

CZU: 546.62: 661.862

STRATUL DUBLU ELECTRIC AL MONTMORILONITULUI.

I. INFLUENȚA INTERCALĂRII CU OLIGOMERI DE ALUMINIU

Vasile RUSU

Institutul de Chimie al AȘM

A fost dezvoltat criteriul pentru delimitarea caracteristicilor stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și suprafeței laterale ale montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu și au fost determinate caracteristicile stratului dublu electric în modelul Stern. În funcție de cazul analizat, pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale sau în proximitatea suprafeței laterale pot fi estimate caracteristicile stratului compact – potențialul Stern Ψ_δ , energia de adsorbție specifică chimică \emptyset , densitatea de sarcini σ_c .

Cuvinte-cheie: Al-montmorilonit intercalat, suprafață bazală, suprafață laterală, strat dublu electric.

EDL FOR MONTMORILLONITE. I. THE INFLUENCE OF Al-PILLARING

It was developed the criterion for delimiting of characteristics for electric double layer (EDL) close to the basal surface and edge surface of pillared Al-montmorillonite, and the EDL characteristics in the Stern model were determined. Depending on the case, for EDL close to the basal surface or edge surface, the main characteristics of Stern layer can be estimated, i.e. the Stern potential Ψ_δ , chemical specific adsorption energy \emptyset and charge density σ_c .

Keywords: pillared Al-montmorillonite, basal and edge surfaces, electrical double layer.

Introducere

Generalități

Apariția sarcinilor pe suprafața particulelor în sisteme acvatice naturale sau în soluri este analizată mai frecvent sub aspectul a trei categorii principale de surse: (i) sarcina structurală permanentă (σ_0), cauzată de substituțiile izomorfe în structura mineralelor, (ii) sarcina protonică (σ_H), cauzată de adsorbția protonilor și (iii) sarcina netă a ionilor adsorbiți (Δq) [1-4]. Determinarea relației $\sigma_0 \div \psi_0$ sau îmbinarea caracteristicilor $\sigma_0 \div \text{pH}$ și $\psi_0 \div \text{pH}$ ar completa determinarea parametrilor modelului stratului dublu. Analiza acestei relații, conform modelului Gouy-Chapman, în principiu reprezintă un caz simplu pentru mineralele argiloase, îndeosebi pentru montmorilonit, provocând un șir de întrebări, în primul rând legate de interpretarea chimiei suprafeței solidului și de caracteristicile electrostatice [5].

Densitatea de sarcini pe suprafața laterală a montmorilonitului este considerată a fi formată din două contribuții, una constituind sarcinile cauzate de protonarea/deprotonarea grupărilor pe suprafața laterală ($\sigma_{H, \text{Sup. Lat}}$), iar alta cauzată de substituțiile izomorfe structurale în apropierea suprafeței laterale ($\sigma_{\text{Str., Sup. Lat}}$) a mineralului [5]. Contribuția $\sigma_{\text{Str., Sup. Lat}}$ este considerată de ordinul $\sigma_0 \pm 50\%$ (densitatea de sarcini pe suprafața bazală $\pm 50\%$). În așa mod, delimitarea localizării substituțiilor izomorfe structurale este ipotetică; mai rezonabil este de a considera că densitatea de sarcini, estimată pentru suprafața bazală din considerente cristalochimice, prezintă o caracteristică electrostatică comună pentru suprafața bazală și suprafața laterală ale montmorilonitului [6].

Actualmente, în literatura de specialitate sunt descrise și aplicate diverse modele referitoare la electrostatica mineralelor argiloase, inclusiv a montmorilonitului, fiind menționate un șir de motivații [5]. În primul rând, potențialul suprafeței laterale a mineralelor rămâne o mărime ce nu poate fi deocamdată direct măsurată, fiind un parametru intrinsec al modelelor, dependent de mai mulți factori, inclusiv densitățile de sarcini pe suprafețele bazale și laterale. Calculele teoretice recente demonstrează prezența pe suprafețele laterale a unui șir de grupări (-O, -OH, -OH₂), coordonate cu atomi de siliciu (grupări silanole, $\equiv \text{Si-OH}_n$), aluminiu (grupări aluminole, $\equiv \text{Al-OH}_n$), siliciu și aluminiu ($\equiv \text{AlSi-OH}_n$, $\equiv \text{AlAl-OH}_n$); cu toate acestea, densitatea pozițiilor și detaliile cristalografiei suprafeței laterale rămân incerte [5].

Modelul Stern

Conform teoriei Stern [7], zona din apropierea suprafeței solidului în soluție apoasă se împarte în două regiuni (Fig. 1a, 1b). Prima o constituie un strat imobil de contraioni în proximitatea suprafeței, definit actualmente stratul compact Stern. A doua regiune este partea difuză a stratului dublu (stratul Gouy difuz), cauzată de efectul de dezordine al mișcării termice a ionilor. În viziunea modelului, primul strat de contraioni nu este direct aderat la suprafață, distanța la care se pot apropia ionii atrași spre suprafața electrodului fiind limitată de un strat de molecule de solvent (apă) localizat la suprafață [8,9]. Adsorbția sau interacțiunea acestui strat

de ioni (sau ionii Stern, după [8]) cu suprafața se poate efectua electrostatic; de asemenea, se admite și adsorbția specifică (neelectrostatică) a ionilor, sub influența câmpului forțelor de adsorbție (forțelor moleculare). Căderea de potențial Ψ_0 de la suprafață în soluție este constituită din căderea ($\Psi_0 - \Psi_\delta$) în stratul compact și căderea potențialului Ψ_δ (din planul la distanța δ de la suprafață) în stratul difuz, în care este localizat restul contraionilor. Căderea de potențial în stratul dublu, funcție de distanța de la suprafață în soluție, este concepută liniară până în planul δ , după care scade exponențial în stratul difuz.

În modelul Stern stratul dublu este prezentat, în mod obișnuit, cu un singur strat Helmholtz. Stern a simplificat calculele, ignorând stratul extern Helmholtz (sau considerând aceasta o eroare nesemnificativă), acest model adesea fiind numit modelul „simplu” Stern sau modelul de bază Stern (Fig. 1a). Potențialele ψ_2 (în planul extern Helmholtz, PEH) și ψ_1 (în planul intern Helmholtz, PIH) sunt egale ($\psi_2 = \psi_1 = \psi_\delta$). Stratul intern Helmholtz este definit în hotarele planelor suprafața mineralului (>S) – planul intern Helmholtz (PIH), având capacitatea C_1 . În modelul stratului triplu (sau modelele în 3-plane) sunt incluse două straturi Helmholtz, acest model fiind numit modelul „extins” Stern sau modelul Stern-Grahame [10-12]. Stratul Stern (regiunea internă a stratului dublu) prezintă două condensatoare moleculare în serie (C_1, C_2), stratul intern Helmholtz și stratul extern Helmholtz (Fig. 1c). Stratul intern Helmholtz este definit în hotarele planelor suprafața mineralului (>S sau planul 0) – planul intern Helmholtz (PIH sau planul β), iar stratul extern Helmholtz – în hotarele planelor PIH (β) – planul extern Helmholtz (PEH sau planul d). Stratul Stern este separat de stratul difuz prin planul extern Helmholtz (planul d). Speciile adsorbite specific pe suprafață pot include protoni H^+ , ioni de hidroxil OH^- , metale M^{m+} sau liganzi L^- , formând complecși intrasferici în planul suprafeței. În planul- β se formează complecși extrasferici cu metale M^{m+} , cu liganzi L^- și cu ionii electrolitului de suport (C^+, A^-). Contraionii adsorbiți nespecific (electrostatic) sunt localizați în stratul difuz. Planele electrostatice (0, β , d) definesc dinamica potențialului la interfața mineral – electrolit, de la suprafață (ψ_0) prin planele corespunzătoare (ψ_β, ψ_d).

Modelul „simplu” (sau de bază) Stern este aplicabil într-un interval larg de concentrații ale electrolitului, iar deosebirea lui față de modelul stratului triplu se referă în esență la planul extern Helmholtz. În funcție de tăria ionică a electrolitului, se disting două cazuri-limită ale modelului Stern [12]. La diluarea soluției stratul dublu electric după structură se apropie modelului Gouy-Chapman (crește grosimea stratului difuz, potențialul Ψ_δ și zeta-potențialul), acest caz fiind atribuit la cazul-limită numit *modelul Stern la tărie ionică mică și potențial mic*. La creșterea concentrației soluției, stratul difuz se va contracta tot mai mult (mai mulți contraioni se concentrează în stratul compact, scade potențialul Ψ_δ și zeta-potențialul), iar structura stratului dublu electric se va apropia modelului Helmholtz, acest caz fiind atribuit la cazul-limită numit *modelul Stern la tărie ionică înaltă*, cum este modelul capacității constante [13].

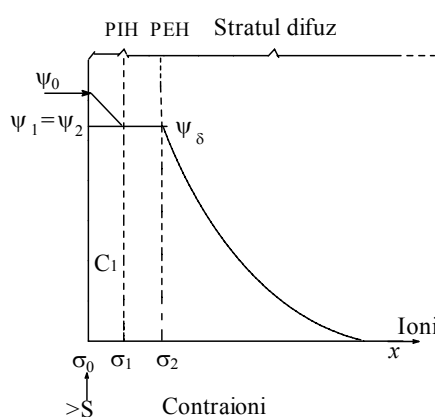


Fig. 1a. Modelul „simplu” Stern sau modelul de bază Stern cu un singur strat Helmholtz. Adaptare după [12].

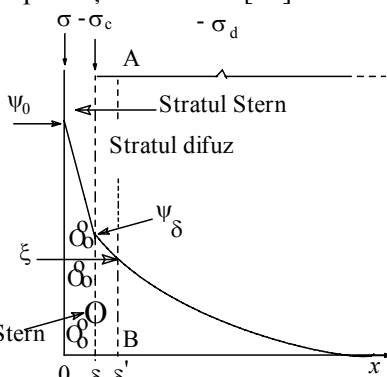
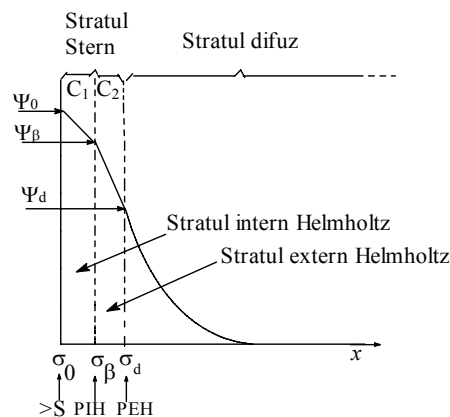


Fig. 1b. Modelul Stern al stratului dublu electric. Contraionii (*ionii Stern*) sunt localizați în planul la distanța δ de la suprafață, stratul compact incluzând un strat de molecule de apă. Planul AB prezintă potențialul zeta ζ la distanța δ' .



Specii adsorbite \longrightarrow Contraioni
 $H^+ C^+$
 $OH^- A^-$
 $M^{m+} M^{m+}$
 $L^- L^-$

Fig. 1c. Amplasarea ionilor, potențialelor, sarcinilor și capacității în modelul stratului triplu (MST) al complecșilor pe suprafața mineralelor. Adaptare după [10,12,14].

Scopul lucrării include definitivarea modelului Stern al stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și suprafeței laterale ale montmorilonitului, delimitarea lor și estimarea caracteristicilor stratului compact – potențialul Stern Ψ_δ , energia de adsorbție specifică chimică \emptyset , densitatea de sarcini σ_c .

Material și metode

Pentru studiu a fost utilizat montmorilonit în formă sodică (zăcăminte din localitatea Ascangel, Republica Georgia), caracterizat prin analize roentgenografice ca o formațiune monominerală [15]. Obținerea H-montmorilonitului s-a efectuat în dinamică (în coloană), prin contactare cu ionit în H-formă [6]. Anterior au fost descrise condițiile de intercalare a montmorilonitului cu oligomeri de aluminiu [16], de asemenea de tratare cu soluție diluată de acid [17]. Titrările alcalimetrice au fost efectuate în condițiile descrise anterior [17]. Prelucrarea finală a datelor s-a efectuat în programul Origin (Microcal Origin, MICROCAL SOFTWARE).

Rezultate și discuții

1. Curbele de pH și ale excesului net de protoni

Protonii din soluție pot fi adsorbiți (sau desorbiți în soluție), afectând sarcina pe suprafața solizilor. Titrările acido-bazice ale mineralele argiloase pot prezenta o informație importantă referitoare la chimia suprafeței solizilor, excesul sau deficiența de protoni fiind un indiciu al reacțiilor de protonare sau deprotonare a grupărilor pe suprafața solidului. Modul de interpretare a datelor din curbele de pH a fost exemplificat anterior pentru studiul H-montmorilonitului [6], fiind determinat un șir de caracteristici, inclusiv excesul net de protoni pe suprafața solidului și densitatea de sarcini pe suprafață, analizată delimitarea straturilor duble ale mineralele argiloase, determinată densitatea de sarcini pe suprafața bazală din considerente cristalo-chimice și a fost estimată densitatea de sarcini pe suprafața laterală a montmorilonitului.

Intercalarea montmorilonitului cu oligomeri de aluminiu și calcinarea lui la temperatura 450°C duce la o reducere pronunțată a acidității adsorbantilor, care în mare măsură poate fi restabilită după tratare cu soluție diluată de acid (Fig. 2a,3a). Curbele excesului net de protoni pentru montmorilonitul intercalat (sau modificat ulterior în H-formă) demonstrează distinct prezența unui punct de intersecție la diferite concentrații ale electrolitului de suport (punctul cu efect zero al sării, PEZS), localizat în domeniul pH-ului 7,3-7,4 (Fig. 2b,3b).

2. Densitatea de sarcini pe suprafață

Procedeele privind determinarea densității de sarcini pe suprafața mineralele argiloase, având cunoscută formula cristalo-chimică a mineralului, este exemplificat în [4,5,18]. Considerând că principala sursă de apariție a sarcinii negative pe suprafață ($-q_s$, moli/g) este cauzată de prezența substituțiilor izomorfe în rețeaua cristalină, procedeul include estimarea cantităților de substituții per unitate de masă a mineralului și estimarea suprafeței lui specifice geometrice. Pentru Na-montmorilonit, aplicat în studiu pentru sinteza adsorbantilor intercalați cu oligomeri de aluminiu, formula cristalo-chimică este $[(Si_8)(Al_{2,76}Fe^{III}_{0,34}Mg_{0,90})O_{20}(OH)_4] \cdot (Ca_{0,05}Na_{0,80})$, având sarcina formulei cristalo-chimice $X = -0,9$, iar principiile calculului densității de sarcini au fost exemplificate anterior [6]. După intercalare, sarcina X a formulei cristalo-chimice rămâne aceeași, dar masa molară pentru Al-montmorilonit se schimbă și trebuie recalculată.

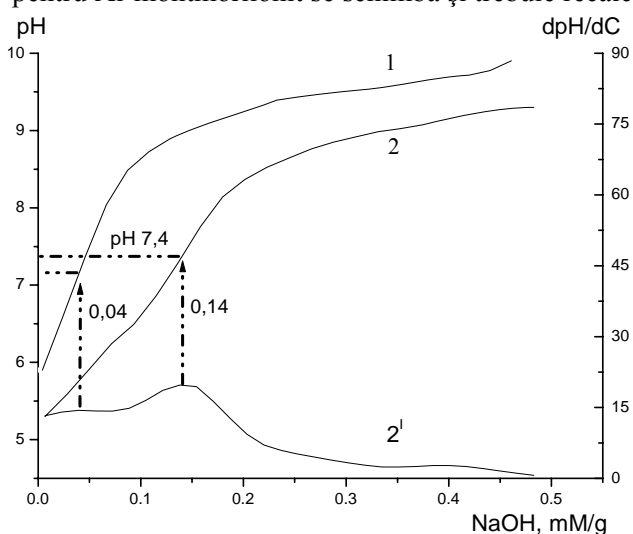


Fig. 2a. Titrația alcalimetrică a Al-montmorilonitului intercalat, funcție de tăria ionică a electrolitului de suport NaCl (1 – 0,3 M, 2 – 1 M). 2' – curba diferențială.

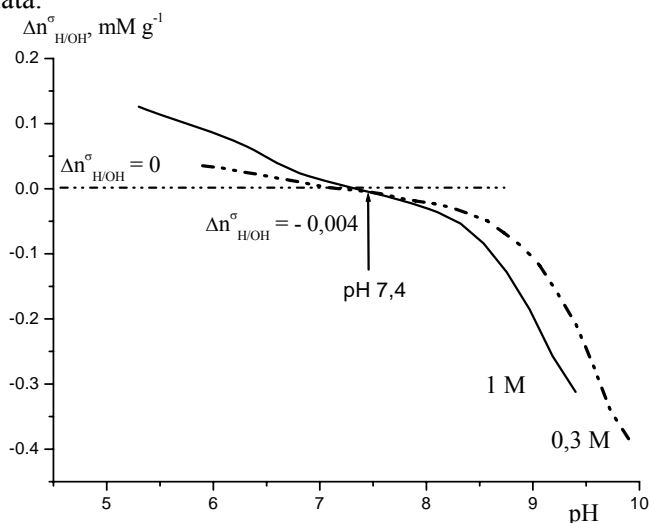


Fig. 2b. Excesul net de protoni $\Delta n^{\sigma}_{H/OH}$ pe suprafața Al-montmorilonitului intercalat, funcție de tăria ionică (electrolit de suport NaCl 0,3 M, 1 M).

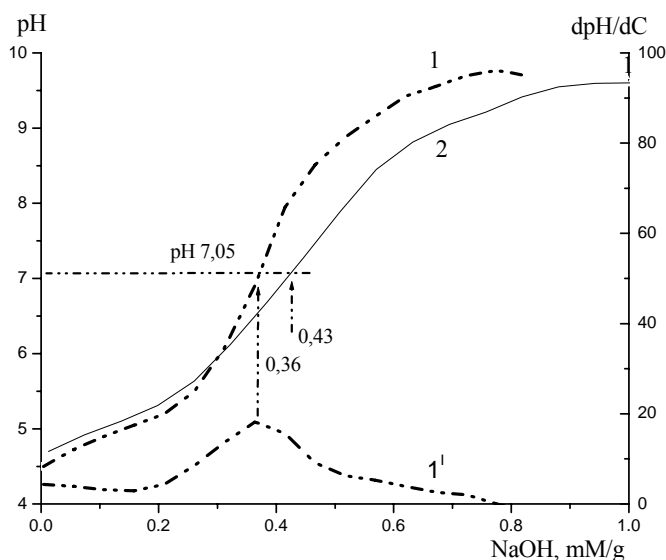


Fig. 3a. Titrarea alcalimetrică a H-Al-montmorilonitului intercalat, funcție de tăria ionică a electrolitului de suport NaCl (1 – 0,3 M, 2 – 1 M). 1' – curba diferențială.

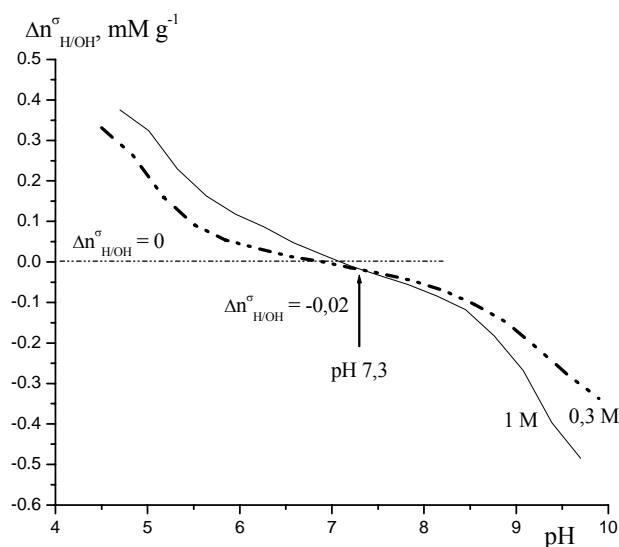
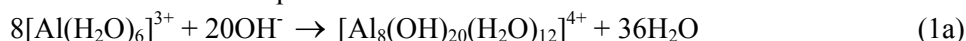


Fig. 3b. Excesul net de protoni $\Delta n_{H/OH}^{\sigma}$ pe suprafața H-Al-montmorilonitului intercalat, funcție de tăria ionică a electrolitului de suport (NaCl 0,3 M, 1 M).

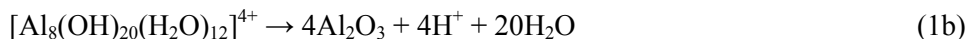
Natura oligomerilor intercalați în spațiul interlamelar al montmorilonitului rămâne discutabilă, fiind posibilă prezența ciclurilor hexagonale, de tipul $[Al_6(OH)_{16,5}]^{1,5+}$ sau, mai probabil, de tipul $[Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}]^{6+}$, a speciilor octamerice $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ sau a cationilor polinucleari de aluminiu $[Al_{13}O_4(OH)_{24}H_{12}]^{7+}$ [19].

În ansamblu, dinamica structurii speciilor oligomerice se modifică pe măsura „îmbătrânirii”, în funcție de raportul molar inițial OH^-/Al^{3+} și de concentrația soluției de $AlCl_3$ folosite pentru obținerea soluțiilor oligomerice [15]. Pentru calcule orientative, se poate admite intercalarea speciilor octamerice $[Al_8(OH)_{20}(H_2O)_{12}]^{4+}$, cu bazicitate de ordinul 5/6, în spațiul interlamelar al Na-montmorilonitului. De rând cu anumite specii predominante, în soluțiile oligomerice sunt prezenți de asemenea dimeri, trimeri, hexameri etc. În acest caz, transformarea ionilor de Al^{3+} în octameri este un proces complex, fiind posibile scindări, condensări, fuzionări etc., și poate fi prezentată schematic. De exemplu:



Pentru neutralizarea sarcinii X a formulei cristalo-chimice ($X = -0,9$) sunt necesare +0,9 sarcini de la oligomeri sau la 1 mol de montmorilonit trebuie cca. 1/4 mol de octameri $[Al_8(OH)_{20}(H_2O)_{12}]^{4+}$. Proporția este orientativă, întrucât, de rând cu speciile octamerice $[Al_8(OH)_{20}(H_2O)_{12}]^{4+}$ predominante, în soluțiile oligomerice sunt posibile și alte specii.

În procesul calcinării (etapă numită „pilonarea” sau „pivotarea” argilei) se produce dehidratarea/dehidroxilarea oligomerilor cu formarea oxidului de aluminiu în spațiul interlamelar al mineralului. În acest caz, de exemplu:



Astfel, după calcinare formula cristalo-chimică a montmorilonitului intercalat este prezentată orientativ $[(Si_8)(Al_{2,76}Fe^{III}_{0,34}Mg_{0,90})O_{20}(OH)_4] \cdot (Al_2O_3)_x$, masa molară fiind de cca. 854 g, iar cantitatea de sarcini pe suprafață, cauzată de prezența substituțiilor izomorfe în rețeaua cristalină ($X = -0,9$), este de ordinul $q_s = -X/M = -1,05 \cdot 10^{-3}$ moli/g.

Pentru mineralele nedilatabile (caolinite, mici), suprafața totală (suprafața geometrică) prezintă suprafața lor exterioară [8]. Similar mineralelor nedilatabile, pentru montmorilonitul intercalat (ca formațiune nedilatabilă) suprafața bazală geometrică prezintă suprafața pachetelor elementare în planul axb ($0,52 \times 0,89 \times 10^{-18}$ m², considerând o textură din particule lamelare), obținând suprafața bazală geometrică $S_g = 326$ m²g⁻¹.

Densitatea de sarcini pe unitate de suprafață bazală geometrică a montmorilonitului intercalat este definită din ecuația (2), în care F este constanta lui Faraday [6]:

$$\sigma_0 = q_s \cdot \frac{F}{S_g} = -0,311 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \quad (2)$$

Astfel, densitatea de sarcini pe suprafața bazală constituie $\sigma_0 = -0,311 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$, densitatea de sarcini în stratul difuz în proximitatea suprafeței bazale constituie $\sigma_{d, H, b} = -\sigma_0 = 0,311 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$, iar dinamica densității de sarcini pe suprafața laterală pe măsura titrării montmorilonitului intercalat este analizată conform expresiei (3):

$$\sigma_{H, \text{Sup. Lat}} = \sigma_s - \sigma_{d, H, b} = \sigma_s - 0,311 \quad (3)$$

Suprafața totală pentru Al-montmorilonit intercalat este estimată după BET din izotermele adsorbției azotului de ordinul $S_s = S_{\text{BET}} = 165 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [16], iar densitatea de sarcini totală pe suprafață este estimată din ecuația (4):

$$\sigma_s = \frac{F \cdot \Delta n_{H/OH}^\sigma}{S_s} \quad (4)$$

în care $\Delta n_{H/OH}^\sigma$ exprimă excesul net de protoni pe suprafață determinat din curba de pH.

În Figura 6a dinamica densității de sarcini pe suprafața laterală pe măsura titrării Al-montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu este analizată conform expresiilor (3) și (4). Pentru H-montmorilonit suprafața totală (S_s) este estimată de ordinul $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ și densitatea de sarcini totală pe suprafață este estimată conform expresiei (5) [6]:

$$\sigma_s = \frac{F \cdot \Delta n_{H/OH}^\sigma}{200} \quad (5)$$

Dinamica densității de sarcini pe suprafața laterală pe măsura titrării H-montmorilonitului este analizată conform expresiei (6) obținute anterior [6]:

$$\sigma_{H, \text{Sup. Lat}} = \sigma_s - \sigma_{d, H, b} = \sigma_s - 0,156 \quad (6)$$

3. Stratul dublu electric în modelul Stern pentru minerale argiloase

3.1. Suprafața bazală

Din punctul de vedere al modelului Stern, două regiuni trebuie evidențiate în proximitatea suprafeței bazale a mineralelor argiloase: stratul compact Stern și partea difuză a stratului dublu. Densitatea de sarcină pentru stratul compact este exprimată conform ecuației (7) [8,9,20,21]:

$$\sigma_c = z \frac{F}{N_A} N_s \cdot X_0 \cdot \text{EXP}(-(zF \cdot \Psi_\delta + \emptyset)/RT), \quad (7)$$

în care Ψ_δ este potențialul electric la hotarul dintre stratul compact și cel difuz, situat în planul la distanța δ de la suprafață (în planul intern Helmholtz), \emptyset este energia de adsorbție specifică chimică datorită unor forțe neelectrostatice. F este constanta lui Faraday, R – constanta gazelor, z – sarcina contraionilor ($z = 1$), N_A – numărul Avogadro, mărimea N_s este numărul disponibil de centri de adsorbție (centri ocupabili), X_0 este fracția molară a solutului. Pentru soluții diluate $X_0 = 1/55,5$, I fiind concentrația molară sau tăria ionică.

Relația dintre densitatea de sarcină în stratul difuz și potențialul Ψ_δ se prezintă conform ecuației Gouy-Chapman, înlocuind potențialul de suprafață Ψ_0 prin potențialul Ψ_δ [8,9,20,21]. Densitatea de sarcină în stratul difuz (în sistemul de unități SI) este exprimată, în cadrul modelului Stern pentru minerale argiloase, conform ecuației (8) [10,12,14,22]:

$$\sigma_g = - [8RT \cdot \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0,5} \cdot \text{Sinh}(zF\Psi_\delta/2RT), \quad (8)$$

în care I este tăria ionică (produsul $I \cdot 10^3$ semnificând per m^3). Mărimea z este sarcina ionilor determinanți de potențial (pentru ionii determinanți de potențial H^+ și OH^- , $z = 1$), ε_r este permitivitatea relativă a mediului, ε_0 – permitivitatea vidului, Sinh – funcție hiperbolică.

Semnul minus în ecuația (8) semnifică densitatea de sarcini pozitivă în stratul difuz, deoarece sarcina σ_0 pentru suprafața bazală a mineralelor argiloase este o mărime negativă.

Densitatea de sarcini (valoarea absolută) pe suprafața bazală este egală cu suma densităților de sarcini în stratul compact și în stratul difuz. Astfel, suma ecuațiilor (7) și (8) reprezintă densitatea de sarcină *intrinsec* constantă (permanentă) pentru minerale argiloase, σ_0 :

$$|\sigma_0| = \sigma_c + \sigma_g = z \frac{F}{N_A} N_s \cdot X_0 \cdot \text{EXP}(-(zF \cdot \Psi_\delta + \emptyset)/RT) - [8RT \cdot \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0,5} \cdot \text{Sinh}(zF\Psi_\delta/2RT) \quad (9)$$

3.2. Suprafața laterală

Formularea generală a modelului Stern rămâne identică celei pentru suprafața bazală, dar cu unele precizări referitoare la semne. Pentru suprafețe încărcate pozitiv, din regiunea în proximitatea suprafeței solidului sunt

eliminați cationii, fiind adsorbiți doar anionii. Densitatea de sarcină pentru stratul compact este exprimată conform ecuațiilor (10a), (10b) [9,23]:

$$\sigma_c = z \frac{F}{N_A} N_s X_0 \cdot \exp\left(\frac{zF\Psi_\delta - \phi}{RT}\right), \quad (10a)$$

unde $z = -1$ este sarcina anionilor (contraionilor, inclusiv semnul lor), iar ϕ este energia de adsorbție specifică chimică a anionilor, obținându-se:

$$\sigma_c = - \frac{F}{N_A} N_s X_0 \cdot \exp\left(\frac{-F\Psi_\delta - \phi}{RT}\right) \quad (10b)$$

Densitatea de sarcini (valoarea absolută) pe suprafața solidului (încărcată pozitiv) este egală cu suma densităților de sarcini în stratul compact și în stratul difuz. În acest caz, densitatea de sarcini pe suprafața laterală (pentru H-montmorilonit, $\sigma_{H, \text{Sup. Lat}} > 0$ la pH₀) este egală cu suma (valoarea absolută) densităților de sarcini în stratul compact și în stratul difuz:

$$\sigma_{H, \text{Sup. Lat}} = |\sigma_c| + |\sigma_g| \quad (11)$$

Din ecuațiile (8)-(10) se obține:

$$|\sigma_{H, \text{Sup. Lat}}| = \sigma_c + \sigma_g = - \frac{F}{N_A} N_s X_0 \cdot \text{EXP}(-F \cdot \Psi_\delta / RT - \phi / RT) + [8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0.5} \cdot \text{Sinh}(-F\Psi_\delta / 2RT) \quad (12)$$

Pentru suprafețe încărcate negativ, din regiunea în proximitatea suprafeței solidului sunt eliminați anionii, fiind adsorbiți doar cationii. Pentru cationi potențialul total de adsorbție este reprezentat de mărimea ($zF \cdot \Psi_\delta + \phi$), obținându-se în final:

$$\sigma_c = z \frac{F}{N_A} N_s X_0 \cdot \exp\left(-\frac{zF\Psi_\delta + \phi}{RT}\right) \quad (13)$$

Densitatea de sarcini (valoarea absolută) pe suprafața laterală este egală cu suma densităților de sarcini în stratul compact și în stratul difuz, în acest caz obținându-se:

$$|\sigma_{H, \text{Sup. Lat}}| = \sigma_c + \sigma_g = \frac{F}{N_A} N_s X_0 \cdot \text{EXP}(-F \cdot \Psi_\delta / RT - \phi / RT) - [8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0.5} \cdot \text{Sinh}(F\Psi_\delta / 2RT) \quad (14)$$

Astfel, pe măsura titrării alcalimetrice a montmorilonitului, când ionii determinanți de potențial sunt H⁺ și OH⁻, adsorbția contraionilor pe suprafețe încărcate negativ prezintă, propriu-zis, adsorbția ionilor H⁺ ($z = +1$), iar relația pentru densitatea de sarcină în stratul compact este exprimată conform ecuației (7) sau (13). Pentru suprafețe încărcate pozitiv, adsorbția contraionilor prezintă, propriu-zis, adsorbția ionilor OH⁻ ($z = -1$), relația pentru densitatea de sarcină fiind exprimată conform ecuațiilor (10).

3.3. Estimarea caracteristicilor și schema de calcul

În ansamblu, se obține un sistem de ecuații ce conțin mai multe necunoscute: σ_c , σ_g (sau σ_0 și una din componente), Ψ_0 , Ψ_δ , ϕ , ϵ , N_s , δ .

Schema de calcul în cadrul modelului Stern al caracteristicilor stratului dublu (pentru soluri sau argile) poate fi simplificată. Pentru mărimile ϵ , N_s și δ pot fi date valori (rezonabile), care pot fi ajustate la datele experimentale (curbele sarcinii suprafeței, $\sigma_s \div \text{pH}$). În [24], pentru N_s (soluri) s-a dat valoarea 10^{15} per cm^{-2} (identic mineralelor argiloase [8]), iar valoarea raportului δ/ϵ a fost determinată din ajustarea mai bună la datele experimentale (curbele sarcinii suprafeței, $\sigma_s \div \text{pH}$). Energia de adsorbție specifică chimică, ϕ , fie că a fost neglijată ($\phi = 0$), fie că au fost admise anumite valori numerice (de exemplu, $\phi = 0,1$ eV) [8,24,25]. Potențialul Ψ_0 a fost determinat în [24] din ecuația Nernst, aplicată în punctul de intersecție a curbelor sarcinii suprafeței la diferite tării ionice ale electrolitului de suport. După introducerea acestor substituții, în [24] a fost obținut un sistem din 4 ecuații cu 4 necunoscute (σ_c , σ_g sau σ_s și una din aceste componente, de asemenea Ψ_δ și δ/ϵ).

Schemele de calcul aplicate în [8,24,25] sunt totuși simplificate. Pentru mineralele argiloase de tipul 2:1 (spre deosebire de mineralele argiloase 1:1, de exemplu, caolinit) nu se înregistrează intersecția curbelor sarcinii suprafeței la diferite tării ionice ale electrolitului de suport, fenomen neexplicat deocamdată [26-28]; astfel, determinarea potențialului Ψ_0 în acest mod rămâne problematică. Ajustarea mărimilor ϵ , N_s și δ la datele experimentale (curbele sarcinii suprafeței, $\sigma_s \div \text{pH}$) este insuficient argumentată fără delimitarea caracteristicilor stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și suprafeței laterale ale montmorilonitului. Constanta

dielectrică în stratul compact se consideră a fi mult mai mică decât mărimea permitivității relative a mediului în volumul soluției, acest aspect fiind discutat într-un șir de lucrări, de exemplu în [18,20,21,25,29,30,31-40].

Schema de calcule aplicată în prezenta lucrare are la bază, în primul rând, delimitarea caracteristicilor stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și a suprafeței laterale ale montmorilonitului. Potențialul Ψ_δ în proximitatea suprafeței bazale a fost determinat aplicând ecuația (9), admițând valori numerice pentru energia de adsorbție specifică chimică \emptyset în intervalul 0–96500 J·mol⁻¹. În continuare, pentru valorile Ψ_δ și \emptyset corespunzătoare a fost determinată densitatea de sarcini pentru stratul compact σ_c din ecuația (7) și pentru stratul difuz σ_g din ecuația (9).

Pentru suprafața laterală, în funcție de semnul sarcinii suprafeței, au fost aplicate ecuațiile corespunzătoare (12) sau (14), admițând valori numerice pentru energia de adsorbție specifică chimică \emptyset (Fig. 4a,4b).

Mărimea N_s în modelul Stern este densitatea de centri de adsorbție pe suprafață. Pentru minerale argiloase această mărime este considerată de ordinul $N_s = 10 \cdot 10^{18}$ centri activi per m² sau 10 centri activi per nm² [8]. Intercalarea montmorilonitului cu oligomeri de aluminiu modifică proprietățile sorbțional-structurale, chimia suprafeței și densitatea centrilor activi pe suprafață. Din aceste considerente, calculele au fost efectuate pentru diferite densități de centri activi per m² pe suprafața bazală, exemplificate în figurile 4a și 5a. Pe suprafața laterală a montmorilonitului densitatea centrilor activi este mai mică, estimată de ordinul 1,2-2,5 grupări per nm² [5] sau de ordinul 2,3-2,5 centri per nm² [41-43]. Calculele au fost efectuate pentru aceste domenii ale densității de centri pe suprafață, de asemenea la pH-ul inițial (pH₀) și în punctul de echivalență (pH_e) pe curbele de pH (Fig. 4b).

În funcție de cazul analizat, pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale sau în proximitatea suprafeței laterale, densitatea de sarcini pentru stratul compact σ_c este exprimată conform ecuațiilor (7), (10b) sau (13), iar în funcție de energia de adsorbție specifică chimică \emptyset pot fi estimate caracteristicile stratului compact – potențialul Stern Ψ_δ și densitatea de sarcini σ_c .

3.4. Determinarea potențialului suprafeței

Indiferent de modelul conceput al stratului dublu electric, valorile potențialului la suprafața mineralelor argiloase Ψ_0 și ale potențialului Ψ_δ (la hotarul dintre stratul compact și cel difuz) deocamdată nu pot fi măsurate direct. Pentru estimarea potențialului la suprafață, în diferite modele (modelele stratului difuz SD sau ale capacității constante CC) se aplică ecuația Gouy-Chapman, având cunoscută densitatea de sarcini pe suprafața solidului [6].

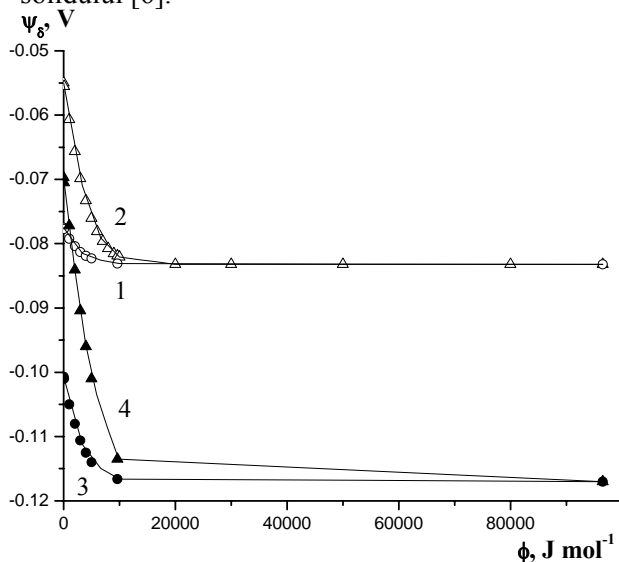


Fig. 4a. Dinamica potențialului Stern (ψ_δ) al stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale a H-montmorilonitului (curbele 1, 2) și Al-montmorilonitului intercalat (curbele 3, 4), în funcție de mărimea energiei de adsorbție specifică chimică (\emptyset). Calcule efectuate pentru densitatea de centri activi per m² pe suprafața bazală N_s 1·10¹⁸ (1), 10·10¹⁸ (2), 2·10¹⁸ (3), 15·10¹⁸ (4).

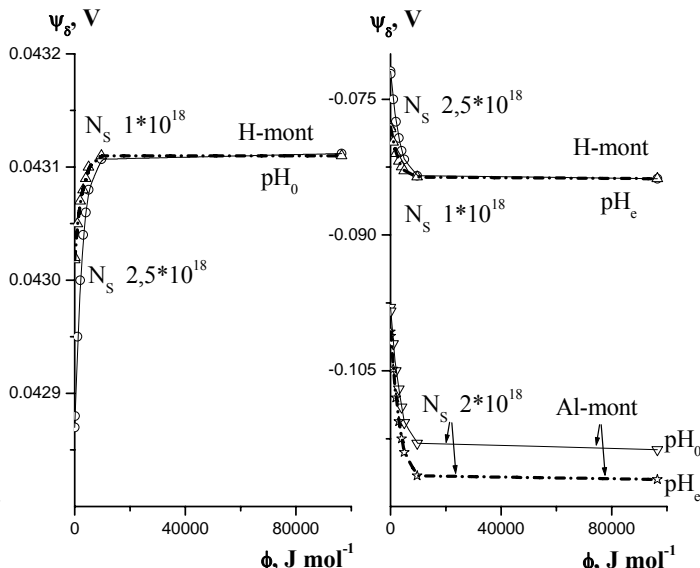


Fig. 4b. Dinamica potențialului Stern (ψ_δ) al stratului dublu electric în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului (H-mont) și Al-montmorilonitului intercalat (Al-mont), în funcție de mărimea energiei de adsorbție specifică chimică (\emptyset). Calcule efectuate din curba de pH la valoarea inițială a suspensiei (pH₀) și în punctul de echivalență (pH_e), pentru densitatea de centri activi per m² pe suprafața laterală N_s 1·10¹⁸, 2·10¹⁸ și 2,5·10¹⁸.

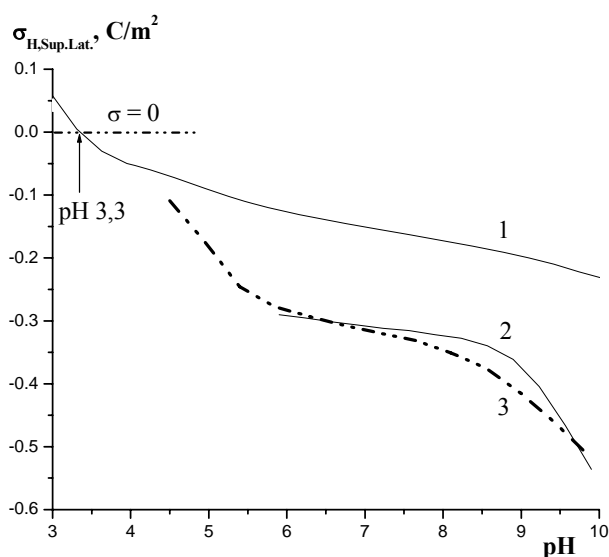


Fig. 5a. Densitatea de sarcini pe suprafața laterală a H-montmorilonitului (1), Al-montmorilonitului intercalat (2) și H-Al-montmorilonitului intercalat (3). Calcule din curba de pH la titrarea în prezența electrolitului de suport NaCl 0,3 M.

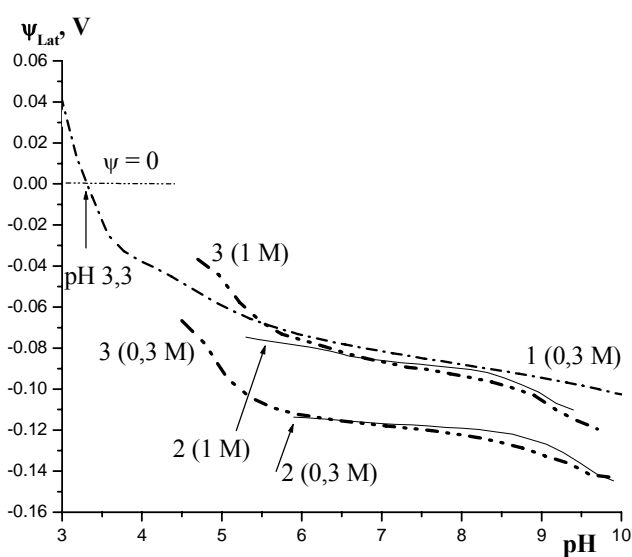


Fig. 5b. Potențialul pe suprafața laterală a H-montmorilonitului (1), Al-montmorilonitului intercalat (2) și H-Al-montmorilonitului intercalat (3). Calcule din curba de pH la titrarea în prezența electrolitului de suport NaCl la tăria ionică 0,3 M și 1 M.

Densitatea de sarcini pe suprafața bazală a H-montmorilonitului constituie $\sigma_0 = -0,156 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$, iar potențialul estimat constituie $\psi_0 = -0,0832 \text{ V}$, fără o modificare pe măsura titrării H-montmorilonitului [6]. Valorile corespunzătoare pentru suprafața bazală a Al-montmorilonitului intercalat constituie $\sigma_0 = -0,311 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ și $\psi_0 = -0,117 \text{ V}$. Pentru suprafața laterală a montmorilonitului, densitatea de sarcini $\sigma_{H, Sup. Lat}$ definește sarcina, propriu-zis, direct pe suprafață (grupările protonate $\equiv\text{S-OH}_2^+$), potențialul suprafeței obținându-se conform ecuației (15) (Fig. 5a,5b):

$$\Psi_{Lat} = \frac{ASINH \frac{\sigma_{H, Sup. Lat}}{0,1174\sqrt{I}}}{19,46} \quad (15)$$

Concluzii

1. A fost dezvoltat criteriul pentru delimitarea caracteristicilor stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și a suprafeței laterale ale montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu și au fost determinate caracteristicile stratului dublu electric în modelul Stern.

2. În funcție de cazul analizat, pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale sau în proximitatea suprafeței laterale, pot fi estimate caracteristicile stratului compact – potențialul Stern Ψ_δ , energia de adsorbție specifică chimică \emptyset , densitatea de sarcini σ_c .

Referințe:

1. CHOROVER, J., SPOSITO, G. Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, vol.59, no.5, p.875-884.
2. CHOROVER, J., AMISTADI, M.K., CHADWICK, O.A. Surface charge evolution of mineral-organic complexes during pedogenesis in Hawaiian basalt. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, vol.68, no.23, p.4859-4876.
3. SCHROTH, B.K., SPOSITO, G. Surface charge properties of kaolinite. In: *Clays and Clay Minerals*, 1997, vol.45, no.1, p.85-91.
4. SPOSITO, G. *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford University Press, Inc., 2004.
5. BOURG, I.C., SPOSITO, G., BOURG, A.C.M. Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite. In: *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, vol.312, no.2, p.297-310.
6. RUSU, V. Caracteristicile stratului dublu electric în proximitatea suprafeței laterale a montmorilonitului. În: *Studia Universitatis Moldaviae. Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova. Seria „Științe reale și ale naturii”*. 2015, nr.6(86), p.156-167.

7. STERN, O.Z. In: *Elektrochem.* 1924, vol.30, p.508.
8. van OLPHEN, H. *An introduction to Clay Colloid Chemistry.* Wiley-Interscience, NY, 1963.
9. OVERBEEK, J.Th.G. Chapter IV Electrochemistry of double layer. Chapter VI Colloidal particle interaction. In: *Colloid Science.* Edited by H. R. Kruyt. Volume I. Irreversible systems. Elsevier, 1952.
10. GOLDBERG, S. Adsorption Models Incorporated into Chemical Equilibrium Models. In: *Soil Science Society of America, American Society of Agronomy.* Special Publication 42, 1995, p.75-95.
11. GUNNARSSON, M., RASMUSSEN, M., WALL, S., AHLBERG, E., ENNIS, J. Electroacoustic and Potentiometric Studies of the Hematite-Water Interface. In: *J. Coll. Inter. Sci.*, 2001, vol.240, p.448-458.
12. WESTALL, J.C. Reactions at the Oxide-Solution Interface: Chemical and Electrostatic Models. In: *Geochemical Processes at Mineral Surfaces.* James A. Davis, Kim F. Hayes (Eds). ACS symposium series, Vol. 323. American Chemical Society, Washington, DC 1986, p.54-78.
13. STUMM, W., HOHL, H., DALANG, F. Interaction of metal ions with hydrous oxide surfaces. In: *Croatica Chem. Acta*, 1976, vol.48, p.491.
14. GOLDBERG, S., DAVIS, J.A., HEM, J.D. The Surface Chemistry of Aluminum Oxides and Hydroxides. In: *The Environmental Chemistry of Aluminum.* Second Edition. Edited by Garrison Sposito. CRC Press. Inc., 1996, p.271-331.
15. RUSU, V., NASTAS, R., OBREJA-NISTOR, L., MAFTULEAC, A., PETUHOV, O., PUȘCAȘU, B. Particularități de sinteză a adsorbantilor intercalați pe bază de montmorilonit. În: *Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM*, 2011, nr.1, p.94-105.
16. RUSU, V., MAFTULEAC, A., PETUHOV, O. Caracteristici sorbționale-structurale ale montmorilonitului intercalat convențional și competitiv cu oligomeri de aluminiu. În: *Studia Universitatis. Seria „Științe reale și ale naturii”*, 2012, nr.6(56), p.87-95.
17. RUSU, V., NASTAS, R., ȚIMBALIUC, N., GONȚA, A., MAFTULEAC, A. Proprietățile sorbționale și catalitice ale montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu. În: *Studia Universitatis Moldaviae. Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova. Seria „Științe reale și ale naturii”*. 2014, nr.1(71), p.166-174.
18. STUMM, W., MORGAN, J.J. *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing. Chemical equilibria in natural waters.* John Wiley and Sons, Inc., 1970.
19. HELMY, A.K., FERREIRO, E.A., de BUSSETTI, S.G. Cation exchange capacity and condition of zero charge of hydroxy-Al-montmorillonite. In: *Clays and Clay Minerals*, 1994, vol.42, no.4, p.444-450.
20. ADAMSON, A.W. *Physical chemistry of surfaces.* Third edition, John Wiley and Sons, Inc., 1976.
21. ADAMSON, A., GAST, A. *Physical Chemistry of Surfaces.* 6th Ed. John Wiley and Sons, Inc., 1997.
22. STUMM, W., MORGAN, J.J. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters.* Third edition. John Wiley and Sons, Inc., 1996.
23. GRAHAME, D.C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity: In: *Chemical Reviews*, 1947, vol.41, p.441-501.
24. van RAIJ, B., PEECH, M. Electrochemical properties of some oxosols and alfisols of tropics. In: *Soil Science Society of America Proceedings*, 1972, vol.36, p.587-593.
25. SRIDHARAN, A., SATYAMURTY, P.V. Potential-distance relationships of clay-water systems considering the Stern theory. In: *Clays and Clay Minerals*, 1996, vol.44, no.4, p.479-484.
26. DUC, M., GABORIAUD, F., THOMAS, F. Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. I. Literature review. In: *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol.289, no.1, p.139-147.
27. DUC, M., GABORIAUD, F., THOMAS, F. Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. 2. Evidence from continuous potentiometric titrations. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol.289, p.148-156.
28. KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, vol.337, p.439-448.
29. BOCKRIS, M.J., HKAN, S.U.M. *Surface Electrochemistry. A Molecular Approach.* Plenum Press, London. 1993.
30. BOLT, G.H. *Physico-chemical properties of the electric double layer on planar surfaces.* Ph.D. Thesis, Cornell University, 1954.
31. GIESE, JR. R.F., COSTANZO, P.M. Behavior of Water on the Surface of Kaolin Minerals. In: *Geochemical Processes at Mineral Surfaces.* James A. Davis, Kim F. Hayes, Eds. ACS symposium series, vol.323. American Chemical Society, Washington, DC 1986, p.37-53.
32. GUNNARSSON, M., ABBAS, Z., AHLBERG, E., GOBOM, S., NORDHOLM, S. Corrected Debye-Huckel analysis of surface complexation. II. A Theory of Surface Charging. In: *J. Colloid and Interface Sci.*, 2002, vol.249, p.52-61.
33. HALL, P.G., ROSE, M.A. Dielectric properties of water adsorbed by kaolinite clays. In: *J. Chem. Soc. Faraday*, 1978, vol.174, p.1221-1233.

34. HELMY, A.K., NATALE, I.M. Effect of the dielectric constant on the double layer on clays. In: *Clays and Clay Minerals*, 1985, vol.33, no.4, p.329-332.
35. HOEKSTRA, P., DOYLE, W.T. Dielectric relaxation of surface adsorbed water. In: *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, vol.36, p.513-521.
36. HUNTER, R.J. *Foundations of Colloidal Science*. Second ed. Oxford: Oxford Univ. Press, 2001.
37. LEVINE, S. Adsorption isotherms in the electric double layer and the discreteness of charge effect. In: *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, vol.37, p.619-634.
38. NELSON, S.M., HUANG, H.H., SUTTON, L.E. Dielectric study of water, ethanol and acetone adsorbed on kaolinite. In: *Trans. Faraday Soc.*, 1969, vol.65, p.225-243.
39. OUTHWAITE, C.W. A preliminary treatment of solute and solvent interactions in the diffuse part of the electric double layer. In: *Can. J. Chem.*, 1981, vol.59, p.1854-1859.
40. ROBINSON, K., LEVINE, S. The discreteness-of-charge effect at charged aqueous interfaces: III. Smoothly varying dielectric constant in inner region at mercury interface. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1973, vol.47, p.395-411.
41. DAVIS, J.A., KENT, D.B. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: *Mineral-Water Interface Geochemistry. Reviews in Mineralogy*. Hochella M.F., White A.R. (Eds.). Mineralogical Society of America, Washington, D.C. 1990, vol.23, p.177-260.
42. *Modeling Adsorption Processes: Issues in Uncertainty, Scaling, and Prediction*. Prepared by Criscenti L.J., Eliassi M., Cygan R.T., Colon J.C.F., Goldberg S. Prepared for Division of Systems Analysis and Regulatory Effectiveness. Office of Nuclear Regulatory Research. U.S. Nuclear Regulatory Commission. 2005, Washington, DC 20555-0001.
43. PABALAN, R.T., TURNER, D.R., BERTETTI, F.P., PRIKRYL, J.D. UraniumVI sorption onto selected mineral surfaces: Key geochemical parameters. In: *Adsorption of Metals by Geomedia: Variables, Mechanisms, and Model Applications*. Jenne E.A. (Ed.). 1998. Academic Press, NY, p.99-130.

Prezentat la 24.08.2016