

# Physicochemical properties of montmorillonite (MMT): first principles studies.

Camila Raiane Ferreira<sup>1</sup> (PG)\*, Celso V. Santilli<sup>1</sup> (PQ), Sandra H. Pulcinelli<sup>1</sup> (PQ), Pablo D. Borges<sup>2</sup> (PQ).  
\*camilaraiane@yahoo.com.br

<sup>1</sup> Unesp - Instituto de Química - Campus de Araraquara - Laboratório de Físico-Química dos Materiais.

<sup>2</sup> UFV – Universidade Federal de Viçosa – Campus Rio Paranaíba

Palavras Chave: Montmorilonita, cálculos ab initio, DFT.

## Abstract

Coupling of theoretical and experimental results to understand physicochemical properties of MMT and nanocomposites.

## Introdução

A argila montmorilonita (MMT) é um silicato mineral lamelar facilmente encontrado na natureza, em sua forma hidratada ou anidra. Cada lamela é composta por duas camadas tetraédricas de sílica que envolvem uma camada octaédrica de alumina unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas. O alumínio  $Al^{3+}$  da camada octaédrica pode eventualmente ser substituído por outros cátions (tipicamente  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{2+}$ ), gerando cargas negativas que são revertidas com a inclusão de cátions de troca entre as lamelas da argila. Quando os cátions sódio estão presentes entre as lamelas, a argila é chamada de montmorilonita sódica (MMT- $Na^+$ ). Materiais deste tipo podem ser sintetizados visando criar estruturas com propriedades térmicas e mecânicas que não estão presentes nos sistemas naturais. Por exemplo, nanocompósitos de matriz polimérica apresentam notáveis propriedades físico-químicas e possibilitam sua aplicação em diversas áreas, como catálise, adsorção, eletroquímica, biológica e medicinal. Para o entendimento da estrutura e propriedades de nanocompósitos, um estudo preliminar da estrutura do composto montmorilonita é conveniente. Este trabalho investigou, através de cálculos ab initio e de medidas espectroscópicas, as propriedades físico-químicas da MMT- $Na^+$  isomorficamente substituída por  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{2+}$ , e os resultados teóricos foram comparados aos dados experimentais.

## Resultados e Discussão

O estudo teórico foi realizado através de cálculo de primeiros princípios, baseado na teoria do funcional da densidade na aproximação da densidade local (LDA) para o termo de troca-correlação. Foi utilizado o método de pseudopotenciais construídos no formalismo PAW (Projector-Augmented Wave). Para a relaxação iônica foram utilizados os algoritmos quasi-newton e gradiente conjugado. Para a realização dos cálculos foi utilizado o código computacional VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) onde todo o formalismo teórico acima citado está implementado. As estruturas finais de equilíbrio foram obtidas adotando como critério de convergência para forças residuais de Hellman-

Feymann, valores menores que 10 meV/Å. Foi utilizado um conjunto de pontos K's (Monkhorst-Pack) 4x2x2 para o estudo da montmorilonita isomorficamente substituída com  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{2+}$ , em ambos os casos intercalada com  $Na^+$ . Para a simulação do sistema foi aplicada a técnica de supercélula, grupo espacial foi C2/m. Os parâmetros estruturais calculados a partir da estrutura cristalina mostrada na figura 1 são:  $a = 5,41 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,00 \text{ \AA}$  e  $c = 10,08 \text{ \AA}$ . A cela unitária utilizada para o cálculo da estrutura eletrônica inclui 41 átomos respeitando a fórmula ideal:  $M_x^{2+}Al_3Si_8O_{24}H_4Na$ . Propriedades eletrônicas foram obtidas a partir do cálculo da estrutura de bandas de energia e da densidade de estados, mostrando gap direto no ponto gama em torno de 5,0 eV para MMT-Mg enquanto para MMT-Fe o gap é modificado devido a presença da impureza (Fe) que acaba inserindo níveis de defeito populado na região do gap e fazendo o nível de Fermi subir. Nesse caso o gap entorno de 4,0 eV só fica claro quando se realiza o cálculo com funções híbridas. Por outro lado, amostras de argila MMT sódica natural (Cloisite®) foram estudadas por espectroscopia. Os resultados experimentais obtidos por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis comprovam, empregando o método de Tauc, o valor de 4,0 eV para a banda proibida deste material.

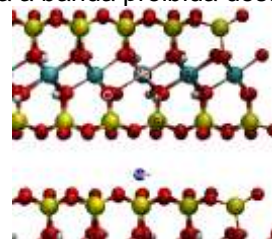


Figura 1. Representação da estrutura cristalina da montmorilonita sódica isomorficamente substituída por magnésio.

## Conclusões

A compatibilidade entre os resultados teóricos e experimentais obtidos para a MMT fornecem excelente base para o estudo comparativo de materiais compostos por argila e polímeros, os nanocompósitos de interesse futuro.

## Agradecimentos

A CAPES pelo suporte financeiro.

<sup>1</sup>Stackhouse S.; Coveney P. V. e Sandre, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11764-11774.

<sup>2</sup>Wungu D. K.; Aspera M. S.; David Y. M.; Dipojono K. H.; Nakanishi H. e Kasai H. *J. of Nanoscience and Nanotechnology.* **2011**, *11*, 2793-2801.