



SIMULAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA MONTMORILONITA SECA E COM ÁGUA ADSORVIDA

C. G. Fonseca¹; A. A. Leitão¹

1-Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora
Campus Universitário, Bairro Martelos – CEP: 36036-330 – Juiz de Fora- MG – Brasil
Telefone: (32) 3229-3310 – Fax: (32) 3229-3314 – Email: carla.grijo@ice.ufjf.br

RESUMO: A maioria dos usos tecnológicos das montmorilonitas estão relacionadas com as reações que ocorrem no espaço interlamelar. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , que equilibram as cargas negativas nas lamelas 2:1, são comumente hidratados e podem ser trocados. Os principais elementos da hidratação interlamelar são a interação das superfícies da argila com moléculas de água e cátions trocáveis e atividade das moléculas de água no sistema argila-água. Uma volumosa literatura existe sobre a hidratação de cátions interlamelares, portanto a proposição de modelos estruturais representativos das montmorilonitas torna-se uma ferramenta útil para investigar a influência de moléculas de água adsorvidas na região interlamelar em comparação com o material anidro. O modelo foi proposto utilizando condições periódicas de contorno e cálculos *ab initio* dentro da teoria do funcional da densidade (DFT). Informações estruturais da montmorilonita a partir de experimentos foram utilizadas para verificar a validade do modelo teórico. Nossos resultados mostraram bom acordo para o padrão de raios X de pó e infravermelho.

PALAVRAS-CHAVE: Montmorillonita; simulação; DFT; adsorção de água, troca catiônica.

ABSTRACT: Most the technological uses of montmorillonites are related to reactions that take place in the interlayer space. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , which balance the negative 2:1 layer charge, are commonly hydrated and exchangeable. The main elements of interlayer hydration are the interaction of clays surfaces with water molecules and interlayer cation and water activity in the clay-water system. A voluminous literature exists on the hydration of interlayer cations, therefore the proposition of structural models representative of montmorillonites becomes a useful tool to investigate the influence of adsorbed water molecules in the interlayer in comparison to the anhydrous material region. The model was proposed using periodic boundary conditions and *ab initio* density functional theory (DFT) calculation. The structural information of montmorillonite from experiments were used to verify the validity of theoretical model. Our results showed good agreements to the powder X-ray pattern and infrared spectroscopy.

KEYWORDS: Montmorillonite; simulation; DFT; adsorption of water, cation exchange.

1. INTRODUÇÃO

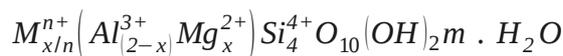
Dentre os minerais mais abundantes encontrados na superfície da Terra, estão as argilas, material natural de textura terrosa e granulação fina. As argilas são divididas em duas classes: argilas catiônicas e argilas aniônicas, e seus principais representantes são as

montmorilonitas e os hidróxidos duplos lamelares respectivamente.

As montmorilonitas, também conhecidas como argilas esmectitas, pertencem ao grupo dos filossilicatos 2:1, estrutura constituída de duas folhas tetraédricas de sílica (T) com uma folha central octaédrica de alumina (O) que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas (TOT). O empilhamento destas



placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals, e entre as placas há a região interlamelar na qual residem cátions trocáveis em geral hidratados como Na⁺, K⁺ e Ca²⁺, com a função de compensar as cargas negativas geradas pelas substituições isomórficas que ocorrem no retículo, geralmente Al³⁺ por Mg²⁺ e/ou Si⁴⁺ por Al³⁺ (Jha, 2013). A composição química da montmorillonita é dada por:



em que M representa os cátions que ocupam a região interlamelar, x é a fração de átomos de Al que foi substituída por átomos de Mg na camada octaédrica. A carga superficial e a hidratação dos cátions interplanares contribuem para o aumento da distância basal quando em presença de água. A montmorillonita possui uma rede capaz de sofrer expansão, na qual as superfícies das camadas estão disponíveis para hidratação e troca de cátions. A caracterização das esmectitas normalmente é feita observando-se o plano de difração 001, que corresponde ao espaçamento basal. O valor de espaçamento d correspondente ao pico 001 de uma esmectita pode variar de 12 a 15 Å, em função da substituição isomórfica e dos tipos de cátions de troca, e 10 Å para as anidras. Quando moléculas são intercaladas na região interlamelar ou ocorre um inchamento por conta da adsorção de um número elevado de moléculas de água a distância basal é ainda maior que 15 Å (Bergaya, 2006). A estrutura representativa destes compostos pode ser visualizada na Figura 1.

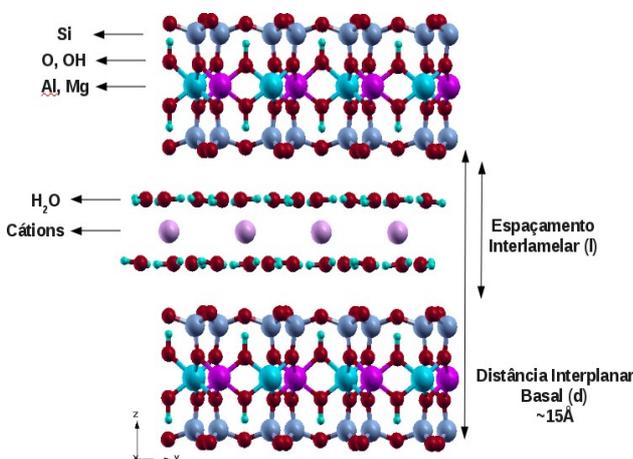


Figura 1. Representação esquemática da estrutura da montmorillonita.

A facilidade em trocar os cátions interplanares reflete-se numa capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100 g, e as principais propriedades tecnológicas das esmectitas completam-se com as elevadas áreas superficiais, que podem atingir 800 m²/g.

Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorillonita estão presentes na região interlamelar e 20% se encontram nas lamelas. Consequentemente, estas argilas apresentam alta capacidade de troca catiônica, o que faz delas eficientes adsorventes, em particular, na retirada de íons metálicos do ambiente. Estes metais são responsáveis pela contaminação dos organismos vivos, através da contaminação da água e do solo. Esses materiais tem ampla aplicabilidade industrial, como catalisadores, suporte e precursores de catalisadores, como adsorventes, trocadores iônicos, etc o que levou um número considerável de pesquisadores ao estudo dos aspectos estruturais, de síntese e propriedades destes compostos (Bergaya, 2006).

Existe uma volumosa literatura sobre a hidratação dos cátions interlamelares (Shi, 2013; Zheng, 2011), supõe-se que os complexos de hidratação das esmectitas ocorrem devido a um número discreto de lamelas de água, normalmente de 0 a 3 lamelas, que são afetadas pela energia de hidratação do cátion interlamelar, polarização das moléculas de água pelos cátions, tamanho e morfologia das partículas da esmectita entre outros fatores. É relatado a formação de um complexo de esfera externa, em que o cátion interlamelar é completamente cercado por moléculas de água e interage com a superfície do mineral através das águas ligantes (Bergaya, 2006). A estrutura pouco cristalina dificulta a completa determinação estrutural via Difração de raios X (DRX), neste sentido a simulação computacional fornece uma alternativa para se determinar as posições mais prováveis dos cátions nas lamelas, assim como a posição e a quantidade de moléculas de água. Costa et. al. (Costa, 2010) utilizando cálculos quânticos DFT com condições periódicas de contorno conseguiram prever com acurácia propriedades cristalográficas e eletrônicas dos hidróxidos duplos lamelares.

Portanto, baseado nos trabalhos de Costa et. al. (Costa, 2010; Costa 2011), torna-se factível a proposição de supercélulas de montmorillonita que permitam a descrição das lamelas tetraédricas e octaédricas e da região interlamelar. A modelagem destes compostos pode ser feita utilizando como



base a estrutura da pirofilita, filossilicato 2:1 com a seguinte fórmula química $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]$, através da substituição isomórfica de átomos de Al por átomos de Mg na lamela octaédrica e intercalação de cátions como Na^+ e água na região interlamelar para neutralizar a carga, gerando a estrutura mostrada na Figura 1. Este modelo é amplamente adotado em vários estudos (Shi, 2013; Cygan 2004; Viani, 2002). A modelagem fornece a possibilidade de determinar as posições mais prováveis dos cátions nas lamelas, a diferença de densidade de carga entre lamela e diferentes cátions intercalados, assim como a posição e a quantidade de moléculas de água adsorvida, mediante investigação dos modos vibracionais das moléculas de água no interior da lamela via espectroscopia no infravermelho (IV). A validação destas estruturas pode ser obtida por meio da comparação entre difratogramas de raios X, espectros de IV e Ressonância Magnética Nuclear dos núcleos Al e Si simulados com dados experimentais.

2. OBJETIVOS

Neste trabalho serão realizados cálculos ab initio para propor modelos estruturais para as montmorilonitas. Etapa mais relevante, visto que deseja-se estudar propriedades de interesse. Testar os modelos propostos, confrontado suas características com propriedades disponíveis na literatura, como parâmetros de rede, dados de difração de raios X e infravermelho. Investigar a influência das moléculas de água adsorvidas na região interlamelar e o material anidro.

3. METODOLOGIA

Este trabalho está sendo desenvolvido com o pacote Quantum-ESPRESSO (Giannozzi, 2009), que é um software livre distribuído sobre a licença pública geral GNU GPL (do inglês, General Public Licence), cujo programa principal PWscf (do inglês, Plane-Waves Self Consistent Field) permite calcular energia total, densidade de carga e estrutura eletrônica de moléculas e sólidos com condições de contorno periódicos. Este pacote é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT do inglês, Density Functional Theory) (Hohenberg 1964, Kohn 1965) e utiliza pseudopotenciais e um conjunto de bases de autofunções dado por ondas planas. O efeito de

troca e correlação foi incluído com o funcional de troca e correlação do tipo GGA-PBE (do inglês, Generalized Gradient Approximation - Perdew-Burke-Ernzerhof) (Perdew, 1996). Para gerar o pseudopotencial, foi utilizado o método de Vanderbilt (Vanderbilt, 1990).

O conjunto de base de ondas planas foi truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor que a energia de corte, que foi determinada por cálculos de convergência da energia eletrônica total em função da energia de corte da base de ondas planas. O valor escolhido foi 65 Ry.

A amostragem de pontos na Primeira Zona de Brillouin foi escolhida utilizando o critério de Monkhorst-Pack (Monkhorst, 1976), diminuindo enormemente o número de pontos necessários. Esta representação é feita com um número finito de pontos, ou seja, uma amostragem, para calcular o potencial eletrônico e, conseqüentemente, a energia do sólido (Payne, 1992). O valor irá variar de acordo com o tamanho da célula unitária a ser determinada, para o sistema em questão foi utilizada uma amostragem de $3 \times 2 \times 1$.

Os parâmetros de rede de todas as estruturas deste trabalho foram encontrados pela minimização da energia e das forças nos átomos para a otimização de geometria. O cálculo de vibrações está sendo realizado para as estruturas otimizadas a fim de verificar a validade da geometria otimizada como mínimo real ou um estado de transição. A partir dos resultados de autovalores de em termos de números de onda e das intensidades de transição entre o estado fundamental de cada modo normal e o primeiro excitado, serão construídos espectros vibracionais simulados como feitos na referência (Costa, 2011).

Os estudos de diferença de densidade de carga eletrônica estão sendo feitos a partir de pós processamento dos cálculos de otimização das estruturas da montmorilonita com água adsorvida e da desidratada.

4. RESULTADOS

A modelagem destes compostos foi feita utilizando como referência a estrutura da pirofilita de acordo com (Shi, 2013; Cygan 2004; Viani, 2002), como descrito na introdução. A comparação entre os parâmetros de rede calculado e experimental da montmorilonita hidratada, pode ser visualizado na Tabela 1.



Tabela 1. Parâmetros de rede calculado e experimental da montmorilonita hidratada.

Parâmetro	MMT-H (calc)	MMT-H (exp)*
$a/\text{Å}$	5,32	5,18
$b/\text{Å}$	9,13	8,98
$c/\text{Å}$	15,43	15,00
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	91	90
$\gamma/^\circ$	90	90

*Viani et. al. (2002)

Todos os parâmetros geométricos foram minimizados, produzindo uma célula unitária compatível com a experimental. Os desvios observados são pequenos e não são suficientes para ocasionar uma distorção significativa na rede.

Foi feita também a otimização para a montmorilonita desidratada, e o espaçamento basal obtido foi de 9,80Å compatível com os dados experimentais que reportam um parâmetro c de 9,55Å para a montmorilonita de sódio desidratada (Bérend, 1995). A estrutura otimizada da MMT pode ser visualizada na Figura 2.

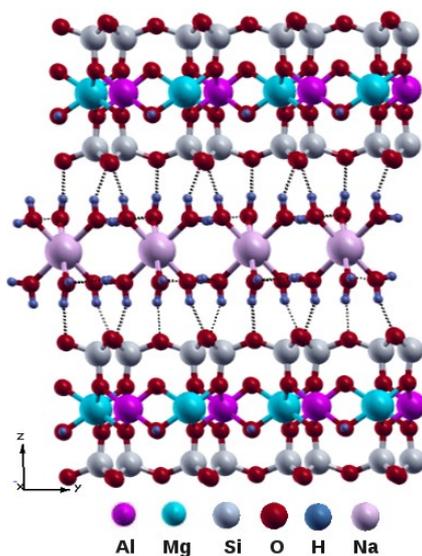


Figura 2. Estrutura otimizada da montmorilonita com água adsorvida

Desde que a célula unitária seja conhecida, é possível investigar as propriedades de interesse do material que ela representa.

A análise da difração de raios X de pó foi realizada via simulação, e os resultados foram apresentados na Figura 3, que mostrou que o difratograma da estrutura tem o perfil característico das montmorilonitas experimentais. A reflexão (001) está relacionada com o espaçamento basal e são caracterizados pela alta intensidade. A concordância na descrição deste pico é um bom indicativo da qualidade do modelo. Apesar de alguns pequenos desvios, pode-se concluir que o mineral simulado manteve a estrutura lamelar, sem grandes distorções da sua rede.

A Figura 3 mostra a comparação entre os difratogramas calculado e experimental da MMT.

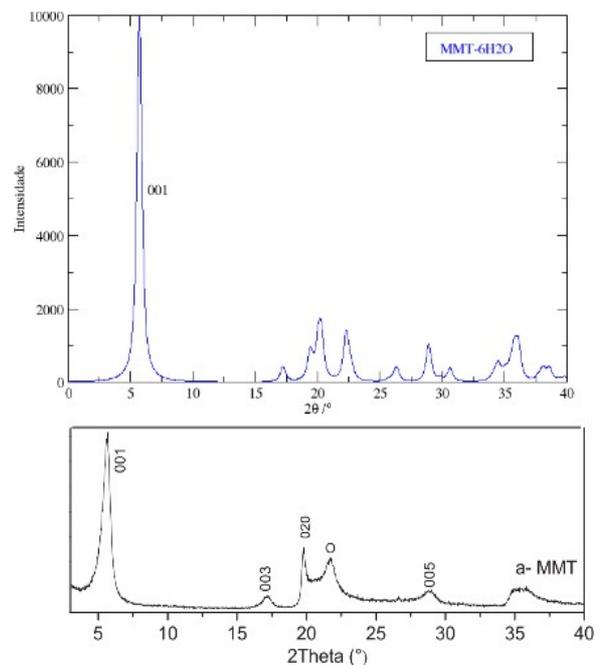


Figura 3. Comparação entre o difratograma de raios X de pó da montmorilonita calculada (em azul) e o experimental (Zatta, 2012).

É esperado que o espaçamento entre as lamelas varie de acordo com o tamanho do cátion intercalado, com a orientação e posição de equilíbrio das espécies intercaladas e as interações intermoleculares que podem existir entre os cátions e as lamelas, entre os cátions e as moléculas de água, entre as próprias moléculas de água e entre as lamelas e as moléculas de água.

O espectro de infravermelho simulado presente na Figura 4A apresenta os picos de



absorção característicos da montmorilonita, se comparado ao infravermelho experimental presente na Figura 4B (Alabarse, 2009). A banda (larga faixa de absorção) de 3621 cm^{-1} e o pico de absorção em 916 cm^{-1} são típicas de esmectitas dioctaédricas. A região entre 3000 e 4000 cm^{-1} contém as frequências de estiramento de OH. A posição (pico) e a forma da banda (faixa de frequência) de estiramento dependem da natureza dos átomos octaédricos com os quais os grupos OH estão coordenados. A banda de 3670 cm^{-1} e o pico 848 cm^{-1} referem-se à ligação Al-OH-Mg. A banda em torno de 3621 cm^{-1} é típica de esmectitas com elevado teor de Al nas posições octaédricas. A banda em 3446 cm^{-1} , por outro lado, deve-se aos grupos OH da água de hidratação, assim como a banda em 1645 cm^{-1} deve-se à deformação angular H-O-H da água (Alabarse, 2009).

superposição das bandas de água. Além disso, namontmorilonita os grupos O-H estruturais também absorvem em 3600 cm^{-1} .

Um caminho para provar a presença de ligação de hidrogênio nas montmorilonitas é investigando os modos vibracionais da moléculas de água intercaladas via espectroscopia no infravermelho (IR), devido ao grande momento de dipolo destas moléculas. No espectro de infravermelho a ligação de hidrogênio pode ser indicada, principalmente, pelo deslocamento das bandas referentes ao estiramento do grupo OH (v-OH) da molécula de água, juntamente com a deformação angular H-O-H ($\delta\text{-H}_2\text{O}$), a qual também é sensível ao ambiente no qual a molécula está inserida.

Se a molécula de água não está sob a interação da ligação de hidrogênio, como a molécula de água no estado vapor, ela pode ser detectada no espectro de IR como uma banda larga na região de 3756 cm^{-1} e outra menos intensa em 1595 cm^{-1} relacionadas com o v-OH e o $\delta\text{-H}_2\text{O}$, respectivamente. Se por outro lado, se as moléculas de água estão interagindo por ligações de hidrogênio, como na água líquida, os mesmos modos de vibração serão encontrados em 3455 cm^{-1} e 1645 cm^{-1} , ou em torno de 3255 cm^{-1} e 1655 cm^{-1} , quando se investigar as moléculas de água no estado sólido. Genericamente, moléculas de água com forte ligação de hidrogênio apresentam sua banda referente ao v-OH deslocado para comprimentos de onda menores que 3420 cm^{-1} e as da $\delta\text{-H}_2\text{O}$ acima de 1640 cm^{-1} (LI, 2006).

As frequências observadas para a água são referentes à primeira camada de água ligada ao cátion trocável e está aparentemente envolvida em ligações de hidrogênio fracas.

Também foi possível investigar qualitativamente a interação eletrostática entre a lamela e as espécies intercaladas com o estudo de diferenças de densidade de carga. Este estudo nos permite analisar o tipo de adsorção que pode estar ocorrendo no material.

A diferença de densidade de carga mostrada na Figura 5 foi calculada através da seguinte equação:

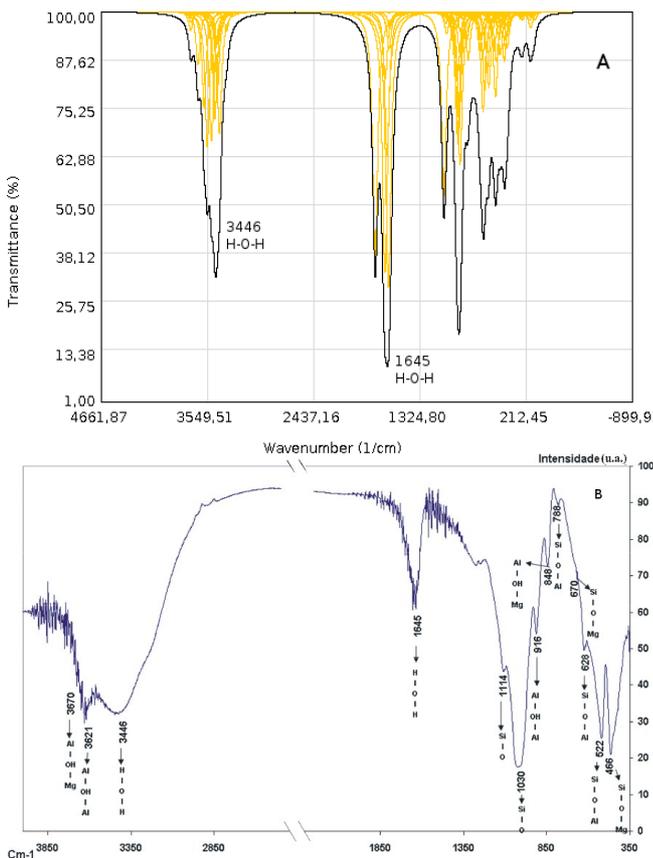


Figura 4. Espectros de Infravermelho da montmorilonita simulado (A) e experimental (B) (Alabarse, 2009).

Como pode ser observado, o espectro de infravermelho da água interlamelar na região de estiramento da ligação O-H é complexo devido à

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{MMT} - (\rho(\vec{r})_{lam} - \rho(\vec{r})_C) - \sum_{j=1}^N \rho(\vec{r})_{H_2O_j}$$



em que, $\rho(\vec{r})_{MMT}$ é a densidade da montmorilonita estudada, $\rho(\vec{r})_{lam}$ é a densidade da lamela, $\rho(\vec{r})_C$ é a densidade do cátion e $\sum_{j=1}^N \rho(\vec{r})_{H_2O_j}$ é a densidade de cada molécula intercalada. Para a montmorilonita desidratada foi utilizada a mesma equação mas sem o termo que calcula a contribuição da densidade das moléculas de água. A diferença de densidade de carga desse sistema pode ser visualizado na Figura 7.

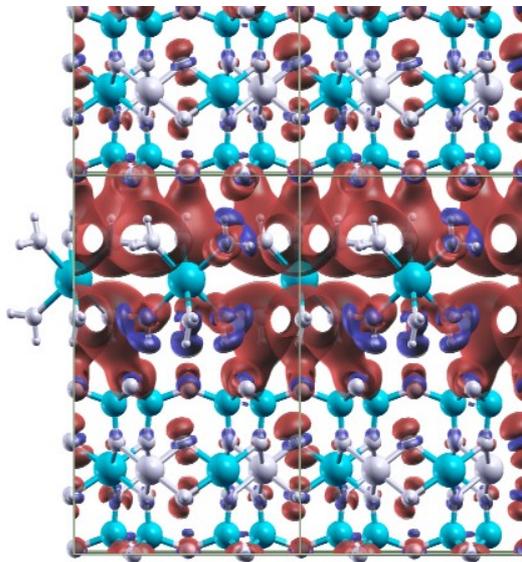


Figura 5. Diferença de densidade de carga calculada para a montmorilonita com água adsorvida. A densidade de carga flui da região azul para a vermelha.

Pode ser observado que as moléculas de água interagem mais fortemente com o cátion trocável e menos fortemente umas com as outras, ou seja, as águas adsorvidas na região interlamelar e coordenadas aos cátions são fortemente polarizadas pelos cátions trocáveis.

Foi feita também a diferença de densidade de carga, para entendermos como se dá a interação da lamela com a região interlamelar, através da seguinte equação:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{MMT} - (\rho(\vec{r})_{lam} - \rho(\vec{r})_{Cátion-H_2O})$$

em que $\rho(\vec{r})_{Cátion-H_2O}$ é a densidade da região interlamelar composta por cátions e moléculas de água. O resultado pode ser visualizado na Figura 6.

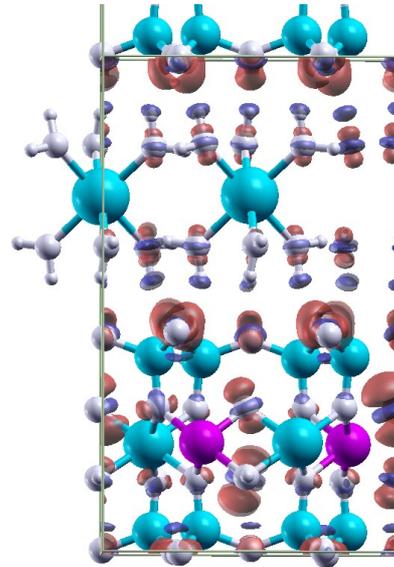


Figura 6. Diferença de densidade de carga calculada para a montmorilonita com moléculas de água adsorvida, mas com foco na interação entre a lamela e a região interlamelar como um todo. A densidade de carga flui da região azul para a vermelha.

Como se pode observar, existe uma interação entre os oxigênios da lamela e as espécies intercaladas que é indicado pelas regiões azuis e vermelhas que representam a diminuição e o ganho de densidade de carga, respectivamente.

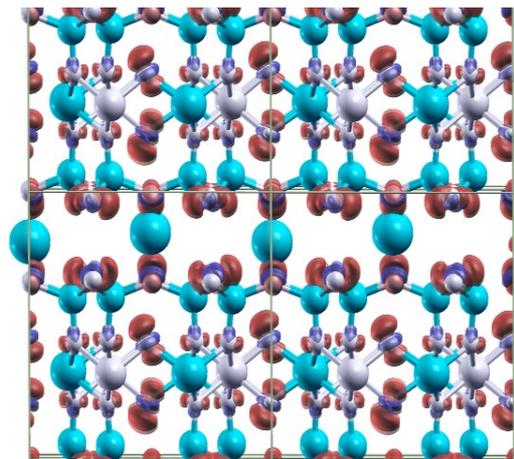


Figura 7. Diferença de densidade de carga calculada para a montmorilonita desidratada. A densidade de carga flui da região azul para a vermelha.

Para o composto desidratado não se observa transferência de carga entre a lamela e o cátion.



5. CONCLUSÕES

Entre as camadas estruturais existem moléculas de água com arranjos orientados e regulares coordenando os cátions trocáveis.

A análise da difração de raios X de pó mostrou que o difratograma da estrutura com moléculas de água adsorvidas tem o perfil característico das montmorilonitas experimentais, com parâmetros de rede condizentes com os reportados.

As frequências observadas para a água são referentes à primeira camada de água ligada ao cátion trocável e está aparentemente envolvida em ligações de hidrogênio fracas. Verifica-se bom acordo entre os espectros de infravermelho experimental e calculado, sendo observados os principais picos de absorção característicos da montmorilonita.

Os resultados obtidos via Infravermelho e através dos cálculos de diferença de densidade de carga indicam que as moléculas de água estão interagindo por ligações de hidrogênio nas montmorilonitas propiciando uma organização no interior das lamelas.

Os cátions trocáveis controlam a adsorção de água na superfície da argila em baixa quantidade mas a influência das superfícies de siloxano na água não pode ser negligenciada, especialmente em grande quantidade de água, visto que há interação entre a lamela e as moléculas de água.

6. AGRADECIMENTOS



7. REFERÊNCIAS

ALABARSE, F. G.; Análise da estabilidade estrutural da esmectita sob altas pressões e altas temperaturas. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

BÉREND, I.; CASES, J.; FRANÇOIS, M.; URIOT, J.; MICHOT, L.; MASON, A.; THOMAS, F.; Mechanism of adsorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The Li^+ ,

K^+ , Rb^+ and Cs^+ - exchanged forms. *Clay and Clays Miner.*, v. 43, n° 3, p. 324-336, 1995.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; and LGALY G.; Handbook of Clay Science; Elsevier Ltd, Vol.1, 2006.

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.; Structural Model Proposition and Thermodynamic and Vibrational Analysis of Hydrotalcite-Like Compounds by DFT Calculations. *J. Phys. Chem. C*, v. 114, p. 14133-14140, 2010.

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.; Ab Initio simulation of changes in geometry, electronic structure, and Gibbs free energy caused by dehydration of hydrotalcites containing Cl^- and CO_2^- counteranions. *J. Phys. Chem. C*, v. 115, p. 3531-3537, 2011.

CYGAN, T. T.; LIANG, J.; KALINICHEV, A. G.; Molecular Models of Hydroxide, oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field. *J. Phys. Chem. B*; V. 108, P. 1255-1266, 2004.

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; et. al. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials; *J. Phys. Condes. Mater.*; v. 21; p. 395502-395521; 2009.

HOHENBERG, P; KOHN, W ; Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*; v. 136; n. 3B; p. 864-B871, 1964.

JHA, A.; GARADE, A. C.; SHIRAI, M.; RODE, C. V.; Metal cation-exchanged montmorillonite clay as catalysts for hydroxyalkylation reaction. *App. Clay Sci.*, v. 74, p. 141-146, 2013.

LI, H.; MA, J.; EVANS, D. G.; ZHOU, T.; LI, F.; DUAN, X.; Molecular dynamics modeling of the structures and binding energies of α -nickel hydroxides and nickel-aluminum layered double hydroxides containing various interlayer guest anions. *Chem. Mater.* v. 18, p. 4405-4414, 2006.



MONKHORST, H. J.; PACK, J. D.; Special points for Brillouin-Zone integrations. *Phys. Rev. B*; v.13; n. 12; p. 5188-5192; 1976.

PAYNE, M. C.; TETER, M.P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T. A.; JOANNOPOULOS, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations - molecular-dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* v. 64; n. 4; p. 1045-1097; 1992.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M.; Generalize gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77; n.18; p. 3865; 1996.

SHI, J.; LIU, H.; LOU, Z.; ZHANG, Y.; MENG, Y.; ZENG, Q.; YANG, M.; Effect of interlayer counterions on the structures of dry montmorillonites with $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ substitution. *Comp. Mat. Sci.*, V. 69, p. 95-99, 2013.

VANDERBILT, D.; Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*; v. 41; n. 11; p. 7892-7895; 1990.

VIANI, A.; GUALTIERI, A.; ARTIOLI, G.; The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns. *Am. Miner.*, v. 87, p. 966-975, 2002.

ZATTA, L.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F.; Acid Activated Montmorillonite as Catalysts in Methyl Esterification Reactions of Lauric Acid. *J. of Oleo Sci.*, v. 61, (9), p. 497-504, 2012.

ZHENG, Y.; ZAOUI, A.; How water and counterions diffuse into the hydrated montmorillonite. *Sol. State Ionics*; v. 203 p. 80-85, 2011.