

Artigo

Análise da Reflexão 001 da Níquel-Fluorohectorita por Difração de Raios X Síncrotron**de Oliveira, J. S.; Sousa, M. H.; Michels, L.; Fossum, J. O.; da Silva, G. J.; Mundim, K. C.; Ribeiro, L.****Rev. Virtual Quim.*, 2016, 8 (2), 493-505. Data de publicação na Web: 8 de abril de 2016<http://rvq.sbq.org.br>**Analysis of the 001 Reflection of Nickel-Fluorohectorite by Synchrotron X-Ray Diffraction**

Abstract: In the present work X-ray diffraction was used in order to observe the stable hydration states of the clay nickel-fluorohectorite. The diffraction patterns were measured as function of relative humidity and temperature. The Bragg peak positions were used to calculate the basal spacing of the clay at each temperature (the spacing along the stacking direction). The results showed that the water intercalation process is more dependent on the relative humidity than on the temperature. The crystallite size of the clay increases as the relative humidity rises. This study exposes the necessity for more experiments at higher temperature range in order to reach other hydration states.

Keywords: Relative Humidity; Temperature; Nickel-Fluorohectorite; Synchrotron X-Ray Diffraction.

Resumo

No presente trabalho de difração de raios X foi usada com o propósito de observar os estados de hidratação estáveis da argila de níquel-fluorohectorita. Os padrões de difração foram medidos em função da umidade relativa e da temperatura. As posições do pico de Bragg foram usadas para calcular o espaçamento basal da argila (o espaçamento ao longo da direção de empilhamento) para cada temperatura. Os resultados mostram que o processo de intercalação água é mais dependente da umidade relativa do que a temperatura e também que o tamanho do cristalito da argila aumenta com a umidade relativa. Este estudo expõe a necessidade para mais experiências em maior gama de temperaturas, a fim de alcançar outros estados de hidratação.

Palavras-chave: Umidade Relativa; Temperatura; Níquel-Fluorohectorita; Difração de Raios X Síncrotron.

* Universidade Estadual de Goiás, Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas - Henrique Santillo, CP 459, Anápolis-GO, Brasil.

✉ lribeiro@ueg.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20160036](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160036)

Análise da Reflexão 001 da Níquel-Fluorohectorita por Difração de Raios X Síncrotron

Jeane S. de Oliveira,^a Leander E. Michels,^b Marcelo Henrique Sousa,^c Jon Otto Fossum,^b Geraldo José da Silva,^c Kleber Carlos Mundim,^d Luciano Ribeiro^{a,*}

^a Universidade Estadual de Goiás, Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas - Henrique Santillo, CP 459, Anápolis-GO, Brasil.

^b Norwegian University of Science and Technology, Department of Physics, Trondheim, Norway.

^c Universidade de Brasília, Faculdade de Ceilândia, CEP 72220-140, Brasília-DF, Brasil.

^d Universidade de Brasília, Instituto de Física, CEP 70919-970, Brasília-DF, Brasil.

^e Universidade de Brasília, Instituto de Química, CEP 70919-970, Brasília-DF, Brasil.

* lribeiro@ueg.br

Recebido em 8 de abril de 2016. Aceito para publicação em 8 de abril de 2016

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Materiais

2.1. Procedimentos na Linha de Luz Síncrotron

2.3. Função de Ajuste

3. Resultados

3.1. Dados experimentais

3.2. Procedimentos de ajuste

4. Discussão dos Resultados

5. Conclusões e Perspectivas

1. Introdução

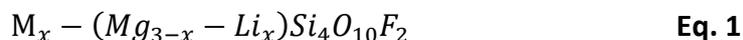
Argilas são um dos principais constituinte do solo e, devido às suas propriedades (plasticidade, maleabilidade e afinidade com a água e adesão a certas superfícies) são

amplamente utilizadas na indústria e pesquisa. As partículas são formadas numa estrutura de camadas devido à presença de cátions na intercamada, os quais afetam fortemente as propriedades de argilas esmectitas, tais como a fluorohectorita.

As fluorohectoritas (FHT) são argilas

quimicamente sintetizadas a partir das hectoritas, e consideradas puras. Apresentam estrutura 2:1 e suas plaquetas tem tamanho variando entre 20nm e 10µm. Na síntese da

fluorhectorita as hidroxilas, presentes na hectorita, são substituídas por átomos de flúor,¹ de modo que sua fórmula química por meia cela unitária é escrita pela equação 1,



onde, M refere-se ao cátion entremeadado por camadas. A proporção x de átomos de lítio define a carga superficial das plaquetas. Entretanto, o aumento da disponibilidade de argilas quimicamente sintetizadas, fornecendo uma estrutura química bem controlada, tem levado a um interesse mais profundo pelas argilas naturais como modelos de sistemas complexos, tanto do ponto de vista teórico e simulação,²⁻⁴ como experimental.⁵⁻⁶

A M-fluorhectorita pode incorporar diversos tipos de moléculas, como água e dióxido de carbono,¹² em sua estrutura expandindo-se na direção de empilhamento das plaquetas. A incorporação de água produz estados de hidratação bem definidos, que pode ser controlado por temperatura e umidade relativa (RH). Em publicações recentes, a sódio-fluorhectorita (Na-FHT) tem sido muito estudada⁷⁻¹¹ e a técnica mais utilizada no estudo foi o espalhamento de raios X. No entanto, existem trabalhos também utilizando ressonância magnética nuclear¹² e absorção de raios X síncrotron⁶. Atualmente existe interesse não só na intercalação, mas também na forma como ocorre à difusão de água e outros compostos nos nanossilicatos sintéticos.^{13,14}

Nesse sentido foi proposta a realização de uma medida de difração de raios X síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) para a argila sintética fluorhectorita com o cátion intercalante sendo o Ni²⁺. A escolha da luz síncrotron deve-se ao fato de

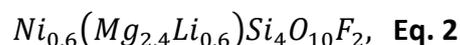
se tratar de um feixe de alta intensidade e colimado, e tem mostrado em publicações anteriores como uma excelente técnica de estudos dos nanossilicatos sintéticos.

2. Parte Experimental

2.1. Materiais

A obtenção da Ni-FHT usada nesse trabalho foi feita através de uma diálise em uma amostra da lítio-fluorhectorita (Li-FHT). O processo consistiu na troca de dois cátions de Li⁺ intercalado por um de Ni²⁺, em um procedimento que resume em diluir a amostra da Li-FHT, originalmente em pó, em água destilada e colocá-la em membranas de diálise e por diferença de concentração ir trocando um cátion por outro. Após, esse processo a níquel-fluorhectorita (Ni-FHT) é seca e prensada.

A fórmula química da Ni-FHT, por meia célula unitária, é apresentada na equação 2,



e uma representação da argila sintética formando planos, ver Figura 1(a) e sua estrutura cristalina esta apresentada na Figura 1(b).

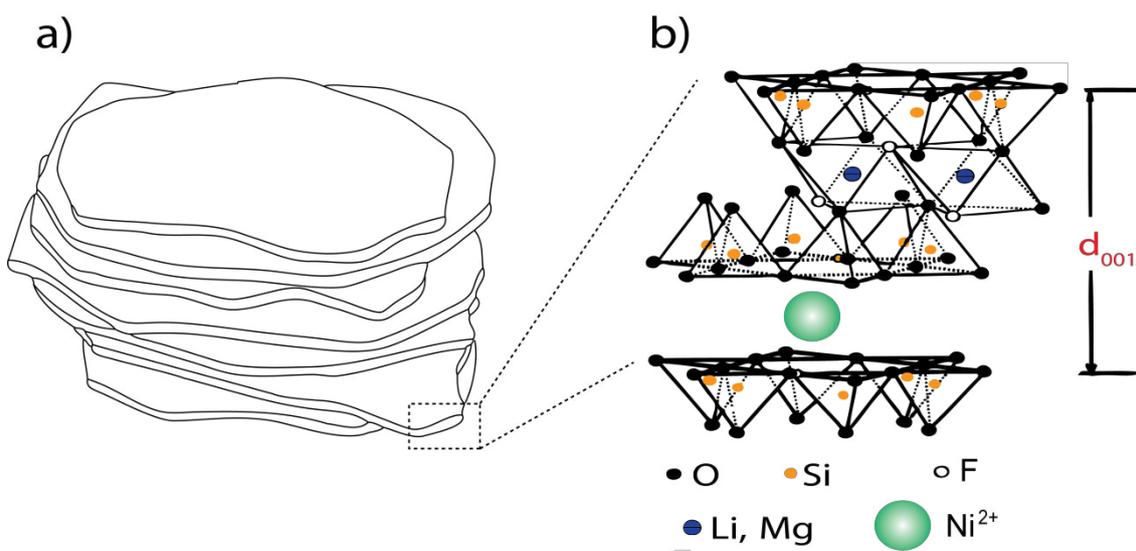


Figura 1. (a) Um diagrama esquemático de uma partícula de argila sintética Ni-FHT empilhada e (b) sua forma de estrutura cristalina com destaque para distância basal d_{001}

2.2. Procedimentos na Linha de Luz Síncrotron

A aquisição de dados foi realizada no LNLS em Campinas – SP, na linha de luz XRD1. Na experimentação foram realizados em uma câmara para o controle de temperatura, que seguiu procedimentos rigorosos nas variações de temperatura. Experimentações anteriores, em argilas semelhantes^{6, 15} indicavam que nessa faixa de temperatura era esperada uma transição nos estados de hidratação, comumente definidos como, de duas camadas de água (2WL, do inglês: *two water layer*) para uma camada de água (1WL). Esses estados de hidratação, momentaneamente serão pressupostos como verdadeiros para, posteriormente confirmá-los.

A cápsula utilizada no controle de

temperatura e umidade relativa na amostra é apresentada na Figura 2(a) e (b). Pode-se observar o sensor utilizado para a leitura de temperatura e umidade relativa, bem como, os dois dutos utilizados na troca da atmosfera interna dentro da cápsula.

Destaca-se, que enquanto, um dos pares dos tubos faz um percurso fechado dentro da porta-amostra, o outro fornece a possibilidade da troca da atmosfera interna da câmara experimental, por meio de conexões que foram ligadas a um banho térmico.

A obtenção dos dados foi feita com um intervalo de temperatura de 1,0 °C variando de 32,0 °C até 14,0 °C. A umidade relativa variou em torno de 60,0 % a 80,0 %, em uma faixa em que trabalhos anteriores observavam fenômenos ainda não bem esclarecidos.¹⁵

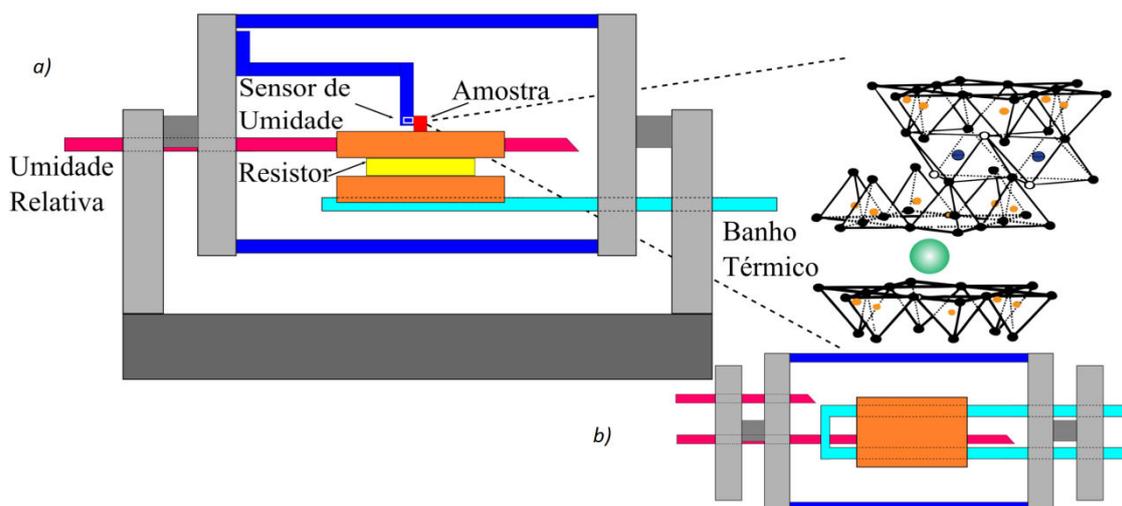


Figura 2. (a) Vista lateral da célula que apresenta a entrada e saída dos dutos para o banho térmico e umidade relativa. Em destaque, também a localização da amostra e do sensor de leitura da temperatura e umidade. (b) Vista perpendicular em relação à base da célula

2.3. Função de Ajuste

Em trabalhos de difração de raios X síncrotron em nanossilicatos^{15,16} é sugerido a pseudo-Voigt como a função de interferência, para ajustar as formas dos picos de difração. A $\Phi(q)$ é dada como uma combinação linear

$$\Phi(\omega_L, \omega_G, \eta, q) = \Phi_0 + A \left[\eta \frac{2}{\pi} \frac{\omega_L}{4(q-q_c)^2 + \omega_L^2} + (1 - \eta) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} \omega_G} e^{-\frac{4 \ln 2}{\omega_G^2} (q-q_c)^2} \right] \quad \text{Eq. 3}$$

onde, ω_G e ω_L é a largura total a meia-altura. O parâmetro η depende das larguras das funções Gaussiana e Lorentzianas, ω_G e ω_L e A é área abaixo da curva. A equação 3 exhibe bons resultados na análise do tamanho do

de funções Gaussianas e Lorentzianas.¹⁷ Na pseudo-Voigt as funções Gaussianas e Lorentzianas são misturadas na proporção entre η e $1 - \eta$. O parâmetro η varia de 0, no caso de uma Lorentziana pura e 1 para uma Gaussiana pura.

A função pseudo-Voigt está descrita pela equação 3,

cristalito, nos efeitos de empilhamento, na resolução experimental e instrumental.¹⁸

O parâmetro η relaciona-se com as larguras ω_G e ω_L e pode ser representada por uma expansão em série simples, descrita na equação 4,

$$\eta = 1,36603 \frac{\omega_L}{\omega} - 0,47719 \frac{\omega_L^2}{\omega^2} + 0,1116 \frac{\omega_L^3}{\omega^3}, \quad \text{Eq. 4}$$

ao invés de usar diretamente η e ω no procedimento de ajuste, é mais conveniente usar ω_G e ω_L , pois são prontamente identificados como resolução instrumental e os efeitos do tamanho da partícula,

respectivamente.¹⁹ A aproximação usada para ω é outra expansão em série simples derivada de uma série de convoluções geradas por computador¹⁹ e pode ser escrita na forma da equação 5,

$$\omega = \left(\omega_G^5 + 2,69269 \omega_G^4 \omega_L + 2,42843 \omega_G^3 \omega_L^2 + 4,47163 \omega_G^2 \omega_L^3 + 0,07842 \omega_G \omega_L^4 + \omega_L^5 \right)^{\frac{1}{5}}. \quad \text{Eq. 5}$$

A informação da largura de linha a meia altura, algumas vezes referida como FWHM (do inglês: *full width at half maximum*), da Lorentziana obtida pelo ajuste da pseudo-Voigt e a equação de Scherrer relaciona-se ω_L com as dimensões do cristalito.²⁰

3. Resultados

3.1. Dados experimentais

A Figura 3 apresenta graficamente os resultados das duas primeiras colunas da

Tabela 1, ou seja, umidade relativa versus temperatura.

Os dados da intensidade espalhada na linha XRD1-LNLS forneceram os padrões de difração que são apresentados na Figura 4.

Na Figura 4, nota-se a existência de dois picos, o que sugere que nesse intervalo de temperatura o nanosilicato sintético apresenta dois estados de hidratação coexistindo, esse tipo de comportamento é conhecido como estados de Hendricks-Teller. Este estado já foi observado em estudos de Li-FHT²¹ e Na-FHT.⁵

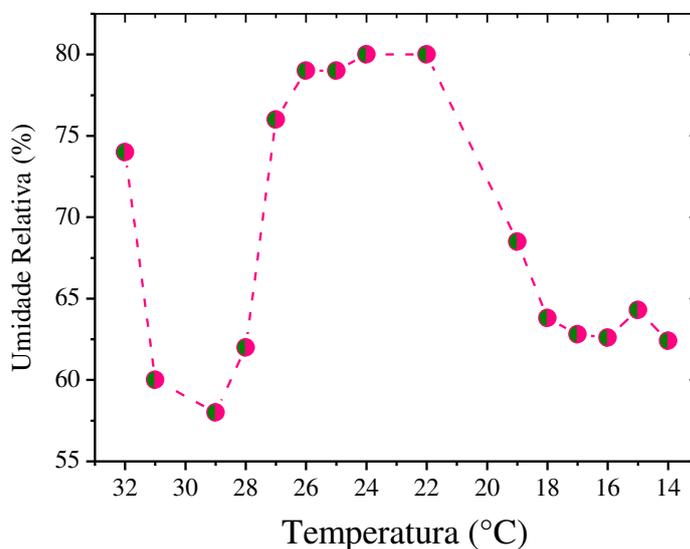


Figura 3. Variação da umidade relativa com a temperatura na realização do experimento

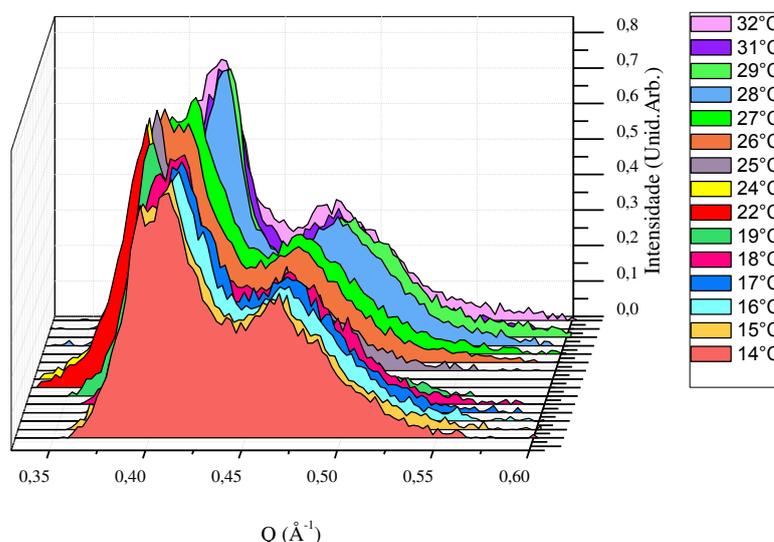


Figura 4. Padrões de difração obtidos no experimento na linha XRD1 do LNLS para uma redução de temperatura de 32,0 °C a 14,0 °C com umidade relativa oscilando entre 58,0% a 80,0%

3.2. Procedimentos de ajuste

3.2.1. Ajuste com a pseudo-Voigt

A função pseudo-Voigt, apresentada na equação 3, foi usada para o ajuste dos picos de Bragg para cada espectro, desta forma, obtêm-se as largura intrínseca dos picos (larguras a meia altura ω_G e ω_L) a amostra, as posições dos picos (Q_C) e a área abaixo da curva. Pelo fato dos espectros apresentarem dois picos, ver Figura 4, a função usada foi a soma de duas pseudo-Voigts. A posição dos picos é de fundamental importância para compreender a dinâmica de hidratação da Ni-FHT, pois a posição destes nós informam o quanto o sistema esta hidratado, obtido a partir da distância basal da amostra.¹⁵

A partir dos valores obtidos pelo ajuste da largura, calculou-se o valor médio de ω_G para os regimes de 2WL e 1WL. Os valores determinados foram 0,0351 para 2WL e 0,0949 para os regimes de 1WL. A segunda etapa do ajuste foi realizada fixando o valor médio de ω_G . Assim, os parâmetros ajustados na próxima etapa foram às posições dos picos e as larguras das componentes Lorentzianas.

A Tabela 1 apresenta os valores das posições dos picos ajustadas e as suas respectivas distâncias basais extraídas dos ajustes.

A Figura 6 representa o resultado do ajuste de um dos padrões de difração ajustados pela pseudo-Voigt mantendo os ω_G fixos e os demais parâmetros livres.

Tabela 1. Valores ajustados para posição do pico (Q_c), distâncias basais obtidas (d)

Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)	Posição do pico (Å ⁻¹)		Distância planar (Å)	
		2 WL	1 WL	2 WL	1 WL
		32,0	74,0	0,415	0,479
31,0	60,0	0,418	0,481	15,0	13,1
29,0	58,0	0,422	0,488	14,9	12,9
28,0	62,0	0,420	0,484	14,9	13,0
27,0	76,0	0,406	0,466	15,5	13,5
26,0	79,0	0,401	0,463	15,6	13,6
25,0	79,0	0,395	0,464	15,9	13,6
24,0	80,0	0,391	0,458	16,0	13,7
22,0	80,0	0,389	0,458	16,2	13,7
19,0	68,5	0,398	0,464	15,8	13,5
18,0	63,8	0,405	0,467	15,5	13,4
17,0	62,8	0,410	0,470	15,3	13,4
16,0	62,6	0,409	0,469	15,4	13,4
15,0	64,3	0,404	0,465	15,5	13,5
14,0	62,4	0,404	0,466	15,5	13,5

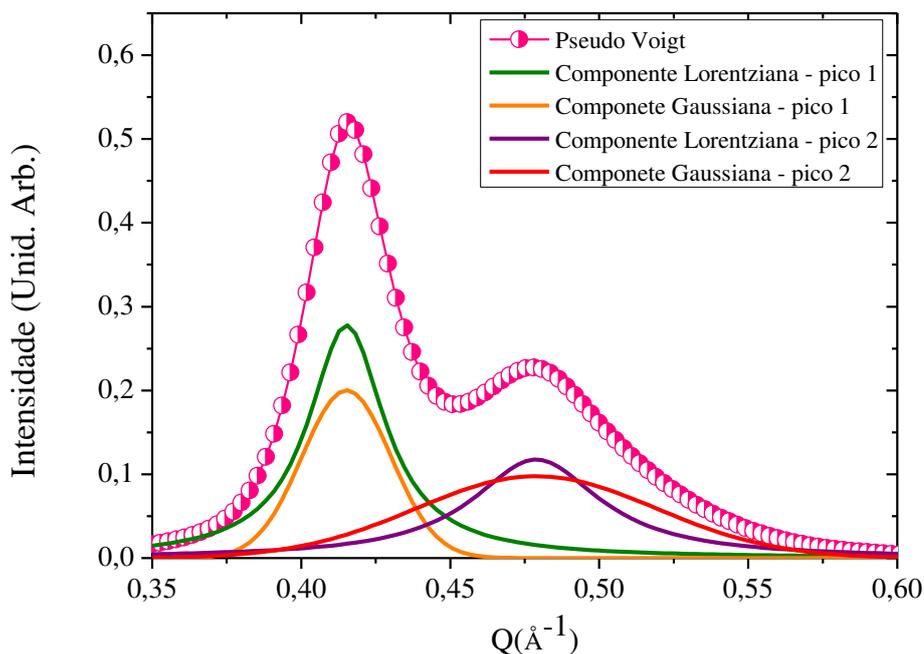


Figura 6. Padrão de difração para a temperatura de 32,0°C. Os círculos cor de rosa representam o ajuste da pseudo-Voigt, as linhas roxa e verde representam as componentes Lorentzianas e as linhas laranja e vermelha são as componentes Gaussianas

4. Discussão dos Resultados

A presença de dois picos de difração em todas as medidas realizadas sugere que no intervalo de temperatura entre apresentado, a Ni-FHT possui dois estados de hidratação coexistindo. Pela posição dos picos, calculou-se a distância basal para cada estado. Comparando os valores obtidos com os resultados apresentados por¹⁵ para a Na-FHT, pode-se afirmar que os dois estados de hidratação devem ser 2WL (pico mais intenso) e 1WL (pico menos intenso).

Os valores da Tabela 1 mostraram que no intervalo de 32,0 °C a 29,0 °C a umidade relativa diminui provocando uma diminuição de aproximadamente 0,20Å na distância basal tanto para 1WL quanto para 2WL. No intervalo de 28,0 °C a 22,0 °C a umidade relativa aumenta e a distância basal aumenta em torno de 1,3 Å para 2WL e 0,70 Å para o estado 1WL. No intervalo de 19,0 °C a 14,0

°C, a umidade relativa diminui, novamente e a distância basal diminui, cerca de 0,30 Å para o 2WL e não varia praticamente para 1WL.

Os valores da Tabela 2 obtidos estão próximos dos valores obtidos por uma publicação¹⁵ que utilizava o cátion Na⁺ no mesmo regime de hidratação (2WL) da argila. Essa diferença entre os valores das distâncias basais era esperada, tendo em vista que o cátion intercalante foi diferente. Por outro lado, em recente publicação⁶ em um experimento combinado com difração e absorção de raios X síncrotron, em uma mesma amostra obteve-se que para temperaturas na faixa de 30°C com umidade relativa em 30% a distância basal de 14,5 Å, valor que se aproxima deste trabalho para os estados de hidratação em questão. Para a amostra de Ni-FHT utilizada nesse trabalho o estado de hidratação 0WL não foi observado no intervalo de temperatura analisado.

Tabela 2. Distância basal média ($d_{média}$) e posição do pico média ($Q_{média}$) para os estados de hidratação presentes na amostra

	$Q_{média}(\text{Å}^{-1})$	$d_{média}(\text{Å})$
1 WL	$0,41 \pm 0,01$	$15,5 \pm 0,4$
2WL	$0,47 \pm 0,01$	$13,4 \pm 0,3$

Com base nos valores apresentados na Tabela 2, a distância basal variou em média $2,1 \text{ \AA}$ entre os dois estados de hidratação em questão. O valor de $2,2 \text{ \AA}$ foi encontrado entre dois estados de hidratação na referencia de Michels, L. *et al.*⁶

A Figura 7 mostra como a distância basal variou em função temperatura. Observa-se

que a redução na temperatura provocou alterações inversas na distância basal da argila. O ajuste linear dos pontos da Figura 7 sugere que de modo geral, quando a temperatura diminui, a distância basal tende a aumentar, tanto para os estados de 1WL como 2WL.

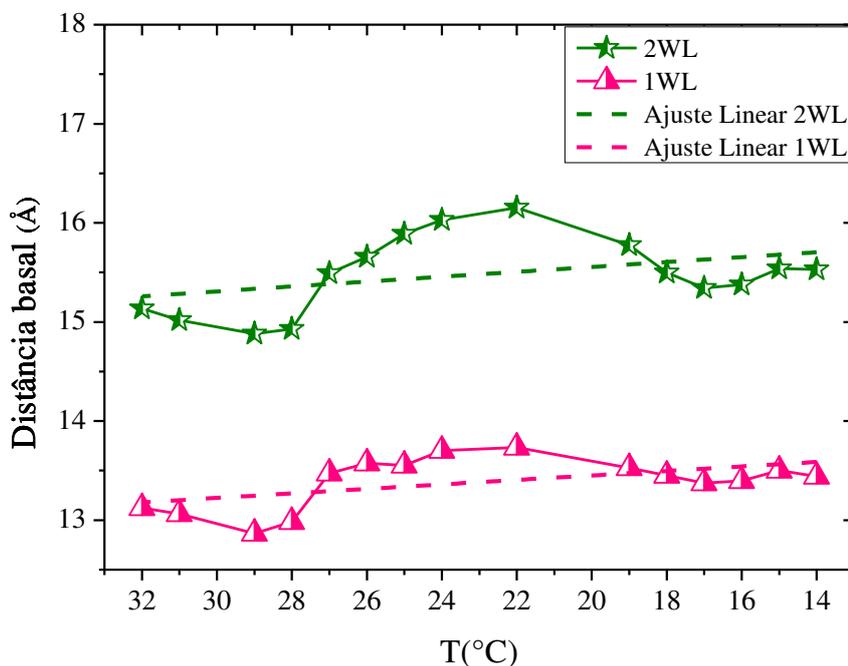


Figura 7. Variação da distância basal com a temperatura para os dois estados de hidratação presentes na amostra

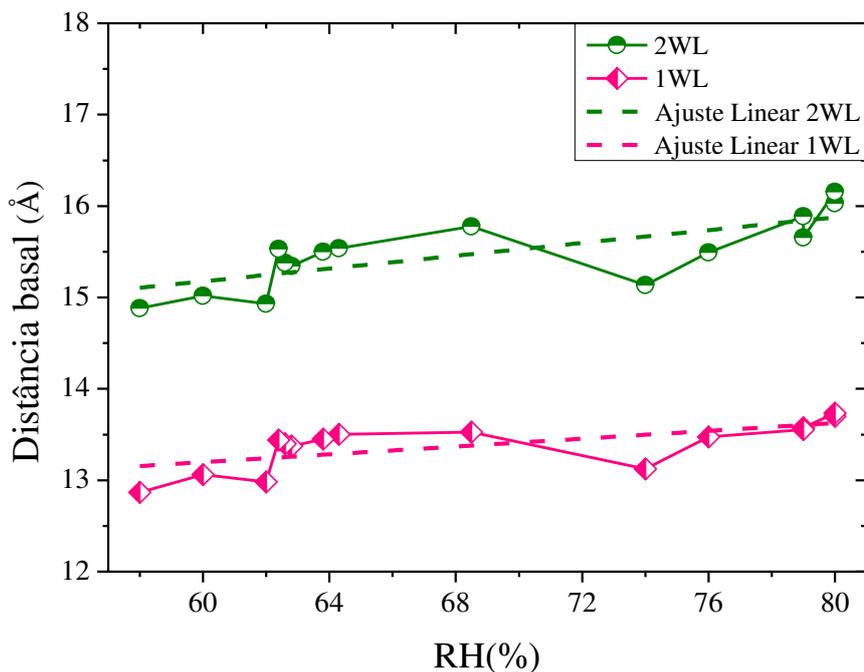


Figura 8. A distância basal *versus* umidade relativa (RH). O coeficiente linear da reta ajustada para o regime de 2WL é 0,035 e 0,0213 para a reta ajustada ao regime de 1WL

5. Conclusões e Perspectivas

Experimentos relatados na literatura^{5,13,15,22} reúnem muitas informações sobre a Na-FHT, no entanto, ainda há poucos estudos sobre a Ni-FHT. Para a Na-FHT sabe-se que ela exibe três estados de hidratação bem definidos 0WL, 1WL e 2WL e que esses estados podem coexistir na faixa de umidade relativa de 55% a 75%.²² Em recente trabalho⁶ na Ni-FHT foi combinado a técnica de absorção e difração de raios X síncrotron que levou a afirmar que a distância basal vai de 11,0 Å a 18,0 Å, com forte dependência da temperatura e umidade relativa na amostra, percorrendo vários estados de hidratação coexistentes e puros.

Através do experimento e do estudo realizado nesse trabalho, algumas propriedades da Ni-FHT ficaram mais claras, principalmente o papel da umidade relativa na influência do espaçamento basal. Os resultados apresentados revelam que em uma faixa de temperatura próxima à

ambiente (14,0 °C à 32,0 °C) a Ni-FHT tem dois estados de hidratação, coexistindo, identificados pelos picos presentes nos padrões de difração obtidos. Pelos valores de umidade relativa correspondente a cada valor de temperatura e pelas distâncias basais encontradas, sugere-se que estes estados são de 1WL e 2WL. É importante ressaltar que com os dados obtidos não foi possível determinar o número de moléculas de água em torno do cátion intercalado. Algo que pode ser obtido por outras técnicas experimentais e também é claro, por simulações.

Na faixa de temperatura e umidade relativa analisado, o estado 0WL não está presente. Baseando-se pelo padrão obtido percebe-se que os valores de RH e temperatura estudados os regimes de 1WL e 2WL coexistem, sendo o regime de 2WL mais dominante. As distâncias basais para 1WL são em média $13,4 \pm 0,3$ Å e para 2WL é $15,9 \pm 0,4$ Å. Os valores encontrados estão próximos dos obtidos por²¹ para a Na-FHT. E coincidem com o trabalho para a de Ni-FHT.⁶

Diante dos resultados encontrados, pode-se dizer que no intervalo analisado a umidade relativa exerce maior influência, nos espaçamentos basais e nas mudanças de regimes hidratados, do que a variação da temperatura.

Para trabalhos futuros, sugere-se um estudo detalhado com um intervalo de temperatura maior, no qual seja possível analisar se os picos 0WL e 3WL estão presentes e também, como ocorre à transição dos estados 0WL para 1WL, 1WL para 2WL. Ainda pode-se fazer um estudo com a temperatura fixa, na faixa da temperatura ambiente ou para baixas e altas temperaturas, sempre com a umidade relativa variando. Os resultados destas análises mostram que um bom procedimento é manter fixa a temperatura e varrer a umidade relativa por ser um parâmetro mais sensível.

É interessante ainda realizar simulações computacionais que forneçam informações sobre a solvatação do níquel para melhor compreensão do processo de hidratação da níquel-fluorohectorita.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Estadual de Goiás (UEG), FAPEG, CNPq e ao LNLS.

Referências Bibliográficas

- ¹ Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J.; Schroeder, P. A. Dielectric properties of smectite clays. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1996**, *57*, 1897. [CrossRef]
- ² Skipper, N. T.; Refson, K.; McConnell, J. D. C. Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 7434. [CrossRef]
- ³ Chang, F.-R. C.; Skipper, N. T.; Sposito, G. Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations of Electrical Double-Layer Structure in Potassium–Montmorillonite Hydrates. *Langmuir* **1998**, *14*, 1201. [CrossRef]
- ⁴ Skipper, N. T.; Soper, A. K.; McConnell, J. D. C.; Refson, K. The structure of interlayer water in a hydrated 2:1 clay. *Chemical Physics Letters* **1990**, *166*, 141. [CrossRef]
- ⁵ da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Måløy, K. J. Hydration transitions in a nanolayered synthetic silicate: A synchrotron X-ray scattering study. *Physical Review B* **2003**, *67*, 94114. [CrossRef]
- ⁶ Michels, L.; Ribeiro, L.; Mundim, M. S. P.; Sousa, M. H.; Droppa Jr., R.; Fossum, J. O.; da Silva, G. J.; Mundim, K. C. EXAFS and XRD studies in synthetic Ni-fluorohectorite. *Applied Clay Science* **2014**, *96*, 60. [CrossRef]
- ⁷ DiMasi, E.; Fossum, J.; Gog, T.; Venkataraman, C. Orientational order in gravity dispersed clay colloids: A synchrotron X-ray scattering study of Na fluorohectorite suspensions. *Physical Review E* **2001**, *64*, 061704. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸ Bakk, A.; Fossum, J. O.; da Silva, G. J.; Adland, H. M.; Mikkelsen, A.; Elgsaeter A. Viscosity and transient electric birefringence study of clay colloidal aggregation. *Physical Review E* **2002**, *65*, 21407. [CrossRef]
- ⁹ Fossum, J. O.; Méheust, Y.; Parmar, K. P. S.; Knudsen, K. D.; Måløy, K. J.; Fonseca, D. M. Intercalation-enhanced electric polarization and information of nano-layered particles. *Europhysics Letters* **2006**, *74*, 438. [CrossRef]
- ¹⁰ Hemmen, H.; Rolseth, E. G.; Fonseca, D. M.; Hansen, E. L.; Fossum, J. O.; Plivelic, T. S. X-ray Studies of Carbon Dioxide Intercalation in Na-Fluorohectorite Clay at Near-Ambient Conditions. *Langmuir* **2012**, *28*, 1678. [CrossRef] [PubMed]
- ¹¹ Tenorio, R. P., Engelsberg, M., Fossum, J. O.; da Silva, G. J. Intercalated Water in Synthetic Fluorohectorite Clay. *Langmuir* **2010**, *26*, 9703. [CrossRef] [PubMed]
- ¹² Tenorio, R. P., Alme, L. R., Engelsberg, M., Fossum, J. O.; Hallwass, F. Geometry and dynamics of intercalated water in Na-fluorohectorite clay hydrates. *The Journal of*

Physical Chemistry C **2008**, *112*, 575. [\[CrossRef\]](#)

¹³ Ringdal, N. I., Fonseca, D. M., Hansen, E. L., Hemmen, H.; Fossum, J. O. Nematic textures in colloidal dispersions of Na-fluorohectorite synthetic clay. *Physical Review E* **2010**, *81*, 041702. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)

¹⁴ 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* **2010**, *82*, 036315. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)

¹⁵ da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Måløy, K. J.; Lutnaes, S. B. Synchrotron X-rays scattering studies of water intercalation in a layered synthetic silicate. *Physical Review E* **2002**, *66*, 1. [\[CrossRef\]](#)

¹⁶ Brandy, G. W.; Brown, G.; *Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-ray Identification* Mineralogical Society, London, 1980, Vol. 5, Chap. 4, p. 257

¹⁷ Guinebretière, R.; *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. 351 (Wiley-ISTE, 2013).

¹⁸ Langford, J. I. A. R. A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function. *Journal of Applied Crystallography* **1978**, *11*, 10. [\[CrossRef\]](#)

¹⁹ Thompson, P., Cox, D. E. & Hastings, J. B. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. *Journal of Applied Crystallography* **1987**, *20*, 79. [\[CrossRef\]](#)

²⁰ Hammon, C.; *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, 2009.

²¹ Grassi, G.; Michels, L.; Rozynek, Z.; Altoé, M. A. S.; dos Santos, E. C.; da Fonseca, C. L. S.; Droppa Jr., R.; Gholamipour-Shirazi, A.; Fossum, J. O.; da Silva, G. J. Cation exchange dynamics confined in a synthetic clay mineral. *The European Physical Journal Special Topics* **2014**, *223*, 1883. [\[CrossRef\]](#)

²² Hemmen, H.; Ringdal, N. I.; de Azevedo, E. N.; Engelsberg, M.; Hansen, E. L. Méheust, Y.; Fossum, J. O.; Knudsen, K. D. The Isotropic-Nematic Interface in Suspensions of Na-Fluorohectorite Synthetic Clay. *Langmuir* **2009**, *25*, 12507. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)