves is 3h.

E. Collapse of humidity profiles

The spatial humidity profiles are plotted in Figure 6 as a function of the scaling parameter $\eta = x/t^{\gamma/2}$, with $\gamma = 1$.

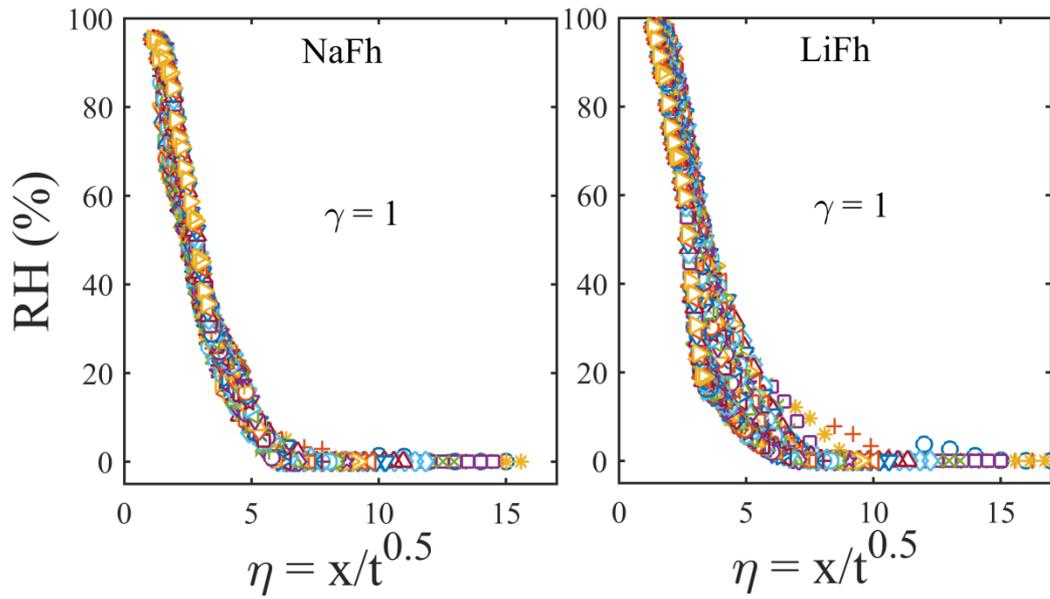


Figure 6: RH plotted as a function of the scaling parameter $\eta = x/t^{\gamma/2}$, where $\gamma = 1$. For LiFh, $\gamma = 1$ does not collapse the humidity profiles.

For NaFh the collapse of the curve with $\gamma = 1.00 \pm 0.02$ is satisfactory. It is the γ value that best collapses the data on a master curve, obtained for NaFh (Figure 6, left), which shows that, within experimental resolution, H_2O transport through NaFh is a normal (Fickian) diffusion process. However, for LiFh no good collapse of the humidity profiles can be achieved with $\gamma = 1$ (Figure 6, right). This indicates that the transport process cannot be described by normal diffusion.

For LiFh the best collapse is obtained for $\gamma = 0.67 \pm 0.02$, shown in Figure 7, which is a characteristic of a significantly subdiffusive process, thus there is a fundamental difference in the diffusive H_2O vapor transport processes for NaFh and LiFh.

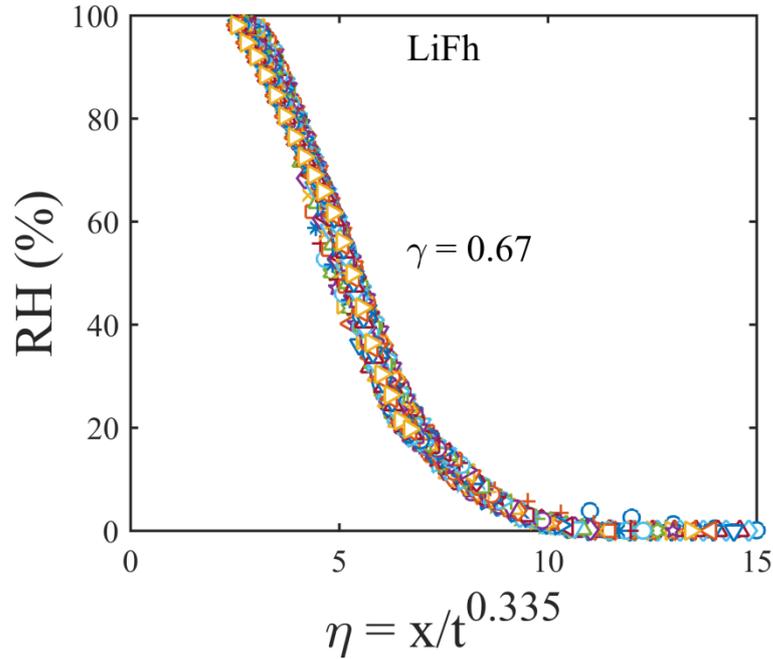


Figure 7: Humidity profiles of LiFh collapsed with $\gamma = 0.67 \pm 0.02$, which means that humidity transport through the LiFh sample is described by anomalous diffusion (subdiffusive).

F. Dependence of the diffusion coefficient on the relative humidity

From the collapsed plots of Figure 7, we define a single master curve $\Phi(\eta)$. To discriminate local fluctuations of the derivatives arising from experimental uncertainties we fit that master curve with an analogous formula in the form

$$\frac{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\eta - \eta_0}{a}\right)}{1 + \left(\frac{\eta}{b}\right)^n}$$

Where η_0 , a and n are fitting parameters. A reciprocal relationship $\eta(\Phi)$, defined on the range between 0 and 1, is then obtained numerically from the above analytical formula. From this relationship we compute numerically the dependence $D(\Phi)$ of the dispersion coefficient on the normalized relative humidity for NaFh, using Eq. (6). Similarly, $D(\Phi)$ for LiFh is obtained from the relationships of both $\eta(\Phi)$ and $\Phi(\eta)$ using Eq. (10). The results for NaFh and LiFh are shown in Figure 8. Note that the values are approximately four orders of magnitudes smaller than the diffusion

coefficient of water vapor in the air ($2.82 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)⁴³, which is expected due to the confinement of the water molecules in the porosity of the medium.

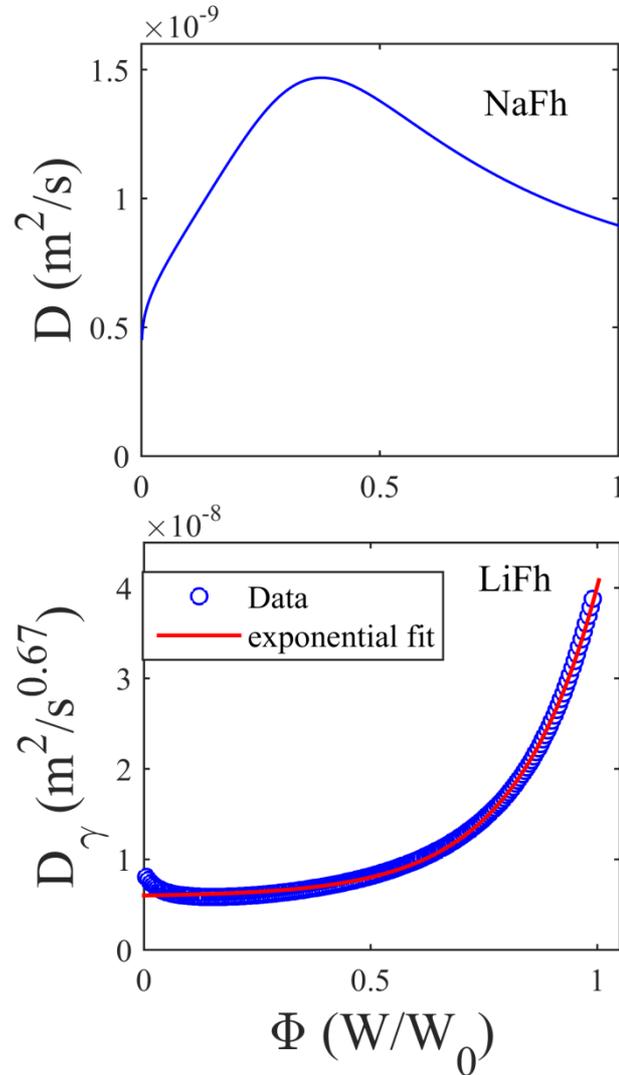


Figure 8: Dependence of the diffusion coefficient on the relative humidity normalized by its value at the boundary with the wet reservoir. For NaFh (top panel), the plot corresponds to the relationship of Eq. (6), while for LiFh (bottom panel), it corresponds to that of Eq. (10), which could be fitted with an exponential function (red curve) on most of the Φ range.

G. Scaling of the intercalation front position with time

Since H_2O transport in NaFh is described by a normal effective longitudinal diffusion (already observed by Hemmen et al.³³), the advancement of the intercalation

front (1WL to 2WL) is expected to scale as \sqrt{t} ³¹. This advancement of the intercalation front x_{front} is the position at which the humidity is $RH = 65\%$, which is approximately the RH value at the transition between the 1WL and 2WL hydration states (some values below the transition were also plotted): $x_{front} = \Delta x(W = 65\%)$. Consequently it can be extracted from Figure 4. The time evolution of x_{front} is shown in Figure 9 (left) and does indeed scale as \sqrt{t} . For LiFh the front position is $x_{front} = \Delta x^{1/\gamma}(W = 52\%)$ and it's expected scaling is in the anomalous form $t^{1/2}$ ($\gamma = 0.67$), which is verified by the data (Figure 9, right).

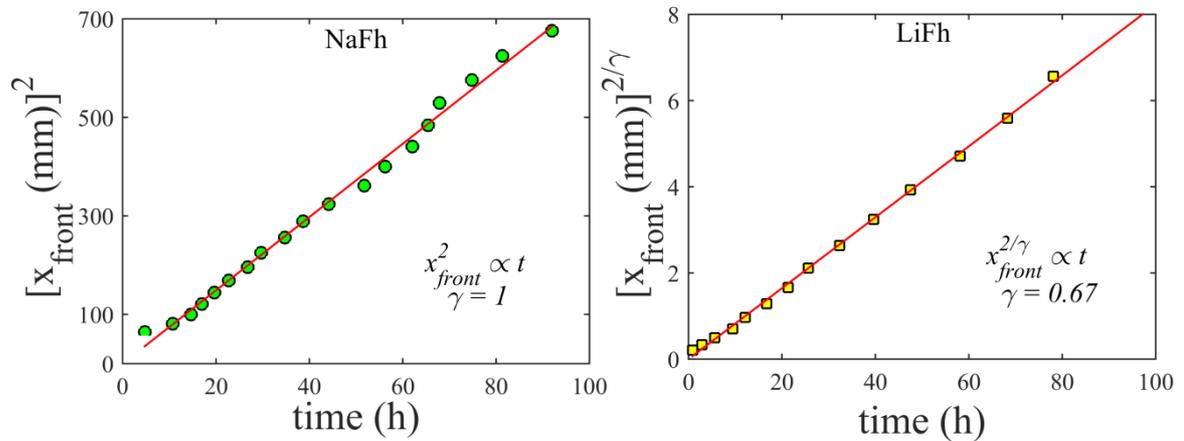


Figure 9: Position of the intercalation front from 1WL to 2WL as a function of time. For NaFh (left) the position of the front is proportional to \sqrt{t} as expected from normal diffusion (represented as the solid lines). For LiFh (right) the same scaling holds for $x_{front}^{1/\gamma}$.

2. Discussion section

We have described the transport of moisture through a dry smectite clay compound using a one-dimensional diffusion model involving a diffusion coefficient, D , that is function of the local concentration in H_2O molecules only. This approach is classic in studies of moisture transport through porous materials^{41,44}. In addition to the diffusion of H_2O molecules in gas phase through mesopores, the active transport mechanisms can involve surface diffusion, associated with H_2O adsorbed on the surface of pore walls, or possibly the formation of H_2O micro-droplets due to

condensation of vapor in parts of the system^{27,28}. In the latter case, the vapor pressure difference between both sides of an H₂O droplet can lead to evaporation at one end and condensation at the other end. All these effects combined with the constrain of mass conservation and Fick's law for H₂O molecules in the gas phase, as well as by the particular geometry of medium (powder of anisotropic clay particles in the present case), are contained in the effective $D(W)$ that we report here^{41,42}. In the present case, H₂O intercalation inside solid grains is a major mechanism, as it both removes H₂O molecules from the mesopores and changes the medium porosity by making those grains swell. Consequently, the dynamics of clay mineral particle swelling is related to that of the effective diffusive process that we use to model the observed moisture transport. In particular, at a given time and location in the sample, if W reaches the threshold value at which intercalation into nanopores occurs, the removal of water molecules from the mesoporous space by this intercalation, combined with the associated reduction in mesoporous space²⁹, can either result in an effective local increase or a decrease of W , since those two effects have opposite impacts on W . It results in an increase of W , also the local W gradient will increase since ahead of the location in question, intercalation conditions have not been reached yet, and diffusion will thus be enhanced locally. On the contrary, if the net result of local intercalation is a decrease in W , then diffusion may be expected to be impeded locally.

Figure 8 shows the $D(W/W_0)$ relationships calculated from the measured humidity profiles, for NaFh and LiFh. For NaFh the relationship increases continuously with W at low humidity values, goes through a maximum around $\Phi \approx 0.36$, and decreases continuously at humidity values larger than the maximum value. This could be related to the preference of Na-smectites for the expanded states^{45,46}. For LiFh, on the contrary, the relationship is mostly continuously increasing, with the exception of very small relative humidity values. For $W/W_0 > 0.3$ this can be fitted with an empirical exponential function of the form $D_\gamma(W) = D_\gamma^{(0)} \exp(\alpha \cdot W/W_0)$ with $D_\gamma^{(0)} = (1.33 \pm 0.05) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}^{0.67}$ and $\alpha = 5.55 \pm 0.04$. Similar exponential behaviors of $D_\gamma(W)$ have been observed

also in other systems⁴⁷, in particular in a study of moisture transport through zeolite powders, by Azevedo et al.⁴¹.

More generally Figure 8 demonstrates that there is a clear difference between the RH dependence of the diffusion coefficients of NaFh and LiFh. One important factor in this context can be that LiFh particles expand $\approx 20\%$ more than NaFh particles along the d -spacing direction, see Figure 3. In the light of the above arguments, LiFh particle swelling may well enhance mesoporous diffusion where it occurs, while NaFh particle swelling may act in the opposite direction. It is however likely that more dynamic effects such as the difference in intercalation dynamics play a role in the difference between the $D(W)$ curves for NaFh and LiFh. Indeed, the swelling by intercalation is easier to achieve for LiFh than for NaFh (see Figure 2), similarly to CO₂ intercalation in these to CO₂ intercalation in these systems⁹. This is demonstrated in Figure 2, which show that LiFh powder adsorb H₂O approximately 6 times faster than NaFh powder, and at lower humidity values. Generally interactions between the diffusing species and the medium lead to non-Markovian subdiffusive behavior^{41,48-50}.

Interestingly, the exponent γ measured in zeolites is not universal but depends on the sample preparation (in particular thermal) history⁴¹. Similar conclusions regarding the experimental history were reported by Cummins et al.⁵¹ in a work on the synthetic smectite laponite. In general memory effects are incorporated in the value of the fractional derivative γ and this has been reported to become more important, the smaller the value of γ ⁴¹. Thus although we have not investigated this specific aspect in the present study, it is possible that the exponent value for LiFh, $\gamma = 0.67$, may not be universal and could be influenced by the sample preparation history. However, due to the strong and fast interaction between the diffusing species and the medium, we expect transport to always be anomalous for LiFh. The NaFh sample studied here was pre-heated to 120 °C until dehydrated and this resulted in normal diffusion transport with $\gamma = 1$. Hemmen et al. obtained approximately the same value for γ in a similar NaFh system at 15 °C, which was initially in the 1WL hydration state³³. This result suggests that sample preparation history in NaFh has little effect on the H₂O transport through the mesopores.

The mechanism responsible for anomalous transport in this system is reminiscent of retardation mechanisms known for other types of subsurface media, in particular fractured media⁵². However it is novel since it differs from these classic retardation models in at least two aspects: it involves (i) a nano-scale retardation mechanism (the intercalation), rather than a mechanism involving molecular diffusion at the hydrodynamic scale, and (ii) a feedback effect of the local concentration of the diffusing species on the porosity and permeability of the mesoporous space through which it is transported, due to intercalation-triggered particle swelling.

Methods section

A. Clay samples

The Li-fluorohectorite (LiFh) clay mineral used in the experiments was purchased from Corning Inc. and Na-fluorohectorite (NaFh) was obtained from LiFh through a cation exchange process. Both samples have a nominal chemical formula $M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}F_4$, where M is the interlayer cation (Li^+ or Na^+ in the present case).

B. Transport experiments

Loosely packed powder samples of LiFh and NaFh were placed inside a glass capillary of diameter 1 mm, with both ends open. The capillary was then mounted in a sample holder, which was connected to an open circuit at each end. To generate humid and dry air the circuits went through a container filled with H_2O and silica gel, respectively, and a peristaltic pump was used to pump air into the circuits. The relative humidity (RH) measured in each circuit was $\approx 97\%$ for the H_2O circuit and $\approx 0\%$ for the dry circuit. Both ends of the capillary were submitted to the same pressure in order to prevent advection, so that the only transport mechanism is diffusion. Figure 10 shows a sketch of the experimental setup.

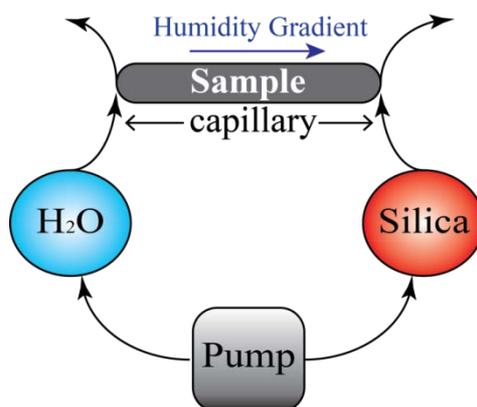


Figure 10: Sketch of the experimental setup. The H₂O vapor is generated by pumping air into a container filled with water while the dry air is generated by pumping air into a container filled with silica gel. The pressure on both ends is the same so the only transport mechanism is diffusion.

X-ray diffraction (XRD) measurements were primarily performed on an in-house (NTNU, Trondheim) Bruker NanoSTAR X-ray scattering instrument, attached to a Xenox stationary electron impact source with a copper anode, producing K α -radiation. The scattered intensity was recorded by a two-dimensional multiwire grid Xe gas detector (HI-STAR, Bruker). The beam diameter of the setup is 400 μm and the detectable range of momentum transfer q is $2.5 < q < 7.5 \text{ nm}^{-1}$ (q is classically defined as $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, where θ is the scattering angle and λ the wavelength of the X-rays). The relation between q and the corresponding length scale d is $d = 2\pi/q$, which means that the range of investigated length scales is between 0.84 and 2.5 nm. In the diffraction spectra, the peaks characteristic of diffraction by the one-dimensional periodic structure of the layers are identified. The position of the first order peak, which is also the one with the largest intensity, provides a length scales which is the average d -spacing of the grains that are present in the scattering volume that is the volume of the sample intersected by the X-ray beam.

The samples were dehydrated by heating for one day in an oven at a temperature of 120°C. The initial hydration state of the clay particles in the sample was OWL (dehydrated sample), and at the time considered $t=0\text{s}$ for the experiment, one end of the sample was connected to the wet circuit/reservoir at $\text{RH} \approx 97\%$, the

other remaining connected to the dry air circuit. Details of this procedure can be found in ref.³⁰.

References

- 1 Bergaya, F. & Lagaly, G. in *Developments in Clay Science* Vol. Volume 5 (eds Bergaya Faiza & Lagaly Gerhard) 1-19 (Elsevier, 2013).
- 2 Harvey, C. C. & Lagaly, G. in *Developments in Clay Science* Vol. Volume 5 (eds Bergaya Faiza & Lagaly Gerhard) 451-490 (Elsevier, 2013).
- 3 Dazas, B. *et al.* Influence of Tetrahedral Layer Charge on the Organization of Inter layer Water and Ions in Synthetic Na-Saturated Smectites. *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 4158-4172, doi:10.1021/jp5123322 (2015).
- 4 Gates, W. P. *et al.* Neutron Time-of-Flight Quantification of Water Desorption Isotherms of Montmorillonite. *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 5558-5570, doi:10.1021/jp2072815 (2012).
- 5 Hansen, E. L. *et al.* Swelling transition of a clay induced by heating. *Scientific Reports* **2**, doi:10.1038/srep00618 (2012).
- 6 Tenorio, R. P., Engelsberg, M., Fossum, J. O. & da Silva, G. J. Intercalated Water in Synthetic Fluorhectorite Clay. *Langmuir* **26**, 9703-9709, doi:10.1021/la100377s (2010).
- 7 Hemmen, H. *et al.* X-ray Studies of Carbon Dioxide Intercalation in Na-Fluorohectorite Clay at Near-Ambient Conditions. *Langmuir* **28**, 1678-1682, doi:10.1021/la204164q (2012).
- 8 Giesting, P., Guggenheim, S., van Groos, A. F. K. & Busch, A. X-ray Diffraction Study of K- and Ca-Exchanged Montmorillonites in CO₂ Atmospheres. *Environmental Science & Technology* **46**, 5623-5630, doi:10.1021/es3005865 (2012).
- 9 Michels, L. *et al.* Intercalation and Retention of Carbon Dioxide in a Smectite Clay promoted by Interlayer Cations. *Scientific Reports* **5**, doi:10.1038/srep08775 (2015).
- 10 Bordallo, H. N. *et al.* Quasi-elastic neutron scattering studies on clay interlayer-space highlighting the effect of the cation in confined water dynamics. *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 13982-13991, doi:10.1021/jp803274j (2008).
- 11 Skipper, N. T., Refson, K. & McConnell, J. D. C. Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays. *The Journal of Chemical Physics* **94**, 7434-7445, doi:doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.460175> (1991).
- 12 Skipper, N. T., Soper, A. K. & McConnell, J. D. C. The structure of interlayer water in vermiculite. *Journal of Chemical Physics* **94**, 5751-5760, doi:10.1063/1.460457 (1991).
- 13 Skipper, N. T., Soper, A. K. & Smalley, M. V. Neutron-diffraction study of calcium vermiculite - hydration of calcium-ions in a confined environment. *Journal of Physical Chemistry* **98**, 942-945, doi:10.1021/j100054a033 (1994).
- 14 da Silva, G. J., Fossum, J. O., DiMasi, E. & Maloy, K. J. Hydration transitions in a nanolayered synthetic silicate: A synchrotron x-ray scattering study. *Physical Review B* **67**, doi:10.1103/PhysRevB.67.094114 (2003).
- 15 da Silva, G. J., Fossum, J. O., DiMasi, E., Maloy, K. J. & Lutnaes, S. B. Synchrotron x-ray scattering studies of water intercalation in a layered synthetic silicate. *Physical Review E* **66**, doi:10.1103/PhysRevE.66.011303 (2002).
- 16 Michels, L. *et al.* EXAFS and XRD studies in synthetic Ni-fluorohectorite. *Applied Clay Science* **96**, 60-66, doi:10.1016/j.clay.2014.04.031 (2014).
- 17 Grassi, G. *et al.* Cation exchange dynamics confined in a synthetic clay mineral. *European Physical Journal-Special Topics* **223**, 1883-1893, doi:10.1140/epjst/e2014-02233-8 (2014).
- 18 Mitra, S. *et al.* Dynamics of water in synthetic saponite clays: Effect of trivalent ion substitution. *Physical Review E* **87**, 062317 (2013).
- 19 Ferrage, E., Lanson, B., Michot, L. J. & Robert, J.-L. Hydration Properties and Interlayer Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge. Part 1. Results from X-ray Diffraction Profile Modeling. *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 4515-4526, doi:10.1021/jp909860p (2010).

- 20 Dazas, B. *et al.* Smectite fluorination and its impact on interlayer water content and structure: A way to fine tune the hydrophilicity of clay surfaces? *Microporous and Mesoporous Materials* **181**, 233-247, doi:10.1016/j.micromeso.2013.07.032 (2013).
- 21 Palkova, H., Hronsky, V., Bizovska, V. & Madejova, J. Spectroscopic study of water adsorption on Li(+), TMA(+) and HDTMA(+) exchanged montmorillonite. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* **149**, 751-761, doi:10.1016/j.saa.2015.04.065 (2015).
- 22 Jimenez-Ruiz, M., Ferrage, E., Delville, A. & Michot, L. J. Anisotropy on the Collective Dynamics of Water Confined in Swelling Clay Minerals. *Journal of Physical Chemistry A* **116**, 2379-2387, doi:10.1021/jp201543t (2012).
- 23 Tenorio, R. P., Alme, L. R., Engelsberg, M., Fossum, J. O. & Hallwass, F. Geometry and dynamics of intercalated water in Na-fluorhectorite clay hydrates. *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 575-580, doi:10.1021/jp0766407 (2008).
- 24 Zhou, J. H. *et al.* Molecular Simulation Study of Hydrated Na-Rectorite. *Langmuir* **31**, 2008-2013, doi:10.1021/la503900h (2015).
- 25 Pirillo, S., Luna, C. R., Lopez-Corral, I., Juan, A. & Avena, M. J. Geometrical and Electronic Properties of Hydrated Sodium Montmorillonite and Tetracycline Montmorillonite from DFT Calculations. *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 16082-16088, doi:10.1021/acs.jpcc.5b04061 (2015).
- 26 Makaremi, M., Jordan, K. D., Guthrie, G. D. & Myshakin, E. M. Multiphase Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations of Water and CO₂ Intercalation in Montmorillonite and Beidellite. *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 15112-15124, doi:10.1021/acs.jpcc.5b01754 (2015).
- 27 Knudsen, K. D., Fossum, J. O., Helgesen, G. & Bergaplass, V. Pore characteristics and water absorption in a synthetic smectite clay. *Journal of Applied Crystallography* **36**, 587-591, doi:10.1107/s0021889803001778 (2003).
- 28 Knudsen, K. D., Fossum, J. O., Helgesen, G. & Haakestad, M. W. Small-angle neutron scattering from a nano-layered synthetic silicate. *Physica B-Condensed Matter* **352**, 247-258, doi:10.1016/j.physb.2004.07.018 (2004).
- 29 Salles, F. *et al.* On the Cation Dependence of Interlamellar and Interparticular Water and Swelling in Smectite Clays. *Langmuir* **26**, 5028-5037, doi:10.1021/la1002868 (2010).
- 30 Lovoll, G. *et al.* Dynamics of water intercalation fronts in a nano-layered synthetic silicate: A synchrotron X-ray scattering study. *Physica B-Condensed Matter* **370**, 90-98, doi:10.1016/j.physb.2005.09.026 (2005).
- 31 Méheust, Y. *et al.* Using Synchrotron X-ray Scattering to Study the Diffusion of Water in a Weakly-hydrated Clay Sample. *Clay Science* **12**, 66-70, doi:10.11362/jcssjclayscience1960.12.Supplement2_66 (2006).
- 32 Hemmen, H., Alme, L. R., Fossum, J. O. & Méheust, Y. Erratum: X-ray studies of interlayer water absorption and mesoporous water transport in a weakly hydrated clay [Phys. Rev. E **82**, 036315 (2010)]. *Physical Review E* **83**, 019901 (2011).
- 33 Hemmen, H., Alme, L. R., Fossum, J. O. & Meheust, Y. X-ray studies of interlayer water absorption and mesoporous water transport in a weakly hydrated clay. *Physical Review E* **82**, doi:10.1103/PhysRevE.82.036315 (2010).
- 34 Crank, J. *The mathematics of diffusion / by J. Crank.* (Clarendon Press, 1975).
- 35 Malacarne, L. C., Mendes, R. S., Pedron, I. T. & Lenzi, E. K. Nonlinear equation for anomalous diffusion: Unified power-law and stretched exponential exact solution. *Physical Review E* **63**, doi:10.1103/PhysRevE.63.030101 (2001).
- 36 Gerasimov, D. N., Kondratieva, V. A. & Sinkevich, O. A. An anomalous non-self-similar infiltration and fractional diffusion equation. *Physica D-Nonlinear Phenomena* **239**, 1593-1597, doi:10.1016/j.physd.2010.04.005 (2010).
- 37 Metzler, R., Barkai, E. & Klafter, J. Anomalous diffusion and relaxation close to thermal equilibrium: A fractional Fokker-Planck equation approach. *Physical Review Letters* **82**, 3563-3567, doi:10.1103/PhysRevLett.82.3563 (1999).
- 38 Barkai, E., Metzler, R. & Klafter, J. From continuous time random walks to the fractional Fokker-Planck equation. *Physical Review E* **61**, 132-138, doi:10.1103/PhysRevE.61.132 (2000).
- 39 Metzler, R. & Klafter, J. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* **339**, 1-77, doi:10.1016/s0370-1573(00)00070-3 (2000).

- 40 Sokolov, I. M. & Klafter, J. From diffusion to anomalous diffusion: A century after
Einstein's Brownian motion. *Chaos* **15**, doi:10.1063/1.1860472 (2005).
- 41 de Azevedo, E. N. *et al.* Concentration-dependent diffusivity and anomalous
diffusion: A magnetic resonance imaging study of water ingress in porous zeolite.
Physical Review E **73**, doi: 10.1103/PhysRevE.73.011204 (2006).
- 42 de Azevedo, E. N., Alme, L. R., Engelsberg, M., Fossum, J. O. & Dommersnes, P.
Fluid imbibition in paper fibers: Precursor front. *Physical Review E* **78**,
doi:10.1103/PhysRevE.78.066317 (2008).
- 43 Cussler, E. L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. (Cambridge University
Press, 2009).
- 44 Korecky, T., Keppert, M., Madera, J. & Cerny, R. Water transport parameters of
autoclaved aerated concrete: Experimental assessment of different modeling
approaches. *Journal of Building Physics* **39**, 170-188,
doi:10.1177/1744259114535727 (2015).
- 45 Tambach, T. J., Bolhuis, P. G., Hensen, E. J. M. & Smit, B. Hysteresis in Clay
Swelling Induced by Hydrogen Bonding: Accurate Prediction of Swelling States.
Langmuir **22**, 1223-1234, doi: 10.1021/la051367q (2006).
- 46 Liu, X. D. & Lu, X. C. A thermodynamic understanding of clay-swelling inhibition by
potassium ions. *Angewandte Chemie-International Edition* **45**, 6300-6303,
doi: 10.1002/anie.200601740 (2006).
- 47 Blackband, S. & Mansfield, P. Diffusion in liquid-solid systems by NMR imaging.
Journal of Physics C: Solid State Physics **19**, L49 (1986).
- 48 Bai, X.-D. & Xue, J.-K. Subdiffusion of Dipolar Gas in One-Dimensional
Quasiperiodic Potentials. *Chinese Physics Letters* **32**, doi:10.1088/0256-
307x/32/1/010302 (2015).
- 49 Straka, P. & Fedotov, S. Transport equations for subdiffusion with nonlinear
particle interaction. *Journal of Theoretical Biology* **366**, 71-83,
doi:10.1016/j.jtbi.2014.11.012 (2015).
- 50 Krasnov, I., Seydel, T. & Mueller, M. Fractional dynamics in silk: From molecular
picosecond subdiffusion to macroscopic long-time relaxation. *Physical Review E*
91, doi:10.1103/PhysRevE.91.042716 (2015).
- 51 Cummins, H. Z. Liquid, glass, gel: The phases of colloidal Laponite. *Journal of Non-
Crystalline Solids* **353**, 3891-3905, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.066 (2007).
- 52 Berkowitz, B. Characterizing flow and transport in fractured geological media: A
review. *Advances in Water Resources* **25**, 861-884, doi:10.1016/s0309-
1708(02)00042-8 (2002).

Acknowledgments

The authors acknowledge the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) technical staff at the XRD2 beam line. In particular we wish to thank Fabio Zambello for their helpful assistance at LNLS. M.A.S.A. acknowledges CAPES for PDSE scholarship, process number BEX 4792/14-9. L.M, Y.M, J.O.F appreciates support from the Research Council of Norway. Y.M. and J.O.F. gratefully acknowledge support from the Centre for Advanced Study (CAS) at the Norwegian Academy of Science and Letters. L.M also thanks Prof. Bo-Sture Skagerstam for helpful discussions.

Author contribution statement

J.O.F, G.J. da S, L.M and H.H planned the experiment. L.M prepared the samples. The XRD experiments were done by M.A, L.M, H.H, R.D. The data analysis was done by L.M, M.A and Y.M. The results were discussed by L.M, G.J. da S, Y.M and

J.O.F. The manuscript was written by L.M and Y.M. All authors took part in revising the manuscript prior to submission.

Additional information

Supplementary Information: there is no supplementary information

Competing financial interests: the authors declare no competing financial interests

Figure caption:

Figure 1: d -spacing as a function of RH for NaFh (left panel) and LiFh (right panel). The stable hydration states correspond to the plateaus. The inset shows a zoom of the 1WL region for both samples.

Figure 2: Normalized intensity of the Bragg peak correspondent to the 1WL region in the vicinity of the transition from OWL to 1WL.

Figure 3: d -spacing as a function of time for 19 spatial coordinates along the quasi one-dimensional sample. The positions are separated by 1.0 mm and x_1 corresponds to the position close to the humid end of the sample, while x_{19} is the last scanned position.

Figure 4: H₂O ingress (RH) as a function of time. Each curve corresponds to a spatial position x along the sample. $x = 0$ corresponds to the sample end in contact with the H₂O reservoir. The continuous lines denote spline functions which were fitted to the data.

Figure 5: Relative humidity plotted as a function of position (Δx). Each curve now corresponds to a measurement time. The time interval between the recordings of two adjacent curves is 3h.

Figure 6: RH plotted as a function of the scaling parameter $\eta = x/t^{\gamma/2}$, where $\gamma = 1$. For LiFh, $\gamma = 1$ does not collapse the humidity profiles.

Figure 7: Humidity profiles of LiFh collapsed with $\gamma = 0.67 \pm 0.02$, which means that humidity transport through the LiFh sample is described by anomalous diffusion (subdiffusive).

Figure 8: Dependence of the diffusion coefficient on the relative humidity normalized by its value at the boundary with the wet reservoir. For NaFh (top panel), the plot corresponds to the relationship of Eq. (6), while for LiFh (bottom panel), it corresponds to that of Eq. (10), which could be fitted with an exponential function (red curve) on most of the Φ range.

Figure 9: Position of the intercalation front from 1WL to 2WL as a function of time. For NaFh (left) the position of the front is proportional to \sqrt{t} as expected from normal diffusion (represented as the solid lines). For LiFh (right) the same scaling holds for $x_{front}^{1/\gamma}$.

Figure 10: Sketch of the experimental setup. The H₂O vapor is generated by pumping air into a container filled with water while the dry air is generated by

pumping air into a container filled with silica gel. The pressure on both ends is the same so the only transport mechanism is diffusion.

ANEXO IV

“Synchrotron SAXS study of aqueous solution of the synthetic clay laponite”

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

LNLS - Activity Report 2012

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

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

¹Universidade de Brasília - Brasília DF Brazil

INTRODUCTION

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

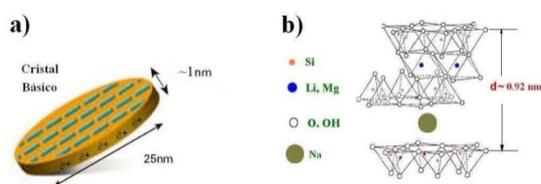


FIG. 1: Schematics of a laponite platelet (a) and its crystallographic structure (b).

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

EXPERIMENT

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

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

RESULTS AND DISCUSSION

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

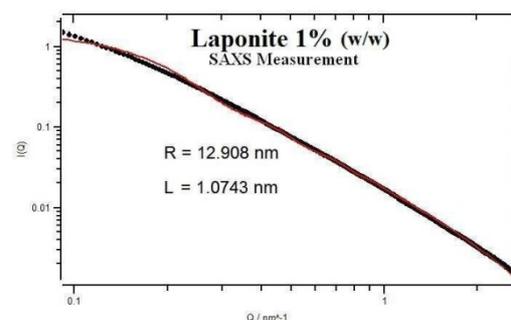


FIG. 2: SASfit fitting of 1% (w/w) Laponite. The fitted model was of monodisperse discs with height and diameter of 1.07 nm and 25.8 nm, respectively.

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

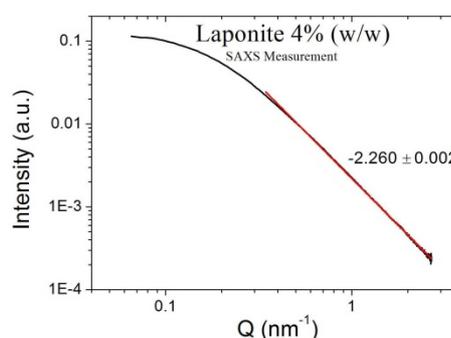


FIG. 3: Fitting of 4% (w/w) Laponite.

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

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

CONCLUSION

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

ACKNOWLEDGEMENTS

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

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