

VASILE RUSU

CHIMIA MONTMORILONITULUI INTERCALAT

Proprietăți de suprafață. Modele fizico-chimice



**Chișinău
2022**

Ministerul Educației și Cercetării

Institutul de Chimie

Vasile RUSU

CHIMIA MONTMORILONITULUI INTERCALAT

Proprietăți de suprafață. Modele fizico-chimice

Chișinău
2022

Monografia cuprinde cercetări fizico-chimice a montmorilonitului intercalat cu oligomeri, incluzând condițiile de sinteză a adsorbanților intercalați, dirijarea proprietăților de suprafață, inclusiv acidității lor, caracteristicilor sorbțional-structurale, stabilității termice și eficienței catalitice. S-a atras o atenție deosebită asupra modului de delimitare a caracteristicilor electrice a straturilor duble în proximitatea suprafețelor bazale și laterale ale montmorilonitului. S-au estimat caracteristicile stratului compact - potențialul Stern, energia de adsorbție specifică chimică, densitatea de sarcini, constantele dielectrice în stratul compact, capacității electrice și grosimii stratului. Monografia este adresată cercetătorilor, studenților, masteranzilor și doctoranzilor din domeniul chimiei fizice.

Lucrarea a fost publicată cu suportul financiar al proiectului din Programul de Stat 2020-2023: *Diminuarea impactului substanțelor chimice toxice asupra mediului și sănătății prin utilizarea adsorbanților și catalizatorilor obținuți din materie primă autohtonă*” (20.80009.7007.21).

Lucrarea a fost examinată și aprobată spre publicare la ședința Consiliului Științific al Institutului de Chimie din 05.10.2022, proces-verbal nr. 05.

Referenți științifici:

Academician, dr. habilitat Tudor LUPAȘCU

Dr. habilitat Igor POVAR

Responsabil de ediție:

Dr. Raisa NASTAS

Descrierea CIP a Camerei Naționale a Cărții din Republica Moldova

Rusu, Vasile.

Chimia montmorilonitului intercalat: Proprietăți de suprafață. Modele fizico-chimice / Vasile Rusu; referenți științifici: Tudor Lupașcu, Igor Povar; Ministerul Educației și Cercetării, Institutul de Chimie. – Chișinău : S. n., 2022 (Print-Caro). – 392 p.: fig., tab.

Referințe bibliogr. la sfârșitul cap. – 100 ex.

ISBN 978-9975-165-36-5.

ISBN 978-9975-165-36-5.

DOI: <https://doi.org/10.19261/9789975165365>

PREFAȚĂ

Studiile din ultimele decenii evidențiază interesul deosebit față de procesele sorbționale la interfața minerale-apă, or aceste fenomene dirijează în mare măsură distribuirea metalelor grele și materiei organice în mediul acvatic, soluri etc.

Prin integrarea modelelor de formare a grupărilor funcționale pe suprafață (*modelele protonării/complexării, MPC*) și modelelor electrostatice a stratului dublu la interfața mineral-soluție (modelele Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern, Stern-Grahame), se obțin modelele complexilor pe suprafață (*MCS*) în diferite variante. Această integrare este foarte importantă, or reactivitatea speciilor (grupărilor funcționale active) pe suprafața mineralului este cert afectată de profilul potențialului electrostatic la interfață. Modelele mai frecvent aplicate pentru studiul proprietăților de suprafață a mineralelor argiloase, inclusiv stratului dublu electric, sunt modelul capacității constante și modelul stratului difuz, modelul „simplu” Stern și modelul stratului triplu. Aplicarea modelelor MCS pentru studiul proprietăților de suprafață a diferitor minerale argiloase este exemplificată într-un șir de lucrări mai recente, de exemplu pentru caolinit, montmorilonit sau pentru ilit.

În studiile prezente s-a atras o atenție deosebită asupra modului de delimitare a caracteristicilor electrice a suprafețelor bazale și laterale a montmorilonitului.

În ansamblu, pentru montmorilonit este caracteristică prezența eterogenității sarcinii pe suprafață. Stratul dublu electric dominant este localizat în proximitatea suprafeței bazale a mineralului, caracterizat prin sarcina *intrinsec* constantă (permanentă). Sarcina negativă pe suprafața bazală este neutralizată de cationii din spațiul inter-lamelar (spațiul între pachetele elementare 2:1) sau, în termenii stratului dublu electric, din norul difuz în proximitatea suprafeței bazale.

Pe suprafața laterală a montmorilonitului, adițional, sunt centri polari localizați pe locul legăturilor rupte în stratul octaedric și tetraedric. Aceste grupări au caracter amfoteric și, în funcție de pH, posedă sarcini pozitive sau

negative. Sarcina pe suprafața laterală este neutralizată de contraionii din norul difuz în proximitatea suprafeței laterale.

Analiza literaturii de specialitate demonstrează că în ultimele decenii au început cercetări foarte intense pe plan global în vederea sintezelor unei generații noi de materiale, cu un nano-design dirijabil al proprietăților sorbțional-structurale. Aceste materiale sunt obținute prin inter-stratificarea mineralelor argiloase, îndeosebi din grupa smectitelor cu proprietăți de dilatare pronunțate, cu specii oligomerice ai metalelor multivalente. Pentru sinteza argilelor intercalate pot fi folosiți oligomerii de Fe, Cr, Ni, Co, mai frecvent fiind folosiți oligomerii de Al. Selectivitatea catalitică a montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu poate fi majorată considerabil incorporând suplimentar în catalizator ionii metalelor de tranziție, asemenea exemple fiind numeroase în literatură.

Actualmente deja există un spectru larg de posibilități pentru modificări structurale, compoziționale și de textură a mineralelor argiloase modificate, dirijând proprietățile și reactivitatea lor, în mod special direcționând activitatea catalitică.

Autorul

5 februarie 2020

CUPRINS

PREFAȚĂ	3
----------------------	---

Capitolul I. MONTMORILONIT. INTERCALAREA

CU OLIGOMERI	10
I.1. Generalități	10
I.2. Adsorbanți intercalați	15
I.2.1. Pregătirea argilei pentru sinteze	16
I.2.2. Agenți de intercalare	17
I.2.3. Procedee de intercalare	20
I.2.3.1. Schema generală în metoda „de coasere” (cross-linking).....	20
I.2.3.2. Intercalarea competitivă	22
I.2.4. Etapele de spălare, uscare și calcinare	24
I.2.5. Particularități ale intercalării	26
I.3. Identificarea speciilor oligomerice de aluminiu	27
I.4. Particularitățile hidrolizei sărurilor de aluminiu	29
I.5. Dinamica „îmbătrânirii” soluțiilor de $AlCl_3$	32
I.6. Obținerea adsorbanților intercalați	39
I.7. Obținerea H-montmorilonitului	41
I.8. Dirijarea acidității adsorbanților	43
I.9. Titrări pH-metrice	43
I.10. Titrări în cicluri acido-bazice	44
Bibliografie	44

Capitolul II. CARACTERISTICI SORBȚIONAL-

STRUCTURALE	52
II.1. Volumul porilor	52
II.1.1. Metoda DR	52
II.1.2. Distribuirea micro-porilor după dimensiuni	53
II.1.3. Distribuirea mezo-porilor după dimensiuni	54
II.1.4. Modele moleculare	56
II.2. Suprafața porilor	57
II.2.1. Metoda BET	57
II.2.2. Metoda Langmuir	60
II.2.3. Metoda DR	61
II.2.4. Metoda t -graficii	61
II.3. Structura poroasă a mineralelor argiloase	64

II.4. Intercalarea montmorilonitului	68
II.4.1. Analiza generală a izotermelor de adsorbție	69
II.4.2. Structura poroasă a montmorilonitului intercalat	71
II.4.3. Suprafața adsorbanților	75
II.4.4. Metoda t -graficii	77
II.4.5. Analize comparative	79
II.4.6. Aplicabilitatea modelelor	82
II.5. Particularități structurale	84
II.5.1. Analize cu raze X	84
II.5.2. Particularități texturale	86
II.6. Intercalarea bentonitului Lărguța	91
II.6.1. Caracteristicile sorbțional-structurale	91
Constatări	98
Bibliografie	99

Capitolul III. STRATUL DUBLU ELECTRIC.

CONCEPTE ȘI MODELE	104
III.1. Modelul Helmholtz	104
III.2. Modelul Gouy-Chapman	105
III.3. Modelul Stern	106
III.4. Modele în 3-plane	107
III.4.1. Modelul Grahame	107
III.4.2. Modelul Bockris-Devanathan-Muller (BDM)	108
III.4.3. Dinamica potențialului în modelele 3-plane	110
III.5. Dinamica potențialului la interfața solid-lichid	112
III.6. Modelul Stern al stratului dublu electric	117
III.6.1. Densitatea de sarcini în stratul compact	117
III.6.2. Distribuirea ionilor în soluție în prezența unui câmp electric	120
III.6.3. Densitatea de sarcini în proximitatea solidului	122
III.6.4. Ionii determinanți de potențial	124
III.7. Delimitarea straturilor duble a mineralelor argiloase	128
III.8. Funcția Nernstiană	130
III.9. Capacitatea electrică	133
III.9.1. Modelul Stern	133
III.9.2. Modelul stratului triplu	137
III.9.3. Modelul capacității constante	138
III.10. Constanta dielectrică	140
III.10.1. Constanta dielectrică în stratul compact	140

III.10.2. Corecții la modelul Gouy-Chapman	141
III.11. Centrii activi pe suprafață	143
III.11.1. Densitatea centrilor	143
III.11.2. Densitatea centrilor activi pe suprafața mineralelor argiloase ..	144
III.12. Modelele complexșilor pe suprafață	146
III.12.1. Modelul capacității constante	146
III.12.2. Modelul stratului difuz	149
III.12.3. Modelul stratului triplu	150
III.13. Modele complexe	154
III.13.1. Modelele 2-pK	155
III.13.2. Modelele 1-pK	156
III.13.3. Modelele complexării pe multiple poziții	159
III.13.4. Modelele DS-MCMP	159
III.14. Analize comparative	162
Bibliografie	166

Capitolul IV. DELIMITAREA CARACTERISTICILOR

STRATULUI DUBLU ELECTRIC	175
IV.1. Adsorbția Gibbs în sistemul solid-lichid	175
IV.2. Excesul net de protoni pe suprafața solidului	177
IV.3. Densitatea de sarcini pe suprafața solidului	180
IV.4. Delimitarea densităților de sarcini	182
IV.4.1. Sarcinile pe suprafața mineralelor argiloase	182
IV.4.2. Diferențierea SDE. H-Montmorilonit	186
IV.4.3. Curba de pH și excesului net de protoni	187
IV.4.4. Densitatea de sarcini pe suprafața bazală	191
IV.4.5. Suprafața geometrică	193
IV.4.6. Suprafața geometrică a montmorilonitului intercalat	194
IV.4.7. Densitatea de sarcini pe suprafața laterală	195
IV.5. Determinarea potențialului suprafeței	197
IV.5.1. Suprafața bazală	197
IV.5.2. Suprafața laterală	200
IV.6. Aplicarea modelului Stern	203
IV.6.1. Particularități ale modelului	203
IV.6.2. Suprafața bazală	205
IV.6.3. Suprafața laterală	206
IV.6.4. Schemele de calcule	208
IV.7. Relațiile caracteristicilor stratului compact	211

IV.7.1. Relația $\sigma_c \div \psi_\delta$	212
IV.7.2. Constanta dielectrică în stratul compact	215
IV.7.3. Precizarea caracteristicilor stratului compact	217
IV.7.4. Capacitatea electrică	223
IV.7.5. Căderea de potențial	225
IV.7.6. Analize comparative a modelelor	226
IV.8. Relația potențial-distanța de la suprafața solidului	229
IV.9. Gradul de protonare/deprotonare a suprafeței	233
Constatări	235
Bibliografie	236

Capitolul V. ANALIZE COMPARATIVE A MODELELOR

STRATULUI DUBLU ELECTRIC	243
V.1. Energia liberă Gibbs	243
V.2. Delimitarea componentelor electrostatice și chimice a stratului dublu electric	245
V.3. Variația energiei libere	248
V.4. Simplificarea modelelor	250
V.4.1. Modelul modificat Gouy-Chapman	251
V.4.2. Simplificarea modelului Stern	252
V.4.3. Modele ne-electrostatice (MNE)	255
V.5. Densitatea centrilor activi pe suprafață	260
V.5.1. Estimarea N_s pentru suprafața bazală	261
V.5.2. Estimarea N_s pentru suprafața laterală	262
V.6. Intensitatea de tamponare	265
V.7. Modelul suprafeței ipotetice	269
V.8. Analize comparative a modelelor	272
V.9. Gradul de protonare/deprotonare a suprafeței	278
V.10. Aciditatea adsorbanților	284
V.11. pH-ul în punctul zero sarcini	287
V.11.1. Metoda mas-titrării	292
V.11.2. Titrări acido-bazice	293
V.11.3. Titrări în cicluri acido-bazice	294
V.11.4. Estimarea domeniului pH_{PZS}	298
V.11.5. Aplicarea funcției Nernstiene	302
V.12. Generalități. Constatări	304
Bibliografie	308

Capitolul VI. APLICĂRI	318
VI.1. Domenii de aplicare a adsorbanților intercalați	318
VI.2. Oxidarea coloranților	322
VI.3. Oxidarea metiloranșului	325
VI.4. Aplicarea bentonitului Lărguța (RM)	332
VI.4.1. Caracteristici fizico-chimice	332
VI.4.2. Obținerea bio-combustibilului	338
VI.4.3. Dirijarea selectivității reacțiilor organice	344
VI.5. Perspective de aplicări la scară industrială	345
VI.6. Remedierea ecosistemelor contaminate cu radionuclizi	346
VI.7. Bilanțul protonic pe suprafață	349
VI.8. Modelul generalizat al interfeței	354
VI.9. Modelul stratului triplu pentru montmorilonit	356
VI.10. Modelele solidului poros și neporos	364
VI.11. Perspective	373
Bibliografie	376
ÎNCHEIERE	390

Capitolul I.

MONTMORILONIT.

INTERCALAREA CU OLIGOMERI

I.1. Generalități

În dependență de structură, componența chimică și proprietățile fizico-chimice, adsorbanții minerali sunt clasificați în trei categorii principale, incluzând (i) silicați dispersi, (ii) silicați stratificați și sub forme de panglici, (iii) silicați cu structură în carcasă (Fig. I.1).

O categorie aparte de materiale cu proprietăți sorbționale și/sau filtrante prezintă diferite minerale naturale (perlitele, asbest, magnezite, dolomite etc.), de regulă mai puțin poroase.

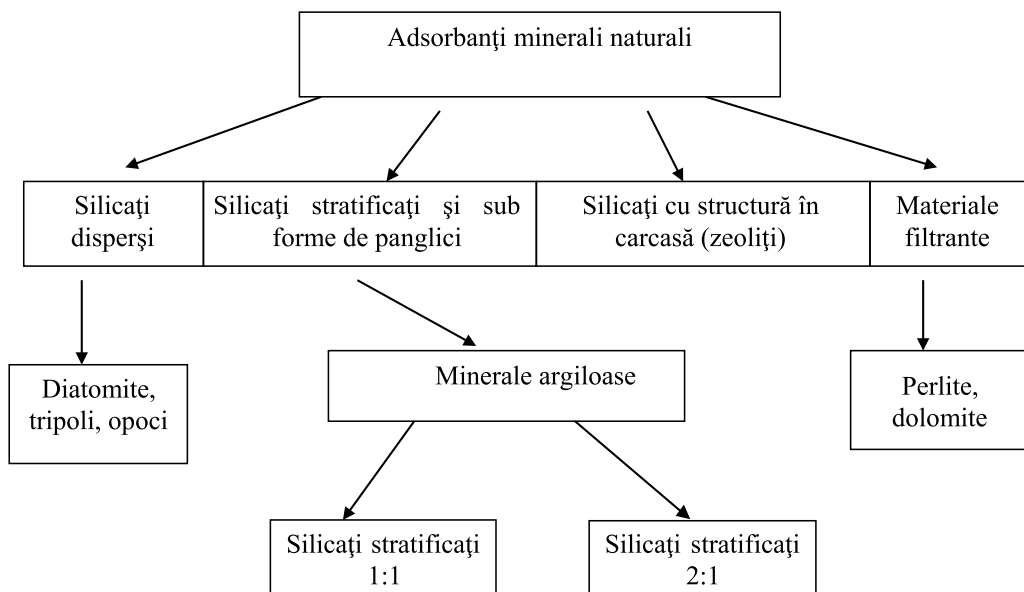


Fig. I.1. Clasificarea adsorbanților minerali naturali.

Conform nomenclaturii Asociației Internaționale pentru Studiul Argilelor (AIPEA) [1], silicații stratificați și sub forme de panglici prezintă mineralele

argiloase și sunt divizați în 2 clase, silicați stratificați 1:1 și silicați stratificați 2:1.

Silicații stratificați 2:1 sunt divizați în 6 clase (Fig. I.2). Criteriul de bază pentru această clasificare este valoarea sarcinii straturilor 2:1 (strat tetraedric:strat octaedric:strat tetraedric). Conform noii nomenclaturi AIPEA, valoarea sarcinii stratului se indică pentru $\frac{1}{2}$ din formula cristalo-chimică a celulei elementare (unitate cristalo-chimică elementară) a structurii cristaline corespunzătoare (această $\frac{1}{2}$ este numită unitate de formulă). Astfel, sarcina X a stratului 2:1 este de 2 ori mai mare decât sarcina x a unității de formulă. Totuși, încă se mai practică formulele cristalo-chimice a silicaților exprimate, fie la celula elementară (adică tot stratul) fie la unitatea de formulă (jumătate din strat).

Din punct de vedere cristalo-chimic, mineralele argiloase prezintă silicați cristalini de aluminiu sau magneziu, având o structură stratificată, un „sandviș” din straturi tetraedrice și octaedrice (Fig. I.3). Stratul tetraedric prezintă tetraedre de siliciu (atom de siliciu legat cu 4 atomi de oxigen în aranjament tetraedric), unite între ele într-o structură hexagonală. Hexagoanele, unite între ele în planul bazelor tetraedrelor, formează un strat continuu „bidimensional”.

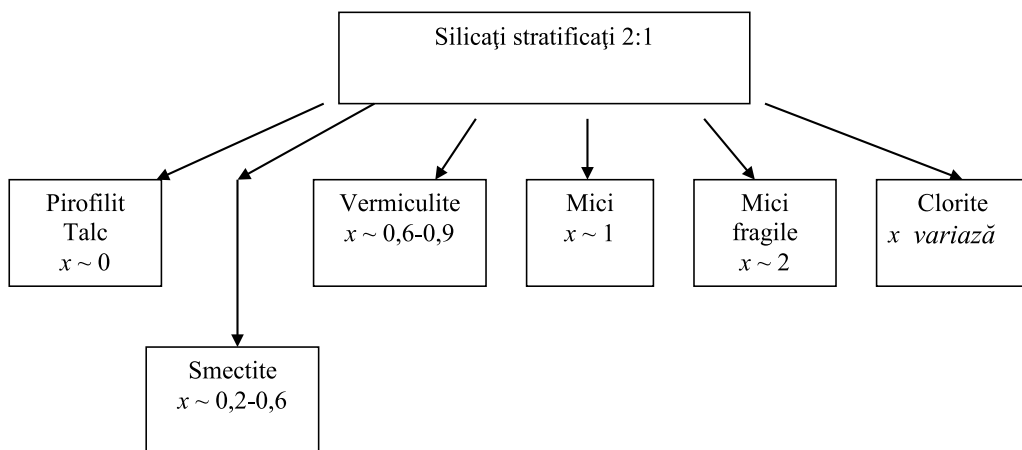


Fig. I.2. Clasificarea silicaților stratificați 2:1, conform AIPEA [1].

Stratul octaedric prezintă straturi de tip gibbsitic (modificații polimorfe $\text{Al}(\text{OH})_3$) sau de tip brusitic ($(\text{Mg},\text{Al})_6(\text{OH})_{12}$), în care atomii de aluminiu (corespunzător, de magneziu) sunt legați cu atomi de oxigen (sau grupe hidroxilice) în aranjament octaedric (Fig. I.3). Straturile tetraedrice și octaedrice, suprapuse și legate între ele prin forțe van der Waals, formează pachete elementare de tipul

1:1 (strat tetraedric:strat octaedric) sau 2:1 (strat tetraedric: octaedric:tetraedric), cum se prezintă structura montmorilonitului (Fig. I.4).

În tabelul I.1 sunt prezentate formulele cristalo-chimice și distribuirea cationilor în rețeaua cristalină a mineralelor argiloase, conform datelor exemplificate în [2,3]. Formula cristalo-chimică teoretică a montmorilonitului „ideal” (formațiune dioctaedrică) este $[(\text{Si}_8)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$, ceea ce corespunde mineralului pirofilit. În cazul formațiunii trioctaedrice, formula cristalo-chimică teoretică a montmorilonitului „ideal” este $[(\text{Si}_8)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$.

Formula cristalo-chimică a montmorilonitului real (formațiune dioctaedrică) este $[(\text{Si}_8)(\text{Al}_{3,34}\text{Mg}_{0,66})\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot (\text{Ca},\text{Na})_{0,66}$, grație substituțiilor izomorfe în stratul octaedric. În acest caz, sarcina $Z(\text{Al}_{3,34}\text{Mg}_{0,66})$ stratului octaedric constituie 11,34. Suma sarcinilor stratului tetraedric ($Z(\text{Si}_8) = 32$) și stratului octaedric ($Z(\text{Al}_{3,34}\text{Mg}_{0,66})$) este egală cu 43,34, iar sarcinile grupărilor hidroxicice și pe atomii de oxigen ($Z(\text{O}_{20}(\text{OH})_4)$) constituie - 44. Astfel, sarcina totală a stratului 2:1 constituie - 0,66 și reprezintă sarcina X a formulei cristalo-chimice a stratului 2:1. Pentru compensarea acestei sarcini negative, rezultată din substituțiile izomorfe, în spațiul inter-lamelar al montmorilonitului sunt localizați cationi (în acest exemplu, Ca^{2+} și Na^+), în cantități necesare pentru neutralitatea electrică a structurii.

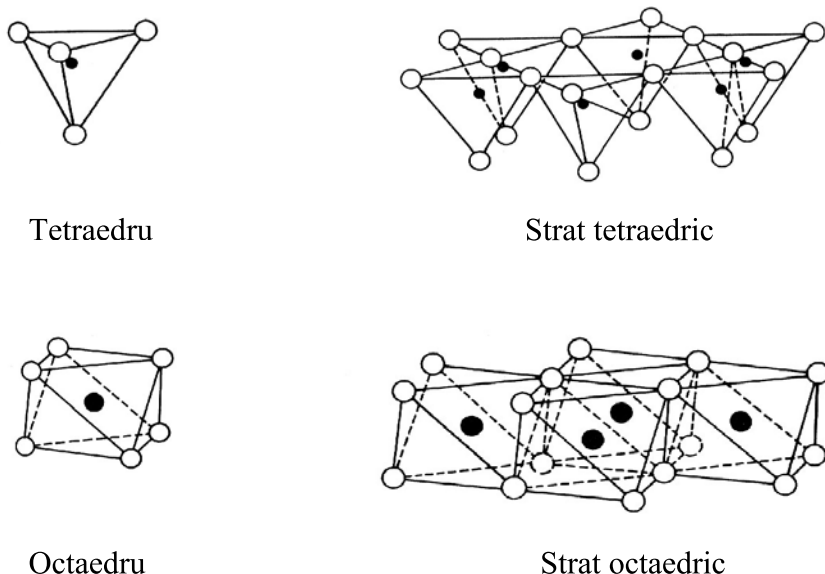


Fig. I.3. Elemente de structură ale mineralelor argiloase.

Tabelul I.1. Formulele cristalo-chimice și distribuirea cationilor în rețeaua cristalină a mineralelor argiloase (formațiuni dioctaedrice și trioctaedrice).

Tip	Grupa. Sarcina unității de formulă*	Substituții izomorfe		Formula cristalo-chimică pentru formațiunile dioctaedrice și trioctaedrice [2,3]
		Stratul tetraedric	Stratul octaedric	
1:1	Caolinit-serpentin $x \sim 0$	$\text{Si}_{1,997}\text{Al}_{0,003}$	$\text{Al}_{1,97}\text{Fe}^{3+}_{0,02}\text{Mg}_{0,007}$	$[(\text{Si}_{1,997}\text{Al}_{0,003})(\text{Al}_{1,97}\text{Fe}^{3+}_{0,02}\text{Mg}_{0,007})\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot (\text{Ca}_{0,011}\text{Mg}_{0,005})$
		Si_2	Mg_3	$[(\text{Si}_2)(\text{Mg}_3)\text{O}_5(\text{OH})_4]$
2:1	Pirofilit-talc $x = 0$	Si_8	Al_4	$[(\text{Si}_8)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$
		Si_8	Mg_6	$[(\text{Si}_8)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$
	Smectit $x \sim 0,2-0,6$	Si_8	$\text{Al}_{3,34}\text{Mg}_{0,66}$	$[(\text{Si}_8)(\text{Al}_{3,34}\text{Mg}_{0,66})\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot (\text{Ca},\text{Na})_{0,66}$
		$\text{Si}_{7,34}\text{Al}_{0,66}$	Mg_6	$[(\text{Si}_{7,34}\text{Al}_{0,66})(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot (\text{Na})_{0,66}$
	Vermiculit $x \sim 0,6-0,9$	$\text{Si}_{5,44}\text{Al}_{2,56}$	$\text{Mg}_{3,18}\text{Al}_{0,44}\text{Fe}_{0,92}$	$[(\text{Si}_{5,44}\text{Al}_{2,56})(\text{Mg}_{3,18}\text{Al}_{0,44}\text{Fe}_{0,92})\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot (\text{Mg})_{0,76}$
		$\text{Si}_{5,98}\text{Al}_{2,02}$	$\text{Mg}_{5,28}\text{Al}_{0,66}$	$[(\text{Si}_{5,98}\text{Al}_{2,02})(\text{Mg}_{5,28}\text{Al}_{0,66})\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot (\text{Mg})_{0,68}$
	Mica obișnuită $x \sim 1$	Si_6Al_2	Al_4	$[(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot (\text{K})_2$
		Si_6Al_2	$(\text{Mg},\text{Fe})_6$	$[(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Mg},\text{Fe})_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot (\text{K})_2$
	Mica fragilă $x \sim 2$	Si_4Al_4 Grad mai înalt de substituții	Al_4	$[(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot (\text{Ca})_2$ Compensare cu ioni de Ca^{2+}
		Si_4Al_4	$(\text{Mg},\text{Fe})_6$	$[(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Mg},\text{Fe})_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot (\text{Ca})_2$
	Clorit x diferit	Structură 2:1:1, obținută prin stratificarea miciei (obișnuită) trioctaedrice $[(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Mg},\text{Fe})_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot (\text{K})_2$ și un strat de tip brusitic $(\text{Mg},\text{Al})_6(\text{OH})_{12}$		

* x este sarcina unității de formulă, egală cu $\frac{1}{2}$ din formula cristalo-chimică a celei elementare a structurii cristaline

Gradul de dilatare depinde de locul substituțiilor (Tab. I.1). În cazul, când substituțiile izomorfe sunt localizate în stratul tetraedric, legăturile între cationii de schimb și pachete sunt mai trainice (grație forțelor electrostatice mai puternice), ceea ce înseamnă o legătură mai puternică, propriu-zis, între pachete. Asemenea minerale nu se dilată în solvenți polari.

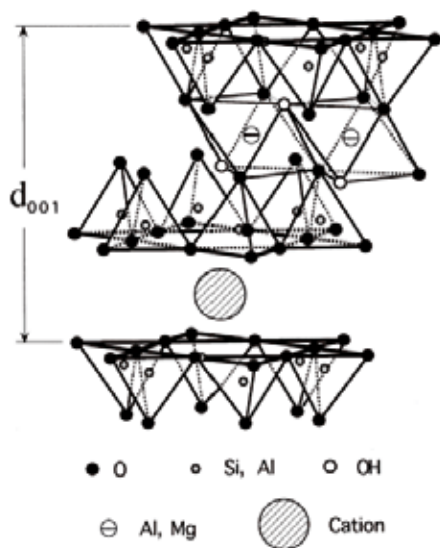
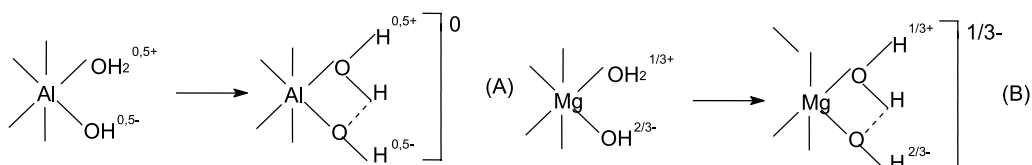


Fig. I.4. Structura cristalo-chimică a montmorilonitului.
Adaptare după Grim [2].

În viziunea conceptelor cristalo-chimice [4], atomii de aluminiu periferici pe suprafețele laterale ale stratului octaedric în structura montmorilonitului sunt importante centre (poziții) active, formând prin coordinare cu atomii de oxigen diverse grupări funcționale. Atomii periferici de pe suprafețele laterale conțin legături metal-oxigen rupte, care pot fi compensate, de exemplu prin adăugarea moleculelor de apă sau grupe hidroxilice.

Schematic, adăugarea moleculelor de apă și a grupelor hidroxilice pe locul legăturilor rupte, luând în seamă distribuția sarcinilor în stratul octaedric, se prezintă în modul următor:



Grupările adăugate pot forma legături de hidrogen, ceea ce duce la o distribuție uniformă a sarcinilor și neutralizarea lor pe suprafețele laterale (schema A). Astfel, prin asemenea cuplare a grupărilor și neutralizare a sarcinilor se formează suprafețe laterale electric neutre sau suprafețe laterale „izoelectrice” [4].

Prezența substituițiilor izomorfe, de exemplu a atomilor periferici de magneziu, duce la apariția unui surplus de sarcini negative pe suprafețele laterale, compensarea cărora se va face prin intermediul cationilor de schimb (schema B).

I.2. Adsorbanți intercalați

O aplicare largă în industria petrochimică au zeoliții, materiale relativ termic stabile, cu proprietăți remarcabile pentru obținerea catalizatorilor. Totuși, dimensiunile limitate ale porilor zeoliților (0,2-0,8 nm) reduc posibilitățile utilizării lor, de exemplu în procese de conversie a hidrocarburilor cu mase moleculare mari, de exemplu de tipul celor identificate în uleiurile grele.

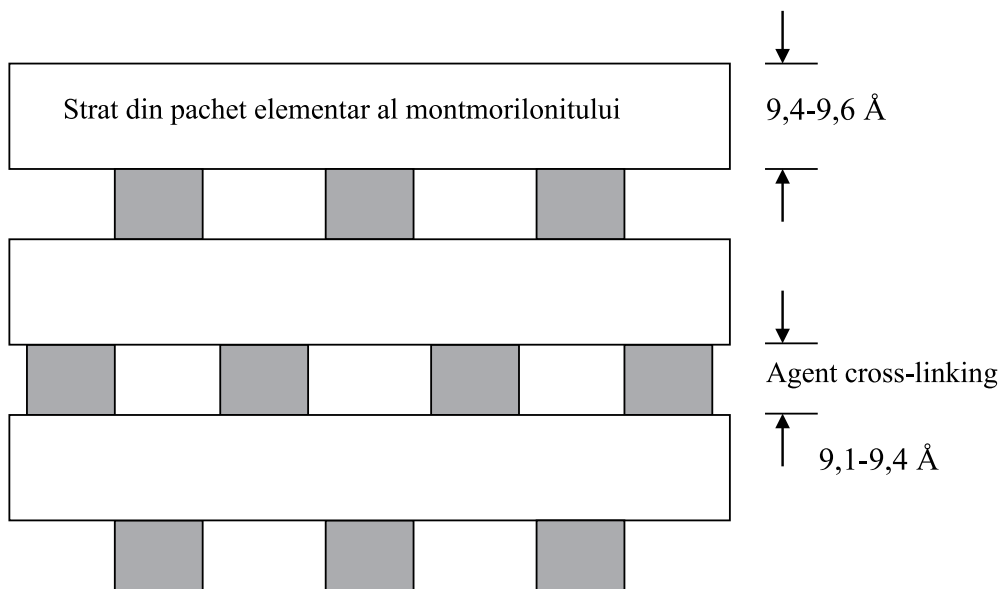
Compușii organo-minerali (obținuți prin impregnarea mineralelor argiloase, de exemplu cu amine) pot avea o porozitate mai dezvoltată, dar asemenea structuri nu posedă stabilitate suficientă la temperaturi, de aceea nu pot fi folosite în procese catalitice la temperaturi ridicate.

O clasă nouă de materiale prezintă adsorbanții sintetizați prin intercalarea mineralelor argiloase, folosind agenți anorganici de intercalare. Materialele obținute sunt numite argile „pilonate” (mai frecvent numite „*pillared interLayered clays*”, abreviat PILC, termen acceptat în definițiile IUPAC [5]). Aceste materiale sunt termostabile și posedă dimensiuni ale porilor în intervalul 0,6-4 nm, mult mai mare decât al zeoliților, ceea ce deschide noi posibilități de utilizare ca materiale în procese catalitice petrochimice, de cracare și hidrocracare, sinteze chimice fine etc.

Schematic, modelul argilei „pilonate” prezintă straturi paralele de argilă intercalată cu specii oligomerice anorganice (Schema I.1). Mărima spațiului între straturi, stabilitatea, proprietățile de suprafață și regularitatea „pilonilor” depind de natura mineralului argilos și agentul de intercalare (sau de „coasere”, *cross-linking agent*), de asemenea de procedeul și condițiile aplicate.

În linii generale, procesul de „coasere” (*cross-linking*) are la bază, în primul rând, atracția electrică coulombiană între două tipuri de particule coloidale cu sarcini opuse [6]. Prin urmare, pentru asigurarea atracției electrice necesare la prima etapă de sinteză, trebuie create condiții optime pentru dezvoltarea sarcinilor negative pe suprafața mineralului argilos (ca substrat sau „reactor” pentru sinteză). Saturarea în prealabil cu ioni de sodiu asigură o dispersare mai înaltă a mineralului în apă, de asemenea ionii de Na^+ mai ușor sunt dezlucuiți ulterior din pozițiile de schimb cu alți cationi. În mediu apos, Na-montmorilonitul

poate să disperseze până la particule formate din pachete elementare separate, formând o dispersie coloidală [2]. Important este faptul că, pe măsura dispersării montmorilonitului, se micșorează eterogenitatea densității de sarcini pe suprafața particulelor, fiind mai uniform distribuită în centrul particulelor [7].



Schema I.1. Modelul argilei „pilonate” obținută prin intercalarea agentului „de coasere” (agent cross-linking) în spațiul inter-lamelar al montmorilonitului. Adaptare după [6].

I.2.1. Pregătirea argilei pentru sinteze

Pregătirea argilei prezintă o etapă importantă, mai cu seamă în cazul folosirii unor argile încă necomerciale. În mod general, elementele succesive principale la etapa de pregătire a argilei pentru diferite studii sunt sumarizate mai devreme de *van Olphen* [8], fiind utile și în cazul sintezei adsorbanților intercalați. Mai întâi, se recomandă tratarea argilei cu peroxid de hidrogen, pentru eliminarea materiei organice. În acest scop, mostra de argilă (uscată) este supusă digestiei cu soluție concentrată de peroxid timp de 1-2 zile, apoi surplusul de H_2O_2 este eliminat prin încălzire pe baia de apă. În continuare, suspensia de argila (după omogenizare pe amestecător magnetic și diluare pentru asigurarea sedimentării particulelor) este spălată de surplusul de săruri solubile prin tratări repetate cu apă distilată, până la peptizarea suspensiei. Impuritățile minerale, cu dimensiuni a particulelor mai mari, sedimentează mai repede și pot fi eliminate, separând

prin decantare (sau cu un sifon) suspensia de argilă. Obținerea argilei în formă mono-ionică de sodiu se efectuează fie prin tratări repetate a suspensiei de argilă cu soluție de 1-2 N de NaCl, fie folosind schimbători de ioni în Na-formă. După efectuarea schimbului ionic și spălarea suspensiei de surplusul de electrolit, se efectuează separarea fracțiunii argiloase solicitată (de exemplu, $<1 \mu\text{m}$ obținută prin sedimentare conform legii Stokes).

În linii generale, modul descris de pregătire a argilei pentru utilizare în sinteza adsorbanților intercalați este aplicat frecvent când se folosesc argile necomerciale, cu unele precizări referitoare la concentrațiile suspensiilor sau dimensiunile fracțiunilor prelevate. Saturarea se poate efectua, contactând argila cu soluție de 1 N de NaCl timp de 24 ore [9] sau spălând-o de 5 ori cu soluție de 1 N de NaCl [6]. După spălare de excesul de ioni Cl^- (testul cu AgNO_3), se prelevează fracțiunea fin dispersată (mai frecvent, $< 0,2\text{-}2 \mu\text{m}$ [6,9-15]), care este utilizată în continuare pentru sinteze. Pentru sinteza adsorbanților intercalați s-au utilizat suspensii diluate de Na-montmorilonit având concentrațiile de 2% [16], 2,5% [17], 5% [18,19] sau 50-200 mg/L [6], 2,5 g/L [11], 5 g/L [13], 10-15 g/L [9], 20 g/L [15].

Utilizarea suspensiilor foarte diluate duce la majorarea suprafeței specifice a adsorbanților intercalați [6,20]. Folosind pentru intercalare soluții oligomerice mai diluate, se obține o distribuie mai omogenă a „pilonilor” în spațiul inter-lamelar a adsorbanților intercalați, cu o stabilitate termică mai înaltă [21,22]. De asemenea, o stabilitate termică mai înaltă se obține, utilizând fracțiuni argiloase cu dimensiuni a particulelor mai mici (de ordinul $0,2 \mu\text{m}$), care asigură fixarea unor cantități mai mari de oligomeri de aluminiu și o distribuie mai omogenă a „pilonilor” în spațiul inter-lamelar a adsorbanților, decât în cazul utilizării unor fracțiuni de ordinul $2\text{-}10 \mu\text{m}$ [13].

I.2.2. Agenți de intercalare

Adsorbanții intercalați se obțin prin inter-stratificarea mineralelor argiloase (îndeosebi din grupa smectitelor, cu proprietăți de dilatare pronunțate) cu specii oligomerice obținute prin hidroliza hidraților oxizilor cationilor multi-valenți. Pentru sinteza argilelor intercalate pot fi folosiți hidrații oxizilor de Fe, Mg, Ni, Co etc., mai frecvent fiind folosiți hidrații oxizilor de Al [5,6,10,23-29], grație formării unui spectru foarte larg de specii hidrolizate.

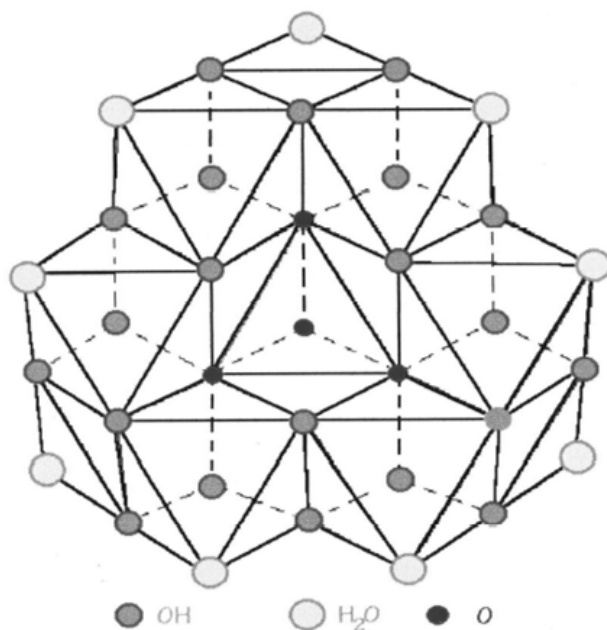


Fig. I.5. Structura cationului Keggin $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$.
Adaptare după [8,38,39].

Primele sinteze a argilelor „pilonate” au început, folosind pentru intercalare poli-oxi-cationi de Al^{3+} obținuți la hidroliza sărurilor. Agentul principal de intercalare prezintă cationii Keggin $[\text{AlO}_4(\text{Al}(\text{OH})_2)_{12}]^{7+}$, altfel notat $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, prescurtat $[\text{Al}_{13}]^{7+}$ sau Al_{13} [8,38,39] (Fig. I.5).

În funcție de condițiile de preparare, de rând cu acești cationi, în soluție pot fi prezenți de asemenea monomeri $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, dimeri $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, trimeri $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$, octameri $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ și specii polimerice $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$, având fie cicluri hexagonale $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{12}]^{6+}$ sau obținute la polimerizarea cationilor Al_{13} [5,40,41].

Cationii Keggin $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ au o formă sferoidală, cu un tetraedru central AlO_4 înconjurat de 12 octaedre AlO_6 [8,38]. Vârfurile la întretăierea muchiilor octaedrelor periferice pot conține atomi de oxigen, grupări hidroxilice sau molecule de apă. Dimensiunile acestui ion constituie 10,3 Å până la 11,5 Å, în dependență de gradul de ocupare cu grupări hidroxilice.

Compoziția și distribuția speciilor de aluminiu în soluție depinde de un șir de factori, deși se consideră că în intervalul raportului molar $1,5 < \text{OH}/\text{Al}^{3+} < 2,3$ predomină oligomerii Al_{13} [40,41].

În linii generale, pentru obținerea oligomerilor Al_{13} se aplică 3 procedee principale [5]. O metodă constă în efectuarea hidrolizei sării de aluminiu, de obicei $AlCl_3$, cu soluție de NaOH (sau Na_2CO_3). Altă metodă constă în solubilizarea Al metallic în soluție de HCl (sau soluție de $AlCl_3$, care este acidă din cauza hidrolizei). A treia metodă constă în efectuarea electrolizei soluției de $AlCl_3$.

Prima metodă este cea mai frecvent aplicată, efectuând hidroliza prin adăugarea (lent, cu picătura) soluției de 0,2 M NaOH în soluția de 0,2 M $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, agitând continuu, la temperatura de cameră (sau 60°C [18]), până la obținerea unui raport molar OH^-/Al^{3+} , mai frecvent 2:1 [13,16-18,42] sau 2,2:1 [9], 2,33:1 [6], 2,5:1 [43,44]. Concentrațiile soluțiilor în unele studii variază, folosind de exemplu soluții de 0,2 M $AlCl_3$ și 0,45 M NaOH [9], 0,4 M $AlCl_3$ și 0,4 M NaOH [17,42], 0,2 M $AlCl_3$ și 0,5 M NaOH [16].

Soluțiile hidroxi-Al obținute sunt utilizate proaspete [45] sau după „îmbătrânire” la temperatura de cameră timp de 24 ore [9,12,46], 3 zile [13], până la 30 de zile [6]. De asemenea, soluțiile sunt „îmbătrânite” la diferite temperaturi (de exemplu, 1 oră la 50°C [15], 2 ore la 60°C [14], 6 ore [42] sau 12 ore [43] la 90°C, 7 zile la temperatura de cameră și încălzite până la 60°C timp de 2 ore înainte de utilizare [16]). S-a aplicat, de asemenea, „îmbătrânirea” în condiții de reflux timp de 48 ore [18].

Pentru sinteza adsorbanților intercalați, în calitate de agenți pentru intercalare deseori se utilizează produse comerciale (puse la dispoziție de diferite companii, de exemplu *Chlorhydrol* sau *ACH* de Chemical Reheis Company, *Locron-L* de Hoechst Co., SUA etc.), diluându-le până la concentrațiile necesare [10,17,18,47,48].

Noi procedee de obținere a produșilor intercalați cu proprietăți specifice au fost dezvoltate utilizând noi agenți de intercalare, de exemplu cu oxizi ai metalelor Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 [30], hidroxizi de zirconiu [31], hidroxizi de fier [32,33], complecși ai metalelor cu liganzi organici, de exemplu complecși polimerici cu niobiu de tipul oxi-hidroxi-etoxi-dipiridil Nb(V), $Nb_4O_7Cl_4(OC_2H_5)_2(dipy)_2 \cdot 2H_2O$ [34]. Montmorilonitul intercalat cu hidroxi-Al cationi este impregnat în continuare cu ioni de Fe^{3+} , Cu^{2+} sau Zn^{2+} , ceea ce considerabil majorează capacitatea adsorbanților de a imobiliza hidrogenul sulfurat [35,36]. Montmorilonitul intercalat cu hidroxi-Al cationi este utilizat în continuare ca suport pentru depozitarea carbonului (de la carbonizarea organicii) și obținerea adsorbanților mineral-carbonici [37].

I.2.3. Procedee de intercalare

Procedeele pentru obținerea mineralelor intercalate, conform [49], sunt divizate în 4 categorii, incluzând (i) interacțiunea argilei cu soluții conținând hidroxidul metalului, (ii) interacțiunea argilei în mediu acid (de exemplu, la contactarea cu H-ioniți) cu eliminarea Al^{3+} din rețeaua cristalină și incorporarea lui în spațiul inter-lamelar, (iii) fierberea Al-argilei pentru intensificarea hidrolizei aluminiului, (iv) interacțiunea Al-montmorilonitului cu baze organice. Timpul de formare a formațiunilor intercalate prin aceste metode durează câteva zile, mai frecvent însă câteva săptămâni sau luni.

Procedeele indicate pot fi divizate, de fapt, în 2 categorii principale [6], incluzând metoda formării *in situ* și metoda „de coasere” (*cross-linking*). În metoda formării *in situ* cationii metalului cercetați sunt introduși în complexul de schimb ionic al argilei, urmând transformarea lui *in situ* în hidroxid prin ridicarea pH-ului suspensiei.

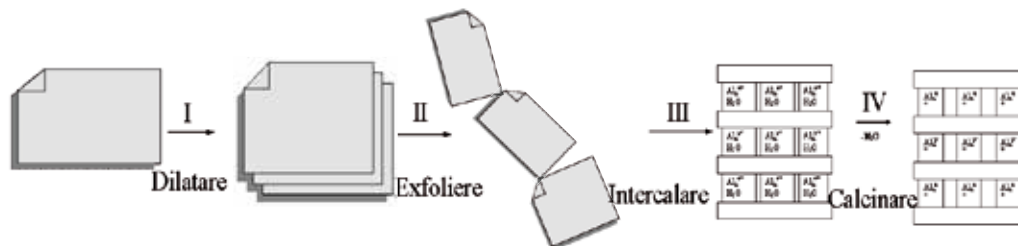
În metoda „de coasere” oligomerul hidroxidului metalului este preparat separat și, fiind contactat în continuare cu particulele de argilă, este intercalat în spațiul inter-lamelar formându-se structuri inter-stratificate sau „cusute” (*cross-linked*). Metoda sintezei *in situ* duce la formarea unei structuri inter-stratificate încetul cu încetul, iar prin metoda *cross-linking* oligomerii hidroxidului metalului „coase” straturile argilei prin o reacție rapidă, produsul formându-se aproape instantaneu. În linii generale, ambele metode *in situ* și *cross-linking* pot fi folosite pentru obținerea adsorbanților, dar ultima metodă are avantajul unei mai mari flexibilități, permițând prepararea agentului de intercalare mai omogen după structura speciilor oligomerice și în condiții controlabile [6].

I.2.3.1. Schema generală în metoda „de coasere” (*cross-linking*)

În linii generale, sinteza adsorbanților intercalați include 4 etape principale: pregătirea mineralului (etapele I și II), introducerea agentului de intercalare (etapa III) și condiționarea produsului, etapa IV (Schema I.2) [8,29,50-52].

Primele etape (I și II) includ expansiunea (dilatarea) și exfolierea straturilor, dezagregarea lor până la straturi din pachete elementare, pentru a facilita interacțiunea ulterioară cu agentul de intercalare. Gradul de dilatare a montmorilonitului depinde de natura cationilor prezenți în spațiul inter-lamelar. Etapa III include intercalarea argilei, mai frecvent, cu oligomeri de aluminiu. Sursa de oligomeri (poli-(hidr)oxizi) de aluminiu este, de obicei, produsă prin

tratarea cu NaOH a soluției de AlCl_3 (sau $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) sau se folosesc soluții disponibile comerciale. În ambele cazuri, se admite că speciile reactante sunt ionii Keggin $[\text{Al}(\text{Al}_{12}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12})]^{7+}$.



Schema I.2. Etapele sintezei adsorbanților intercalați. Adaptare după [50,51].

În cazul preparării soluțiilor oligomerice în laborator, pentru a facilita oligomerizarea se aplică diverse temperaturi, raporturi molare $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$, durate de „îmbătrânire” etc. Iradierea în câmp cu microunde sau tratarea ultrasonică mărește considerabil viteza de hidroliză a speciilor oligomerice de aluminiu [29], în consecință intercalarea montmorilonitului se produce mai rapid, în comparație cu metoda convențională care poate dura mai multe zile.

Ultima etapă (IV) prezintă condiționarea materialului intercalat și obținerea produsului „pilonat”. Pentru aceasta, mineralul intercalat la etapa III este centrifugat sau filtrat, uscat și calcat la temperatura de 300-350°C (ulterior poate fi calcat la diferite temperaturi mai mari).

Metoda convențională (sau tradițională, termeni utilizați în unele studii [11,16]) este, în esență, metoda „de coasere” (*cross-linking*), cel mai frecvent utilizată. Precursorul (poli-hidroxi-cationii) este intercalat prin schimb cationic cu ionii din spațiul inter-lamelar al montmorilonitului, fiind în continuare transformat în oxizi prin calcinare la diferite temperaturi.

Stabilitatea termică a argilelor pilonate depinde de mai mulți factori, inclusiv concentrațiile suspensiei și soluțiilor utilizate pentru intercalare [13,15,17,53]. O distribuie mai omogenă a „pilonilor” se obține, folosind soluții pentru intercalare mai diluate [21,22], iar suprafața specifică a argilelor pilonate este mai mare, folosind suspensii mai diluate [6]. Totuși, folosirea suspensiilor și soluțiilor diluate rămâne discutabilă, pentru o aplicare pe scară industrială [13].

Soluția pentru intercalare se adaugă lent (cu picătura), agitând continuu, la temperatura de cameră sau 60°C [54] (deși încălzirea ar trebui evitată, producând depolimerizarea cationilor Al_{13} [15]). Pentru asigurarea schimbului cationic a ionilor de Na^+ (din complexul de schimb cationic a Na-montmorilonitului) cu oligomerii de aluminiu (cationii Keggin, Al_{13}), se recomandă adăugarea soluției oligomerice în exces, calculat față de capacitatea de schimb cationic a montmorilonitului (cca 1 mechiv/g argilă). Ca mărime, însă, acest exces variază în diferite studii, fiind folosit un raport Al^{3+} /montmorilonit de 1,5 mechiv Al^{3+} /g argilă [10], 20 mechiv Al^{3+} /g argilă [18], 0,24-1,96 mM Al^{3+} /g argilă [6], 2 mM Al^{3+} /g argilă [54], 5 mM Al^{3+} /g argilă [13,55], 15 mM Al^{3+} /g argilă [9], 20 mM Al^{3+} /g argilă [16,46] sau un raport Al^{3+} /g mai mare de 20 ori față de capacitatea de schimb cationic a montmorilonitului [14,17]. Se consideră că, pentru asigurarea unei dilatări inter-lamelare eficiente (cu lărgirea spațiului d_{001} , Fig. I.1), raportul Al^{3+} /montmorilonit trebuie să fie egal sau mai mare decât 20 mechiv/g, ceea ce garantează astfel o concentrație suficientă de oligomeri Al_{13} pentru intercalare în spațiul inter-lamelar [14,15,17].

Suspensiile obținute sunt agitate în continuare anumit timp la temperatura de cameră (4 ore [17], 36 ore [11], 4 ore și lăsate pe noapte [9]) sau la temperatura de 80°C [13] ori 90°C [10]. După aceasta, produsul este spălat, uscat și calcinat.

În unele studii se inversează ordinea de adăugare a reactanților, dispersând suspensia sau chiar pulberea de Na-montmorilonit în soluția cu oligomeri pentru intercalare [42,46-48,56].

În cazul când pentru sinteza adsorbanților intercalați sunt utilizate produse comerciale în calitate de agenți pentru intercalare (diluându-le până la concentrațiile necesare [10,17,18,47,48]), în esență se păstrează principiile metodei convenționale. În acest caz, etapa de „îmbătrânire” a soluțiilor oligomerice se omite (propriu-zis, produsele comerciale conțin deja oligomerii necesari), astfel întreg procesul de intercalare devine mai rapid, motiv din care în unele studii este numită metoda rapidă de intercalare [18].

I.2.3.2. Intercalarea competitivă

În metoda intercalării competitive intercalarea se efectuează cu un amestec de metale (săruri), în care de rând cu precursorul de bază (de exemplu, poli-hidroxi-cationii de aluminiu) se adaugă în anumit raport alți cationi, având rolul de ioni concurenți pentru pozițiile de schimb ionic. În consecință, crește

omogenitatea speciilor precursorului de bază în spațiul inter-lamelar, de asemenea se înregistrează îmbunătățirea proprietăților sorbționale și/sau catalitice a produșilor, în funcție de metalele utilizate. De exemplu, incorporarea ionilor de Ce(III) în Al-argilele intercalate duce la intensificarea activității catalitice și stabilizarea centrelor acide Brönsted [16].

În sintezele bibliografice [5,29,57] sunt exemplificate un șir de lucrări efectuate prin metoda intercalării competitive, adăugând în soluțiile oligomerice de aluminiu diferite metale (Zr, Ga, Mo, Ru etc.) sau două metale (de exemplu, La și Ce). De asemenea, numeroase cercetări s-au efectuat în care, de rând cu precursorul de bază, s-au utilizat diferiți precursori organo-metalici (complecși organo-metalici). Utilizând diferite strategii de intercalări competitive, se deschid noi perspective în sinteza adsorbanților mezo-poroși [52,58]. Condițiile de sinteză în varianta intercalării competitive aplicate în literatură variază, cum rezultă și din exemplele aduse.

Sinteza Fe-Cu-bentonitului intercalat s-a efectuat în [56], adăugând soluția de NaOH în amestecul de soluții de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ la diferite raporturi și după „îmbătrânirea” soluției oligomerice obținute s-a efectuat intercalarea argilei.

În [59] amestecul de soluții oligomerice AlCl_3 și CrCl_3 s-a obținut în diferite moduri, fie mai întâi supunând separat „îmbătrânirii” soluția de AlCl_3 la care apoi s-a adăugat soluția de CrCl_3 sau mai întâi s-a obținut amestecul de soluții apoi supuse „îmbătrânirii”, după care s-a efectuat intercalarea montmorilonitului.

Pentru sinteza Al-montmorilonitului intercalat, Al-Cu-montmorilonitului intercalat și Al-Fe-montmorilonitului intercalat, în [45] s-au utilizat soluții oligomerice obținute, adăugând soluția de NaOH în soluția de AlCl_3 sau amestecul de săruri (AlCl_3 și CuCl_2 sau AlCl_3 și FeCl_3 , în raport molar 3:1), menținând raportul molar inițial OH^-/Me_T egal cu 2. Pentru obținerea Al-Cu-montmorilonitului intercalat în [60,61] s-a aplicat în linii generale aceeași strategie, cu unele deosebiri pentru a dirija conținutul de cupru incorporat.

Intercalarea competitivă s-a realizat în [13], adăugând soluție de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ în soluția oligomerică de aluminiu în diferite raporturi $\text{NH}_4^+/\text{Al}^{3+}$, efectuând intercalarea montmorilonitului în continuare.

Altă modalitate de modificare a produșilor intercalați este doparea cationilor în argilele „pilonate” calcinate deja, de exemplu doparea Al-montmorilonitului intercalat (calcinat la 400°C) cu ioni de Fe^{3+} , Cu^{2+} sau Zn^{2+} [35,36]. Se consideră

că în așa mod se pot dirija proprietățile hidrofile ale argilelor intercalate și pot fi dirijate proprietățile sorbționale și catalitice [42,57].

Activarea acidă a smectitelor în prealabil, până a fi supuse intercalării cu soluții oligomerice de aluminiu, prezintă o modalitate perspectivă pentru modificarea produșilor intercalați [5, 62-64]. În așa mod se modifică caracteristicile fizico-chimice a produșilor, având proprietăți intermediare celor obținuți prin intercalare convențională și argilele activate cu acizi în mod obișnuit.

I.2.4. Etapele de spălare, uscare și calcinare

După efectuarea intercalării (schimbului ionic), produsul este spălat (de obicei, prin centrifugare) până la reacție negativă la ionii Cl^- (testul AgNO_3). Aceasta este o etapă importantă, pentru a înlătura excesul de săruri de pe suprafața argilei, de asemenea spălarea favorizează omogenitatea distribuirii oligomerilor în spațiul inter-lamelar, ceea ce în final, după calcinare, duce la majorarea suprafeței, volumului micro-porilor și stabilității termice a produsului [13,14].

Pentru îmbunătățirea caracteristicilor sorbțional-structurale (suprafața, volumul micro-porilor), produsul este spălat (de obicei, prin centrifugare) până la reacție negativă la ionii Cl^- (testul AgNO_3). Pentru favorizarea procesului de intercalare cu specii oligomerice de Al_{13} , se recomandă de efectuat 3-4 spălări [13,14,17], dar cu volume cât mai mici de apă [9,11,47] (de exemplu, fiecare spălare cu 15 mL H_2O /g argilă [47] sau 50 mL H_2O per gram argilă [9]).

După spălare urmează uscarea produsului, pentru eliminarea apei fizic sorbite înainte de a efectua calcinarea. Condițiile de uscare diferă, deseori însă fără anumite restricții speciale (de exemplu, se usucă la temperatura de cameră [9,17,54], la 60°C [13,17,18] ori 120°C [10] sau prin congelare [6,14,15]). De fapt, uscarea este considerată o etapă importantă în sinteza adsorbanților intercalați [13,20,65], iar pentru uscare pot fi aplicate procedeele descrise în literatură [51].

Uscarea la aer constituie un procedeu relativ lent, particulele sedimentându-se omogen, cu o textură paralel orientată (Fig. I.6A), ceea ce favorizează obținerea unei structuri micro-poroase și cristaline. Se recomandă uscarea suspensiei într-un strat foarte subțire (de exemplu, <1 mm, pe o sticlă mare) la temperatura de cameră [9] sau la temperatura de 60°C [13].

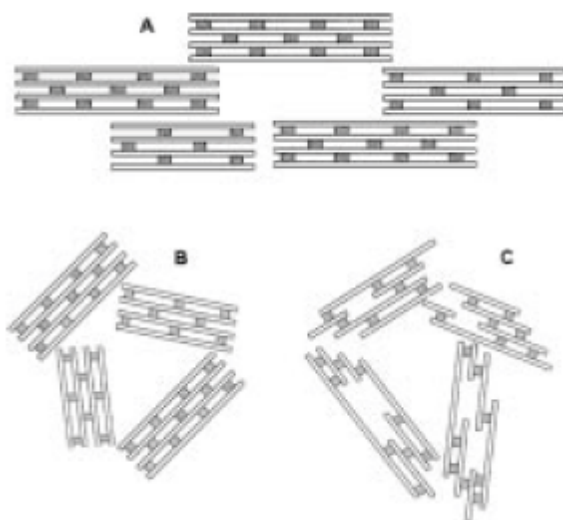


Fig. I.6. Morfologia și structura poroasă a produsului „pilonat”, în dependență de modul de uscare a mineralului intercalat: A - uscat la aer, B – liofilizat (uscare prin congelare), C - cu tăierea straturilor. Adaptate după [51].

Uscarea prin congelare sau prin pulverizare sunt procedee relativ rapide, favorizând „înghețarea” orientării aleatoare a aglomeratelor intercalate de argilă, obținându-se structuri ne-orientate (*non-oriented „card-house” structures*, Fig. I.6B). În consecință, se favorizează o porozitate mai largă, bogată în mezo-pori, dar produsul final este mai puțin cristalin. Procedul tăierii straturilor (Fig. I.6C) poate asigura o porozitate și mai mare, dar necesită tehnică specială.

Etapa finală este calcinarea produsului, de obicei în intervalul de temperaturi 300-500°C, dar în funcție de scop intervalul poate varia. În procesul de calcinare, oligomerii de intercalare sunt supuși dehidroxilării, obținându-se particule rigide (oxizi), care „coase” prin forțe *van der Waals* pachetele elementare a argilei (de exemplu, schema I.1). Astfel, particulele rigide oxidice devin „piloni” între pachetele elementare a argilei, acestea fiind separate formează o structură bidimensională [6,9,10,25,28,50,66]. Calcinarea se recomandă de efectuat imediat după uscarea produsului, în caz contrar structurile intercalate se pot distruge prin hidroliză.

1.2.5. Particularități ale intercalării

Intercalarea speciilor oligomerice de aluminiu în spațiul inter-lamelar al montmorilonitului duce la cimentarea („coaserea”) straturilor formate din pachete elementare. În linii generale, acest proces de „coasere” a straturilor (proces *cross-linking*) are la bază, la prima etapă, atracția electrică coulombiană între două tipuri de particule coloidale cu sarcini opuse (particulele montmorilonitului și cele ale oligomerilor pentru intercalare). La etapele următoare, e posibilă o rearanjare a speciilor oligomere în spațiul inter-lamelar, sub influența forțelor de repulsie între oligomerii vecini, de asemenea, din cauza modificărilor chimice a oligomerilor produse sub influența pH-ului [6]. În timpul uscării și tratărilor termice ulterioare, de asemenea, se pot produce modificări structurale a suprafeței argilei și în configurația oligomerilor.

În procesul calcinării (etapă numită „pilonarea” sau „pivotarea” argilei) se produce dehidratarea/dehidroxilarea ionului Keggin cu formarea oxidului de aluminiu în spațiul inter-lamelar al mineralului [14,20,51].

Grosimea stratului intercalat se poate estima prin diferența dintre distanța bazală a formațiunii intercalate, d_{001} , și grosimea pachetului elementar al montmorilonitului. Orientarea oligomerilor pe suprafața stratului de montmorilonit poate fi paralelă, perpendiculară sau înclinată. Grosimea unui strat de oligomer depinde de condițiile de obținere. Conform [6], grosimea oligomerilor hexagonali $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ este estimată apropiată grosimii stratului de gibbsit (hydrargillit, modifații polimorfe $\text{Al}(\text{OH})_3$), adică cca 4,7 Å. Acceptând grosimea stratului de montmorilonit ca fiind 9,6 Å, grosimea produsului intercalat de cca 19 Å se obține la suprapunerea a două cicluri hexagonale oligomerice. Dacă straturile de oligomeri se „întrepătrund” parțial, atunci grosimea bazală a produsului intercalat va fi ceva mai mică decât 19 Å, cum s-a înregistrat în [6]. Formarea a două straturi de cicluri oligomerice suprapuse se consideră mai preferabilă, decât o distribuie uniformă într-un strat a oligomerilor pe suprafața argilei, or, după o neutralizare parțială a sarcinilor, introducerea oligomerilor în spațiul inter-lamelar devine tot mai dificilă (sub influența forțelor de repulsie între oligomerii vecini).

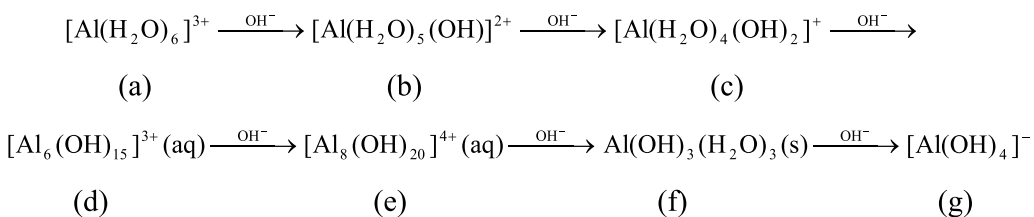
Actualmente, deși există incertitudini în privința mecanismului hidrolizei sărurilor de aluminiu și care specii oligomerice participă la intercalare, mai frecvent [9,10,15,40,41] se consideră că principalul agent de intercalare, responsabil de dilatarea cu ~10 Å a spațiului inter-lamelar al montmorilonitului,

este cationul Keggin $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (sau poli-hidroxi-polimerul Al_{13}). Dimensiunile acestui ion pe diagonală constituie 8,8 Å și pot atinge 10 Å, în dependență de gradul de ocupare cu grupări hidroxilice (pe axa maximă până la 11,5 Å). Luând în considerație grosimea stratului de montmorilonit de 9,6 Å și dimensiunile cationului Keggin, grosimea produsului intercalat poate atinge dimensiunile 18,4-21,1 Å.

I.3. Identificarea speciilor oligomerice de aluminiu

În soluții apoase aluminiul poate exista în formă de trei categorii distincte, (i) în formă de specii ionice $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$ și $Al(OH)_2(H_2O)_4^+$, (ii) în formă de specii oligomere cu un raport $OH^-/Al^{3+} < 2$, (iii) sub formă de particule microcristaline relativ mari de $Al(OH)_3$ [67,68]. Speciile oligomere pot conține atomi de aluminiu într-un diapazon foarte larg (este probabil un conținut de la 6 până la 400 de atomi de aluminiu per unitate structurală), dar forma lor nu se cunoaște cu exactitate, fiind mult influențată de condițiile experimentale (raportul OH^-/Al^{3+} , durata de „îmbătrânire”, concentrația electrolitului, temperatura).

Însăși mecanismele de hidroliză necesită precizări, fiind trasate mai mult schematic (ipotetic) etapele principale. Transformările „pas-cu-pas” a ionului pozitiv Al^{3+} până la ionul negativ de aluminat pot fi prezentate conform schemei în modul următor [69]:



Schema este ipotetică, cu toate acestea posibilitatea formării complexilor ionici polinucleari (solubili) de aluminiu (etapele *d* și *e*) în soluții apoase este argumentată prin titrări pH-metrice.

Formarea cationilor polinucleari prezintă un proces în mai multe etape. Sarcina mare a ionilor de aluminiu hidratați $Al(H_2O)_6^{3+}$ facilitează ruperea legăturii O-H în moleculele de apă coordonate, ceea ce duce la disocierea protonică a ei. La ruperea unui proton se formează dimeri cationici cu bazicitatea de ordinul 1/3 de tipul $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ [10].

Conform definițiilor bazicității cationilor aluminiului [70], bazicitatea de ordinul $1/3$ de tipul $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ se obține din raportul numărului de echivalenți a ionilor OH^- către numărul de echivalenți a ionilor Al^{3+} , în acest caz se obține raportul $2/6$ sau $1/3$. Pe măsura creșterii pH-ului, dimerii se condensează, formând structuri în lanț (liniare) până la formarea ciclurilor hexagonale stabile cu bazicitate de ordinul $2/3$ de tipul $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ [71]. La creșterea pH-ului soluției în continuare, acești oligomeri în cicluri hexagonale fuzionează (se unesc) formându-se cationi stabili cu bazicitate de ordinul $5/6$ de tipul $[\text{Al}_{28}(\text{OH})_{70}(\text{H}_2\text{O})_{28}]^{14+}$. Structura acestor cationi în așa formă este prezentată deseori [10,33,35,70], fiind de fapt cationi polinucleari de aluminiu, numiți cationi Keggin Al_{13}^{7+} , $[\text{AlO}_4(\text{Al}(\text{OH})_2)_{12}]^{7+}$ sau $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]_{12}^{7+}$ [76]. Ionul Keggin constă din un tetraedru central AlO_4 , înconjurat de 12 octaedre AlO_6 . Unghiurile (vârfurile) la întretăierea muchiilor octaedrelor periferice pot conține (pot fi ocupate) atomi de oxigen, grupări hidroxilice sau molecule de apă [8,38]. Dimensiunile acestui ion pot atinge $\sim 10 \text{ \AA}$, în dependență de gradul de ocupare cu grupări hidroxilice.

Compoziția soluției hidrolizate de Al^{3+} depinde în mare măsură de condițiile preparării. De rând cu poli-hidroxi-polimerii Al_{13} , în soluție sunt prezenți monomeri $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, dimeri $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, trimeri $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$, octameri $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ și specii polimerice $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$, fiind polimeri ciclici având la bază cicluri hexagonale de tipul $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{12}]^{6+}$ sau obținute la polimerizarea ionilor Al_{13} [5,40,41]. Prin urmare, mecanismul intercalării montmorilonitului poate include, la prima etapă, saturarea complexului de schimb cationic cu monomeri și/sau dimeri și, la etapa finală, cu poli-hidroxi-polimerii Al_{13} [15].

Specierea ionilor de aluminiu este influențată esențial de reacția mediului. Pentru soluția de AlCl_3 au fost evidențiate 4 domenii de pH, cu diferite forme de specii dominante, determinate prin metoda spectrometriei de masă [73-77].

În intervalul pH-ului 3,7-4,2 predomină oligomerii mici, complecșii Al_2 - Al_6 , mai cu seamă dimeri $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_{0.3}]^+$, trimeri $[\text{Al}_3\text{O}(\text{OH})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.3}]^+$ și tetrameri $[\text{Al}_4\text{O}_3(\text{OH})_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, de asemenea sunt înregistrate cantități semnificative de oligomeri de dimensiuni medii Al_7 - Al_9 .

În intervalul pH-ului 4,3-5 continue să prevaleze oligomerii mici, dominând dimerii și trimerii, cu o tendință de diminuare a complecșilor Al_4 - Al_6 . Totodată, pe fondalul dispariției oligomerilor de dimensiuni medii Al_7 - Al_9 , se înregistrează creșterea conținutului oxo-hidroxo-complecșilor

polinucleari $\text{Al}_{10}\text{-Al}_{15}$, mai cu seamă a seriei de complecși polivalenți Al_{13} și derivaților lor. În proximitatea pH-ului ~ 5 complecșii polivalenți Al_{13} predomină.

În domeniul al treilea, în proximitatea pH-ului neutru ~ 7 , se formează forme coloidale de aluminiu (deși soluțiile rămân transparente), pe fondalul diminuării conținutului oxo-hidroxo-complecșilor polinucleari $\text{Al}_{10}\text{-Al}_{15}$ și apariției speciilor anionice $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

În domeniul bazic, pH ~ 10 , predomină speciile anionice $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

În ansamblu, speciile esențiale în soluția de AlCl_3 în domeniul acid (pH 3,7-5), determinate prin metoda spectrometriei de masă, sunt oligomerii mici, complecșii $\text{Al}_2\text{-Al}_6$, mai cu seamă dimeri, trimeri și tetrameri [73-77]. Datele demonstrează că oligomerii mici se formează simultan și rapid, în primele minute de „îmbătrânire” a soluției. Posibilitatea prezenței speciilor tetramerice este sugerată și de următorul fapt. Speciile mari, poli-oxo-hidroxo-cationii Al_{30} identificați în mai multe studii [78,79-81], se pot forma prin fuzionarea a 2 cationi Keggin Al_{13} prin intermediul unei structuri tetramerice [82-84]. Hexamerii, complecșii Al_6 , descriși inițial (din titrări potențimetrice) ca forme polimerice $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$ [85], prezintă mai probabil structuri ciclice formate din 6 structuri octaedrice $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{Cl}_6$ [86]. Octamerii, complecșii Al_8 , au fost identificați în soluții în forma $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ [87,88] sau $[\text{Al}_8(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{18}](\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [89], iar în soluția de AlCl_3 - în formă de octameri bogați cu liganzi de clor în sfera exterioară a complecșilor [73-75].

Diversitatea speciilor (compoziției și sarcinilor) este influențată în mare măsură de concentrația soluției de AlCl_3 , cum demonstrează datele obținute prin metoda spectrometriei de masă [73-77]. În intervalul pH-ului 3,7-4,2 speciile predominante sunt oligomerii mici, complecșii $\text{Al}_2\text{-Al}_6$, dar diversitatea lor diferă. În soluții mai diluate ($<10^{-2}$ M) speciile predominante sunt dimerii, iar în soluțiile mai concentrate (10^{-2} , 10^{-1} M) predomină trimerii. Oligomerii de dimensiuni medii $\text{Al}_7\text{-Al}_9$ și oxo-hidroxo-complecșii polinucleari $\text{Al}_{10}\text{-Al}_{15}$ s-au înregistrat doar în soluțiile mai concentrate (10^{-2} , 10^{-1} M) și ajustate la valori pH $\geq 4,5$. Pentru seria de complecși polivalenți Al_{13} și derivații lor, influența concentrației este deocamdată incertă.

I.4. Particularitățile hidrolizei sărurilor de aluminiu

Gradul de hidroliză și componența predominantă a produșilor hidrolizei la valoarea dată a pH-ului pot fi elucidate din datele titrării alcalimetrice a soluțiilor

sărurilor corespunzătoare. În acest caz, identificarea concretă a speciilor și constantelor de echilibru corespunzătoare nu-i necesară, iar metodologia determinării funcțiilor de formare π și sarcinilor speciilor oligomerice de aluminiu are la bază formularea condiției de neutralitate electrică în procesul titrării alcalimetrice a analitului [69,90].

În cazul titrării alcalimetrice a soluției de AlCl_3 cu o bază tare (NaOH), concentrația totală a aluminiului (Al_T) este:

$$[\text{Al}_T] = \frac{[\text{Cl}^-]}{3} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_3] + \cdots + x[\text{Al}_n(\text{OH})_x^{3n-x}] \quad (\text{I.1})$$

În partea dreaptă sunt indicate speciile potențiale ale hidroxo-complecșilor $[\text{Al}_n(\text{OH})_x^{3n-x}]$, posibil formate în soluție prin acumulare de ioni hidroxil (titrare alcalimetrică, NaOH).

Condiția de neutralitate electrică la valoarea dată a pH-ului este formulată în modul următor:

$$3[\text{Al}^{3+}] + 2[\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + \cdots + (3n-x) \cdot [\text{Al}_n(\text{OH})_x^{3n-x}] + [\text{Na}^+] + [\text{H}^+]_e = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]_e \quad (\text{I.2})$$

Ionii de Na^+ prezintă acidul conjugat al bazei NaOH , iar concentrația ionilor de Na^+ , rezultați de la adăugarea soluției de NaOH , funcție de concentrația totală a ionilor de aluminiu, este exprimată conform relației:

$$[\text{Na}^+] = [\text{Al}_T] \cdot f \quad (\text{I.3})$$

Funcția f este cantitatea de moli de OH^- adăugați per mol de Al prezent:

$$f = \frac{[\text{C}_b]}{[\text{C}]} = \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{Al}_T]} \quad (\text{I.4})$$

în care C este cantitatea (mol) de Al(III) prezent și C_B este cantitatea (mol) de titrant (baza NaOH) adăugat.

Din îmbinarea ecuațiilor (I.1-I.4) se obține:

$$[\text{Al}_T] \cdot f + [\text{H}^+]_e - [\text{OH}^-]_e = [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + 3[\text{Al}(\text{OH})_3] + \cdots + 3n[\text{Al}_n(\text{OH})_x^{3n-x}] \quad (\text{I.5})$$

în care mărimile $[H^+]_e$ și $[OH^-]_e$ sunt concentrațiile de echilibru a ionilor de hidroniu și hidroxil în soluție.

În partea stângă a ecuației (I.5) sunt termeni cunoscuți, ceea ce permite calcularea cantității grupărilor hidroxilice (OH^-), legate în speciile posibil formate ($[OH]_{bound}$), și determinarea funcției de formare π în forma:

$$\pi = \frac{[OH]_{bound}}{[Al]_T} = \frac{[Al]_T \cdot f + [H^+]_e + [OH^-]_e}{[Al]_T} \quad (I.6)$$

Calculul funcției de formare π prezintă numărul de ioni OH^- legați în speciile potențiale ale hidroxo-complecșilor $[Al_n(OH)_x^{3n-x}]$, posibil formate în soluție prin acumulare de ioni hidroxil.

În mod similar cum se determină sarcina pe suprafața solidului din condiția de neutralitate electrică (Cap. III), sarcina medie q_s adusă/legată (determinată de exces/deficit de H^+ per mol Al_T) în speciile posibil formate poate fi exprimată funcție de pH, prin diferența dintre cantitatea de bază/acid adăugată și concentrația de echilibru a ionilor OH^- și H^+ în soluție [90]:

$$q_s = \frac{C_A - C_B - [H^+]_e + [OH^-]_e}{[Al]_T} \quad (I.7)$$

Mărimile C_A și C_B reprezintă cantitățile (mol L^{-1}) de acid (titrare acidimetrică) sau bază (titrare alcalimetrică) adăugate per litru, $[H^+]_e$ și $[OH^-]_e$ sunt concentrațiile (mol L^{-1}) de echilibru a ionilor H^+ și OH^- în soluție.

Sarcina medie, Q_s , rezultată în speciile potențiale posibile ale hidroxo-complecșilor $[Al_n(OH)_x^{3n-x}]$ formate în soluție prin acumulare de ioni hidroxil, este definită din relația:

$$Q_s = Al^{3+} + q_s = [(+3) + (q_s)] \quad (I.8)$$

Calcululele funcțiilor de formare π a speciilor oligomerice din curbele de pH se efectuează admitând că, soluția este omogenă și nesaturată față de faze solide (fără precipitarea hidroxizilor metalelor sau se admite prezența lor ca specii metastabile) [90].

I.5. Dinamica „îmbătrânirii” soluțiilor de AlCl_3

Figurile I.7-I.12 exemplifică dinamica „îmbătrânirii” soluțiilor de AlCl_3 și funcțiile de formare π a speciilor oligomerice în soluții, având diferite concentrații inițiale și raporturi molare inițiale $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$. Pentru titrări s-au folosit alicote din soluțiile oligomerice preparate („îmbătrânite” diferit timp), menținând concentrația totală a aluminiului identică în toate cazurile ($[\text{Al}_T] = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, la necesitate diluând soluțiile oligomerice).

Inițial, la adăugarea soluției de NaOH la soluția de AlCl_3 se obțin suspensii, care însă după 24 ore devin complet transparente, ceea ce deja permite aplicarea condițiilor și determinarea funcțiilor de formare π din curbele de pH.

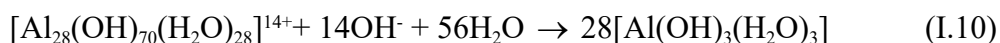
În cazul soluțiilor obținute la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 1,5:1, raportul ionilor de hidroxil OH^- posibil să fie legați cu ionii de Al^{3+} este în proporție simplă 3:2 (sau 6:4). Acest raport semnifică posibilitatea formării unor specii de tipul $[\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ sau este posibilă formarea speciilor tetramerice de tipul $[\text{Al}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{6+}$, cu bazicitatea de ordinul $\frac{1}{2}$.

În procesul titrării alcalimetrice aceste specii acumulează ioni de hidroxil OH^- în două etape esențiale (Fig. I.7, I.8). Valorile funcției de formare π corespund (sunt apropiate) adăugării ionilor de hidroxil OH^- în proporție simplă, corespunzător câte 4OH^- la fiecare specie tetramerică inițială $[\text{Al}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{6+}$ în primul punct „stoichiometric”, obținându-se specii cu bazicitate de ordinul $5/6$. În continuare, la produsul obținut sunt adăugate încă 2OH^- , obținându-se în punctul „stoichiometric” specii cu bazicitate de ordinul 1 ($6/6$).

Adăugarea ionilor de hidroxil OH^- la prima etapă poate include reorganizarea tetramerilor inițiali $[\text{Al}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{6+}$ în cicluri hexagonale $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ și fuzionarea lor în cationi stabili cu bazicitate de ordinul $5/6$ de tipul $[\text{Al}_{28}(\text{OH})_{70}(\text{H}_2\text{O})_{28}]^{14+}$:



La etapa a doua se pot forma specii cu bazicitate de ordinul 1 ($6/6$) de tipul $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$:



Sarcinile medii negative ($Q_s < 0$), rezultate în al doilea punct „stoichiometric” în procesul titrării, sugerează adăugarea la hidroxidul $\text{Al}(\text{OH})_3$ a ionilor de OH^- , cu formarea speciilor $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

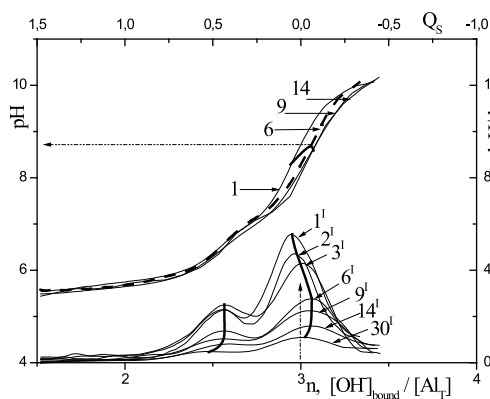


Fig. I.7. Dinamica „îmbătrânirii” speciilor de aluminiu în soluția AlCl_3 10^{-2} M la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 1,5:1.

Mostre „îmbătrânite” timp de 1, 2, 3, 6, 9, 14 și 30 zile (curbele diferențiale 1', 2', 3', 6', 9', 14', 30'). Titrare alcalimetrică a alicotelor (Al_T $6,7 \cdot 10^{-4}$ M, electrolit de suport NaCl 0,3 M).

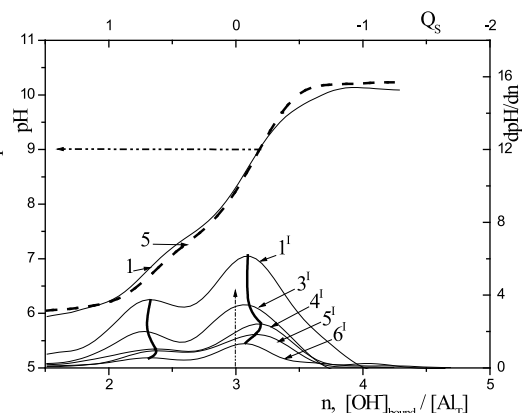


Fig. I.8. Dinamica „îmbătrânirii” speciilor de aluminiu în soluția AlCl_3 10^{-1} M la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 1,5:1.

Mostre „îmbătrânite” timp de 1, 2, 3, 4, 5 și 6 zile (curbele diferențiale 1', 2', 3', 4', 5', 6'). Titrare alcalimetrică a alicotelor (Al_T $6,7 \cdot 10^{-4}$ M, electrolit de suport NaCl 0,3 M).

Procesele descrise prezintă schematic sensul general al reacțiilor, speciile formate în punctele „stoichiometrice” prezintă produsul preponderent al reacției, ceea ce accentuează mărimea statistică a funcției de formare π și sarcinii medii Q_s .

Dinamica în timp a funcțiilor de formare π a speciilor oligomerice în soluții sugerează că structura speciilor tetramerice ($[\text{Al}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{6+}$), posibil formate la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 1,5:1, se modifică din primele zile de „îmbătrânire” a soluțiilor, stabilizându-se după 4-5 zile, în cazul obținerii lor din soluție de AlCl_3 10^{-1} M, și până la 6-9 zile în cazul obținerii lor din soluție de AlCl_3 10^{-2} M (Fig. I.7, I.8).

În cazul soluțiilor obținute la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1, raportul ionilor de hidroxil OH^- posibil să fie legați cu ionii de Al^{3+} este în proporție simplă 2:1 (sau 12:6). Acest raport semnifică posibilitatea formării unor specii de tipul $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ sau este posibilă formarea speciilor hexamerice de tipul $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$, cu bazicitatea de ordinul 2/3.

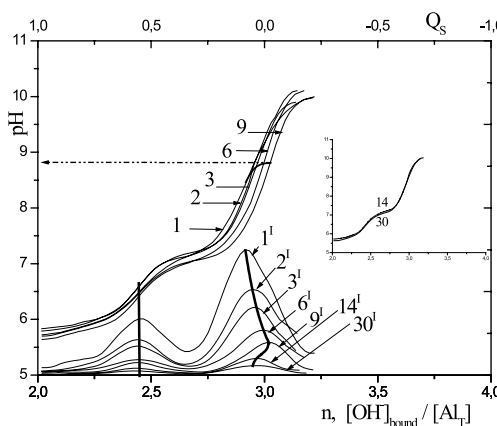


Fig. I.9. Dinamica „îmbătrânirii” speciilor de aluminiu în soluția AlCl_3 10^{-2} M la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1.

Mostre „îmbătrânite” timp de 1, 2, 3, 6, 9, 14 și 30 zile (curbele diferențiale 1', 2', 3', 6', 9', 14', 30'). Titrare alcalimetrică a alicotelor (Al_T $6,7 \cdot 10^{-4}$ M, electrolit de suport NaCl 0,3 M).

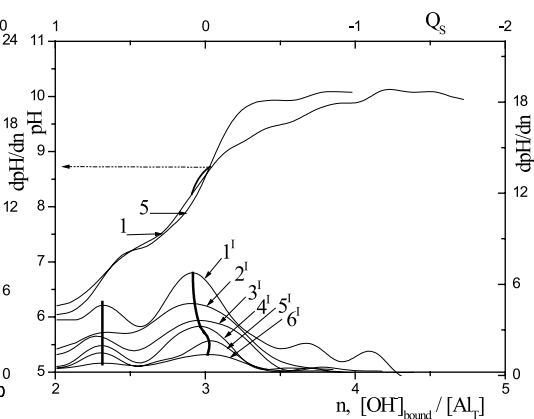
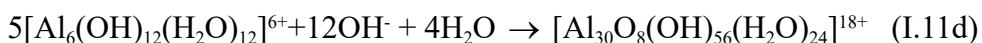
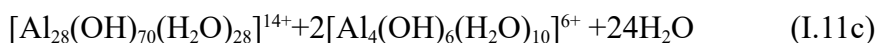
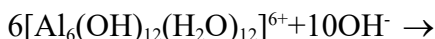
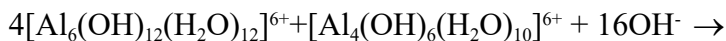
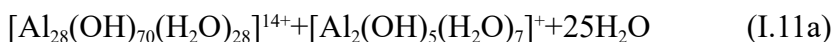
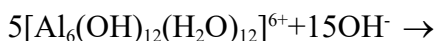


Fig. I.10. Dinamica „îmbătrânirii” speciilor de aluminiu în soluția AlCl_3 10^{-1} M la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1.

Mostre „îmbătrânite” timp de 1, 2, 3, 4, 5 și 6 zile (curbele diferențiale 1', 2', 3', 4', 5', 6'). Titrare alcalimetrică a alicotelor (Al_T $6,7 \cdot 10^{-4}$ M, electrolit de suport NaCl 0,3 M).

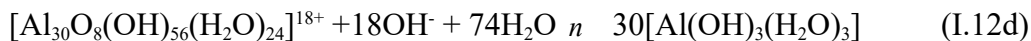
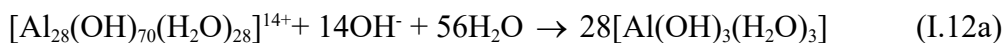
În procesul titrării alcalimetrice aceste specii acumulează ioni de hidroxil OH^- în două etape esențiale (Fig. I.9, I.10). Valorile funcției de formare $\bar{\pi}$ corespund (sunt apropiate) adăugării ionilor de hidroxil OH^- în proporție simplă, corespunzător câte 3OH^- la fiecare specie hexagonală inițială $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ în primul punct „stoichiometric”, obținându-se specii cu bazicitate de ordinul $5/6$. În continuare, la produsul obținut sunt adăugate încă 3OH^- , obținându-se în punctul „stoichiometric” specii cu bazicitate de ordinul 1 ($6/6$).

Ciclurile hexagonale cu bazicitate de ordinul $2/3$ ($[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$) prezintă speciile predominante în soluția oligomerică obținută la raportul $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1, în soluție fiind prezente de asemenea specii având bazicitate diferită (dimeri, trimeri, tetrameri etc.). Transformarea ciclurilor hexagonale în cationi cu bazicitate de ordinul $5/6$ de tipul $[\text{Al}_{28}(\text{OH})_{70}(\text{H}_2\text{O})_{28}]^{14+}$, formați în primul punct „stoichiometric” la titrare, este un proces complex fiind posibile scindări, condensări, fuzionări etc. și schematic (convențional, pentru a păstra stoichiometria) poate fi prezentată, de exemplu:



Procesul la prima etapă de titrare, descris prin intermediul ecuațiilor (I.11a)-(I.11d) prezintă schematic sensul general al reacției, iar cationii cu bazicitate de ordinul 5/6, de tipul $[\text{Al}_{28}(\text{OH})_{70}(\text{H}_2\text{O})_{28}]^{14+}$ formați în punctul „stoichiometric” prezintă produsul preponderent al reacției. Structura acestor cationi în soluție nu este cunoscută cu exactitate, mai probabil, prezentând cationi cu bazicitate de ordinul 5/6 de tipul $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ [10].

La etapa a doua de titrare se formează specii cu bazicitate de ordinul 1 (6/6), de tipul $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, de exemplu:



Procesele descrise prezintă schematic sensul general al reacțiilor, speciile formate în punctele „stoichiometrice” prezintă produsul preponderent al reacției, ceea ce accentuează mărimea statistică a funcției de formare $\bar{n}$ și sarcinii medii Q_s .

Dinamica în timp a funcțiilor de formare $\bar{n}$ a speciilor oligomerice în soluții sugerează că structura speciilor hexamerice ($[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$), posibil formate la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1, se modifică din primele zile de „îmbătrânire” a soluțiilor, stabilizându-se după anumit timp (Fig. I.9, I.10). Condiții optime pentru sinteza speciilor hexamerice de tipul $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$

(curățate de anioni Cl^- adionați), se ating pentru soluțiile oligomerice obținute la raportul $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1, supuse „îmbătrânirii” timp de 5 zile la concentrația AlCl_3 10^{-1} M și timp de 6-9 zile la concentrația AlCl_3 10^{-2} M.

În cazul soluțiilor obținute la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2,5:1, raportul ionilor de hidroxil OH^- posibil să fie legați cu ionii de Al^{3+} este în proporție simplă 2,5:1 (sau 20:8). Acest raport sugerează posibilitatea formării unor specii octamerice $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$ cu bazicitatea de ordinul 5/6.

În procesul titrării (Fig. I.11, I.12) aceste specii acumulează ioni de hidroxil OH^- într-o etapă, ceea ce corespunde adăronării în punctul „stoichiometric” unor cantități de $(1,6 \div 2,4)\text{OH}^-$ la speciile octamerice, formându-se specii cu bazicitate de ordinul 1 (6/6) de tipul $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, de exemplu:

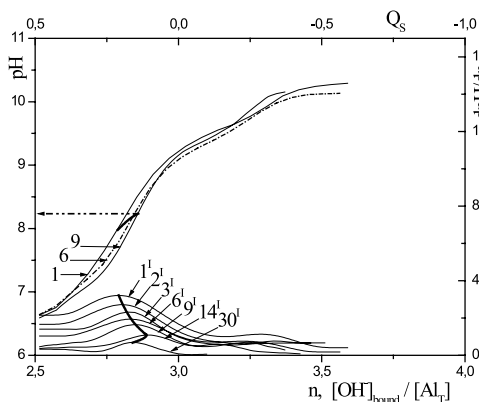
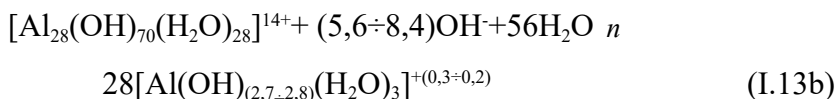
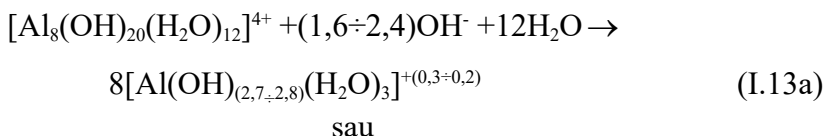


Fig. I.11. Dinamica „îmbătrânirii” speciilor de aluminiu în soluția AlCl_3 10^{-2} M la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2,5:1.

Mostre „îmbătrânite” timp de 1, 2, 3, 6, 9, 14 și 30 zile (curbele diferențiale 1', 2', 3', 6', 9', 14', 30'). Titrare alcalimetrică a alicotelor (Al_T $6,7 \cdot 10^{-4}$ M, electrolit de suport NaCl 0,3 M).

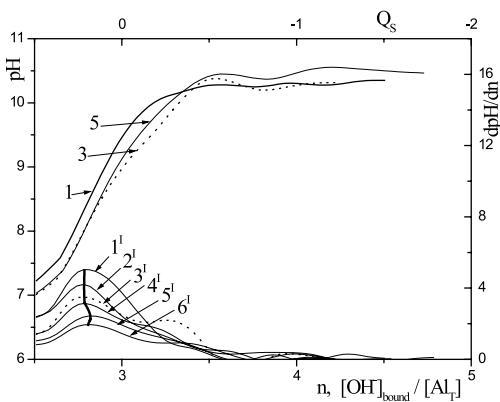


Fig. I.12. Dinamica „îmbătrânirii” speciilor de aluminiu obținute în soluția AlCl_3 10^{-1} M la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2,5:1.

Mostre „îmbătrânite” timp de 1, 2, 3, 4, 5 și 6 zile (curbele diferențiale 1', 2', 3', 4', 5', 6'). Titrare alcalimetrică a alicotelor (Al_T $6,7 \cdot 10^{-4}$ M, electrolit de suport NaCl 0,3 M).

Valorile funcției $\bar{n} < 3$ și sarcinii medii pozitive ($Q_s \sim +0,3 \div 0,2$), rezultate în punctul „stoichiometric” în procesul titrării mostrelor, sugerează gradul incomplet de curățare de anionii Cl^- adiționați.

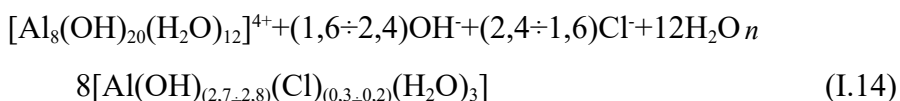
Ciclurile octamerice (sau cationii $[\text{Al}_{28}(\text{OH})_{70}(\text{H}_2\text{O})_{28}]^{14+}$) cu bazicitate de ordinul 5/6 prezintă speciile predominante în soluția oligomerică obținută la raportul $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2,5:1, în soluție fiind prezente de asemenea specii având bazicitate diferită (dimeri, trimeri, tetrameri).

Etapă finală la titrarea alcalimetrică a soluțiilor oligomerice reprezintă formarea speciilor cu bazicitate de ordinul 1 (6/6) de tipul $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. În primele zile de „îmbătrânire” a soluțiilor oligomerice, funcția f (ecuația I.4) în ultimul punct „stoichiometric” are valori $f < 3$, indiciu că în procesul titrării alcalimetrice s-au consumat cantități mai mici de bază, decât ar fi necesare pentru formarea hidroxidului $\text{Al}(\text{OH})_3$, sugerând că precipitatul conține ioni de Cl^- .

Pe măsura „îmbătrânirii” soluțiilor oligomerice, structura speciilor se modifică. Pentru soluțiile obținute la raportul molar $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1, se înregistrează distinct dinamica funcției f spre valoarea $f \rightarrow 3$, iar sarcinile medii $Q_s = 0$, rezultate în al doilea punct „stoichiometric” în procesul titrării mostrelor stabilizate în timpul optim, sugerează formarea hidroxidului $\text{Al}(\text{OH})_3$. Cu mărirea în continuare a timpului de „îmbătrânire” a soluțiilor, crește afinitatea speciilor oligomerice pentru anionii Cl^- ($\bar{n} < 3$).

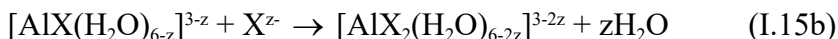
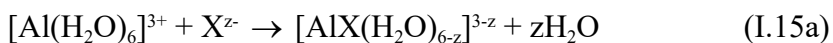
Sarcinile medii, Q_s , estimate din funcțiile de formare $\bar{n}$ în figurile I.7-I.12 exemplificate, poartă un caracter statistic, or în punctul izoelectric doar o parte din speciile hidrolizate prezente sunt cu adevărat izoelectrice, altele pot fi cu sarcini pozitive sau negative [69,91]. Calculele efectuate prin această metodă evidențiază doar speciile formate prin adiționarea ionilor H^+ sau OH^- , fără precizarea speciilor cu anioni Cl^- ca liganzi.

Conform ecuațiilor (I.13a)-(I.13b), în procesul titrării soluțiilor obținute la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2,5:1 în punctul „stoichiometric” sunt adiționate cantități mai mici de ioni OH^- , decât cele necesare pentru atingerea punctului izoelectric, cauza fiind adiționarea anionilor Cl^- la speciile octamerice, de asemenea la hidroxidul rezultat în procesul titrării:

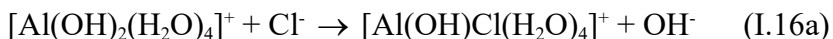


În acest caz, hidroxidul $\text{Al}(\text{OH})_3$ conține ioni de Cl^- în cantități mult mai mari ($\pi < 3$), în comparație cu situația pentru soluțiile oligomerice obținute la raporturile $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 1,5:1 și 2:1 (Fig. I.7-I.12).

Convențional, rolul anionilor în procesul hidrolizei aluminiului și specierea produșilor se prezintă ca o reacție pas cu pas cu liganzii din sfera interioară a complexilor, de exemplu cu acva-liganzii [92,93]:



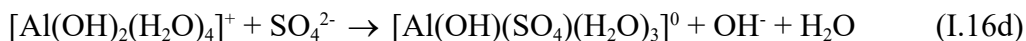
În cazul, când aluminiul este deja hidrolizat, reacția se modifică radical, anionii concurând cu grupele hidroxilice din sfera interioară a complexilor, de exemplu pentru anionii Cl^- :



Anionii SO_4^{2-} pot interacționa ca liganzi monodentați:



sau liganzi bidentati, substituind două grupe hidroxilice ori o grupă hidroxilică și o moleculă de apă:



Gradul de substituere a grupelor hidroxilice depinde de abilitatea anionilor de a forma complecși cu aluminiul. Anionii multivalenți formează complecși mai stabili, încât pot dirija modul de hidroliză sau precipitare a aluminiului [92,93].

Datele obținute prin metoda spectrometriei de masă demonstrează că oligomerii mici, de ordinul Al_2 - Al_6 , se formează simultan și rapid, în primele minute de „îmbătrânire” a soluției de AlCl_3 [73-77]. Polimerizarea oxo-hidroxo-complexilor polinucleari Al_{10} - Al_{15} este a doua etapă a reacției, fiind un proces mai lent, iar în calitate de reactanți în această reacție participă speciile dimerice și trimerice. Stabilizarea speciei la această etapă, suficientă pentru echilibrarea speciilor mai mici în soluția „proaspătă” de AlCl_3 , se atinge în timp de cca 4 ore, și în această soluție „proaspătă”, de rând cu oligomerii mici (Al_2 - Al_6), sunt prezente specii din domeniul Al_{10}^{2+} și Al_{13}^{3+} , bogate în ioni de clor. După

„îmbătrânirea” soluției de AlCl_3 timp de 2 săptămâni, speciile din domeniul Al_{10}^{2+} și Al_{13}^{3+} dispar, fiind înlocuite cu specii din domeniul Al_{13}^{2+} și Al_{14}^{2+} (bogate în ioni de clor), sugerând comportamentul complex al complecșilor polivalenți Al_{13} și derivaților lor. Speciile trimerice $[\text{Al}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ și tetramerice $[\text{Al}_4\text{O}_3(\text{OH})_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ sunt de asemenea prezente în soluțiile „îmbătrânite”.

I.6. Obținerea adsorbanților intercalați

Studiul proprietăților de suprafață a adsorbanților este exemplificat, utilizând montmorilonitul Ascangel în formă sodică (zăcăminte din localitatea Ascangel, Republica Georgia), caracterizat prin analize roentgenografice ca o formațiune monominerală. De asemenea, pentru comparații, s-a utilizat bentonitul Lărguța ca materie primă locală în Republica Moldova.

Montmorilonitul în stare pură este mai puțin răspândit în natură, mai frecvent acest mineral constituie componentul principal al bentonitelor. Zăcăminte mai însemnate de bentonite în Republica Moldova sunt în localitățile nordice (Prodănești și Naslavcea), de asemenea la sud-vestul republicii (localitățile Cociulia și Lărguța).

Pregătirea argilei prezintă o etapă importantă, mai cu seamă în cazul folosirii unor argile necomerciale, cum este bentonitul Lărguța. În mod general, elementele succesive principale la această etapă sunt menționate în compartimentul I.2.1.

Montmorilonitul prezent în bentonitul Lărguța se atribuie formațiunilor alcalino-pământoase, în complexul de schimb cationic predominând ionii de Ca^{2+} și Mg^{2+} . Pentru transformarea în forma sodică, cca 100 g de bentonit a fost dispersat în apă distilată și omogenizat pe amestecător magnetic. Pentru eliminarea materiei organice, mostra de argilă a fost tratată cu soluție concentrată de H_2O_2 până la dispariția efervescenței, apoi surplusul de peroxid a fost eliminat prin încălzire pe baia de apă. În continuare, suspensia de argila a fost spălată de surplusul de săruri solubile prin tratări repetate cu apă distilată, până la peptizarea suspensiei. Impuritățile minerale, cu dimensiuni a particulelor mai mari, sedimentează mai repede și au fost eliminate, separând cu un sifon fracțiunea $<1 \mu\text{m}$ a suspensiei, folosind procedura de fracționare prin sedimentare în mediu apos, conform legii Stokes. Obținerea argilei în formă mono-ionică de sodiu s-a efectuat prin tratări repetate a fracțiunii $<1 \mu\text{m}$ cu soluție de NaCl 1 M (de 5 ori, în raport solid : lichid 1:25, la temperatura de cameră, fiecare tratare timp de

1 oră, la ultima tratare suspensia fiind lăsată pe noapte). Na-forma obținută a fost spălată de surplusul de electrolit (prin centrifugare, testul cu AgNO_3) și utilizată în continuare pentru sinteza adsorbanților intercalați.

Pregătirea montmorilonitului Ascangel (comercial, în formă sodică) nu necesită toate aceste etape, fiind doar supus fracționării prelevând fracțiunea $<1 \mu\text{m}$, utilizată în continuare pentru sinteza adsorbanților intercalați.

Procedeul aplicat pentru sinteza adsorbanților intercalați se atribuie categoriei metodei „de coasere” (*cross-linking*) în mod obișnuit (sau convențional). Prin această metodă, oligomerii de aluminiu sunt preparați aparte și, fiind contactați în continuare cu particulele de argilă (adăugând cu picătura, agitând intens), sunt intercalați în spațiul inter-lamelar, după calcinare formându-se structuri „pilonate” (*pillared*) sau „cusute” (*cross-linked*).

Pentru obținerea oligomerilor de aluminiu, s-au utilizat soluții de 10^{-1}M AlCl_3 , adăugând (cu picătura, agitând intens) soluție de NaOH pentru a obține raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 1,5:1 sau 2:1. Soluțiile s-au agitat încă cca 5 min și lăsate pentru „îmbătrânire” timp de 5 zile (timp optim stabilit în studiile din compartimentul I.5).

Soluțiile oligomerice obținute se adaugă în suspensia de argilă încet (cu picătura), agitând continuu, la temperatura de cameră. Pentru asigurarea schimbului cationic a ionilor de Na^+ cu oligomerii de aluminiu, în toate cazurile (pentru montmorilonitul Ascangel sau bentonitul Lărguța) cantitatea de aluminiu necesară pentru contactare cu argila s-a aplicat din raportul egal cu 20 mechiv Al^{3+} per gram argilă. Suspensiile obținute s-au agitat în continuare 5-10 minute și lăsate pe noapte. A doua zi produsul este spălat prin centrifugare până la reacție negativă la ionii Cl^- (testul AgNO_3). După spălare produsul s-a uscat într-un strat subțire (cca 1 mm, pe o sticlă mare) la temperatura de cameră. După uscare și măcinare (0,1-0,2 mm), produsul s-a calcinat la diferite temperaturi (350-650°C).

În metoda intercalării competitive principiul de bază este același, dar intercalarea s-a efectuat cu amestecul de săruri AlCl_3 și CuCl_2 , supuse aparte „îmbătrânirii” timp de 5 zile la raportul molar inițial OH^-/Me 2:1. Înainte de sinteză, soluțiile oligomerice s-au îmbinat în proporție $\text{Al(III)}:\text{Cu(II)}$ 3:1 și s-au adăugat în suspensia de argilă la raportul 20 mechiv Me_T per gram argilă. Suspensiile obținute s-au agitat în continuare 5-10 minute și au fost lăsate pe noapte. A doua zi produsul a fost spălat, uscat și calcinat în condițiile descrise.

Pentru stabilirea caracteristicilor fizico-chimice a produşilor intercalaţi, s-au aplicat analize termice, analize cu raze X, spectroscopia IR, studiul izotermelor de adsorbţie a azotului (N_2 , 77 K). Studiul morfologiei particulelor adsorbanţilor sintetizaţi s-a efectuat utilizând microscopul electronic cu baleiaj Tescan (Praga), acceleraţie 25 kV. Spectrele în domeniul infraroşu (IR) a adsorbanţilor sintetizaţi au fost obţinute utilizând spectrometrul Spectrum 100 Series (firma Perkin Elmer, SUA). Analiza termică a adsorbanţilor sintetizaţi s-a efectuat utilizând derivatograful Q-1000D (firma MOM, Budapesta). Analizele roentghenografice ale adsorbanţilor sintetizaţi s-a efectuat, utilizând instalaţia DRON-3 şi iradiere $Co_{K\alpha}$ sau iradiere $Fe_{K\alpha}$. Pentru analize cu raze X s-au folosit preparate orientate, de asemenea mostre neorientate (praf). În acest caz, mostrele, după uscare la temperatura de 105°C, au fost măcinate până la dimensiuni a particulelor în intervalul 0,1-0,2 mm. Izotermele de adsorbţie a azotului (N_2 , 77 K) au fost obţinute prin metoda volumetrică, utilizând analizatorul automat Quantachrome AUTOSORB-1 (firma Quantachrome, SUA). Soft-ul pus la dispoziţia utilizatorului asigură funcţionalitatea analizatorului şi înregistrarea datelor pe calculator. Prelucrarea finală a datelor exportate s-a efectuat în programul Origin (Microcal Origin, MICROCAL SOFTWARE).

I.7. Obţinerea H-montmorilonitului

Pentru obţinerea H-formelor mineralelor argiloase se practică diferite procedee, incluzând tratarea lor cu soluţii acide diluate [94-96] sau tratarea (la rece) cu soluţii acide concentrate [94,97]. Foarte răspândită este metoda obţinerii H-montmorilonitului, contactând mineralul cu H-cationiţi în condiţii statice sau dinamice. Cu toate acestea, prin această metodă s-au obţinut cele mai controversate rezultate, indicându-se caracter puternic acid monobazic [94,97], dibazic [98], tribazic (chiar pentru mostrele proaspăt obţinute) [99-102]. „Îmbătrânirea” H-formelor montmorilonitului modifică esenţial caracterul acid al mineralului, interpretările însă a acestui fenomen sunt foarte controversate. Conform [99], curbele de pH ale H-montmorilonitului „îmbătrânit” indică un caracter slab acid monobazic cauzat obţinerii Al-formei, aceste curbe fiind identice mostrelor proaspete de H-montmorilonit obţinute prin spălare cu soluţii acide diluate. Rezultatele [100] însă indică caracterul acid tribazic, atât pentru H-montmorilonitul proaspăt obţinut cât şi după „îmbătrânire”, mostrele deosebindu-se doar după conţinutul pe suprafaţa mineralului a speciilor (centrilor sau poziţiilor) acide.

Caracterul acid tribazic pentru H-montmorilonitul proaspăt obținut este constatată și în cercetările [99,102], dar pe măsura „îmbătrânirii” mostrelor se indică apariția încă a unei forme acide, a patra, pe suprafața mineralului.

Un șir de factori, cum sunt condițiile obținerii H-formelor și „îmbătrânirii” lor, condițiile titrării (titrantul folosit, prezența electrolitului de suport, viteza de titrare), influențează atât asupra formei curbei de titrare, cât și a mărimilor capacității totale de neutralizare bazică [94,95,99,100,103]. Diversitatea speciilor oligomerice a aluminului este alt factor de influență asupra curbelor de titrare [104].

Totuși, actualmente procedeul recomandat pentru obținerea H-montmorilonitului rămâne contactarea mineralului cu H-cationit, în mod deosebit se evidențiază metoda în varianta propusă de Barshad [105]. În această metodă mostra este contactată în dinamică succesiv prin trei coloane de ioniți, în ordinea (i) H-cationit – (ii) OH-anionit – (iii) H-cationit. În opinia [106], aplicarea metodei propusă de Barshad a permis obținerea (în unele cazuri) constantelor de afinitate protonică veridice pentru grupările pe suprafață (puternic și slab acide). Rezultatele [107], aplicând metoda propusă de Barshad pentru obținerea H-montmorilonitului, demonstrează că abilitatea montmorilonitelor pentru saturare cu protoni diferă pentru mostre din diferite localități. De exemplu, cca 95% din aciditatea montmorilonitului din localitatea Jelsovy Potoc (Slovacia) sunt determinate de prezența grupărilor puternic acide. Pentru smectitul bogat în fier (Swa-1 din Grant County SUA) această proporție este doar de 64%. În opinia [107], saturarea diferită cu protoni reflectă rezistența structurii mineralului asupra atacului protonilor, în consecință diferă gradul de disoluție a cationilor structurali din mineral (Al^{3+} , Fe^{3+}) și speciile hidrolizate formate. Cationii structurali eliminați din mineral și speciile hidrolizate formate sunt surse slab acide.

Obținerea H-montmorilonitului în studiile prezente s-a efectuat în dinamică [108], succesiv prin două coloane (cu diametrul 13 mm și lungimea 25 cm), prima umplută cu Na-cationit (Purolite C100) și a doua cu H-cationit (KU-2-8). Ambii cationiți sunt comerciali, totuși o pregătire prealabilă s-a efectuat în condițiile descrise în [99,109], adaptate pentru contactare în dinamică. Prin coloana cu H-cationit s-a trecut un volum de soluție de 1 N HCl (calculat din proporția 25 mL de soluție la 1 g de ionit) la o viteză de cca 3 mL/min, spălând în final ionitul până la reacție negativă la ionii Cl^- (testul cu AgNO_3). Suspensia de montmorilonit Ascangel (fracțiunea $<1\ \mu\text{m}$, concentrația 0,2-0,3%) s-a trecut succesiv prin coloane la viteza 0,5-1 mL/min. H-montmorilonitul obținut (cunoscând masa exactă determinată în alicotă) s-a titrat pH-metric imediat.

Curba de pH obținută (Fig. I.13) sugerează că H-montmorilonitul Ascangel posedă un caracter acid monobazic.

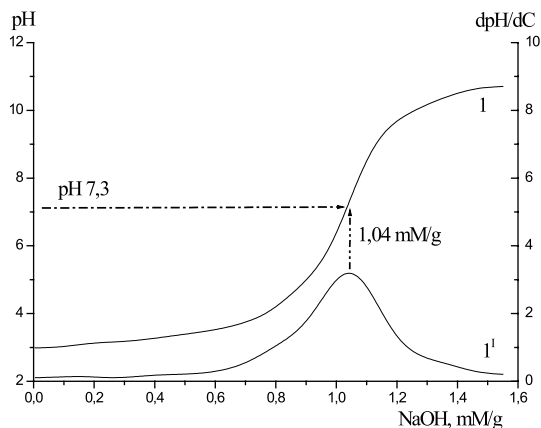


Fig. I.13. Titrarea alcalimetrică (electrolit de suport NaCl 0,3 M) a H-montmorilonitului Ascangel.
1' – curba diferențială.

I.8. Dirijarea acidității adsorbanților

Tratarea adsorbanților intercalați cu soluții diluate de acizi anorganici duce la majorarea acidității adsorbanților [110,111], totodată menținând caracteristicile sorbțional-structurale (volumul micro-porilor și suprafața specifică) după tratare, de exemplu cu soluție de HCl în intervalul de concentrații 0,005-0,01 N [18].

Condițiile de tratare cu acid aplicate au fost descrise în [112]. Circa 0,3-0,5 g de adsorbant intercalat, calcinat la diferite temperaturi, s-a contactat (agitator magnetic), prin tratări repetate (de 5 ori, fiecare tratare timp de 1 oră, la temperatura de cameră) cu soluții de HCl 0,01 N la raportul solid : lichid 1:100. După contactare, mostrele au fost spălate prin centrifugare până la reacție negativă la ionii Cl^- (testul cu AgNO_3). Mostrele obținute au fost uscate la temperatura 60°C timp de 2 ore.

I.9. Titrări pH-metrice

Pentru titrări, 0,1-0,15 g de probă, trecute în suspensii apoase la volumul 60 mL, au fost supuse (în atmosferă inertă de argon) titrărilor alcalimetrice cu soluție de NaOH (având concentrația 0,01-0,03 N), în prezența electrolitului de

suport NaCl (la necesitate, tăria ionică 0,03, 0,3 sau 1 M). Dozarea continuă a titrantului s-a efectuat prin dozator automat, calibrat la viteza de dozare 0,23 mL/min. Pentru înregistrarea curbelor de pH s-a utilizat electrodul pH Turtle, conectat la calculator (dispozitiv de interfață Measurement interface for PC, Hanna Instruments, Portugal). Soft-ul pus la dispoziția utilizatorului asigură funcționalitățile obișnuite ale pH-metrului, de asemenea înregistrarea datelor pe calculator. Prelucrarea finală a datelor exportate s-a efectuat în programul Origin (Microcal Origin, MICROCAL SOFTWARE).

I.10. Titrări în cicluri acido-bazice

Pentru titrări acido-bazice a solizilor se aplică diferite procedee [113]. În titrările continue titrantul este adăugat succesiv în volume mici la anumite intervale de timp. Foarte importantă este alegerea timpului de echilibrare sau vitezei de dozare a titrantului. La viteze mai mari pot să nu se ajungă condițiile de echilibru, iar vitezele mai mici (intervalele mai mari de timp între dozele de titrant) favorizează procesele de solubilizare a solidului. Pentru stabilirea proprietăților acido-bazice a mineralelor argiloase în ultimul timp se practică aplicarea titrărilor în cicluri, efectuând 3 titrări succesive, în ordinea acidimetric, apoi alcalimetric și din nou acidimetric [114-116]. Aplicarea procedurii pentru montmorilonitul Ascangel este exemplificată în Cap. V.

Bibliografie

1. Bailey S.W. *Summary and recommendations of the AIPEA nomenclature committee*. Clay Science, 1979. Vol. 5, No. 4, p. 209-220.
2. Grim R.E. *Clay mineralogy*. 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1968, 596 p.
3. *The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals*. Ed. Brown G. Mineralogy Society, London, 1961.
4. Jackson M.C. *Aluminium bonding in soils: A unifying principle in soil science*. Soil Science Society of America Journal, ProCC. 1963, Vol. 27, No. 1, p. 1-10.
5. Bergaya F., Aouad A., Mandalia T. *Pillared clays and clay minerals*. In: Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (Eds). Elsevier Ltd. 2006, Vol. 1, Chapter 7.5, p. 393-421.
6. Lahav N., Shani U., Shabtai J. *Cross-linked smectites. I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum-montmorillonite*. Clays and Clay Minerals, 1978, Vol. 26, p. 107-115.
7. Lagaly G. *Characterization of clays by organic compounds*. Clay Minerals, 1981, Vol. 16, No. 1, p. 1-21.

8. Van Olphen H. *An introduction to clay colloid chemistry*. Interscience Publishers, New-London. 1963, 301 p.
9. Szabo A., Hartyáni Zs., Nemezc E. *Investigation of Hungarian montmorillonites and preparation of alumina pillared montmorillonites*. 2nd Mid-European Clay Conference. 20-24 September 2004, Miskolc, Hungary.
10. Occelli M.L., Tindwa R.M. *Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars*. Clays and Clay Minerals, 1983, Vol. 31, No. 1, p. 22-28.
11. Samprieri A., Fetter G., Bosh P., Bulbulian S. *Washing Effect on the Synthesis of Silica-Pillared Clays*. Journal of Porous Materials, 2004, Vol. 11, p. 157-162.
12. Zhou C.H., Tong D.S., Bao M., Du Z.X., Ge Z.H., Li X.N. *Generation and characterization of catalytic nanocomposite materials of highly isolated iron nanoparticles dispersed in clays*. Topics in Catalysis, 2006, Vol. 39, No. 3-4, p. 213.
13. Figueras F., Klapysa Z., Massiani P., Mountassir Z., Tichit D., Fajula F., Gueguen C., Bousquet J., Auroux A. *Use of competitive ion exchange for intercalation of montmorillonite with hydroxy-aluminum species*. Clays and Clay Minerals, 1990, Vol. 38(3), p. 257-264.
14. Schutz A., Stone W.E.E., Poncelet G., Fripiat J.J. *Preparation and characterization of bidimensional zeolitic structures obtained from synthetic beidellite and hydroxy-aluminum solutions*. Clays and Clay Minerals, 1987, Vol. 35(4), p. 251-261.
15. Plee D., Gatineau L., Fripiat, J.J. *Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution*. Clays and Clay Minerals, 1987, Vol. 35, p. 81-88.
16. Mishra B.G., Rao G.R. *Cerium Containing Al- and Zr-Pillared Clays: Promoting Effect of Cerium (III) Ions on Structural and Catalytic Properties*. Journal of Porous Materials, 2005, Vol. 12, p. 171-181.
17. Malla P.B., Komarneni S. *Synthesis of highly microporous and hydrophilic alumina-pillared montmorillonite: water-sorption properties*. Clays and Clay Minerals, 1990, Vol. 38, No. 4, p. 363-372.
18. Sapag K., Giron R.L., Mendioroz S. *Proper stability in porous media based in a natural clay*. Granular Matterials, 2001, Vol. 3, p. 131-135.
19. Fatimah I., Wang S., Wijaya K., Narsito. *A Comparative Study on Aluminium Pillared Smectite Synthesis from Synthetic Saponite and Indonesian Montmorillonite*. American Journal of Chemical Engineering, 2008, Vol. 8, No. 1, p. 70-78.
20. Vaughan D.E.W., Lussier R.J. *Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays (PILC)*. In: Proc. 5th International Zeolite Conference, Naples, 1980. L.V.C. Rees, ed. Heyden, London, p. 94-101.
21. Ribeiro F., Marcilly C. *Etude de la technique dechange ionique avec competition. Cas du depot de platine sur support solide par exchange cationique*. Revue de l'Institut Francais du Petrole, 1979, Vol. 34, p. 405-428.
22. Brunelle J.P. *Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides*. Journal of Pure and Applied Chemistry, 1978, Vol. 50, p. 1211-1229.
23. Brown G., Newman A.C.D. *Reactions of soluble aluminum with montmorillonite*. Soil Science Society of America Journal, 1973, Vol. 24(3), p. 339-354.
24. Veth J.A. *Selectivity and adsorption capacity of smectite and vermiculite for*

- aluminum of varying basicity*. Clays and Clay Minerals, 1978, Vol. 26, No. 1, p. 45-50.
25. Brindly G.W., Kao C.C. *Formation, composition and properties of hydroxi-Al and hydroxi-Mg-montmorillonite*. Clays and Clay Minerals, 1980, Vol. 28, No. 6, p. 435-443.
 26. Violante A., Violante P. *Influence of pH, concentration and chelating power of organic anions on the synthesis of aluminum hydroxides and oxyhydroxides*. Clays and Clay Minerals, 1980, Vol. 28, No. 6, p. 425-434.
 27. Keren R. *The effect of hydroxy-aluminum precipitation on the exchange properties of montmorillonite*. Clays and Clay Minerals, 1979, Vol. 27, No. 4, p. 303-304.
 28. Pinnavaia T.J. *Swelling clays and related complex layered oxides*. In: Chemical physics of intercalation. Legrand A.P., Flandrois S. (eds.), Plenum Press. New York, 1987, p. 233-252.
 29. Klopogge J.T., Duong L.V., Frost R.L. *A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels*. Environmental Geology, 2005, Vol. 47, p. 967-981.
 30. Yamanaka S., Hattori M. *Clays pillared with ceramic oxides*. Chemistry of microporous crystals. Proceedings of the International Simposium on Chemistry of microporous crystals. Tokyo, June 26-29 1990. Tokyo 1991, p. 89-96.
 31. Farfan Torres E.M., Grange P. *Zirconium pillared montmorillonite. Influence of reduced charge of the clay*. In Chemistry of Microporous Crystals. Proceedings of the International Simposium on Chemistry of Microporous Crystals. Tokyo, 1990. Tokyo 1991, p. 97-103.
 32. Nguen-Thanh D., Block K., Bandosz T.J. *Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonite modified with iron*. Chemosphere, 2005, Vol. 59(3), p. 343-353.
 33. Nguen-Thanh D., Bandosz T.J. *Pillared clays as metal cation hosts for adsorption of H₂S*. Abstracts of Papers, 226th National meeting, New York, USA, September 7-11 2003.
 34. Farfan Torres E.M., Grange P., Delmon B. *New routes to the preparation of pillared montmorillonite catalysts by intercalation of niobium coordinated complexes*. In Chemical physics of intercalation. Legrand A.P., Flandrois S. (eds.), New York, 1987, p. 489-495.
 35. Nguen-Thanh D., Bandosz T.J. *Effect of transition-metal cations on the adsorption of H₂S in modified pillared clays*. The Journal of Physical Chemistry. B, 2003, Vol. 107(24), p. 5812-5817.
 36. Bandosz T.J., Jagiello J., Schwartz J.A. *Adsorption of sulfur hexafluoride and propane at temperature near ambient on pillared clays*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1996, Vol. 41(4), p. 880-884.
 37. Komorowska-Czepirska E. *Adsorptive properties of modified clays*. V Ukrainian-Polish Symposium „Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications”. 2000. Collection of Abstracts. Odessa, SCSEIO, 2000, p. 100.
 38. Clearfield A., Kuchenmeister M.E., Wade K., Cahill R., Sylvester P. In *Expanded Clays and Other Microporous Solids*. Occelli M.L. and Robson H.E., Eds. 1992.

- Van Nostrand Reinhold, New York, p. 245-262.
39. Johansson G., Lundgren G., Sillen L. G., Söderquist R. *On the crystal structure of a basic aluminum sulfate and the corresponding selenate*. Acta Chemica Scandinavica, 1960, Vol. 14, p. 769-771.
40. Bottero J.Y., Cases J.M., Fiessinger F., Poirier J.E. *Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions*. The Journal of Physical Chemistry, 1980, Vol. 84, p. 2933-2939.
41. Bottero Y., Tchoubar D., Cases J.M., Fiessinger F. *Investigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminum chloride. 2. Nature and structure by small-angle x-ray scattering*. The Journal of Physical Chemistry, 1982, Vol. 86, p. 3667-3673.
42. Zhu H.Y., Ma Q., Lu G.Q. *Influence of Heat Treatments on the Pore and Adsorption Characteristics of Sodium Doped Alumina Pillared Bentonite*. Journal of Porous Materials, 1999, Vol. 6, p. 135-142.
43. Kikuchi E., Matsuda T. *Influence of pore structure on the catalytic behavior of clay compounds*. In Chemistry of microporous crystals. Proceedings of the International Symposium on Chemistry of Microporous crystals. Tokyo, 1990. Tokyo 1991, p. 377-384.
44. Tomul F., Balci S. *Synthesis and Characterization of Al-Pillared Interlayered Bentonites*. Gazi University Journal of Science, 2008, Vol. 21(1), p. 21-31.
45. Popovici E., Hristodor C-M., Alexandroaei M., Hanu A-M. *Organic contaminants removal from waste water using pillared clays*. Revista de Chimie (Bucharest). 2006, Vol. 57, p. 8-11.
46. Manju K., Sugunan S. *Selective Methyl Tert-Butyl Ether Synthesis over Metal Exchanged Pillared Clays*. Journal of Porous Materials, 2005, Vol. 12, p. 323-336.
47. De Bock M., Nus H., Cool P., Vansant E.F. *Evaluation of the Microporosity of Aluminium Pillared Montmorillonite: Optimisation of the Exchange Process*. Journal of Porous Materials, 1999, Vol. 6, p. 323-333.
48. Maes N., Vansant E.F. *Modification of the Porosity of Pillared Clays by Carbon Deposition II. Hydrocarbon Cracking*. Journal of Porous Materials, 1997, Vol. 4, p. 5-15.
49. Rich C.I. *Hydroxy interlayers in expansible layer silicate*. Clays and Clay Minerals, 1968, Vol. 16, p. 15-30.
50. Sylvester P., Clearfield A., Diaz R.J. *Pillared Montmorillonites: Cesium-Selective Ion-Exchange Materials*. Separation Science and Technology, 1999, Vol. 34, p. 2293-2305.
51. Tomlinson A.G. *Characterization of Pillared Layered Structures*. Journal of Porous Materials, 1998, Vol. 5, p. 259-274.
52. Cool P., Vansant E.F. *Pillared Clays and Porous Clay Heterostructures*. In Handbook of Layered Materials. Part II Other Layered Materials. Scott M., Carrad K.A., Dutta P.K. (Eds). Marcel Dekker, Inc. Magazine New York Basel. 2004, p. 261-311.
53. Tichit D., Fajula F., Figueras F., Gueguen C., Bousquet J. *Influence of the conditions of preparation on the catalytic properties of Al-pillared montmorillonites*. In: American Chemical Society Symposium Series 375, M. L. Occelli, ed., Amer. Chem. Soc. 1988. Washington, D.C., p. 237-252.

54. Nijs H., Cool P., Vansant E.F. *Cationic versus Anionic Pillared Layered Substrates: Comparison of the Pillaring Reactions and the Resulting Porosities*. Interface Science, 1997, Vol. 5, p. 83-94.
55. Sergio M., Musso M., Medina J., Diano W. *Aluminum-Pillaring of a Montmorillonitic Clay: Textural Properties as a Function of the Starting Min*. Advances in Technology of Materials and Materials Processing, 2006, Vol. 8(1), p. 5-12.
56. Tomul F. *Influence of Synthesis Conditions on the Physicochemical Properties and Catalytic Activity of Fe/Cr-Pillared Bentonites*. Journal of Nanomaterials, 2012, doi:10.1155/2012/237853.
57. Zhu H.Y., Lu G.Q. *Pore Structure Tailoring of Pillared Clays with Cation Doping Techniques*. Journal of Porous Materials, 1998, Vol. 5, p. 227-239.
58. Shen W., He H., Zhu J., Yuan P., Frost R.L. *Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, Vol. 313, p. 268-273.
59. Nistor I.D., Miron N.D., Sajin T., Azzouz A., Siminiceanu I., Panturu E., Radulescu R., Jinescu C., Ioan P.R. *Pillared clays, using roumanian montmorillonite*. International meeting „Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement”, September 17-18, 2007, Lille, France. Book of proceeding, p. 217-218.
60. Caudo S., Centi G., Genovese C., Perathoner S. *Homogeneous versus heterogeneous catalytic reactions to eliminate organics from waste water using H₂O₂*. Topics in Catalysis, 2006, Vol. 40, No. 1-4, p. 207-219.
61. Caudo S., Genovese C., Perathoner S., Centi G. *Copper-pillared clays for agro-food wastewater purification with H₂O₂*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, Vol. 107, p. 46-57
62. Kooli F., Hian P.C., Weirong Q., Alshahateet S.F., Chen F. *Effect of the acid-activated clays on the properties of porous clay heterostructures*. Journal of Porous Materials, 2006, Vol. 13, p. 319-324.
63. Kooli F., Jones W. *Al- and Zr-pillared acid activated saponite clays: characterization and properties*. Journal of Materials Chemistry, 1998, Vol. 8(9), p. 119-124.
64. Yadav G.D. *Synergism of clay and heteropoly acids as nano-catalysts for the development of green processes with potential industrial applications*. Catalysis Surveys from Asia, 2005, Vol. 9, No. 2, p. 117-137.
65. Occelli M. L. *Surface and catalytic properties of some pillared clays*. In: Proceedings of the International Clay Conference, Denver, 1985. L. G. Schultz, H. van Olphen, F. A. Mumpton, eds. The Clay Minerals Society, 1987. Bloomington, Indiana, p. 319- 323.
66. Brindley W., Semple R.E. *Preparation and properties of some hydroxy-aluminium beidellites*. Clay Minerals. 1977, Vol. 12, p. 229-237.
67. Hem J.D., Roberson C.E. *Form and stability of aluminum hydroxide complexes in dilute solution*. Water-supply and Irrigation Papers of the United States Geological Survey. 1967. Paper 1827-A, p. 1-55.
68. Smith R.W., Hem J.D. *Effect of aging of aluminum hydroxide complexes in dilute aqueous solution*. Water-supply and Irrigation Papers of the United States Geological Survey, 1972, 1827-D. 56 p.

69. Stumm W., Morgan J.J. *Chemical aspects of coagulation*. Journal of American Water Works Association, 1962, Vol. 54, p. 971-992.
70. Denk V.G., Alt J. *Basic aluminum chloride and sulfate*. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. 1952, p. 244-269.
71. Hsu P.H., Bates T.F. *Fixation of hydroxy-aluminum polymers by vermiculite*. Soil Science Society of America Journal, 1964, Vol. 28, p. 763-769.
72. Johansson G. *On the crystal structure of some basic aluminum salts*. Acta Chemica Scandinavica, 1960, Vol. 14, p. 769-773.
73. Sarpola A., Hietapelto V., Jalonen J., Jokela J., Laitinen R.S. *Identification of the hydrolysis products of $AlCl_3 \cdot H_2O$ by electrospray ionization mass spectrometry*. Journal of Mass Spectrometry, 2004, Vol. 39, p. 423-430.
74. Sarpola A., Hietapelto V., Jalonen J., Jokela J., Laitinen R.S., Ramo J. *Identification and fragmentation of hydrolysed aluminum species by electrospray ionization tandem mass spectrometry*. Journal of Mass Spectrometry, 2004, Vol. 39, p. 1209.
75. Sarpola A., Saukkoriipi J., Hietapelto V., Jalonen J., Jokela J., Laasonen K., Ramo J. *Identification of hydrolysis products of $AlCl_3 \cdot H_2O$ with presence of sulphate by electrospray ionization time of flight mass spectrometry and computational methods*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, Vol. 9, p. 377-388.
76. Sarpola A., Hietapelto V., Jalonen J., Jokela J., Rama J. *Comparison of hydrolysis products of $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ in different concentrations by electrospray ionization time of flight mass spectrometer (ESI TOF MS)*. International Journal of Environmental and Analytical Chemistry, 2006, Vol. 86, No. 13, p. 1007-1018.
77. Sarpola A., Hietapelto V., Jalonen J., Jokela J., Laitinen R.S. *Identification of the hydrolysis products of $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ by electrospray ionization mass spectrometry*. Journal of Mass Spectrometry. 2004, Vol. 39, No. 4, p. 423-430.
78. Sillanpaa A.J., Paivarinta J.T., Hotokka M.J., Rosenholm J.B., Laasonen K.E. *A computational study of aluminium hydroxide solvation*. The Journal of Physical Chemistry, A. 2001, Vol. 105, p. 10111-10122.
79. Livage J., Henry M., Jolivet J.P. *Sol-gel synthesis of multifunctional mesoporous. II inorganic precursors*. In Sequeira C.A.C and Hudson M.J. (Eds). Multifunctional mesoporous inorganic solids. Kluwer Academic publishers, Dordrecht, Netherlands. 1993, p. 321-338.
80. Saukkoriipi J., Sillanpaa A., Laasonen K. *Computational studies of the cationic aluminium(chloro) hydroxides by quantum chemical ab initio methods*. Physical Chemistry Chemical Physics. 2005, Vol. 7, p. 3785-3792.
81. Rustad J.R., Dixon D.A., Felmy A.R. *Intrinsic acidity of aluminum, chromium (III) and iron (III)-hydroxo functional groups from ab initio electronic structure calculations*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, Vol. 64, p. 1675-1680.
82. Alluche L., Gerardin C., Loiseau T., Ferey G., Taullete F. *Al_{30} : a giant aluminium polycation*. Angewandte Chemie International Edition, 2000, Vol. 39, p. 511-514.
83. Rowsell J., Nazar L.F. *Speciation and thermal transformation in alumina sols: structures of the polyhydroxyoxoaluminum cluster $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$ and its δ - Al_{13} -Keggin unit*. Journal of the American Chemical Society, 2000, Vol. 122, p. 3777-3778.

84. Phillips B.L., Lee A., Casey W.H. *Rates of oxygen exchange between the $[Al_2O_8Al_{28}(OH)_{56}(H_2O)_{26}]^{18+}$ (Al_{aq}) (Al_{30}) molecule and aqueous solution*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, Vol. 67, p. 2725-2733.
85. Brosset C., Biederman G., Sillen G.L. *Hydrolysis of metal ions XI. The aluminium ion, Al^{3+}* . *Acta Chemica Scandinavica*, 1954, Vol. 8, p. 191.
86. Pophristic V., Klein M.L., Holerca M.N. *Modeling small aluminum chlorohydrate polymers*. *Journal of Physical Chemistry A*. 2004, Vol. 108, p. 113-120.
87. Ohman L.O. *Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution. 17. Stable and metastable complexes in the system H^+ - Al^{3+} -citric acid*. *Inorganic Chemistry*, 1988, Vol. 27, p. 2565-2570.
88. Ohman L.O., Forsling W. *Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution. 3. Potentiometric study of aluminium(III) hydroxo carbonates in 0,6 M NaCl*. *Acta Chemica Scandinavica*, 1981, Vol. A 35, p. 795-802.
89. Casey W.H., Olmstead M.M., Phillips B.L. *A new aluminum hydroxide octamer, $[Al_8(OH)_{14}(H_2O)_{18}](SO_4) \cdot 6H_2O$* . *Inorganic Chemistry*, 2005, Vol. 44, p. 4888-4890.
90. Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. Third edition. John Wiley & Sons, Inc., 1996, 1024 p.
91. Lengweller H., Buser W., Fritknecht W. *The determination of solubility of iron (III) hydroxides with Fe^{59}* . *Helvetica Chimica Acta*, 1961, Vol. 44, p. 796.
92. Gimblett F.G.R. *Inorganic polymeric chemistry*. Butterworths and Company, London. 1963.
93. Livage J., Henry M., Jolivet J.P. *Inorganic polymerization in aqueous solutions*. In Hench L.L., West J.K. (Eds). *Chemical processing of advanced materials*. John Wiley & Sons, Inc., New York. 1992, p. 221-237.
94. Harward M.E., Coleman N.T. *Some properties of H- and Al-clays and exchange resins*. *Soil Science Society of America Journal*, 1954, Vol. 78, No. 1, p. 181-188.
95. Mitra R.P., Bagchi S.N., Ray S.P. *Determination of hydrogen clays and hydrogen bentonites by electrochemical methods*. *The Indian Journal of Agricultural Sciences*, 1943, Vol. 13, No. 1, p. 18-28.
96. Adhikari M., Majumdar M.K. *Polybasic acid character of hydrogen clay minerals: multiple dissociation constants and free energy changes in neutralization reaction*. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 1973, Vol. 32, No. 6, p.129-134.
97. Coleman N.T., Graig D. *The spontaneous alteration oh hydrogen clay*. *Soil Science Society of America Journal*, 1961, Vol. 91, No. 1, p. 14-18.
98. Slabaugh W.H. *The heat of neutralization of hydrogen-bentonit*. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, Vol. 74, No. 17, p. 4462-4464.
99. Mitra R.P., Kapoor B.S. *Acid character of montmorillonite: titration curves in water and some non-aqueous solvents*. *Soil Science Society of America Journal*, 1969, Vol. 108, No. 1, p. 11-23.
100. Schwertman U., Jackson M.L. *Hydrogen-aluminum clays: a third buffer range appearing in potentiometric titration*. *Science*, 1963, Vol. 139, p. 1052-1055.
101. Mitra R.P., Sharma B.K., Kapoor B.S. *Three stages in the titration of montmorillonite in water and in acetonitrile-benzene mixture*. *Indian Journal of Chemistry*, 1963, Vol. 1, p. 225-226.

102. Mukherjee S.K. *Elektrochemistry of clays and clay minerals*. Journal of the Indian Society of Soil Science, 1974, Vol. 9, p. 87-102.
103. Mitra R.P., Sindhu P.S. *Acid character of sauconite: increase in cation exchange capacity on aging in water and the role of Zn^{2+} and Al^{3+} ions*. Clays and Clay Minerals, 1971, Vol. 19, p. 391-397.
104. Cabrera F., Talibuden O. *The release of aluminum from aluminosilicate minerals. II. Acid-base potentiometric titrations*. Clays and Clay Minerals, 1979, Vol. 27, p. 113-118.
105. Barshad I. *Preparation of H saturated montmorillonites*. Soil Science, 1969, Vol. 108, p. 38-42.
106. Tombacz E., Szekeres M. *Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes*. Applied Clay Science. 2004, Vol. 27, p. 75-94.
107. Janek M., Komadel P., Lagaly G. *Effect of autotransformation on the layer charge of smectites determined by alkylammonium method*. Clay Minerals. 1997, Vol. 32, p. 623-632.
108. Rusu V. *Caracteristicile stratului dublu electric în proximitatea suprafeței laterale a montmorilonitului*. Studia Universitatis Moldaviae. Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova. Științe reale și ale naturii. 2015, Nr. 6(86), p. 156-167.
109. Frink C.R. *The effects of wash solvents on cation-exchange capacity measurements*. Soil Science Society Proceedings, 1964, Vol. 28, No. 4, p. 506-511.
110. Lambert J.F., Poncelet G. *Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations*. Topics in Catalysis, 1997, No. 4, p. 43-56.
111. Occelli M.L., Lester J.E. *Nature of active sites and coking reactions in a pillared clay mineral*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1985, Vol. 24, p. 27-32.
112. Rusu V., Nastas R., Țimbaliuc N., Gonța A., Maftuleac A. *Proprietățile sorbționale și catalitice a montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu*. Studia Universitatis Moldaviae. Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova. Științe reale și ale naturii. 2014, Nr. 1(71), p.166-174.
113. Duca M., Gaboriad F., Thomas F. *Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, Vol. 289, No. 1, p. 139-147.
114. Tombacz E., Szekeres M. *Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite*. Applied Clay Science, 2006, Vol. 34, p. 105- 124.
115. Tombacz E., Nyilas T., Libor Z., Csanaki C. *Surface charge heterogeneity and aggregation of clay lamellae in aqueous suspensions*. Progress in Colloid and Polymer Science, 2004, Vol. 125, p. 206-215.
116. Duca 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*. Journal of Colloid and Interface Science. 2005, Vol. 289, p. 148-156.

Capitolul II.

CARACTERISTICI SORBȚIONAL-STRUCTURALE

Pentru elucidarea factorilor geometrici (textura adsorbanților) și chimiei suprafeței, o caracteristică mai amplă a parametrilor sorbțional-structurali a adsorbanților se obține aplicând mai multe metode, cum se exemplifică într-un șir de lucrări [1-12]. Suprafața specifică este determinată, aplicând modelele BET [13] și Langmuir [14]. Volumul total al porilor este determinat din valoarea adsorbției la presiunea relativă 0,95 [5] sau 0,98 [10,11]. Volumul micro-porilor este determinat din modelul Dubinin-Radushkevich (DR) [15-19]. Metoda t -graficii este utilizată frecvent [1,5,20], pentru determinarea suprafeței specifice exterioare și volumului micro-porilor. Distribuirea mezo-porilor după dimensiuni este analizată conform modelului Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [21], iar distribuirea micro-porilor după dimensiuni este analizată conform modelului Horvath-Kawazoe (HK) [22] și modelului Saito-Foley (SF) [23].

II.1. Volumul porilor

II.1.1. Metoda DR

Conform teoriei umplerii în volum a micro-porilor (teoria UVM), elaborată de Dubinin și discipolii [16-19] pentru adsorbanți carbonici, capacitatea maximă W_0 de adsorbție a adsorbatului în micro-pori corespunde mărimii volumului maxim al spațiului sorbtiv al adsorbanțului sau volumului micro-porilor. Relația dintre valoarea adsorbției W la presiunea relativă P/P_s și capacitatea maximă W_0 de adsorbție este exprimată conform ecuației Dubinin-Radushkevich (ecuația DR) [16]:

$$W/W_0 = \exp \left[- \left(\frac{A_\alpha}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (\text{II.1})$$

Mărimea β prezintă coeficientul de similitudine (*de afinitate*), exprimând raportul energiilor caracteristice de adsorbție E_0 a adsorbatului dat și adsorbatului standard. Această mărime poate fi prezentată ca fiind raportul volumului molar V_m al adsorbatului utilizat la volumul molar al benzenului ca adsorbat de referință [24]:

$$\beta = \frac{V_m}{V_m^{C_6H_6}} \quad (II.2)$$

Mărimea A_a prezintă lucrul molar diferențial de adsorbție, egal cu variația energiei Gibbs de adsorbție (cu semnul minus):

$$A_a = - \Delta G = RT \ln(p_s/p) \quad (II.3)$$

Mărimea W în ecuația (II.1) prezintă valoarea adsorbției exprimată în unități de volum (cm^3/g) la presiunea relativă P/P_s , fiind calculată din produsul mărimii adsorbției de echilibru a (mol/g) la presiunea relativă P/P_s și volumul molar V_m al adsorbatului în stare condensată:

$$W = a \cdot V_m \quad (II.4)$$

Ecuația (II.1), numită ecuația Dubinin-Radushkevich [16], este valabilă pentru cărbunii activi cu structură micro-poroasă omogenă (uniformă sau cu o distribuie într-un interval îngust de dimensiuni a micro-porilor) și descrie adecvat izotermele de adsorbție în intervalul de presiuni relative P/P_s mici și medii, de obicei, de la 10^{-4} până la 0,3-0,4 [15,24], iar pentru argile și adsorbanții intercalați se aplică în intervalul P/P_s 0,01-0,1 [5].

II.1.2. Distribuirea micro-porilor după dimensiuni

Micro-porii au diametre mai mici decât 1,5-1,6 nm [19] sau, după clasificarea IUPAC [25], cu diametre în intervalul 0,3-2 nm. Pentru micro-porii sub forme de fisuri (*slit-shaped*) dimensiunile lor sunt exprimate prin semilățimea lor x [19]. Astfel, micro-porilor sunt atribuiți porii cu mărimile semilățimei mai mici decât 0,6-0,7 nm, de asemenea porii în intervalul de valori a semilățimei 0,6-0,7 ÷ 1,5-1,6 nm (mai exact, până la 2 nm), numiți *supramicro-pori* (micro-pori „mari”).

Distribuirea micro-porilor după dimensiuni este obținută conform modelului Horvath-Kawazoe (HK) [22] și modelului Saito-Foley (SF) [23].

Distribuirea porilor după dimensiuni este prezentată grafic, fiind variația $\Delta V_p/\Delta r_p$ ($\text{cm}^3/\text{\AA}/\text{g}$) în funcție de r_p ($\text{\AA}$), în care V_p prezintă volumul adsorbatului acumulat în porii cu dimensiuni până la mărimea r_p , (V_p , cm^3/g în condiții standard (273K la presiunea 1 atm) [24]). Modelul HK a fost dezvoltat pentru adsorbția azotului pe suprafața adsorbanților cu pori în formă de fisuri (cărbuni activi, minerale argiloase). Deși ulterior metoda HK a fost modificată, interpretarea rezultatelor rămâne neclară [12]. Modelul SF a fost propus pentru acomodarea metodei HK pentru adsorbția azotului pe suprafața adsorbanților cu pori cilindrici (zeoliți) [24]. Pentru adsorbanții intercalați se constată o concordanță mai bună a dimensiunilor micro-porilor, estimați prin metoda SF și rezultatele analizei cu raze X, ceea ce ar putea fi un indiciu al distribuirii uniforme, cu o densitate relativ înaltă a pilonilor în spațiul inter-lamelar [5].

II.1.3. Distribuirea mezo-porilor după dimensiuni

Prezența histerezisului pe izoterme este indiciu al producerii fenomenului de condensare capilară. Mai frecvent, ramura desorbțională a izotermei este interpretată ca fiind cea reală (termodinamic mai stabilă), fiind recomandată pentru efectuarea calculelor parametrilor structurii poroase a adsorbanților. Ramura desorbțională se dezvoltă la presiuni relative mai mici, în comparație cu ramura sorbțională pentru aceleași volume de adsorbat, în consecință energia liberă pe ramura desorbțională este mai joasă și izoterma desorbției este mai apropiată stării termodinamice stabile [24].

În unele cazuri, de exemplu pentru tipul H2 de histerezis (sau de tipul E conform clasificării lui *de Boer* [26,27]), caracteristic adsorbanților cu pori în formă de „garafă” (cu dimensiuni variabile ale cavității inferioare), pentru calculele distribuirii porilor după dimensiuni se recomandă ramura sorbțională a izotermelor [24,28]. Tipurile H3 și H4 sunt caracteristice pentru adsorbanții cu pori în formă de fisuri, cu o structură micro-poroasă (tipul H4) sau cu textură din particule lamelare paralel orientate (tipul H3 sau de tipul B conform clasificării lui *de Boer*). Tipul H2 (sau de tipul E conform clasificării lui *de Boer*) este intermediar între tipurile H1 și H3 [28].

Mai frecvent, distribuirea mezo-porilor după dimensiuni este analizată conform modelului Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pentru ramura desorbțională a izotermelor [21]. Se postulează că dinamica desorbției adsorbatului include eliberarea treptată a sistemului poros (de la presiunea relativă P/P_s în intervalul

0,9-0,95) de condensatul capilar și de pelicula adsorbită pe suprafața mezo-porilor.

Schematic, dinamica desorbției poate fi prezentată, divizând convențional ramura desorbțională în câteva segmente, fiecare având pori de anumite dimensiuni, corespunzătoare anumitor presiuni P/P_s [12,28]. Pe măsura scăderii presiunii relative (de exemplu, de la P/P_s până la P_1/P_s pentru primul segment), se produce golirea porilor de condensatul capilar din „miezul” porilor (cu raza „miezului” r_{k1}), pe pereții porilor rămânând pelicula adsorbită de grosimea t_1 (estimată din ecuația lui *de Boer*). În continuare (pe al doilea segment, la scăderea presiunii relative până la P_2/P_s), se produce golirea porilor de condensatul capilar din „miezul” următoarei categorii de pori (cu raza „miezului” r_{k2}), de asemenea se micșorează grosimea peliculei adsorbite pe pereții primei categorii de pori (de la t_1 până la t_2). Pentru următorul segment (la scăderea presiunii relative până la P_3/P_s), se produce golirea porilor de condensatul capilar din „miezul” acestei categorii de pori (cu raza „miezului” r_{k3}), de asemenea se micșorează grosimea peliculei adsorbite pe pereții primelor două categorii de pori (de la t_2 până la t_3). Procesul continue în așa mod până la eliberarea treptată a solidului poros de adsorbat.

Păstrând în esență modelul BJH, Dollimore și Heal (metoda DH [29]) simplifică calculele matematice a volumului de adsorbat desorbit treptat din pori, operând în calcule cu mărimile suprafeței (A_p) și lungimii (L_p) porilor [24].

În mod normal, metoda BJH (sau DH) este aplicată pentru ramura desorbțională a izotermelor [9,30,31], deși s-a aplicat și pentru ramura sorbțională [5-7]. Din punct de vedere matematic, principiile de calcul sunt identic aplicabile pentru ambele ramuri ale izotermelor. Cu toate acestea, sensul fizic al unor parametri obținuți pentru diferite ramuri este deosebit, iar interpretarea curbelor distribuirii porilor după dimensiuni, în funcție de modelul porilor, poate fi destul de dificilă [20,28].

În cazul aplicării metodei pentru ramura desorbțională a izotermelor, pe curba distribuirii mezo-porilor după dimensiuni se poate înregistra un maximum îngust la cca 4,5 nm, ceea ce de fapt este considerat un artefact [28,31], cauzat mai probabil de un re-aranjament brusc al structurii lamelare (remanente) a mineralelor argiloase dilatabile, cu expulzarea azotului pe ramura desorbțională a izotermei în acest domeniu de presiuni P/P_s .

O structură poroasă relativ simplă, cu pori în tuburi uniforme, este caracterizată mai probabil având lațul histerezisului îngust de tipul H1, conform

clasificării IUPAC [25]. În acest caz, pentru analiza distribuirii mezo-porilor după dimensiuni se aplică ramura desorbțională [32]. În cazul unei structuri bogată în pori inter-conectați, având lațul histerezisului de tipul H2, mai rezonabil poate fi aplicarea ramurei sorbționale pentru analize semicantitative a dimensiunilor porilor. Izotermele cu lațul histerezisului de tipul H3 nu se atribuie la tipul IV de izoterme (nu au platoul distinct), de aceea analiza mezo-porilor după dimensiuni prin metoda BJH (sau DH) nu se aplică, mai utilă fiind metoda DFT.

II.1.4. Modele moleculare

Metoda BJH, deși îndelung timp este utilizată ca o metodă „clasică” (utilizând ecuația Kelvin) pentru determinarea distribuirii mezo-porilor după dimensiuni, este în anumit mod limitată și inexactă pentru adsorbanții cu dimensiunile porilor de ordinul 2-4 nm, subestimând dimensiunile porilor până la 1 nm [12].

Modelele moleculare, incluzând teoriile DFT (*Density Functional Theory*), NLDF (Non-Local Density Functional Theory), MC (*Monte Carlo simulation*), MD (*Molecular Dynamics*), prezintă mai realist procesul sorbțional și distribuirea porilor după dimensiuni în materialele poroase [12,33]. Metodologia DFT actuală are la bază lucrările lui Hohenberg, Kohn și Sham [34,35], care au pus temeliile metodologiei calculelor stării de bază a densității electronice la nivel atomic sau molecular. Pentru a evalua distribuirea porilor după dimensiuni, în metodologia DFT se modelează condensarea capilară și desorbția adsorbatului (azot, argon) din porii adsorbantului (în formă de fisuri, cilindrici sau cavități sferice), prezentând izoterma experimentală prin integrarea izotermelor teoretice pentru porii individuali pe întreg intervalul de presiuni relative P/P_s .

Metodele clasice (abordarea Dubinin-Radushkevici, metodele BJH, HK, SF) pot descrie sisteme sorbționale reale pentru anumite materiale, într-un anumit interval de presiuni și temperaturi, devenind inutile dincolo de intervalele caracteristice [12]. Modelele la nivel molecular descriu mai realist procesul sorbțional, devenind puntea de legătură dintre nivelul molecular și abordările macroscopice [19,33].

Particularitățile metodei DFT (și NLDF) și dezvoltarea ei pe parcurs sunt menționate în sintezele bibliografice recente [32,36]. Actualmente metoda DFT se recomandă ca procedeu important pentru evaluarea distribuirii porilor după dimensiuni. Spre deosebire de metodele „clasice”, de exemplu BJH care poate

duce la subestimarea dimensiunilor porilor [32], metoda DFT este independentă de fenomenul condensării capilare și poate fi aplicată pe întreg intervalul de dimensiuni micro– și mezo-pori [36].

Deseori, volumul total al mezo-porilor este determinat din valoarea adsorbției la presiunea relativă P/P_s apropiată de unitate, de exemplu 0,95 [5] sau 0,98 [10,11]. Acest procedeu, însă, nu totdeauna este acceptabil [32]. Pentru izotermele de tipul IV după clasificarea IUPAC, cu platou distinctiv pînă la intersecție cu ordonata, volumul total al mezo-porilor poate fi estimat în așa mod, în alte cazuri este necesară o analiză mai detaliată a structurii poroase.

II.2. Suprafața porilor

II.2.1. Metoda BET

Metoda este descrisă într-un șir de monografii, de exemplu [20,28,38,40]. Utilizarea metodei BET necesită anumite precauții, pentru a obține rezultate adecvate [40]. Metoda este aplicabilă, în cazul când adsorbatul nu pătrunde în porozitatea primară a mineralelor argiloase (în spațiul inter-lamelar) și adsorbția se produce pe suprafața exterioară. Din aceste considerente, ecuația BET este valabilă pentru determinarea suprafeței adsorbanților neporoși și mezo-poroși, cu pori de dimensiuni largi. În cazul adsorbanților micro-poroși are loc umplerea porilor, de aceea aplicarea ecuației BET nu este strictă. În ansamblu, eroarea relativă la determinarea parametrilor sorbționali prin metoda BET poate atinge în mod normal cca 20%, iar pentru adsorbanții cu suprafețe specifice mari eroarea relativă poate atinge pînă la 30% [40].

Determinarea suprafeței specifice după BET include două etape importante, (i) estimarea din izoterma de adsorbție a capacității monostratului a_m de molecule ale adsorbatului care acoperă suprafața solidului și (ii) calcularea suprafeței specifice a adsorbantului, cunoscând suprafața ω ocupată de o moleculă în stratul compact monomolecular de adsorbat. Definitivarea ecuației BET este descrisă într-un șir de lucrări în literatura de specialitate, în formă finală ecuația pentru suprafața plană fiind exprimată conform expresiei [20,38,28,40]:

$$a = \frac{a_m \cdot c \cdot P / P_s}{(1 - P/P_s)[1 + (c - 1)P/P_s]} \quad (\text{II.5})$$

în care a (mol/g sau cm^3/g) este adsorbția la presiunea relativă P/P_s .

Mărima a_m este capacitatea monostratului de molecule ale adsorbatului (mol/g sau cm^3/g), care acoperă suprafața solidului sau ocupă toate centrele active de adsorbție.

Pentru determinarea suprafeței specifice a adsorbanților din izotermele de adsorbție de tipul II sau IV se utilizează ecuația BET (II.5), transformată în formă liniară în modul următor:

$$\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)} = \frac{1}{c a_m} + \frac{c-1}{c a_m} \cdot P/P_s \quad (\text{II.6})$$

Dependența grafică, $\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)}$ în funcție de presiunea relativă P/P_s , prezintă o

dreaptă cu panta $p = \frac{c-1}{a_m c}$ și intersecția cu ordonata $i = \frac{1}{a_m c}$, de unde sunt

determinate valorile capacității monostratului de molecule ale adsorbatului (a_m , mol/g sau cm^3/g), care acoperă suprafața solidului și constantei c . Cunoscând capacitatea monostratului (a_m , mol/g) de molecule ale adsorbatului care acoperă suprafața solidului, suprafața specifică a adsorbantului se calculează conform expresiei:

$$S = a_m \cdot \omega \cdot N_A \quad (\text{II.7})$$

în care ω este suprafața ocupată de o moleculă în stratul compact monomolecular de adsorbat, N_A este numărul Avogadro.

Constanta c în ecuația BET (II.5) definește căldura netă molară de adsorbție, corespunzătoare diferenței căldurii de adsorbție în primul strat Q_1 și căldura molară Q_V de condensare a vaporilor adsorbatului, conform expresiei:

$$c \approx \exp[(Q_1 - Q_V)/RT] \quad (\text{II.8})$$

Valorile capacității monostratului de molecule ale adsorbatului (a_m), care acoperă suprafața solidului, și constantei c pot fi determinate din ecuația liniară (II.6), aplicând valorile pantei (p) și intersecției ei (i) cu ordonata [38]:

$$a_m = \frac{1}{p+i} \quad (\text{II.9})$$

$$c = (p+i) + 1 \quad (\text{II.10})$$

Linearitatea ecuației (II.6) pentru adsorbanții de tipul II sau IV (neporoși și mezo-poroși) se îndeplinește pe un segment de presiuni relative P/P_s , în care se formează monostratul de adsorbat, din ecuația (II.6) rezultând relația reciprocă [38]:

$$(P/P_s)_{a_m} = \frac{1}{\sqrt{c+1}} \quad (\text{II.11})$$

Astfel, pentru valori ale constantei $c > 350$ monostratul de adsorbat (a_m) care acoperă suprafața solidului se formează la presiuni relative $P/P_s < 0,05$, iar pentru $c < 20$ monostratul de adsorbat se formează la presiuni relative $P/P_s > 0,18$.

Aplicarea ecuației (II.11) se recomandă în calitate de un criteriu important pentru verificarea aplicabilității segmentului de presiuni relative P/P_s , în care se formează monostratul de adsorbat și se determină capacitatea lui a_m [38]. Astfel, presiunea relativă $\frac{C(P/P_s)}{1+C(P/P_s)}$ corespunzătoare acoperirii suprafeței în monostrat determinată din ecuația (II.11), trebuie să concorde (la o diferență $< 10\%$) cu presiunea relativă P/P_s corespunzătoare valorii capacității monostratului (a_m) determinată din aplicarea ecuației (II.6). În caz contrar, se recomandă precizarea/selectarea segmentului de presiuni relative P/P_s în care se formează monostratul de adsorbat.

Valori a_m sigure pot fi obținute în cazul, când panta izotermei pe sectorul inițial este bruscă și punctul de flexiune (punctul B) al izotermelor de tipul II sau IV este distinct, această condiție îndeplinindu-se pentru valori a constantei c (c_{BET} în ecuația BET (II.5)) nici prea mici nici prea mari, în practică rezonabile fiind considerate valori c în intervalul $50 \div 150$ [28,38]. La valori a constantei $c < 50$ sau $c > 200$ interpretarea capacității monostratului pentru aceste izoterme necesită precauții. În cazul când constanta BET $c < 50$, este posibilă o suprapunere considerabilă a adsorbției în monostrat și multistraturi. Valorile înalte a constantei c , de rând cu înregistrarea pantei izotermei pe sectorul inițial foarte bruscă pe un segment mic de presiuni relative P/P_s , este un indiciu (i) fie al prezenței centrilor energetic foarte activi localizați pe suprafață sau (ii) posibil din cauza prezenței eventual a micro-porozității și unei interacțiuni puternice adsorbat-adsorbent în micro-pori [38]. Umplerea micro-porilor este mai evidentă în cazul izotermelor de tipul I, în acest caz sensul fizic al capacității monostratului a_m și suprafeței după BET este îndoielnic, fiind mărimi nerealabile.

II.2.2. Metoda Langmuir

Metoda este descrisă într-un șir de monografii [12,15,20,28] sau aplicații [24]. Modelul Langmuir, aplicabil pentru descrierea adsorbției în materiale micro-poroase, definește propriu-zis umplerea volumului micro-porilor, de aceea acest model se utilizează pentru determinarea volumului micro-porilor adsorbanților micro-poroși [12].

Pentru adsorbanții micro-poroși (în lipsa mezo- și macro-porilor) sunt caracteristice izoterme de tipul I după BET sau numite izoterme Langmuir. Ecuația Langmuir, ca un caz-limită a ecuației BET pentru adsorbția unui monostrat de adsorbat, este prezentată [24]:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{C(P/P_s)}{1 + C(P/P_s)} \quad (\text{II.12})$$

în care W este masa adsorbatului adsorbit la presiunea relativă P/P_s , W_m masa adsorbatului în monostrat, C este o constantă asociată cu energia de adsorbție.

Linearizarea ecuației în forma:

$$\frac{P/P_s}{W} = \frac{1}{C \cdot W_m} + \frac{P/P_s}{W_m} \quad (\text{II.13})$$

permite determinarea pantei dreptei ($1/W_m$) din graficul $(P/P_s)/W$ în funcție de P/P_s .

Suprafața totală, S_t , se determină, cunoscând capacitatea monostratului de molecule ale adsorbatului care acoperă suprafața solidului (pentru azot, $a_m = W_m/28$, mol/g), conform expresiei:

$$S_t = a_m \cdot \omega \cdot N_A \quad (\text{II.14})$$

în care ω este suprafața ocupată de o moleculă în stratul compact monomolecular de adsorbat (pentru azot $16,2 \text{ \AA}^2$), N_A este numărul Avogadro.

Suprafața specifică S (m^2/g) este calculată din raportul suprafeței totale S_t și masa mostrei w (identic ca la BET):

$$S = S_t/w \quad (\text{II.15})$$

Această metodă nu este aplicabilă pentru adsorbanții cu porozitate mixtă, în care de rând cu micro-porozitatea poate fi dezvoltată mezo- și macro-porozitatea.

Pentru a obține un tablou mai real, se recomandă de a compara mărimile capacității de adsorbție a azotului în monostrat după BET și Langmuir la valoarea adsorbției la presiunea relativă $P/P_s \sim 0,09$ [28,41].

II.2.3. Metoda DR

Din ecuația (II.1) în formă linearizată ($\log(W)$ funcție de $[\log(P_s/P)]^2$), se determină intersecția dreptei cu ordonata ($\log(W_0)$), de unde se obține capacitatea maximă W_0 de adsorbție [24]. În continuare, se determină suprafața totală (S_t) și suprafața specifică (S_s , raportată la unitate de masă de adsorbant), în mod similar metodelor BET și Langmuir. În acest caz, capacitatea maximă W_0 de adsorbție prezintă capacitatea monostratului de molecule ale adsorbatului (a_m), care acoperă suprafața solidului.

II.2.4. Metoda *t-graficii*

Metoda *t-graficii*, elaborată în lucrările lui *de Boer* și discipolii [26,27], este utilizată pentru determinarea suprafeței și volumului porilor, folosind valoarea grosimii t a peliculei adsorbite, conform ecuației Halsey:

$$t = 3,54 \left(\frac{5}{2,303 \log \left(\frac{P_s}{P} \right)} \right)^{1/3} \quad (\text{II.16a})$$

sau conform ecuației *de Boer*:

$$t = \left(\frac{13,99}{\log \left(\frac{P_s}{P} \right) + 0,034} \right)^{1/2} \quad (\text{II.16b})$$

sau în formă generalizată [12,15,28]:

$$t = 6,053 \left(\frac{1}{\ln \left(\frac{P_s}{P} \right)} \right)^{1/3} \quad (\text{II.16c})$$

în care mărimea t (Å) este grosimea peliculei adsorbite sau grosimea stratului multi-molecular adsorbit în pori, P este presiunea de echilibru, P_s este presiunea vaporilor saturați ai azotului la 77K.

Mărimea grosimii peliculei adsorbite în metoda t -graficului este prezentată ca fiind produsul dintre numărul de monostraturi în peliculă (a/a_m) și grosimea unui monostrat δ :

$$t = (a/a_m) \cdot \delta \quad (\text{II.17})$$

în care a este capacitatea de adsorbție la presiunea de echilibru P (mol/g). Mărimea a_m este capacitatea monostratului (mol/g) de molecule ale adsorbatului care acoperă suprafața solidului.

Grosimea peliculei adsorbite la presiunea de echilibru P poate varia pe suprafața solidului, de aceea grosimea peliculei adsorbite (t) și numărul de monostraturi în peliculă (a/a_m) sunt valori medii (*statistice*).

Din definiția t -graficului, funcția $a = f(t)$ după rearanjarea ecuației (III.17) se prezintă în forma:

$$a = (a_m/\delta) \cdot t \quad (\text{II.18})$$

Ecuația (II.18) prezintă ecuația unei drepte, în forma:

$$a = a_t + b \cdot t \quad (\text{II.19})$$

Astfel, t -graficul prezintă dependența grafică, a în funcție de t , fiind o dreaptă având panta egală cu $b = a_m/\delta$ și intersecția cu ordonata $a_t = 0$ (dreaptă pornită din începutul coordonatelor).

Relația dintre panta t -graficului și suprafața specifică a adsorbantului, $S = a_m \cdot \omega \cdot N_A$, este exprimată conform ecuației [28]:

$$S = b \cdot \delta \cdot \omega \cdot N_A \quad (\text{II.20})$$

în care ω (nm²) este suprafața ocupată de o moleculă în stratul compact monomolecular de adsorbat, N_A este numărul Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$, mol⁻¹).

Pentru azot (77 K), suprafața ocupată de o moleculă în stratul compact monomolecular constituie $\omega = 16,2 \cdot 10^{-20}$ m²/moleculă ($16,2$ Å²/moleculă sau $16,2 \cdot 10^{-2}$ nm²/moleculă), iar grosimea unui monostrat δ de molecule este $\delta = 0,354$ nm [28]. Exprimând capacitatea monostratului a_m în unități mol/g și grosimea monostratului δ în nm, din ecuația (II.20) rezultă suprafața specifică a adsorbantului, exprimată în m²/g [28]:

$$S = 3,45 \cdot 10^4 \cdot b \quad (\text{II.21})$$

În lipsa micro-porilor, dreapta t -graficului pentru adsorbanții mezo-poroși poate fi extrapolată până în originea coordonatelor, iar panta drepte reprezintă suprafața porilor (folosind valoarea grosimii t a peliculei adsorbite conform ecuației Halsey II.16a) din următoarea relație [24]:

$$S = \frac{V_{\text{ads}}^{\text{STP}} \cdot 15,47}{t(\text{\AA})} \quad (\text{II.22})$$

în care $V_{\text{ads}}^{\text{STP}}$ este volumul de azot adsorbit, corectat la condiții standard de presiune și temperatură (STP), iar constanta 15,47 prezintă convertirea din unități de volum a gazului în unități de volum a lichidului.

Folosind t -graficul (ordonata $V_{\text{ads}}^{\text{STP}}$ cm³/g, abscisa t , Å), ecuația (II.22) este transformată în forma:

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = b \cdot 15,47 \quad (\text{II.23})$$

în care b este panta drepte.

Metoda t -graficului nu poate fi aplicată pentru micro-pori cu dimensiuni (lățimea) în domeniul <7 Å, întrucât valoarea $t = 3,5$ Å reprezintă diametrul moleculei de azot, lățimea micro-porei fiind $2t$.

În cazul prezenței micro-porilor cu diametrul de ordinul 7-8 Å, dreapta t -graficului intersectează ordonata la mărimea Y (valori pozitive) și volumul micro-porilor este calculat din relația [24]:

$$V_{\text{mi}} = Y \cdot 0,001547 \text{ (cm}^3\text{/g)} \quad (\text{II.24})$$

În funcție de structura adsorbantului (micro-, mezo-poros sau mixt), prin metoda t -graficii poate fi estimat volumul și dimensiunile micro-porilor, suprafața mezo-porilor și suprafața sumară a tuturor porilor.

Pentru adsorbanți mezo-poroși t -graficul pornește din începutul coordonatelor, dar din punctul începutului histerezisului se abate de la dreaptă [28]. Pentru structuri mezo-poroase cu pori cilindrici sau în formă de „garafă”, panta t -graficului de obicei crește din anumit punct. Pentru adsorbanții cu textură din particule paralel-orientate (de asemenea, cu pori în formă de „garafă”, având o cavitate inferioară foarte largă față de „gâtul garafei”), panta t -graficului din anumit punct se abate spre abscisă [28].

În cazul prezenței micro- și mezo-porilor, t -graficul formează o curbură în domeniul de presiuni relative P/P_s mici, de asemenea din punctul începutului histerezisului. Obținerea a două segmente liniare (A și B) pe t -graficul este un

indiciu de prezență a micro-porilor având dimensiuni mai mari de 7 Å, iar lățimea lor ($2t$) poate fi estimată în punctul C, la intersecția dreptelor A și B [28]. Din panta segmentului B se obține suprafața mezo-porilor pe suprafața exterioară, folosind ecuațiile Halsey (II.16a) și (II.22) sau din ecuația (II.23). Panta segmentului A se consideră proporțională suprafeței tuturor porilor [28]. Mărimile suprafeței specifice a adsorbantului, determinate din t -graficul și după BET (S_{BET}), pot să difere considerabil, mai probabil în funcție de proporția micro ÷ mezo-porilor. Pentru materiale micro-poroase, sectorul liniar pentru BET se înregistrează la presiuni relative în domeniul $P/P_s < 0,1$ [24]. Intervalul liniar pentru t -graficul se înregistrează la presiuni relative mai mari (segmentul B) și depinde de distribuirea după dimensiuni a micro-porilor. Suprafața micro-porilor se estimează din diferența S_{BET} și suprafața exterioară (S_{ext}), obținută din t -graficul [20,24,28]:

$$S_{\text{mi}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}} \quad (\text{II.25})$$

II.3. Structura poroasă a mineralelor argiloase

Porozitatea mineralelor argiloase este concepută ca fiind constituită din 2 categorii, *porozitatea primară* formată din porii primari și *porozitatea secundară* formată din porii secundari a adsorbantului. Porozitatea primară a mineralelor prezintă, propriu-zis, porii (numiți *pori primari*) formați în spațiul inter-lamelar între pachete, grație localizării în acest spațiu a cationilor, compensatori de sarcini negative (cauzate de substituțiile izomorfe în rețeaua cristalină), de asemenea în cazul adsorbției adsorbaților polari (Fig. II.1).

Suprafața adsorbantului, determinată de porozitatea primară este definită *suprafața interioară* a adsorbantului. *Porozitatea secundară* a mineralelor prezintă structura poroasă formată de porii (numiți *pori secundari*) prezenți pe suprafața exterioară a straturilor 1:1 sau 2:1 (Fig. II.2). Suprafața adsorbantului, determinată de *porozitatea secundară*, de asemenea de geometria propriu-zis a particulelor, este definită *suprafața exterioară* a adsorbantului.

Definițiile *suprafața interioară* și *suprafața exterioară* se aplică și pentru alte categorii de adsorbanți, semnificațiile lor însă diferă de cele aplicate pentru mineralele argiloase. În linii generale, porozitatea solizilor poate fi cauzată de prezența defectelor, sub formă de proeminențe sau fisuri (cavități, canale, pori). Proeminențele și fisurile, ale căror înălțime sau adâncime sunt mai mici decât

lățimea lor, formează *suprafața exterioară* a solidului, iar fisurile (cavitățile, canalele, porii), ale căror adâncime este mai mare decât lățimea lor, formează *suprafața interioară* a solidului [28].

Suprafața specifică prezintă un parametru esențial în cuantificarea proceselor la interfața solid- lichid. Metoda experimentală frecvent aplicată pentru determinarea suprafeței este metoda BET, aplicată pentru izotermele de adsorbție a azotului (sau Ar). Utilizarea acestei metode în cazul mineralelor argiloase dilatabile (smectite, vermiculite) necesită anumite precizări, fiind determinată de fapt doar suprafața exterioară. Prin metoda microscopică AFM poate fi determinată separat suprafața specifică totală, suprafața specifică bazală și suprafața specifică laterală a mineralelor argiloase. Deși în unele cazuri se constată o concordanță satisfăcătoare între mărimile estimate prin metoda BET și metoda microscopică AFM [44,45], deseori suprafața specifică totală, stabilită prin metoda AFM, a fost mai mare decât mărimea stabilită prin metoda BET din izotermele adsorbției azotului, ceea ce ar fi un indiciu al delaminării (exfolierii) particulelor montmorilonitului în timpul pregătirii pentru analize AFM [46].

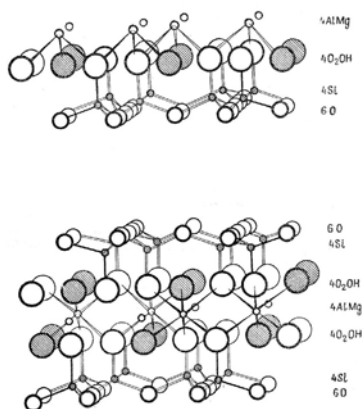


Fig. II.1. Dezvoltarea porozității primare în spațiul inter-lamelar al montmorilonitului.

Structura după Hofmann, Endell, Wilm, Marshall, Maegdefrau, Hendricks.
Adaptare după MacEvan [43].

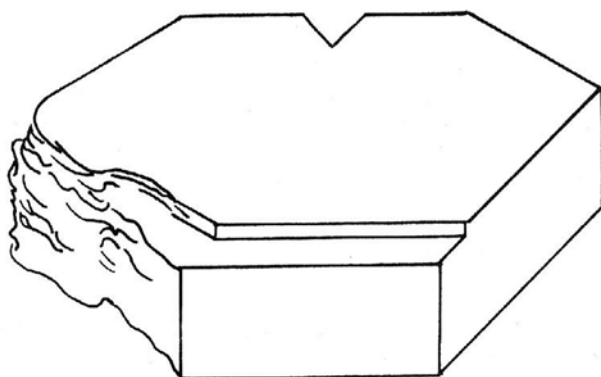


Fig. II.2. Dezvoltarea porozității secundare pe suprafața exterioară a particulelor mineralelor argiloase.

Aplicarea metodei DIS (*derivative isotherms summation*) permite diferențierea mărimilor suprafeței specifice a suprafeței bazale și suprafeței laterale a montmorilonitului [47]. În ansamblu, rezultatele obținute pentru

suprafața laterală prin metoda DIS și AFM sunt în concordanță satisfăcătoare [44] (Tab. II.1). Pentru mineralele argiloase dilatabile (smectite, vermiculite) suprafața specifică totală (interioară și exterioară) poate fi estimată, folosind adsorbați care facilitează dilatarea mineralelor (de exemplu, ester monoetil etilen glicol, EGME), obținând mărimea suprafeței de ordinul suprafeței geometrice, estimată din considerente cristalo-grafice [48]. În majoritatea cazurilor, suprafața specifică stabilită pentru montmorilonit prin metoda EGME a fost mai mare decât mărimea stabilită prin metoda AFM [46].

În general, izotermele de adsorbție a azotului (77 K) sunt utilizate pentru obținerea informației referitoare suprafeței specifice a particulelor montmorilonitului, rezultate din stocarea unui număr de straturi individuale 2:1, de asemenea distribuirii porilor după dimensiuni. Suprafața specifică este determinată utilizând ecuația BET, distribuirea porilor după dimensiuni este determinată utilizând metoda BJH, iar prezența microporilor este testată utilizând metoda t -graficului. Izoterma adsorbției azotului pentru montmorilonitul Wyoming se atribuie tipului II, cu histerezis datorat condensării capilare a azotului în mezopori [48]. Intervalul de presiuni joase ($P/P_s < 0,42$) corespunde domeniului umplerii micro-porilor și completarea mono-stratului de adsorbat pe suprafața exterioară a particulelor. Lațul histerezisului după formă este atribuit tipului H3 și corespunde domeniului umplerii mezoporiilor atribuiți fisurilor după formă, ceea ce duce la saltul vertical al histerezisului în domeniul presiunii relative P/P_s 0,44.

Tabelul II.1. Caracteristicile sorbțional-structurale ale montmorilonitului.

Montmorilonit	Suprafața specifică, m ² g ⁻¹						Ref.
	S _g	EGME	N ₂ -BET	DIS		AFM	
				Bazală	Lat.	Lat.	
Wyoming (SUA) (SWy2, <2 μm)	750-780	737	45,4	21,7	25,4		[259]
Wyoming (SUA) (MX80, <2 μm)	780			26,6	8,5	7-9	[260]
Montmorilonit (Germania)		450	72			7	[261]

În comparație cu clasificarea IUPAC anterioară [25], noua clasificare IUPAC a izotermelor [49] a fost precizată (Fig. II.3). De asemenea, în comparație cu clasificarea IUPAC anterioară [25], noua clasificare IUPAC [49] a histerezisului izotermelor a fost lărgită (Fig. II.4).

Tipul I caracterizează izotermele de tipul Langmuir. Pe sectorul inițial al izotermei capacitatea de adsorbție a adsorbantului crește liniar cu majorarea presiunii de echilibru. Pe măsura creșterii presiunii de echilibru, are loc ocuparea tuturor centrelor active de adsorbție, sub forma unui monostrat de molecule a adsorbatului pe suprafața adsorbantului, și izoterma devine paralelă abscisei sau tinde asimptotic spre o dreaptă. Acest tip de izoterme este specific în cazul proceselor de chemosorbție, sectorul liniar al izotermei atingându-se la presiuni de echilibru comparativ joase, față de presiunea vaporilor saturați P_s . De asemenea, acest tip de izoterme deseori se obține în cazul adsorbției pe adsorbanți cu structură micro-poroasă (cărbuni activi, zeoliți, oxizi poroși). Tipul 1(a) este caracteristic materialelor micro-poroase având micro-pori înguști. Tipul 1(b) au o distribuie largă a porilor, cu micro-pori mari și mezzo-pori înguști (până la 2,5 nm).

Tipul II de izoterme este specific în cazul adsorbției fizice pe adsorbanți neporoși sau macro-poroși și corespunde adsorbției în straturi multimoleculare. Valoarea adsorbției în punctul de flexiune B al izotermei corespunde completării adsorbției în strat molecular.

Tipul III de izoterme este relativ rar și se presupune că adsorbția pentru acest tip poartă un caracter cooperativ.

Tipul IV de izoterme se consideră că reflectă fenomenul condensării capilare. Asemenea izoterme de adsorbție pot manifesta histerezis pronunțat. Aceste tipuri de izoterme sunt specifice adsorbanților poroși, tipul IV fiind caracteristic în special adsorbanților poroși bogați în mezopori. Tipul IVb corespunde izotermelor complet reversibile.

Tipul V este foarte asemănător la presiuni joase tipului III și poate fi atribuit unei interacțiuni slabe adsorbant-adsorbat (de exemplu, în cazul adsorbției apei pe adsorbanți hidrofobi).

Tipul VI de izoterme corespunde adsorbției în straturi pe adsorbanți foarte omogeni neporoși (de exemplu, în cazul adsorbției argonului pe cărbuni grafitizați).

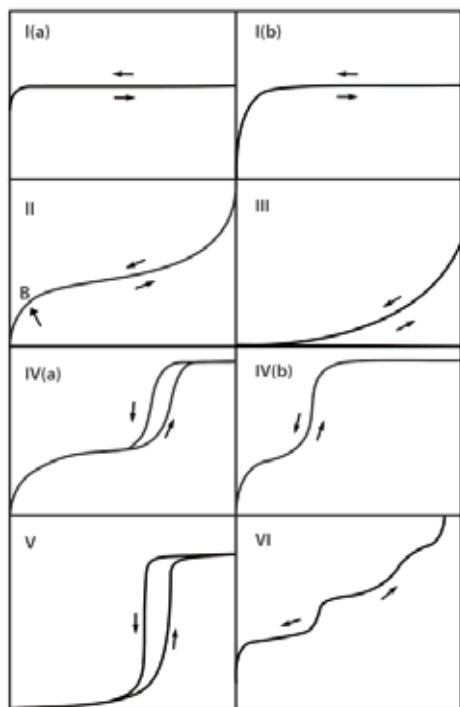


Fig. II.3. Tipurile de izoterme conform clasificării IUPAC. Adaptare după [49].

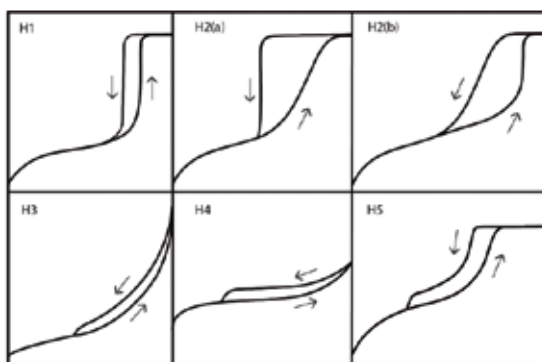


Fig. II.4. Tipurile histerezisului izotermelor conform clasificării IUPAC. Adaptare după [49].

II.4. Intercalarea montmorilonitului

Evaluarea suprafeței și porozității argilelor intercalate cu oligomeri ai metalelor (îndeosebi cu oligomeri de aluminiu) mai frecvent s-a efectuat aplicând izotermele adsorbției azotului, astfel că actualmente deja pot fi conturate anumite particularități comune [50]. În general, izotermele de adsorbție a azotului (77 K) sunt utilizate pentru obținerea informației referitoare suprafeței specifice a particulelor montmorilonitului, rezultate din stocarea unui număr de straturi individuale 2:1, de asemenea distribuiri porilor după dimensiuni. Suprafața specifică este determinată utilizând ecuația BET, distribuirea porilor după dimensiuni este determinată utilizând metoda BJH, iar prezența micro-porilor este testată utilizând metoda t -graficului.

Deși stabilirea cu exactitate a dimensiunilor porilor este deocamdată dificilă, totuși este de comun acord că porii inter-lamelari sunt de dimensiuni

în domeniul micro-porilor. În asemenea situație este de așteptat ca izotermele adsorbției azotului să fie atribuite tipului I(a) sau I(b) după IUPAC, de fapt în realitate în literatură sunt puține asemenea exemple [50]. În majoritatea cazurilor, izotermele adsorbției azotului prezintă o îmbinare a izotermelor de tipul I și II(b) (Fig. II.3), cu alura în funcție de proporția suprafeței inter-lamelare și suprafața exterioară (în porozitatea secundară sau porozitatea între particule). Lațul histerezisului izotermelor în majoritatea cazurilor este atribuit de tipul H3 sau H4 după clasificarea IUPAC (Fig. II.4). Totuși, interpretarea mărimilor suprafeței specifice, porozității și volumului porilor mineralelor argiloase intercalate cu oligomeri (de aluminiu, fier, titan etc.), determinate din izotermele adsorbției azotului, poate fi dificilă, din cauza texturei complexe și dezvoltării suprafeței inter-lamelare [51].

II.4.1. Analiza generală a izotermelor de adsorbție

Pentru mineralele argiloase este caracteristică, mai frecvent, o textură din particule lamelare, ceea ce poate favoriza prezența porozității secundare pe suprafața exterioară sau porilor secundari în formă de fisuri (porilor secundari între particule) [48,50].

Izoterma adsorbției azotului pentru Na-montmorilonitul Ascangel (fracțiunea $<1\ \mu\text{m}$), utilizat pentru sinteza adsorbanților intercalați [71], sugerează o structură bogată în mezo-pori (Fig. II.5). Ramura sorbțională a izotermei după formă corespunde tipului II(b) de izoterme după clasificarea IUPAC [25]. Ramura desorbțională păstrează alura ramurii sorbționale până la valori $P/P_s \sim 0,5$, închizând lațul histerezisului prin o treaptă bruscă. Asemenea histerezis este atribuit tipului H3 după clasificarea IUPAC [25], fiind caracteristic pentru adsorbânții având o textură din particule lamelare paralel-orientate [28,48,32,50].

După intercalarea montmorilonitului cu oligomeri de aluminiu, alura izotermelor păstrează, în linii generale, tipul II(b) de izoterme după clasificarea IUPAC [25], fiind un indiciu că structura poroasă secundară (porozitatea între particule) practic nu se modifică (Fig. II.6). Ramura sorbțională a izotermelor, însă, crește brusc pe sectorul inițial, sugerând majorarea proporției micro-porilor în structura poroasă a adsorbânții intercalați. Ramura desorbțională închide lațul histerezisului prin o treaptă bruscă la valori $P/P_s \sim 0,44$, aparent caracteristic pentru histerezisul de tipul H2. La valori ale presiunii relative $P/P_s \rightarrow 1$ ramura desorbțională atinge asimptotic linia de demarcare $P/P_s = 1$ și este caracteristic

pentru adsorbanții având o textură din particule lamelare paralel-orientate [28,32,48,50]. În ansamblu, asemenea histeresis este atribuit tipului H3 după clasificarea IUPAC [25], deși cu unele particularități aparent comune și tipului H2, ceea ce este caracteristic pentru izotermele *composite* [36,52].

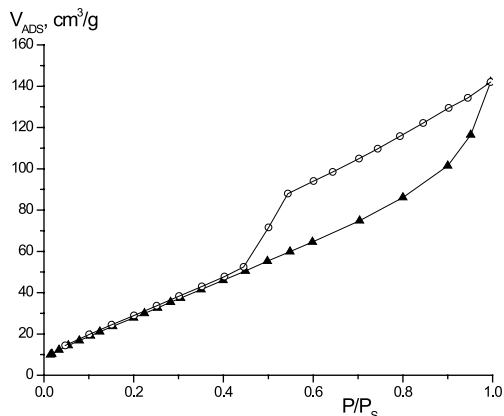


Fig. II.5. Izoterma adsorbției azotului (77 K) pentru Na-montmorilonit (Ascangel, Georgia). Frațiunea $< 1 \mu\text{m}$).

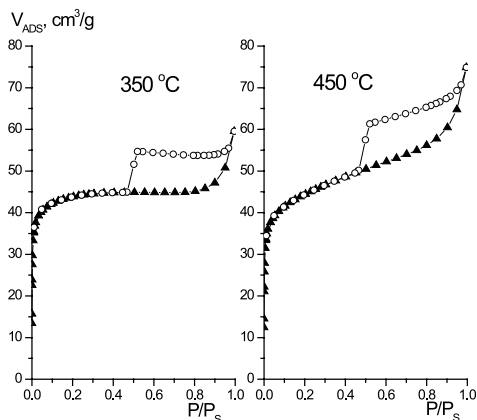


Fig. II.6. Izotermele adsorbției azotului (77 K). Al-montmorilonit intercalat convențional (raport molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+} = 2:1$). Mostre calcinate la diferite temperaturi.

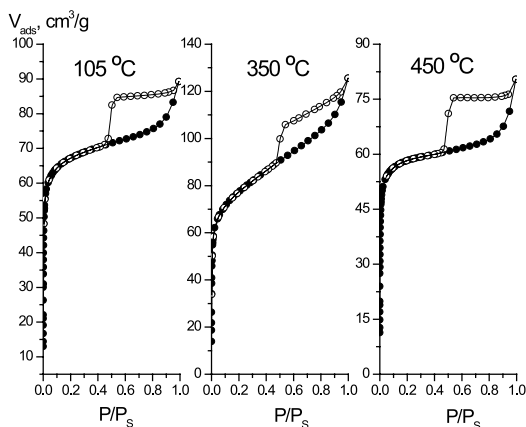


Fig. II.7. Izotermele adsorbției azotului (77 K) pentru Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv (raport molar inițial $\text{OH}^-/\text{Me}_T = 2:1$). Mostre calcinate la diferite temperaturi.

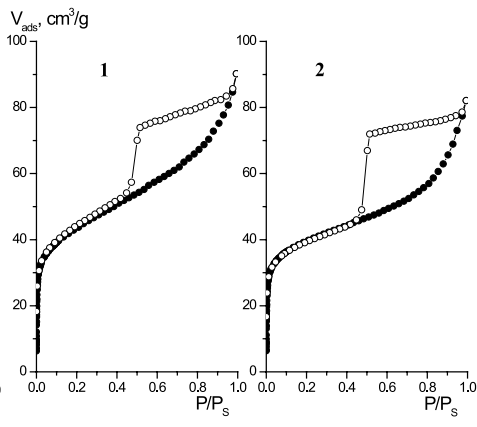


Fig. II.8. Izotermele adsorbției azotului (77K).
1- Al-montmorilonit intercalat convențional (raport molar $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+} = 2:1$, calcinat la 450 °C), trecut în H-formă.
2 - Al-Cu-montmorilonit intercalat (raport molar inițial $\text{OH}^-/\text{Me}_T = 2:1$, calcinat la 450 °C), trecut în H-formă.

Alura izotermelor și histerezisului se menține identică, în linii generale, după intercalarea competitivă a montmorilonitului cu specii de Al(III):Cu(II) (Fig. II.7), de asemenea după tratarea adsorbanților cu acid (Fig. II.8). Ramura sorbțională a izotermelor de asemenea crește brusc pe sectorul inițial, sugerând majorarea proporției micro-porilor în structura poroasă a adsorbanților. Pentru adsorbanții intercalați deseori se obțin asemenea izoterme [30,50,53,54].

II.4.2. Structura poroasă a montmorilonitului intercalat

Curbele distribuirii micro-porilor după dimensiuni, obținute conform modelului Saito-Foley (SF) [23] pentru montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, indică distinct predominarea micro-porilor cu dimensiuni de ordinul 4,5 Å, această structură menținându-se stabilă după calcinare la 450°C (Fig. II.9). Intercalarea competitivă cu specii de Al(III):Cu(II) facilitează lărgirea dimensiunilor micro-porilor adsorbanților, atingând dimensiuni de ordinul 4,6-4,7 Å (Fig. II.10), totodată crește volumul micro-porilor (Tab. II.2). Acești adsorbanți, însă, se dovedesc a fi mai puțin stabili la tratarea cu acid (HCl 0,01 N), pierzând considerabil din volumul micro-porilor (Fig. II.17), în comparație cu montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu (Tab. II.2).

Mai frecvent, distribuirea mezo-porilor după dimensiuni este analizată conform modelului Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pentru ramura desorbțională a izotermelor [21]. Aplicarea metodei BJH distinct indică prezența unui maximum în distribuirea mezo-porilor după dimensiuni (Fig. II.11, II.12, II.13). Maximele înregistrate indică predominarea mezo-porilor cu razele efective de ordinul 20 Å, atât pentru montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu sau intercalat competitiv cu specii de Al(III):Cu(II) , de asemenea după tratare cu soluție de HCl 0,01 N.

Condițiile de sinteză a adsorbanților influențează considerabil volumul mezo-porilor (Tab. II.2). Tratarea în continuare a adsorbanților cu soluție de HCl 0,01 N duce, pe fondalul micșorării volumului micro-porilor pentru adsorbanții intercalați competitiv, la o creștere de 1,5-2 ori a volumului mezo-porilor după modelul BJH. Pentru adsorbanții intercalați doar cu oligomeri de aluminiu și tratați în continuare cu soluție de HCl 0,01 N, de asemenea se înregistrează o creștere considerabilă a volumului mezo-porilor după modelul BJH, însă tabloul dinamicii volumului micro-porilor este mai slab pronunțat.

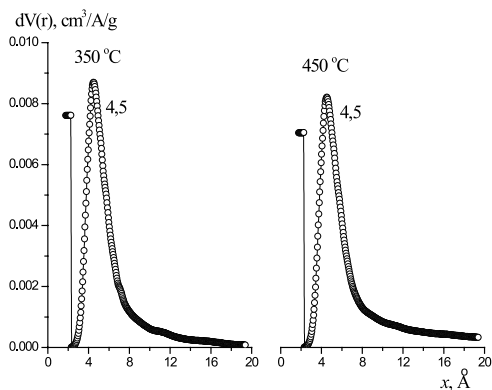


Fig. II.9. Distribuția micro-porilor după dimensiuni, obținută conform modelului SF. Al-montmorilonit intercalat convențional (raport molar inițial OH/Al^{3+} 2:1). Mostre calcinate la diferite temperaturi.

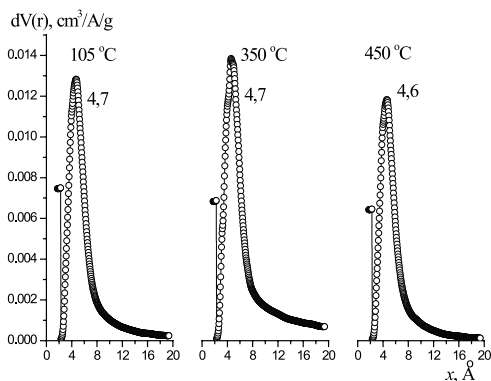


Fig. II.10. Distribuția micro-porilor după dimensiuni, conform modelului SF. Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv (raport molar inițial OH/Me_T 2:1). Mostre calcinate la diferite temperaturi.

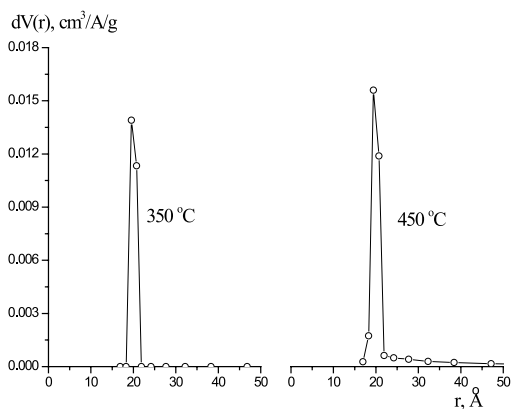


Fig. II.11. Distribuția mezo-porilor după dimensiuni, conform modelului BJH. Al-montmorilonit intercalat convențional (raport molar inițial OH/Al^{3+} 2:1). Mostre calcinate la diferite temperaturi.

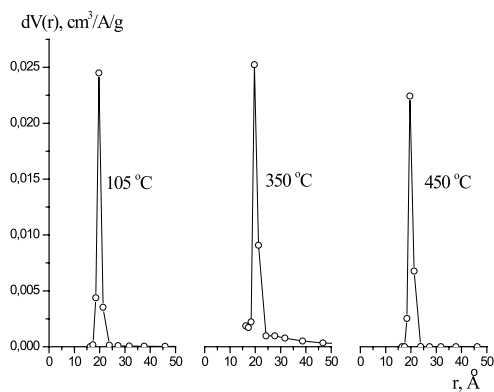


Fig. II.12. Distribuția mezo-porilor după dimensiuni, conform modelului BJH. Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv (raport molar inițial OH/Me_T 2:1). Mostre calcinate la diferite temperaturi.

Conform modelului DFT, curba distribuirii porilor după dimensiuni pentru montmorilonitul inițial indică predominarea mezo-porilor cu semilățimea de ordinul 27 Å, mult mai slab se evidențiază porii cu mărimi de ordinul 40 Å (Fig. II.14).

Curbele distribuirii porilor după dimensiuni pentru montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu (Fig. II.15) sau intercalat competitiv cu specii de Al(III):Cu(II) (Fig. II.16), indică maximele corespunzătoare semilățimii micro-porilor de ordinul 7 Å, de asemenea prezenței mezo-porilor cu semilățimea de ordinul 26-27 Å. Tratarea adsorbanților cu soluție de HCl 0,01 N nu modifică aceste maxime (Fig. II.18). Prezența supra-micro-porilor (dimensiuni de ordinul 12-16 Å) se evidențiază doar ocazional pentru unele mostre.

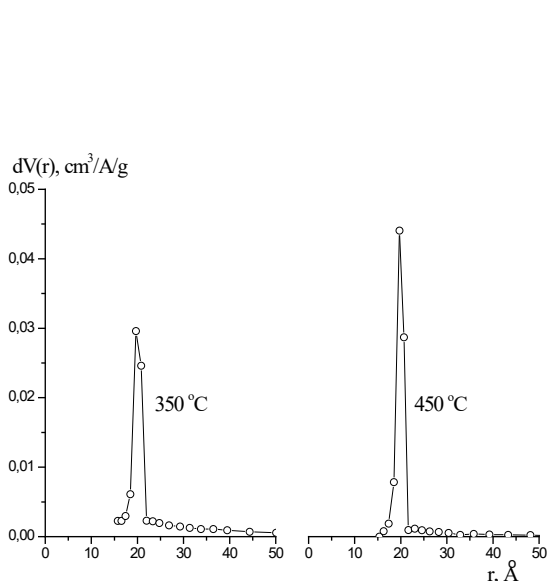


Fig. II.13. Distribuirea mezo-porilor după dimensiuni, conform modelului BJH. Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv (raport molar inițial OH/Me_T 2:1, calcinat la 350°C și 450°C), trecut în H-formă.

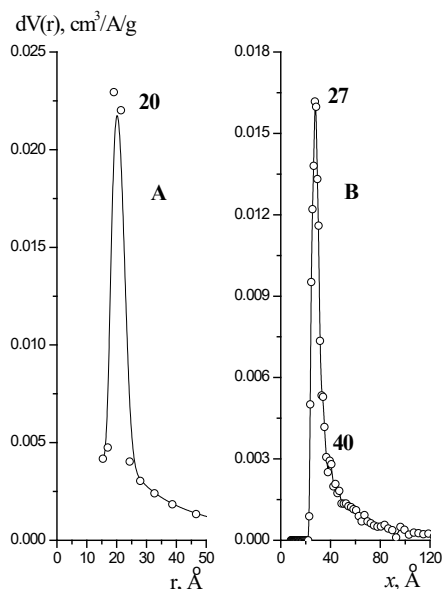


Fig. II.14. Distribuirea mezo-porilor după dimensiuni pentru Na-montmorilonitul Ascengel (fracțiunea <1 μm). Modelele BJH (A) și DFT (B).

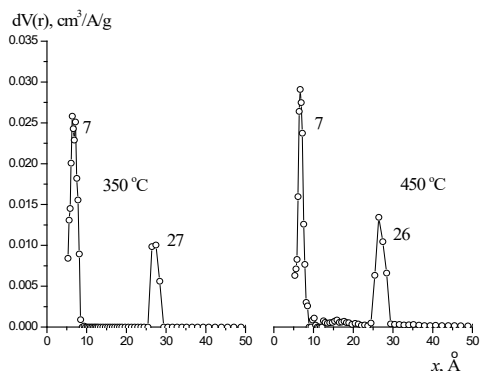


Fig. II.15. Distribuția porilor după dimensiuni, conform modelului DFT.

Al-montmorilonit intercalat
convențional (raport molar inițial
 OH/Al^{3+} 2:1).

Mostre calcinate la diferite temperaturi.

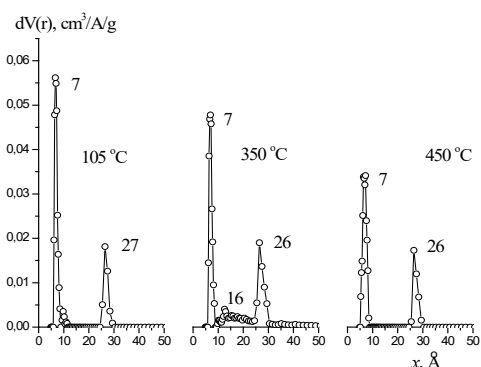


Fig. II.16. Distribuția porilor după dimensiuni, conform modelului DFT.

Al-Cu-montmorilonit intercalat
competitiv (raport molar inițial
 OH/Me_T 2:1).

Mostre calcinate la diferite temperaturi.

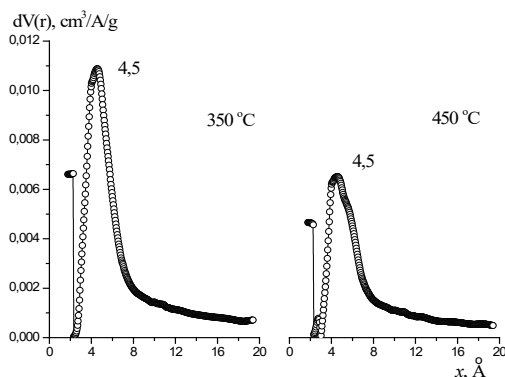


Fig. II.17. Distribuția micro-porilor după dimensiuni, conform modelului SF.

Al-Cu-montmorilonit intercalat
competitiv (raport molar inițial
 OH/Me_T 2:1, calcinat la 350°C și
450°C), trecut în H-formă.

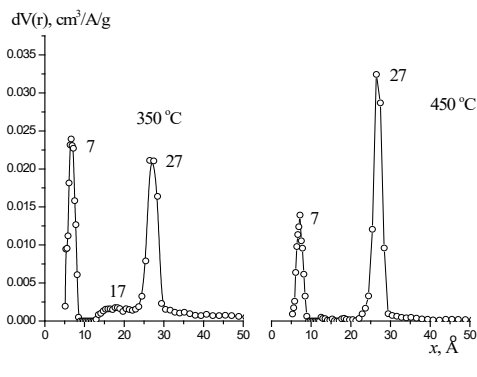


Fig. II.18. Distribuția porilor după dimensiuni, conform modelului DFT.

Al-Cu-montmorilonit intercalat
competitiv (raport molar inițial
 OH/Me_T 2:1, calcinat la 350°C și
450°C), trecut în H-formă.

Volumul mezo-porilor montmorilonitului inițial, conform modelului DFT (Tab. II.2), atinge valori cca 0,2 cm³/g, mărimi caracteristice pentru smectite. Condițiile de sinteză ale adsorbanților influențează considerabil volumul porilor. Pentru adsorbanții intercalați competitiv cu specii de Al(III):Cu(II), volumul

porilor (modelul DFT) este de 1,5-2 ori mai mare (în funcție de temperatura de calcinare), în comparație cu adsorbanții intercalați doar cu oligomeri de aluminiu. Tratarea în continuare cu soluție de HCl 0,01 N duce la majorarea volumului porilor pentru toți adsorbanții.

Tabelul II.2. Caracteristica structurii poroase a adsorbanților, conform modelelor Saito-Foley (SF), Barrett-Joyner-Halenda (BJH) și DFT.

Adsorbanți		Modelul SF	Modelul BJH	Modelul DFT	Volum total P/P _s 0,95/0,99, cm ³ /g	Proporția* mezo-porilor, V _{mes} %
		Volumul micro-porilor, cm ³ /g	Volumul mezo-porilor, cm ³ /g	Volumul porilor (cumulativ) cm ³ /g		
Na-montmorilonit, <1 μm.		0,035	0,234	0,198	0,180/0,220	87
Intercalat convențional raport OH/Al ³⁺ 1,5:1	105°C	0,060	0,050	0,087	0,086/0,097	46
	350°C	0,056	0,055	0,078	0,078/0,094	50
	450°C	0,054	0,078	0,094	0,088/0,113	59
Intercalat convențional raport OH/Al ³⁺ 2:1	350°C	0,069	0,041	0,082	0,078/0,092	37
	450°C	0,072	0,063	0,105	0,100/0,116	47
Intercalat competitiv raport OH/Me 2:1	105°C	0,106	0,052	0,129	0,129/0,138	33
	350°C	0,126	0,096	0,178	0,178/0,194	43
	450°C	0,092	0,056	0,113	0,111/0,124	38
Intercalat convențional OH/Al ³⁺ 1,5:1, 450°C	H-formă	0,073	0,118	0,145	0,142/0,150	62
Intercalat convențional OH/Al ³⁺ 2:1, 450°C	H-formă	0,074	0,108	0,136	0,134/0,140	59
Intercalat competitiv OH/Me 2:1, 350°C	H-formă	0,103	0,152	0,190	0,168/0,212	60
Intercalat competitiv OH/Me 2:1, 450°C	H-formă	0,068	0,116	0,130	0,126/0,134	63

* Conform expresiei (II.26)

II.4.3. Suprafața adsorbanților

În ansamblu, ecuația BET este aplicată pentru ramura sorbțională a izotermelor de adsorbție a azotului. În cazul solizilor micro-poroși, cum sunt argilele intercalate, ecuația BET nu poate fi aplicată pe întreg intervalul de presiuni relative P/P_s (0,01-0,3), aplicabil în mod normal pentru acest model. Pentru argilele intercalate, domeniul de validitate (coeficientul de corelație apropiat ~1) a ecuației BET mai frecvent este în intervalul presiunilor relative P/P_s 0,01-0,1 [5,30].

Metoda BET este aplicabilă, în cazul când adsorbatul nu pătrunde în porozitatea primară (spațiul inter-lamelar) și adsorbția se produce pe suprafața exterioară [12]. De fapt, în cazul adsorbției azotului, moleculele de azot nu pot pătrunde în spațiul inter-lamelar al smectitelor și vermiculitelor (bine vacuumate înainte de adsorbție), astfel că prin această metodă se estimează, propriu-zis, suprafața exterioară bazală și suprafața laterală a mineralelor [55].

Tabelul II.3. Suprafața adsorbanților, conform modelelor Barrett-Joyner-Halenda (BJH), DFT și BET.

Adsorbanți		Modelul BJH	Modelul DFT	Modelul BET	Suprafața mezo-porilor, S_{me}^* , m^2/g
		Suprafața mezo-porilor, m^2/g	Suprafața (cumulativă), m^2/g	Suprafața, m^2/g	
Na-montmorilonit, $<1 \mu m$.		174	112	83	101
Intercalat convențional raport OH/Al^{3+} 1,5:1	105°C	34	167	131	52
	350°C	41	143	128	33
	450°C	49	116	115	23
Intercalat convențional raport OH/Al^{3+} 2:1	350°C	32	192	166	38
	450°C	46	179	165	38
Intercalat competitiv raport OH/Me 2:1	105°C	46	307	255	71
	350°C	72	305	284	52
	450°C	48	260	225	53
Intercalat convențional OH/Al^{3+} 1,5:1, 450°C	H-formă	96	134	147	28
Intercalat convențional OH/Al^{3+} 2:1, 450°C	H-formă	87	156	158	35
Intercalat competitiv OH/Me 2:1, 350°C	H-formă	107	254	230	77
Intercalat competitiv OH/Me 2:1, 450°C	H-formă	100	146	149	46

*Conform ecuației (II.27)

Suprafața specifică (după BET) a smectitelor, mai frecvent, atinge valori $<50 m^2/g$, deși pentru unele zăcămintele de montmorilonite suprafața specifică a mineralului poate atinge $80-90 m^2/g$ [30,56], ceea ce se înregistrează și pentru montmorilonitul Ascengel (Tab. II.3). Pentru montmorilonitul intercalat, valorile suprafeței specifice (după BET) cresc până la valori, mai frecvent, în intervalul $200-400 m^2/g$ [2,4,30,56-60].

II.4.4. Metoda *t*-graficii

După alura *V-t* graficului, Na-montmorilonitul Ascangel (fracțiunea $<1\ \mu\text{m}$) se atribuie la tipul **B** de adsorbanți, conform clasificării lui *de Boer* [27,61], bogați în mezo-pori (Fig. II.19). În acest caz, dimensiunile ($2t$) micro-porilor sunt de ordinul 7-9 Å, iar suprafața lor este de ordinul $10\ \text{m}^2/\text{g}$ (Tab. II.4). Saltul între segmentele A și B este atribuit condensării capilare în mezo-pori. După umplerea lor, graficul *V-t* din nou formează un segment liniar (segmentul B), caracteristic mezo-porilor pe suprafața exterioară, estimată pentru montmorilonitul inițial de ordinul $72\ \text{m}^2/\text{g}$ (Tab. II.4).

După intercalare (cu oligomeri de aluminiu sau competitiv cu specii de Al(III):Cu(II) , de asemenea pentru mostrele după tratare cu soluție de $\text{HCl}\ 0,01\ \text{N}$), alura *V-t* graficelor (Fig. II.20-II.24) indică formarea adsorbanților de tipul **C**, conform clasificării lui *de Boer* [27,61], pentru care este caracteristică o structură micro-poroasă mai dezvoltată.

Pentru adsorbanții intercalați cu oligomeri de aluminiu sau competitiv cu specii de Al(III):Cu(II) , lățimea micro-porilor ($2t$), estimată la intersecția dreptelor A și B (punctul C), în linii generale constituie 9-12 Å, majorându-se până la 12-14 Å pentru mostrele după tratare cu acid (Tab. II.4). Volumul micro-porilor, care s-au umplut în punctul C (calculat din relația II.24), atinge valori de ordinul $0,05\text{-}0,06\ \text{cm}^3/\text{g}$ pentru adsorbanții intercalați cu oligomeri de aluminiu, majorându-se considerabil ($0,08\text{-}0,13\ \text{cm}^3/\text{g}$) în cazul adsorbanților intercalați competitiv cu specii de Al(III):Cu(II) (Tab. II.4). În linii generale, mărimile volumelor micro-porilor estimate după modelele SF și din *t*-graficul concordă satisfăcător în majoritatea cazurilor. Cele mai mari volume a micro-porilor s-au obținut pentru adsorbanții intercalați competitiv cu specii de Al(III):Cu(II) .

După tratarea adsorbanților în continuare cu soluție de $\text{HCl}\ 0,01\ \text{N}$, tabloul dinamicii volumului micro-porilor este similar după modelele SF și din *t*-graficul (Tab. II.2, II.4), înregistrându-se deslușit micșorarea volumului micro-porilor pentru adsorbanții intercalați competitiv cu specii de Al(III):Cu(II) și mai slab pronunțat (sau controversat) pentru adsorbanții intercalați doar cu oligomeri de aluminiu.

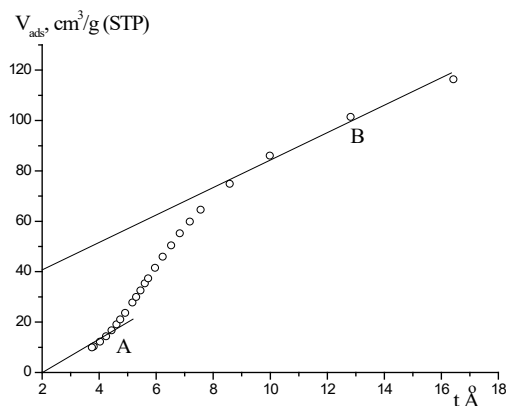


Fig. II.19. V-t graficul pentru Na-montmorilonitul Ascangel (fracțiunea $<1 \mu\text{m}$).
Tipul B de adsorbanți, conform clasificării lui de Boer [167,178].

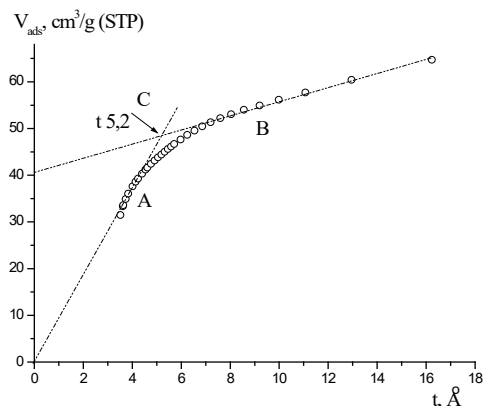


Fig. II.20. V-t graficul pentru Al-montmorilonit intercalat convențional (raport molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1).
Mostră calcinată la 450°C .
Tipul C de adsorbanți.

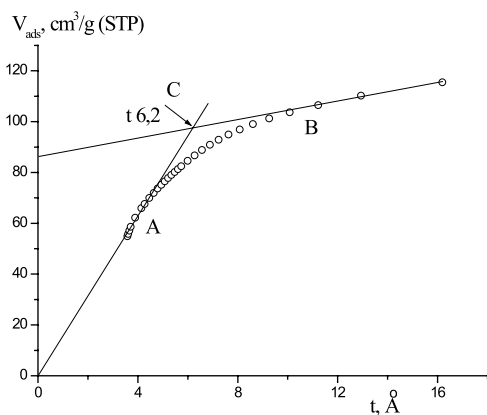


Fig. II.21. V-t graficul pentru Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv (raport molar inițial OH^-/Me_T 2:1). Mostră calcinată la 350°C .
Tipul C de adsorbanți.

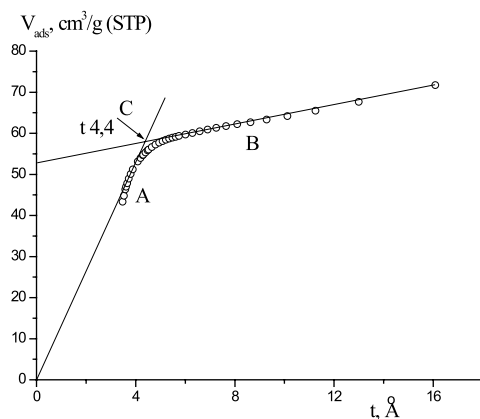


Fig. II.22. V-t graficul pentru Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv (raport molar inițial OH^-/Me_T 2:1). Mostră calcinată la 450°C .
Tipul C de adsorbanți.

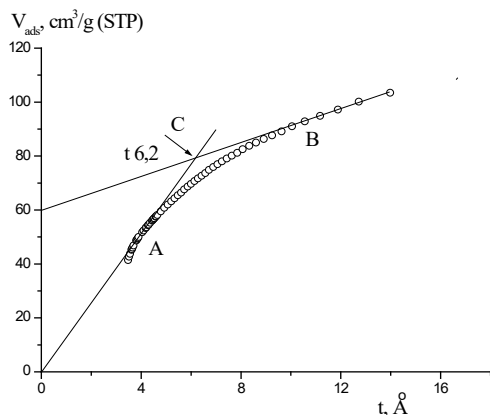


Fig. II.23. V-t graficul pentru H-Al-Cu-montmorilonit. Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv (raport molar inițial OH^-/Me_T 2:1, calcinat la 350°C), trecut în H-formă. Tipul C de adsorbanți.

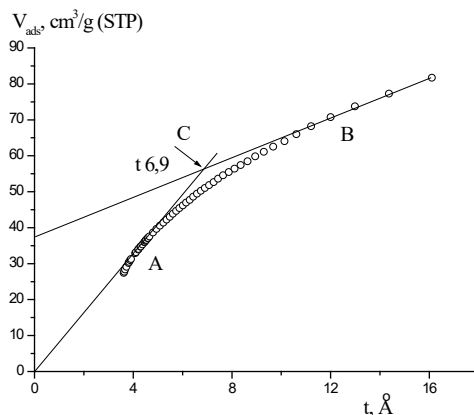


Fig. II.24. V-t graficul pentru H-Al-Cu-montmorilonit. Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv (raport molar inițial OH^-/Me_T 2:1, calcinat la 450°C), trecut în H-formă. Tipul C de adsorbanți.

II.4.5. Analize comparative

Volumul total al porilor deseori este determinat din valoarea adsorbției la presiunea relativă P/P_s apropiată de unitate, de exemplu 0,95 [5] sau 0,98 [10,11].

Pentru adsorbanții intercalați exemplificați (Tab. II.2), volumul cumulativ (după modelul DFT) este apropiat, mai frecvent, volumului total al porilor determinat la presiunea relativă P/P_s 0,95.

În toate cazurile, volumul cumulativ după modelul DFT (Tab. II.2) al adsorbanților intercalați depășește volumul mezo-porilor (după modelul BJH) sau volumul micro-porilor (după modelul SF). Însumat, însă, volumul micro-porilor (V_{mi}) și mezo-porilor (V_{me}) depășește cu 20-40% volumul cumulativ după modelul DFT (V_{DFT}). Metoda BJH poate subestima dimensiunile mezo-porilor, mai cu seamă pentru adsorbanții cu dimensiunile porilor de ordinul 2-4 nm [12], dar aceasta nu este suficient pentru motivarea depășirii $V_{mi} + V_{me} > V_{DFT}$ înregistrate în acest caz.

Tabelul II.4. Caracteristica structurii poroase a adsorbanților, conform metodei t -graficului.

Adsorbanți		Dimensiunile și volumul micro-porilor		Suprafața, m ² /g	
		2t, Å	V _{mi} , cm ³ /g	Micro-porilor	Mezo-porilor pe suprafața exterioară
Na-montmorilonit, <1 μm		7-9	0,062	10,6	72
Intercalat convențional raport OH/Al ³⁺ 1,5:1	105°C	12	0,060	115	16
	350°C	10,6	0,049	110	17,6
	450°C	13,8	0,052	93	21,9
Intercalat convențional raport OH/Al ³⁺ 2:1	350°C	9	0,058	154	12
	450°C	10,4	0,063	141	24
Intercalat competitiv raport OH/Me 2:1	105°C	9,2	0,098	236	19
	350°C	12,4	0,129	253	31
	450°C	8,8	0,082	207	18
Intercalat convențional OH/Al ³⁺ 1,5:1, 450°C	H-formă	14	0,078	106	41
Intercalat convențional OH/Al ³⁺ 2:1, 450°C	H-formă	13,8	0,074	121	37
Intercalat competitiv OH/Me 2:1, 350°C	H-formă	12,4	0,087	177	53
Intercalat competitiv OH/Me 2:1, 450°C	H-formă	13,8	0,050	100	49

Proporția volumului mezo-porilor în volumul total al mezo-porilor și micro-porilor (corespunzător, după modelele BJH și SF, Tab. II.2) poate fi estimată conform relației:

$$V_{me}, \% = V_{me}^{BJH} \cdot 100 / (V_{mi}^{SF} + V_{me}^{BJH}) \quad (II.26)$$

Tratarea adsorbanților în continuare cu soluție de HCl 0,01 N duce la majorarea volumului mezo-porilor (după modelul BJH), volumului cumulativ (după modelul DFT), de asemenea proporției volumului mezo-porilor în structura poroasă (Tab. II.2).

Pentru montmorilonitul inițial, utilizat pentru sinteze, situația este deosebită. Volumul mezo-porilor după modelul BJH este mai mare decât volumul cumulativ după modelul DFT (Tab. II.2). Curba distribuirii porilor după dimensiuni indică predominarea mezo-porilor cu razele efective de ordinul 20 Å după modelul BJH (Fig. II.14), iar după modelul DFT se evidențiază porii cu semilățimea de

ordinul 27 Å. Predominarea structurii mezo-poroase se evidențiază din analiza proporției volumului mezo-porilor în structura poroasă, conform relației (II.26). Aparent, subestimarea dimensiunilor mezo-porilor după modelul BJH ar putea explica supraestimarea volumului mezo-porilor după acest model, ceea ce ar motiva depășirea $V_{mi} + V_{me} > V^{DFT}$.

Suprafața micro-porilor în metoda t -graficului se determină din diferența dintre suprafața determinată după BET și suprafața mezo-porilor în porozitatea secundară (pe suprafața exterioară a adsorbantului), determinată din t -graficul (expresia II.25). Modelul DFT permite determinarea suprafeței cumulative a adsorbanților. Din diferența dintre aceste mărimi (S^{DFT}) și valorile suprafeței micro-porilor, obținute prin metoda t -graficului (S_{mi}^t), se poate estima suprafața mezo-porilor adsorbanților:

$$S_{me} = S^{DFT} - S_{mi}^t \quad (II.27)$$

Pentru montmorilonitul inițial, metoda t -graficului mai real prezintă proporțiile micro- și mezo-porilor. Valorile suprafeței mezo-porilor estimate din modelul BJH par eronate, supraestimate față de metoda t -graficului (Tab. II.3, II.4). Valorile stabilite din diferența S^{DFT} și S_{mi}^t concordă deja mai bine cu cele obținute prin metoda t -graficului.

Pentru adsorbanții intercalați cu oligomeri de aluminiu sau competitiv cu specii de Al(III):Cu(II), valorile suprafeței mezo-porilor estimate din modelul BJH par rezonabile, dar sunt de cca 2 ori mai mari decât cele estimate prin metoda t -graficului (Tab. II.3, II.4). Valorile stabilite din diferența S^{DFT} și S_{mi}^t concordă deja mai bine cu cele obținute din modelul BJH.

Tratarea cu acid a adsorbanților intercalați modifică dimensiunile porilor, majorând proporția volumului mezo-porilor (Tab. II.2). Valorile suprafeței mezo-porilor estimate din modelul BJH par eronate, supraestimate față de metoda t -graficului (Tab. II.3, II.4). Valorile stabilite din diferența S^{DFT} și S_{mi}^t concordă deja mai bine cu cele obținute prin metoda t -graficului.

Suprafața specifică (după BET) pentru montmorilonitul Ascangel (fracțiunea $<1 \mu m$) atinge valorile $83 m^2/g$ (Tab. II.3). Suprafața mezo-porilor pe suprafața exterioară (după t -graficul) constituie $72 m^2/g$ (Tab. II.4). În structura poroasă predomină mezo-porii cu razele efective de ordinul 20 Å (după modelul BJH, Fig. II.14). De fapt, conform modelului DFT în structura poroasă predomină mezo-porii cu semilățimea de ordinul 27 Å (mai slab se evidențiază porii de ordinul 40 Å, Fig. II.14).

Suprafața specifică (după BET) a adsorbanților intercalați crește, în comparație cu a montmorilonitului inițial (Tab. II.3). De asemenea, crește considerabil suprafața micro-porilor (estimată din diferența dintre BET și *t*-graficul, expresia II.25), maximele fiind atinse pentru montmorilonitul intercalat competitiv cu specii de Al(III):Cu(II) (Tab. II.4). Suprafața mezo-porilor pe suprafața exterioară, însă, se micșorează considerabil, ajungând (după *t*-graficul) la o medie de cca 20 m²/g, față de 72 m²/g pentru montmorilonitul inițial.

După tratarea cu acid a adsorbanților intercalați, suprafața mezo-porilor pe suprafața exterioară se majorează până la 40-50 m²/g (după *t*-graficul, Tab. II.4). Tabloul dinamicii înregistrate (de asemenea, dinamicii volumului mezo-porilor după modelul BJH sau volumului cumulativ după modelul DFT, Tab. II.2), mai probabil sugerează curățarea mezo-porilor pe suprafața exterioară (eliminarea oxizilor metalelor proveniți de la agentul de intercalare după calcinare).

Suprafața interioară a adsorbanților intercalați este de asemenea supusă atacului la tratarea cu acid. Particulele de sol intercalat sunt aranjate în spațiul inter-lamelar între pachetele 2:1 ale montmorilonitului în așa mod că micro-porii prezintă, propriu-zis, spațiul liber între aceste particule (oxizilor după calcinare), cu înălțimea egală cu distanța inter-lamelară [53,58]. După tratarea cu acid, domeniul supra-micro-porilor se lărgeste până la 16-18 Å (Fig. II.18), înregistrându-se deslușit micșorarea suprafeței micro-porilor (după *t*-graficul, Tab. II.4), atât pentru adsorbanții intercalați competitiv cu specii de Al(III):Cu(II), de asemenea pentru adsorbanții intercalați convențional cu oligomeri de aluminiu.

II.4.6. Aplicabilitatea modelelor

Modelul Dubinin-Radushkevich (DR) [16] este valabil pentru adsorbanți cu structură micro-poroasă omogenă (uniformă sau cu o distribuie într-un interval îngust de dimensiuni a micro-porilor) și descrie adecvat izotermele de adsorbție în intervalul de presiuni relative P/P_s mici și medii (de obicei, de la 10⁻⁴ până la 0,3-0,4 [15,24], pentru argile și adsorbanții intercalați se aplică în intervalul P/P_s 0,01-0,1 [5]).

Modelul Langmuir este aplicabil pentru descrierea adsorbției în materiale micro-poroase, de aceea acest model se utilizează pentru adsorbanți micro-poroși [12,30]. Pentru a obține un tablou mai real, se recomandă de a compara mărimile capacității de adsorbție a azotului, după modelele BET și Langmuir,

la valoarea adsorbției la presiunea relativă $P/P_s \sim 0,09$ [41]. Metoda Langmuir, însă, nu este aplicabilă pentru adsorbanții cu porozitate mixtă, în care de rând cu micro-porozitatea poate fi dezvoltată mezo- și macro-porozitatea.

În ansamblu, suprafața specifică a argilelor intercalate determinată prin metoda Langmuir este întotdeauna mai mare (cu cca 30-40 %), decât mărimea estimată prin metoda BET și, mai probabil, metoda Langmuir supraestimează iar metoda BET subestimează valorile, față de situația reală [41]. De fapt, modelul Langmuir pentru adsorbția în monostrat diferă principial de modelul adsorbției în multistraturi BET, de aceea compararea mărimilor suprafeței obținute din aceste modele se consideră inutilă [30].

Din analizele proporției volumului mezo-porilor în volumul sumar se evidențiază predominarea structurii mezo-poroase pentru Na-montmorilonitul Ascangel, de asemenea majorarea proporției volumului mezo-porilor adsorbanților intercalați după tratarea lor cu acid (Tab. II.2). În consecință, ambele modele, DR și Langmuir, nu sunt aplicabile pentru adsorbanții exemplificați. Ramura sorbțională a izotermelor crește relativ brusc pe sectorul inițial, cu o alură aparent asemănătoare izotermei Langmuir (de tipul I după BET). De fapt, la valori ale presiunii relative $P/P_s \rightarrow 1$, izotermele ating asimptotic linia de demarcare $P/P_s=1$, ceea ce este caracteristic pentru izotermele de tipul II după BET. Saltul pe sectorul inițial al izotermelor este un indiciu al prezenței micro-porilor, totuși pentru cuantificarea lor este mai rezonabil utilizarea metodei t -graficului [28].

Metoda experimentală frecvent aplicată pentru determinarea suprafeței mineralelor argiloase este aplicarea ecuației BET pentru izotermele adsorbției azotului. Cu toate acestea, interpretarea rezultatelor necesită precauții din mai multe cauze [47,62]. Această metodă se aplică pentru probele în prealabil bine uscate și degazate, astfel că mineralele dilatabile (smectite, vermiculite) se contractă, iar adsorbatul (N_2) nu mai poate pătrunde în spațiul inter-lamelar. În consecință, valorile suprafeței specifice sunt considerabil diminuate, obținând de fapt o informație sumară a suprafeței bazale exterioare și suprafeței laterale, aceste suprafețe însă diferă mult după proprietăți.

Suprafața micro-porilor în metoda t -graficului se determină din diferența dintre suprafața determinată după BET și suprafața mezo-porilor în porozitatea secundară (pe suprafața exterioară a adsorbantului) determinată din t -graficul (expresia II.25). Această metodă de determinare a suprafeței micro-porilor din t -graficul pare mai verosimilă (în comparație aplicînd modelele DR și Langmuir).

II.5. Particularități structurale

II.5.1. Analize cu raze X

Intercalarea speciilor oligomerice de aluminiu în spațiul inter-lamelar al montmorilonitului duce la cimentarea („coaserea”) straturilor 2:1, creșterea distanței între planele 001 a montmorilonitului și valorilor reflexului bazal d_{001} . Luând în calcul grosimea stratului de montmorilonit (cca 9,6 Å) și dimensiunile cationului Keggin (8,8 Å până la 11,5 Å, în dependență de conținutul grupărilor hidroilice [54,56,65,66]), grosimea produsului intercalat poate atinge dimensiuni de ordinul 18,4-21,1 Å. Pentru montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, grosimile produșilor intercalați estimate din distanța bazală a formațiunii intercalate (reflexul d_{001}), au atins mărimi până la 17,5-18,5 Å [57], 17,6 Å [54], 17,8-19,5 Å [30], 17-19 Å [3], 17,5 Å [56], ceea ce se consideră un indiciu pozitiv că intercalarea oligomerilor în spațiul inter-lamelar al mineralului s-a produs în condiții favorabile.

În figura II.25 sunt prezentate difractogramele Na-montmorilonitului Ascangel, utilizat pentru sinteza adsorbanților intercalați. Mostra necalcinată este caracterizată prin prezența reflexiilor simetrice 12,5, 6,25, 4,96 Å. Reflexiile 12,5 și 6,25 Å corespund distanțelor bazale d_{001} și d_{002} , iar reflexul localizat la 4,96 Å corespunde planului hkl cu indicele 100, ceea ce este caracteristic pentru Na-montmorilonit [67-70]. După calcinare la temperatura 350°C, distanțele bazale d_{001} și d_{002} a montmorilonitului se contractă până la 9,7 și 4,78 Å, caracteristic pentru montmorilonitul calcinat [67].

Intercalarea montmorilonitului cu oligomeri duce la dilatarea spațiului inter-lamelar al montmorilonitului (Fig. II.26). Calcinarea la 350°C produce configurarea, rearanjarea și dehidratarea poli-hidroxi-polimerilor de aluminiu, ceea ce omogenizează spațiul inter-lamelar al montmorilonitului. În consecință, regiunea $2\theta < 10^\circ$ pe difractograme devine mai „curată” și mai distinctă, cu distanța bazală d_{001} de ordinul 18,5 Å, ceea ce nu este caracteristic pentru montmorilonitul inițial aplicat pentru sinteze (Fig. II.25).

Adsorbanții, obținuți prin intercalare cu oligomeri la raportul molar inițial OH/Al^{3+} 2:1, sunt termic mai stabili și rezistă după calcinare la temperatura 450°C, menținând reflexiile în domeniul 16,6-19,5 Å. Pentru comparații, montmorilonitul intercalat cu oligomeri la raportul molar inițial OH/Al^{3+} egal cu 1,5:1 (Fig. II.27) este mai instabil termic.

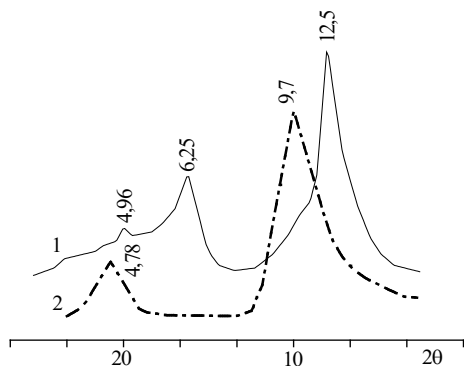


Fig. II.25. Difractograma roentgenografică ale Na-montmorilonitului Ascangel ($<1 \mu\text{m}$). Preparate orientate uscate la temperatura 105°C (1) și după calcinare la 350°C (2). Iradiere $\text{Co}_{K\alpha}$.

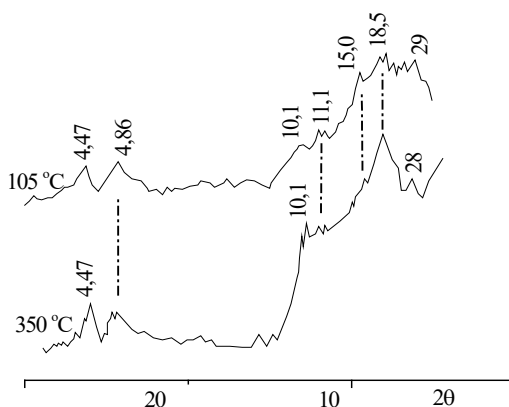


Fig. II.26. Difractograma roentgenografică ale Al-montmorilonitului intercalat convențional (raport molar inițial OH/Al^{3+} 2:1). Preparate (praf) uscate la temperatura 105°C și după calcinare la 350°C . Iradiere $\text{Fe}_{K\alpha}$.

Intercalarea competitivă este considerată un factor de omogenizare a spațiului inter-lamelar al montmorilonitului. În varianta intercalării competitive principiul de bază este identic celui intercalării convenționale, dar intercalarea se efectuează cu un amestec de metale (săruri), în care de rând cu precursorul de bază (de exemplu, poli-hidroxi-cationii de aluminiu) se adaugă în anumit raport alți cationi, având rolul de ioni concurenți pentru pozițiile de schimb ionic. În consecință, crește omogenitatea speciilor precursorului de bază în spațiul inter-lamelar.

Astfel, Al-Cu-montmorilonitul intercalat competitiv cu oligomeri, rezultați din raportul molar inițial $\text{OH}/(\text{Al}^{3+} + \text{Cu}^{2+})$ egal 2:1, demonstrează omogenitatea mai înaltă a spațiului inter-lamelar și stabilitate termică mai înaltă (Fig. II.28). Regiunea $2\theta < 10^\circ$ pe difractograma este dominată de reflexul d_{001} de ordinul $18,5 \text{ \AA}$ după calcinare la temperatura de 350°C , fiind relativ stabil și după calcinare la temperatura de 450°C ($d_{001} 17,3 \text{ \AA}$).

Pentru smectite adesea este caracteristică stratificarea neordonată a pachetelor elementare, mai cu seamă o „stivuire” turbostatică, când straturile sunt suprapuse pe axa C , fără însă a fi aliniate în planele ab [30,56]. Pentru montmorilonitul intercalat cu oligomeri în raport OH/Al^{3+} egal cu 1,5:1,

regiunea $2\theta < 10^\circ$ după calcinare conține o serie de reflexii iraționale, difuze și cu linia de fond foarte ridicată, sugerând că produsul „pilonat” este neordonat stratificat, în comparație cu produsul obținut cu oligomeri în raport $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ egal cu 2:1 (Fig. II.27).

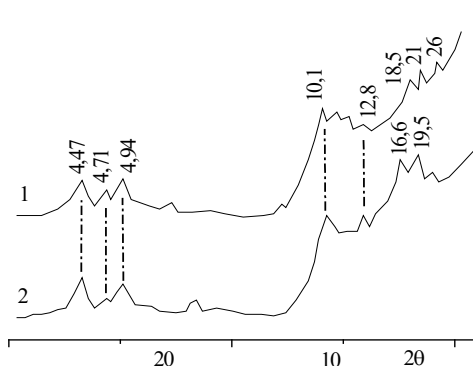


Fig. II.27. Difractogramele roentgenografice ale montmorilonitului intercalat convențional la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 1,5:1 (1) și 2:1 (2). Preparate (praf) calcinate la temperatura 450°C . Iradiere $\text{Fe}_{K\alpha}$.

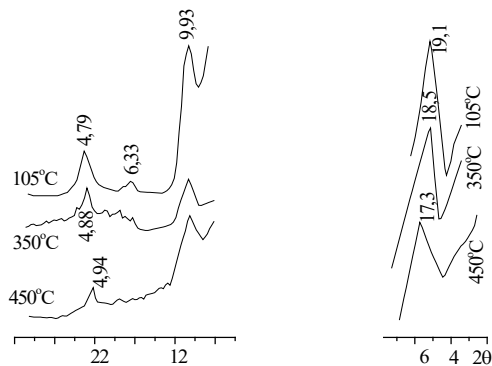


Fig. II.28. Difractogramele roentgenografice ale Al-Cu-montmorilonitului intercalat competitiv. Preparate orientate uscate la temperatura 105°C , calcinate la 350°C și 450°C . Iradiere $\text{Fe}_{K\alpha}$.

De menționat că intercalarea cu oligomeri afectează cel mai puternic distanța bazală d_{001} a montmorilonitului, în rest structura montmorilonitului sau celelalte reflexii nu sunt afectate apreciazabil [43]. De exemplu, reflexul în domeniul $4,47 \text{ \AA}$ este atribuit planului hkl cu indicele 110 și/sau 020 [67-70] și nu este influențat de natura materialului inter-lamelar al montmorilonitului, rămânând practic nemodificat (Fig. II.26, II.27).

II.5.2. Particularități texturale

Suprafața geometrică a mineralelor poate fi calculată, cunoscând dimensiunile cristalografice (din analize cu raze X) și formula cristalo-chimică. Suprafața obținută (per gram) prezintă suprafața totală a pachetelor elementare în planul axb (considerând mineralele cu textură din particule lamelare). Pentru mineralele nedilatabile (caolinite, mici), suprafața totală determinată prezintă suprafața exterioară a lor. Suprafața totală a mineralelor argiloase dilatabile

(montmorilonit vermiculit) prezintă suprafața pachetelor elementare în planul axb , dublată pentru a exprima suprafața bazală exterioară și interioară (inter-lamelară) a pachetului elementar. Cantitatea de pachete elementare conținute în masa molară (M , $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) de mineral se determină din numărul Avogadro (N_A , $6,023\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), obținând suprafața bazală (m^2g^{-1}) în forma [47,48]:

$$S_b = \frac{2a \cdot b \cdot N_A}{M} \quad (\text{II.28})$$

Suprafața pachetului elementar în planul axb pentru montmorilonit constituie $0,52 \times 0,89 \text{ nm}^2$ (poate ușor să difere în funcție de natura substituțiilor izomorfe în rețeaua cristalină) și fiind dublată ($2 \times 0,52 \times 0,89 \times 10^{-18} \text{ m}^2$) exprimă suprafața exterioară și interioară a pachetului elementar. Suprafața geometrică pentru montmorilonit este estimată de ordinul $750\text{--}780 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [48] sau, în mod general, în intervalul $720\text{--}790 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [47].

Suprafața laterală a pachetului elementar este determinată, cunoscând perimetrul stratului (P_{strat} , m), grosimea (h_{strat} , m) și masa lui (m_{strat} , g) [47]:

$$S_L = \frac{h_{\text{strat}} P_{\text{strat}}}{m_{\text{strat}}} \quad (\text{II.29})$$

Pentru un strat având o formă hexagonală, cu latura l și o grosime c^* (grosimea stratului plus distanța inter-lamelară), suprafața laterală constituie [47]:

$$S_L^{\text{hex}} = \frac{2c^*}{\sqrt{3}l} \cdot S_b \quad (\text{II.30})$$

Pentru o particulă din n_c straturi (pachete elementare 2:1), de aceleași dimensiuni și forme, cu suprafețele laterale perfect aliniate, suprafața bazală exterioară S_b^{ext} și suprafața interioară S_b^{int} a particulei sunt determinate din relațiile [47]:

$$S_b^{\text{ext}} = \frac{S_b}{n_c} \quad (\text{II.31a})$$

$$S_b^{\text{int}} = S_b \left(1 - \frac{1}{n_c}\right) \quad (\text{II.31b})$$

Ecuatiile (II.31) sunt valabile pentru condiții ideale a particulei (dimensiuni, forme a straturilor), de aceea aceste ecuații în realitate determină limita de sus pentru suprafața bazală interioară S_b^{int} și limita de jos pentru suprafața bazală

exterioară. Numărul n_c de straturi (pachete elementare 2:1) în o particulă de montmorilonit variază în funcție de mai mulți factori (natura cationilor de schimb, tăria ionică a suspensiei, proporția solid:lichid), în consecință modificându-se și proporția suprafețelor S_b^{ext} și S_b^{int} a particulei [47,63].

Din ecuațiile (II.30) și (II.31) se poate deduce relația între suprafața laterală și suprafața bazală exterioară (latura l în Å) [47]:

$$S_L^{hex} = \frac{2c^*n_c}{\sqrt{3}l} \cdot S_b^{ext} \quad (II.32)$$

Astfel, pentru montmorilonit, cu o grosime $c^* = 9,5-10$ Å a pachetului elementar 2:1 și diametrul particulei 500 Å ($l \approx 250$ Å), suprafața laterală a pachetului elementar este de cca 20 ori mai mică decât suprafața lui bazală [47].

Din ecuația (II.32) rezultă că suprafața laterală ar fi identică suprafeței bazale exterioare pentru o particulă din cca $n_c \approx l/10$ straturi (pachete elementare 2:1 suprapuse) sau $n_c \approx 25$. De exemplu, pentru Na-montmorilonitul din localitatea Wyoming (SUA) numărul de straturi per o particulă s-a estimat de ordinul $n_c \approx 20-21$ [48,64]. În realitate, suprafața laterală a mineralelor argiloase este considerată mult mai mică, decât suprafața bazală exterioară [47].

Ecuația (II.28) poate fi aplicată pentru estimarea suprafeței interioare a mineralelor dilatabile, având cunoscută suprafața exterioară, de exemplu din izotermele adsorbției azotului. Cum rezultă din ecuațiile (II.31), o variantă alternativă pentru estimarea proporției suprafeței interne și suprafeței bazale exterioare pentru mineralele dilatabile constă în determinarea numărului de straturi n_c (pachete elementare 2:1) per o particulă de montmorilonit [47].

Montmorilonitul Ascangel (fracțiunea <1 μm), utilizat pentru sinteza adsorbanților intercalați, este apropiat montmorilonitului sintetic Na-MMT obținut în [48], după un șir de caracteristici din izotermele adsorbției azotului, de exemplu suprafața după BET, suprafața micro-porilor, suprafața mezo-porilor pe suprafața exterioară (din t -graficul), distribuirea porilor după dimensiuni. Pentru montmorilonitul Na-MMT raportul suprafeței laterale la suprafața bazală exterioară este estimat prin metoda DIS (*derivative isotherms summation*) de ordinul 1:3 [48].

Admițând acest raport pentru montmorilonitul Na-Ascangel, din suprafața după BET (Tab. II.3) se obține suprafața laterală de ordinul 21 m²/g și suprafața bazală exterioară de ordinul 62 m²/g, mărimi foarte apropiate celor estimate pentru montmorilonitul sintetic Na-MMT. Având aceste mărimi definite, pot

fi estimate dimensiunile laturii l a particulei hexagonale conform relației (II.30) și numărul n_c de straturi (pachete elementare 2:1 suprapuse) per o particulă conform relației (II.31a).

Suprafața bazală geometrică (S_b) pentru Na-montmorilonitul Ascangel este estimată de ordinul $720 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Cap. IV). În acest caz, numărul n_c de straturi sau pachete elementare 2:1 suprapuse per o particulă constituie circa $n_c \approx 12$.

În unele cazuri pentru Al-montmorilonitul intercalat s-a obținut o concordanță satisfăcătoare între valorile dimensiunilor porilor, estimate din izotermele adsorbției azotului și dimensiunile (distanța inter-lamelară) obținute din analize cu raze X [50].

După intercalare, particulele de sol intercalat sunt aranjate în spațiul inter-lamelar între pachetele 2:1 ale montmorilonitului în așa mod că micro-porii prezintă, propriu-zis, spațiul liber (la o distanță Δl) între aceste particule (oxizilor după calcinare). Înălțimea pilonilor (h) este egală cu distanța inter-lamelară, ceea ce prezintă diferența dintre valoarea reflexului d_{001} și grosimea pachetului elementar al montmorilonitului (de exemplu, $h = d_{001} - 9,5 \text{ \AA}$, luând în calcul pentru simplificare grosimea pachetului elementar al montmorilonitului cca $9,5 \text{ \AA}$). Adsorbanții nu se mai contractă, de aceea dimensiunile micro-porilor în spațiul inter-lamelar (în acest caz, lățimea fisurilor, h) ar putea fi estimate din raportul volumului la suprafața lor.

Grație repulsiei electrostatice între particulele de oligomeri intercalate, spațiul liber între particule (Δl) poate varia. Pentru situația, când spațiul liber între particule și înălțimea lor este egală sau $\Delta l \approx h$, volumul micro-porilor (V_{mi}^{int} , cm^3/g) în spațiul inter-lamelar al montmorilonitului intercalat prezintă produsul între $1/4$ din suprafața acestor micro-pori (S_{mi}^{int} , m^2/g) și înălțimea pilonilor (h), astfel că raportul volumului la suprafață în acest caz se prezintă în forma:

$$\frac{V_{mi}^{int}}{S_{mi}^{int}} = \frac{\frac{1}{4} S_{mi}^{int} * h}{S_{mi}^{int}} \quad (\text{II.33a})$$

obținând înălțimea pilonilor sau lățimea fisurilor (h , $\text{\AA}$) de ordinul:

$$h = \frac{4V_{mi}^{int}}{S_{mi}^{int}} \cdot 10^4 \quad (\text{II.33b})$$

Lăţimea fisurilor estimată din expresia (II.33b) este o mărime estimativă pentru situaţia, când spaţiul liber între particule şi înălţimea lor este egală, în acest caz $\Delta l \approx h$.

Volumul micro-porilor adsorbanţilor intercalaţi ($V_{mi}^{intercalat}$) poate fi determinat din modelul Saito-Foley (SF), de asemenea conform metodei t -graficului (V_{mi}^t) (Tab. II.2, II.4). În acest caz, volumul micro-porilor adsorbanţilor intercalaţi prezintă sumar volumul lor, propriu-zis fără delimitarea porilor pe suprafaţa interioară (V_{mi}^{int}), pe suprafaţa bazală exterioră sau pe suprafaţa laterală. Deşi mărimile volumelor micro-porilor estimate pentru montmorilonitul intercalat aplicând aceste metode sunt apropiate, totuţi în majoritatea cazurilor valorile determinate din modelul Saito-Foley depăşesc mărimile estimate conform metodei t -graficului.

Suprafaţa micro-porilor adsorbanţilor intercalaţi ($S_{mi}^{intercalat}$) poate fi estimată din diferenţa S_{BET} şi suprafaţa exterioră determinată din t -graficul (Tab. II.4). Suprafaţa estimată în aşa mod de asemenea prezintă o valoare totală, fără o diferenţiere exactă pe suprafaţa interioară a montmorilonitului, pe suprafaţa bazală exterioră sau pe suprafaţa laterală a lui.

După intercalare adsorbanţii nu se mai contractă, iar porozitatea pe suprafaţa bazală exterioră şi suprafaţa laterală este mai puţin afectată în timpul intercalării montmorilonitului cu oligomeri.

În aceste condiţii, caracteristicile suprafeţei interioare pot fi estimate din diferenţa mărimilor corespunzătoare după intercalare ($V_{mi}^{intercalat}$, $S_{mi}^{intercalat}$) şi mărimile obţinute pentru montmorilonitul iniţial (V_{mi}^0 , S_{mi}^0). Pentru calcule se aplică volumul micro-porilor după SF şi suprafaţa lor după t -graficul (Tab. II.2, II.4), exprimând volumul micro-porilor (V_{mi}^{int}) suprafeţei interioare a adsorbanţilor intercalaţi şi suprafeţei (S_{mi}^{int}) lor în forma:

$$V_{mi}^{int} = V_{mi}^{intercalat} - V_{mi}^0 \quad (II.34a)$$

$$S_{mi}^{int} = S_{mi}^{intercalat} - S_{mi}^0 \quad (II.34b)$$

Dimensiunile micro-porilor în spaţiul inter-lamelar (lăţimea fisurilor, h), estimate din relaţia (II.33b) şi caracteristicile suprafeţei interioare conform expresiilor (II.34a) şi (II.34b), pot fi comparate cu mărimile dimensiunilor micro-porilor (lăţimea $2t$) estimate prin metoda t -graficului, de asemenea cu

dimensiunile (distanța inter-lamelară, $h = d_{001} - 9,5 \text{ \AA}$) obținute din analize cu raze X (Tab. II.5).

Tabelul II.5. Distanța inter-lamelară ($h = d_{001} - 9,5 \text{ \AA}$) și dimensiunile micro-porilor, estimate din raportul (II.33b) și prin metoda t -graficului pentru montmorilonitul Ascangel intercalat.

Adsorbanți	d_{001} Å	$d_{001} - 9,5$ Å	V_{mi}^{int} cm ³ /g	S_{mi}^{int} m ² /g	h Å	Lățimea porilor ($2t$, Å)
Intercalat convențional OH/Al ³⁺ 2:1, 350°C	18,5	9,0	0,034	143,4	9,4	9,0
Intercalat convențional OH/Al ³⁺ 2:1, 450°C	19,5	10	0,037	130,4	11,4	10,4
Intercalat competitiv OH/Me 2:1, 350°C	18,5	9,0	0,091	242,4	15	12,4
Intercalat competitiv OH/Me 2:1, 450°C	17,3	7,8	0,057	196,4	11,6	8,8

În linii generale, dimensiunile fisurilor (lățimea fisurilor, $h = d_{001} - 9,5 \text{ \AA}$) obținute din analize cu raze X concordă cu mărimile lățimii micro-porilor ($2t$) estimate prin metoda t -graficului, de asemenea în anumită măsură cu lățimea fisurilor estimată din raportul obținut conform expresiei (II.33b).

Grosimea peliculei adsorbite la presiunea de echilibru P poate varia pe suprafața solidului, de aceea grosimea ei și numărul de monostraturi în peliculă sunt valori medii (*statistice*). De asemenea, grație repulsiei electrostatice între particulele de oligomeri intercalate, spațiul liber între particule (Δl) poate varia, în consecință lățimea fisurilor (h) estimată din expresia (II.33b) este o mărime estimativă pentru situația $\Delta l \approx h$.

II.6. Intercalarea bentonitului Lărguța

II.6.1. Caracteristicile sorbțional-structurale

Izoterma adsorbției azotului pentru bentonitul Lărguța (Na-forma, fracțiunea $< 1 \text{ \mu m}$) sugerează o structură bogată în mezo-pori (Fig. II.29). Ramura sorbțională a izotermei după formă corespunde tipului II de izoterme după clasificarea IUPAC [25]. Ramura desorbțională păstrează alura ramurii sorbționale până la valorile $P/P_s \sim 0,45$, închizând lațul histerezisului prin o treaptă bruscă. Asemenea histerezis este atribuit tipului H3 după clasificarea

IUPAC, fiind caracteristic pentru adsorbantii, având o textură din particule lamelare paralel-orientate [28,32,48,50]. Alura izotermelor și histerezisului se păstrează după calcinarea bentonitului, dar adsorbția scade atât pe sectorul inițial de asemenea la presiunea relativă P/P_s apropiată de unitate.

Intercalarea bentonitului cu oligomeri de aluminiu duce la modificarea izotermelor, îndeosebi ramura sorbțională a izotermelor crește brusc pe sectorul inițial (Fig. II.30). În linii generale, schimbările produse sunt identice celor înregistrate pentru montmorilonitul Ascangel.

Curbele distribuirii micro-porilor după dimensiuni, obținute conform modelului Saito-Foley pentru bentonitul Lărguța calcinat în domeniul de temperaturi 105-350°C, indică predominarea micro-porilor cu dimensiuni (semilățimea, x) de ordinul 5,5-5,8 Å, pe fondalul unor cantități nesemnificative de supra-micro-pori cu dimensiuni de ordinul 7-9 Å (Fig. II.31). Cu ridicarea temperaturii de calcinare (450°C), dimensiunile și volumul micro-porilor se micșorează considerabil (Tab. II.6).

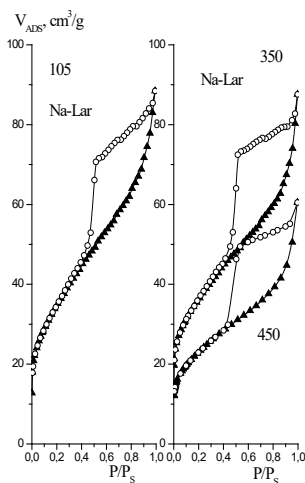


Fig. II.29. Izotermele adsorbției azotului (77 K) pentru bentonitul Lărguța (Na-forma, <1 μm) calcinat la diferite temperaturi.

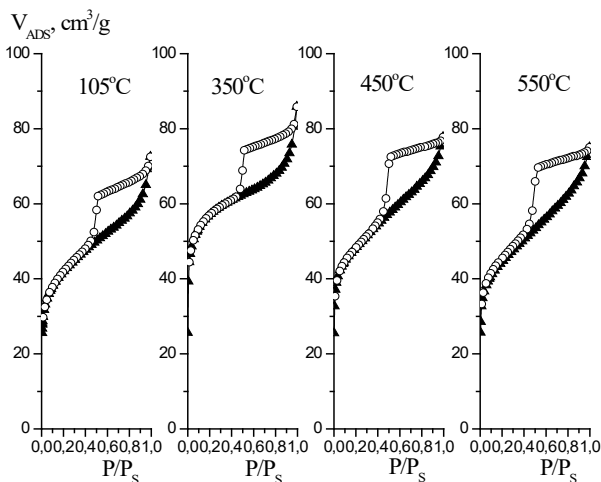


Fig. II.30. Izotermele adsorbției azotului (77 K) pentru bentonitul Lărguța intercalat cu oligomeri de aluminiu (raport molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1).

Mostre calcinate la diferite temperaturi.

Intercalarea bentonitului cu oligomeri de aluminiu aparent nu afectează dimensiunile micro-porilor (Fig. II.32), volumul lor (după modelul SF) însă se modifică considerabil, atingând valoarea maximă după calcinare la 350°C, fiind de 1,5 ori mai mare, în comparație cu bentonitul inițial (Tab. II.6). De menționat totodată stabilitatea termică adsorbanților în domeniul de temperaturi 450-550°C.

În ansamblu, adsorbanții intercalați obținuți din bentonitul Lărguța posedă micro-pori, având dimensiuni ușor mai mari, ocupând și un volum mai mare, în comparație cu adsorbanții obținuți în condiții similare din montmorilonitul Ascangel.

Curbele distribuirii mezo-porilor după dimensiuni pentru bentonitul Lărguța, obținute conform modelului Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pentru ramura desorbțională a izotermelor, indică prezența mezo-porilor cu razele efective de ordinul 20 Å (Fig. II.33).

Intercalarea bentonitului cu oligomeri de aluminiu nu afectează dimensiunile mezo-porilor, indiferent de temperatura de calcinare (Fig. II.34). Rezultatele obținute, aplicând modelul BJH pentru adsorbanții obținuți în condiții similare din montmorilonitul Ascangel, de asemenea, indică prezența mezo-porilor în aceste dimensiuni.

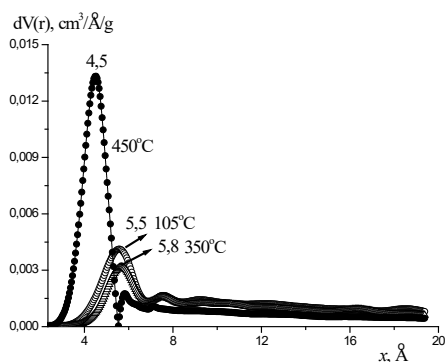


Fig. II.31. Distribuirea micro-porilor după dimensiuni pentru bentonitul Lărguța (Na-forma, fracțiunea <1 μm) calcinat la diferite temperaturi. Modelul SF.

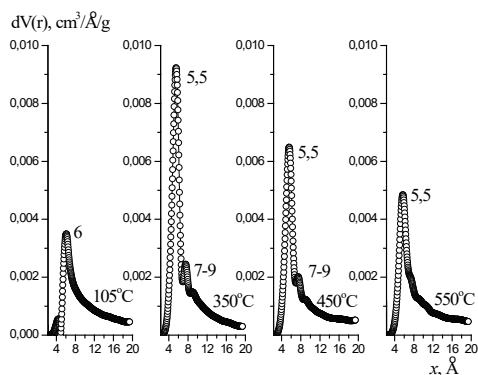


Fig. II.32. Distribuirea micro-porilor după dimensiuni pentru Al-bentonitul Lărguța intercalat convențional (raport molar inițial OH⁻/Al³⁺ 2:1). Mostre calcinate la diferite temperaturi. Modelul SF.

Tabelul II.6. Caracteristica structurii poroase a adsorbanților, conform modelelor Saito-Foley (SF), Barrett-Joyner-Halenda (BJH) și DFT.

Adsorbanți		Modelul SF	Modelul BJH	Modelul DFT	Volum total P/P _s 0,95, cm ³ /g	Proporția* mezo-porilor, V _{me} , %
		Volumul micro-porilor, cm ³ /g	Volumul mezo-porilor, cm ³ /g	Volumul porilor (cumulativ) cm ³ /g		
Na-bentonit Lărguța	105°C	0,061	0,115	0,127	0,120	65
	350°C	0,062	0,112	0,123	0,114	65
	450°C	0,039	0,086	0,083	0,078	69
Intercalat convențional Raport OH ⁻ /Al ³⁺ 2:1	105°C	0,069	0,064	0,104	0,101	48
	350°C	0,091	0,061	0,121	0,117	40
	450°C	0,079	0,073	0,114	0,113	48
	550°C	0,073	0,067	0,110	0,108	48

* Conform expresiei (II.26)

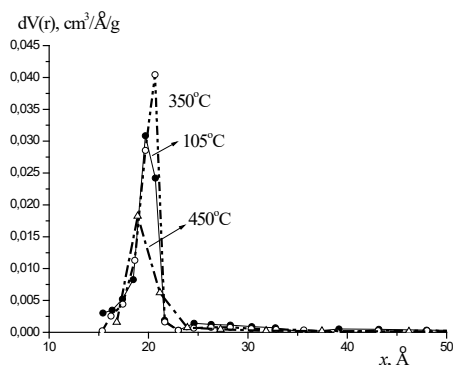


Fig. II.33. Distribuirea mezo-porilor după dimensiuni pentru bentonitul Lărguța (Na-forma, fracțiunea <1 μm) calcinat la diferite temperaturi. Modelul BJH.

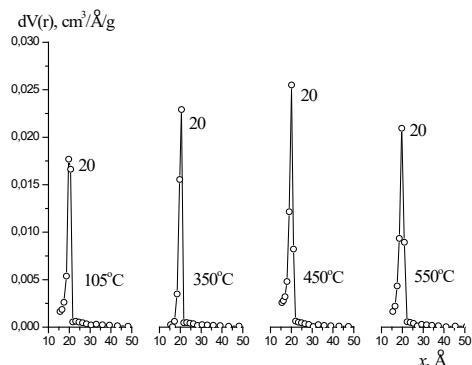


Fig. II.34. Distribuirea mezo-porilor după dimensiuni pentru bentonitul Lărguța intercalat cu oligomeri de aluminiu (raport molar inițial OH⁻/Al³⁺ 2:1). Mostre calcinate la diferite temperaturi. Modelul BJH.

Volumul mezo-porilor pentru bentonitul Lărguța (după modelul BJH, Tab. II.6) este cca de 2 ori mai mic în comparație cu a montmorilonitului Ascangel. După intercalare însă, produșii obținuți posedă caracteristici apropiate.

După alura $V-t$ graficului, bentonitul Lărguța (Na-forma, fracțiunea $<1 \mu\text{m}$, uscat la temperatura 105°C) se atribuie la tipul **B** de adsorbanți, conform clasificării lui *de Boer* [27,61], bogați în mezo-pori (Fig. II.35). Dimensiunile micro-porilor (estimate din grosimea peliculei adsorbite, $2t$) sunt de ordinul $7-9 \text{ \AA}$ (Tab. II.8). Saltul între segmentele A și B este atribuit condensării capilare în mezo-pori. După umplerea lor, graficul $V-t$ din nou formează un segment liniar (segmentul B), caracteristic mezo-porilor pe suprafața exterioară, estimată pentru bentonitul Lărguța de ordinul $39 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tab. II.8).

După intercalarea bentonitului cu oligomeri de aluminiu, alura $V-t$ graficelor indică formarea adsorbanților de tipul **C**, conform clasificării lui *de Boer*, pentru care este caracteristică o structură micro-poroasă mai dezvoltată (Fig. II.36). Dimensiunile micro-porilor se majorează după intercalare până la $10-13 \text{ \AA}$, iar volumul lor (umplut în punctul C), atinge valori de ordinul $0,08-0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$ într-un interval de temperaturi până la 550°C , considerabil depășind caracteristicile bentonitului inițial la asemenea temperaturi (Tab. II.7, II.8).

Conform modelului molecular DFT, curbele distribuirii porilor după dimensiuni pentru bentonitul Lărguța, calcinat în intervalul de temperaturi $105-350^\circ\text{C}$, indică predominarea mezo-porilor cu semilățimea de ordinul $27 \text{ \AA}$ (cca $25 \text{ \AA}$ după calcinare la 450°C), de asemenea prezența supra-micro-porilor cu mărimi de ordinul $15-17 \text{ \AA}$, mult mai slab se evidențiază mezo-porii cu mărimi de ordinul $35-40 \text{ \AA}$ (Fig. II.37).

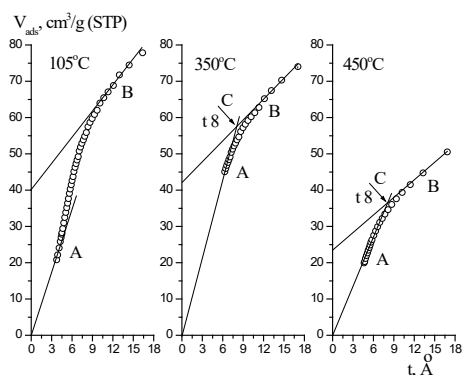


Fig. II.35. $V-t$ graficul pentru bentonitul Lărguța (Na-forma, fracțiunea $<1 \mu\text{m}$), calcinat la diferite temperaturi.

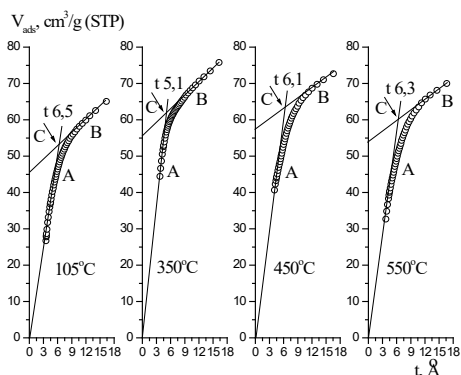


Fig. II.36. $V-t$ graficul pentru bentonitul Lărguța intercalat cu oligomeri de aluminiu (raport molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1). Mostre calcinate la diferite temperaturi.

Tabelul II.7. Suprafața adsorbanților, conform modelelor BJH, DFT și BET.

Adsorbanți		Modelul BJH	Modelul DFT	Modelul BET	Suprafața mezo-porilor, S_{me}^* , m^2/g
		Suprafața mezo-porilor, m^2/g	Suprafața cumulativă, m^2/g	Suprafața, m^2/g	
Na-bentonit Lărguța	105°C	97	111	118	32
	350°C	95	136	126	40
	450°C	75	85	79	32
Intercalat convențional Raport OH/Al^{3+} 2:1	105°C	52	178	152	47
	350°C	46	257	213	65
	450°C	69	221	178	59
	550°C	63	197	163	50

* Ecuația (II.27)

Tabelul II.8. Caracteristica structurii poroase a adsorbanților, conform metodei t -graficului.

Adsorbanți		Dimensiunile și volumul micro-porilor		Suprafața, m^2/g	
		$2t$, Å	V_{mi} , cm^3/g	Micro-porilor	Mezo-porilor pe suprafața exterioară
Na-bentonit Lărguța	105°C	7-9	0,058	79	39
	350°C	16	0,064	96	30
	450°C	16	0,034	53	26
Intercalat convențional Raport OH/Al^{3+} 2:1	105°C	13	0,067	131	21
	350°C	10	0,083	192	21
	450°C	12	0,087	162	16
	550°C	13	0,082	147	16

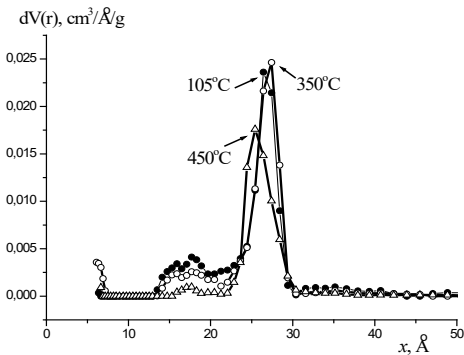


Fig. II.37. Distribuția porilor după dimensiuni pentru bentonitul Lărguța (Na-forma, fracțiunea $<1 \mu m$), calcinat la diferite temperaturi. Modelului DFT.

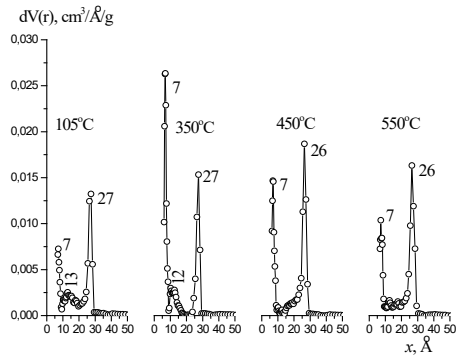


Fig. II.38. Distribuția porilor după dimensiuni pentru bentonitul Lărguța intercalat cu oligomeri de aluminiu (raport molar inițial $OH-/Al^{3+}$ 2:1). Mostre calcinate la diferite temperaturi. Modelului DFT.

Mezo-porii cu dimensiuni de ordinul 26-27 Å predomină de asemenea după intercalarea bentonitului cu oligomeri de aluminiu, aparent înregistrându-se prezența micro-porilor de ordinul 7 Å, pe fondalul dispariției supra-micro-porilor de ordinul 15-17 Å după calcinare la 450°C (Fig. II.38).

Volumul cumulativ al porilor (după modelul DFT) pentru bentonitul intercalat atinge valori de ordinul 0,1-0,12 cm³/g într-un interval de temperaturi până la 550°C, considerabil depășind caracteristicile bentonitului inițial la asemenea temperaturi (Tab. II.6).

Suprafața micro-porilor în metoda *t*-graficului se determină din diferența dintre suprafața determinată după BET și suprafața mezo-porilor în porozitatea secundară (pe suprafața exterioară a adsorbantului), determinată din *t*-graficul (expresia II.25). Modelul DFT permite determinarea suprafeței cumulative (S_{DFT}^{SDFT}) a adsorbanților. Din diferența dintre aceste mărimi și valorile suprafeței micro-porilor, obținute prin metoda *t*-graficului (S_{mi}^t), se poate estima suprafața mezo-porilor adsorbanților, conform expresiei (II.27).

Astfel, valorile suprafeței mezo-porilor pentru bentonitul Lărguța, stabilite din această diferență concordă satisfăcător cu cele estimate prin metoda *t*-graficului, în vreme ce mărimile obținute după modelul BJH sunt majorate (Tab. II.7, II.8).

Pentru adsorbanții intercalați, valorile suprafeței mezo-porilor estimate din modelul BJH par rezonabile și concordă satisfăcător cu mărimile stabilite din diferența (II.27). În ambele variante valorile stabilite a suprafeței mezo-porilor depășesc mult mărimile obținute prin metoda *t*-graficului, ceea ce s-a înregistrat și în cazul adsorbanților intercalați obținuți din montmorilonitul Ascangel (Tab. II.3, II.4).

Analiza comparativă a proprietăților sorbțional-structurale a produșilor intercalați obținuți din montmorilonitul Ascangel și din bentonitul Lărguța prezintă interes deosebit. Izotermele adsorbției azotului pentru bentonitul Lărguța, de asemenea pentru montmorilonitul Ascangel, sugerează structuri bogate în mezo-pori. Totuși, volumul mezo-porilor pentru bentonitul Lărguța (0,112-0,115 cm³/g după modelul BJH) este cca de 2 ori mai mic în comparație cu a montmorilonitului Ascangel (0,234 cm³/g). Pe de altă parte, suprafața specifică (după BET) a bentonitului Lărguța, calcinat până la 350°C, atinge valori 118-126 m²/g (Tab. II.7), fiind de 1,5 ori mai mare, în comparație cu a montmorilonitului Ascangel (83 m²/g). De asemenea, suprafața micro-porilor

bentonitului Lărguța ($80-96 \text{ m}^2/\text{g}$ din t -graficul) este mult mai dezvoltată, în comparație cu a montmorilonitului Ascangel ($10,6 \text{ m}^2/\text{g}$).

Caracteristicile sorbțional-structurale ale produșilor după intercalare cu oligomeri de aluminiu se majorează considerabil, atât în cazul utilizării montmorilonitului Ascangel sau bentonitului Lărguța. Suprafața specifică (după BET) a adsorbanților intercalați convențional (în condiții similare) atinge valori de cca $200 \text{ m}^2/\text{g}$, indicând o creștere de 2-2,5 ori față de adsorbanții inițiali. De asemenea, se înregistrează o creștere de 2-2,5 ori a suprafeței micro-porilor (mult mai mare în cazul montmorilonitului Ascangel intercalat, în comparație cu cel inițial). De menționat, că adsorbanții intercalați obținuți din bentonitul Lărguța posedă micro-pori, având dimensiuni ușor mai mari, ocupând și un volum mai mare, în comparație cu adsorbanții obținuți în condiții similare din montmorilonitul Ascangel.

În ansamblu, adsorbanții sintetizați, utilizând bentonitul Lărguța (R. Moldova), posedă o stabilitate termică satisfăcătoare, caracteristicile sorbțional-structurale menținându-se înalte după calcinare la temperaturi de $350-550^\circ\text{C}$, ceea ce prezintă perspective reale de utilizare în practică.

Constatări

Optimizarea raportului molar $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ a oligomerilor aplicați, de asemenea condițiilor de intercalare, se dovedesc a fi factori importanți pentru sinteza adsorbanților intercalați. Condiții optime pentru sinteza adsorbanților intercalați se ating utilizând soluții oligomerice, obținute din AlCl_3 la concentrația 10^{-1} M , raport molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1 și supuse „îmbătrânirii” timp de 5 zile.

Adsorbanții intercalați, obținuți în aceste condiții, posedă stabilitate termică mai înaltă și caracteristici sorbțional-structurale mai performante, în comparație cu argilele inițiale.

Analiza comparativă a proprietăților sorbțional-structurale a produșilor intercalați, obținuți din montmorilonitul Ascangel și din bentonitul Lărguța, relevă creșterea de 2-2,5 ori a suprafeței specifice (după BET), de asemenea, creșterea de 2-2,5 ori a suprafeței micro-porilor, față de adsorbanții inițiali. De menționat, că adsorbanții intercalați obținuți din bentonitul Lărguța posedă micro-pori, având dimensiuni ușor mai mari, ocupând și un volum mai mare, în comparație cu adsorbanții obținuți în condiții similare din montmorilonitul Ascangel.

În ansamblu, adsorbanții sintetizați, utilizând bentonitul Lărguța (R. Moldova), posedă o stabilitate termică satisfăcătoare, caracteristicile sorbțional-structurale menținându-se înalte după calcinare la temperaturi de 350-550°C, ceea ce prezintă perspective reale de utilizare în practică.

Bibliografie

1. Manju K., Sugunan S. *Selective Methyl Tert-Butyl Ether Synthesis over Metal Exchanged Pillared Clays*. Journal of Porous Materials, 2005, Vol. 12, p. 323-336.
2. Sapag K., Giron R.L., Mendioroz S. *Proper stability in porous media based in a natural clay*. Granular Matter, 2001, Vol. 3, p. 131-135.
3. Malla P.B., Komarneni S. *Synthesis of highly microporous and hydrophilic alumina-pillared montmorillonite: water-sorption properties*. Clays and Clay Minerals, 1990, Vol. 38, No. 4, p. 363-372.
4. Schutz A., Stone W.E.E., Poncelet G., Fripiat J.J. *Preparation and characterization of bidimensional zeolitic structures obtained from synthetic beidellite and hydroxy-aluminum solutions*. Clays and Clay Minerals, 1987, Vol. 35(4), p. 251-261.
5. Sergio M., Musso M., Medina J., Diano W. *Aluminum-Pillaring of a Montmorillonitic Clay: Textural Properties as a Function of the Starting Min.* Advances in Technology of Materials and Materials Processing, 2006, Vol. 8(1), p. 5-12.
6. Ahenach J., Cool P., Vansant E.F. *Enhanced Brønsted Acidity Created Upon Al-grafting of Porous Clay. Heterostructures via Aluminium Acetylacetonate Adsorption*. Physical Chemistry & Chemical Physics, 2000, No. 2, p. 5750-5755.
7. Benjelloun M., Cool P., Van Der Voort P., Vansant E.F. *Template extraction from porous clay heterostructures: Influence on the porosity and the hydrothermal stability of the materials*. Physical Chemistry & Chemical Physics, 2002, No. 4, p. 2818-2823.
8. Kooli F., Bovey J., Jones W. *Dependence of the properties of titanium-pillared clays on the host matrix: a comparison of montmorillonite, saponite and rectorite pillared materials*. Journal of Materials Chemistry A, 1997, 7(1), p. 153-158.
9. Popa A., Sasca V., Stefanescu M., Kiss E., Marinkovic-Neducin R. *The influence of the nature and textural properties of different supports on the thermal behavior of Keggin type heteropolyacids*. Journal of the Serbian Chemical Society, 2006, Vol. 71(3), p. 235-249.
10. Salerno P., Mendioroz S., Lopez Agudo A. *Al-pillared montmorillonite-based Mo catalysts: effect of the impregnation conditions on their structure and hydrotreating activity*. Applied Clay Science, 2003, Vol. 23, p. 287-297.
11. Salerno P., Mendioroz S. *Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions*. Applied Clay Science, 2002, Vol. 22, p. 115-123.
12. Roque-Malherbe R.M.A. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. Taylor and Francis Group. CRC Press, 2007.

13. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938, Vol. 60, p. 309.
14. Langmuir I. *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. Journal of the American Chemical Society, 1918, Vol. 40, p. 1368.
15. Rouquerol J., Rouquerol F., Sing K. *Adsorption by Powder and Porous Solids*. Academic Press, New York, 1999.
16. Дубинин М.М., Радущкевич Л.В. *Журнал „Доклады Академии наук”*. 1947, Том. 55, с. 331.
17. Dubinin M.M., Astakhov V.A. *Advances in Chemistry Series*, 1971, No. 102, p. 69.
18. Dubinin M.M., Stoeckli H.F. *Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents*. Journal of Colloid and Interface Science, 1980, Vol. 75, p. 34-42.
19. Dubinin M.M. In *Characterisation of Porous Solids*. Ed. by Greg S.G., Sing K.S.W., Stoeckli H.F. P. Soc. Chem. Ind., London, 1979.
20. Gregg S.J., Sing W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, New York, NY, 1st ed., 1967.
21. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of the American Chemical Society, 1951, Vol. 73, p. 373.
22. Horvath G., Kawazoe K. *Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1983, Vol. 16, p. 470.
23. Saito A., Foley H.C. *Curvature and parametric sensivity in Models for Adsorption in Micropores*. AIChE Journal. 1991, Vol. 37, p. 429.
24. AUTOSORB AS-1. AS1Win (21 CFR-Part 11 compliant). GAS SORPTION SYSTEM. OPERATION MANUAL. Firmware: ver 2.55. AS1Win Software: ver 2.0 and newer. Quantachrome Instruments, 2008.
25. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniewska T. *Reporting physisorption data for gas-solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure and Applied Chemistry. 1985, Vol. 57, p. 603-619.
26. Lippens B.C., Boer J.H. *Studies on pore systems in catalysts: V. The t method*. Journal of Catalysis, 1965, Vol. 4, p. 319.
27. Boer J.H., Lippens B.C., Linsen B.C. *Thet-curve of multimolecular N₂-adsorption*. Journal of Colloid and Interface Science, 1966, Vol. 21, p. 405-414.
28. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Second edition. Academic Press, London, 1982.
29. Dollimore D., Heal G.R. *An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data*. Journal of Applied Chemistry, 1964, Vol. 14, p. 109-114.
30. Szabo A., Hartyáni Zs., Nemezc E. *Investigation of Hungarian montmorillonites and preparation of alumina pillared montmorillonites*. 2nd Mid-European Clay Conference. 20-24 September 2004, Miskolc, Hungary.

31. Yiu H.H.P., Brown D.R. *Lewis and Brønsted acid catalysis with AlMCM-41 and AlMMS: dependence on exchange cation*. Catalysis Letters, 1998, Vol. 56, p. 57-64.
32. Sing, K., Rouquerol F., Rouquerol J., Llewellyn P. *Assessment of mesoporosity*. In Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Llewellyn P., Maurin G. Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. Second edition, Elsevier Ltd. 2014, p. 269-302.
33. Park S., Sposito G. *Molecular Modeling of Clay Mineral Structure and Surface Chemistry*. In Handbook of layered materials. Part I Clay Minerals. Scott M., Carrad K.A., Dutta P.K. (Eds). Marcel Dekker, Inc. New York Basel. 2004, p. 39-89.
34. Hohenberg P., Kohn W. *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review Journals, 1964, 136, B864.
35. Kohn W., Sham L.J. Physical Review Journals. 1965, 140, A1441.
36. Sing, K., Rouquerol F., Llewellyn P. Rouquerol J. *Assessment of microporosity*. In Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Llewellyn P., Maurin G. Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. Second edition, Elsevier Ltd. 2014, p. 303-320.
37. Gregg S.J., Sing W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, New York, NY, 1st ed., 1967, p. 158.
38. Sing K.S.W. *Assessment of Surface Area by Gas Adsorption*. In Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Llewellyn P., Maurin G. Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. Second edition, Elsevier Ltd. 2014, p. 237-268.
39. Roque-Malherbe R.M.A. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. Taylor and Francis Group. CRC Press. 2007.
40. Roque-Malherbe R.M.A. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. Taylor and Francis Group. CRC Press. 2007.
41. Cool P., Vansant E.F. *Pillared Clays and Porous Clay Heterostructures*. In Handbook of layered materials. Part II Other Layered Materials. Scott M., Carrad K.A., Dutta P.K. (Eds). Marcel Dekker, Inc. New York Basel. 2004, p. 261-311.
42. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Second edition. Academic Press, London, 1982.
43. *The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals*. Ed. By Brown G. Mineralogy society, London, 1961.
44. Tournassat C., Neaman A., Villieras F., Bosbach D., Charlet L. *Nanomorphology of montmorillonites particles: Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations*. American Mineralogist, 2003, Vol. 88, p.1989-1995.
45. Hassan M.S., Villierias F., Gaboriaud F., Razafitianamaharavo A. *AFM and low-pressure argon adsorption analysis of geometrical properties of phyllosilicates*. Journal of Colloid and Interface Science. 2006, Vol. 296, p. 614-623.
46. Macht F., Totsche K.U., Eusterhues K., Pronk G. *Topography and surface*

- properties of clay minerals analyzed by atomic force microscopy*. 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World. 2010, Brisbane, Australia. Published on DVD.
47. Tournassat C., Steefel C.I., Bourg I.C., Bergaya F. *Surface Properties of Clay Minerals*. Ch. 1, p. 5-32. In *Developments in Clay Sciences*. Volume 6. Natural and Engineered Clay Barriers. Tournassat C., Steefel C.I., Bourg I.C., Bergaya F. (Eds). Elsevier Ltd. 2015.
 48. Forestier L., Muller F., Villieras F., Pelletier M. *Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue*. *Applied Clay Science*, 2010, Vol. 48, p.18-25.
 49. Matthias Thommes M., Katsumi Kaneko K., Alexander V. Neimark A.V., James P. Olivier J.P., Francisco Rodriguez-Reinoso F., Jean Rouquerol J., Kenneth S.W. Sing K.S.W. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, p. 1-19.
 50. Rouquerol J., Llewellyn P., Sing, K. *Adsorption by clays, pillared clays, zeolites and aluminophosphates*. In Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Llewellyn P., Maurin G. *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. Second edition, Elsevier Ltd. 2014, p. 467-527.
 51. Bergaya F. *The Meaning of Surface Area and Porosity Measurements of Clays and Pillared Clays*. *Journal of Porous Materials*, 1995, Vol. 2, p. 91-96.
 52. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing, K., Maurin G., Llewellyn P. *Introduction*. In Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Llewellyn P., Maurin G. *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. Second edition, Elsevier Ltd. 2014, p. 1-24.
 53. Yamanaka S., Hattori M. *Clays pillared with ceramic oxides*. Chemistry of microporous crystals. Proceedings of the International Simposium on Chemistry of microporous crystals. Tokyo, June 26-29 1990. Tokyo 1991, p. 89-96.
 54. Occelli M.L., Tindwa R.M. *Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars*. *Clays and Clay Minerals*, 1983, Vol. 31, No. 1, p. 22-28.
 55. Carrad K.A. *Introduction: Clay Structure, Surface Acidity, and Catalysis*. In *Handbook of layered materials. Part I Clay Minerals*. Scott M., Carrad K.A., Dutta P.K. (Eds). Marcel Dekker, Inc. New York Basel. 2004, p. 1-37.
 56. Plee D., Gatineau L., Fripiat, J.J. *Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution*. *Clays and Clay Minerals*, 1987, Vol. 35, p. 81-88.
 57. Lahav N., Shani U., Shabtai J. *Cross-linked smectites. I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum-montmorillonite*. *Clays and Clay Minerals*, 1978, Vol. 26, No. 2, p. 107-15.
 58. Farfan Torres E.M., Grange P. *Zirconium pillared montmorillonite. Influence of reduced charge of the clay*. In *Chemistry of microporous crystals. Proceedings of the International Simposium on Chemistry of microporous crystals*. Tokyo, 1990. Tokyo 1991, p. 97-103.

59. Occelli M.L., Stencel J.M., Suib S.L. *The effects of iron impurified on the cracking properties of pillared clays*. In Chemistry of microporous crystals. Proceedings of the International Simpozium on Chemistry of microporous crystals. Tokyo, June 26-29 1990. Tokyo 1991, p. 353-362.
60. Figueras F., Klapysa Z., Massiani P., Mountassir Z., Tichit D., Fajula F., Gueguen C., Bousquet J., Auroux A. *Use of competitive ion exchange for intercalation of montmorillonite with hydroxy-aluminum species*. Clays and Clay Minerals, 1990, Vol. 38(3), p. 257-264.
61. Lippens B.S., Linsen B.J., Boer J.H. *Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation*. Journal of Catalysis, 1964, Vol. 3, No. 1 p. 32-37.
62. Santamarina J.C., Klein K.A., Wang Y.H., Prencke E. *Specific surface: determination and relevance*. The Canadian Geotechnical Journal, 2002, Vol. 39, p. 233-241.
63. Tournassat C., Bizi M., Braibant G., Crouzet C. *Influence of montmorillonite tactoid size on Na-Ca cation exchange reactions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, Vol. 15, p. 443-444.
64. Cases J.M., Berend I., Besson G., Francois M., Uriot J.P., Poirier J.E. *Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 1. The sodium-exchanged form*. Langmuir, 1992, Vol. 8, p. 2730-2739.
65. Bottero J.Y., Cases J.M., Fiessinger F., Poirier J.E. *Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions*. Physical Chemistry, 1980, Vol. 84, p. 2933-2939.
66. Bottero Y., Tchoubar D., Cases J.M., Fiessinger F. *Investigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminum chloride. 2. Nature and structure by small-angle x-ray scattering*. The Journal of Physical Chemistry A, 1982, Vol. 86, p. 3667-3673.
67. Saukkoriipi J., Sillanpaa A., Laasonen K. *Computational studies of the cationic aluminium(chloro) hydroxides by quantum chemical ab initio methods*. Physical Chemistry Chemical Physics. 2005, Vol. 7, p. 3785-3792.
68. Rustad J.R., Dixon D.A., Felmy A.R. *Intrinsic acidity of aluminum, chromium (III) and iron (III)-hydroxo functional groups from ab initio electronic structure calculations*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, Vol. 64, p. 1675-1680.
69. Akitt J.W. *Multinuclear studies of aluminium compounds*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 1989, Vol. 21, p. 1-149.
70. Casey W.H. *Large aqueous aluminum hydroxide molecules*. Chemical Reviews, 2006, Vol. 106, p. 1-16.
71. Rusu V., Maftuleac A., Petuhov O. *Caracteristici sorbționale-structurale ale montmorilonitului intercalat convențional și competitiv cu oligomeri de aluminiu*. Studia Universitatis. Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova. Științe reale și ale naturii. 2012, Nr. 6(56), p. 87-95.

Capitolul III.

STRATUL DUBLU ELECTRIC.

CONCEPTE ȘI MODELE

Tradițional pentru electrochimie, studiile particularităților stratului dublu electric s-au efectuat pentru interfața mercur - electrolit, or mercurul, din punct de vedere chimic, s-a dovedit un material convenabil, fără defecte structurale caracteristice altor electrozi [1]. Istoria studiilor particularităților stratului dublu electric a pornit de la modelul simplu al lui Hermann von Helmholtz, continuând cu modelul mai dinamic propus de Louis Charles Gouy și David Leonard Chapman. Mult mai rezonabil s-a dovedit modelul propus în 1924 de Otto Stern. Ideea conceptului Stern a fost dezvoltată de David C. Grahame (1947), stratul compact Stern fiind conceput din două straturi, stratul intern Helmholtz și stratul extern Helmholtz. Bockris, Devanathan și Muller (1963) accentuează rolul solventului în formarea stratului dublu. Dinamica potențialului și constantei dielectrice în stratul Stern este analizată de Levine (1971) în modelul 3-plane.

III.1. Modelul Helmholtz

Primul și cel mai simplu model de distribuire a sarcinilor la interfața solid-lichid a fost propus de Helmholtz în 1853 [2]. În viziunea acestui concept, stratul la interfața electrod-electrolit este asemănător unui condensator capabil să stocheze sarcini electrice. Suprafața electrodului posedă o densitate de sarcini (σ_{Me}), determinată de exces ($\sigma_{Me} < 0$) sau deficiență ($\sigma_{Me} > 0$) de electroni, sarcina electrodului fiind neutralizată (*echilibrată*) de o cantitate egală de ioni cu sarcini opuse (contraioni) în soluție ($-\sigma_{sol}$), aranjați într-un plan rigid paralel suprafeței electrodului (Fig. III.1). Distanța, la care se pot apropia ionii atrași spre suprafața electrodului, este limitată de un monostrat de molecule de solvent (apă) localizat la suprafața solidului. Regiunea de la suprafață (incluzând monostratul de solvent) până în planul paralel suprafeței (*planul Helmholtz*) prin centrele contraionilor în soluție este definită strat dublu electric. Interpretarea electrochimiei interfeței solid-electrolit în viziunea unui simplu condensator cu

plăci paralele nu explică dinamica capacității stratului dublu funcție de potențial sau concentrația electrolitului, modelul Helmholtz fiind mai apropiat situației electrozilor polarizabili în soluții concentrate ($\gg 0,1$ M) de electrolit [3].

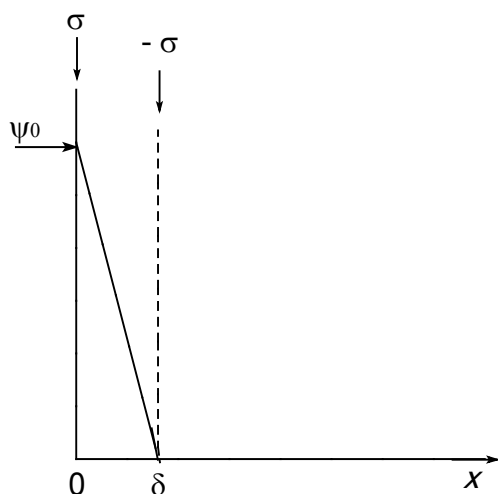


Fig. III.1. Modelul Helmholtz al stratului dublu electric. Stratul la interfața electrod-electrolit este asemănător unui condensator. Sarcina electrodului este neutralizată (*echilibrată*) de o cantitate egală de contraioni în soluție ($-\sigma$), aranjați într-un plan rigid paralel suprafeței electrodului. Distanța δ , la care se pot apropia ionii atrași spre suprafața electrodului, este limitată de un monostrat de molecule de solvent (apă) localizat la suprafața solidului.

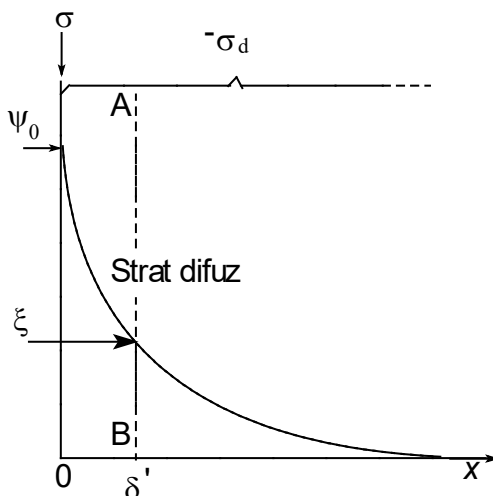


Fig. III.2. Modelul Gouy-Chapman al stratului dublu electric. Sarcina electrodului (σ) este neutralizată (*echilibrată*) de o cantitate egală de ioni cu sarcini opuse în soluție ($-\sigma_D$), localizați într-un strat difuz în proximitatea solidului. Căderea de potențial este exponențială în stratul difuz. Planul AB prezintă potențialul zeta ζ (*potențialul electrocinetic*) la distanța δ' de la suprafață în soluție.

III.2. Modelul Gouy-Chapman

Modelul stratului difuz Gouy-Chapman [4,5] deja prevede o dependență a capacității stratului dublu funcție de potențial sau concentrația electrolitului. Contrar modelului Helmholtz, sarcina electrodului (σ_{Mc}) este neutralizată (*echilibrată*) de o cantitate egală de ioni cu sarcini opuse ($-\sigma_D$), localizați într-un strat difuz în proximitatea solidului, grație efectului de dezordine al mișcării termice a ionilor în

soluție. Potențialul Ψ_0 corespunde distanței limite a stratului difuz de la suprafața solidă, fiind considerat identic potențialului Ψ_{Me} pe suprafața electrodului. Contraionii (considerați sarcini punctiforme) formează stratul difuz (de grosime variabilă) în proximitatea solidului (Fig. III.2). Modelul Gouy-Chapman satisfăcător descrie, în cazul soluțiilor foarte diluate și potențiale mici, dinamica potențialului (și densității netă de sarcini) funcție de distanță de la suprafață. Predicțiile dinamicii capacității stratului dublu funcție de potențialul suprafeței solide și concentrația electrolitului se dovedesc, însă, incorecte [3,6].

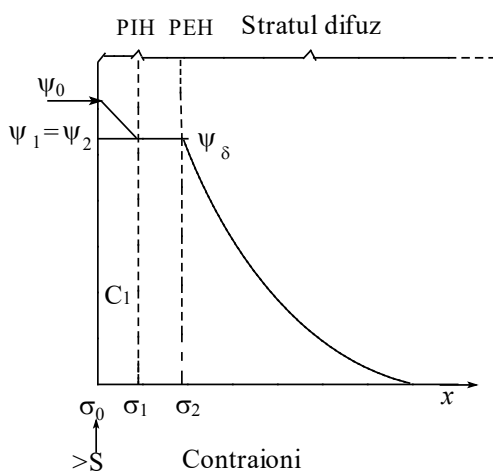


Fig. III.3. Modelul „simplu” Stern sau modelul de bază Stern cu un singur strat Helmholtz.
Adaptare după [7].

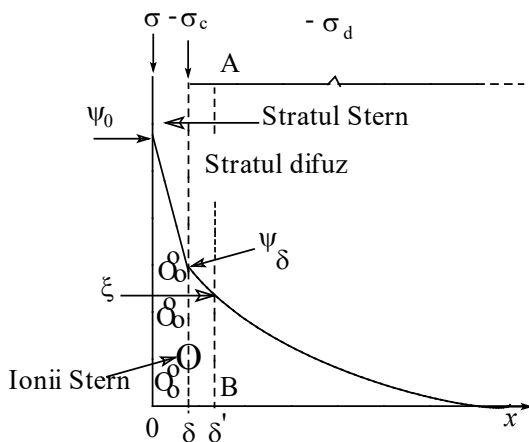


Fig. III.4. Modelul Stern al stratului dublu electric. Contraionii (*ionii Stern*) sunt localizați în planul la distanța δ de la suprafață, stratul compact incluzând un strat de molecule de apă. Planul AB prezintă potențialul zeta ζ la distanța δ' .

III.3. Modelul Stern

În modelul Stern [8], stratul dublu este conceput îmbinând modelul Helmholtz și modelul Gouy-Chapman. Conform teoriei Stern, zona din apropierea suprafeței se împarte în două regiuni. Prima o constituie un strat imobil de contraioni în proximitatea suprafeței electrodului (mercur), 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 (Fig. III.3, III.4). În viziunea modelului (uneori numit modelul „simplu” sau de bază Stern), 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 monostrat de molecule de solvent (apă) localizat la suprafață [6,9]. Adsorbția sau interacțiunea acestui strat de ioni (sau *ionii Stern* după [9]) 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.

III.4. Modele în 3-plane

III.4.1. Modelul Grahame

Ideea conceptului Stern de a distinge interacțiunea ionilor cu suprafața electrodului, care se poate efectua electrostatic, de asemenea admitând adsorbția specifică (neelectrostatică) a ionilor, a fost dezvoltată de Grahame [10,11]. În viziunea acestui model, unii ioni (sau specii neutre) pot pătrunde totuși în monostratul de molecule de solvent (apă) localizat la suprafața electrodului, ceea ce poate fi caracteristic pentru ionii dehidratați (sau care și-au pierdut sferele de hidratare la pătrundere spre electrod). Stratul compact este conceput din două straturi, stratul intern Helmholtz (cu anioni dehidratați chemosorbiți, în cazul sarcinilor pozitive pe suprafața mercurului) și stratul extern Helmholtz (având cationi hidratați legați electrostatic cu suprafața). Planul, care desparte speciile ionice din stratul intern și cel extern este numit *planul intern Helmholtz*, PIH, cu potențialul ψ_1 (sau planul Stern după [6]). După stratul extern (cu *planul extern Helmholtz*, PEH, cu potențialul ψ_2) urmează stratul difuz Gouy, așa cum prevede teoria Stern (Fig. III.5). Interpretarea stratului intern Helmholtz, cu anioni chemosorbiți, este pentru cazul sarcinilor pozitive pe suprafața mercurului, ceea ce se explică prin intensificarea legăturilor covalente între anioni (Cl^-) și mercur [11]. În acest caz, sarcina pozitivă a mercurului este compensată

preponderent de anioni, adsorbiți neelectrostatic (chemosorbiți), cationii fiind adsorbiți electrostatic (în stratul extern Helmholtz). În domeniul sarcinilor negative mari pe suprafața mercurului, sarcinile negative sunt compensate electrostatic preponderent de cationi. Căderea de potențial în stratul dublu, funcție de distanța de la suprafață în soluție, este concepută liniară până în planul extern Helmholtz (PEH), după care scade exponențial în stratul difuz.

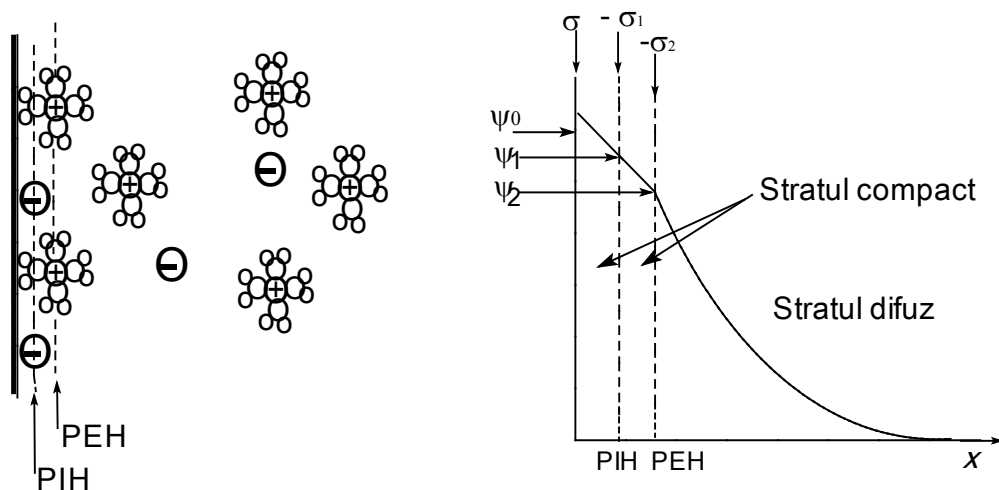


Fig. III.5. Modelul Grahame al stratului dublu electric. Stratul compact este conceput din două straturi, stratul intern Helmholtz (cu anioni dehidratați chemosorbiți, în cazul sarcinilor pozitive pe suprafața mercurului) și stratul extern Helmholtz (având cationi hidratați legați electrostatic cu suprafața). Planul, care desparte speciile ionice din stratul intern și cel extern este numit *planul intern Helmholtz*, PIH cu potențialul ψ_1 . După stratul extern (cu *planul extern Helmholtz*, PEH cu potențialul ψ_2) urmează stratul difuz Gouy. Căderea de potențial în stratul dublu, funcție de distanța de la suprafață în soluție, este concepută liniară până în planul extern Helmholtz (PEH), după care scade exponențial în stratul difuz.

III.4.2. Modelul Bockris-Devanathan-Muller (BDM)

Atmosfera ionică în regiunea difuză a stratului dublu în modelul Gouy-Chapman este concepută în mod obișnuit similară soluției unui electrolit, fără a lua în seamă interacțiunile specifice dintre suprafața electrodului, contraioni și mediul (solventul) [9]. De fapt, într-un solvent polar, cum este apa, pot exista interacțiuni între electrod și dipolii moleculelor de apă, sugerând o anumită

orientare a moleculelor de apă în proximitatea electrodului. Modelul propus în 1963 de Bockris, Devanathan și Muller [12] accentuează rolul solventului în formarea stratului dublu, diferențiind modul de aranjare a moleculelor solventului la interfața electrod-solvent. Stratul de molecule atașat suprafeței electrodului este fix orientat, grație interacțiunii între electrod și dipolii moleculelor de apă. Reorientarea moleculelor solventului este determinată de sarcina pe electrod și posibila prezență a ionilor specific adsorbiți la suprafață. Următorul strat (sau câteva straturi) de molecule a solventului au o orientare intermediară, între cea a primului strat și aranjamentul lor în volumul soluției, formând învelișul de hidratare *primar* al ionilor, spre deosebire de ionii din volumul soluției cu înveliș de hidratare multiplu (*secundar*). Conform acestui model, moleculele de apă pot acoperi cu un strat orientat întreaga suprafață a electrodului, în anumite poziții însă moleculele de apă pot fi dezlocuite de ioni dehidratați (de regulă, anioni), adsorbiți specific pe suprafață. Planul care trece prin centrul acestor ioni este definit *planul intern Helmholtz*, PIH (Fig. III.6). Ionii cu înveliș de hidratare *primar* sunt situați în stratul următor, iar planul care trece prin centrul lor este definit *planul extern Helmholtz*, PEH. Adsorbția specifică a ionilor în planul intern Helmholtz include lucrul chimic pentru dehidratarea ionilor de înveliș de hidratare primar, dezlocuirea unor molecule de apă de pe suprafață și interacțiunea specifică cu suprafața. Aceste efecte lipsesc pentru ionii localizați în planul extern Helmholtz, interacțiunea lor cu suprafața fiind de origine electrostatică.

Căderea de potențial în stratul dublu, funcție de distanța de la suprafață în soluție, este concepută liniară până în planul extern Helmholtz (PEH), după care scade exponențial în stratul difuz (Fig. III.6).

În linii generale, dinamica potențialului funcție de distanța de la suprafață în soluție conform modelului BDM se prezintă, calitativ, similar modelului Grahame menționat. În modelul BDM, însă, mai profund este accentuat rolul solventului în formarea stratului dublu, diferențiind modul de aranjare a moleculelor lui la interfața electrod-solvent.

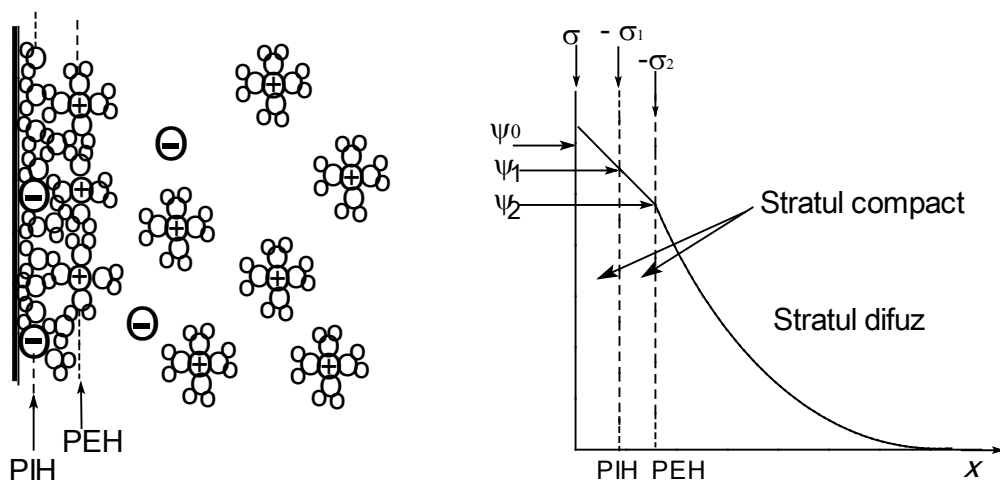


Fig. III.6. Modelul Bockris-Devanathan-Muller (BDM) al stratului electric. Moleculele de apă acoperă cu un strat orientat întreaga suprafață a electrodului, în anumite poziții ele fiind dezlocuite de ioni dehidratați (anioni). Planul care trece prin centrul acestor ioni este definit *planul intern Helmholtz*, PIH. Ioni cu înveliș de hidratare *primar* sunt situați în stratul următor, iar planul care trece prin centrul lor este definit *planul extern Helmholtz*, PEH. Căderea de potențial în stratul dublu, funcție de distanța de la suprafață în soluție, este concepută liniară până în planul extern Helmholtz (PEH), după care scade exponențial în stratul difuz.

III.4.3. Dinamica potențialului în modelele 3-plane

În modelele Grahame și BDM, stratul compact Stern (*stratul intern Stern sau regiunea internă a stratului dublu*) este definit în hotarele planelor suprafața mercurului – planul extern Helmholtz (PEH), după care urmează stratul difuz. Stratul intern este considerat un mediu continuu, având constanta dielectrică uniformă, dar mult mai mică decât în volumul soluției, în care constanta dielectrică crește continuu atingând valoarea caracteristică apei. În consecință, căderea de potențial în stratul dublu în modelele Grahame și BDM, funcție de distanța de la suprafață în soluție, este concepută liniară până în planul extern Helmholtz, după care scade exponențial în stratul difuz. În teoria BDM se admite valoarea constantei dielectrice în stratul intern Stern egală cu 6, ceea ce în viziunea [13] ar fi cea mai serioasă obiecție referitor la această teorie.

În modelul 3-plane (Fig. III.7), dezvoltat de Levine [13,14], se postulează că regiunea internă (*stratul Stern*) prezintă un mediu neomogen, având constanta dielectrică variabilă, cu discontinuități în planele suprafața mercurului (planul

0, Fig. III.7), planul PIH și planul PEH. Această regiune este divizată în două straturi, stratul intern Helmholtz și stratul extern Helmholtz, prezentând două condensatoare moleculare în serie (având capacitățile C_1 și C_2). Stratul intern Helmholtz este definit în hotarele planelor suprafața mercurului – planul intern Helmholtz (PIH), având o constantă dielectrică uniformă ϵ_1 . Stratul extern Helmholtz este definit în hotarele planelor PIH – planul extern Helmholtz (PEH), având altă constantă dielectrică uniformă ϵ_2 ($\epsilon_1 < \epsilon_2$). Stratul Stern este separat de stratul difuz prin planul extern Helmholtz. Planele electrostatice (0, β , d) definesc dinamica potențialului la interfața mercur – electrolit, de la suprafață (ψ_0) prin planele corespunzătoare (ψ_β , ψ_d).

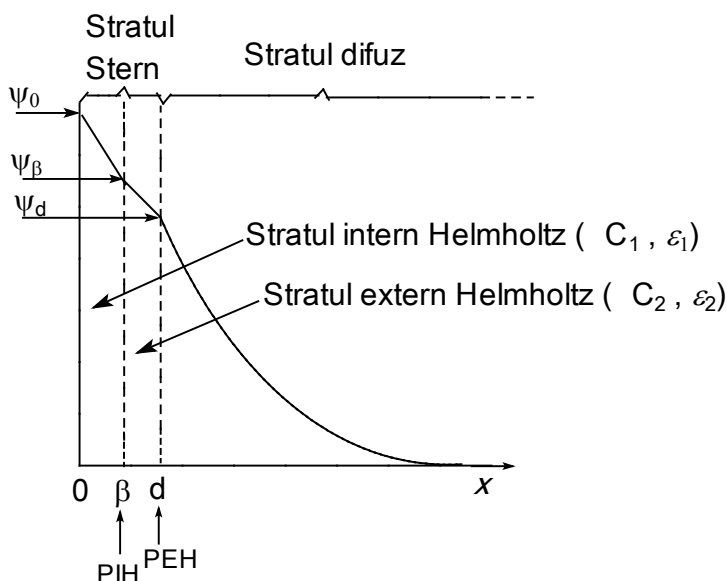


Fig. III.7. Stratul electric definit prin 3 plane electrostatice în modelul *3-plane* [13]. Stratul Stern (regiunea internă a stratului dublu) conține două straturi, stratul intern Helmholtz și stratul extern Helmholtz, prezentând două condensatoare moleculare în serie (având capacitățile C_1 și C_2). Stratul intern Helmholtz este definit în hotarele planelor suprafața mercurului (planul 0) – planul intern Helmholtz (PIH sau planul β), având o constantă dielectrică uniformă ϵ_1 . Stratul extern Helmholtz este definit în hotarele planelor PIH – planul extern Helmholtz (PEH), având altă constantă dielectrică uniformă ϵ_2 . Stratul Stern este separat de stratul difuz prin planul extern Helmholtz (planul d). Planele electrostatice (0, β , d) definesc dinamica potențialului la interfața mercur – electrolit, de la suprafață (ψ_0) prin planele corespunzătoare (ψ_β , ψ_d).

III.5. Dinamica potențialului la interfața solid-lichid

Un aspect important în analiza fenomenelor electrice la interfața solid-lichid prezintă interpretarea modului de distribuire a ionilor în soluție și dinamicii potențialului de la suprafața solidului în volumul soluției.

În mod general, potențialul electric Ψ_x într-un punct dat în volumul soluției (la distanța x) determină energia potențială ($ze\Psi_x$) a unui ion în câmp electric, iar probabilitatea localizării acestui ion în punctul dat este proporțională factorului Boltzmann ($e^{-ze\Psi/KT}$). Concentrația contraionilor scade de la suprafață în volumul soluției conform funcției de distribuire Boltzman, iar concentrația coionilor (ionilor cu sarcini identice suprafeței solidului) crește conform funcției de distribuire Boltzman.

Dinamica potențialului electric Ψ în volumul soluției, funcție de distanță (x) de la suprafața solidului, poate fi aproximată (admițând că produsul $ze\Psi \ll KT$) în mod general pentru tipul j de ioni în modul următor [6,15]:

$$\Psi_j(x) = (z_j e / \epsilon x) e^{-kx} \quad (\text{III.1})$$

Ecuția exprimă căderea potențialului electric funcție de distanță în volumul soluției, luând în seamă efectul atracției inter-ionice conform teoriei Debye-Hückel. Mărimea k (parametrul Debye) în acest caz semnifică dimensiunea atmosferei ionice în jurul fiecărui ion, iar valoarea reciprocă $1/k$ este definită raza atmosferei ionice. Luând în considerare toți ionii (n_i) de diferite sarcini (z_i), mărimea k este exprimată în modul următor:

$$k^2 = (4\pi e^2 / \epsilon KT) \cdot \sum n_i \cdot z_i^2 \quad (\text{III.2})$$

în care e este sarcina elementară, ϵ este constanta dielectrică a mediului, K este constanta lui Boltzmann, T -temperatura absolută.

Un caz mai simplu prezintă modelul Gouy-Chapman, analizând dinamica potențialului de la o suprafață plată electric încărcată, funcție de distanța în volumul soluției, conform distribuției Poisson-Boltzmann. Stratul dublu este conceput din două regiuni, una prezentând suprafața plată electric încărcată a solidului, iar alta este regiunea difuză de la suprafață în volumul soluției cu un conținut echivalent de contraioni. Modelul stratului dublu, în viziunea modelului Gouy-Chapman, a fost detaliat analizat de Verwey și Overbeek [16], Overbeek și Kruyt [6,17], Sparnaay [18], Delahay [19], van Olphen [9], Adamson [15,20].

Potențialul electric Ψ în acest model (suprafață plată, de dimensiuni infinite) este funcție doar de distanța (x) de la suprafața solidului. Definind mărimile y și y_0 în modul următor (în care e este sarcina elementară):

$$y = ze\Psi/KT, y_0 = ze\Psi_0/KT \quad (\text{III.3})$$

pentru condițiile limită:

$$y = 0, dy/dx = 0 \text{ pentru } x \rightarrow \infty \text{ și } y = y_0 \text{ pentru } x = 0$$

în final este obținută ecuația de bază Gouy-Chapman, prin aplicarea căreia se poate interpreta, în conceptul modelului Gouy-Chapman, dinamica potențialului de la suprafața solidului în volumul soluției:

$$e^{y/2} = \frac{e^{y_0/2} + 1 + (e^{y_0/2} - 1)e^{-kx}}{e^{y_0/2} + 1 - (e^{y_0/2} - 1)e^{-kx}} \quad (\text{III.4})$$

în care e este baza logaritmului natural ($e=2,718$), x exprimă distanța de la suprafața solidului în soluție. Mărimea $1/k$ exprimă grosimea stratului dublu electric. În ecuația (III.1) se indică sarcinile z_i tuturor ionilor (inclusiv semnul lor) în volumul soluției. În modelele clasice a stratului dublu, pentru simplificare, se indică valența contraionilor (z , valoare absolută), neglijând valența ionilor cu sarcini identice suprafeței solidului [6].

Ecuația în forma (III.4) este convenabilă pentru analiza unor cazuri speciale, în funcție de mărimea potențialului suprafeței Ψ_0 [15,20].

Se disting două cazuri speciale în soluționarea ecuației (III.4). În cazul potențialelor nu prea mari, când $y_0 \ll 1$ (pentru electroliți simetrici 1-1 și $\Psi_0 \ll 25$ mV la temperatura de cameră), ecuația (III.4) se simplifică în forma [6,15,21]:

$$\Psi = \Psi_0 \cdot e^{-kx} \quad (\text{III.5})$$

În această situație, mărimea $1/k$ semnifică distanța la care potențialul electric Ψ în volumul soluției atinge o valoare egală cu $1/e$ fracție din mărimea lui la suprafața solidului (Ψ_0/e). Planul la valoarea $x = 1/k$ (când se atinge mărimea potențialului electric $\frac{1}{\ln(\psi_0 / \psi)} = 1$ sau $\Psi = \Psi_0/e$, unde $e=2,718$ este baza logaritmului natural) coincide cu centrul de acțiune a sarcinilor din volumul soluției, de aceea planul la valoarea $x = 1/k$ este considerat grosimea efectivă ($\delta_{ef,d}$) a stratului difuz de la suprafața plată. Pentru soluția unui electrolit simetric (1-1, ioni monovalenți), grosimea efectivă a stratului difuz atinge 30 Å (la temperatura 25°C) [20].

În cazul potențialelor mari, când $y_0 \gg 1$ ($\Psi_0 \gg 25$ mV), la distanțe mari de la suprafața solidului ($x \gg 1/k$), ecuația (III.4) este simplifică în forma [6]:

$$\Psi = (4\gamma KT/ze) \cdot e^{-kx} \quad (III.6)$$

în care:

$$\gamma = \frac{\exp(ze\psi_0 / 2KT) - 1}{\exp(ze\psi_0 / 2KT) + 1} \quad (III.7)$$

Astfel, conform relației (III.6), potențialul electric Ψ la o distanță mare în volumul soluției scade în funcție de valoarea Ψ_0 dată de mărimea $4\gamma KT/ze$ (aparent, independentă de valoarea potențialului Ψ_0 la suprafața solidului, or în aceste condiții $\gamma \rightarrow 1$ [15,20]).

Relația între densitatea de sarcini σ_s pe suprafața solidului și funcția y_0 este exprimată conform ecuației Gouy-Chapman în forma [6,9,15,20]:

$$\sigma_s = [(2/\pi) \cdot \epsilon KT n]^{0.5} \cdot \text{SINH}(y_0/2) \quad (III.8)$$

unde y_0 este definit conform expresiei (III.3), Ψ_0 este potențialul (V) la suprafața solidului, ϵ este constanta dielectrică a mediului, n (per m^3) este numărul de perechi de ioni în volumul soluției, e este sarcina elementară, K este constanta lui Boltzmann, T – temperatura absolută. Mărimea z este sarcina ionilor determinanți de potențial (pentru ionii determinanți de potențial H^+ și OH^- , $z = 1$). Funcția $\text{SINH}(y_0/2)$ este funcție hiperbolică, exprimată în forma $\text{SINH}(y_0/2) = (\text{EXP}(y_0/2) - \text{EXP}(-y_0/2))/2$.

Mai frecvent, relația între sarcina suprafeței și potențialul ei în modelul Gouy-Chapman este exprimată în forma [15]:

$$\sigma_s = [(2/\pi) \cdot \epsilon KT n]^{0.5} \cdot (\exp(zF\Psi_0/2RT) - \exp(-(zF\Psi_0/2RT)))/2 \quad (III.9)$$

sau în forma:

$$\sigma_s = [(1/2\pi) \cdot \epsilon KT n]^{0.5} \cdot (\exp(zF\Psi_0/2RT) - \exp(-(zF\Psi_0/2RT))) \quad (III.10)$$

Aplicând funcția hiperbolică, ecuația (III.9) este exprimată în forma [6,9,15]:

$$\sigma_s = [(2/\pi) \cdot \epsilon KT n]^{0.5} \cdot \text{SINH}(zF\Psi_0/2RT) \quad (III.11)$$

sau în forma [21]:

$$\sigma_s = [8n \cdot \epsilon \cdot KT]^{0.5} \cdot \text{SINH}(ze\Psi_0/KT) \quad (III.12)$$

În sistemul de unități SI, ecuația (III.11) este aplicată în forma [25]:

$$\sigma_s = [8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0.5} \cdot \text{SINH}(zF\Psi_0/2RT) \quad (III.13)$$

Dinamica potențialului de la suprafața solidului în volumul soluției din ecuația (III.4) poate fi exprimată prin alte funcții hiperbolice (de exemplu, aplicând TANH), obținând pentru ecuația Gouy-Chapman (III.8) forme elegante [22-24].

În principiu, ecuațiile exemplificate sunt identice (având în vedere diferite sisteme de unități), iar trecerea de la o formă la alta se efectuează din relațiile dintre diferite constante (de exemplu, $R = N_A \cdot K$, $F = N_A \cdot e$, $F/RT = e/KT$). Mărimea Ψ_0 este potențialul (V) la suprafața solidului, I este tăria ionică (M) sau concentrația molară a electrolitului ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, produsul $I \cdot 10^3$ semnificând per m^3), T – temperatura absolută, ϵ_r este permitivitatea relativă a mediului, ϵ_0 este permitivitatea vidului, R este constanta gazelor, e este sarcina elementară, K este constanta lui Boltzmann, n (per m^3) este numărul de perechi de ioni în volumul soluției, F este constanta lui Faraday. Mărimea z este sarcina ionilor determinanți de potențial (pentru ionii determinanți de potențial H^+ și OH^- , $z = 1$).

În cazul când $y_0 \ll 1$ (pentru electroliți binari 1-1 și potențialul $\Psi_0 \ll 25$ mV la temperatura de cameră), ecuația Gouy-Chapman (III.8) este simplificată în forma [15]:

$$\sigma_s = \epsilon k \Psi_0 / 4\pi \quad (\text{III.14})$$

În această situație, stratul dublu electric este conceput ca un condensator electric (asemănător modelului Helmholtz), având distanța între plăci $1/k$. Mărimea k (parametrul Debye, ecuația III.2) în sistemul de unități SI este exprimată în modul următor [25,26]:

$$k^2 = \frac{2F^2 \cdot I \cdot 10^3}{\epsilon_r \epsilon_0 \cdot RT} \quad (\text{III.15a})$$

în care I este tăria ionică (M) sau concentrația molară a electrolitului ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, produsul $I \cdot 10^3$ semnificând per m^3), T – temperatură absolută, F este constanta lui Faraday, R este constanta gazelor, ϵ_r este permitivitatea relativă a mediului, ϵ_0 este permitivitatea vidului.

Planul la valoarea $1/k$ prezintă în modelul Gouy-Chapman grosimea efectivă ($\delta_{\text{ef.d}}$) a stratului difuz de la suprafața plată, fiind exprimată în condițiile aplicării ecuației (III.14) în modul:

$$1/k = \delta_{\text{ef.d}} = \frac{\sqrt{\epsilon_r \epsilon_0 \cdot RT}}{\sqrt{2F^2 \cdot I \cdot 10^3}} \quad (\text{III.15b})$$

Mărima $1/k$ poate fi interpretată ca fiind distanța dintre particulele coloidale sau ca o măsură a domeniului forțelor electrostatice repulsive între particulele coloidale încărcate electric. Astfel, ecuația (III.15b) sugerează că, pe măsura creșterii tăriei ionice a soluției, grosimea stratului difuz și domeniul forțelor electrostatice repulsive între particule se micșorează [26].

Din analiza ecuației generale Gouy-Chapman (III.4) (sau cazurilor speciale), se pot deduce concluzii importante referitoare dinamicii conform acestui model a potențialului de la suprafața solidului în volumul soluției de electrolit [15,20,21]. Astfel, căderea potențialului Ψ de la suprafața solidului în volumul soluției de electrolit este mult mai bruscă, pe măsura creșterii concentrației electrolitului (tăriei ionice), ceea ce rezultă din majorarea mărimii k (parametrului Debye din ecuația (III.2) sau în cazul special din ecuația (III.15)). Păstrând tăria ionică constantă, grosimea stratului dublu electric ($1/k$) se micșorează pe măsura creșterii valenței ionilor, ceea ce din nou rezultă din majorarea mărimii k . Pentru electroliți binari 1-1 (la concentrații mici, de ordinul 0,001 M), mărimile densității de sarcini σ_s pe suprafața solidului și potențialului Ψ_0 la suprafața solidului sunt direct proporționale la valori mici Ψ_0 (satisfăcător până la Ψ_0 50-75 mV). În aceste condiții, stratul dublu electric poate fi conceput asemănător unui condensator cu o capacitate electrică constantă. Cu mărirea, însă, a sarcinii ionilor și tăriei ionice a electrolitului, proporționalitatea dintre aceste mărimi se încalcă grav.

Pentru majoritatea mineralelor argiloase (din grupele caolinitelor, smectitelor, vermiculitului, micilor) este caracteristică o textură din particule lamelare (dispuse în formă de plăci). Cu toate acestea, în suspensie nu toate mineralele au o aranjare orientată (plată) a particulelor. De exemplu, în suspensiile de caolinit sau în sistemele flocculate particulele au o orientare aleatorie, în consecință se încalcă condiția aplicabilității modelului Gouy-Chapman pentru suprafețe plate [27]. Aplicarea modelului pare argumentată în cazul sistemelor suficient dispersate și la concentrații mici ale electroliților monovalenți. La creșterea valenței ionilor, crește gradul de agregare a particulelor, de exemplu mineralele dilatabile, mai cu seamă smectitelor, având totodată și un grad de orientare mai înalt al particulelor.

III.6. Modelul Stern al stratului dublu electric

III.6.1. Densitatea de sarcini în stratul compact

În modelul Gouy-Chapman nu se iau în considerație dimensiunile ionilor, în consecință regiunea difuză de la suprafață în volumul soluției este concepută din contraioni punctiformi (sarcini punctiforme), iar influența solventului ca mediu asupra stratului dublu este determinată doar de constanta dielectrică a lui.

În modelul Stern [8], zona din apropierea suprafeței este concepută din două regiuni. Prima o constituie un strat imobil de contraioni în proximitatea suprafeței (stratul compact Stern). A doua regiune este partea difuză a stratului dublu (stratul Gouy difuz). Întrebarea crucială pentru acest model este estimarea, în ce măsură ionii sunt repartizați în stratul compact (mai exact, în planul Helmholtz intern) și în ce măsură se reduce potențialul electric Ψ în acest strat, atingând o valoare Ψ_δ la hotarul dintre stratul compact și cel difuz. Pentru soluționarea acestei întrebări, Stern operează în termenii centrilor ocupabili, admitând că fracțiile de centri care au fost ocupați de ioni (în ambele regiuni din zona din apropierea suprafeței) pot fi exprimate prin intermediul expresiei Boltzmann.

Ecuția generală pentru densitatea de sarcină σ_c în stratul compact Stern se prezintă în modul următor [6]:

$$\sigma_c = \frac{N_s z_+ e}{1 + \frac{N_A}{n_+ M} \exp\left(+\frac{z_+ e \psi_\delta + \phi_+}{KT}\right)} - \frac{N_s z_- e}{1 + \frac{N_A}{n_- M} \exp\left(-\frac{z_- e \psi_\delta - \phi_-}{KT}\right)} \quad (\text{III.16})$$

În această ecuație, N_s este numărul disponibil (ocupabili) de centri de adsorbție per unitate de suprafață a solidului, N_A este numărul Avogadro, $n_\pm$ este concentrația cationilor sau anionilor (numărul de perechi de ioni per unitate de volum), $z_\pm$ sunt sarcinile ionilor (inclusiv semnul lor), M este masa moleculară a solventului, e este sarcina elementară, K este constanta lui Boltzmann, T – temperatura absolută. Potențialul Ψ_δ prezintă potențialul electric la hotarul dintre stratul compact și cel difuz, iar $\phi_\pm$ este energia de adsorbție specifică chimică a cationilor sau anionilor.

Inițial, în această ecuație Stern prezenta în numitor 2 în locul 1, semnificația raportului N_A/M fiind numărul de poziții (locuri) accesibile în lichid. Conform

analizelor lui Overbeek și Kruyt [6,17], această substituție este insuficient argumentată, de aceea ecuația pentru densitatea de sarcini în stratul compact actualmente se indică în forma dată (III.16).

Ecuația generală (III.16), mai frecvent, este simplificată, luând în considerare doar unul din termenii ecuației generale, întrucât în proximitatea suprafeței doar unii ioni (cationii sau anionii) pot fi localizați, ceilalți sunt total eliminați [6]. De asemenea, o altă simplificare constă în faptul că, la concentrații a electrolitului nu prea mari, unitatea în numitor poate fi omisă.

Se disting două cazuri în soluționarea ecuației (III.16), în funcție de sarcina suprafeței. Pentru un solid cu sarcini negative la suprafață, în proximitatea suprafeței sunt concentrați contraionii cu sarcini pozitive și ecuația (III.16) poate fi simplificată în modul următor [9]:

$$\sigma_c = \frac{N_s z e}{1 + \frac{N_A}{nM} \exp\left(+\frac{ze\psi_\delta + \phi}{KT}\right)} \quad (\text{III.17a})$$

sau, neglijând unitatea în numitor:

$$\sigma_c = \frac{N_s z e}{\frac{N_A}{nM} \exp\left(+\frac{ze\psi_\delta + \phi}{KT}\right)} \quad (\text{III.17b})$$

În ecuații, pentru simplificare, z indică valoarea numerică a sarcinii contraionilor, iar n indică concentrația ionilor per unitate de volum (mai exact, n este numărul de perechi de ioni per cm^3 , calculat din produsul $N \cdot 10^{-3} \cdot N_A$, N fiind normalitatea soluției [9]).

Pentru deducerea ecuației pentru densitatea de sarcini σ_c în stratul compact, Stern aplică același procedeu folosit de Langmuir pentru deducerea izotermei de adsorbție. Deducerea ecuației Stern de pe aceste poziții este exemplificată de către Adamson [15,20] în modul următor: notând prin σ_c densitatea de sarcini în stratul compact (având N_a centri ocupați), atunci mărimea ei va fi $\sigma_c = ze \cdot N_a$, iar densitatea de sarcini pentru numărul disponibil (ocupabili) de centri N_s de adsorbție per unitate de suprafață va fi $\sigma_0 = ze \cdot N_s$ (e este sarcina elementară). Raportul $\sigma_c/(\sigma_0 - \sigma_c)$ semnifică raportul dintre numărul de centri ocupați către numărul de centri neocupați (identic raportului $N_a/[N_s - N_a]$), care pentru soluții diluate semnifică fracția molară a solutului X_0 . Relația între aceste două raporturi în teoria Stern este exprimată prin intermediul factorului Boltzmann.

Ecuția generală (III.16) poate fi simplificată, luând în considerare doar unul din termeni, întrucât în stratul Stern doar unii ioni, cationii sau anionii, pot fi localizați, ceilalți pot fi total eliminați [6].

Pentru un solid cu sarcini negative la suprafață (de exemplu, pe suprafața bazală a mineralelor argiloase), în proximitatea suprafeței sunt concentrați contraionii cu sarcini pozitive, de aceea pentru calcule se aplică doar primul termen din ecuația generală, cum s-a procedat la deducerea ecuației (III.17a). În acest caz, relația între raporturile $\sigma_c/(\sigma_0 - \sigma_c)$ și $N_a/(N_s - N_a)$ este interpretată în forma [15,20]:

$$\sigma_c / (\sigma_0 - \sigma_c) = X_0 \cdot \text{EXP}(-(zF \cdot \Psi_\delta + \emptyset)/RT) \quad (\text{III.18})$$

După rearanjare, luând în seamă definiția dată $\sigma_0 = ze \cdot N_s$ sau $\sigma_0 = z \frac{F}{N_A} N_s$

(N_A - numărul Avogadro), densitatea de sarcini pentru stratul compact este exprimată în forma:

$$\sigma_c = (z \frac{F}{N_A} \cdot N_s \cdot X_0 \cdot \text{EXP}(-(zF \cdot \Psi_\delta + \emptyset)/RT)) / (1 + X_0 \cdot \text{EXP}(-(zF \cdot \Psi_\delta + \emptyset)/RT)) \quad (\text{III.19})$$

Ignorând termenul doi în numitor pentru soluții diluate și potențiale nu prea mari, se obține densitatea de sarcini în stratul compact exprimată în modul următor [15,20]:

$$\sigma_c = z \frac{F}{N_A} N_s \cdot X_0 \cdot \text{EXP}(-(zF \cdot \Psi_\delta + \emptyset)/RT) \quad (\text{III.20})$$

unde Ψ_δ este potențialul electric la hotarul dintre stratul compact și cel difuz (în planul intern Helmholtz), $\emptyset$ este energia (J/mol) de adsorbție specifică chimică datorită unor forțe neelectrostatice. F este constanta lui Faraday, R este constanta gazelor, z este sarcina contraionilor, X_0 este fracția molară a solutului. Pentru soluții diluate $X_0 = I/55,5$, I fiind concentrația molară sau tăria ionică.

În acest caz, ecuațiile (III.17b) și (III.20) sunt similare din relațiile diferitor constante.

După stratul compact, în modelul Stern (modelul „simplu” sau de bază Stern) urmează stratul difuz Gouy, iar relația dintre densitatea de sarcini în stratul difuz și potențialul Ψ_δ se prezintă conform ecuației Gouy-Chapman, de exemplu (III:9), sau în formele (III.10)-(III.13), înlocuind potențialul de suprafață Ψ_0 prin potențialul Ψ_δ [6,9,15,20].

În mod general, densitatea de sarcini (valoarea absolută) pe suprafața solidului este egală cu suma densităților de sarcini în proximitatea solidului, altfel spus cu suma densităților de sarcini în stratul compact (σ_c) și stratul difuz (σ_g) [6,9,15], de exemplu suma ecuațiilor (III.20) și (III.13) exprimate în sistemul de unități SI în forma:

$$|\sigma_s| = \sigma_c + \sigma_g = z \frac{F}{N_A} N_s \cdot X_0 \cdot \text{EXP}(-(zF \cdot \Psi_\delta + \varnothing)/RT) + [8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0.5} \cdot \text{Sinh}(zF \Psi_\delta / 2RT) \quad (\text{III.21})$$

Modelul „simplu” (sau de bază) Stern este aplicabil într-un interval larg de concentrații a electrolitului.

În funcție de tăria ionică a electrolitului, se disting două cazuri-limită a modelului Stern [7]. Primul termen al sumei în ecuația (III.21) variază mai puternic la schimbarea concentrației, astfel că la diluarea soluției mărimea σ_c se va micșora mai repede față de σ_g , iar 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 *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 *modelul Stern la tărie ionică înaltă*, ceea ce se aplică în cazul modelului capacității constante [28].

III.6.2. Distribuirea ionilor în soluție în prezența unui câmp electric

În linii generale, interpretarea fenomenelor electrice la interfața solid-lichid se bazează pe interpretarea modului de distribuire a ionilor în soluție în prezența unui câmp electric.

Potențialul ψ_0 de la suprafața solidului (încărcată cu sarcini electrice) scade în volumul soluției la valorile ψ , astfel într-un punct dat acest potențial determinând energia potențială $ze\psi$ a ionului dat în câmpul electric.

Probabilitatea localizării ionului dat în anumit punct dat în soluție este proporțională factorului Boltzmann $e^{-ze\psi/KT}$. Distribuirea ionilor pozitivi și negativi, în funcție de distanța de la suprafață, poate fi calculată conform ecuației Poisson-Boltzmann [6,9,15,20,29].

Cantitățile contraionilor, localizați în proximitatea suprafeței solide încărcată cu sarcini electrice, se micșorează după legea Boltzmann pe măsura creșterii distanței de la suprafață în volumul soluției, iar cantitățile coionilor (ionilor cu sarcini identice suprafeței solide) cresc în volumul soluției:

$$n_i = n \exp(-z_i e \psi_x / kT) \quad (\text{III.22})$$

unde n_i este concentrația cationilor sau anionilor în soluție în punctul dat având potențialul ψ_x , z_i sunt sarcinile ionilor (inclusiv semnul lor), e este sarcina elementară.

La distanțe mari de la suprafață ($x=\infty$), concentrațiile cationilor ($n_{+(x=\infty)}$) și anionilor ($n_{-(x=\infty)}$) se egalează ($n_{+(x=\infty)} = n_{-(x=\infty)} = n$), ceea ce rezultă din condiția de neutralitate electrică a sistemului în întregime.

În proximitatea suprafeței încărcate negativ ($\psi_0 < 0$) se concentrează cationii (care neutralizează potențialul negativ ψ_x în punctul dat de la suprafață), iar anionii sunt respinși în volumul soluției. Distribuția concentrației ionilor de la suprafață în soluție va fi [9,15]:

$$n_+ = n \exp(-ze\psi_x/kT) \quad (\text{III.23a})$$

$$n_- = n \exp(ze\psi_x/kT) \quad (\text{III.23b})$$

sau, luând în seamă relația $F/RT = e/kT$, ecuațiile sunt prezentate în modul [30]:

$$n_+ = n \exp(-zF\psi_x/RT) \quad (\text{III.23c})$$

$$n_- = n \exp(zF\psi_x/RT) \quad (\text{III.23d})$$

Concentrația cationilor (n_+) este maximă în proximitatea suprafeței solide, micșorându-se în volumul soluției, iar concentrația anionilor (n_-) crește pe măsura îndepărtării de la suprafață în volumul soluției (pentru simplificare, z în aceste ecuații indică valoarea numerică a sarcinii ionilor, semnul lor fiind luat în considerare).

Calculul distribuției ionilor în soluție, conform ecuației (III.22), sunt valabile în cadrul modelului Gouy-Chapman. Structura stratului dublu în modelul Gouy-Chapman este mult simplificată, una din cauze fiind neglijarea dimensiunilor ionilor.

Dimensiunile ionilor s-au luat în considerare în modelul Stern. În linii generale, dimensiunile ionilor pot avea influență mai mare în proximitatea suprafeței solidului, or, grație dimensiunilor finite, centrii ionilor în primul strat nicidecum nu pot să ajungă la suprafața solidului, localizându-se la o distanță

nu mai mică de câțiva angstromi [6,9]. În viziunea modelului „simplu” sau de bază Stern, primul strat de ioni (contraioni) nu este direct aderat la suprafața solidului, ci este localizat la o distanță δ de la suprafață în soluție. Adsorbția sau interacțiunea acestui strat (sau primelor câteva straturi) cu suprafața se poate efectua electrostatic, de asemenea se admite și adsorbția specifică (neelectrostatică) a ionilor, sub influența câmpului forțelor de adsorbție (forțelor moleculare). Acești ioni de asemenea sunt localizați în planul la distanța δ de la suprafață în soluție [6,9] (în modelul Stern „extins” sunt incluse două straturi Helmholtz [7]). Căderea de potențial de la suprafață Ψ_0 în soluție este constituită din căderea (diferența $\Psi_0 - \Psi_\delta$) în stratul de grosimea δ (numit stratul compact Stern sau *condensator molecular*) și căderea potențialului Ψ_δ (localizat în planul la distanța δ) în stratul difuz.

III.6.3. Densitatea de sarcini în proximitatea solidului

Ecuția generală (III.16), luând în seamă relațiile dintre diferite constante și semnificația fracției molare a solutului (X_0), poate fi prezentată în forma:

$$\sigma_c = \frac{z \frac{F}{N_A} N_s X_0}{1 + \exp\left(+\frac{z_+ F \Psi_\delta + \phi_+}{RT}\right)} - \frac{z \frac{F}{N_A} N_s X_0}{1 + \exp\left(-\frac{z_- F \Psi_\delta - \phi_-}{RT}\right)} \quad (\text{III.24})$$

Pentru suprafețe încărcate pozitiv, din regiunea în proximitatea suprafeței solidului sunt total eliminați cationii, fiind adsorbiți doar anionii. Pentru anioni potențialul total de adsorbție este reprezentat de mărimea $(-zF \cdot \Psi_\delta + \phi_-)$ și primul termen în ecuația (III.24) poate fi omis, obținând [6,10]:

$$\sigma_c = \frac{z \frac{F}{N_A} N_s X_0}{1 + \exp\left(-\frac{zF \Psi_\delta - \phi_-}{RT}\right)} \quad (\text{III.25})$$

unde z este sarcina anionilor (inclusiv semnul lor), iar ϕ_- este energia de adsorbție specifică chimică a anionilor.

Omitând unitatea în numitor:

$$\sigma_c = \frac{z \frac{F}{N_A} N_s X_0}{\exp\left(-\frac{zF \Psi_\delta - \phi_-}{RT}\right)} \quad (\text{III.26a})$$

sau

$$\sigma_c = z \frac{F}{N_A} N_S X_0 \cdot \exp\left(\frac{zF\psi_\delta - \phi}{RT}\right) \quad (\text{III.26b})$$

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

$$\sigma_c = - \frac{F}{N_A} N_S X_0 \cdot \exp\left(\frac{-F\psi_\delta - \phi}{RT}\right) \quad (\text{III.26c})$$

Pentru suprafețe negative, din regiunea în proximitatea suprafeței solidului sunt total eliminați anionii, fiind adsorbiți doar cationii. Pentru cationi potențialul total de adsorbție este reprezentat de mărimea $(zF \cdot \psi_\delta + \phi_+)$ și termenul doi în ecuația (III.24) poate fi omis, obținând:

$$\sigma_c = \frac{z \frac{F}{N_A} N_S X_0}{1 + \exp\left(+\frac{zF\psi_\delta + \phi}{RT}\right)} \quad (\text{III.27})$$

sau în final

$$\sigma_c = z \frac{F}{N_A} N_S X_0 \cdot \exp\left(-\frac{zF\psi_\delta + \phi}{RT}\right) \quad (\text{III.28})$$

Ecuația (III.28) este identică ecuației (III.20) exemplificată de către Adamson [15,20] la deducerea ecuației Stern.

În cazul 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 sarcini în stratul compact este exprimată conform ecuației (III.20) sau (III.28). Pentru suprafețe încărcate pozitiv, adsorbția contraionilor prezintă, propriu-zis, adsorbția ionilor OH^- ($z = -1$), relația pentru densitatea de sarcini fiind exprimată conform ecuației (III.26c).

Dinamica potențialului și distribuția ionilor în punctul dat în proximitatea suprafeței solide se prezintă, în cadrul modelului Gouy-Chapman, din ecuațiile (III.23a) – (III.23d) în forma [30]:

$$zF(\psi_{(x)} - \psi_{(x=\infty)}) = - RT \cdot \ln \frac{n_{+(x)}}{n_{+(x=\infty)}} = RT \cdot \ln \frac{n_{-(x)}}{n_{-(x=\infty)}} \quad (\text{III.29})$$

Concentrațiile ionilor în proximitatea suprafeței solide și în volumul soluției sunt diferite. Pentru ionii determinanți de potențial H^+ și OH^- , concentrația ionilor H^+ ($z = +1$) pe suprafață (având potențialul ψ_0) și în volumul soluției (la distanța $x=\infty$) este estimată din ecuația [30]:

$$[H^+]_{x=0} = [H^+]_{x=\infty} \text{EXP}(-zF\psi_x/RT) \quad (\text{III.30a})$$

După transformări, obținând:

$$-\log \frac{[H^+]_{x=0}}{[H^+]_{x=\infty}} = F\psi_0/2,3RT \quad (\text{III.30b})$$

sau

$$\text{pH}_{x=0} - \text{pH}_{x=\infty} = F\psi_0/2,3RT \quad (\text{III.30c})$$

Ecuațiile (III.30a) - (III.30c) permit estimarea acumulării (adsorbției) ionilor H^+ pe suprafață. Calculele sunt valabile pentru modelul Gouy-Chapman (neglijând dimensiunilor ionilor), supraestimând diferența $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{x=0} - \text{pH}_{x=\infty}$. Valoarea $\text{pH}_{x=0}$ pe suprafață, propriu-zis, nu poate fi măsurată. Pentru calcule mai realiste, trebuie luat în considerare potențialul ψ_δ în planul la distanța δ de la suprafață în soluție [6,9,30]. Modelul Gouy-Chapman presupune sarcini punctiforme în proximitatea solidului, de aceea aceste calcule au tendința de a supraestima variațiile de concentrație a ionilor în imediata apropiere de suprafață și cea în volumul suspensiei.

III.6.4. Ionii determinanți de potențial

În modelele stratului dublu la interfața mercur-electrolit, sarcina σ_0 și potențialul ψ_0 la suprafața electrodului sunt determinate de sursa exterioară de tensiune constantă aplicată, iar ecuația de stare pentru suprafața mercurului este considerată [32]:

$$\psi_0 = \text{constant} \quad (\text{III.31})$$

În cazul mineralelor sau (hidr)oxizilor, suprafața solidului obține sarcini prin disocierea grupărilor pe suprafață (de exemplu, ionizarea grupelor silanole ale silicaților) și/sau adsorbția *ionilor determinanți de potențial* (IDP) pe anumite poziții. În consecință, ecuația de stare a suprafeței include parametri, care caracterizează reacțiile pe suprafață.

De exemplu, participarea ionilor de H^+ , ca ioni determinanți de potențial pentru o suprafață cu grupări amfoterice (AH), este descrisă prin intermediul reacțiilor de protonare/disociere în modul următor [32]:



Reacțiile de protonare sau disociere (deprotonare) a grupărilor aluminole ($AlOH$) pe suprafața mineralelor argiloase sunt exprimate conform ecuațiilor [33,34]:



În linii generale, se evidențiază două modalități diferite de apariție a sarcinilor pe suprafața particulelor [9,15,25,30]. O sursă de apariție a sarcinilor constituie imperfecțiunile în rețeaua cristalină a solidului, ducând la apariția unui surplus de sarcini în structură, compensat prin acumularea în proximitatea suprafeței particulei unei cantități echivalente de ioni cu sarcini opuse.

O categorie aparte de apariție a „impurităților” în rețeaua cristalină prezintă substituțiile izomorfe, prin substituirea ionilor de bază a cristalului cu alți ioni, având sarcini și dimensiuni diferite. Fenomenul substituțiilor izomorfe este caracteristic mineralelor argiloase, dirijând propriu-zis un șir de proprietăți a lor. Substituția ionilor de bază cu alți ioni cu sarcină mai mică (de exemplu, Al^{3+} prin Mg^{2+} în stratul octaedric al montmorilonitului) duce la apariția unui surplus de sarcini negative în rețeaua cristalină a mineralului, compensarea sarcinilor negative efectuându-se prin intermediul cationilor din complexul de schimb cationic (din spațiul inter-lamelar al mineralului și/sau în proximitatea suprafeței particulei). Altă sursă de apariție a sarcinilor este cauzată de adsorbția specifică (preferabilă) a anumitor ioni pe suprafața particulei. Acești ioni, definiți ioni determinanți de potențial, determină sarcina de suprafață a particulei. Adsorbția ionilor specifici se poate produce prin intermediul forțelor *van der Waals* (adsorbție fizică) sau cu formarea legăturilor chimice (chemosorbție), datorită interacțiunii chimice specifice a ionilor determinanți de potențial cu suprafața solidului. Alt mecanism de adsorbție este adsorbția selectivă din soluție a ionilor comuni rețelei cristaline a solidului, exemplu fiind solul de AgI . Ionii de Ag^+ și I^- pot fi adsorbiți pe suprafața solidului în cantități diferite, în funcție de accesibilitatea acestor ioni din soluție. În consecință, sarcina pe suprafața solidului poate varia (obținând valori pozitive sau negative), iar potențialul

electric la suprafața particulei de AgI este determinat de concentrația (activitatea) ionilor de Ag^+ și I^- în soluție, numiți astfel ioni determinanți de potențial pentru solul AgI.

În linii generale, ionii cei mai strâns asociați suprafeței pot fi concepuți ca fiind localizați în planul cel mai apropiat (*innermost plane*) suprafeței (sau strâns aderați direct pe suprafață), contribuind la sarcina σ_0 și potențialul ψ_0 pe suprafață. Acești ioni sunt atribuiți ionilor principali determinanți de potențial, iar în cazul mineralelor sau (hidr)oxizilor în acest plan sunt acceptați de obicei ionii H^+ și OH^- [7,33,35].

De exemplu, în modelele stratului triplu a formării complexilor pe suprafață acest plan este definit planul zero (*planul suprafeței*, Fig. III.10), în care pot avea loc reacții de protonate, deprotonare și adsorbția specifică a ionilor pe centri activi (poziții/grupări funcționale). În planul intern Helmholtz (PIH), la o distanță de la suprafață, sunt localizați ionii metalelor și liganzilor, atrași la suprafață prin interacții chimice specifice, de asemenea sunt localizați ionii (slab adsorbiți) electrolitului de suport.

Sarcina rezultată de la adsorbția specifică a ionilor în acest strat (stratul intern Helmholtz, definit în hotarele planelor suprafața solidului – planul intern Helmholtz), este σ_1 (sau σ_β , Fig. III.10), iar potențialul electrostatic în planul intern Helmholtz (PIH) este ψ_1 (sau ψ_β). După stratul intern Helmholtz, este conceput stratul extern Helmholtz (definit în hotarele planelor PIH – planul extern Helmholtz, PEH), în care sunt localizați contraionii atrași la suprafață prin forțe electrostatice. Sarcina rezultată în acest strat este σ_2 (sau σ_d , Fig. III.10), iar potențialul electrostatic în planul extern Helmholtz (PEH) este ψ_2 (sau ψ_d).

Analiza distribuirii ionilor și structurii interfeței în proximitatea suprafeței mineralelor și/sau (hidr)oxizilor este rezonabil de efectuat din punctul de vedere a două cazuri sau interfețe ideale, (i) interfața mercur-electrolit și (ii) interfața AgI-soluție [7].

Cum s-a menționat, în modelul „simplu” (de bază) Stern al stratului dublu la interfața mercur-electrolit, sarcina σ_0 și potențialul ψ_0 la suprafața electrodului sunt determinate de sursa exterioară de tensiune constantă aplicată. Sarcina σ_1 este sarcina cauzată de ionii electrolitului legați electrostatic (sau chimic) în planul intern Helmholtz (PIH), iar sarcina σ_2 este atribuită sarcinii în stratul difuz. În cazul interfeței AgI-soluție, sarcina pe suprafață σ_0 se consideră cauzată adsorbției ionilor determinanți de potențial Ag^+ și I^- , iar sarcinile σ_1 și σ_2 sunt

concepute în mod similar pentru interfața mercur-electrolit. În cazul mineralelor sau (hidr)oxizilor, suprafața solidului este considerată similară suprafeței AgI, ionii principali determinanți de potențial H^+ și OH^- (de exemplu, ecuațiile (III.32a) și (III.33a)) formând sarcina pe suprafață σ_0 , iar sarcinile σ_1 și σ_2 sunt concepute în mod similar pentru interfața mercur-electrolit.

În linii generale, modelul „AgI” este, probabil, cel mai simplu și rezonabil model al distribuirii ionilor la interfața minerale (sau (hidr)oxizi) - soluție, deși există anumite incertitudini. De rând cu prezența ionilor principali determinanți de potențial H^+ și OH^- pe suprafață, în *planul zero* (conform modelelor stratului triplu al formării complexilor pe suprafață) pot avea loc reacții de protonate, deprotonare și adsorbția specifică a ionilor pe centri activi (poziții/grupări funcționale). În consecință, este prea dificilă atribuirea ionilor unor plane discrete (concrete), stabile în proximitatea solidului în toate situațiile (structurilor ipotetice în cadrul diferitor modele) [7].

Ionii determinanți de potențial sunt definiți ionii, care determină diferența de potențial electric la interfața solid-lichid. În cazul solului de AgI, ionii determinanți de potențial sunt Ag^+ și I^- , iar diferența de potențial la interfața solid-lichid este determinată conform ecuației Nernst [33,36]:

$$E = E^0 + RT/F[\ln\{Ag^+\} - \ln\{Ag^+\}^0] \quad (III.34)$$

în care E^0 este potențialul de referință și $\{Ag^+\}^0$ este concentrația ionilor de argint la potențialul de referință.

În cazul mineralelor sau (hidr)oxizilor, ionii determinanți de potențial sunt considerați de obicei ionii H^+ și OH^- , deși această deducere uneori necesită anumite precizări. În cazul interfeței oxid - apă, de exemplu pentru oxidul Al_2O_3 , ionii determinanți de potențial pot fi considerați Al^{3+} și O^{2-} , determinând potențialul de suprafață ψ_0 . Întrucât activitățile ambilor ioni sunt mici și puternic dependente de pH, ecuația Nernst poate fi transformată în termenii funcției de pH, considerând concentrația $\{Al^{3+}\}^0$ la valoarea pH-ului în punctul zero sarcini în forma $\{Al^{3+}\}_{PZS}$ [33]:

$$\psi_0 = 2,3RT/3F[\log\{Al^{3+}\} - \log\{Al^{3+}\}_{PZS}] \quad (III.35)$$

Relația dintre concentrația $\{Al^{3+}\}$ și $\{H^+\}$ este determinată din produsul solubilității oxidului Al_2O_3 , astfel ecuația (III.35) poate fi transformată în termenii funcției de concentrația ionilor H^+ . În acest mod, ionii H^+ și OH^- pot fi considerați ca fiind ionii determinanți de potențial la interfața Al_2O_3 -apă.

III.7. Delimitarea straturilor duble a mineralelor argiloase

În linii generale, după comportamentul electrochimic, se evidențiază două categorii de coloizi [9,39]. O categorie include coloizii cu sarcină constantă pe suprafață (interfață complet polarizabilă), altă categorie include coloizii cu potențial electric constant la suprafață (interfață reversibilă).

În cazul când apariția sarcinilor pe suprafață și formarea stratului dublu sunt cauzate de adsorbția ionilor determinanți de potențial, potențialul suprafeței (Ψ_0) este determinat exclusiv de concentrația acestor ioni în soluție, conform ecuației Nernst [9]:

$$\Psi_0 = \frac{KT}{ze} \ln \frac{c}{c_0} \quad (\text{III.36})$$

în care K este constanta Boltzmann, e sarcina electronului, z este valența ionilor determinanți de potențial, c este concentrația acestor ioni în soluție, c_0 fiind concentrația lor în punctul zero sarcini, când $\Psi_0 = 0$.

Din ecuația (III.36) rezultă că pentru asemenea coloizi potențialul suprafeței depinde de concentrația ionilor determinanți de potențial și este constant la concentrație constantă a lor.

Important este faptul că potențialul suprafeței nu este afectat de concentrația (adăugarea) electrolitului indiferent în soluție, atât timp cât concentrația (sau activitatea) ionilor determinanți de potențial nu este afectată de prezența electrolitului indiferent. Invariabilitatea (constanța) potențialului suprafeței de concentrația electrolitului indiferent este, propriu-zis, criteriul de atribuire a coloizilor la categoria de coloizi cu potențial electric constant la suprafață.

Concentrația electrolitului indiferent influențează, însă, asupra sarcinii suprafeței, care se majorează pe măsura creșterii concentrației electrolitului. Analiza acestui efect asupra structurii stratului dublu relevă că stratul difuz (din calculele distribuirii ionilor în stratul difuz, conform ecuației Poisson-Boltzmann (III.22) în cadrul modelului Gouy-Chapman) este concentrat într-o regiune mai apropiată suprafeței (este comprimat spre suprafață), având sarcina netă difuză mai mare cu majorarea concentrației electrolitului [9]. Deși însăși potențialul suprafeței se menține constant, căderea de potențial de la suprafață în soluție devine mai abruptă (este mai mare și, prin urmare, sarcina netă difuză necesară pentru această cădere trebuie să fie mai mare), cauzată de comprimarea stratului difuz sub influența creșterii concentrației electrolitului.

În cazul, când apariția sarcinilor pe suprafață și formarea stratului dublu sunt cauzate de imperfecțiunile în rețeaua cristalină (substituții izomorfe, dislocații în rețea etc.), densitatea de sarcini (sarcini per unitate de suprafață) prezintă o mărime fixă (permanentă) și invariabilă de concentrația electrolitului indiferent [9]. Comprimarea stratului difuz se produce și în acest caz, dar potențialul la suprafață se micșorează cu majorarea concentrației electrolitului, iar căderea de potențial de la suprafață în soluție este mai mică (stratul difuz este mai comprimat spre suprafață și curba dinamicii potențialului pornește de la valori mai mici pe ordonată).

Astfel, analiza structurii stratului dublu (din calculele distribuirii ionilor în stratul difuz, conform ecuației Poisson-Boltzmann (III.22) în cadrul modelului Gouy-Chapman) indică, pentru ambele categorii de coloizi (cu sarcină constantă pe suprafață sau cu potențial electric constant la suprafață), comprimarea stratului difuz cu mărirea concentrației electrolitului indiferent. Efectul concentrației electrolitului, însă, asupra sarcinii și potențialului suprafeței (de asemenea, dinamicii în proximitatea suprafeței) este diferit și depinde de tipul stratului dublu.

Mineralele argiloase în mediu apos mai frecvent au fost interpretate ca sisteme coloidale cu sarcini constante pe suprafață. De fapt, pentru mineralele argiloase este caracteristică prezența eterogenității sarcinii pe suprafață [9,40-42]. Stratul dublu electric dominant este localizat în proximitatea suprafeței bazale a mineralului, caracterizat prin sarcina *intrinsec* constantă (permanentă), $\sigma_0 = \text{constant}$ și $\sigma_0 < 0$. Sarcina negativă pe suprafața bazală este neutralizată de cationii din spațiul inter-lamelar (spațiul între pachetele elementare 1:1 sau 2:1) sau, în termenii stratului dublu, din norul difuz în proximitatea suprafeței bazale.

Pe suprafețele laterale ale mineralelor, adițional, sunt centri polari localizați pe locul legăturilor rupte în stratul octaedric (Al-OH) și tetraedric (Si-OH). Aceste grupări au caracter amfoteric și, în funcție de pH, posedă sarcini pozitive sau negative. Sarcina pe suprafața laterală este neutralizată de contraionii din norul difuz în proximitatea suprafeței laterale. Stratul dublu, localizat în proximitatea suprafeței laterale a mineralelor argiloase, este atribuit categoriei stratului cu potențial electric constant la suprafață, caracterizat prin potențial constant la pH-ul constant, și este definit din ecuația Nernst, în cazul când ionii H^+ și OH^- sunt ionii determinanți de potențial, în forma [40,43,44]:

$$\psi_{0, \text{Sup. Lat}} = 2,303(RT/F) \cdot (pH_{PZS} - pH) \quad (III.37)$$

Stratul dublu, localizat în proximitatea suprafeței bazale a mineralului, este atribuit categoriei stratului cu sarcină constantă pe suprafață (densitatea de sarcină $\sigma_0 = \text{constant}$) și este considerat dominant pentru mineralele argiloase [43,44,40-42]. În linii generale, apariția acestei sarcini ($\sigma_0 < 0$) este cauzată de prezența substituițiilor izomorfe în rețeaua cristalină a mineralelor argiloase.

Se disting două categorii de substituiții izomorfe [25,45]. În cazul când substituițiile izomorfe sunt localizate în stratul tetraedric al mineralelor argiloase, de exemplu atomii Si(IV) sunt substituiți prin atomi de Al(III), sarcina negativă rezultată este redistribuită pe atomii de oxigen a tetraedrului și este localizată la suprafața bazală, prezentând centri pentru formarea complexilor intra-sferici pe suprafață.

În cazul când substituițiile izomorfe sunt localizate în stratul octaedric (de exemplu, atomii de Al(III) sunt substituiți prin atomi de Fe(II) sau Mg(II)), sarcina negativă rezultată este redistribuită pe atomii de oxigen pentru patru tetraedre legate cu un octaedru și este mai puțin localizată la suprafața bazală, prezentând centri pentru formarea complexilor extra-sferici pe suprafață. În consecință, această redistribuire a sarcinii negative intensifică caracterul basic de tipul Lewis (proprietatea donora de electroni) a cavităților ditrigonale a stratului tetraedric.

III.8. Funcția Nernstiană

Variația potențialului Ψ_0 în stratul dublu (căderea de potențial de la suprafață în volumul soluției) termodinamic prezintă variația energiei libere Gibbs ($-\Delta G$), relația lor fiind exprimată conform expresiei [30]:

$$-\Delta G = F \cdot \Psi_0 \quad (\text{III.38})$$

În această formă, variația energiei libere Gibbs prezintă mărimea necesară pentru schimbarea compoziției soluției de la o stare dată până la o stare de referință, când se atinge valoarea $\Psi_0 = 0$ (punctul zero sarcini).

Pentru ionii determinanți de potențial H^+ și OH^- , variația potențialului, până la starea de referință cu activitățile ionilor $\{H_0^+\}$ și $\{OH_0^-\}$ atinse în punctul zero sarcini, se prezintă (în cadrul modelului Gouy-Chapman, ecuațiile III.23a-III.23d) conform ecuației Nernst în forma:

$$-\Delta G = F \Psi_0 = RT \cdot \ln \frac{\{H^+\}}{\{H_0^+\}} = RT \cdot \ln \frac{\{OH_0^-\}}{\{OH^-\}} \quad (\text{III.39a})$$

sau

$$\psi_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{\{H^+\}}{\{H_0^+\}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\{OH^-\}}{\{OH_0^-\}} \quad (III.39b)$$

Conceptual, ecuația Gouy-Chapman simplifică relația dintre variația potențialului Ψ_0 și energia liberă Gibbs. De menționat că, în cazul titrării bazei slabe în prezența suspensiei de argile (Ca-, Al-montmorilonit, sepiolit), termodinamica echilibrului este mult mai complexă. O interpretare mai profundă a echilibrului acido-bazic în suspensie se obține, în opinia [31], utilizând constantele aparente de echilibru și variațiile energiei libere Gibbs parțiale pentru speciile protonate și neutre, însă soluționarea matematică este mult mai dificilă.

Ecuația (III.39b) poate fi transformată în termenii pH-ului în punctul zero sarcini (pH_{PZS}), obținând potențialul suprafeței [30,33,39,46-52]:

$$\psi_0 = 2,3(RT/F) \cdot (pH_{PZS} - pH) \quad (III.40)$$

Raportul RT/F la temperatura $T = 298$ K constituie cca 0,0255 V, astfel se obține:

$$\psi_0 = 0,059 (pH_{PZS} - pH) \quad (III.41a)$$

Sau obținând mărimea pH_{PZS} :

$$pH_{PZS} = \psi_0/0,059 + pH \quad (III.41b)$$

Din îmbinarea ecuației Gouy-Chapman în forma (III.13) și ecuațiile (III.41) se obține mărimea pH_{PZS} , având calculate mărimile densității de sarcini pe suprafața solidului (σ_s) din curbele de pH sau poate fi estimată densitatea de sarcini, având cunoscute valorile pH_{PZS} [46,47], de exemplu:

$$\sigma_s = [8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0,5} \cdot \text{SINH}(zF 0,059 (pH_{PZS} - pH)/2RT) \quad (III.42)$$

în care mărimea densității de sarcini pe suprafață este exprimată în unități $C \cdot m^{-2}$ și funcția hiperbolică $\text{SINH}(x)$ este adimensională.

Ecuațiile (III.41), accentuează aspecte importante [30]. În ansamblu, mărimea pH-ului în punctul zero sarcini (pH_{PZS}) devine o măsură a acidității/bazicității suprafeței hidratate a solidului. Variația compoziției soluției la interfața solid – lichid poate fi descrisă funcție de variația pH-ului, înlocuind potențialul ca variabilă prin pH-ul ca variabilă (pentru ionii determinanți de potențial H^+ și OH^-). În mod ideal, la variația pH-ului cu o unitate, variația potențialului ψ_0 trebuie să constituie 59 mV (25°C).

Pentru potențiale mici, densitatea de sarcini pe suprafață poate fi exprimată în cadrul modelului Gouy-Chapman, aplicând ecuația simplificată (III.14). În acest caz, densitatea de sarcini pe suprafața solidului, luând în seamă valoarea potențialului din expresia (III.41a), este exprimată în forma:

$$\sigma_s = -(\epsilon k/4\pi) \cdot 0,059 \cdot (\text{pH} - \text{pH}_{\text{PZS}}) \quad (\text{III.43})$$

Astfel, cu mărirea pH-ului, crește sarcina negativă pe suprafață, în consecință crește capacitatea de adsorbție a cationilor, iar capacitatea de adsorbție a anionilor crește cu micșorarea pH-ului. În cazul, când mărirea pH-ului soluției este apropiată valorii pH_{PZS} , dependența sarcinii suprafeței funcție de pH este liniară.

De fapt, în privința în ce măsură dependența potențialului suprafeței, funcție de pH, este apropiată funcției Nernst (variație cu 59 mV per unitate de pH), în cazul mineralelor există anumite incertitudini [7].

În cazul solului AgI, activitățile ionilor Ag^+ și I^- pe suprafața solidului sunt constante (fixate) prin prezența acestor ioni în volumul soluției, de aceea diferența de potențial la interfața solid-soluție variază funcție de activitatea ionilor Ag^+ și I^- în soluție, conform ecuației Nernst [7,53]:

$$\Delta\psi = \frac{RT}{z_i F} \ln a_i \quad (\text{III.44})$$

În cazul mineralelor, activitățile ionilor H^+ și OH^- pe suprafață nu sunt fixate în așa mod, iar variația potențialului la suprafață funcție de activitatea ionilor H^+ în soluție depinde de proprietățile chimice și electrostatice a interfeței [7].

Este mult mai dificil de a obține măsurători directe pentru variația potențialului la interfață, de exemplu pentru oxizii cu proprietăți de izolatori (cu conductivități electrice foarte scăzute, de exemplu oxizi de aluminiu, silice), în comparație în cazul conductorilor cum este AgI. De exemplu, pentru (hidr)oxizii fierului (goetit, hematită, cu proprietăți de conductor) variația potențialul suprafeței funcție de pH corespunde întocmai funcției Nernst, ecuațiile (III.41) [49-51].

Pentru oxidul de aluminiu, dependența potențialului suprafeței ψ_0 de pH este neliniară și nu corespunde funcției Nernst [54]. Se constată că panta (derivata) dependenței potențialului ψ_0 de pH este < 59 mV pe tot intervalul de pH. Cele mai mici valori (de ordinul 48 mV/pH) au fost înregistrate în apropiere de punctul zero sarcini (pH_{PZS} 8,0). La valori ale pH-ului mai mici decât pH_{PZS}

panta crește până la 56 mV/pH, iar în domeniul $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZS}}$ panta crește până la 53 mV/pH. Rezultatele sunt interpretate ca fiind, mai probabil, un indiciu al formării complexilor (sau asociațiilor ionice) între contra-ionii din soluție și grupările aluminole pe suprafața mineralului [33,54-57].

III.9. Capacitatea electrică

III.9.1. Modelul Stern

O caracteristică importantă a stratului dublu electric este capacitatea electrică, exprimată în formă integrală sau diferențială. În modelul Gouy-Chapman capacitatea electrică integrală prezintă raportul densității de sarcini pe suprafața solidă, σ_s , la valoarea potențialului suprafeței, Ψ_0 , [6]:

$$C = \sigma_s / \Psi_0 \quad (\text{III.45})$$

Capacitatea electrică diferențială poate fi calculată din ecuația Gouy-Chapman, de exemplu diferențiind după Ψ_0 ambele părți a ecuației (III.10), obținând:

$$\partial \sigma_s / \partial \Psi_0 = \sqrt{\frac{\epsilon n K T}{2\pi}} \cdot \frac{zF}{2RT} \cdot \left(e^{\frac{zF\Psi_0}{2RT}} + e^{\frac{-zF\Psi_0}{2RT}} \right) \quad (\text{III.46})$$

Pentru potențiale nu prea mari ($\Psi_0 \ll 25$ mV sau $y_0 \ll 1$ în expresia III.1, pentru electroliți binari 1-1), capacitatea electrică integrală sau diferențială este determinată din ecuația (III.14) conform relației:

$$C \approx \sigma_s / \Psi_0 \approx \epsilon k / 4\pi \quad (\text{III.47})$$

În această situație (la concentrații mici, de ordinul 0,001 M), mărimile densității de sarcini pe suprafața solidului și potențialul suprafeței sunt direct proporționale (la valori mici Ψ_0 , satisfăcător până la 50-75 mV [15]). Stratul dublu poate fi conceput asemănător unui condensator (având distanța între plăci $1/k$), cu o capacitate electrică constantă. Pentru potențiale mai mari, densitatea de sarcini pe suprafața solidului crește neliniar funcție de Ψ_0 și capacitatea stratului dublu de asemenea se majorează.

În modelul Stern, densitatea de sarcini (valoarea absolută) pe suprafața solidului este egală cu suma densităților de sarcini în stratul compact și în stratul difuz, ecuația (III.21):

$$|\sigma_s| = \sigma_c + \sigma_g \quad (\text{III.48})$$

În acest caz, densitatea de sarcini σ_c pentru stratul compact este definită conform ecuației Stern (III.20). Potențialul Ψ_δ prezintă potențialul electric la hotarul dintre stratul compact și cel difuz, situat în planul la distanța δ de la suprafață. Pentru potențiale nu prea mari, gradientul de potențial ($d\Psi/dx$) în stratul compact de grosimea δ , este apropiat mărimii raportului $(\Psi_0 - \Psi_\delta)/\delta$ și densitatea de sarcini pentru acest strat poate fi aproximată în modul următor [6,15,20]:

$$\sigma_c \approx (\epsilon^l/4\pi\delta) \cdot (\Psi_0 - \Psi_\delta) \quad (\text{III.49a})$$

În sistemul de unități SI produsul $I \cdot 10^3$ semnifică per m^3 , iar densitatea de sarcini în stratul compact este exprimată în forma:

$$\sigma_c \approx (\epsilon^l/4\pi\delta) \cdot (\Psi_0 - \Psi_\delta) \cdot I \cdot 10^3 \quad (\text{III.49b})$$

În aceste condiții, capacitatea stratului compact Stern, C_s , este aproximată conform expresiei:

$$C_s \approx \sigma_c / (\Psi_0 - \Psi_\delta) \approx \epsilon^l/4\pi\delta \quad (\text{III.49c})$$

Constanta dielectrică ϵ^l poate fi definită din produsul constantei dielectrice locale ϵ_r^l (în stratul compact) și permitivității vidului ϵ_0 , ecuația (III.57).

După stratul compact în modelul Stern urmează stratul difuz Gouy, pornit din planul potențialului Ψ_δ și având densitatea de sarcini σ_g , capacitatea stratului difuz fiind:

$$C_g = \sigma_g / \Psi_\delta \quad (\text{III.50a})$$

Pentru potențiale nu prea mari ($\Psi_0 \ll 25$ mV sau $y_0 \ll 1$, pentru electroliți binari 1-1), capacitatea stratului difuz poate fi exprimată similar expresiei (III.47):

$$C_g \approx \epsilon k/4\pi \quad (\text{III.50b})$$

Mărimea k (parametrul Debye, ecuația (III.2) este estimat conform ecuației (III.15a).

Formal, modelul Stern a stratului dublu electric semnifică două condensatoare unite în serie, iar capacitatea electrică totală (capacitatea integrală) poate fi exprimată conform relației [6,15,20]:

$$1/C = 1/C_s + 1/C_g \quad (\text{III.51})$$

unde C_s este capacitatea stratului compact și C_g este capacitatea stratului difuz.

Capacitatea stratului difuz mult mai puternic depinde de concentrația electrolitului, față de capacitatea stratului compact [6,15]. În cazul când

capacitatea unui condensator depășește mult capacitatea celuilalt, atunci capacitatea totală practic se egalează capacității condensatorului cu valori mai mici. Pentru soluții diluate și potențiale la suprafață nu prea mari (electroliți binari 1-1), stratul dublu după structură se apropie modelului Gouy-Chapman, iar capacitatea totală poate fi considerată egală capacității stratului difuz Gouy ($C \approx C_g \approx \epsilon k / 4\pi$, ecuația III.50b). La creșterea concentrației soluției, capacitatea stratului difuz, C_g , devine destul de mare, astfel că structura stratului dublu se va apropia de modelul Helmholtz și capacitatea totală practic se egalează capacității stratului compact Stern ($C \approx C_s \approx \epsilon l / 4\pi \delta$, ecuația III.49c).

În modelul Grahame [6,10], stratul compact este conceput din două straturi, stratul intern Helmholtz și stratul extern Helmholtz. Potențialele în planul intern Helmholtz și planul extern Helmholtz nu sunt definite analitic în modelul Grahame (experimental este determinat doar raportul lor), de aceea capacitățile straturilor sunt exprimate în forme apropiate expresiei (III.49c) pentru stratul Stern. Capacitatea stratului intern Helmholtz prezintă raportul:

$$C_i = \frac{\sigma}{\psi_0 - \psi_{H_i}} \quad (\text{III.52a})$$

Capacitatea stratului extern Helmholtz fiind:

$$C_e = \frac{\sigma}{\psi_0 - \psi_{H_e}} \quad (\text{III.52b})$$

unde σ și Ψ_0 sunt densitatea de sarcini și potențialul pe suprafața solidului, Ψ_{H_i} și Ψ_{H_e} sunt potențialele în planul intern Helmholtz și planul extern Helmholtz.

După planul extern Helmholtz, în modelul Grahame urmează stratul difuz Gouy, așa cum prevede teoria Stern (Fig. III.5), iar capacitatea diferențială este determinată conform expresiei (III.46), înlocuind potențialul de suprafață Ψ_0 prin Ψ_δ în planul extern Helmholtz:

$$\partial \sigma_s / \partial \Psi_\delta = \sqrt{\frac{\epsilon n K T}{2\pi}} \cdot \frac{zF}{2RT} \cdot \left(e^{\frac{zF\Psi_\delta}{2RT}} + e^{\frac{-zF\Psi_\delta}{2RT}} \right) \quad (\text{III.52c})$$

Calcululele capacității stratului dublu conform modelului Gouy-Chapman (aplicând ecuația III.47 pentru electroliți binari 1-1, cu ioni monovalenți, la concentrația soluției 1 N) indică valori foarte înalte a capacității, de ordinul $C=200 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Valorile experimentale însă se dovedesc de circa zece ori mai

mici [6,10]. Astfel, capacitatea stratului dublu conform acestui model este mult supraestimată. Structura stratului dublu electric este mult simplificată în acest model, una din cauze fiind neglijarea dimensiunilor ionilor.

În modelul Stern se exclude această supraestimare, atribuind stratului compact valorile mai înalte a capacității. În viziunea modelului (uneori numit modelul „simplu” Stern), primul strat de ioni (contraioni) nu este direct aderat la suprafața solidului, ci este localizat la o distanță δ de la suprafață în soluție. Căderea de potențial de la suprafață Ψ_0 în soluție este constituită din căderea (diferența $\Psi_0 - \Psi_\delta$) în stratul de grosimea δ (numit stratul compact Stern sau *condensator molecular*) și căderea potențialului Ψ_δ (localizat în planul la distanța δ) în stratul difuz. În versiunea inițială a teoriei Stern capacitatea condensatorului molecular era considerată constantă, ceea ce conform lui Overbeek [6], este insuficient argumentat, or această capacitate trebuie să depindă de proprietățile specifice ale ionilor și va fi diferită în intervalul până și după punctul zero sarcini (PZS) pe suprafața solidului.

Efectul variabilității capacității condensatorului molecular se înregistrează distinct din curbele electrocapilare la interfața mercur - soluții apoase de electroliți, fiind motivele mai multor încercări de modificare a teoriei Stern (mai cu seamă, pentru interpretarea stratului dublu la suprafața mercurului). Pentru a lua în seamă variabilitatea capacității condensatorului molecular, Philpot [58] și Frumkin [59] folosesc diferite capacități pentru anioni și cationi, iar Bikerman [60] modifică ecuația Stern considerând efectul volumului ionilor, de asemenea introducând suplimentar un termen pentru a lua în seamă modificarea constantei dielectrice a mediului (substituirea moleculelor de apă cu ioni la adsorbția lor în stratul compact). În modelul Grahame [10,11] (de asemenea pentru interpretarea stratului dublu la interfața mercur - soluții apoase de electroliți), stratul compact este conceput din două straturi, stratul intern Helmholtz și stratul extern Helmholtz (Fig. III.5). Capacitatea stratului intern Helmholtz este interpretată ca mărime constantă, iar capacitatea stratului între suprafața mercurului și planul extern Helmholtz în soluție variază, în dependență de mărimea densității de sarcini la suprafața mercurului.

Analize comparative a dinamicii capacității diferențiale, calculate din curbele electrocapilare la interfața mercur - soluții apoase de electroliți aplicând diferite modele (Gouy-Chapman, Stern și variantele modificate de Frumkin [59], Bikerman [60], Grahame [10]), duc la concluzia că nici una din aceste teorii

nu poate fi aplicată pe un domeniu larg de potențiale și concentrații [6]. Teoria Gouy-Chapman duce la supraestimarea capacității (cu excepția cazurilor pentru soluții foarte diluate și potențiale foarte mici). Teoria Stern duce la rezultate satisfăcătoare pentru un domeniu mijlociu de potențiale (+0,5 ÷ -0,5 V) și concentrații (10^{-4} ÷ 10^{-1} N). Varianta Bikerman mai bine interpretează rezultatele, decât teoria Stern, la concentrații ridicate ale electrolitului și potențiale mijlocii. Metodele Grahame și Frumkin duc la rezultate apropiate. Nici una din aceste teorii (Gouy-Chapman, Stern și variantele modificate de Frumkin [59], Bikerman [60], Grahame [10]) nu poate fi aplicată pentru potențiale înalte ($\pm 1-2$ V), când la interfața mercur - soluții sunt înregistrate capacități mari ale stratului dublu.

III.9.2. Modelul stratului triplu

În modelul stratului triplu (sau modelele în 3-plane la interfața mercur - electrolit) sunt incluse două straturi Helmholtz, stratul intern Helmholtz (definit în hotarele planelor suprafața solidului-planul intern Helmholtz, PIH) și stratul extern Helmholtz (definit în hotarele planelor PIH-planul extern Helmholtz, PEH). Aceste straturi sunt considerate ca două condensatoare plate paralele, având capacitățile C_1 și C_2 (Fig. III.10), iar relațiile dintre sarcina (σ_0 și σ_1 sau σ_β) și potențialul (ψ_1 sau ψ_β și ψ_2 sau ψ_d) în aceste straturi sunt următoarele [13,43,61,91]:

$$\sigma_0 = C_1(\psi_0 - \psi_1) \quad (\text{III.53a})$$

$$\sigma_1 = C_1(\psi_1 - \psi_0) + C_2(\psi_1 - \psi_2) \quad (\text{III.53b})$$

$$\sigma_2 = C_2(\psi_2 - \psi_1) \quad (\text{III.53c})$$

Stern, în modelul stratului dublu la interfața mercur-electrolit, a ignorat stratul extern Helmholtz și capacitatea C_2 (considerând aceasta o eroare nesemnificativă), în consecință s-a admis că potențialele ψ_2 și ψ_1 sunt egale (Fig. III.3). Astfel, în modelul „simplu” Stern (sau modelul de bază Stern), capacitatea electrică totală a stratului dublu, C_T , prezintă suma capacităților a două condensatoare în serie [7,38,61]:

$$C_T^{-1} = C_1^{-1} + C_d^{-1} \quad (\text{III.54})$$

unde C_1 este capacitatea stratului intern Helmholtz (în hotarele planelor suprafața solidului-planul intern Helmholtz, PIH), C_d este capacitatea (diferențială) a stratului difuz.

În modelul stratului triplu, sarcina pe suprafața solidului, σ_0 , nu depinde de capacitatea C_2 a stratului extern Helmholtz (definit în hotarele planelor PIH-planul extern Helmholtz, PEH). Cu toate acestea, mărimea C_2 prezintă o caracteristică foarte importantă, mai cu seamă sub aspectul predicției potențialului zeta ζ la distanța δ' de la suprafață în soluție (de exemplu, Fig. III.4).

La valori mici ale capacității stratului extern Helmholtz (de ordinul C_2 0,2 F·m⁻²), distanța între planul intern Helmholtz (planul β , Fig. III.10) și planul extern Helmholtz (planul d) mai probabil crește și poate fi influențată de dimensiunile ionilor electrolitului localizați în planul β [43,62]. Valoarea capacității C_1 a stratului intern Helmholtz (în hotarele planelor suprafața solidului-planul intern Helmholtz, sau între 0-planul și β -planul) este influențată de mai mulți factori, incluzând dimensiunile și starea de hidratare a ionilor localizați în planul β , de asemenea proprietățile dielectrice ale solidului [63,64]. Pentru minerale, având constantele dielectrice mari (rutil, anataz, magnetită), valorile capacității C_1 cresc în șirul descreșterii razei cristalografice a cationilor electrolitului (de exemplu, în șirul $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Li}^+$), în planul β formându-se complecși intra-sferici cu ionii dehidratați. Pentru mineralele, având constantele dielectrice mici (hematit, goetit, oxid de aluminiu, cuarț, silice amorfă), valorile capacității C_1 cresc în șirul descreșterii razei cationilor hidratați (de exemplu, în șirul $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$), în planul β formându-se complecși extra-sferici cu ionii hidratați.

III.9.3. Modelul capacității constante

Modelul capacității constante (CC) prezintă un caz-limită a modelului „simplu” Stern la tărie ionică înaltă [7], structura stratului dublu fiind apropiată modelului Helmholtz. În acest caz, relația dintre sarcina la suprafață, σ_0 (mol·L⁻¹), și potențialul la suprafață, ψ_0 (V), este liniară [28]:

$$\sigma_0 = C \cdot \psi_0 \quad (\text{III.55})$$

Mărimea C în această ecuație este constantă (în unități de măsură a capacității electrice integrale, F·m⁻²), definită în acest model capacitatea stratului dublu.

Această capacitate, C , depinde de compoziția soluției și proprietățile de suprafață a solidului, relația dintre sarcina la suprafață și potențialul la suprafață în modelul capacității constante fiind prezentată în modul [28,33,34,37,61,65-69]:

$$\sigma_0 = \frac{C \cdot S \cdot \rho}{F} \psi_0 \quad (\text{III.56})$$

unde C este capacitatea electrică integrală ($\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$), S este suprafața specifică a solidului ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ρ este conținutul fazei solide în suspensie ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), F este constanta Faraday.

Relația (III.56) sugerează o dependență reciprocă a mărimilor C și S , valorile mai mari ale suprafeței specifice a solidului în suspensie implică mărimi mai mici (și mai rezonabile) ale capacității stratului dublu [70]. Această dependență reciprocă a mărimilor capacității (C) și suprafeței (S) sugerează că, pentru ajustarea modelului la datele experimentale, ca parametru ajustabil matematic poate fi aplicat produsul mărimilor ($C \cdot S$), ceea ce simplifică calculele [70].

Valorile capacității în cadrul modelului CC sunt determinate prin metoda grafică, din dependența constantelor de protonare – disociere (constantelor intrinsec, K_{intr}) funcție de sarcina pe suprafață estimată din curbele de pH, detaliile determinării parametrilor modelului fiind descrise într-un șir de lucrări [7,25,28,70-73].

Inconveniența modelului CC constă în faptul că valorile capacității, estimate din aceste funcții până (C_+) și după (C_-) atingerea punctului zero sarcini sunt diferite și variază foarte mult [69]. În ansamblu, valorile capacității în cadrul acestui model pentru un șir de solizi (oxizi de aluminiu și fier, minerale argiloase, soluri) sunt acceptate de același ordin, având mărimea $1,06 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ [33,71,74].

Inconveniența menționată este caracteristică și pentru modelul stratului triplu (MST), valorile capacității estimate din dependența grafică a constantelor de protonare – disociere funcție de sarcina pe suprafață fiind diferite până și după atingerea punctului zero sarcini, de asemenea variind în funcție de pH și tăria ionică [37].

În mod ideal, toate proprietățile fizico-chimice în cadrul unui model mecanicist (ce ține de mecanism) a interfeței mineral-soluție ar trebui să poată fi determinate experimental direct, fără a fi necesară ajustarea matematică a modelului pentru estimarea unor parametri. Capacitățile electrice, rezultate din segregarea sarcinilor pe anumite plane discrete în stratul dublu electric, nu pot fi măsurate direct, din care cauză în modelările matematice capacitatea stratului compact, C_1 , este considerată ca un parametru de ajustare [61] sau este fixat, de exemplu de ordinul $C_1 = 1,7 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ pentru rutil [75], pentru goetit de

ordinul $0,99 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ [35,38], $3,9 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ pentru silice (SiO_2) [51]. În modelul stratului triplu (MST), valoarea capacității C_1 a stratului intern Helmholtz (în hotarele planelor suprafața solidului – planul intern Helmholtz, sau între 0-planul și β -planul) este ajustată matematic, iar capacitatea C_2 a stratul extern Helmholtz (definit în hotarele planelor PIH – planul extern Helmholtz, sau între β -planul și d-planul) este fixată la valoarea $0,2 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ [37].

III.10. Constanta dielectrică

III.10.1. Constanta dielectrică în stratul compact

Constanta dielectrică a mediului sau permitivitatea mediului, ε , se definește din produsul [76]:

$$\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \quad (\text{III.57})$$

unde ε_r este permitivitatea relativă a mediului (pentru apă, la temperatura de 25°C $\varepsilon_r = 78,3$), iar ε_0 este permitivitatea vidului, egală cu $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Prin urmare, permitivitatea mediului (apei) la temperatura de 25°C constituie $692,8 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

Constantele dielectrice în diferite medii, în funcție de temperatură, sunt mărimi tabelate. În cazul suspensiilor apoase (de exemplu, a mineralelor argiloase), în cadrul modelului stratului dublu electric Gouy-Chapman se utilizează constanta dielectrică, ε , pentru apă la temperatura corespunzătoare [25,30].

În cadrul modelului Stern, capacitatea stratului compact Stern, C_s , este aproximată (pentru potențiale nu prea mari) conform expresiei (III.49c), în care constanta dielectrică, ε^l , este definită din produsul constantei dielectrice locale ε_r^l (în stratul compact) și permitivității vidului ε_0 [25]:

$$\varepsilon^l = \varepsilon_r^l \cdot \varepsilon_0 \quad (\text{III.58})$$

Constanta dielectrică locală ε_r^l în stratul compact se consideră a fi mult mai mică, decât mărimea permitivității relative a mediului ε_r (apei) în volumul soluției [15,20,30].

În linii generale, este incontestabil faptul că straturile de apă în proximitatea suprafeței solidului având diferite (hidr)oxi-grupări, cum sunt suprafețele mineralelor argiloase sau (hidr)oxizilor, posedă mărimi ale constantei dielectrice (sau permitivitatea relativă, ε_r) mult mai mici, în comparație cu permitivitatea relativă a apei în volumul lichidului.

Studiile proprietăților dielectrice a apei adsorbite pe minerale argiloase și oxizi [80-82] sugerează că pentru monostratul de apă (sau primele 1-2 straturi) la suprafața solidului sunt caracteristice valori ale constantei dielectrice de ordinul $\epsilon_r = 4$, aceste valori crescând brusc cu mărirea numărului de straturi de apă.

Grosimea stratului de apă, care direct poate fi influențată în câmpul suprafeței mineralelor argiloase, se consideră destul de mică, de exemplu $< 10 \text{ \AA}$ [83] sau considerată de ordinul $\sim 5 \text{ \AA}$ [9] sau de ordinul a 1-2 [9] până la 3-4 [84] straturi (diametre) de apă.

Modelările matematice [13,14,85,86] sugerează discontinuitatea caracteristicilor stratului dublu a mineralelor argiloase, funcție de distanța de la suprafață în volumul fazei lichide, profilul acestei discontinuități evidențiindu-se de la stratul de 1-2 diametre a moleculelor de apă (cu grosimea 3-6 $\text{\AA}$), având constanta dielectrică a mediului joasă (de ordinul $\epsilon_r = 7,83$), fiind de cca 10 ori mai mică decât permitivitatea relativă a apei.

III.10.2. Corecții la modelul Gouy-Chapman

Cum s-a menționat, modelul Gouy-Chapman este prezentat ca un caz mai simplu a interpretării dinamicii potențialului electric în volumul soluției, funcție de distanța de la suprafața solidului, exprimată în mod general conform expresiei (III.1). Constanta dielectrică în cadrul acestui model este considerată egală cu mărimea constantei dielectrice a apei la temperatura corespunzătoare și este considerată invariabilă de distanța de la suprafață în volumul fazei lichide [21]. În acest model, factorul Boltzmann exprimă doar energia potențială a unui ion în câmpul electric al stratului dublu.

În vederea perfectării modelului, Bolt [48] analizează, suplimentar la energia potențială, influența (i) energiei de interacțiune coulombiană între ioni, (ii) energiei de polarizare a ionilor în câmp electric și (iii) energiei de repulsie a ionilor, obținând ecuația *corectată (extinsă)* a stratului dublu.

Pentru corecția energiei de polarizare a ionilor în câmp electric, s-a luat în considerare efectul forței câmpului electric (mai cu seamă în imediata apropiere de suprafața solidului) asupra constantei dielectrice a mediului. Relația între constanta dielectrică și forța câmpului electric este exprimată conform Grahame [87], aplicând ecuația empirică:

$$D = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + q(dy/dx)^2} + \epsilon_\infty \quad (\text{III.59})$$

în care q este o constantă ($\sim 0,75 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$), ϵ_∞ este constanta dielectrică la o forță infinită a câmpului electric, iar ϵ_0 este constanta dielectrică la o forță zero a câmpului electric.

În mod similar modelului Gouy-Chapman, potențialul electric este funcție doar de distanța (x) de la suprafața solidului (suprafață plată, de dimensiuni infinite), iar mărimile y și y_0 sunt definite pentru condițiile limită din expresia (III.3) aplicată pentru modelul Gouy-Chapman.

Ecuția empirică (III.59) poate fi direct (sau cu anumite simplificări [48]) aplicată, înlocuind constanta dielectrică în ecuațiile folosite la deducerea ecuației obișnuite Gouy-Chapman, ecuația (III.8).

Analiza dinamicii constantei dielectrice, folosind ecuația (III.59) a apei în straturile de hidratare a ionilor funcție de distanța de la centrul ionului, indică o mărime a constantei dielectrice practic constantă, din volumul soluției până la distanța de $\sim 5 \text{ \AA}$ până la centrul ionului, la distanțe mai mici constanta dielectrică brusc scade la valorile 3-6 [88].

Această dinamică sugerează prezența ionilor în soluție (ioni hidratați) în formă de o „cavitate ionică” sferică, având o rază de 2-3 $\text{\AA}$ și constanta dielectrică de ordinul 3-6 în interiorul „cavității ionice” sferice.

De menționat că, în cazul aplicării modelului Stern pentru evaluarea caracteristicilor electrice a sistemelor coloidale a argilelor, grosimea stratului compact δ (stratului Stern) este considerată echivalentă grosimii a două monostraturi de apă adsorbită ($\sim 5 \text{ \AA}$), având constanta dielectrică (ϵ^1) de asemenea de ordinul 3-6 [9].

Analize comparative a rezultatelor, folosind ecuația Gouy-Chapman în forma obișnuită (*necorectată*) și în forma *corectată*, relevă deosebiri ne semnificative, în condițiile când densitatea de sarcini pe suprafața particulelor coloidale nu depășește $\sim 2 \cdot 10^{-7} \text{ mechiv/cm}^2$ (de ordinul $20 \text{ \muCoulomb/cm}^2$), sugerând că ecuația Gouy-Chapman în aceste condiții poate fi folosită în forma obișnuită [48,88].

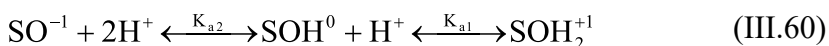
La valori mai mari ale densității de sarcini se recomandă utilizarea ecuației *corectată*, mai cu seamă pentru sistemele coloidale, pentru care proprietățile de suprafață pot fi influențate de echilibrele schimbului ionic, de exemplu pentru soluri sau argile.

III.11. Centrii activi pe suprafață

III.11.1. Densitatea centrilor

Studiile din ultimele decenii evidențiază interesul deosebit față de procesele sorbționale la interfața minerale-apă, or aceste fenomene dirijează în mare măsură distribuirea metalelor grele și materiei organice în mediul acvatic, soluri etc. O categorie aparte în lista modelelor existente pentru descrierea proceselor sorbționale pe suprafețe eterogene (la interfața mineral-apă) constituie *modelele complexșilor pe suprafață (MCS)*, ca modele chimice macroscopice bazate pe descrierea stratului dublu în contextul formării anumitor complexi pe suprafața solidului. Parametrii în MCS sunt ajustați (ajustarea predicțiilor teoretice datelor experimentale în mod grafic) conform datelor experimentale din titrări pH-metrice, în condițiile unui interval larg de pH, tărie ionică, concentrații a solidului, metalelor grele etc. Totuși, veridicitatea MCS din asemenea condiții pare insuficient argumentată. De exemplu, utilizarea MCS în îmbinare cu modelul stratului triplu (MST) permite, în unele opinii [89-91], de a evidenția două mecanisme de formare a complexșilor în procesele sorbționale a metalelor, complexi „extra-sferici” („outer-sphere”) dependenți de tăria ionică și complexi „intra-sferici” („inner-sphere”) independenți de tăria ionică în soluție. Aceleași date experimentale, însă, pot fi descrise în măsură egală aplicând diferite MCS, sugerând că doar ajustarea predicțiilor teoretice datelor experimentale (de exemplu, din titrări pH-metrice) nu poate fi un criteriu suficient pentru interpretarea mecanismului sorbțional adecvat [74].

Densitatea de centri, N_s , se consideră un parametru important în modelele complexșilor pe suprafață, ca măsură a cantității grupărilor funcționale reactive pe suprafața solidului [43]. În viziunea modelelor 2-pK, pe suprafața solidului se admite existența unui tip de grupări funcționale (convențional, SOH^0), care pot fi supuse reacțiilor acido-bazice amfoterice în două etape de protonare [36,45,65,67,92]:



În consecință, pe suprafață se pot forma sarcini pozitive, negative sau poziții neutre electric, în funcție de reacția mediului (pH).

Notând numărul de poziții (centri activi, grupări funcționale) per unitate de suprafață a solidului prin $n_{\text{SOH}} = [\text{SOH}]^0$, $n_{\text{SOH}_2^+} = [\text{SOH}_2^+]$ și $n_{\text{SO}^-} = [\text{SO}^-]$, ecuația bilanțului material pentru grupările hidroxilice pe suprafața solidului este prezentată [7,74]:

$$N_S = n_{\text{SOH}_2^+} + n_{\text{SOH}^0} + n_{\text{SO}^-} \quad (\text{III.61})$$

unde N_S este densitatea centrilor activi (grupărilor funcționale) per nm^2 de suprafață.

Concentrația centrilor (grupelor funcționale reactive) pe suprafață, N_T ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), este calculată conform relației [37,43,93]:

$$N_T = N_S \cdot A \cdot C_S \cdot \frac{1}{N_A} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot 10^{18} = (m_{>\text{SOH}} + m_{>\text{SOH}_2^+} + m_{>\text{SO}^-} + \dots) \quad (\text{III.62})$$

în care A este suprafața specifică ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a solidului, C_S este cantitatea ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) de solid în suspensie, ρ este densitatea ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$) suspensiei, N_A este numărul Avogadro, factorul 10^{18} se folosește pentru transformarea din unități nm^2 în unități m^2 , $m_{>i}$ reprezintă concentrația molară ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) a centrilor de tipul i pe suprafață.

În linii generale, speciile pe suprafața solidului în viziunile MCS sunt interpretate identic speciilor în mediu apos, iar toată informația despre compoziția, cantitatea, densitatea centrilor activi pe suprafața solidă și tipurile lor este, propriu-zis, însumată în mărimea N_S (numărul disponibil, ocupabili, de centri de adsorbție). Compoziția și stabilitatea adsorbantului sau fazelor sorbționale (în cazul unui sistem polimineral), distribuirea/eterogenitatea centrilor de adsorbție pe faze etc. rămân total ascunse (nedefinite) în mărimea N_S .

În modelul sorbțional termodinamic aplicat în [75] se încearcă o interpretare mai largă a echilibrului de adsorbție la interfața mineral-apă, incluzând formarea complexilor pe suprafață, prin aplicarea criteriului minimizării energiei totale Gibbs a sistemului (sau energiei molare standard Gibbs, G^0 , a speciilor pe suprafață), fără a opera cu mărimea N_S . Criteriul aplicat este, mai probabil, insuficient argumentat, or energia Gibbs (G^0) se dovedește a fi dependentă de parametrii capacității electrice a stratului Stern (C_1 în modelul stratului triplu aplicat). În modelările efectuate, capacitatea stratului compact, C_1 , este considerată ca un parametru fixat (de ordinul $C_1 = 1,7 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$).

III.11.2. Densitatea centrilor activi pe suprafața mineralelor argiloase

În modelul Stern mărimea N_S este numărul disponibil (centri ocupabili) de centri de adsorbție. Densitatea centrilor activi (grupărilor funcționale) pe suprafață poate fi estimată experimental din titrări acido-bazice, schimb ionic cu izotopi sau calculată din considerente cristalo-chimice [7,37,43,45,65,66,69,74, 89,94-99].

În modelările matematice [33,35,38,43,44,51,71,72,89], densitatea centrilor activi pe suprafața mineralelor argiloase sau (hidr)oxizilor deseori este considerată ca un parametru fixat (mărimea N_s fiind de ordinul 2-6 centri per nm^2) sau optimizat, prin ajustarea predicțiilor teoretice a modelului datelor experimentale.

Considerând că fiecare poziție ocupată de o moleculă de apă în strat monomolecular este o poziție potențială (disponibilă) pentru prezența unui cation, van Olphen [9] sugerează că numărul de poziții ocupabile (centri disponibili) pe suprafața mineralelor argiloase este cca 10^{15} centri per cm^2 , adică o poziție per $10\text{\AA}^2$ (sau per $0,1\text{ nm}^2$). Această densitate (o poziție per $0,1\text{ nm}^2$ sau $10 \cdot 10^{18}$ centri activi per m^2) este propusă ca densitate standard de centri pentru toate mineralele [100]. În [75] ca mărimi de referință pentru toți solizii sunt considerate valorile N_s egale cu 12 centri activi per nm^2 .

Discuțiile în privința mărimilor N_s sunt, totuși, controversate. Davis și Kent [89] consideră că densitatea de centri pentru toate mineralele naturale este de ordinul 2,3 centri per nm^2 (în comparație cu 10 centri per nm^2 ca densitate standard [9,100]). Densitatea de centri de ordinul 2,3 centri per nm^2 este acceptată pentru (hidr)oxizii de mangan și fier [72,89]. Pentru mineralele argiloase, afinitatea suprafețelor pentru cationi este diferită (de exemplu, pe planul bazal 001 și pe suprafețele laterale a montmorilonitului), de asemenea sunt considerate diferite mărimile N_s pentru aceste suprafețe. Densitatea totală de centri pe suprafața montmorilonitului este considerată de ordinul 2,53 centri per nm^2 , din care pe suprafețele laterale a montmorilonitului sunt localizați 2,3 centri per nm^2 [43,44,89].

Reactivitatea grupărilor aluminole pe suprafața bazală a mineralelor argiloase este considerată mult mai joasă, în comparație cu a grupărilor pe suprafața laterală. Afinitatea grupărilor pe suprafața laterală a smectitelor pentru cationi este considerată mai înaltă, aceste suprafețe având și o densitate de centri activi (grupări aluminole, $>\text{AlOH}$) mai înaltă (2,3 centri per nm^2), în comparație cu suprafața bazală (0,23 centri per nm^2) [43]. În cazul (hidr)oxizilor (de exemplu, ferihidrit), situația poate fi inversă, predominând densitatea centrilor cu afinitate mai joasă [72]. Totuși, deși cu reactivitate mai înaltă, ponderea suprafeței laterale a smectitelor pentru adsorbția cationilor poate fi joasă, întrucât proporția $S_{\text{Lat}}:S_{\text{Baz}}$ (suprafața laterală raportată la suprafața pe planele bazale) se estimează a fi de ordinul 1:9 [43,44,101].

III.12. Modelele complexșilor pe suprafață

III.12.1. Modelul capacității constante

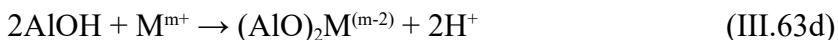
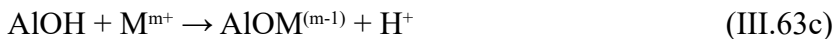
În linii generale, primele elaborări a modelelor complexșilor pe suprafață (MCS) sunt legate de lucrările lui Levine [13], Schindler [102], Stumm [92], Yates [55].

Modelul capacității constante (*modelul CC*, Fig. III.8) se enumeră printre primele modele chimice a complexșilor pe suprafață (MCS), inițiat de Stumm [92], Schindler [102] și dezvoltat în continuare într-un șir de lucrări [28,34,65-68]. Modelul explicit definește speciile, reacțiile chimice la suprafața solizilor și constantele lor de echilibru. Grupările funcționale pe suprafață prezintă grupe hidroxilice (în medie, echivalente), legate cu ionii metalelor hidraților oxizilor (de exemplu, aluminiului sau fierului) sau grupărilor aluminole pe suprafața mineralelor argiloase. Modelul este conceput având la bază următoarele supoziții [33,37,67-69]: (i) adsorbția ionilor se prezintă conform mecanismului schimbului de liganzi, (ii) complexșii pe suprafață sunt de tipul complexșilor intra-sferici (*inner-sphere complexes*), localizați în planul suprafeței, împreună cu protonii și ionii de hidroxil, (iii) ionii electrolitului de suport nu participă în formarea complexșilor pe suprafață, (iv) se admite o relație lineară dintre sarcina pe suprafață, σ_0 , și potențialul la suprafață, ψ_0 .

Reacțiile de protonare sau disociere (deprotonare) a grupărilor aluminole (prezentate în general AlOH , ca grupări pe suprafață în medie echivalente) pe suprafața mineralelor argiloase sunt exprimate conform ecuațiilor [33,34]:



Reacțiile formării complexșilor intra-sferici, localizați în planul suprafeței, includ ecuațiile:



unde M este ionul de metal cu sarcina m^+ , L este un ligand cu sarcina l^- .

Constantele de echilibru (constantele intrinsec) a acestor reacții includ ecuațiile corespunzătoare:

$$K_+(int) = \frac{[AlOH_2^+]}{[AlOH][H^+]} \exp[F\psi_0 / RT] \quad (III.64a)$$

$$K_-(int) = \frac{[AlO^-][H^+]}{[AlOH]} \exp[-F\psi_0 / RT] \quad (III.64b)$$

$$K_M^1(int) = \frac{[AlOM^{(m-1)}][H^+]}{[AlOH][M^{m+}]} \exp[(m-1)F\psi_0 / RT] \quad (III.64c)$$

$$K_M^2(int) = \frac{[(AlO)_2M^{(m-2)}][H^+]^2}{[AlOH]^2[M^{m+}]} \exp[(m-2)F\psi_0 / RT] \quad (III.64d)$$

$$K_L^1(int) = \frac{[AlL^{(l-1)-}][OH^-]}{[AlOH][L^{l-}]} \exp[-(l-1)F\psi_0 / RT] \quad (III.64e)$$

$$K_L^2(int) = \frac{[Al_2L^{(l-2)-}][OH^-]^2}{[AlOH]^2[L^{l-}]} \exp[-(l-2)F\psi_0 / RT] \quad (III.64f)$$

unde R este constanta molară a gazelor ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T – temperatura absolută, ψ_0 este potențialul electrostatic în planul suprafeței, în paranteze pătrate sunt prezentate concentrațiile molare a speciilor ($mol \cdot L^{-1}$).

Ecuațiile bilanțului de masă pentru grupările aluminole (conținutul total $AlOH_T$) pe suprafață și bilanțului sarcinii (densității de sarcini) la suprafață se prezintă conform expresiilor [33,37,69]:

$$[AlOH]_T = [AlOH] + [AlOH_2^+] + [AlO^-] + [AlOM^{(m-1)}] + 2[(AlO)_2M^{(m-2)}] + [AlL^{(l-1)-}] + 2[Al_2L^{(l-2)-}] \quad (III.65a)$$

$$\sigma = [AlOH_2^+] - [AlO^-] + (m-1)[AlOM^{(m-1)}] + (m-2)[(AlO)_2M^{(m-2)}] - (l-1)[AlL^{(l-1)-}] - (l-2)[Al_2L^{(l-2)-}] \quad (III.65b)$$

În partea dreaptă sunt indicate speciile potențiale, posibil formate pe suprafață în procesul protonării-deprotonării grupărilor funcționale și formării complexelor intra-sferici.

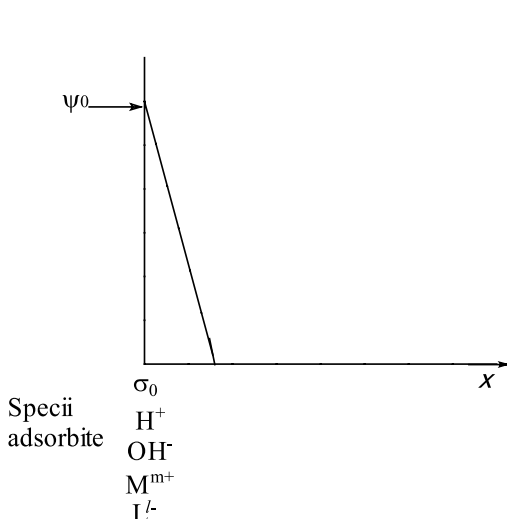


Fig. III.8. Modelul capacității constante (CC). Relația dintre sarcina pe suprafață, σ_0 , și potențialul la suprafață, ψ_0 , este liniară. Speciile adsorbite specific pe suprafață pot include protoni H^+ , ioni de hidroxil OH^- , metale M^{m+} sau liganzi L^- .
Adaptare după [7,33,37,92].

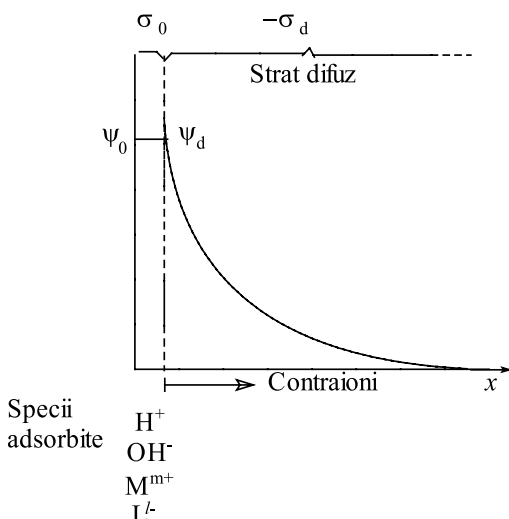


Fig. III.9. Structura interfeței mineral – soluție conform modelului stratului difuz (SD). Speciile adsorbite specific pe suprafață pot include protoni H^+ , ioni de hidroxil OH^- , metale M^{m+} sau liganzi L^- , iar contraionii adsorbiți nespecific (electrostatic) sunt localizați în stratul difuz. Potențialul Ψ_0 , în planul 0 (planul suprafeței), se admite egal cu potențialul în planul stratului difuz ($\psi_0 = \psi_d$), în mod similar modelului Gouy-Chapman pentru interfața mercur-soluție. Căderea de potențial este exponențială în stratul difuz. Adaptare după [37,72,92].

Modul conceput în modelul CC de amplasare a ionilor adsorbiți și sarcinilor localizate în planul electrostatic pe suprafața solidului este apropiat modelului Helmholtz al stratului dublu. Modelul CC, însă, este un model chimic, abordând fenomenul de adsorbție prin definirea speciilor pe suprafață, echilibrului reacțiilor chimice, constantelor de echilibru, ecuațiilor bilanțului de masă și sarcini [37]. Complecșii formați pe suprafață, între grupările funcționale și ionii adsorbiți

specific, nu conțin molecule de apă, ceea ce determină stabilitatea lor înaltă, fiind atribuiți complexilor tari intra-sferici [45]. Totuși, aplicarea modelului este limitată, or acest model nu explică dinamica capacității stratului dublu funcție de potențial sau concentrația electrolitului, fiind recomandat pentru cazurile când ionii specifici adsorbiți formează complexi tari intra-sferici și adsorbția ionilor din soluție puțin depinde de tăria ionică [69]. Cu toate acestea, modelul a fost aplicat pentru adsorbția metalelor de tranziție și anionilor pe minerale argiloase și soluri [33,69], de asemenea pentru adsorbția metalelor și liganzilor pe (hidr)oxizi [89].

III.12.2. Modelul stratului difuz

Modelul stratului difuz (SD, Fig. III.9) a fost elaborat de Werner Stumm și colaboratorii [28,65,92], dezvoltat în continuare de Dzombak și Morel ca model generalizat a interfeței oxid-soluție cu 2 plane electrostatice [72]. Modelul este conceput având la bază următoarele supoziții [37]: (i) toți complexii pe suprafață sunt de tipul complexilor intra-sferici, (ii) ionii electrolitului de suport nu participă în formarea complexilor pe suprafață, (iii) se evidențiază două plane electrostatice la interfața solid-lichid, planul 0 (planul suprafeței) și planul stratului difuz, (iv) H^+ , OH^- și ionii specifici adsorbiți sunt localizați în planul suprafeței, iar contraionii adsorbiți nespecific (electrostatic) sunt localizați în stratul difuz. Potențialul Ψ_0 , în planul 0 (planul suprafeței), se admite egal cu potențialul în planul stratului difuz ($\psi_0 = \psi_d$), în mod similar modelului Gouy-Chapman pentru interfața mercur-soluție (potențialul Ψ_0 în planul Helmholtz corespunde distanței limite de la suprafața solidă a stratului difuz, fiind identificat potențialului Ψ_{Me} pe suprafața electrodului, Fig. III.2).

Ecuatiile reacțiilor de protonare-deprotonare a grupărilor aluminole (prezentate în general $AlOH$, ca grupări pe suprafață în medie echivalente) sau formării complexilor intra-sferici în planul suprafeței oxizilor sau mineralelor argiloase sunt identice ecuațiilor (III.63a) - (III.63f) din modelul CC. Constantele de echilibru (constantele intrinsec) a acestor reacții sunt exprimate identic ecuațiilor (III.64a) - (III.64f) din modelul CC, admitând $\psi_0 = \psi_d$.

Ecuatiile bilanțului de masă pentru grupările aluminole (conținutul total $AlOH_T$) pe suprafața mineralelor argiloase și bilanțului sarcinii (densității de sarcini) la suprafață se prezintă conform expresiilor [33,37,69]:

$$[\text{AlOH}]_T = [\text{AlOH}] + [\text{AlOH}_2^+] + [\text{AlO}^-] + [\text{AlOM}^{(m-1)}] + \\ + [\text{AlL}^{(l-1)-}] + [\text{AlHL}^{(l-2)-}] \quad (\text{III.66a})$$

$$\sigma_0 = \frac{F}{S} \{ [\text{AlOH}_2^+] - [\text{AlO}^-] + (m-1)[\text{AlOM}^{(m-1)}] - \\ - (l-1)[\text{AlL}^{(l-1)-}] - (l-2)[\text{AlHL}^{(l-2)-}] \} \quad (\text{III.66b})$$

În partea dreaptă sunt indicate speciile potențiale, posibil formate pe suprafață în procesul protonării-deprotonării grupărilor funcționale și formării complexelor intra-sferici.

III.12.3. Modelul stratului triplu

Modelul cu 3 plane electrostatice sau modelul stratului triplu (MST), inițiat de Yates [55] ca „model chimic” a modelului Stern-Grahame, a fost dezvoltat în continuare de Davis și colaboratorii [94-96], suplimentat de Hayes și colaboratorii [90,103,104] definind complexii intra-sferici în planul suprafeței, de asemenea de Sverjensky și colaboratorii [62,97,105] definind adsorbția ionilor electrolitului.

Modelul este conceput, având următoarele supoziții [7,33,37,43,61]: (i) protonii și ionii de hidroxil formează complexi intra-sferici în planul suprafeței, (ii) adsorbția ionilor duce la formarea complexelor intra-sferici sau extra-sferici, (iii) ionii electrolitului de suport formează complexi extra-sferici, (iv) se evidențiază 3 plane electrostatice la interfața solid-lichid, planul suprafeței (0-planul), β -planul și d-planul (Fig. III.10).

În planul zero (*planul suprafeței*) pot avea loc reacții de protonare, deprotonare și adsorbția specifică a ionilor pe centri activi (poziții/grupări funcționale). În β -planul, la o distanță de la suprafață, sunt localizați ionii metalelor și liganzilor, adsorbiți chimic cu formarea complexelor extra-sferici, de asemenea sunt localizați ionii (slab adsorbiți) electrolitului de suport. Stratul difuz începe din d-planul, conținând contraionii pentru echilibrarea (neutralizarea electrostatică) densității de sarcini la suprafața solidului.

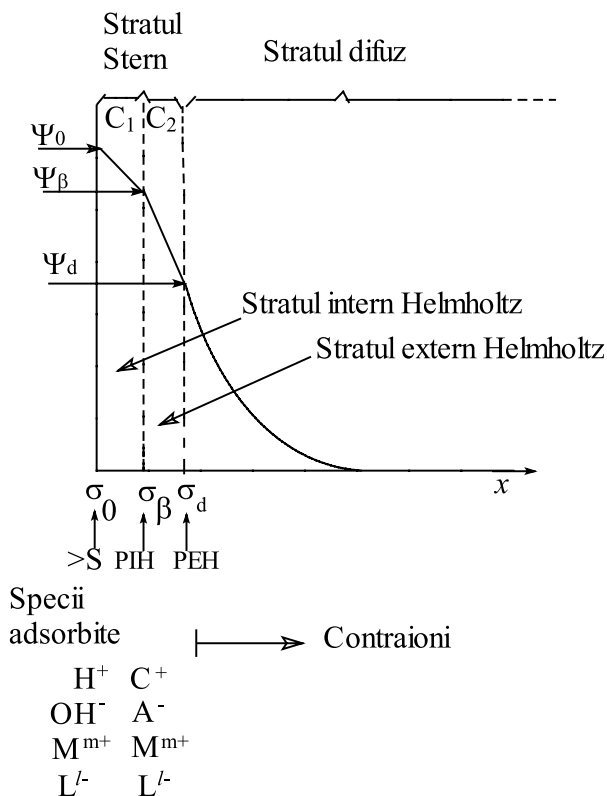


Fig. III.10. Amplasarea ionilor, potențialelor, sarcinilor și capacității în modelul stratului triplu (MST) a complexilor pe suprafața mineralelor. Stratul Stern (regiunea internă a stratului dublu) prezintă două condensatoare moleculare în serie (C_1 , C_2), stratul intern Helmholtz și stratul extern Helmholtz. Stratul intern Helmholtz este definit în hotarele planelor suprafața mineralului ($>S$ sau 0-planul) – 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^{l-} , formând complexi intra-sferici în planul suprafeței. În β -planul se formează complexi extra-sferici cu metale M^{m+} , cu liganzi L^{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).

Adaptare după [7,33,37].

În linii generale, ionii cei mai strâns asociați suprafeței pot fi concepuți ca fiind localizați în planul cel mai apropiat (*innermost plane*) suprafeței (sau

strâns aderați direct pe suprafață), contribuind la sarcina σ_0 și potențialul ψ_0 pe suprafață. Acești ioni sunt atribuiți ionilor principali determinanți de potențial, iar în cazul mineralelor sau (hidr)oxizilor în acest plan sunt acceptați de obicei ionii H^+ și OH^- [7,33,35].

Acest plan este definit planul zero (*planul suprafeței*, Fig. III.10), în care pot avea loc reacții de protonare, deprotonare și adsorbția specifică a ionilor pe centri activi (poziții/grupări funcționale). În planul intern Helmholtz (PIH), la o distanță de la suprafață, sunt localizați ionii metalelor și liganzilor, atrași la suprafață prin interacțiuni chimice specifice, de asemenea sunt localizați ionii (slab adsorbiți) electrolitului de suport.

Sarcina rezultată de la adsorbția specifică a ionilor în acest strat (stratul intern Helmholtz, definit în hotarele planelor suprafață solidului-planul intern Helmholtz), este σ_1 (sau σ_β , Fig. III.10), iar potențialul electrostatic în planul intern Helmholtz (PIH) este ψ_1 (sau ψ_β). După stratul intern Helmholtz, este conceput stratul extern Helmholtz (definit în hotarele planelor PIH-planul extern Helmholtz, PEH), în care sunt localizați contraionii atrași la suprafață prin forțe electrostatice. Sarcina rezultată în acest strat este σ_2 (sau σ_d , Fig. III.10), iar potențialul electrostatic în planul extern Helmholtz (PEH) este ψ_2 (sau ψ_d). După planul extern Helmholtz (sau planul d, Fig. III.10), urmează stratul difuz, conținând contraionii pentru echilibrarea (neutralizarea electrostatică) densității de sarcini la suprafața solidului.

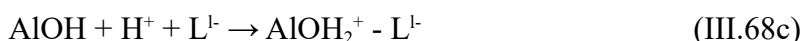
Relația dintre sarcina rezultată în stratul extern Helmholtz, σ_2 , concentrația electrolitului în volumul soluției, c_b , și potențialul electrostatic în planul extern Helmholtz, ψ_2 , este exprimată (pentru un solid cu sarcini negative pe suprafață) în următoarea formă [7,33,36,37]:

$$\sigma_2 = -(8\epsilon\epsilon_0 RTc_b)^{1/2} \cdot \sinh(F\psi_2/2RT) \quad (III.67)$$

Ecuția (III.67) se deosebește de ecuația Stern de bază (III.21) prin definițiile potențialelor ψ_2 și ψ_δ . Stern, în modelul stratului dublu la interfața mercur-electrolit, a ignorat stratul extern Helmholtz (sau considerând aceasta o eroare nesemnificativă), în consecință s-a admis că potențialele ψ_2 și ψ_1 sunt egale (Fig. III.3). Modelul Stern, cu un singur strat Helmholtz (modelul simplificat), adesea este numit modelul „simplu” Stern (sau modelul de bază Stern). În modelul stratului triplu (sau modelele în 3-plane la interfața mercur-electrolit, Fig. III.5) sunt incluse două straturi Helmholtz, acest model fiind numit modelul Stern „extins” [7] (uneori numit modelul Stern-Grahame [38]).

Ecuatiile reacțiilor de protonare-deprotonare a grupărilor aluminole (prezentate în general AlOH , ca grupări pe suprafață în medie echivalente) sau formării complexilor intra-sferici în planul suprafeței (0-planul) oxizilor sau mineralelor argiloase sunt identice ecuațiilor (III.63a) – (III.63f) din modelul CC. Constantele de echilibru (constantele intrinsec) ale acestor reacții sunt exprimate identic ecuațiilor (III.64a) – (III.64f) din modelul CC [33,37].

Ecuatiile reacțiilor formării complexilor extra-sferici cu metale M^{m+} , cu liganzi L^- și cu ionii electrolitului de suport în β -planul interfeței oxizilor sau mineralelor argiloase sunt exprimate în modul următor [33,37,95,96]:



unde C^+ și A^- prezintă cationii și anionii electrolitului de suport.

Constantele de echilibru (constantele intrinsec) a reacțiilor formării complexilor extra-sferici sunt exprimate [33,37,94,95,96]:

$$K_M^1(\text{int}) = \frac{[\text{AlO}^- - \text{M}^{m+}][\text{H}^+]}{[\text{AlOH}][\text{M}^{m+}]} \exp[F(m\psi_\beta - \psi_0)/RT] \quad (\text{III.69a})$$

$$K_M^2(\text{int}) = \frac{[\text{AlO}^- - \text{MOH}^{(m-1)}][\text{H}^+]^2}{[\text{AlOH}][\text{M}^{m+}]} \exp[F((m-1)\psi_\beta - \psi_0)/RT] \quad (\text{III.69b})$$

$$K_L^1(\text{int}) = \frac{[\text{AlOH}_2^+ - \text{L}^-]}{[\text{AlOH}][\text{H}^+][\text{L}^-]} \exp[F(\psi_0 - l\psi_\beta)/RT] \quad (\text{III.69c})$$

$$K_L^2(\text{int}) = \frac{[\text{AlOH}_2^+ - \text{LH}^{(l-1)-}]}{[\text{AlOH}][\text{L}^-]} \exp[F(\psi_0 - (l-1)\psi_\beta)/RT] \quad (\text{III.69d})$$

$$K_{C^+}(\text{int}) = \frac{[\text{AlO}^- - \text{C}^+][\text{H}^+]}{[\text{AlOH}][\text{C}^+]} \exp[F(\psi_\beta - \psi_0)/RT] \quad (\text{III.69e})$$

$$K_{A^-}(\text{int}) = \frac{[\text{AlOH}_2^+ - \text{A}^-]}{[\text{AlOH}][\text{H}^+][\text{A}^-]} \exp[F(\psi_0 - \psi_\beta)/RT] \quad (\text{III.69f})$$

Ecuatiile bilanțului de masă pentru grupările aluminole (conținutul total AlOH_T) pe suprafață și a bilanțului de sarcini (densității de sarcini) se prezintă conform expresiilor:

$$\begin{aligned} [\text{AlOH}]_T &= [\text{AlOH}] + [\text{AlOH}_2^+] + [\text{AlO}^-] + [\text{AlOM}^{(m-1)}] + \\ &2[(\text{AlO})_2\text{M}^{(m-2)}] + [\text{AlL}^{(l-1)-}] + 2[\text{Al}_2\text{L}^{(l-2)-}] + \\ &[\text{AlO}^- - \text{M}^{m+}] + [\text{AlO}^- - \text{MOH}^{(m-1)}] + [\text{AlOH}_2^+ - \text{L}^{\text{L}}] + \\ &[\text{AlOH}_2^+ - \text{LH}^{(l-1)-}] + [\text{AlO}^- - \text{C}^+] + [\text{AlOH}_2^+ - \text{A}^-] \end{aligned} \quad (\text{III.70a})$$

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= \frac{F}{S} \{ [\text{AlOH}_2^+] + [\text{AlOH}_2^+ - \text{L}^{\text{L}}] + [\text{AlOH}_2^+ - \text{LH}^{(l-1)-}] + \\ &(m-1)[\text{AlOM}^{(m-1)}] + (m-2)[(\text{AlO})_2\text{M}^{(m-2)}] + [\text{AlOH}_2^+ - \text{A}^-] - \\ &[\text{AlO}^-] - [\text{AlO}^- - \text{M}^{m+}] - [\text{AlO}^- - \text{MOH}^{(m-1)}] - (l-1)[\text{AlL}^{(l-1)-}] - \\ &(l-2)[\text{Al}_2\text{L}^{(l-2)-}] - [\text{AlO}^- - \text{C}^+] \} \end{aligned} \quad (\text{III.70b})$$

$$\begin{aligned} \sigma_\beta &= \frac{F}{S} \{ m[\text{AlO}^- - \text{M}^{m+}] + (m-1)[\text{AlO}^- - \text{MOH}^{(m-1)}] + \\ &[\text{AlO}^- - \text{C}^+] - l[\text{AlOH}_2^+ - \text{L}^{\text{L}}] - (l-1)[\text{AlOH}_2^+ - \text{LH}^{(l-1)-}] - \\ &[\text{AlOH}_2^+ - \text{A}^-] \} \end{aligned} \quad (\text{III.70c})$$

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (\text{III.70d})$$

Modelul stratului triplu are posibilități mai largi de aplicare (în comparație cu modelele CC sau SD), în funcție de potențial, tăria ionică și compoziția electrolitului, fiind folosit pentru interpretarea adsorbției metalelor și liganzilor pe diferiți oxizi și minerale argiloase [33,43].

III.13. Modele complexe

În mod general, grupările funcționale (pozițiile, centrii activi) pe suprafața mineralelor se indică în forma unor specii hidrolizate, deși notarea lor poate să difere (XOH , ZOH , $>\text{SOH}$, $\equiv\text{XOH}$, $\equiv\text{S-OH}$). Adăugarea protonilor sau disocierea grupărilor funcționale sunt considerate reacții acido-bazice la suprafață. Din punct de vedere cristalografic, grupările hidroxilice pe suprafață pot fi atașate la unul, doi sau trei atomi de metal (sau nemetal, Si etc.) la suprafața solidului, de asemenea două grupări pot fi atașate la un atom de metal, ceea ce implică proprietăți de suprafață a solizilor foarte variate [51,106]. În consecință, suprafața mineralului în mediu apos devine acoperită cu grupări hidroxilice,

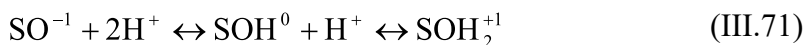
atribuite ca fiind, mai curând, constituenți ale suprafeței decât a soluției [38]. Grupările hidroxilice pot acționa în calitate de acceptori de protoni sau donori de protoni, grație reacțiilor de asociere sau disociere ulterioare.

Prezentarea grupărilor funcționale (pozițiilor, centrilor activi) pe suprafața mineralelor ca specii hidrolizate (hidroxilice) este, într-o măsură, simplificată, or chimia suprafeței mineralelor în mediu apos este mult mai diversificată, cum se exemplifică în modelul complexării pe multiple poziții (*multisite complexation model, MUSIC*), elaborat de Hiemstra și colaboratorii [107,108]. Cu toate acestea, din motive de a simplifica modelele, reactivitatea grupărilor pe suprafață este prezentată, mai frecvent, prin intermediul a două modele simple [156], (i) ca acizi diprotici slabi (*modelele 2-pK*) și (ii) ca acizi monoprotici slabi (*modelele 1-pK*).

Prin integrarea modelelor descrise de formare a grupărilor funcționale pe suprafață (*modelele protonării/complexării, MPC*) și modelelor electrostatice a stratului dublu la interfața mineral – soluție (modelele Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern, Stern-Grahame), se obțin modelele complexșilor pe suprafață (*MCS*). Această integrare este foarte importantă, or reactivitatea speciilor (grupărilor, pozițiilor active) pe suprafața mineralului este cert afectată de profilul potențialului electrostatic la interfață. Modelele complexșilor pe suprafață, mai frecvent utilizate, sunt modelul capacității constante (CC), modelul stratului difuz (MSD) și modelele stratului triplu (MST), deja analizate. Au fost testate, de asemenea, modele cu trei și patru plane electrostatice, având la bază conceptele modelelor complexării pe multiple poziții (*MCMP*) [37,38,49], care vor fi analizate în continuare.

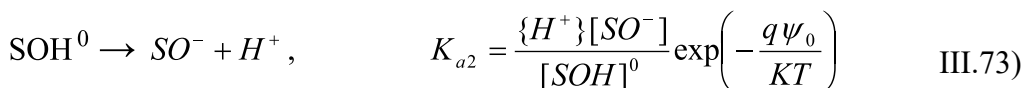
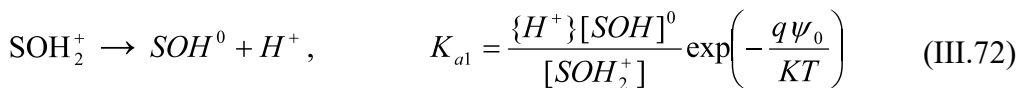
III.13.1. Modelele 2-pK

Formularea ecuațiilor protonării grupărilor funcționale pe suprafața mineralelor și constantelor de echilibru în modelele capacității constante (CC), stratului difuz (SD) și stratului triplu (ST) se bazează pe conceptul reacțiilor de protonare în două etape, propus de Parks [99,109], fiind dezvoltat în continuare de Werner Stumm și colaboratorii [36,45,65,67,92]. În viziunea acestui concept, pe suprafața solidului se admite existența unui tip de grupări funcționale (convențional, SOH^0 după Parks), care pot fi supuse reacțiilor acido-bazice amfoterice în două etape de protonare:



În consecință, pe suprafață se pot forma sarcini pozitive, negative sau poziții neutre electric, în funcție de reacția mediului (pH).

Constantele de echilibru pentru aceste două reacții acido-bazice sunt formulate conform ecuațiilor generale [7,38,56]:



unde $\{\text{H}^+\}$ exprimă activitatea ionilor H^+ în masa soluției, iar mărimile în paranteze pătrate sunt numărul de poziții (centri activi, grupări funcționale) per unitate de suprafață a solidului. Mărimile K_{a1} și K_{a2} sunt constantele de echilibru, ψ_0 este potențialul electrostatic în planul suprafeței (planul de adsorbție), q este sarcina elementară, K - constanta Boltzmann, T - temperatura absolută.

Ecuațiile pentru constantele de echilibru (*constantele acidității pe suprafață* sau *constantele afinității protonice*) pot fi interpretate ca ecuații ale acțiunii maselor pentru reacțiile acido-bazice (1-pK), în care termenul exponențial reprezintă energia electrostatică necesară pentru mobilizarea (aducerea) speciilor cu sarcini electrice, din masa soluției până în planul suprafeței (planul de adsorbție) cu un potențial electrostatic ψ_0 [7,36].

Modelele chimice ale complexilor pe suprafață exemplificate (modelele capacității constante CC, stratului difuz MSD, stratului triplu MST), bazate pe conceptul reacțiilor de protonare în două etape, sunt definite modele 2-pK [38,61,51] sau modele ale grupărilor diprotice pe suprafață [7]. Interpretarea grupărilor pe suprafață ca acizi diprotici slabi este convenabilă, atât sub aspectul prezentării dinamicii sarcinii pe suprafață (sarcini pozitive, negative sau poziții neutre electric, în funcție de pH), cât și ca model comparativ simplu (cu două constante de echilibru), ușor dirijabil matematic [7].

III.13.2. Modelele 1-pK

Modelul 1-pK a fost dezvoltat de Bolt, van Riemsdijk și colaboratorii [110-114]. În viziunea conceptului 1-pK (sau modelul grupărilor monoprotice pe suprafață [7]), grupările funcționale pe suprafață sunt definite pozițiile $\text{SOH}^{-0.5}$ și $\text{SOH}_2^{+0.5}$, obținute la adăugarea 1 sau 2 protoni la atomii de oxigen.

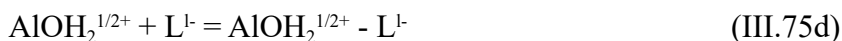
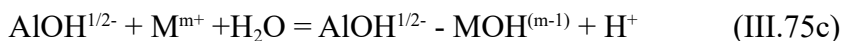
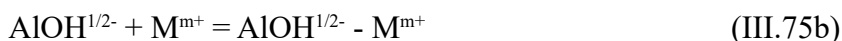
Interpretarea modelului poate fi descrisă în termenii unui model mai familiar, modelul grupărilor diprotice pe suprafață [7,53,74]. În modelul diprotic, suprafața este concepută conținând un ansamblu de N_s grupări diprotice, care, pentru a atinge condițiile sarcinii protonice zero, sunt ocupate de N_s protoni, conform definiției ecuației (III.71).

În modelul monoprotic, suprafața este concepută conținând un ansamblu de $2N_s$ grupări monoprotice, care, pentru a atinge condițiile sarcinii protonice zero, sunt ocupate de N_s protoni. Formal, protonarea și deprotonarea acestor grupări monoprotice este prezentată conform reacției [7,33,112-114]:



Asocierea sarcinii „ $1/2$ ” (*sarcini parțiale*, $\pm\delta$) la fiecare grupare pe suprafață este simbolică, or distribuirea propriu-zisă a sarcinii per ioni sau grupările vecine este generalizată în model. În mod general, suprafața este concepută conținând un ansamblu de $2N_s$ grupări, ocupate de (N_s+n) protoni. În cazul $n = 0$, ansamblul de $2N_s$ grupări este ocupat de N_s protoni și se ating condițiile sarcinii protonice zero.

Modelul 1-pK are la bază următoarele supoziții [33]: (i) protonii și ionii de hidroxil formează complecși intra-sferici, (ii) cationii și anionii formează complecși extra-sferici. Reacțiile de protonare și complexare pentru grupările hidroxilice pe suprafață, legate cu atomii de Al în hidrații oxizilor [112-114] sau în mineralele argiloase [33], se prezintă conform ecuațiilor:



Constantele de echilibru (constantele intrinsec) ale acestor reacții sunt prezentate:

$$K_H(\text{int}) = \frac{[\text{AlOH}_2^{1/2+}]}{[\text{AlOH}^{1/2-}][\text{H}^+]} \exp[F\psi_0 / RT] \quad (\text{III.76a})$$

$$K_M^1(\text{int}) = \frac{[\text{AlOH}^{1/2-} - \text{M}^{m+}]}{[\text{AlOH}^{1/2-}][\text{M}^{m+}]} \exp[mF\psi_d / RT] \quad (\text{III.76b})$$

$$K_M^2(\text{int}) = \frac{[\text{AlOH}^{1/2-} - \text{MOH}^{(m-1)}][\text{H}^+]^2}{[\text{AlOH}^{1/2-}][\text{M}^{m+}]} \exp[(m-1)F\psi_d / RT] \quad (\text{III.76c})$$

$$K_L(\text{int}) = \frac{[\text{AlOH}_2^{1/2+} - \text{L}^{l-}]}{[\text{AlOH}_2^{1/2+}][\text{L}^{l-}]} \exp[-lF\psi_d / RT] \quad (\text{III.76d})$$

$$K_{C+}(\text{int}) = \frac{[\text{AlOH}^{1/2-} - \text{C}^+][\text{H}^+]}{[\text{AlOH}^{1/2-}][\text{C}^+]} \exp[F\psi_d / RT] \quad (\text{III.76e})$$

$$K_{A-}(\text{int}) = \frac{[\text{AlOH}_2^{1/2+} - \text{A}^-]}{[\text{AlOH}_2^{1/2+}][\text{A}^-]} \exp[-F\psi_d / RT] \quad (\text{III.76f})$$

Modelul poate fi simplificat, neglijând reacțiile de complexare cu ioni electrolitului de suport [33,113]. În acest caz, datele experimentale (din titrări pH-metrice) concordă satisfăcător cu predicțiile modelului, dar se obțin valori micșorate ale capacității stratului Stern, în comparație cu modelul, în care reacțiile de complexare cu ioni electrolitului de suport sunt luate în considerație.

Avantajele modelului grupărilor monoprotice pe suprafață, în varianta dezvoltată de Bolt, van Riemsdijk și colaboratorii [110-114], includ posibilitatea de a descrie tranziția (dinamica) sarcinilor pozitive și negative pe suprafață și este mai simplu matematic decât modelul grupărilor diprotice [7]. Modelul poate fi simplificat în variante apropiate, atât modelului capacității constante (CC), cât și modelului de bază Stern (modelul „simplu” Stern) al stratului dublu, de asemenea modelului stratului triplu (MST) al interfeței solid-soluție [33].

III.13.3. Modelele complexării pe multiple poziții

Prezentarea grupărilor funcționale (pozițiilor, centrilor activi) pe suprafața mineralelor în mediu apos, în viziunea conceptelor 1-pK și 2-pK, este simplificată, or grupările funcționale în aceste modele sunt prezentate ca poziții în medie echivalente (modele cu grupări „medii”, *single-site models*). Aceste concepte sunt considerate cazuri speciale a unui model mai generalizat, modelul complexării pe multiple poziții (*multisite complexation model*, *MUSIC*), elaborat de Hiemstra, van Riemsdijk și colaboratorii [49,51,107,108,115]. În modelele complexării pe multiple poziții (*MCMP*) se iau în considerare particularitățile cristalo-chimice a mineralelor și diversitatea grupărilor funcționale pe suprafață, în special pe diferite plane ale cristalelor, asemenea detalii lipsind în modelele cu un tip „mediu” de poziții [43]. Modelele MCMP au fost aplicate pentru descrierea interfeței (hidr)oxizilor în mediu apos [51,108], mai puțin însă pentru descrierea adsorbției ionilor din soluții.

III.13.4. Modelele DS-MCMP

Compoziția diferitor plane a rețelei cristaline a mineralului dat poate să difere mult, în consecință planele pot avea diferite tipuri de grupări funcționale pe suprafață, ceea ce afectează în general reactivitatea particulelor mineralului în mediu apos. Mai frecvent, posibilitățile experimentale pentru determinarea compoziției și structurii exacte a suprafeței particulelor mineralului în mediu apos sunt reduse și, pentru descrierea adsorbției ionilor din soluții, se admite o suprafață ipotetică a mineralului, chimic omogenă, ceea ce deja nu este o situație reală [51].

Adsorbția ionilor depinde de reacția mediului, sugerând că această dependență de pH este direct legată cu mecanismul schimbului între ionii adsorbiți și protonii desorbiți sau adsorbiți pe suprafață, implicând luarea în considerație a eterogenității suprafeței mineralului, cu specii „reale” [49,50]. În acest sens, aplicând principiul Pauling de determinare a valenței legăturii [116,117], modelul complexării pe multiple poziții (*MCMP*) [107] a fost primul model în încercarea de a aprofunda interpretarea constantelor de afinitate protonică (*constantele intrinsec*, K_{intr}) pentru diferite grupări pe suprafață și de a diferenția reactivitatea lor pe diferite plane ale structurii cristaline.

Aplicarea principiului Pauling de determinare a valenței legăturii în modelul MCMP s-a dovedit, totuși, insuficient argumentată pentru unele minerale

[108], ceea ce a stimulat perfecționarea modelului. În versiunea perfecționată a modelului MCMP, elaborată de van Riemsdijk, Hiemstra [51], se utilizează valențele reale ale legăturilor, aflate în raport cu lungimile legăturilor. Această versiune este sugerată de faptul că asimetria structurii coordinative duce la o distribuire neuniformă a sarcinii pe legăturile cu liganzi. Pentru legăturile mai scurte vor fi atribuite mai multe sarcini, de exemplu în structuri în care atomii de oxigen sunt tri-coordinați (*triplu coordinați*) cu trei atomi de metal.

În versiunea perfecționată a modelului MCMP pentru adsorbția ionilor, distribuirea complexilor în regiunea compactă (*stratul Stern*) este analizată mai amplu [51,79,113]. În această versiune, modelul analizează mai detaliat distribuirea sarcinilor la interfață, luând în considerare mai accentuat particularitățile cristalo-chimice ale mineralelor și diversitatea grupărilor funcționale pe diferite plane pe suprafața cristalelor, în comparație cu modelul „simplu” MCMP. Modelul în noua versiune a fost definit modelul „distribuirea sarcinilor în modelul complexilor pe multiple plane” sau DS-MCMP [51].

În linii generale, stratul dublu electric la interfața mineral – electrolit, definit prin 3 plane electrostatice, este identic interpretat (din punct de vedere electrostatic) în modelul generic în 3-plane la interfața mercur – electrolit și modelele chimice MST și DS-MCMP a formării complexilor pe suprafața mineralelor. Sarcinile (rezultate din adsorbția protonilor, ionilor adsorbiți specific, ionilor adsorbiți nespecific, ionilor electrolitului) sunt localizate în unul din trei plane electrostatice, formând regiunea compactă (*stratul Stern*) între suprafața mineralului și stratul difuz. Interpretarea, din punct de vedere a chimiei interfeței mineral-electrolit (amplasarea ionilor și sarcinilor pe plane) diferă, însă, în modelele chimice MST și DS-MCMP.

În modelul stratului triplu (MST), complexii intra-sferici (rezultați din reacțiile de protonare, deprotonare și adsorbția specifică a ionilor pe centri activi) sunt concepuți în planul suprafeței (planul zero, Fig. III.10). Complexii extra-sferici (rezultați din adsorbția chimică a ionilor metalelor și liganzilor, de asemenea ionilor electrolitului de suport) sunt concepuți la o distanță de la suprafață, în β -planul.

În modelul DS-MCMP (Fig. III.11), distribuirea complexilor în regiunea compactă (*stratul Stern*), amplasarea ionilor și sarcinilor în stratul dublu, de asemenea prezentarea pozițiilor (centrilor) de adsorbție pe suprafață, sunt analizate mai amplu. Spre deosebire de modelul „simplu” MST (în care sarcinile ionului

central al complexelor sunt concepute punctiforme), sarcinile complexelor la interfața mineral - soluție sunt concepute, având o distribuție „spațială” în regiunea compactă a stratului dublu. Sarcinile (rezultate din adsorbția protonilor, ionilor adsorbiți specifici, ionilor adsorbiți nespecifici, ionilor electrolitului) sunt localizate în unul din trei plane electrostatice [51,61,79,107,108,113].

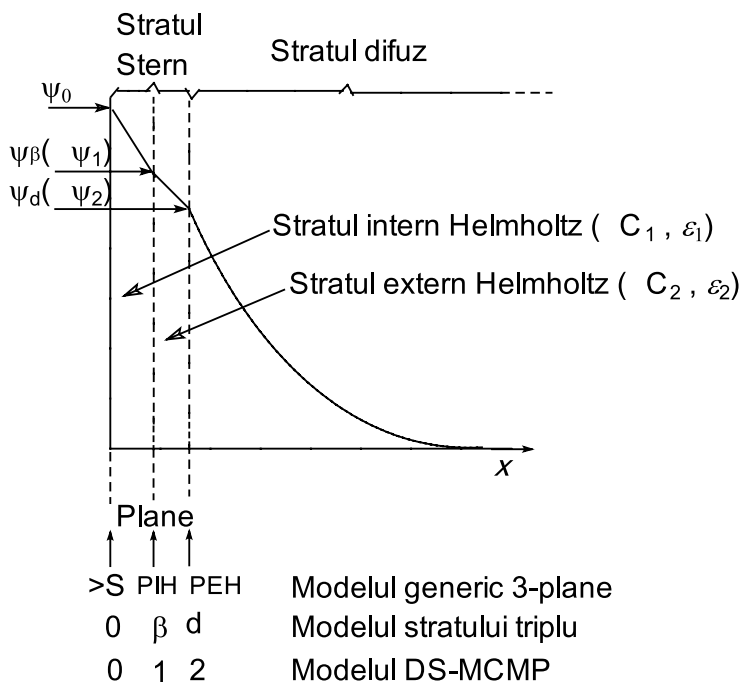


Fig. III.11. Stratul dublu definit prin 3 plane electrostatice: modelul generic în 3-plane la interfața mercur – electrolit și modelele chimice a formării complexelor pe suprafața mineralelor, MST și DS-MCMP.

Stratul Stern (regiunea internă a stratului dublu) prezintă două condensatoare moleculare în serie, stratul intern Helmholtz și stratul extern Helmholtz. 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). Planele electrostatice (0, β, d) definesc dinamica potențialului la interfața mineral – electrolit, de la suprafață (ψ_0) prin planele corespunzătoare (ψ_β , ψ_d). În modelul DS-MCMP notația planelor β și d corespunde planelor 1 și 2. Adaptare după [7,13,33,61].

Complexii intra-sferici (rezultați din reacțiile de protonare și adsorbția specifică a ionilor) sunt localizați în stratul intern Helmholtz, definit în hotarele

planelor suprafața mineralului - planul intern Helmholtz (planul 0 – PIH sau planul 1, Fig. III.11).

Sarcinile unor liganzi sunt parțial neutralizate pe suprafață (formându-se legături covalente cu atomii de oxigen terminali și ionii metalului solidului) și parțial de ionul central al complexului. Sarcinile rămase ale ionului central sunt distribuite liganzilor localizați în planul 1. Complecșii extra-sferici (rezultați din adsorbția nespecifică a ionilor metalelor și liganzilor, de asemenea ionilor electrolitului de suport) sunt concepuți la o distanță de la suprafață (cu ionii centrali în planul 2), separați de suprafață prin unul sau câteva straturi de molecule de apă. Localizarea acestor complecși în planul 2 (la o distanță de la suprafață) semnifică adsorbția nespecifică a unor contraioni, localizați în proximitatea suprafeței prin forțe electrostatice, pentru balansarea (neutralizarea) sarcinii suprafeței [33,55,57].

III.14. Analize comparative

Pe suprafața solizilor din apele naturale (minerale argiloase, oxizi sau hidrații oxizilor amorfii, carbonați, sulfuri, fosfați, materiale biologice etc.) există grupări funcționale, conținând atomi donor-acceptori similari grupărilor funcționale caracteristice liganzilor solutului, de exemplu -OH, -SH, -COOH etc. Aceste grupări funcționale pot genera diverse interacțiuni pe suprafață prin intermediul formării legăturilor coordinative. Modul de interacțiune pe suprafață se dovedește asemănător (sau într-o concordanță bună) formării complecșilor în soluții, ceea ce permite predicția constantelor de echilibru pentru reacția de formare a complexului pe suprafață din date ale constantelor de formare a complecșilor în soluții [25,72,118].

Asocierea adsorbatului (cationilor metalelor sau liganzilor - anionilor, acizilor slabi) pe suprafața solidă poate rezulta sub formă de complecși „intra-sferici” (*inner-sphere complex*) sau „extra-sferici” (*outer-sphere complex*), în funcție, (i) fie că se formează legături chimice (legături covalente pronunțate, de exemplu între metal și ionii de oxigen donatori de electroni), (ii) fie că ionii hidratați, încărcăți cu sarcini opuse grupărilor de pe suprafață, se vor apropia la o anumită distanță „critică” de grupările de pe suprafață opus încărcate electric. Se consideră o situație similară formării asociațiilor ionice în soluții, când ionii sunt separați de molecule de apă. Modelul interfața solid-lichid, în viziunea acestor

concepte numit model chimic-electrostatic [25,45], presupune divizarea stratului dublu electric pe mai multe plane: (i) planul (s) grupărilor funcționale pe suprafața solidă, (ii) planul (a) complexilor „intra-sferici”, (iii) planul (β) complexilor „extra-sferici” și (iv) planul (d) ce desparte norul difuz de ioni în jurul particulelor. Planele ce despart aceste straturi se aseamănă, formal, planelor din modelele la interfața mercur – apă cu 3 plane, conceptual însă modelele diferă.

Modelul chimic-electrostatic poate fi simplificat într-o formă mai apropiată modelului „simplu” Stern, prin plasarea ionilor specifici adsorbiți pe planul suprafeței solidului, iar planul complexilor „extra-sferici” (planul β) corespunde planului extern în stratul compact Stern. În acest caz, stratul dintre aceste planuri seamănă stratului compact Stern, având capacitatea stratului Stern (C_s). Modelul este atribuit modelului capacității constante (CC) [25,118,119].

O altă modificare (simplificare) este îmbinarea modelului formării complexilor pe suprafață și a modelului stratului difuz, numit „formarea complexilor-stratul difuz” (FC-SD) [25,119]. În acest caz, sarcina totală pe suprafața unei particule (σ_p) include toate speciile de sarcini: sarcinile structurale constante (caracteristice mineralelor cu substituții izomorfe), sarcina netă protonică (asocierea protonilor de către grupările funcționale), sarcinile complexilor „intra-sferici” și „extra-sferici”. În stratul difuz, conceput direct de la suprafață, potențialul scade exponențial de la suprafață în masa soluției. Cantitatea de sarcini pe suprafață, care pot rezulta de la interacțiunea cu grupările funcționale, este limitată de numărul disponibil de centri (poziții). Sub acest aspect, modelul se deosebește esențial de cel al lui Gouy-Chapman.

Modelul capacității constante (CC) a fost aplicat pentru interpretarea adsorbției metalelor de tranziție și a anionilor (arsenați, seleniți) pe minerale argiloase și soluri [33,69,120], de asemenea adsorbției metalelor și liganzilor pe hidrații oxizilor de Al, Fe, Si [65,69,70,89].

Proprietățile de suprafață ale mineralelor argiloase (montmorilonit, caolinit sau în componența solurilor), din titrări acidimetrice/alcimetrice, au fost analizate, aplicând modelul CC [121], modelul stratului difuz (MSD) [121,122], modelul stratului triplu (MST) [121,131,132].

Modelul MST a fost folosit pentru interpretarea adsorbției metalelor și liganzilor pe diferiți oxizi și minerale argiloase [33, 43]. Modelul complexilor pe multiple poziții (MCMP) a fost aplicat pentru descrierea interfeței (hidr)oxizilor (gibbsit, goetgit, silice, magnetit etc.) în mediu apos [51,108].

Modelul „distribuirea sarcinilor în modelul complexiilor pe multiple plane” (DS-MCMP) a fost testat pentru descrierea adsorbției ionilor de Cu^{2+} , Cd^{2+} , PO_4^{3-} pe (hidr)oxizi de fier (goethit) [49,51,61].

Modelele complexiilor pe suprafață (MCS), mai frecvent utilizate, sunt modelele cele mai „simple”, incluzând modelul capacității constante (CC), modelul stratului difuz (MSD), modelul „simplu” (de bază) Stern, modelele stratului triplu (MST).

Totodată, se înregistrează tendința de valorificare și a modelelor complexe, MCMP și DS-MCMP. Au fost elaborate un șir de programe matematice, de exemplu programele FITEQL, MICROQL, MINTEQ, MINTEQA2, WATEQ3, HYDRAQL, MICROQL etc. [7,37,61], destinate pentru aplicarea modelelor în descrierea interfeței mineralelor în mediu apos și proceselor de adsorbție.

În modelele exemplificate, ecuațiile pentru constantele de echilibru (*constantele intrinsec*, uneori numite constantele acidității pe suprafață sau constantele afinității protonice) sunt interpretate ca ecuații ale acțiunii maselor pentru reacțiile acido-bazice, în care termenul exponențial ($\exp[F\psi_i/RT]$) reprezintă energia electrostatică necesară pentru mobilizarea speciilor cu sarcini electrice, din masa soluției până în planele corespunzătoare definițiilor modelelor, cu un potențial electrostatic ψ_i . Acest termen electrostatic deseori este considerat ca o corecție a coeficienților de activitate pentru complexii formați pe suprafața solidă [37,38,72,123]. Mărimile constantelor intrinsec pot fi obținute experimental din curbele titrărilor alcalimetrice/acidimetrice [66,71,95], de asemenea se aplică programe matematice (de exemplu, FITEQL), destinate pentru optimizarea datelor titrărilor experimentale [7,37,61,72].

În general, determinarea parametrilor teoretici din datele experimentale $\sigma_0 \div \text{pH}$ se efectuează prin metoda minimizării abaterilor predicțiilor teoretice și datele experimentale $\sigma_0 \div \text{pH}$ sau curbelor de pH. De fapt, o aproximare teoretică reușită a datelor experimentale nu este indiciu suficient ca un criteriu convingător al teoriei date [56,75,74,123]. Modelele teoriei formării complexiilor cu grupările pe suprafață conțin prea mulți parametri teoretici, în consecință pot fi generate curbe teoretice $\sigma_0 \div \text{pH}$ identice cu diferite seturi de parametri (și/sau supoziții suplimentare), obținând în final diferite rezultate estimate ale unor caracteristici a solizilor, de exemplu ΔpK , K_{intr} etc. [74, 95,123]. O soluție a acestei probleme ar fi obținerea unor noi date experimentale, care ar fi independente de relația $\sigma_0 \div \text{pH}$. Potențialul zeta, ζ , ar fi o posibilitate, dar localizarea exactă a lui în

stratul dublu deocamdată rămâne incertă. Altă posibilitate prezintă măsurarea potențialului pe suprafață ψ_0 , astfel că îmbinarea caracteristicilor $\sigma_0 \div \text{pH}$ și $\psi_0 \div \text{pH}$ ar completa determinarea parametrilor modelului. Variația potențialului ψ_0 de pH poate fi determinată, folosind efectul de transistor, de exemplu structurii de tipul electrolit/izolator/semiconductor (siliciu). Deocamdată, asemenea măsurători s-au reușit pentru oxizii Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 (izolatori) [54,56].

O altă modalitate este analiza relației dintre raportul formelor ionizate a grupărilor pe suprafață și sarcina netă pe suprafață (σ_0^s), relație exprimată în termenii constantelor *intrinsec* de disociere a grupărilor (K_+ și K_- sau K_{a1} , K_{a2}), obținând variația energiei libere (în cadrul modelului Gouy-Chapman) pentru formarea grupărilor amfoterice pe suprafață cu o sarcină netă σ_0 și potențialul ψ_0 [16,32,124].

Titările pH-metrice frecvent s-au aplicat pentru descrierea comportamentului electrostatic al mineralelor, datele fiind analizate utilizând fie modelul capacității constante [28,34], modelului stratului difuz [92], modelului „simplu” (de bază) Stern sau modelului stratului triplu [95,110,112,167]. De fapt, se constată că datele titrării acido-bazice a mineralelor pot fi reproduse practic identic folosind toate aceste modele [74,70,125]. Este îndoielnică deocamdată și selectivitatea modelelor 1-pK și 2-pK pentru diferențierea titrărilor acido-bazice ale mineralelor, deși mai promițător pentru obținerea unor parametri mai reali pare a fi modelul 1-pK bazat pe modelul „simplu” Stern [38,35,72,126,127].

Majoritatea modelelor complexilor pe suprafață (MCS), utilizate mai frecvent, sunt bazate pe conceptul suprafeței omogene cu proprietăți „medii” al stratului dublu electric [65,74,94,96,110], contrar faptului eterogenității pozițiilor pe suprafață, gradului de cristalizare al mineralelor, mecanismelor de adsorbție [45,99,128]. Studiile de laborator, pentru formațiuni minerale pure, sunt deocamdată insuficiente în cazul aplicării pentru formațiuni reale, poliminerale și polidisperse [7,28,43,70,71,92,129]. Studiul structurii și chimiei suprafeței mineralelor argiloase necesită complementare cu aplicarea chimiei computaționale, aplicând noi metode (mecanicii cuantice, mecanicii moleculare, dinamicii moleculare, metodei Monte-Carlo) [130].

O problemă fundamentală, care apare în domeniul geochimiei la caracterizarea reacțiilor la interfața solid-electrolit, ține de modul cuplării componentei electrostatice și componentei interacțiunii chimice, or în modelele aplicate este greu de a distinge aparte efectele acestor componente [7,74].

În această situație, când separarea acestor componente este nedeterminată, modelele aparent mecaniciste (care țin de mecanism) pot degenera în modele empirice, corecte din punct de vedere matematic, chimia interfeței rămânând însă nedefinită. Pentru a putea separa componentele electrostatice și chimice în modelele stratului dublu, sunt necesare metode independente de estimare a energiei electrostatice [7,32,128].

Bibliografie

1. Riley J. *Charge in colloidal systems*. In Colloid Science. Principles, Methods and Applications. Chapter 2. Edited by Terence Cosgrove. Bristol Colloid Centre. 2005.
2. von Helmholtz H. L. F. *Annalen der Physik*, 1853, Vol. 7, p. 211.
3. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods. Fundamentals and Applications*. Second edition. New York, John Wiley & Sons, Inc. 2001, 850 p.
4. Gouy G. *Journal de Physique et Le Radium*, 1910, Vol. 9, p. 457; *Comp. Rend.*, 1910, Vol. 149, p. 149.
5. Chapman D.L. *Philosophical Magazine*, 1913, Vol. 25, p. 475.
6. Overbeek J.Th.G. *Electrochemistry of double layer* (Chapter IV). *Colloidal particle interaction* (Chapter VI). In Colloid Science. Edited by H.R. Kruyt. Volume I. Irreversible systems. Elsevier, 1952.
7. 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, Washington, DC 1986, Vol. 323, p. 54-78.
8. Stern O.Z. *Elektrochemie*, 1924, Vol. 30, p. 508-516.
9. van Olphen H. *An introduction to Clay Colloid Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 1963.
10. Grahame D.C. *The electrical double layer and the theory of electrocapillarity*. *Chemical Reviews*. 1947. Vol. 41, p. 441-501.
11. Grahame D.C. *Chemical Reviews*, 1947, Vol. 41, p. 462.
12. Bockris J.O'M., Devanathan M.A.V., Muller K. *On the Structure of Charged Interfaces*. *Proceedings of the Royal Society A*, 1963, Vol. 274, No. 1356, p. 55-79.
13. Levine S. *Adsorption isotherms in the electric double layer and the discreteness of charge effect*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1971, Vol. 37, p. 619-634.
14. Robinson K., Levine S. *The discreteness-of-charge effect at charged aqueous interfaces: Smoothly varying dielectric constant in inner region at mercury interface*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1973, Vol. 47, p. 395-411.
15. Adamson A.W. *Physical chemistry of surfaces*. 3rd Ed. J. Wiley and Sons, Inc., 1976, 698 p.
16. Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
17. *Colloid Science*. Edited by H. R. Kruyt. Volume I. Irreversible systems. Elsevier, 1952.

18. Sparnaay M.J. *The electrical double layer*. Pergamon press, New York, 1972.
19. Delahay P. *Double layer and electrode kinetics*. Interscience, New York, 1965.
20. Adamson A., Gast A. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th Ed. J. Wiley and Sons, 1997, 804 p.
21. Jaycock M.J., Parfit G.D. *Chemistry of interfaces*. NY, John Wiley and Sons, 1981.
22. Kralchevsky P.A., Danov K.D., Denkov N.D. *Chemical Physics of Colloid Systems and Interfaces*. In Handbook of surface and colloid chemistry. Birdi K.S. (Ed). 2nd ed. 2003. CRC Press LLC Boca Raton London New York Washington, D.C., p. 139-344.
23. Hunter R.J. *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, New York, 1981.
24. Hunter R.J. *Foundations of Colloid Science*, Vol. 1, 2. Clarendon Press, Oxford. 1987, 1989.
25. Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. Third edition. John Wiley and Sons, Inc., 1996.
26. Faibish R.S., Elimelech M., Cohen Y. *Effect of Interparticle Electrostatic Double Layer Interactions on Permeate Flux Decline in Crossflow Membrane Filtration of Colloidal Suspensions: An Experimental Investigation*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, Vol. 204, p. 77-86.
27. Yong R., Taylor L.O. *A technique for measurement of swelling pressures of montmorillonite under depressed temperatures*. Department of National Defence. Canada. Report No. D.Phys. R(G) Misc 7. 1961.
28. Stumm W., Hohl H., Dalang F. *Interaction of metal ions with hydrous oxide surfaces*. Croatica Chemica Acta, 1976, Vol. 48, p. 491.
29. Ren C.L., Li D. *Improved understanding of the effect of electrical double layer on pressure-driven flow in microchannels*. Analytica Chimica Acta. 2005, Vol. 531, p. 15-23.
30. Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing. Chemical equilibria in natural waters*. John Wiley and Sons, Inc., 1970, 583 p.
31. Feldkamp J.R., White J.L. *Acid-base equilibria in clay suspension*. Soil Science Society of America Journal, 1979, Vol. 43, p. 97-106.
32. Chan D.Y.C. *Free Energies of Electrical Double Layers at the Oxide-Solution Interface*. In Geochemical Processes at Mineral Surfaces. James A. Davis, Kim F. Hayes, Eds. ACS symposium series, Vol. 323. Washington, DC 1986, p. 99-112.
33. 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.
34. Hohl H., Sigg L., Stumm W. *Characterization of surface chemical properties of oxides in natural waters*. In Particulates in Water. Kavanagh M.C., Leckie J.O., Eds. ACS Advances in Chemistry Series 189. American Chemical Society, Washington, D.C., 1980.
35. Gunnarsson M., Abbas Z., Ahlberg E., Gobom S., Nordholm S. *Corrected Debye-Huckel analysis of surface complexation. II. A Theory of Surface Charging*. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, Vol. 249, p. 52-61.
36. Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria in natural waters*. John Wiley and Sons, Inc.: New York, 1981.

37. Goldberg S. *Adsorption Models Incorporated into Chemical Equilibrium Models*. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy. Special Publication 42. Chemical Equilibrium and Reaction Models. 1995, p. 75-95.
38. Gunnarsson M., Rasmusson M., Wall S., Ahlberg E., Ennis J. *Electroacoustic and Potentiometric Studies of the Hematite/Water Interface*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, Vol. 240, p. 448-458.
39. van Raij B., Peech M. *Electrochemical peoperties of some oxosols and alfisols of tropics*. Soil Science Society of America Proceedings, 1972, Vol. 36, p. 587-593.
40. Tombacz E., Szekeres M. *Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes*. Applied Clay Science. 2004, Vol. 27, p. 75-94.
41. Tombacz E., Szekeres M. *Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite*. Applied Clay Science, 2006, Vol. 34, p. 105-124.
42. Tombacz E., Nyilas T., Libor Z., Csanaki C. *Surface charge heterogeneity and aggregation of clay lamellae in aqueous suspensions*. Progress in Colloid and Polymer Science, 2004, Vol. 125, p. 206-215.
43. *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.
44. Pabalan R.T., Turner D.R., Bertetti F.P., Prikryl J.D. *Uranium VI sorption onto selected mineral surfaces: Key geochemical parameters*. In Adsorption of Metals by Geomedia: Variables, Mechanisms, and Model Applications. Jenne E.A. (Ed.) Academic Press, NY, 1998, p. 99-130.
45. Sposito G. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford-New York. 1984, 234 p.
46. Tung-Ming Lai. *Concepts and methods for characterizing the physical properties of sediments*. In The role of sediments in the chemistry of aquatic systems. Proceedings of the sediment chemistry workshop, February 8-12, 1982. Ed. by Wesley L. Bradford and Arthur J. Horowitz. U.S. Geological Survey Circular 969, 1988, p. 56-64.
47. Uehara G., Gillman G. *The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays*. Boulder, Colorado, Westview Press, 1981, 170 p.
48. Bolt G.H. *Analysis of the validity of the Gouy-Chapman theory of the electric double layer*. Journal of Colloid and Interface Science, 1955, Vol. 10, p. 206-218.
49. Venema P., Hiemstra T., van Riemsdijk W.H. *Comparison of Different Site Binding Models for Cation Sorption: Description of pH Dependency, Salt Dependency, and Cation-Proton Exchange*. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, Vol. 181, p. 45.
50. Fokkink L.G.J., De Keizer A., Lyklema J. Temperature dependence of the electrical doble layer on oxides: Rutile and hematite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, Vol. 127, p. 116-131.

51. van Riemsdijk W.H., Hiemstra T. *From Molecular Structure to Ion Adsorption Modelling*. In ACS symposium series, Vol. 175. American Chemical Society, Washington, DC, 1999.
52. Arellano-Cardenas S., Gallardo-Velazquez T., Osorio-Revilla G., Lopez-Cortez M.S. *Study of the Surface Charge of a Porous Clay Heterostructure (PCH) and Its Adsorption Capacity of Alkaline Metals*. Journal of the Mexican Chemical Society, 2010, Vol. 54(2), p. 92-97.
53. Westal J.C. *Adsorption mechanisms in aquatic surface chemistry*. In Aquatic Surface Chemistry. Ed. by W.Stumm, Wiley-Interscience, New York, 1987, p. 3-32.
54. Bousse L., de Rooij N. F., Bergveld P. *Operation of chemically sensitive field effect sensors as a function of the insulator-electrolyte interface*. IEEE Trans. Electron Devices. 1983, Vol. 30, 1263 p.
55. Yates D.E., Levine S., Healy T.W. *Site-binding model of the electrical double layer at the oxides/water interface*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1974, Vol. 70, p. 1807-1818.
56. Bouse L., Meindl J.D. *Surface Potential-pH Characteristics in the Theory of the Oxide-Electrolyte Interface*. In Geochemical Processes at Mineral Surfaces. James A. Davis, Kim F. Hayes, Eds. ACS symposium series, American Chemical Society, Washington, DC 1986, Vol. 323, p. 79-98.
57. Hingston F. J., Posner A. M., Quirk, J. P. *Anion adsorption by goethite and gibbsite. The role of the proton in determining adsorption envelopes*. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 1972, Vol. 23, p. 177.
58. Philpot J. S. T. *Philosophical Magazine*, 1932, Vol. 13, p. 775.
59. Frumkin A. *Journal of the Chemical Society*, Faraday Transactions. 1940, Vol. 36, p. 117.
60. Bikerman J.J. *Philosophical Magazine*, 1942, Vol. 33, p. 384.
61. Tadanier C.J., Eick M.J. *Formulating the Charge-distribution Multisite Surface Complexation Model Using FITEQL*. Soil Science Society of America Journal, 2002, Vol. 66, p. 1505-1517.
62. Sverjensky D.A. *Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M^+L^-) electrolytes*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, Vol. 69, p. 225-257.
63. Sverjensky D.A. *Interpretation and prediction of triple-layer model capacitances and the structure of the oxide-electrolyte-water interface*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, Vol. 65, p. 3643-3655.
64. James R.O., Healy T.W. *Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. A thermodynamic model of adsorption*. Journal of Colloid and Interface Science, 1972, Vol 40, p. 65-81.
65. Hohl H., Stumm W. *Interaction of Pb^{2+} with hydrous $\gamma-Al_2O_3$* . Journal of Colloid and Interface Science, 1976, Vol. 55, p. 281-288.
66. Stumm W., Kummert R., Sigg L. *A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces*. Croatica Chemica Acta, 1980, Vol. 53, p. 291.

67. Schindler P.W., Stumm W. *The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals*. In Aquatic Surface Chemistry. W. Stumm, ed. New York, John Wiley and Sons. 1987, p. 83-110.
68. Schindler P.W. In *Adsorption of inorganics and organic ligands at solid-liquid interfaces*. Anderson, M.A., Rubin A.J., Ed. Ann, Arbor Science. 1981, p. 1-49.
69. Goldberg S. *Constant Capacitance Model. Chemical Surface Complexation Model for Describing Adsorption of Toxic Trace Elements on Soil Minerals*. In ACS symposium series, Vol. 518. American Chemical Society, Washington, DC 1993, Chap. 14.
70. Farley K.J., Dzombak D.A., Morel F.M. *A Surface Precipitation Model for the Sorption of Cations on Metal Oxides*. Journal of Colloid and Interface Science. 1985, Vol. 106, p. 226-242.
71. Goldberg S. *Use of surface complexation models in soil chemical systems*. Advances in Agronomy, 1992, Vol. 47, p. 233.
72. Dzombak D.A., Morel F.M. *Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxides*. Wiley Interscience, New York. 1990.
73. Morel F.M.M. *Principles of Aquatic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 1983.
74. Westall J.C., Hohl H. *A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface*. Advances in Colloid and Interface Science, 1980, Vol. 12, p. 265-294.
75. Kulik D. *Gibbs energy minimization approach to modeling sorption equilibria at the mineral-water interface: thermodynamic relations for multi-site-surface complexation*. American Journal of Science, 2002, Vol. 302, p. 227-279.
76. Atkins P.W. *Tratat de chimie fizică*. București, editura Tehnica, 1996.
77. Bockris O'M. J., Hkan S.U.M. *Surface Electrochemistry. A Molecular Approach*. Plenum Press, London, 1993.
78. Hunter R.J. *Foundations of Colloidal Science*. Second ed. 2001. Oxford University Press, Oxford.
79. Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. *Colloids and Surfaces*, 1991, Vol. 59, p. 7.
80. Nelson S.M., Huang H.H., Sutton L.E. *Dielectric study of water, ethanol and acetone adsorbed on kaolinite*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1969, Vol. 65, p. 225-243.
81. Hoekstra P., Doyle W.T. *Dielectric relaxation of surface adsorbed water*. Journal of Colloid and Interface Science, 1971, Vol. 36, p. 513-521.
82. Hall P.G., Rose M.A. *Dielectric properties of water adsorbed by kaolinite clays*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1978, Vol. 174, p. 1221-1233.
83. Fripiat J., Cases J., Francois M., Letellier M. *Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay suspensions and gels*. Journal of Colloid and Interface Science, 1983, Vol. 89, p. 378-400.
84. 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.

85. Outhwaite C.W. *A preliminary treatment of solute and solvent interactions in the diffuse part of the electric double layer*. Canadian Journal of Chemistry, 1981, Vol. 59, p. 1854-1859.
86. Helmy A.K., Natale I.M. *Effect of the dielectric constant on the double layer on clays*. Clays and Clay Minerals, 1985, Vol. 33, No. 4, p. 329-332.
87. Grahame D.C. *Effects of Dielectric Saturation upon the Diffuse Double Layer and the Free Energy of Hydration of Ions*. Journal of Chemical Physics, 1950, Vol. 18, No. 7, p. 903.
88. Bolt G.H. *Physico-chemical properties of the electric double layer on planar surfaces*. Ph.D. Thesis, Cornell University, 1954.
89. 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.
90. Hayes K.F., Leckie J.O. *Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 1987, Vol. 115, p. 564-572.
91. Hayes K.F., Redden G., Ela W., Leckie J.O. *Surface complexation models: An evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data*. Journal of Colloid and Interface Science, 1991, Vol. 142, p. 448-469.
92. Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R. *Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems*. Croatica Chemica Acta, 1970, Vol. 42, p. 223.
93. Sahai N., Sverjensky D.A. *GEOSURF: A computer program for modeling adsorption on mineral surfaces from aqueous solution*. Computers & Geosciences Journal, 1998, Vol. 24, p. 853-873.
94. Davis L.A., Leckie J.O. *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1978, Vol. 67, p. 90-107.
95. Davis J.A., James R.O., Leckie J.O. *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes*. Journal of Colloid and Interface Science, 1978, Vol. 63, p. 480-499.
96. Davis J.A., Leckie J.O. *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. III. Adsorption of anions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1980, Vol. 74, p. 32.
97. Koretsky C.M., Sverjensky D.A., Sahai N. *Surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry: Implications for site densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy, and dissolution kinetics*. American Journal of Science, 1998, Vol. 298, p. 349-438.
98. Goldberg S., Sposito G. *A chemical model of phosphate adsorption by soils: I. Reference oxide minerals*. Soil Science Society of America Journal, 1984, Vol. 48, p. 772-778.

99. James R.O., Parks G.A. *Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties*. Surface and Colloid Science, 1982, Vol. 12, p. 119-216.
100. Sverjensky D.A. *Standard states for the activities of mineral surface sites and species*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, Vol. 67, p. 17-28.
101. Schlegel M.L., Charlet L., Manceau A. *Sorption of metal ions on clay minerals II. Mechanism of Co sorption on hectorite at high and low ionic strength and impact on the sorbent stability*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, Vol. 220, p. 392-405.
102. Schindler P.W., Kamber H.R. *Die Acidität von Silanolgruppen. Vorläufige Mitteilung*. Helvetica Chimica Acta, 1968, Vol. 51, p. 1781-1786.
103. Hayes K.F. *Equilibrium, spectroscopic and kinetic studies of ion adsorption at the oxide/aqueous interface*. Ph.D. Thesis, Stanford University, Stanford CA, 1987.
104. Hayes K.F., Leckie J.O. *Mechanism of lead ion adsorption at the goethite-water interface*. In Geochemical Processes at Mineral Surfaces. James A. Davis, Kim F. Hayes, Eds. ACS symposium series, Vol. 323. American Chemical Society, Washington, DC 1986, chap. 7.
105. Criscenti L.J., Sverjensky D.A. *The role of electrolyte anions (ClO_4^- , NO_3^- , Cl^-) in divalent metal (M^{2+}) adsorption on oxide and hydroxide surfaces in salt solutions*. American Journal of Science, 1999, Vol. 299, p. 828-899.
106. Cornell R.M., Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. New York, 1996.
107. Hiemstra T., van Riemsdijk W.H., Bolt G.H. *Multisite proton adsorption modeling at the solid-solution interface of (hydr)oxides: a new approach. I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989, Vol. 133, p. 91.
108. Hiemstra T., de Wit J.C.M., van Riemsdijk W.H. *Multisite proton adsorption modeling at the solid-solution interface of (hydr)oxides: a new approach. II. Application to various important (hydr)oxides*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989, Vol. 133, p. 105.
109. Parks G.A. *Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. Equilibrium concepts in natural water systems*. Advances in Chemistry Series, No. 67, American Chemical Society, Washington, D.C., 1967, p. 121.
110. van Riemsdijk W.H., Bolt G.H., Koopal L.K., Blaakmeer J. *Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models*. Journal of Colloid and Interface Science, 1986, Vol. 109, p. 219.
111. Bolt G.H., van Riemsdijk W.H. *Ion adsorption on inorganic variable charge constituents*. In Soil Chemistry, Part B, Physicochemical Methods. Bolt G.H., Ed., Elsevier, Amsterdam. 1982, 459 p.
112. van Riemsdijk W.H., de Wit J.C.M., Koopal L.K., Bolt G.H. *Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models*. Journal of Colloid and Interface Science, 1987, Vol. 116, p. 51.

113. Hiemstra T., van Riemsdijk W.H., Bruggenwert M.G.M. *Proton adsorption mechanism at the gibbsite and aluminium oxide solid/solution interface*. The Journal of Agricultural Science, 1987, Vol. 35, p. 281.
114. van Riemsdijk W.H., van der Zee S.E. *Comparison of models for adsorption, solid solution and surface precipitation*. In Interactions at the Soil Colloid- Soil Solution Interface, Bolt, G.H., Ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands. 1991, p. 241.
115. Hiemstra T., Venema P., van Riemsdijk W.H. *Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: The bond valence principle*. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, Vol. 184, p. 680-692.
116. Pauling L. The Principle Determining the structure of Complex Ionic Crystals. *Journal of the American Chemical Society*. 1929, Vol. 51, p. 1010-10126.
117. Duc M., Gaboriad F., Thomas F. *Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. I. Literature review*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, Vol. 289, No. 1, p. 139-147.
118. Sposito G. *Adsorption as a problem in coordination chemistry. The concept of the surface complex*. In Aquatic chemistry. Interfacial and interspecies processes. Advances in chemistry, series 244. Ed. by Chin Pao Huang, O'Melia C.R., Morgan J. Journal of the American Chemical Society, Washington, DC, 1995, p. 33-57.
119. Stumm W. *The inner-sphere surface complex. A key to understanding surface reactivity*. In Aquatic chemistry. Interfacial and interspecies processes. Advances in chemistry, series 244. Ed. by Chin Pao Huang, O'Melia C.R., Morgan J. Journal of the American Chemical Society, Washington, DC, 1995, p. 1-32.
120. Schindler P.W, Liechti P., Westall J.C. Adsorption of Copper, Cadmium and Lead from Aqueous Solution to the Kaolinite-Water Interface. *Netherlands. The Journal of Agricultural Science*, 1987, Vol. 35, p. 219-230.
121. Ping Zhou. *Clay landfill liners subject to variable interfacial redox and pH conditions – heavy metal and clay interactions*. Ph.D. Thesis, Louisiana State University, 2003.
122. Wanner H., Albinsson Y., Karnland O., Wieland E., Wersion P., Charlet L. *The acid/base chemistry of montmorillonite*. Radiochimica Acta, 1994, Vol. 66/67, p. 157-162.
123. Sposito G. *On the Surface Complexation Model of the Oxide-Aqueous Solution Interface*. Journal of Colloid and Interface Science, 1983, Vol. 91, p. 329-340.
124. Chan D.Y.C., Mitchell D.J. *The Free Energy of an Electrical Double Layer*. Journal of Colloid and Interface Science, 1983, Vol. 95, p. 193-197.
125. Morel F.M.M., Yeasted J.G., Westall J.C. In *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces* (M.A. Anderson and A.J. Rubin, Eds.). Ann Arbor Sci-Hub., Ann Arbor, Michigan., 1981.
126. Koopal L.K. *Ion adsorption on mineral oxides surfaces*. In Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents. A. Dabrowski and V.A. Tertykh, Editors. Elsevier Science, 1996, 757 p.

127. Lutzenkirchen J. *Comparison of 1-pK and 2-pK Versions of Surface Complexation Theory by Goodness of Fit in Describing Surface Charge Data of (Hydr)oxides*. Environmental Science & Technology, 1998, Vol. 32, p. 3149.
128. Davis J.A., Hayes K.F. *Geochemical Processes at Mineral Surfaces: An Overview*. 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. 2-18.
129. Davis J.A., Coston J.A., Kent D.B., Fuller C.C. *Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages*. Environmental Science & Technology, 1998, Vol. 32, p. 2820-2828.
130. Park S., Sposito G. *Molecular Modeling of Clay Mineral Structure and Surface Chemistry*. In Handbook of layered materials. Part I Clay Minerals. Scott M., Carrad K.A., Dutta P.K. (Eds). Marcel Dekker, Inc. New York Basel. 2004, p. 39-89.
131. Manning, B. A., Goldberg S. *Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface*. Environmental Science & Technology, 1997, Vol. 31, p. 2005-2011.
132. Wen X.H., Du Q., Tang H.X. *Surface complexation model for the metal species adsorption on natural sediment*. Environmental Science & Technology, 1998, Vol. 32, p. 870-875.

Capitolul IV. DELIMITAREA CARACTERISTICILOR STRATULUI DUBLU ELECTRIC

IV.1. Adsorbția Gibbs în sistemul solid-lichid

Stratul la interfața solid-lichid prezintă o stare intermediară între două faze în contact, în care un șir de proprietăți, de exemplu compoziția, densitățile de sarcini etc. diferă considerabil de cele în volumul fazelor. În modelul termodinamic Gibbs, designul procesului adsorbțional în sistemul solid-lichid este interpretat (în mod similar sistemului solid-gaz) în termenii suprafeței *de dividere* Gibbs (*secționare, Gibbs dividing surface*), prezentând o suprafață geometrică paralelă interfeței solid-lichid, folosită pentru definirea extinderii adsorbției.

Excesul pe suprafață sau adsorbția Gibbs a componentului i din faza lichidă, n_i^σ , este definit ca fiind excesul cantității acestui component în sistemul real dat, față de cantitatea lui într-un sistem ideal de referință, având volumul egal cu a sistemului real, și în care concentrațiile în volumele a două faze (C_a, C_b) se mențin invariabile până în planul suprafeței de dividere Gibbs (Fig. IV.1) [1,2]:

$$n_i^\sigma = n_i - V_0^l c_i^l \quad (\text{IV.1})$$

în care n_i este cantitatea totală a componentului i în faza lichidă, c_i^l este concentrația în faza lichidă după adsorbție, iar V_0^l este volumul fazei lichide până în planul suprafeței de dividere Gibbs.

În sistemul de referință, concentrația componentului i rămâne constantă până în planul suprafeței de dividere Gibbs. În sistemul real, concentrația componentului i variază transversal interfeței, în limitele $\gamma = z_b - z_a$, de la concentrația c_a în faza a până la concentrația c_b în faza b :

$$n_i^\sigma = n_i - V_0^a c_a^l + V_0^b c_b^l \quad (\text{IV.2})$$

Mărimea n_1^s este dependentă de poziția planului suprafeței de dividere Gibbs prin intermediul volumului V_0^l a fazei lichide până în planul SDG [3].

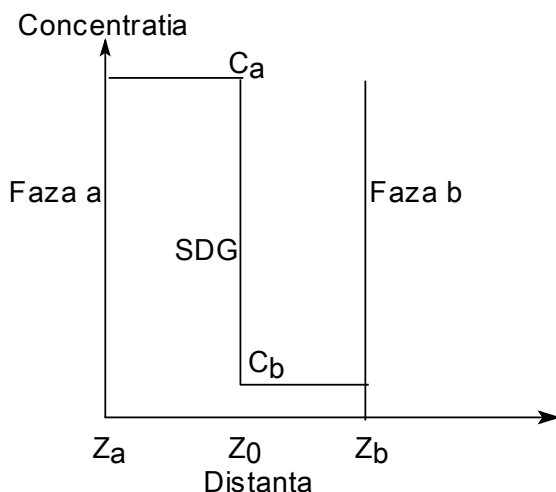


Fig. IV.1. Suprafața de dividere Gibbs (SDG).

Un procedeu de alternativă este prezentarea echilibrului de adsorbție în termenii excesului pe suprafață redus (*reduced surface excess*), o funcție invariantă de poziția planului suprafeței de dividere Gibbs, obținută după transformările efectuate din ecuația (IV.1) [2-4]:

$$n_1^e = n^0(x_1^0 - x_1^e) \quad (\text{IV.3})$$

în care n^0 este cantitatea totală (moli) în soluția în contact cu adsorbantul, iar x_1^0 și x_1^e sunt fracțiile molare a componentului 1 în soluția inițială și la echilibru, definite:

$$x_1^0 = \frac{n_1^0}{n^0} \quad (\text{IV.3a})$$

și

$$x_1^e = \frac{n_1^0 - n_1^s}{n_1^0 - n_1^s + n_2^0 - n_2^s} \quad (\text{IV.3b})$$

în care n_1^s și n_2^s sunt cantitățile (moli) adsorbite a componentelor 1 și 2 (în soluție binară sunt solutul și solventul).

Altfel spus, mărimile n_1^s și n_2^s sunt cantitățile componentelor, care au fost *reduse* din faza lichidă (soluție), iar diferența $\Delta x_1^l = x_1^0 - x_1^e$ prezintă variația

fracției molare a componentului i , rezultată de la contactarea adsorbantului (cu masa m_a și suprafața $A=m_a S$, S fiind suprafața specifică) cu o cantitate dată de soluție n^0 .

Excesul pe suprafață redus este definit din ecuația (IV.3) în forma:

$$\Gamma_1^e = \frac{n^0}{m_a S} (x_1^0 - x_1^e) \quad (\text{IV.4})$$

Exprimarea adsorbției Gibbs în forma excesului pe suprafață redus este recomandată de IUPAC, ca modalitate convenabilă pentru prezentarea datelor experimentale [5].

De fapt, exprimarea datelor experimentale ale adsorbției în forma excesului redus, Γ_1^e , funcție de variația fracției molare a solutului, Δx_i^l , este procedeul obișnuit aplicat în domeniul adsorbției, propriu-zis intuit de experimentatori, fără referințe deosebite la procedeul Gibbs [2-5]. În practică, cantitatea solutului adsorbit din faza lichidă (*redus din faza lichidă*) este calculată din diferența concentrațiilor în soluția inițială și la echilibru (după adsorbție), obținând ecuația pentru adsorbția din soluție aplicată în mod obișnuit în forma [2,4,6]:

$$q_1^e = \frac{V}{m_a} (c_1^0 - c_1^e) \quad (\text{IV.5})$$

Sau, raportând la suprafața adsorbantului, se obține ecuația aplicată în mod obișnuit pentru densitatea de adsorbție, Γ mol·m⁻²:

$$\Gamma = \frac{V}{m_a S} (c_1^0 - c_1^e) \quad (\text{IV.6})$$

în care c_1^0 și c_1^e sunt concentrațiile solutului în soluțiile inițiale și la echilibru, V este volumul soluției, m_a este masa adsorbantului, S - suprafața specifică a lui.

IV.2. Excesul net de protoni pe suprafața solidului

Protonii din soluție pot fi adsorbiți (sau desorbiți în soluție), afectând sarcina pe suprafața solizilor. Titrările acido-bazice a mineralelor pot prezenta o informație macroscopică referitoare chimiei suprafeței solizilor, excesul sau deficiența de protoni fiind un indiciu al reacțiilor de protonare sau deprotonare a grupărilor pe suprafața solidului.

În linii generale, modul de interpretare a datelor din curbele de pH este identic în literatură, deși pot fi întâlnite și anumite deosebiri în expresiile matematice [7-17].

Excesul net de protoni pe suprafața solidului ($\Delta n^{\sigma}_{H/OH}$, mol/g) este definit din diferența excesului ionilor H^+ (n^{σ}_H) și ionilor OH^- (n^{σ}_{OH}) per unitate de masă a solidului:

$$\Delta n^{\sigma}_{H/OH} = n^{\sigma}_H - n^{\sigma}_{OH} \quad (IV.7)$$

Excesul ionilor H^+ și OH^- este determinat în mod similar cum se determină adsorbția unui solut din soluție, ecuația (IV.5), cunoscând concentrația inițială și la echilibru a ionilor [2-6,17-19]. În acest caz, excesul ionilor H^+ este determinat din ecuația (IV.5) în forma:

$$n^{\sigma}_H = \frac{V}{m} (C_a^i - [H^+]_e) \quad (IV.8)$$

în care C_a^i este concentrația inițială a acidului (ionilor H^+ , echiv $\cdot L^{-1}$), $[H^+]_e$ este concentrația la echilibru a ionilor de hidroniu (echiv $\cdot L^{-1}$), V este volumul soluției (L), m este masa solidului (g).

În mod similar, excesul ionilor OH^- este exprimat conform ecuației:

$$n^{\sigma}_{OH} = \frac{V}{m} (C_b^i - [OH^-]_e) \quad (IV.9)$$

în care C_b^i este concentrația inițială a bazei (ionilor OH^- , echiv $\cdot L^{-1}$), $[OH^-]_e$ este concentrația la echilibru a ionilor OH^- (echiv $\cdot L^{-1}$), V este volumul soluției (L), m este masa solidului (g).

Din ecuațiile (IV.7), (IV.8) și (IV.9), excesul net de protoni (mol/g) pe suprafața solidului este exprimat conform expresiei [19]:

$$\Delta n^{\sigma}_{H/OH} = \frac{V}{m} (C_a - C_b - [H^+]_e + [OH^-]_e) \quad (IV.10)$$

Pe parcursul titrării, volumul suspensiei se modifică, de la volumul inițial (volumul soluției electrolitului de suport, V_0) până la volumul $V_0 + V_t$, excesul net fiind exprimat:

$$\Delta n^{\sigma}_{H/OH} = \frac{V_0 + V_t}{m} (C_a - C_b - [H^+]_e + [OH^-]_e) \quad (IV.11)$$

Mărimile C_a și C_b în ecuația (IV.11) prezintă concentrațiile acidului sau bazei adăugate în suspensie pe măsura titrării. În cazul prezenței în suspensia inițială a unor cantități de acid sau bază (C_a^0 , C_b^0), ecuația excesului net de protoni (IV.11) (uneori numită ecuația bilanțului de sarcini sau sarcina protonică), este exprimată în mod general în forma [20]:

$$\Delta n_{H/OH}^{\sigma} = \frac{V_0 + V_t}{m} (C_a + C_a^0 - C_b - C_b^0 - [H^+]_e + [OH^-]_e) \quad (IV.12)$$

În linii generale, transformarea curbelor de pH în izoterme experimentale de adsorbție a protonilor se efectuează folosind ecuații ale bilanțului protonic, care în esență ar trebui să fie justificate conform principiilor generale la formularea condiției de neutralitate electrică.

De fapt, uneori ecuațiile formulate sunt diferite, mai frecvent din cauza terminologiei sau unităților utilizate.

De exemplu, izoterma de adsorbție a protonilor (sau numită izoterma afinității protonice, $Q(pH)$), în cazul titrării pH-metrice a cărbunilor activi, este exprimată conform ecuației [7,9-11]:

$$Q(pH) = \frac{1}{m} [V_0 \{ [H]_i - [OH]_i \} + V_t N_t - (V_0 + V_t) \{ [H]_e - [OH]_e \}] \quad (IV.13)$$

sau [8,12]:

$$Q(pH) = \frac{V_0 + V_t}{m} ([H]_i - [OH]_i - [H]_e + [OH]_e) \quad (IV.14)$$

în care V_0 și V_t sunt volumele (L) electrolitului de suport și titrantului adăugat, N_t este normalitatea titrantului (echiv), m este masa analitului, indicii i și e indică concentrațiile inițiale și de echilibru a ionilor H^+ și OH^- .

Deseori, excesul net de protoni este exprimat în termenii adsorbției Gibbs, fiind definit conform expresiei [13-15,21,22]:

$$\Gamma = \Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-} \quad (IV.15)$$

în care Γ este excesul net de protoni, iar Γ_{H^+} și Γ_{OH^-} definesc densitățile de adsorbție a ionilor H^+ și OH^- (mol per gram).

Izoterma de adsorbție a protonilor pentru (hidr)oxizi de aluminiu este prezentată conform ecuației [15,17]:

$$A\Gamma = (C_a - C_b) - (C_H + C_{OH}) \quad (IV.16)$$

în care $\Gamma = (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-})$ este excesul net de protoni pe suprafață per cm^2 , A este suprafața totală a solidului per unitate de volum de suspensie (cm^2/dm^3), C_a și C_b sunt concentrațiile acidului și bazei adăugate, C_H și C_{OH} sunt concentrațiile ionilor H^+ și OH^- .

Determinarea cantităților adsorbite ale ionilor H^+ și OH^- din titrările acido-bazice adesea este efectuată într-o formă simplificată, considerându-se a fi diferența dintre cantitățile de acid sau bază adăugate pentru titrarea mostrei și aparte pentru titrarea soluției electrolitului de suport (în aceleași condiții) [29,94]. În asemenea interpretare, sarcina pe suprafață, σ_H (mechiv/g), este exprimată conform ecuației [16,23]:

$$\sigma_H = [(V_{HCl} \cdot N_{HCl} - V_{NaOH} \cdot N_{NaOH})_{mostra} - (V_{HCl} \cdot N_{HCl} - V_{NaOH} \cdot N_{NaOH})_{electrolit}] / W_S \quad (IV.17)$$

sau în forma [24]:

$$\sigma_{H, \text{ titr}} = M_{sol} \{ ([H^+]_{electrolit} - [H^+]_{mostra} - \left(\frac{K_{H_2O}}{[H^+]_{electrolit}} - \frac{K_{H_2O}}{[H^+]_{mostra}} \right) \} \quad (IV.18)$$

în care V și N exprimă volumul și normalitatea acidului sau bazei adăugate, W_S este masa solidului. M_{sol} este masa soluției de electrolit folosite per masa solidului, $[H^+]$ este concentrația ionilor H^+ pentru mostră și soluția de electrolit. K_{H_2O} este constanta de autoprotoliză a apei (10^{-14}).

O formă și mai simplificată este aplicarea titrării indirecte a surplusului de acid sau bază adăugate în suspensia mineralelor argiloase, ceea ce în opinia [25,26] este suficient pentru estimarea variației sarcinii protonice netă pe suprafață în mediu acid sau bazic.

IV.3. Densitatea de sarcini pe suprafața solidului

Ideea determinării din titrările pH-metrice a sarcinii pe suprafața solidului constă în faptul că orice deficit al ionilor de H^+ sau OH^- în suspensia dată este cauzat de legarea ionilor H^+ sau OH^- cu anumiți centri pe suprafață. Condiția de neutralitate electrică în procesul titrării pH-metrice se formulează, luând în

seamă toate speciile electric încărcate posibile pe suprafață (notația „≡” denotă convențional că gruparea funcțională aparține suprafeței solidului) [21,27]:

$$C_a - C_b - [H^+]_e + [OH^-]_e = [\equiv S-OH_2^+] - [\equiv S-O^-] \quad (IV.19)$$

Mărimile C_a și C_b reprezintă cantitățile (mol L^{-1}) de acid (titrare acidimetrică) sau bază (titrare alcalimetrică) adăugate per litru, $[H^+]_e$ și $[OH^-]_e$ sunt concentrațiile (mol L^{-1}) de echilibru a ionilor H^+ și OH^- , iar $[\equiv S-OH_2^+]$ și $[\equiv S-O^-]$ sunt concentrațiile (mol L^{-1}) a speciilor electric încărcate pe suprafața solidului.

Sarcina medie pe suprafața solidului, q_s (moli sarcini per L), exprimată din condiția de neutralitate electrică ((IV.19), reprezintă:

$$q_s = [\equiv S-OH_2^+] - [\equiv S-O^-] \quad (IV.20a)$$

ceea ce prezintă excesul net de moli a ionilor H^+ , ($nH^+ - nOH^-$), legați cu speciile potențiale pe suprafață:

$$q_s = (nH^+ - nOH^-) = C_a - C_b - [H^+]_e + [OH^-]_e \quad (IV.20b)$$

Luând în seamă volumul inițial (volumul soluției electrolitului de suport, V_0) și volumul adăugat (V_t) pe măsura titrării, sarcina medie pe suprafața solidului, raportată per unitate de masă de solid (m , $kg \cdot L^{-1}$), este exprimată în forma [21,22,27]:

$$q_s = \frac{V_0 + V_t}{m} (C_a - C_b - [H^+]_e + [OH^-]_e) \quad (IV.21)$$

Astfel, sarcina medie q_s (mai exact, acea parte din sarcină care este determinată de exces de H^+ sau deficit, echivalent cu exces de OH^-) poate fi exprimată funcție de pH, fiind diferența dintre cantitatea de bază sau acid adăugată și concentrația de echilibru a ionilor OH^- și H^+ în suspensie.

Mărimile pozitive q_s indică deficit de OH^- , echivalent cu exces de H^+ , adică acumularea sarcinilor pozitive pe suprafață în procesul titrării acidimetrice. Valorile negative q_s indică exces de OH^- pe suprafață, adică acumularea sarcinilor negative pe suprafață în procesul titrării alcalimetrice.

Sarcina medie q_s , ecuația (IV.21), formulată din condiția de neutralitate electrică în sistemul eterogen solid-lichid, exprimă, propriu-zis, acea parte din sarcini care este determinată de excesul net de ioni H^+ , legați cu speciile potențiale pe suprafață.

Ecuația (IV.11) de asemenea exprimă excesul net de protoni $\Delta n_{H^+/OH^-}^\sigma$ pe suprafață, dar formulat în termenii adsorbției (excesul redus, ecuația (IV.5)). Astfel, formal, ecuațiile (IV.21) și (IV.11) sunt identice.

Densitatea de sarcini σ_s (Coulomb·m⁻² sau C·m⁻²) per unitate de suprafață (S) a solidului este definită în modul următor [13,14,21,22,27,28]:

$$\sigma_s = q_s \cdot \frac{F}{S} \quad (\text{IV.22})$$

În termenii adsorbției, densitatea de sarcini pe suprafața solidului exprimă cantitatea (moli per unitate de masă) de protoni adsorbiți ($n_{\text{H}^+} - n_{\text{OH}^-}$) și poate fi determinată cunoscând concentrația de echilibru a ionilor OH⁻ și H⁺ în suspensie, cantitatea de acid sau bază adăugată și valoarea pH-ului în punctul zero sarcini (pH_{PZS}) determinată experimental [13,14,29].

În termenii excesului net de protoni pe suprafața solidului, definit din diferența excesului ionilor H⁺ ($n_{\text{H}^+}^{\sigma}$) și ionilor OH⁻ ($n_{\text{OH}^-}^{\sigma}$) per unitate de masă a solidului conform expresiei (IV.7), densitatea de sarcini prezintă:

$$\sigma_s = F \frac{n_{\text{H}^+}^{\sigma} - n_{\text{OH}^-}^{\sigma}}{S} = \frac{F \cdot \Delta n_{\text{H}^+/\text{OH}^-}^{\sigma}}{S} \quad (\text{IV.23})$$

Din ecuațiile (IV.11) sau (IV.21), luând în seamă volumul soluției electrolitului de suport, densitatea de sarcini prezintă:

$$\sigma_s = \frac{F(V_0 + V_t)}{mS} (C_a - C_b - [\text{H}^+]_e + [\text{OH}^-]_e) \quad (\text{IV.24})$$

în care C_a și C_b sunt cantitățile (moli) de acid sau bază adăugate în suspensie pe măsura titrării, $[\text{H}^+]_e$ și $[\text{OH}^-]_e$ sunt concentrațiile la echilibru a ionilor (mol·L⁻¹), V_0 este volumul soluției electrolitului de suport, V_t este volumul adăugat pe măsura titrării, F este constanta lui Faraday, m este masa analitului (g·L⁻¹), S este suprafața solidului (m²·g⁻¹).

Astfel, densitatea de sarcini poate fi exprimată funcție de pH (uneori numită curba sarcinii suprafeței [13,14]), fiind diferența dintre cantitatea de bază sau acid adăugată și concentrația de echilibru a ionilor OH⁻ și H⁺ în suspensie.

IV.4. Delimitarea densităților de sarcini

IV.4.1. Sarcinile pe suprafața mineralelor argiloase

Pentru mineralele argiloase este caracteristică eterogenitatea sarcinilor pe suprafață și prezența a două categorii de straturi duble electrice [21,28,30,40,54].

Stratul dublu electric dominant este localizat în proximitatea suprafeței bazale a mineralului, caracterizat prin sarcina *intrinsec* constantă sau densitatea de sarcini structurale permanente, având σ_0 constant și $\sigma_0 < 0$. Această sarcină negativă (cauzată de prezența defectelor în rețeaua cristalină, de asemenea de prezența substituțiilor izomorfe) este neutralizată de cationii din spațiul interlamelar (spațiul între pachetele elementare 1:1 sau 2:1). Sau, în termenii stratului dublu electric, această sarcină negativă este neutralizată de cationii din norul difuz în proximitatea suprafeței bazale, $\sigma_{d,b}$:

$$\sigma_0 + \sigma_{d,b} = 0 \quad (IV.25)$$

A doua categorie de sarcini prezintă centrii polari pe suprafețele laterale ale mineralelor, localizați pe locul legăturilor rupte în stratul octaedric și tetraedric. Aceste grupări au caracter amfoteric și, în funcție de pH, posedă sarcini pozitive sau negative. Grupărilor protonate ($\equiv S-OH_2^+$) pe suprafața laterală a H-montmorilonitului sunt atribuite, preponderent, grupărilor aluminole protonate ($Al-OH_2^+$) [34]. Această sarcină pozitivă ($\equiv S-OH_2^+$ sau $\sigma_{H,Sup.Lat}$) este neutralizată de contraionii din norul difuz în proximitatea suprafeței laterale ($\sigma_{d,Sup.Lat}$), ceea ce se prezintă în forma:

$$\sigma_{H,Sup.Lat} + \sigma_{d,Sup.Lat} = 0 \quad (IV.26)$$

Din comparațiile mărimilor pH_{PZS} (pH-ul în punctul zero sarcini) pentru formațiuni individuale (de exemplu, pentru silice SiO_2 $pH_{PZS} < 4$, pentru oxid de aluminiu $pH_{PZS} > 8$), în [31] se postulează punctul de echilibru a grupărilor $\equiv S-OH$ pe suprafața laterală a montmorilonitului la pH-ul 6,5. Protonarea grupărilor $Al-OH$ a stratului octaedric și apariția sarcinilor pozitive pe suprafața laterală a H-montmorilonitului ($Al-OH_2^+$) se produce la valorile $pH < 6,5$. Deprotonarea grupărilor $\equiv S-OH$ se consideră că are loc la $pH > 6,5$, mai întâi fiind deprotonate grupările stratului tetraedric $Si-OH$, apoi grupările stratului octaedric $Al-OH$. Totuși, asemenea analogie cu formațiuni individuale este considerată [35] prea simplistă.

Delimitarea sarcinilor (semnului) pe suprafața solidului, doar din curbele de pH, poate fi dificilă la etapa inițială. Un indiciu rezonabil pentru delimitare este mărimea pH-ului în punctul zero sarcini (pH_{PZS}). Astfel, densitatea de sarcini pe suprafața solidului poate fi determinată cunoscând concentrația de echilibru a ionilor OH^- și H^+ în suspensie, cantitatea de acid sau bază adăugată și valoarea

pH-ului în punctul zero sarcini (pH_{PZS}) determinată experimental [13,14,29]. În cazul când $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZS}}$, atunci densitatea de sarcini pe suprafață este pozitivă ($\sigma_s > 0$), iar pentru situația când $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZS}}$ valoarea densității de sarcini este negativă ($\sigma_s < 0$).

Proveniența sarcinilor pe suprafața mineralelor argiloase în mediu apos sau particulelor în sisteme acvatiche naturale este analizată sub aspectul a trei categorii principale de surse, (i) sarcina structurală permanentă (σ_0), (ii) sarcina protonică (σ_H) și (iii) sarcina netă a ionilor adsorbiți (Δq) [19,24,47,48]:

$$\sigma_0 + \sigma_H + \Delta q = 0 \quad (\text{IV.27})$$

Mărimea σ_0 reprezintă densitatea de sarcini structurale (constante), caracteristică mineralelor argiloase cu substituții izomorfe în rețeaua cristalină. Mărimea σ_H este densitatea netă de sarcini protonice, cauzate de adsorbția protonilor de către grupările funcționale pe suprafață sau ionilor OH^- (echivalent cu disocierea protonilor). Protonii stratului difuz nu sunt incluși în mărimea σ_H . Mărimea Δq este densitatea netă de sarcini a ionilor adsorbiți pe suprafața mineralelor. Sarcinile protonice nu sunt incluse în această mărime.

Aplicarea acestor trei categorii de sarcini pentru interpretarea proprietăților de suprafață a mineralelor sau particulelor în sisteme acvatiche naturale este facilitată prin intermediul unor definiții suplimentare.

O caracteristică importantă pentru particulele mineralelor argiloase se consideră densitatea de sarcini intrinsec pe suprafață σ_{in} ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), reprezentând suma a două contribuții, densitatea netă de sarcini structurale σ_0 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) pe suprafață și densitatea netă de sarcini protonice σ_H ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) adsorbite pe suprafață [19]:

$$\sigma_{\text{in}} = \sigma_0 + \sigma_H \quad (\text{IV.28})$$

În acest caz, densitatea de sarcini intrinsec pe suprafață reprezintă, propriu-zis, componentele sarcinii pe suprafață determinate de structura adsorbantului/mineralului.

Sarcina netă a ionilor adsorbiți (Δq , $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) poate fi prezentată în forma [19]:

$$\Delta q = \sigma_{\text{IS}} + \sigma_{\text{ES}} + \sigma_{\text{D}} \quad (\text{IV.29})$$

În care mărimea σ_{IS} este densitatea de sarcini, rezultată din formarea complexilor „intra-sferici” între ionii adsorbiți (diferiți de ionii H^+ și OH^-) și grupările pe

suprafața mineralului. Mărimea σ_{ES} este densitate de sarcini rezultate din formarea complexilor „extra-sferici” între ionii adsorbiți și grupările pe suprafața mineralului. Sarcina σ_D este cu semn opus sarcinii suprafeței și prezintă contraionii în stratul difuz.

Utilitatea ecuației (IV.29) depinde în ce măsură datele experimentale permit cuantificarea speciilor indicate pe suprafață (σ_{IS} , σ_{ES}). Întrucât partiția speciilor pe suprafață mai frecvent este problematică, ecuația (IV.29) este simplificată în forma [19]:

$$\Delta q = \sigma_{St} + \sigma_D \quad (IV.30)$$

în care σ_{St} prezintă densitatea de sarcini a tuturor ionilor adsorbiți în stratul Stern.

Densitatea netă totală de sarcini pe suprafața unei particule (σ_p sau mai frecvent notată σ_s) este exprimată în modul următor [21,22,24,28]:

$$\sigma_s = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{ES} \quad (IV.31)$$

sau, din îmbinarea ecuațiilor (IV.28)-(IV.30), în forma mai simplă [19]:

$$\sigma_s = \sigma_{in} + \sigma_{St} \quad (IV.32)$$

Mărimea σ_s prezintă, propriu-zis, sarcina pe suprafața particulei, contribuită de structura adsorbantului și ionii adsorbiți, imobilizați în complexii pe suprafață. Sarcina pe suprafață este în echilibru cu sarcina contraionilor în stratul difuz în proximitatea particulei, stabilindu-se neutralitatea electrică din condiția [19]:

$$\sigma_s + \sigma_D = 0 \quad (IV.33)$$

Ecuația (IV.33) poate fi prezentată în forma expresiei (IV.27), îmbinând ecuațiile (IV.28) și (IV.30)-(IV.33), obținând în final [19,24,47]:

$$\sigma_0 + \sigma_H + \Delta q = 0 \quad (IV.34)$$

Ecuația (IV.34), în îmbinare cu ecuația (IV.29), evidențiază neutralitatea electrică a particulelor într-o soluție de electrolit în mediu apos. Astfel, echilibrul de sarcini pe suprafața unei particule impune necesitatea ca densitatea netă de sarcini, Δq , a ionilor adsorbiți pe suprafață (cu excepția sarcinilor protonice σ_H) să fie egală și cu semn opus densității de sarcini intrinsec pe suprafață (σ_{in} , din definiția IV.28) [49].

IV.4.2. Diferențierea SDE. H-Montmorilonit

Bilanțul protonic pentru H-montmorilonit, în termenii excesului net de protoni ($\Delta n_{H/OH}^\sigma$) pe suprafață și în proximitatea ei, însumează excesul net de protoni pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței bazale a mineralului și excesul net de protoni pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței laterale. Primul termen caracterizează propriu-zis stratul difuz în proximitatea suprafeței bazale ($\Delta n_{d,H,b}^\sigma$). Al doilea termen caracterizează propriu-zis grupările protonate ($\equiv S-OH_2^+$) localizate pe suprafața laterală, având excesul net de protoni $\Delta n_{H, Sup. Lat}^\sigma$. Suma termenilor se prezintă:

$$\Delta n_{H/OH}^\sigma = \Delta n_{d,H,b}^\sigma + \Delta n_{H, Sup. Lat}^\sigma \quad (IV.35)$$

Densitatea de sarcini pe suprafața solidului, în termenii excesului net de protoni ($\Delta n_{H/OH}^\sigma$, moli per unitate de masă), este definită conform ecuațiilor (IV.23). Astfel, densitatea de sarcini în stratul difuz în proximitatea suprafeței bazale se prezintă în forma:

$$\sigma_{d,H,b} = F \frac{(n_H^\sigma - n_{OH}^\sigma)_{d,H,b}}{S_{baz}} \quad (IV.36)$$

Densitatea de sarcini pe suprafața laterală se prezintă în forma:

$$\sigma_{H, Sup. Lat} = F \frac{(n_H^\sigma - n_{OH}^\sigma)_{H, Sup. Lat}}{S_{Lat}} \quad (IV.37)$$

Densitatea de sarcini ($\sigma_{d,H,b}$), pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței bazale a mineralului, definește sarcinile în stratul difuz, prin urmare sarcina direct pe suprafață va fi cu semn opus, ceea ce constituie sarcina negativă constantă (permanentă) pe suprafața bazală ($\sigma_0 = \text{constant}$ și $\sigma_0 < 0$), cauzată de prezența defectelor (imperfecțiunilor) în rețeaua cristalină, de asemenea de prezența substituțiilor izomorfe:

$$\sigma_0 = - \sigma_{d,H,b} \quad (IV.38)$$

Sumar, densitatea de sarcini protonice pe suprafața laterală ($\sigma_{H, Sup. Lat}$) și în proximitatea suprafeței bazale ($\sigma_{d,H,b}$) poate fi prezentată pentru H-montmorilonit în forma:

$$\sigma_s = \sigma_{d,H,b} + \sigma_{H, Sup. Lat} \quad (IV.39)$$

Echilibrul speciilor acido-bazice pe suprafața H-montmorilonitului în suspensie prezintă propriu-zis echilibrul speciilor pe suprafața laterală și, de exemplu la titrarea alcalimetrică, schematic poate fi prezentat conform reacțiilor [21,22,27,39-41]:



Notăția „ $\equiv$ ” denotă convențional că gruparea funcțională aparține suprafeței solidului. Grupările $\equiv\text{S}-\text{OH}$, $\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+$ și $\equiv\text{S}-\text{O}^-$ prezintă în general diferite grupări hidroxilice pe suprafața laterală.

În procesul titrării alcalimetrice a H-montmorilonitului are loc de asemenea schimbul ionic cu Na^+ a ionilor H^+ , localizați în norul difuz în proximitatea suprafeței bazale a mineralului, de asemenea pe suprafața laterală [31,41]:



în care matricea X^- prezintă în mod general rețeaua cristalină a montmorilonitului.

Interpretarea curbelor de pH, determinarea excesului net de protoni pe suprafața montmorilonitului, densității de sarcini și delimitarea SDE prezintă etape importante în delimitarea exactă a densităților de sarcini $\sigma_{\text{d,H,b}}$ (în stratul difuz în proximitatea suprafeței bazale a mineralului) și $\sigma_{\text{H,Sup,Lat}}$ (sarcinii pe suprafața laterală datorată grupărilor protonate) în cadrul expresiei (IV.39).

Procedeul determinării densității de sarcini (σ_0) pentru minerale argiloase, având cunoscută formula cristalo-chimică a mineralului, este descris în [19,27,36] (exemplificat în continuare). Considerând că principala sursă de apariție a sarcinii negative pe suprafață este cauzată de prezența substituițiilor izomorfe în rețeaua cristalină, procedeul include estimarea cantităților de substituții per unitate de masă a mineralului și estimarea suprafeței specifice geometrice a montmorilonitului.

IV.4.3. Curba de pH și excesului net de protoni

În mod obișnuit, la titrarea alcalimetrică a H-montmorilonitului (sau montmorilonitului intercalat cu oligomeri) ordonata este pH-ul suspensiei, iar abscisa este cantitatea de titrant (NaOH) consumată. În mod concret, la suspensia conținută în electrolitul de suport (V_0 , L) se adaugă anumite cantități V_t (L) de

titrant (bază). Cantitatea de titrant (C_b , moli) adăugată pe parcursul titrării la 1 litru de suspensie va fi:

$$C_b = V_t N_t / (V_0 + V_t) \quad (\text{IV.41a})$$

Cantitatea C_b din (IV.41a) este adăugată la titrarea suspensiei cu un conținut de analit $m/(V_0 + V_t)$ ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$). Prin urmare, per unitate de masă de solid conținut într-un litru de suspensie se adaugă bază ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) în cantitatea:

$$C_b = V_t N_t (V_0 + V_t) / ((V_0 + V_t) m) \quad (\text{IV.41b})$$

În expresia (IV.41b) cantitatea de titrant C_b este exprimată în $\text{moli} \cdot \text{kg}^{-1}$. De fapt, matematic, ea este numeric egală cu C_b exprimată în $\text{mM} \cdot \text{g}^{-1}$. Astfel, concentrația N_t exprimată în $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ numeric este egală cu $\text{mM} \cdot \text{ml}^{-1}$. Raportul V_t/m (L/kg) este numeric egal cu mărimea exprimată în $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$. Prin urmare, mărimea $V_t N_t$ (mM) exprimă cantitatea de titrant (având concentrația N_t exprimată în $\text{moli} \cdot \text{L}^{-1}$, ceea ce numeric este egală cu $\text{mM} \cdot \text{ml}^{-1}$) adăugată pe parcursul titrării. Astfel, având volumul V_t exprimat în ml, concentrația titrantului în $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, valoarea C_b din expresia (IV.41b) este, propriu-zis, cantitatea de titrant adăugată, recalculată pe 1 gram de analit, ceea ce se prezintă în forma ($\text{mM} \cdot \text{g}^{-1}$):

$$C_b = V_t N_t / m \quad (\text{IV.41c})$$

În cazul titrării unei mase de analit, volumul suspensiei se modifică, de la volumul inițial (volumul soluției electrolitului de suport, V_0) până la volumul $V_0 + V_t$ (L) pe măsura titrării. Excesul net de protoni, $\Delta n_{\text{H/OH}}^\sigma$ ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), pe suprafața solidului este exprimat conform expresiei (IV.11), obținută din ecuațiile (IV.7) - (IV.10).

În acest caz pentru H-montmorilonit, C_a în expresia (IV.11) prezintă concentrația speciilor (formelor) acide, rezultate la obținerea H-montmorilonitului, cantitatea lor în punctul de echivalență pe curba de pH constituind ($\text{mM} \cdot \text{L}^{-1}$):

$$C_a = C_{\text{echiv}} \cdot m / (V_0 + V_t) \quad (\text{IV.42})$$

în care C_{echiv} este exprimat în mM/g , volumele V_0 și V_t sunt exprimate în litri.

Cantitatea de bază (C_b , moli), adăugată pe parcursul titrării la 1 litru de suspensie, este determinată din expresia (IV.41a) sau recalculată în $\text{mM} \cdot \text{L}^{-1}$ (având V_0 și V_t exprimate în litri) constituie:

$$C_b = 1000 \cdot V_t N_t / (V_0 + V_t) \quad (\text{IV.43})$$

După transformări, din ecuația (IV.11) se obține excesul net de protoni în forma:

$$\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}^{\sigma} = \frac{1}{m} (C_{\text{echiv}} \cdot m - 1000 V_t N_t - (V_0 + V_t) ([\text{H}^+]_e - [\text{OH}^-]_e)) \quad (\text{IV.44})$$

în care $\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}^{\sigma}$ este exprimat în $\text{mM} \cdot \text{g}^{-1}$, N_t în $\text{moli} \cdot \text{L}^{-1}$. Volumele V_0 și V_t sunt exprimate în litri, masa este exprimată în grame, $[\text{H}^+]_e$ și $[\text{OH}^-]_e$ sunt concentrațiile de echilibru a ionilor.

Calculul concentrațiilor de echilibru a ionilor H^+ și OH^- se efectuează în modul obișnuit aplicat pentru echilibrele acido - bazice în apă [37].

În scara de pH, activitatea ionului hidroniu H_3O^+ este exprimată în modul următor:

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+) \quad (\text{IV.45a})$$

sau

$$a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} \quad (\text{IV.45b})$$

Din echilibrul de autoprotoliză a apei rezultă (pentru soluții diluate):

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} = 14 \quad (\text{IV.46})$$

Constanta de autoprotoliză a apei, $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} = -\log K_{\text{H}_2\text{O}}$), se micșorează, pe măsura creșterii tăriei ionice a soluției (pentru soluția de 1 M NaNO_3 , $\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} = 13,7$ [13]).

Mărimea pOH în scara de pOH este definită conform expresiei:

$$\text{pOH} = -\log a(\text{OH}^-) \quad (\text{IV.47})$$

Din ecuațiile (IV.46) și (IV.47) rezultă:

$$-\log a(\text{OH}^-) = 14 - \text{pH} \quad (\text{IV.48a})$$

sau

$$a(\text{OH}^-) = 10^{\text{pH}-14} \quad (\text{IV.48b})$$

Astfel, concentrațiile de echilibru (mai exact, activitățile) a ionilor H^+ și OH^- ($\text{moli} \cdot \text{L}^{-1}$) se determină din valorile pH-ului înregistrate pe măsura titrării pH-metrice a suspensiei. În soluții diluate, activitatea ionilor, $a(\text{H}^+)$ și $a(\text{OH}^-)$, este aproximativ egală cu valoarea numerică a concentrației lor molare $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, prin urmare:

$$[H^+]_e = 10^{-pH} \quad (IV.49)$$

și

$$[OH^-]_e = 10^{pH-14} \quad (IV.50)$$

Pentru minimizarea variațiilor coeficienților de activitate și menținerea tăriei ionice constantă în suspensie, titrările se efectuează în prezența electrolitului de suport (pentru H-montmorilonit, NaCl 0,3 N). Pentru calcule exacte a concentrațiilor de echilibru a ionilor H^+ și OH^- , se efectuează corecția prin coeficientul de activitate, obținut din ecuația lui Davies [38] sau obținut din relația activității ionilor H^+ funcție de concentrația lor în soluția electrolitului de suport [24,31-33].

Calcululele conform ecuațiilor (IV.49) și (IV.50) indică concentrațiile de echilibru în unități $\text{moli} \cdot \text{L}^{-1}$ sau recalculate în $\text{mM} \cdot \text{L}^{-1}$ în forma:

$$[H^+]_e = 1000 \cdot 10^{-pH} \quad (IV.51)$$

și

$$[OH^-]_e = 1000 \cdot 10^{pH-14} \quad (IV.52)$$

Din ecuația (IV.44) se obține excesul net de protoni în forma:

$$\Delta n_{H/OH}^{\sigma} = \frac{1}{m} (C_{echiv} \cdot m - 1000V_t N_t - 1000(V_0 + V_t) (10^{-pH} - 10^{pH-14})) \quad (IV.53a)$$

în care $\Delta n_{H/OH}^{\sigma}$ este exprimat în $\text{mM} \cdot \text{g}^{-1}$, C_{echiv} este exprimat în $\text{mM} \cdot \text{g}^{-1}$, N_t este exprimată în $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Volumele V_0 și V_t sunt exprimate în litri, masa este exprimată în grame.

De fapt, acum după transformări, unitățile volumelor V_0 și V_t deja pot fi păstrate în mL (propriu-zis, $1000xV_t$ și $1000x(V_0 + V_t)$ sunt mL). Prin urmare, păstrând N_t exprimată în $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, volumele V_0 și V_t exprimate în mL, masa exprimată în grame, inițialile $\Delta n_{H/OH}^{\sigma}$ rămân exprimate în $\text{mM} \cdot \text{g}^{-1}$, obținînd forma finală pentru excesul net de protoni:

$$\Delta n_{H/OH}^{\sigma} = \frac{1}{m} (C_{echiv} \cdot m - V_t N_t - (V_0 + V_t) (10^{-pH} - 10^{pH-14})) \quad (IV.53b)$$

În figurile IV.2 și IV.3 sunt prezentate curba de pH pentru H-montmorilonit (obținut din montmorilonitul Ascengel, fracțiunea $< 1 \mu\text{m}$) și excesului net de protoni ($\Delta n_{H/OH}^{\sigma}$) estimat pe suprafață.

Curba de pH indică un salt de pH cu punctul de echivalență ($C_{\text{echiv}} 1,04 \text{ mM/g}$) la valoarea pH-ului 7,3, ceea ce sugerează că H-montmorilonitul posedă un caracter acid tare, apropiat acizilor tari în soluție (pentru care pH-ul de echivalență este 7 [9]). Curba excesului net de protoni ($\Delta n_{\text{H/OH}}^\sigma$) pe măsura titrării alcalimetrice a H-montmorilonitului trece prin zero ($\Delta n_{\text{H/OH}}^\sigma = 0$) în punctul de echivalență pe curba de pH.

În general, valorile excesului net de protoni ($\Delta n_{\text{H/OH}}^\sigma$), estimate pentru H-montmorilonitul exemplificat, concordă cu rezultatele obținute în [15,36].

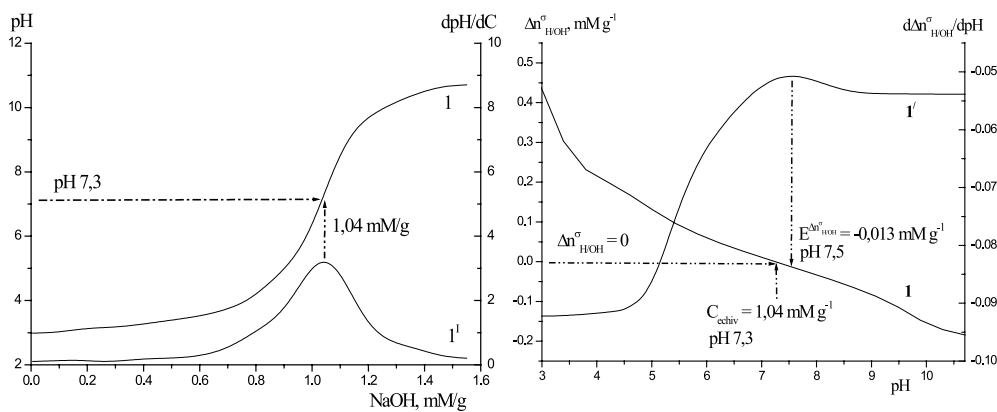


Fig. IV.2. Titrarea alcalimetrică (electrolit de suport NaCl 0,3 M) a H-montmorilonitului. 1' – curba diferențială.

Fig. IV.3. Excesul net de protoni $\Delta n_{\text{H/OH}}^\sigma$ pe suprafața H-montmorilonitului, funcție de pH. 1' – curba diferențială. În punctul de echivalență (C_{echiv} , pH 7,3) pe curba de pH $\Delta n_{\text{H/OH}}^\sigma = 0$.

IV.4.4. Densitatea de sarcini pe suprafața bazală

Procedeul determinării densității de sarcini, având cunoscută formula cristalo-chimică a mineralului, este exemplificat în [19,27,36]. 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 geometrice a montmorilonitului.

Na-montmorilonitul Ascangel utilizat pentru studii este caracterizat prin analize roentgenografice ca o formațiune monominerală. Formula cristalo-chimică a mineralului este $[(\text{Si}_8)(\text{Al}_{2,76}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,34}\text{Mg}_{0,90})\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot (\text{Ca}_{0,05}\text{Na}_{0,80})$ și masa molară $M = 772 \text{ g/mol}$. Un mol de mineral conține 2,76 moli de Al,

restul atomilor de Al sunt substituiți cu atomi de Mg și Fe(III). Propriu-zis, fără substituții ar fi trebuit să fie 4 moli de Al (ceea ce ar fi fost 100%). În realitate sunt 2,76 moli de Al și 0,34 de Fe(III), adică 77,5%, restul sunt 22,5 % de substituții cu Mg. Dacă la 772 g de mineral teoretic ar fi trebuit să fie 4 moli de Al, atunci per gram ar fi trebuit să fie 0,005181 moli de Al. Prin urmare, dacă per gram ar fi trebuit să fie 0,005181 (ceea ce constituie 100%) moli de Al, atunci 22,5% substituții constituie x substituții, adică $1,16 \cdot 10^{-3}$ moli substituții/g, care aduc propriu-zis $1,16 \cdot 10^{-3}$ moli per gram sarcini negative, adică:

$$q_s = - 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g} \quad (\text{IV.54a})$$

Pentru H-montmorilonit calculele ușor se modifică. Formula cristalo-chimică este $[(\text{Si}_8)(\text{Al}_{2,76}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,34}\text{Mg}_{0,90})\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot (\text{H}_{0,90})$ și masa molară $M = 752$ g/mol. Dacă la 752 g de mineral teoretic ar fi trebuit să fie 4 moli de Al, atunci per gram ar fi trebuit să fie 0,005319 moli de Al. Prin urmare, dacă per gram ar fi trebuit să fie 0,005319 (ceea ce constituie 100%) moli de Al, atunci 22,5% substituții constituie x substituții, adică $1,197 \cdot 10^{-3}$ moli substituții/g, care aduc propriu-zis $1,197 \cdot 10^{-3}$ moli/g sarcini negative, adică:

$$q_s = - 1,197 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g} \quad (\text{IV.54b})$$

Calculele pot fi generalizate [19]. Din formula cristalo-chimică a montmorilonitului, sarcina Z a stratului octaedric constituie:

$$Z(\text{Al}_{2,76} \text{Fe}_{0,34} \text{Mg}_{0,90}) = 11,10 \quad (\text{IV.54c})$$

Suma sarcinilor stratului tetraedric, $Z(\text{Si}_8) = 32$, și stratului octaedric, $Z = 11,10$, este egală cu 43,10, iar sarcinile grupărilor hidroxilice și atomilor de oxigen, $Z(\text{O}_{20}(\text{OH})_4)$, constituie (-44). Sarcina sumară a stratului 2:1 constituie $43,10 + (-44) = - 0,90$ și reprezintă sarcina X a formulei cristalo-chimice a stratului 2:1. Pentru compensarea acestei sarcini negative (-0,90), rezultată din substituțiile izomorfe, în spațiul inter-lamelar al montmorilonitului sunt localizați cationi (în acest caz, H^+), în cantități de a asigura o sarcină pozitivă (+0,90), astfel compensând (neutralizând) surplusul de sarcini negative și stabilind neutralitatea electrică a structurii. Cantitatea de sarcini negative pe suprafață (q_s , mol/g), cauzată de prezența substituțiilor izomorfe în rețeaua cristalină, este calculată [219] din raportul sarcinii X a formulei cristalo-chimice ($X = - 0,9$) și masa molară M ($M = 752$), astfel constituind:

$$q_s = X/M = - 1,197 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g} \quad (\text{IV.54d})$$

IV.4.5. Suprafața geometrică

Suprafața geometrică a mineralelor poate fi calculată, cunoscând dimensiunile cristalografice (din analize cu raze X) și formula cristalo-chimică [30]. Suprafața obținută (per gram) prezintă suprafața totală a pachetelor elementare în planul axb (considerând mineralele cu textură din particule lamelare). Pentru mineralele nedilatabile (caolinite, mici), suprafața totală determinată prezintă suprafața exterioară a lor. Suprafața totală a mineralelor argiloase dilatabile (montmorilonit vermiculit) prezintă suprafața interioară (suprafața pachetului pe fața interioară, în spațiul inter-lamelar) și suprafața exterioară (pe fața exterioară) [42]. Prin urmare, suprafața totală (suprafața geometrică) a lor prezintă suprafața pachetelor elementare în planul axb , dublată pentru a exprima suprafața exterioară și interioară.

Pentru Na-montmorilonitul Ascangel cantitatea de pachete elementare conținute în masa molară ($M = 772 \text{ g/mol}$) de mineral se determină din numărul Avogadro ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$). Suprafața pachetului elementar în planul axb pentru montmorilonit constituie $0,52 \times 0,89 \text{ nm}^2$ (poate ușor să difere în funcție de natura substituțiilor izomorfe în rețeaua cristalină) și, fiind dublată ($2 \times 0,52 \times 0,89 \text{ nm}^2$ sau $2 \times 0,52 \times 0,89 \times 10^{-18} \text{ m}^2$), exprima suprafața exterioară și interioară a pachetului elementar. Astfel, suprafața geometrică ($S_g, \text{m}^2\text{g}^{-1}$) per gram de montmorilonit constituie:

$$S_g = N_A \cdot (2 \cdot a \cdot b \cdot 10^{-18}) \cdot (1/M) = 720 \text{ m}^2\text{g}^{-1} \quad (\text{IV.55})$$

În mod general, densitatea de sarcini σ_0 (Coulomb $\cdot \text{m}^{-2}$ sau $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$) per unitate de suprafață (S) a solidului este definită din ecuația (IV.22), în care sarcina medie q_s este determinată din expresia (IV.54a), obținând pentru Na-montmorilonit:

$$\sigma_0 = q_s \cdot \frac{F}{S} = - 1,16 \cdot 10^{-3} \cdot 96500 / 720 = - 0,155 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \quad (\text{IV.56})$$

Pentru H-montmorilonit calculele ușor se modifică, masa molară fiind $M = 752 \text{ g/mol}$ și sarcina negativă q_s determinată din (IV.54b), astfel având suprafața geometrică:

$$S_g = N_A \cdot (2 \cdot a \cdot b \cdot 10^{-18}) \cdot (1/M) = 740 \text{ m}^2\text{g}^{-1} \quad (\text{IV.57})$$

și densitatea de sarcini:

$$\sigma_0 = q_s \cdot \frac{F}{S} = - 1,197 \cdot 10^{-3} \cdot 96500 / 740 = - 0,156 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \quad (\text{IV.58})$$

Sarcina negativă constantă (permanentă) pe suprafața bazală ($\sigma_0 = \text{constant}$ și $\sigma_0 < 0$) este cauzată de prezența defectelor (imperfecțiunilor) în rețeaua cristalină, de asemenea de prezența substituițiilor izomorfe. De aceea, densitatea de sarcini pe suprafața bazală a mineralelor argiloase prezintă densitatea de sarcini structurale (σ_{str}) și poate fi determinată într-o formă generală din relația [43]:

$$\sigma_{\text{str}} = -F \cdot N_{\text{str}} \quad (\text{IV.59})$$

în care N_{str} prezintă cantitatea (moli) de substituiții structurale (substituiții izomorfe) raportată la suprafața totală (geometrică) a solidului. În acest caz, ecuațiile (IV.22) și (IV.59) sunt echivalente.

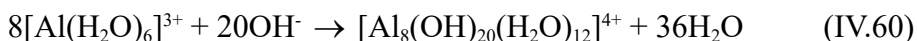
Mărimea obținută a densității de sarcini pe suprafața bazală a montmorilonitului Ascangel exemplificat este de ordinul valorilor caracteristice smectitelor din diferite zăcăminte, de exemplu Wyoming - SUA, Redhill - Anglia, Camp Berteau - Maroco [44], de asemenea smectitelor în produse comerciale (MX-80, SUA) [36].

IV.4.6. Suprafața geometrică a montmorilonitului intercalat

Calculule pentru Al-montmorilonitul intercalat necesită precizarea în primul rând a masei molare. Natura oligomerilor intercalați în spațiul interlamelar al montmorilonitului rămâne discutabilă, fiind posibilă prezența ciclurilor hexagonale (de tipul $[\text{Al}_6(\text{OH})_{16,5}]^{1,5+}$ sau mai probabil de tipul $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$), speciilor octamerice ($[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$) sau cationilor polinucleari de aluminiu ($[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]_{12}^{7+}$) [45].

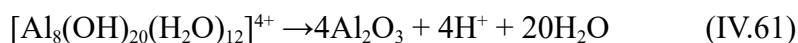
În ansamblu, compoziția speciilor oligomerice se modifică pe măsura „îmbătrânirii”, în funcție de raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ și concentrația soluției de AlCl_3 folosite pentru obținerea soluțiilor oligomerice (Cap. I).

Pentru exemplificare (calcul orientativ), se poate admite intercalarea speciilor octamerice $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$, cu bazicitate de ordinul 5/6, în spațiul inter-lamelar 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 schematic poate fi prezentată, de exemplu:



Pentru Na-montmorilonitul Ascangel, aplicat în sinteza adsorbantilor intercalați cu oligomeri de aluminiu, sarcina formulei cristalo-chimice este $X = -0,9$. Pentru neutralizarea acestei sarcini 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 predominante, în soluțiile oligomerice sunt posibile și alte specii, cum s-a menționat în Cap. I.

În procesul calcinării (etapă numită „pilonarea/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 $[(Si_8)(Al_{2,76}Fe^{III}_{0,34}Mg_{0,90})O_{20}(OH)_4] \cdot (Al_2O_3)$ și masa molară cca 854 g, iar cantitatea de sarcini pe suprafața bazală, cauzată de prezența substituțiilor izomorfe în rețeaua cristalină ($X = -0,9$), este de ordinul:

$$q_s = -X/M = -1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g} \quad (IV.62)$$

Pentru mineralele nedilatabile (caolinite, mici), suprafața totală (suprafața geometrică) prezintă suprafața exterioară a lor [30].

În mod similar mineralelor nedilatabile, pentru montmorilonitul intercalat (ca formațiune nedilatabilă) suprafața bazală geometrică prezintă suprafața pachetelor elementare în planul axb ($0,52 \times 0,89 \times 10^{-18} \text{ m}^2$, considerând o textură din particule lamelare), obținând suprafața de ordinul:

$$S_g = N_A \cdot (a \cdot b \cdot 10^{-18}) \cdot (1/M) = 326 \text{ m}^2\text{g}^{-1} \quad (IV.63)$$

Densitatea de sarcini per unitate de suprafață bazală geometrică a montmorilonitului intercalat este definită din expresiile (IV.22) și (IV.62) și constituie:

$$\sigma_0 = q_s \cdot \frac{F}{S_g} = -0,311 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \quad (IV.64)$$

IV.4.7. Densitatea de sarcini pe suprafața laterală

Delimitarea exactă a densităților de sarcini $\sigma_{d,H,b}$ (în stratul difuz în proximitatea suprafeței bazale a mineralului) și $\sigma_{H,Sup,Lat}$ (sarcina pe suprafața laterală datorată grupărilor protonate $\equiv S-OH_2^+$) din curba de pH este dificilă

deocamdată. Pentru estimarea componentelor în expresia (IV.39), este necesară precizarea ordinului mărimilor suprafeței laterale (S_{Lat}), suprafeței totale a solidului (S_s) și suprafeței bazale.

Mai frecvent, suprafața laterală a montmorilonitului este estimată de ordinul $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, fiind considerată a fi cca. 10% din suprafața totală a solidului [35,36,46], obținând în acest caz pentru suprafața totală mărimea de $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

În aceste condiții, densitatea de sarcini pe suprafața solidului este estimată din ecuația (IV.23) de ordinul:

$$\sigma_s = \frac{F \cdot \Delta n_{H/OH}^\sigma}{200} \quad (\text{IV.65})$$

în care F este constanta lui Faraday ($96,5 \text{ mM}^{-1}$), S este suprafața totală estimată $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Densitatea de sarcini pe suprafața bazală pentru H-montmorilonit este estimată din expresia (IV.58) de ordinul $\sigma_0 = -0,156 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$.

În acest caz, densitatea de sarcini ($\sigma_{d,H,b}$) pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței bazale a mineralului va fi cu semn opus, fiind estimată din expresia (IV.38) de ordinul $\sigma_{d,H,b} = -\sigma_0$ (sau $\sigma_{d,H,b} = 0,156 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$).

Astfel, din mărimile definite (IV.38), (IV.39), (IV.58) și (IV.65), dinamica densității de sarcini pe suprafața laterală pe măsura titrării H-montmorilonitului poate fi analizată conform expresiei:

$$\sigma_{H, \text{Sup. Lat}} = \sigma_s - \sigma_{d,H,b} = \sigma_s - 0,156 \quad (\text{IV.66})$$

Pentru Al-montmorilonitul intercalat, suprafața totală (S_s) prezintă suprafața exterioară bazală plus suprafața laterală (Cap. II) și poate fi estimată după BET din izotermele adsorbției azotului, fiind de ordinul $S_s = S_{\text{BET}} = 165 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

În aceste condiții, densitatea de sarcini pe suprafața solidului este estimată din ecuația (IV.23) de ordinul:

$$\sigma_s = \frac{F \cdot \Delta n_{H/OH}^\sigma}{S_s} \quad (\text{IV.67})$$

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

Pentru montmorilonitul intercalat, densitatea de sarcini pe suprafața bazală este estimată din expresia (IV.64) și 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 poate fi analizată conform expresiei:

$$\sigma_{H, \text{Sup. Lat}} = \sigma_s - \sigma_{d,H,b} = \sigma_s - 0,311 \quad (\text{IV.68})$$

Astfel, dinamica densității de sarcini pe suprafața laterală pe măsura titrării H-montmorilonitului este analizată aplicând expresiile (IV.65) și (IV.66), iar pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu este analizată conform expresiilor (IV.67) și (IV.68).

În ansamblu, schema prezentată a delimitării densităților de sarcini pe suprafață poartă un caracter, aparent, intuitiv. Interpretarea curbelor de pH, determinarea excesului net de protoni pe suprafață, densității de sarcini și delimitarea SDE prezintă etape importante în delimitarea exactă a densităților de sarcini $\sigma_{d,H,b}$ (în stratul difuz în proximitatea suprafeței bazale a mineralului) și $\sigma_{H,\text{Sup.Lat}}$ (sarcinii pe suprafața laterală datorată grupărilor protonate) în cadrul expresiei (IV.39).

Important este în ce măsură această schemă va permite delimitarea altor caracteristici a stratului dublu electric.

IV.5. Determinarea potențialului suprafeței

IV.5.1. Suprafața bazală

Indiferent de modelul conceput al stratului dublu electric, valorile potențialului la suprafață Ψ_0 și potențialului Ψ_δ (la hotarul dintre stratul compact și cel difuz) deocamdată nu pot fi măsurate direct. Informații utile pot fi obținute cercetând fenomenele electrocinetice (electroforeza, electroosmoza etc.), asemenea date, însă, pot fi interpretate doar în termenii potențialului zeta ζ , care este mai mic decât Ψ_0 și Ψ_δ [50].

Potențialul suprafeței particulelor prezintă o caracteristică determinantă într-un șir de fenomene de suprafață (de exemplu, stabilitatea suspensiilor, procese eterogene, electrochimie etc.). Determinarea directă (experimentală) a acestei caracteristici se consideră mai curând imposibilă [51], totuși cercetările în această direcție continuă [52].

Densitatea de sarcini la suprafața solizilor (σ_s) poate fi estimată direct prin mai multe metode, de exemplu din măsurători ale adsorbției ionilor organici

[53] sau măsurători microcalorimetrice [44]. Pentru estimarea potențialului la suprafață, în modelele stratului difuz (SD) și capacității constante (CC) se aplică ecuația Gouy-Chapman, având cunoscută densitatea de sarcini determinată din curbele de pH [21,27,54-56].

Ecuația Gouy-Chapman în sistemul de unități SI este aplicată în forma ecuației (III.13), obținând după transformări valoarea potențialului la suprafață Ψ_0 (V):

$$\Psi_0 = \{ASINH(\sigma_s/[8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0,5})\}/[F/(2RT)] \quad (IV.69)$$

în care I este tăria ionică (M) sau concentrația molară a electrolitului ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, produsul $I \cdot 10^3$ semnificând per m^3), T - temperatura absolută, ϵ_r este permitivitatea relativă a mediului (egală cu mărimea permitivității apei, 78,5 la 25°C), ϵ_0 este permitivitatea vidului ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ sau $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), R este constanta gazelor, F este constanta lui Faraday. Mărimea z este sarcina ionilor determinanți de potențial (pentru ionii determinanți de potențial H^+ și OH^- , $z = 1$). ASINH este funcție hiperbolică.

După transformări, în modelul stratului difuz (SD) se aplică ecuația Gouy-Chapman în forma [16,21,23,27,57]:

$$\sigma_s = 0,1174 \cdot I^{1/2} \cdot SINH\left(\frac{z\psi_0 F}{2RT}\right) \quad (IV.70)$$

Obținând pentru temperatura 25°C potențialul suprafeței în forma:

$$\Psi_0 = \{ASINH[\sigma_s/(0,1174 \cdot I^{0,5})]\}/19,46 \quad (IV.71)$$

Calcululele unor caracteristici pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale a mineralelor argiloase mai rezonabil este de efectuat din considerente cristalo-chimice. Apariția sarcinilor pe suprafață este cauzată de imperfecțiunile în rețeaua cristalină (substituții izomorfe, dislocații în rețea etc.). În acest caz, densitatea de sarcini prezintă o mărime constantă (permanentă), ceea ce este caracteristic categoriei de coloizi cu sarcină constantă pe suprafață.

Din calculele efectuate pentru H-montmorilonit (Tab. IV.1), densitatea de sarcini pe suprafața bazală este estimată conform expresiei (IV.58) și constituie $\sigma_0 = -0,156 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$. În acest caz, potențialul suprafeței bazale este estimat din ecuația Gouy-Chapman conform expresiei (IV.71) și constituie $\psi_0 = -0,083 \text{ V}$ (pentru electrolit de suport NaCl având tăria ionică $I = 0,3 \text{ M}$).

Tabelul IV.1. Caracteristici ale stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și suprafeței laterale pentru H-montmorilonit, Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu și în H-formă.

Caracteristici		H-montmorilonit	Al-montmorilonit (2:1, 450°C)	H-Al-montmorilonit (2:1, 450°C)
Suprafața bazală				
Densitatea de sarcini, $C \cdot m^{-2}$		$\sigma_0 = -0,156$	$\sigma_0 = -0,311$	$\sigma_0 = -0,311$
Potențialul suprafeței bazale, V	I = 0,3 M	$\psi_0 = -0,08322$	$\psi_0 = -0,117$	$\psi_0 = -0,117$
	I = 1 M	-	$\psi_0 = -0,087$	$\psi_0 = -0,087$
Suprafața laterală				
Suprafața solidului, m^2/g		$S_s = 200$	$S_{BET} = 165$	-
Densitatea de sarcini totală, $C \cdot m^{-2}$		$\sigma_s = \frac{F \cdot \Delta n_{H/OH}^\sigma}{S_s}$	$\sigma_s = \frac{F \cdot \Delta n_{H/OH}^\sigma}{S_{BET}}$	$\sigma_s = \frac{F \cdot \Delta n_{H/OH}^\sigma}{S_{BET}}$
Densitatea de sarcini pentru suprafața laterală, $C \cdot m^{-2}$		$\sigma_{H, Sup. Lat} = \sigma_s - 0,156$	$\sigma_{H, Sup. Lat} = \sigma_s - 0,311$	$\sigma_{H, Sup. Lat} = \sigma_s - 0,311$
Potențialul suprafeței laterale, V		$\Psi_{Lat} = \frac{ASINH \frac{\sigma_{H, Sup. Lat}}{0,1174\sqrt{I}}}{19,46}$	$\Psi_{Lat} = \frac{ASINH \frac{\sigma_{H, Sup. Lat}}{0,1174\sqrt{I}}}{19,46}$	$\Psi_{Lat} = \frac{ASINH \frac{\sigma_{H, Sup. Lat}}{0,1174\sqrt{I}}}{19,46}$

Pentru potențiale nu prea mari (pentru electroliți binari 1-1 și potențialul $\Psi_0 \ll 25$ mV la temperatura de cameră), ecuația Gouy-Chapman (III.8) este simplificată în forma ecuației (III.14). Pentru temperatura de 25°C parametrul Debye în sistemul de unități SI este exprimat conform expresiei (III.15a) și constituie $k = 3,29 \cdot 10^9 \cdot I^{0,5} (m^{-1})$ [21,58]. După transformări, ecuația (III.14) este prezentată în forma [21]:

$$\sigma_s \approx 2,3 \cdot I^{0,5} \cdot \Psi_0 \quad (IV.72)$$

Ecuația (IV.72) este aplicată pentru estimarea potențialului pe suprafața a mineralelor argiloase, având calculată densitatea de sarcini din formula cristalo-chimică a mineralului [27]. Apariția sarcinilor pe suprafață și formarea

stratului dublu sunt analizate din considerente cristalo-chimice, fiind cauzate de imperfecțiunile în rețeaua cristalină (substituții izomorfe, dislocații în rețea etc.). În acest caz, densitatea de sarcini prezintă o mărime constantă (permanentă), ceea ce este caracteristic categoriei de coloizi cu sarcină constantă pe suprafață. Aparent acest procedeu poate fi aplicat pentru estimarea densității de sarcini și potențialului pe suprafețele bazale ale mineralelor argiloase.

Din ecuația (IV.72), potențialul (V) la suprafață este determinat în forma [21]:

$$\Psi_0 \approx 0,435 \cdot \sigma_s / I^{0,5} \quad (IV.73)$$

Calcululele efectuate pentru H-montmorilonit demonstrează că, în cazul aplicării ecuației Gouy-Chapman simplificată, potențialul suprafeței bazale, estimat din ecuația (IV.73), este diminuat (de cca 1,5 ori mai negativ), demonstrând propriu-zis inaplicabilitatea ecuației simplificate pentru potențiale $\Psi_0 > 25$ mV.

IV.5.2. Suprafața laterală

Din mărimile definite (IV.38), (IV.39), (IV.58) și (IV.65), dinamica densității de sarcini pe suprafața laterală ($\sigma_{H, Sup. Lat}$) pe măsura titrării H-montmorilonitului este analizată conform expresiei (IV.66), iar potențialul suprafeței laterale poate fi estimat din ecuația Gouy-Chapman conform expresiei (IV.71), transformată corespunzător:

$$\Psi_{0, Sup. Lat} = \frac{ASINH \frac{\sigma_{H, Sup. Lat}}{0,1174\sqrt{I}}}{19,46} \quad (IV.74)$$

Pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, schema calcululelor potențialului suprafeței laterale rămâne identică, aplicând expresiile (IV.67) și (IV.68) pentru dinamica densității de sarcini pe suprafața laterală pe măsura titrării alcalimetrice.

În figurile IV.4-IV.9 este exemplificată aplicarea schemelor de calcule elaborate pentru estimarea excesului net de protoni pe suprafață, densității de sarcini și potențialului suprafeței laterale.

Curba densității de sarcini și potențialul suprafeței laterale a H-montmorilonitului pe măsura titrării alcalimetrice trece prin zero la pH-ul 3,3 (Fig. IV.6, IV.7).

Concentrația electrolitului indiferent influențează asupra sarcinii suprafeței, care se majorează pe măsura creșterii concentrației electrolitului. Analiza acestui efect asupra structurii stratului dublu relevă că stratul difuz, din calculele distribuirii ionilor în stratul difuz conform ecuației Poisson-Boltzmann (III.22) în cadrul modelului Gouy-Chapman, este concentrat într-o regiune mai apropiată suprafeței (este comprimat spre suprafață), având sarcina netă difuză mai mare cu majorarea concentrației electrolitului [30].

Efectul majorării densității de sarcini pe suprafață, pe măsura creșterii concentrației electrolitului indiferent, se înregistrează pentru oxizi, de exemplu TiO_2 [235]. Pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu (Fig. IV.8, IV.9) de asemenea se înregistrează acest efect.

În cazul adsorbanților intercalați competitiv (Al-Cu-montmorilonit) acest efect nu se înregistrează totdeauna întocmai. Efectul comprimării stratului dublu electric sub influența concentrației electrolitului indiferent (NaCl, KCl) de asemenea nu se înregistrează totdeauna întocmai pentru unele montmorilonite [60].

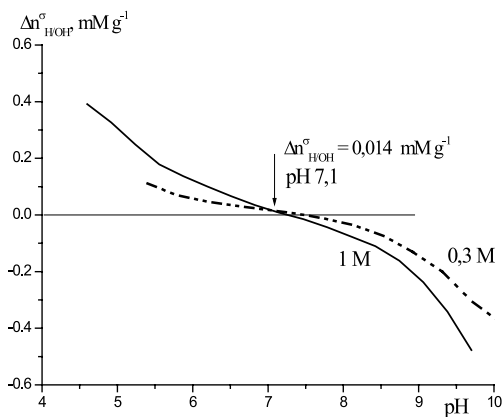


Fig. IV.4. Excesul net de protoni $\Delta n_{\text{H/OH}}^{\sigma}$ pe suprafața H-Al-Cu-montmorilonitului, funcție de pH (electrolit de suport NaCl 0,3 și 1 M). Al-Cu-montmorilonit obținut prin intercalare competitivă, mostră calcinată la temperatura 350°C, tratată în continuare cu soluție de HCl de concentrația 0,01 N.

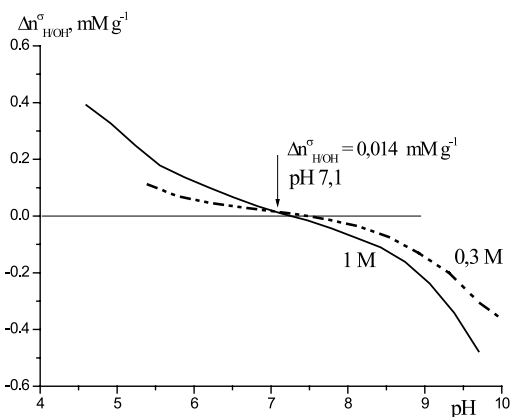


Fig. IV.5. Excesul net de protoni $\Delta n_{\text{H/OH}}^{\sigma}$ pe suprafața H-Al-Cu-montmorilonitului, funcție de pH (electrolit de suport NaCl 0,3 și 1 M). Al-Cu-montmorilonit obținut prin intercalare competitivă, mostră calcinată la temperatura 450°C, tratată în continuare cu soluție de HCl de concentrația 0,01 N.

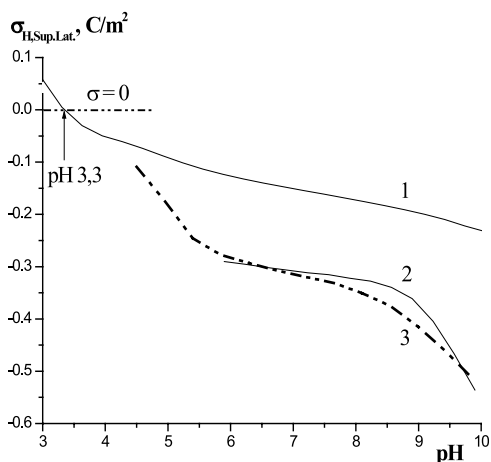


Fig. IV.6. Densitatea de sarcini pe suprafața laterală a H-montmorilonitului (1), Al-montmorilonitului intercalat (2) și H-Al-montmorilonitului intercalat (3). Calcule din curba de pH (electrolit de suport NaCl 0,3 M).

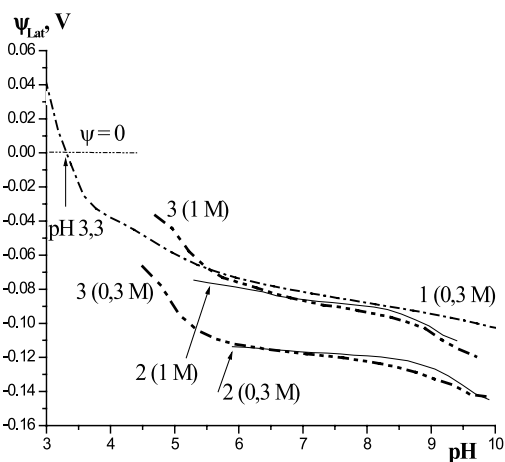


Fig. IV.7. Potențialul pe suprafața laterală a H-montmorilonitului (1), Al-montmorilonitului intercalat (2) și H-Al-montmorilonitului intercalat (3). Calcule din curba de pH (NaCl 0,3 M și 1 M).

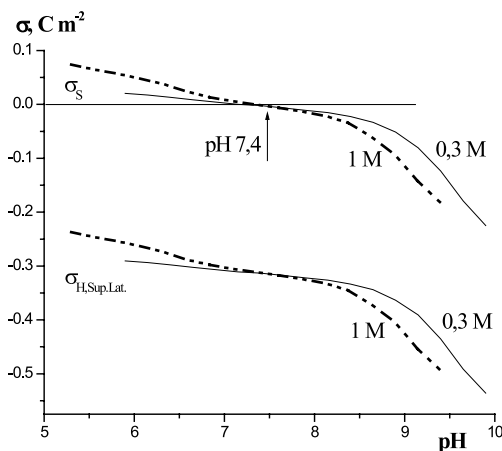


Fig. IV.8. Densitatea de sarcini totală pe suprafață (σ_s) și pe suprafața laterală ($\sigma_{H,Sup.Lat.}$) pentru Al-montmorilonit intercalat, funcție de pH (electrolit de suport NaCl 0,3 M și 1 M).

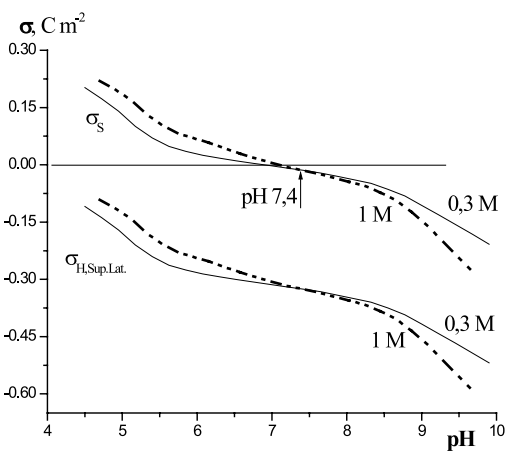


Fig. IV.9. Densitatea de sarcini totală pe suprafață (σ_s) și pe suprafața laterală ($\sigma_{H,Sup.Lat.}$) pentru H-Al-montmorilonit intercalat, funcție de pH (NaCl 0,3 M și 1 M).

În ansamblu, modul de interpretare a datelor din curbele de pH exemplificat permite stabilirea unui șir de caracteristici, incluzând delimitarea excesului net de protoni pe suprafața solidului, densităților de sarcini $\sigma_{d,H,b}$ (în stratul difuz în proximitatea suprafeței bazale a mineralului) și $\sigma_{H,Sup,Lat}$ (sarcinii pe suprafața laterală datorată grupărilor protonate) în cadrul expresiei (IV.39).

IV.6. Aplicarea modelului Stern

IV.6.1. Particularități ale modelului

În linii generale, modelul Stern a fost menționat în capitolul III, în continuare fiind evidențiate unele particularități cu privire la interpretarea lui în aplicarea în modelele MCS, formarea complexilor pe suprafața solizilor, inclusiv mineralelor argiloase.

Conform teoriei Stern [61], zona din apropierea suprafeței solidului în soluție apoasă se împarte în două regiuni (Fig. IV.10A, IV.10B). 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 solidului fiind limitată de un strat de molecule de solvent (apă) localizat la suprafață [30,62]. Adsorbția sau interacțiunea acestui strat de ioni (sau ionii Stern după [30]) 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. IV.10A).

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 2 straturi Helmholtz, acest model fiind numit modelul „extins” Stern, uneori modelul Stern-Grahame [13,63,64].

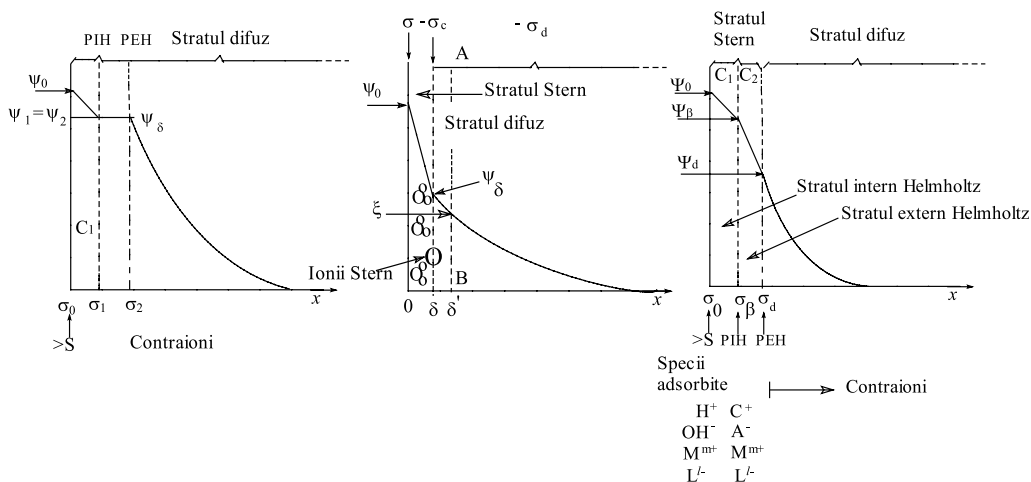


Fig. IV.10A. Modelul „simplu” Stern sau modelul de bază Stern cu un singur strat Helmholtz. Adaptare după [63].

Fig. IV.10B. 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' .

Fig. IV.10C. Amplasarea ionilor, potențialelor, sarcinilor și capacității în modelul stratului triplu (MST) a complexilor pe suprafața mineralelor. Adaptare după [15,63,64].

Stratul Stern (regiunea internă a stratului dublu) prezintă două condensatoare moleculare în serie (C_1, C_2), caracteristice pentru stratul intern Helmholtz și pentru stratul extern Helmholtz (Fig. IV.10C). 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). În acest caz, planul extern Helmholtz corespunde planului la distanța δ de la suprafață, fiind distanța-limită (*closest approach*) la care ionii electrolitului de

suport se pot apropia de suprafața solidului. Potențialul zeta ζ corespunde unui plan, localizat în stratul difuz la o distanță $\delta' > \delta$ de la suprafață [65].

Speciile adsorbite specific pe suprafață pot include protoni H^+ , ioni de hidroxil OH^- , metale M^{m+} sau liganzi L^- , formând complecși intra-sferici în planul suprafeței. În planul- β se formează complecși extra-sferici 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).

IV.6.2. Suprafața bazală

Din punct de vedere a modelului Stern, două regiuni trebuie evidențiate în proximitatea suprafeței bazale a mineralelor argiloase, stratul compact Stern și partea difuză a stratului dublu. Pentru un solid cu sarcini negative la suprafață (de exemplu, minerale argiloase), în proximitatea suprafeței bazale sunt concentrați contraionii cu sarcini pozitive, de aceea pentru calculele densității de sarcini în stratul compact se aplică ecuația (III.20), menționată în Cap. III, rearanjată în forma:

$$\sigma_c = z \frac{F}{N_A} N_s X_0 \cdot \exp\left(-\frac{zF\psi_\delta + \phi}{RT}\right) \quad (IV.75)$$

în care ψ_δ este potențialul electric la hotarul dintre stratul compact și cel difuz (pe planul extern Helmholtz), ϕ este energia (J/mol) de adsorbție specifică chimică datorită unor forțe neelectrostatice. F este constanta lui Faraday, R este constanta gazelor, z este sarcina contraionilor, X_0 este fracția molară a solutului. Pentru soluții diluate $X_0 = I/55,5$, I fiind concentrația molară sau tăria ionică.

Relația dintre densitatea de sarcini în stratul difuz (σ_g) și potențialul ψ_δ în planul la distanța δ de la suprafață este exprimată (în sistemul de unități SI) în forma [1,15,21,30,50,62-64]:

$$\sigma_g = - [8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0.5} \cdot \text{SINH}(zF\psi_\delta/2RT) \quad (IV.76)$$

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 este permitivitatea vidului ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), SINH este funcție hiperbolică.

În acest caz, semnul minus în ecuația (IV.76) semnifică densitatea de sarcini pozitive în stratul difuz, deoarece sarcina σ_0 pentru suprafața bazală a mineralelor argiloase este o mărime negativă.

După transformări, potențialul electric la hotarul dintre stratul compact și cel difuz este determinat din ecuația (IV.76) în forma:

$$\Psi_\delta = \frac{2RT}{zF} \operatorname{ASINH} \frac{-\sigma_g}{(8RT\epsilon_r\epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3)^{0.5}} \quad (\text{IV.77})$$

Densitatea de sarcini (valoarea absolută) pe suprafața bazală este egală cu suma densităților de sarcini în stratul dublu în proximitatea ei sau suma densităților de sarcini în stratul compact și stratul difuz. Astfel, suma ecuațiilor (IV.75) și (IV.76) reprezintă densitatea de sarcini *intrinsec* constante (permanente) pentru minerale argiloase:

$$|\sigma_0| = \sigma_c + \sigma_g = z \frac{F}{N_A} N_s X_0 \cdot \exp\left(-\frac{zF\Psi_\delta + \phi}{RT}\right) - \frac{1}{[8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0.5} \cdot \operatorname{Sinh}(zF\Psi_\delta/2RT)} \quad (\text{IV.78})$$

Ecuația (IV.78) poate fi transformată în ecuație polinomială de ordinul 3, notând $|\sigma_0| = a$, $[8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0.5} = b$, $z \frac{F}{N_A} N_s \cdot X_0 = c$ și $\operatorname{EXP}(zF\Psi_\delta/2RT) = x$, în forma:

$$x^3 + (2a/b)x^2 - x - 2c/(b \cdot (\operatorname{EXP}(\phi/2RT) \cdot \operatorname{EXP}(\phi/2RT))) = 0 \quad (\text{IV.79})$$

IV.6.3. Suprafața laterală

Formularea generală a modelului Stern pentru suprafața laterală rămâne identică celei pentru suprafața bazală, dar cu unele precizări referitoare semnelor în unele expresii.

Pentru suprafețe încărcate pozitiv, din regiunea în proximitatea suprafeței solidului sunt eliminați cationii, fiind adsorbiți doar anionii. În acest caz, densitatea de sarcini pentru stratul compact este exprimată conform ecuației [62,66]:

$$\sigma_c = z \frac{F}{N_A} N_s X_0 \cdot \exp\left(\frac{zF\Psi_\delta - \phi}{RT}\right) \quad (\text{IV.80})$$

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

După transformări, ecuația (IV.80) se prezintă în forma:

$$\sigma_c = -\frac{F}{N_A} N_s X_0 \cdot \exp\left(\frac{-F\Psi_\delta - \phi}{RT}\right) \quad (IV.81)$$

Densitatea de sarcini (valoarea absolută) pe suprafața solidului (încărcată pozitiv) este egală cu suma densităților de sarcini în stratul compact și stratul difuz.

În acest caz, pentru H-montmorilonit la valoarea pH-ului inițial pe curbele de pH (pH_0) densitatea de sarcini pe suprafața laterală prezintă valori pozitive ($\sigma_{H,Sup.Lat} > 0$, Fig. IV.6), fiind egală cu suma (valoarea absolută) densităților de sarcini în stratul compact și stratul difuz conform expresiei:

$$\sigma_{H, Sup. Lat} = |\sigma_c| + |\sigma_g| \quad (IV.82a)$$

sau folosind ecuațiile (IV.81) și (IV.76):

$$|\sigma_{H,Sup.Lat}| = -\frac{F}{N_A} N_s X_0 \cdot \exp\left(\frac{-F\Psi_\delta - \phi}{RT}\right) + [8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0.5} \cdot \text{Sinh}(-F\Psi_\delta / 2RT) \quad (IV.82b)$$

În acest caz, se aplică ecuația (IV.76) semnificând densitatea de sarcini negative în stratul difuz, deoarece sarcina pentru suprafața laterală este pozitivă.

În cazul pentru suprafețe încărcate negativ, din regiunea în proximitatea suprafeței solidului sunt total eliminați anionii, fiind adsorbiți doar cationii. Pentru cationi potențialul total de adsorbție este reprezentat de mărimea ($zF \cdot \Psi_\delta + \phi_+$) (Comp. III.6.3), obținând în final ecuația (IV.75) pentru densitatea de sarcini în stratul compact.

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

$$|\sigma_{H,Sup.Lat}| = \sigma_c + \sigma_g = z\frac{F}{N_A} N_s X_0 \cdot \exp\left(\frac{zF\Psi_\delta + \phi}{RT}\right) - [8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0.5} \cdot \text{Sinh}(F\Psi_\delta / 2RT) \quad (IV.83)$$

Astfel, pe măsura titrării alcalimetrice a H-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 sarcini în stratul compact este exprimată conform ecuației (IV.75). Pentru suprafețe încărcate pozitiv, adsorbția contraionilor prezintă, propriu-zis, adsorbția ionilor OH^- ($z = -1$), relația pentru densitatea de sarcini în stratul compact fiind exprimată conform ecuației (IV.81).

Densitatea de sarcini în stratul difuz în cadrul modelului Stern este exprimată prin intermediul constantei dielectrice a mediului sau permitivitatea mediului, ϵ , definită în mod obișnuit din produsul (IV.84) [21]:

$$\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \quad (\text{IV.84})$$

unde ϵ_r este permitivitatea relativă a mediului, iar ϵ_0 este permitivitatea vidului. Prin urmare, permitivitatea mediului (apei) la temperatura de 25°C constituie $692,8 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, obținând valoarea expresiei $[8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0,5} = 0,1174 \cdot I^{0,5}$ în ecuațiile corespunzătoare pentru densitatea de sarcini în stratul difuz (la tăria ionică corespunzătoare I).

IV.6.4. Schemele de calcule

În ansamblu, se obține un sistem de ecuații, conținând mai multe necunoscute: σ_c , σ_g (sau σ_0 și una din componente), Ψ_0 , Ψ_δ , $\emptyset$, ϵ , N_s , δ . Schemele de calcul în cadrul modelului Stern a caracteristicilor stratului dublu electric, aplicate pentru soluri sau argile, pot fi simplificate.

Pentru mărimile ϵ , N_s și δ pot fi date valori (rezonabile), care pot fi ajustate la datele experimentale (de exemplu, curbele sarcinii suprafeței, $\sigma_s \div \text{pH}$). În [29], pentru N_s (soluri) s-a dat valoarea 10^{15} per cm^{-2} (identic mineralelor argiloase [30]), iar valoarea raportului δ/ϵ s-a determinat din ajustarea mai bună la datele experimentale (curbele sarcinii suprafeței sau relația $\sigma_s \div \text{pH}$). Energia de adsorbție specifică chimică, $\emptyset$, fie că s-a neglijat ($\emptyset = 0$) ori s-au admis anumite valori numerice (de exemplu, $\emptyset = 0,1 \text{ eV}$ [29,30,67]). Potențialul Ψ_0 s-a determinat în [29] din funcția Nernstiană, determinând pH_{PZS} din intersecția curbilor sarcinii suprafeței la diferite tării ionice a electrolitului de support. După introducerea acestor substituții, în [29] s-a 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 calcule aplicate în [29,30,67] sunt totuși simplificate. Pentru mineralele argiloase 2:1 (spre deosebire de mineralele argiloase 1:1, de exemplu caolinit) nu se înregistrează intersecția curbilor sarcinii suprafeței la diferite tării ionice a electrolitului de suport, fenomen neexplicat deocamdată [35,46,68], astfel

că determinarea potențialului Ψ_0 din funcția Nernstiană 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 a montmorilonitului.

Schema de calcule aplicată în studiile prezente, fiind exemplificată pentru H-montmorilonit și montmorilonitului intercalat cu oligomeri convențional sau competitiv, are la bază în primul rând delimitarea caracteristicilor stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și suprafeței laterale a montmorilonitului.

Densitatea de sarcini pe suprafața bazală este egală cu suma densităților de sarcini în stratul compact și stratul difuz (expresia IV.78) sau valoarea determinată pentru H-montmorilonit din expresia (IV.58) și constituie $\sigma_0 = -0,156 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$. Pentru suprafața bazală a Al-montmorilonitului intercalat densitatea de sarcini este determinată din expresia (IV.64) și constituie $\sigma_0 = -0,311 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$. De menționat, densitatea de sarcini pe suprafața bazală rămâne constantă pe parcursul titrării alcalimetrice a mostrelor.

Dinamica densității de sarcini pe suprafața laterală pe măsura titrării H-montmorilonitului este analizată conform expresiei (IV.66), iar pentru Al-montmorilonitul intercalat din expresia (IV.68). În calculele estimative la această etapă pentru suprafața laterală a H-montmorilonitului și Al-montmorilonitului intercalat sunt exemplificate calculele efectuate din curba de pH la valoarea inițială a suspensiei (pH_0) și în punctul de echivalență (pH_e).

Potențialul Ψ_δ în proximitatea suprafeței bazale poate fi determinat aplicând ecuația (IV.78), admitând valori numerice pentru energia de adsorbție specifică chimică $\emptyset$ în intervalul $0-96500 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. În continuare, pentru valorile Ψ_δ și $\emptyset$ corespunzătoare poate fi determinată densitatea de sarcini pentru stratul compact σ_c din ecuația (IV.75), iar densitatea de sarcini pentru stratul difuz, σ_g , poate fi estimată din ecuația (IV.76).

Pentru suprafața laterală este necesar de a lua în seamă semnele sarcinii și potențialului pe suprafață, în funcție de pH-ul mediului. Pentru suprafețe încărcate pozitiv, de exemplu la început de titrare pe curba de pH (pH_0), potențialul Ψ_δ în proximitatea suprafeței laterale s-a determinat aplicând ecuația (IV.82b), admitând valori numerice pentru energia de adsorbție specifică chimică $\emptyset$ în intervalul $0 - 96500 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, iar densitatea de sarcini pentru stratul compact σ_c s-a determinat din ecuația (IV.81). Pentru suprafețe încărcate negativ, de exemplu

în punctul de echivalență pe curba de pH (pH_c), potențialul Ψ_δ în proximitatea suprafeței laterale s-a determinat aplicând ecuația (IV.83).

Densitatea de centri sau grupări funcționale reactive pe suprafața solidului, N_s , se consideră un parametru important în modelele complexiilor pe suprafață (MCS). Discuțiile în privința mărimilor N_s sunt, totuși, controversate. Intercalarea montmorilonitului cu oligomeri de aluminiu modifică proprietățile sorbționale-structurale, chimia suprafeței și densitatea centrilor activi pe suprafață, din aceste considerente calculele s-au efectuat pentru diferite densități de centri activi per m^2 pe suprafața bazală. În calculele estimative la această etapă pentru suprafața bazală a H-montmorilonitului și Al-montmorilonitului intercalat s-a admis prezența unui număr de poziții ocupabile (centri disponibili) de ordinul $N_s \cdot 10^{18}$, $2 \cdot 10^{18}$, $10 \cdot 10^{18}$ și $15 \cdot 10^{18}$ centri activi per m^2 (Fig. IV.11, IV.12).

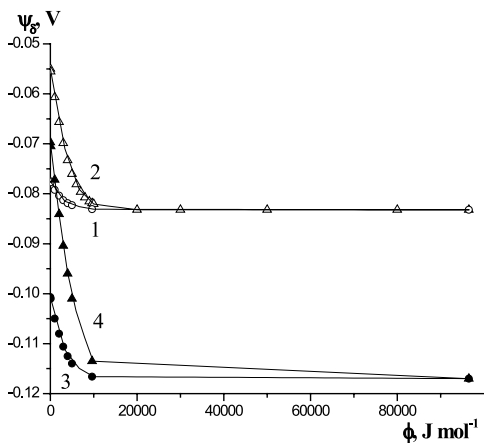


Fig. IV.11. Dinamica potențialului Stern (Ψ_δ) a stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale a H-montmorilonitului (curbele 1, 2) și Al-montmorilonitului intercalat (curbele 3, 4), în funcție de mărimea energiei de adsorbție specifică chimică (Φ). Calcule efectuate pentru densitatea de centri activi per m^2 pe suprafața bazală $N_s \cdot 10^{18}$ (1), $10 \cdot 10^{18}$ (2), $2 \cdot 10^{18}$ (3), $15 \cdot 10^{18}$ (4).

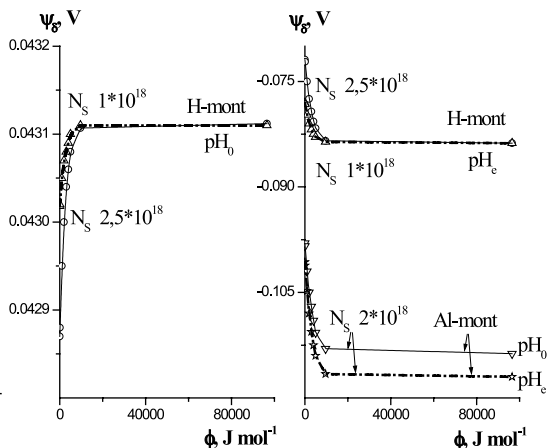


Fig. IV.12. Dinamica potențialului Stern (Ψ_δ) a stratului dublu electric în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului (H-mont) și Al-montmorilonitului intercalat (Al-mont), în funcție de mărimea energiei de adsorbție specifică chimică (Φ). Calcule efectuate din curba de pH la valoarea inițială a pH-ului (pH_0) și în punctul de echivalență (pH_c), pentru densitatea de centri activi per m^2 pe suprafața laterală $N_s \cdot 10^{18}$, $2 \cdot 10^{18}$ și $2,5 \cdot 10^{18}$.

Pe suprafața laterală a montmorilonitului densitatea centrilor activi este mai mică, estimată de ordinul 1,2-2,5 grupări per nm² [36] sau de ordinul 2,3-2,5 centri per nm² [69-71]. Calculele s-au efectuat pentru aceste domenii a densității de centri pe suprafață, admitând prezența unui număr de poziții ocupabile (centri disponibili) de ordinul $N_s \cdot 10^{18}$, $2 \cdot 10^{18}$ și $2,5 \cdot 10^{18}$ centri activi per m² (Fig. IV.11, IV.12), în general mărimi mai mici decât pe suprafața bazală.

În ansamblu, varierea potențialului Stern (ψ_δ) a stratului dublu electric, în funcție de mărimea energiei de adsorbție specifică chimică ($\emptyset$), se manifestă mai puternic în intervalul valorilor $\emptyset = 0-9650 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (0,1 eV), pentru toate situațiile exemplificate.

Pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței bazale a H-montmorilonitului sau Al-montmorilonitului intercalat, creșterea energiei de adsorbție specifică chimică ($\emptyset$) duce la diminuarea pronunțată a potențialului Stern (ψ_δ) în intervalul valorilor $\emptyset = 0-9650 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, ceea ce s-a constatat și în modelările [67]. Densitatea de centri activi pe suprafața solidului, N_s , se dovedește un parametru important pentru caracteristicile stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale a montmorilonitului.

Situația este mai complicată pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței laterale, în funcție de sarcina suprafeței.

În tabelul IV.2 sunt sumate caracteristicile stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și suprafeței laterale pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu, stabilite din definitivarea modelului Stern pentru aceste suprafețe și delimitarea lor. Pentru estimarea potențialului s-a aplicat ecuația Gouy-Chapman, având cunoscută densitatea de sarcini pe suprafața solidului.

IV.7. Relațiile caracteristicilor stratului compact

În funcție de cazul analizat, pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale sau în proximitatea suprafeței laterale, din ecuația generală Stern pot fi estimate caracteristicile stratului compact (potențialul Stern Ψ_δ , densitatea de sarcini în stratul compact σ_c), în funcție de energia de adsorbție specifică chimică $\emptyset$ (Tab. IV.3, IV.4).

Totuși, doar din aceste calcule este dificilă delimitarea caracteristicilor, fiind necesară stabilirea unor criterii pentru localizarea caracteristicilor pe șirul de date din relația $\sigma_c \div \psi_\delta$, în funcție de energia de adsorbție specifică chimică $\emptyset$.

În acest sens, se dovedește utilă analiza relațiilor caracteristicilor stratului compact.

Tabelul IV.2. Caracteristici ale stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și suprafeței laterale pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu.

Caracteristici	H-montmorilonit	Al-montmorilonit intercalat
Suprafața bazală		
Formula cristalo-chimică	$[(\text{Si}_8)(\text{Al}_{2,76}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,34}\text{Mg}_{0,90})\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot (\text{H}_{0,90})$	$[(\text{Si}_8)(\text{Al}_{2,76}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,34}\text{Mg}_{0,90})\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)$
Masa molară	$M = 752$	$M = 854$
Sarcini cristalo-chimice $q_s, \text{mol/g}$	$q_s = -1,197 \cdot 10^{-3}$	$q_s = -1,05 \cdot 10^{-3}$
Suprafața geometrică $S_g, \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$S_g = 740$	$S_g = 326$
Densitatea de sarcini, $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	$\sigma_0 = q_s \cdot \frac{F}{S_g} = -0,156$	$\sigma_0 = q_s \cdot \frac{F}{S_g} = -0,311$
Potențialul suprafeței, V	$\psi_0 = -0,08322$	$\psi_0 = -0,117$
Suprafața laterală		
Suprafața solidului, m^2/g	$S_s = 200$	$S_{\text{BET}} = 165$
Densitatea de sarcini totală, $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	$\sigma_s = \frac{F \cdot \Delta n_{\text{H/OH}}^{\sigma}}{S_s}$	$\sigma_s = \frac{F \cdot \Delta n_{\text{H/OH}}^{\sigma}}{S_{\text{BET}}}$
Densitatea de sarcini pentru suprafața laterală, $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	$\sigma_{\text{H, Sup. Lat}} = \sigma_s - \sigma_{\text{d, H, b}}$ $\sigma_{\text{H, Sup. Lat}} = \sigma_s - 0,156$	$\sigma_{\text{H, Sup. Lat}} = \sigma_s - 0,311$
Potențialul suprafeței laterale, V	$\Psi_{\text{Lat}} = \frac{\text{ASINH} \frac{\sigma_{\text{H, Sup. Lat}}}{0,1174\sqrt{I}}}{19,46}$	$\Psi_{\text{Lat}} = \frac{\text{ASINH} \frac{\sigma_{\text{H, Sup. Lat}}}{0,1174\sqrt{I}}}{19,46}$

IV.7.1. Relația $\sigma_c \div \psi_s$

Din ecuațiile corespunzătoare pentru stratul compact, de exemplu în proximitatea suprafeței laterale a montmorilonitului în punctul de echivalență pe curba de pH (în acest caz se aplică ecuația (IV.75), iar $z = 1$), după transformări se obține:

Tabelul IV.3. Caracteristicile stratului compact Stern pentru H-montmorilonit.
Date în punctele pH₀ (la început de titrare) și în punctele de echivalență (pH_e)
pe curbele de pH (NaCl 0,3 M).

$\emptyset$, J·mol ⁻¹	H-montmorilonit							
	Suprafața bazală. N _s = 10·10 ¹⁸ centri per m ² ψ ₀ = -0,0832 V		Suprafața laterală (pH ₀). N _s = 2,5·10 ¹⁸ centri per m ² ψ ₀ = 0,0431 V σ _{H,Sup.Lat.} =0,0605C·m ⁻²		Suprafața laterală (pH _e). N _s = 2,5·10 ¹⁸ centri per m ² . ψ ₀ = -0,0838 V σ _{H,Sup.Lat.} =-0,158 C·m ⁻²		Suprafața laterală (pH _e). N _s = 1·10 ¹⁸ centri per m ² ψ ₀ = -0,0838 V σ _{H,Sup.Lat.} = -0,158 C·m ⁻²	
	Ψ _δ , V	σ _e , C·m ⁻²	Ψ _δ , V	σ _e , C·m ⁻²	Ψ _δ , V	σ _e , C·m ⁻²	Ψ _δ , V	σ _e , C·m ⁻²
0	-0,0549	0,0734	0,0428	-4·10 ⁻⁴	-0,0719	0,0355	-0,0780	0,0180
100	-0,0555	0,0720	0,0429	-4·10 ⁻⁴	-0,0722	0,0345	-0,0782	0,0175
1000	-0,0606	0,0612	0,0429	-3·10 ⁻⁴	-0,0750	0,0268	-0,0797	0,0128
2000	-0,0656	0,0497	0,0430	-2·10 ⁻⁴	-0,0775	0,0197	-0,0809	0,0090
3000	-0,0698	0,0391	0,0430	-1·10 ⁻⁴	-0,0793	0,0141	-0,0818	0,0062
4000	-0,0733	0,0298	0,0431	-1·10 ⁻⁵	-0,0807	0,0099	-0,0825	0,0042
5000	-0,0760	0,0222	0,0431	-1·10 ⁻⁵	-0,0816	0,0069	-0,0829	0,0028
9650	-0,0819	0,0043	0,0431	-1·10 ⁻⁵	-0,0834	0,0011	-0,0836	0,0004
96500	-0,0832	10 ⁻¹⁸	0,0431	-10 ⁻¹⁹	-0,0838	10 ⁻¹⁹	-0,0838	10 ⁻¹⁹

$$\sigma_e = \frac{F}{N_A} N_s \cdot X_0 / (\text{EXP}(38,92\Psi_\delta) \cdot (\text{EXP}(\emptyset/RT))) \quad (\text{IV.85})$$

În acest caz, raportul F/RT constituie 38,92 V⁻¹, iar produsul RT la temperatura de 25°C constituie 2477,57 J·mol⁻¹ (sau 2477,57 V·C·mol⁻¹). Pentru soluții diluate X₀ = I/55,5, I fiind concentrația molară sau tăria ionică.

Termenul $\frac{F}{N_A} N_s \cdot X_0 / (\text{EXP}(\emptyset/RT))$ din ecuația (IV.85) prezintă o funcție generală pentru stratul compact în proximitatea suprafeței laterale a montmorilonitului, notată convențional de exemplu R_{Sup.Lat.}.

Această funcție este dependentă de tăria ionică (I) a electrolitului de suport și proprietățile suprafeței - numărul disponibil de centri de adsorbție (N_s) și afinitatea lor specifică (neelectrostatică), caracterizată de energia de adsorbție specifică chimică (∅):

$$R_{\text{Sup.Lat.}} = 288,68 \cdot 10^{-23} \cdot N_s \cdot I / (\text{EXP}(\emptyset/2477,57)) \quad (\text{IV.86})$$

Tabelul IV.4. Caracteristicile stratului compact Stern pentru Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu. Date în punctele pH_0 (la început de titrare) și în punctele de echivalență (pH_e) pe curbele de pH (electrolit de suport NaCl 0,3 M).

$\emptyset$, $J \cdot mol^{-1}$	Al-montmorilonit intercalat							
	Suprafața bazală. $N_s = 15 \cdot 10^{18}$ centri per m^2 $\psi_0 = -0,117$ V		Suprafața bazală. $N_s = 2 \cdot 10^{18}$ centri per m^2 $\psi_0 = -0,117$ V		Suprafața laterală. (pH_0). $N_s = 2 \cdot 10^{18}$ centri per m^2 . $\psi_0 = -0,114$ V $\sigma_{H,Sup.Lat.} = -0,290$ C·m $^{-2}$		Suprafața laterală (pH_e). $N_s = 2 \cdot 10^{18}$ centri per m^2 $\psi_0 = -0,117$ V $\sigma_H = -0,311$ C·m $^{-2}$	
	Ψ_δ , V	σ_c , C·m $^{-2}$	Ψ_δ , V	σ_c , C·m $^{-2}$	Ψ_δ , V	σ_c , C·m $^{-2}$	Ψ_δ , V	σ_c , C·m $^{-2}$
0	-0,0697	0,194	-0,1007	0,0634	-0,098	0,0784	-0,1007	0,0871
100	-0,0705	0,193	-0,101	0,0614	-0,0984	0,0765	-0,1012	0,0852
1000	-0,0772	0,174	-0,105	0,0608	-0,102	0,0612	-0,1048	0,0682
2000	-0,0841	0,152	-0,108	0,0516	-0,105	0,0459	-0,1080	0,0516
3000	-0,0904	0,130	-0,1106	0,0382	-0,107	0,0331	-0,1106	0,0381
4000	-0,0960	0,108	-0,1125	0,0274	-0,109	0,0239	-0,1125	0,0274
5000	-0,1010	0,087	-0,114	0,0194	-0,1107	0,0170	-0,1140	0,0194
9650	-0,1135	0,022	-0,1166	0,0033	-0,113	0,0028	-0,1166	0,0033
96500	-0,1170	10^{-17}	-0,117	2E-18	-0,114	26E-18	-0,1170	10^{-18}

Relația $\sigma_c \div \psi_\delta$ pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului sau Al-montmorilonitului intercalat se dovedește a fi liniară pe un segment de valori ale energiei de adsorbție specifică chimică $\emptyset$ (Fig. IV.13).

În figura IV.14 este prezentată relația $R_{Sup.Lat.} \div \emptyset$ pentru stratul Stern, în funcție de densitatea de centri pe suprafața laterală a H-montmorilonitului și tăria ionică a electrolitului de suport (NaCl). Calculele efectuate demonstrează linearitatea relației $R_{Sup.Lat.} \div \emptyset$ pe un segment de valori ale energiei de adsorbție specifică chimică $\emptyset$, având o flexiune, care se deplasează spre valori mai mici a energiei de adsorbție specifică $\emptyset$, pe măsura majorării densității de centri N_s sau tăriei ionice (I) a electrolitului de suport.

În figura IV.13 densitatea de centri N_s pe suprafața laterală a H-montmorilonitului este estimată de ordinul $2,5 \cdot 10^{18}$ centri per m^2 , fiind mai înaltă în comparație pentru Al-montmorilonit intercalat (de ordinul $2 \cdot 10^{18}$ centri per m^2 (Tab. IV.3, IV.4). În consecință, flexiunea relației $\sigma_c \div \psi_\delta$ pentru H-montmorilonit este deplasată spre valori mai mici $\emptyset$, în concordanță cu predicțiile stabilite din relația $R_{Sup.Lat.} \div \emptyset$ (Fig. IV.14).

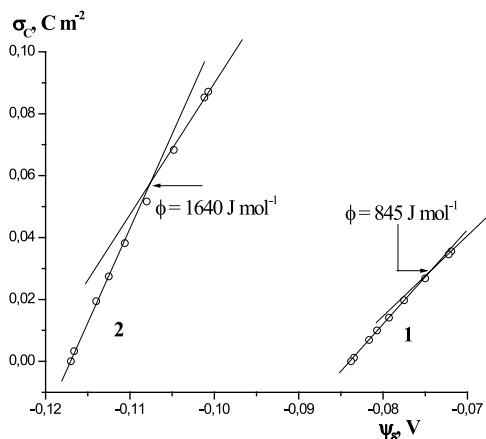


Fig. IV.13. Relația $\sigma_c \div \psi_\delta$ pentru stratul Stern a stratului dublu în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului (1, $N_s 2,5 \cdot 10^{18}$ centri per m^2) și Al-montmorilonitului intercalat (2, $N_s 2 \cdot 10^{18}$ centri per m^2). Calcule în punctele de echivalență pe curbele de pH (electrolit de suport NaCl 0,3 M).

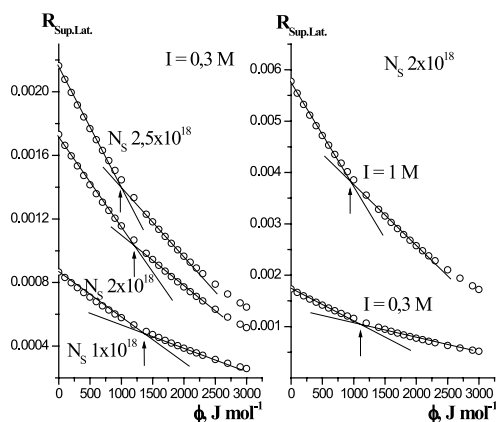


Fig. IV.14. Relația $R_{\text{Sup.Lat.}} \div \phi$ pentru stratul Stern, funcție de densitatea de centri (N_s centri per m^2) pe suprafața laterală a H-montmorilonitului și tăria ionică (I) a electrolitului de suport NaCl.

IV.7.2. Constanta dielectrică în stratul compact

Pentru potențiale nu prea mari (pentru electroliți binari 1-1 și potențialul $\Psi_0 < 100$ mV la temperatura de cameră), gradientul de potențial ($d\Psi/dx$) în stratul compact, de grosimea δ , este apropiat mărimei raportului $(\Psi_0 - \Psi_\delta)/\delta$ și densitatea de sarcini pentru acest strat poate fi aproximată în modul următor [1,50,62]:

$$\sigma_c \approx (\varepsilon^l/4\pi\delta) \cdot (\Psi_0 - \Psi_\delta) \quad (\text{IV.87})$$

În sistemul de unități SI, produsul $I \cdot 10^3$ semnifică per m^3 (I este tăria ionică) și densitatea de sarcini în stratul compact este exprimată în forma:

$$\sigma_c \approx (\varepsilon^l/4\pi\delta) \cdot (\Psi_0 - \Psi_\delta) \cdot I \cdot 10^3 \quad (\text{IV.88})$$

Constanta dielectrică ε^l este definită din produsul constantei dielectrice locale ε_r^l (în stratul compact) și permitivității vidului ε_0 ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) [21]:

$$\varepsilon^l = \varepsilon_r^l \cdot \varepsilon_0 \quad (\text{IV.89})$$

După transformări, din ecuațiile (IV.88) și (IV.89) pot fi estimate raportul constantei dielectrice ϵ^I la grosimea stratului compact δ , de asemenea constanta dielectrică în stratul compact ϵ_r^I (în condițiile aplicării ecuației (IV.87)):

$$\epsilon^I/\delta \approx \sigma_c \frac{4\pi}{(\psi_0 - \psi_\delta) \cdot I \cdot 10^3} \quad (IV.90)$$

$$\epsilon_r^I \approx \sigma_c \frac{4\pi}{\psi_0 - \psi_\delta} \cdot \frac{\delta}{\epsilon_0} \cdot \frac{1}{I \cdot 10^3} \quad (IV.91)$$

În modelările efectuate pentru funcțiile $\epsilon_r^I \div \sigma_c$ (Fig. IV.15 și IV.16) s-a admis grosimea stratului compact acceptată pentru minerale argiloase de ordinul a două monostraturi de apă sau $\delta \sim 5 \text{ \AA}$. Calculele, în funcție de caz, s-au efectuat cu valori absolute a mărimilor corespunzătoare.

În punctele de flexiune pe curbele $\epsilon_r^I \div \sigma_c$ pot fi estimate caracteristicile stratului compact - potențialul Stern Ψ_δ , densitatea de sarcini σ_c și energia de adsorbție specifică chimică $\emptyset$ (Tab. IV.5).

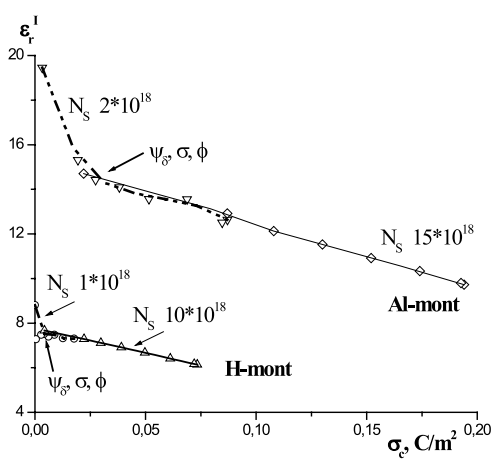


Fig. IV.15. Constanta dielectrică locală ϵ_r^I în stratul compact în proximitatea suprafeței bazale a H-montmorilonitului (H-mont) și Al-montmorilonitului intercalat (Al-mont). Modelări pentru diferite densități N_s de centri activi pe suprafața bazală.

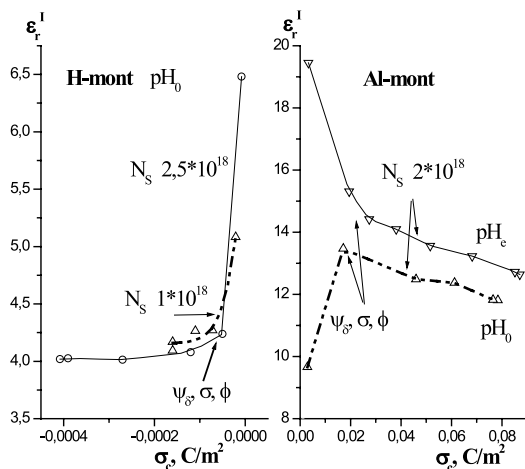


Fig. IV.16. Constanta dielectrică locală ϵ_r^I în stratul compact în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului (H-mont) și Al-montmorilonitului intercalat (Al-mont).

Modelări pentru diferite densități N_s de centri activi pe suprafața laterală. Calcule efectuate din curba de pH

(I 0,3 M) la valoarea inițială a pH-ului (pH_0) și în punctul de echivalență (pH_c).

Tabelul IV.5. Caracteristicile stratului compact în punctele de flexiune pe curbele $\varepsilon_r^I \div \sigma_c$ pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat (electrolit de suport NaCl 0,3 M).

H-montmorilonit					Al-montmorilonit intercalat				
Ψ_δ, V	$\sigma_c, C \cdot m^{-2}$	$\sigma_g, C \cdot m^{-2}$	ε_r^I	$\emptyset, J \cdot mol^{-1}$	Ψ_δ, V	$\sigma_c, C \cdot m^{-2}$	$\sigma_g, C \cdot m^{-2}$	ε_r^I	$\emptyset, J \cdot mol^{-1}$
Suprafața bazală, $N_s = 10 \cdot 10^{18}$					Suprafața bazală, $N_s = 15 \cdot 10^{18}$				
-0,082	0,004	0,152	7,7	9650	-0,112	0,022	0,289	14,7	9650
Suprafața laterală, $N_s = 2,5 \cdot 10^{18}$					Suprafața laterală, $N_s = 2 \cdot 10^{18}$				
$pH_0, \sigma_{H, Sup. Lat} = 0,0605 C \cdot m^{-2}, \psi_0, Sup. Lat = 0,043 V$					$pH_0, \sigma_{H, Sup. Lat} = -0,29 C \cdot m^{-2}, \psi_0, Sup. Lat = -0,114 V$				
0,043	$-5 \cdot 10^{-5}$	-0,0605	4,2	5000	-0,111	0,017	0,273	13,5	5000
Suprafața laterală, $N_s = 2,5 \cdot 10^{18}$					Suprafața laterală, $N_s = 2 \cdot 10^{18}$				
$pH_e, \sigma_{H, Sup. Lat} = -0,158 C \cdot m^{-2}, \psi_0, Sup. Lat = -0,084 V$					$pH_e, \sigma_{H, Sup. Lat} = -0,311 C \cdot m^{-2}, \psi_0, Sup. Lat = -0,117 V$				
-0,082	0,007	0,151	7,7	5000	-0,114	0,019	0,292	15	5000

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 (IV.75) sau (IV.81). Caracteristicile stratului compact (potențialul Stern Ψ_δ și densitatea de sarcini în stratul compact σ_c), estimate pentru suprafața bazală și laterală în funcție de adsorbția specifică chimică $\emptyset$, sunt prezentate în tabelele IV.3 și IV.4.

IV.7.3. Precizarea caracteristicilor stratului compact

În modelul de bază Stern contraionii (*ionii Stern*) sunt localizați în planul la distanța δ de la suprafață (Fig. IV.10B), stratul compact incluzând un strat de molecule de apă. Grosimea stratului de apă, care direct poate fi influențată în câmpul suprafeței mineralelor argiloase sau (hidr)oxizilor, se consideră destul de mică, de ordinul a 1-2 [30,72-75] până la 3-4 [42] straturi de apă. Din studiile [76] grosimea stratului de apă este estimat a fi mai mic decât 10 Å, fără alte precizări.

Mai frecvent, în cazul aplicării modelului Stern, grosimea stratului compact pentru minerale argiloase este considerată de ordinul $\delta \approx 5$ Å [30]. Grosimea stratului molecular de apă este estimată în intervalul 2,1-2,7 Å [52] sau mai exact 2,76 Å [77]. Raza ionilor hidratați este estimată diferit în literatură, de exemplu după Kielland [95] în [52] sau după Mitchel [78] de exemplu în [67], valorile aplicate pentru unii cationi variind destul de mult.

Marcus [77] prezintă calcule mai recente, pentru o listă de ioni mult mai largă. În modelul aplicat ionii hidratați, având raza r și sfera de hidratare de grosimea Δr , conțin un număr n de molecule de apă estimat din relația:

$$n = A \cdot |z|/r \quad (\text{IV.92})$$

în care A este parametru de optimizare a modelului, egal cu 0,36 nm.

Volumul unei molecule de apă, având diametrul $d = 0,276$ nm, constituie $\pi d^3/6$, iar pentru întreg numărul n de molecule de apă în ionii hidratați este $n \cdot \pi d^3/6$, ceea ce corespunde volumului sferei de hidratare de grosimea Δr , care înconjoară ionul cu raza r :

$$n \cdot \pi d^3/6 = (4\pi/3)[(r + \Delta r)^3 - r^3] \quad (\text{IV.93})$$

În ansamblu, modelul aplicat de Marcus [77] caracterizează ionii, utilizând sarcina z , raza ionilor r și grosimea sferei de hidratare Δr , fără însă o diferențiere a cationilor și anionilor, care au aceeași rază și sarcină absolută, cum se prezintă în relația (IV.92).

În calculele efectuate de Marcus [77], diametrul moleculei de apă este estimat de ordinul $d = 0,276$ nm, ceea ce poate fi considerată grosimea stratului molecular de apă, inclus în stratul compact în modelul Stern. Raza ionilor hidratați ($r + \Delta r$) este estimată din volumul sferei de hidratare de grosimea Δr , care înconjoară ionul cu raza r . Astfel, grosimea (nm) stratului compact Stern constituie:

$$d_{\text{Stern}} = \delta = r + \Delta r + 0,276 \quad (\text{IV.94}).$$

Analiza ecuației (IV.88) prezintă noi perspective pentru precizarea unor caracteristici a stratului compact Stern.

Astfel, din ecuația (IV.88) după transformări se obține:

$$\sigma_c \approx (\epsilon^l/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \cdot \Psi_0 - (\epsilon^l/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \cdot \Psi_\delta \quad (\text{IV.95})$$

sau

$$\sigma_c/\Psi_\delta \approx (\epsilon^l/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \cdot \Psi_0/\Psi_\delta - (\epsilon^l/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \quad (\text{IV.96})$$

Relația $-\sigma_c/\Psi_\delta \div -1/\Psi_\delta$ în stratul compact prezintă ecuația (IV.96) linearizată în coordonatele $Y = -\sigma_c/\Psi_\delta$ și $X = -1/\Psi_\delta$, având intersecția cu ordonata determinată din expresia $A = -(\epsilon^l/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3$ și panta $B = -(\epsilon^l/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \cdot \Psi_0$, conform expresiei (IV.97):

$$Y = A + B \cdot X \quad (\text{IV.97})$$

Caracteristicile stratului compact (potențialul Stern Ψ_δ și densitatea de sarcini în stratul compact σ_c), estimate pentru suprafața bazală și laterală admitând valori numerice pentru energia de adsorbție specifică chimică $\emptyset$ în intervalul 0-96500 J·mol⁻¹, sunt prezentate în tabelele IV.3 și IV.4.

Din valoarea pantei B obținută pentru ecuația (IV.97) potențialul Ψ_0 la suprafața constituie:

$$\Psi_0 = -B \cdot 4\pi \cdot \frac{\delta}{\varepsilon_r^I \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{I \cdot 10^3} \quad (\text{IV.98})$$

Astfel, aplicarea ecuației (IV.88), linearizată în coordonatele $Y = -\sigma_c/\Psi_\delta$ și $X = -1/\Psi_\delta$, prezintă o variantă deosebită de calculare a potențialului Ψ_0 la suprafața solidului.

Constanta dielectrică locală, ε_r^I , în stratul compact și grosimea stratului compact, δ , pot fi estimate din valoarea intersecției cu ordonata (A) obținută pentru ecuația (IV.97):

$$\varepsilon_r^I = -A \cdot 4\pi \cdot \frac{\delta}{\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{I \cdot 10^3} \quad (\text{IV.99})$$

și

$$\delta = \frac{-\varepsilon_r^I \varepsilon_0 \cdot I \cdot 10^3}{A \cdot 4\pi} \quad (\text{IV.100})$$

Tabelul IV.6 prezintă dimensiunile unor ioni și grosimea stratului compact Stern estimată conform expresiei (IV.94) din datele după Marcus [77]. Aplicarea acestor date pentru H-montmorilonit, având grosimea stratului compact $\delta = 0,606$ nm, permite estimarea potențialului suprafeței Ψ_0 și constantei dielectrice locale ε_r^I din expresiile corespunzătoare, (IV.98) și (IV.99).

Situația este mai complicată în cazul Al-montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu. Natura oligomerilor intercalați în spațiul inter-lamelar al montmorilonitului rămâne discutabilă. În procesul calcinării se produce dehidratarea și dehidroxilarea oligomerilor cu formarea oxidului de aluminiu în spațiul inter-lamelar al mineralului. În mediu apos, îndeosebi în procesul titrării alcalimetrice în prezența electrolitului de suport NaCl, contraionii (*ionii Stern*) în stratul dublu electric pot fi considerați ioni de sodiu. În acest caz, datele din tabelul IV.6 permit estimarea grosimii stratului compact pentru montmorilonitul intercalat de ordinul $\delta = 0,494$ nm, iar potențialul suprafeței Ψ_0 și constantei

dielectrice locale ϵ_r^I pot fi determinate din expresiile corespunzătoare. Datele prezentate pentru ionii Al^{3+} și Cu^{2+} pot fi utile pentru calcule, în cazul intercalării prin metoda competitivă (de exemplu, Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv).

Tabelul IV.6. Raza ionilor (r , nm), grosimea sferei de hidratare (Δr , nm), raza ionilor hidratați ($r + \Delta r$, nm) și grosimea stratului Stern ($d_{\text{Stern}} = \delta$, nm) estimată din datele după Marcus [285].

Ionii	r	Δr	$r + \Delta r$	$d_{\text{Stern}} (\delta)$
H^+	0,030	0,300	0,330	0,606
Na^+	0,102	0,116	0,218	0,494
Al^{3+}	0,053	0,324	0,377	0,653
Cu^{2+}	0,073	0,224	0,297	0,573

În figura IV.17 este prezentată relația $-\sigma_c/\Psi_\delta \div -1/\Psi_\delta$ în stratul compact, obținută pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și suprafeței laterale pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu.

În toate cazurile relația $-\sigma_c/\Psi_\delta \div -1/\Psi_\delta$ este liniară, ceea ce permite estimarea potențialului suprafeței Ψ_0 din expresia (IV.98) și constantei dielectrice locale ϵ_r^I din expresia (IV.99). Grosimea stratului compact Stern a fost estimată din datele după Marcus [77] (Tab. IV.6).

Din calculele efectuate pentru H-montmorilonit (Tab. IV.7), constanta dielectrică locală ϵ_r^I în stratul compact este estimată de ordinul $\epsilon_r^I \approx 7,2$ pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale și de ordinul $\epsilon_r^I \approx 8,5$ pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței laterale (în punctul de echivalență pe curbele de pH).

Valorile estimate pentru constanta dielectrică locală ϵ_r^I în stratul compact, obținute din relația $-\sigma_c/\Psi_\delta \div -1/\Psi_\delta$ (Tab. IV.7), concordă în linii generale cu mărimile estimate în punctele de flexiune pe curbele $\epsilon_r^I \div \sigma_c$ (Tab. IV.5). Totuși, calculele efectuate din linearizarea ecuației (IV.96) și luarea în considerare a grosimii stratului compact Stern din datele după Marcus [77] favorizează anume această variantă de precizare a caracteristicilor stratului compact.

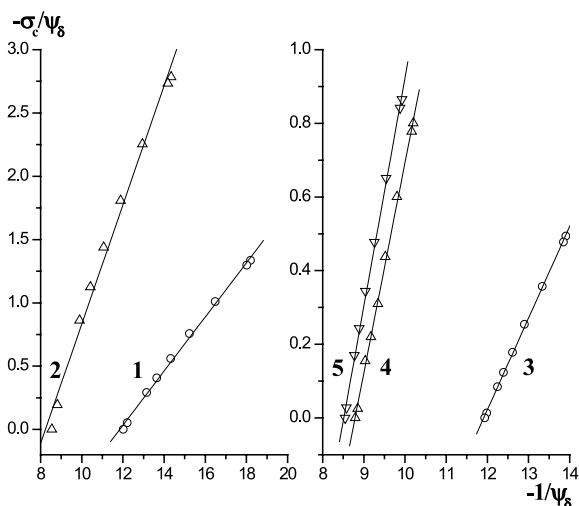


Fig. IV.17. Relația $-\sigma_c/\Psi_\delta \div -1/\Psi_\delta$ în startul compact Stern, obținută pentru energia de adsorbție specifică chimică $\emptyset$ în intervalul $0 - 96500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calcule pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței bazale (1,2) și suprafeței laterale (3,4,5) pentru H-montmorilonit (1,3) și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu (2,4,5). Calcule pentru Al-montmorilonit efectuate din curba de pH la valoarea inițială a pH-ului (dreapta 4) și în punctul de echivalență pe curba de pH (dreapta 5).

Pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, constantele dielectrice locale, obținute din relația $-\sigma_c/\Psi_\delta \div -1/\Psi_\delta$ (Tab. IV.7), sunt de ordinul 9 și 12, corespunzător pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale și suprafeței laterale. Mărimile estimate în punctele de flexiune pe curbele $\epsilon_r^1 \div \sigma_c$ (Tab. IV.5) sunt mai mari (de ordinul $\epsilon_r^1 \approx 15$, în punctul de echivalență pe curbele de pH). Deși concordanța variantelor de calcule în acest caz este mai puțin manifestată, pentru Al-montmorilonitul intercalat de asemenea se înregistrează majorarea constantei dielectrice locale pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței laterale, cum s-a înregistrat pentru H-montmorilonit.

Potențialul suprafeței, Ψ_0 , estimat aplicând expresia (IV.98) pentru H-montmorilonit, constituie $-0,084 \text{ V}$ pentru suprafața bazală, iar pentru suprafața laterală această valoare a potențialului se atinge în punctul de echivalență pe curbele de pH (Tab. IV.7). Valorile potențialului estimate din modelul Gouy-Chapman pentru aceste suprafețe sunt de același ordin.

Pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, valorile potențialului Ψ_0 estimat aplicând expresia (IV.98) pentru suprafețele bazale și laterale sunt de asemenea în concordanță cu valorile stabilite din modelul Gouy-

Chapman (Tab. IV.7). Ecuația (IV.98) este valabilă pentru potențiale nu prea mari (de ordinul $\Psi_0 < 100$ mV), în consecință pentru potențiale mai mari deosebirile față de valorile estimate din ecuația Gouy-Chapman devin mai pronunțate.

Tabelul IV.7. Caracteristicile stratului compact Stern, obținute din relația $-\sigma_c/\Psi_\delta \div -1/\Psi_\delta$ în stratul compact, pentru H-montmorilonit (H-mont) și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu (Al-mont).

Mostre	Ecuația $Y = A + B \cdot X$ $Y = -\sigma_c/\Psi_\delta$, $X = -1/\Psi_\delta$, $A = -(\varepsilon^l/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3$, $B = -(\varepsilon^l/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \cdot \Psi_0$					Gouy-Chapman
	A	B	ε_r^l	δ , Å	Ψ_0 , V	Ψ_0 , V
H-mont	Suprafața bazală					
	-2,53	0,21	7,2	6,06	-0,084	-0,083
	Suprafața laterală, în punctul de echivalență pe curba de pH (pH _c)					
	-2,97	0,25	8,5	6,06	-0,084	-0,084
Al-mont	Suprafața bazală					
	-3,87	0,47	9	4,94	-0,121	-0,117
	Suprafața laterală, în punctul de echivalență pe curba de pH (pH _c)					
	-5,28	0,62	12	4,94	-0,117	-0,117

Caracteristicile obținute pentru stratul compact Stern, aplicând dimensiunile ionilor hidratați după Marcus [77], sunt estimative. Actualmente deocamdată este dificilă determinarea exactă a razei ionilor hidratați și distanței-limită (*closest approach*) la care ionii se pot apropia [79]. În consecință, caracteristici importante în modelul Stern rămân discutabile, de exemplu distanța-limită la care ionii electrolitului de suport se pot apropia de suprafața solidului și, în consecință, grosimea stratului Stern.

Constanta dielectrică în stratul compact se consideră a fi mult mai mică, decât mărimea permitivității relative a mediului în volumul soluției, discuțiile acestui aspect fiind subiectul unui șir de lucrări [1,14,27,30,42,50,67,72-75,80-84]. Analiza dinamicii constantei dielectrice indică o mărime practic constantă, din volumul soluției până în planul la distanța de ~ 5 Å de la centrul ionilor în stratul compact, la distanțe mai mici constanta dielectrică brusc scade până la valori 3-6 [85]. În cazul aplicării modelului Stern pentru argile sau (hidr)oxizi, permitivitatea relativă a apei în stratul compact (stratul Stern) este considerată de ordinul $\varepsilon_r = 3-6$ [14,30,67,80,81,86] sau de ordinul $\varepsilon_r = 4$ [82-84]. În modelările matematice [72-75], constanta dielectrică a apei în proximitatea solidului este acceptată de zece ori mai mică (de ordinul $\varepsilon_r = 7,85$), în comparație cu valoarea constantei dielectrice în volumul soluției.

Din modelările efectuate pentru H-montmorilonit sau montmorilonit intercalat de asemenea se constată că mărimea constantei dielectrice ϵ_r^I în stratul compact este mult mai mică, decât mărimea permitivității relative a mediului ϵ_r în volumul soluției.

IV.7.4. Capacitatea electrică

O caracteristică importantă a stratului dublu electric a solizilor este capacitatea electrică (exprimată în formă integrală sau diferențială). În primul rând, important este modul de interpretare a capacității electrice în modelele clasice.

Aplicarea unor electrozi speciali pentru stabilirea caracteristicilor stratului dublu electric [91], de asemenea aplicarea micro-electrozilor și ultramicro-electrozilor și stabilirea particularităților stratului dublu electric format în proximitatea lor, inclusiv predicțiile capacității electrice cu aplicare în practică, de exemplu în calitate de sensori etc. [92], prezintă domenii aparte, mai puțin aici discutate.

În modelul Gouy-Chapman capacitatea electrică integrală prezintă densitatea de sarcini pe suprafața solidă (σ_s) raportată la valoarea potențialului suprafeței (Ψ_0) [62]. Pentru potențiale nu prea mari (electroliți binari 1-1 la concentrații mici), ecuația Gouy-Chapman este simplificată, iar capacitatea electrică integrală a stratului dublu electric este determinată din raportul parametrului Debye k conform relației [50]:

$$C \approx \sigma_s / \Psi_0 \approx \epsilon k / 4\pi \quad (\text{IV.101})$$

În modelul Stern, densitatea de sarcini (valoarea absolută) pe suprafața solidului este egală cu suma densităților de sarcini în stratul compact și în stratul difuz. În acest caz, densitatea de sarcină σ_e pentru stratul compact este definită conform ecuației Stern (IV.75). Potențialul Ψ_δ prezintă potențialul electric la hotarul dintre stratul compact și cel difuz, situat în planul la distanța δ de la suprafață. Formal, modelul Stern a stratului dublu semnifică două condensatoare unite în serie, iar capacitatea electrică totală (capacitatea integrală) poate fi exprimată conform relației [1,50,62]:

$$1/C = 1/C_s + 1/C_g \quad (\text{IV.102})$$

Capacitatea electrică în stratul compact Stern (C_s) poate fi dedusă din gradientul de potențial ($d\Psi/dx$) în stratul compact. Pentru potențiale nu prea

mari (pentru electroliți binari 1-1 și potențialul $\Psi_0 < 100$ mV la temperatura de cameră), gradientul de potențial ($d\Psi/dx$) în stratul compact, de grosimea δ , este apropiat mărimii raportului $(\Psi_0 - \Psi_\delta)/\delta$ și densitatea de sarcini pentru acest strat poate fi aproximată conform expresiei (IV.88). În aceste condiții capacitatea electrică în stratul compact Stern constituie [21]:

$$C_s \approx \sigma_c / (\Psi_0 - \Psi_\delta) \approx (\epsilon^l / 4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \quad (\text{IV.103})$$

Constanta dielectrică ϵ^l este definită din produsul constantei dielectrice locale ϵ_r^l (în stratul compact) și permitivității vidului ϵ_0 ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), conform expresiei (IV.89). În sistemul de unități SI, produsul $I \cdot 10^3$ în expresia (IV.103) semnifică per m^3 (I este tăria ionică).

În modelul *modificat* Gouy-Chapman [43,49,93] (Cap. V) capacitatea electrică C_1 în stratul Stern este prezentată ca o mărime constantă, de ordinul:

$$C_1 = \frac{\epsilon\epsilon_0}{h} \quad (\text{IV.104})$$

în care h este distanța-limită (*closest approach*) la care ionii electrolitului de suport se pot apropia de suprafața solidului.

Determinarea capacității electrice în stratul Stern poate să difere în literatură. De exemplu, în modelările [43], aplicând modelul *modificat* Gouy-Chapman, capacitatea electrică C_1 în stratul Stern și constantele de echilibru a reacțiilor sunt parametri, ajustați pe parcursul optimizării modelului (minimizării abaterilor dintre predicțiile modelului și datele experimentale). În cadrul modelului Stern, capacitatea stratului compact Stern, C_s , este aproximată (pentru potențiale nu prea mari) conform expresiei [21]:

$$C_s = \epsilon^l / 4\pi\delta \quad (\text{IV.105})$$

în care constanta dielectrică (ϵ^l) este definită din produsul constantei dielectrice locale ϵ_r^l (în stratul compact) și permitivității vidului ϵ_0 .

În general, prezentarea capacității electrice în forma relației (IV.104) este caracteristică modelului Helmholtz pentru un electrod plat [92]. De fapt, relația (IV.104) este aplicată pentru determinarea capacității electrice a stratului Stern în modele aparent mult mai complexe, dar în care stratul compact Stern este conceput ca un condensator plat, în hotarele suprafața solidului – planul extern Helmholtz, cum ar fi variantă simplificată a modelului Stern în modelările [52] (Cap. V).

Capacitatea stratului difuz este definită din raportul densității de sarcini în stratul difuz și potențialul Ψ_δ . Pentru potențiale nu prea mari (și electroliți binari 1-1 la concentrații mici), capacitatea stratului difuz poate fi exprimată similar expresiei (IV.101):

$$C_g \approx \epsilon k / 4\pi \quad (\text{IV.106})$$

Capacitatea stratului difuz mult mai puternic depinde de concentrația electrolitului, față de capacitatea stratului compact [50,62]. În cazul când capacitatea unui condensator depășește mult capacitatea celuilalt, atunci capacitatea totală practic se egalează capacității condensatorului cu valori mai mici.

Pentru soluții diluate și potențiale la suprafață nu prea mari (electroliți binari 1-1), stratul dublu după structură se apropie modelului Gouy-Chapman, iar capacitatea totală poate fi considerată egală capacității stratului difuz Gouy ($C \approx C_g$, ecuația (IV.106)).

La creșterea concentrației soluției, capacitatea electrică a stratului difuz devine destul de mare, astfel că structura stratului dublu seamănă modelului Helmholtz și capacitatea totală practic se egalează capacității stratului compact Stern, determinată din ecuațiile (IV.103) sau (IV.104).

IV.7.5. Căderea de potențial

În modelul Stern căderea de potențial de la suprafață în soluție este constituită din căderea potențialului suprafeței (Ψ_0) 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 (Fig. IV.10A-IV.10C).

În cel mai simplu caz, având cunoscute valorile potențialului suprafeței și potențialului Ψ_δ , căderea de potențial în stratul compact poate fi estimată din diferența lor în forma:

$$\Delta\Psi = |\Psi_0 - \Psi_\delta| \quad (\text{IV.107})$$

În cazul pentru potențiale nu prea mari ($\Psi_0 < 100$ mV, pentru electroliți binari 1-1, la temperatura de cameră), densitatea de sarcini în stratul compact în modelul Stern poate fi aproximată conform expresiei (IV.88). Căderea de

potențial în stratul Stern prezintă relația caracteristicilor, obținută din expresia (IV.88) în forma:

$$\Psi_0 - \Psi_\delta \approx \sigma_c \cdot \frac{1}{\varepsilon^I / 4\pi\delta} \cdot \frac{1}{I \cdot 10^3} \quad (\text{IV.108})$$

Constanta dielectrică ε^I este definită din produsul constantei dielectrice locale ε_r^I (în stratul compact, de grosimea δ) și permitivității vidului ε_0 (expresia IV.89). Produsul $I \cdot 10^3$ semnifică tăria ionică (I) per m^3 în sistemul de unități SI.

Raportul $(\varepsilon^I / 4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3$ prezintă capacitatea electrică în stratul compact Stern conform expresiei (IV.103), astfel căderea de potențial în stratul Stern din expresia (IV.108) este aproximată în forma:

$$\Psi_0 - \Psi_\delta \approx \sigma_c \cdot \frac{1}{C_s} \quad (\text{IV.109})$$

În modelările [52] (Cap. V) se acceptă o variantă simplificată a modelului Stern, admițând că potențialul în planul la distanța δ de la suprafața solidului (Ψ_δ) corespunde potențialului zeta ζ (în viziunea conceptelor dezvoltate de Lyklema [282]). Stratul compact Stern este conceput în modelările [52] ca un condensator plat, în hotarele suprafața solidului-planul extern Helmholtz, iar relația între căderea de potențial în stratul Stern și densitatea de sarcini σ_0 pe suprafața solidului este admisă conform expresiei:

$$\Psi_0 - \Psi_\delta = \sigma_0 \cdot \frac{d_{\text{Stern}}}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (\text{IV.110})$$

în care d_{Stern} este grosimea stratului Stern, ε este permitivitatea apei, iar ε_0 este permitivitatea vidului.

Capacitatea electrică în stratul Stern (C_s) este estimată în [52] din raportul (IV.104) (similar modelului *modificat* Gouy-Chapman [43,49,93], Cap. V), după estimarea grosimii stratului Stern. În acest caz, distanța-limită h din expresia (IV.104) prezintă grosimea (δ) stratului compact, aplicată tradițional în modelul Stern. După transformări, căderea de potențial în stratul Stern, obținută din expresia (IV.110), constituie:

$$\Psi_0 - \Psi_\delta = \sigma_0 \cdot \frac{1}{C_s} \quad (\text{IV.111})$$

IV.7.6. Analize comparative a modelelor

În tabelul IV.8 sunt prezentate caracteristicile electrice a stratului compact Stern, obținute din diferite modele pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit

intercalat cu oligomeri de aluminiu, aplicând constantele dielectrice locale ϵ_r^1 determinate din expresia (IV.99) și grosimea stratului compact estimată conform expresiei (IV.94) din datele după Marcus (Tab. IV.6).

Densitatea de sarcini în stratul compact (σ_c) în modelul Stern, conform expresiei (IV.75), este funcție de densitatea de centri sau grupărilor funcționale reactive pe suprafața solidului, N_s . În consecință, căderea de potențial în stratul Stern obținută conform expresiei (IV.108) de asemenea variază, majorându-se la creșterea densității centrilor activi pe suprafață (Tab. IV.8).

În linii generale, valorile căderii de potențial în stratul Stern, determinate conform expresiei (IV.108), sunt în concordanță cu mărimile estimate din varianta simplificată, aplicând diferența potențialului suprafeței și potențialului Ψ_δ conform expresiei (IV.107) (Tab. IV.8). Concordanța este valabilă în condițiile aplicării ecuației (IV.88), pentru potențiale nu prea mari (pentru electroliți binari 1-1 și potențialul $\Psi_0 < 100$ mV la temperatura camerei).

În ansamblu, căderea de potențial în stratul Stern obținută din relația (IV.108) exprimă relația caracteristicilor doar stratului compact. În varianta simplificată în modelările [52] căderea de potențial include caracteristici mai „eterogene”, inclusiv densitatea de sarcini pe suprafața solidului (σ_0 , expresia IV.110). Valorile densității de sarcini pe suprafața solidului depășesc considerabil mărimile densității de sarcini în stratul compact (σ_c) în modelul Stern, în consecință calculele căderii de potențial conform expresiei (IV.110) duc la rezultate foarte majorate și independente de densitatea de centri activi pe suprafață, în comparație cu rezultatele obținute din relația (IV.108).

Tabelul IV.8. Căderea de potențial ($\Delta\Psi$) și capacitatea electrică (C_s) în stratul compact Stern pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu.

H-montmorilonit									
Suprafața bazală N _s = 10·10 ¹⁸ centri per m ²				Suprafața laterală (în punctul de echivalență, pH _c)					
				N _s = 2,5·10 ¹⁸ centri per m ²		N _s = 1·10 ¹⁸ centri per m ²		C _s , F·m ⁻²	
ΔΨ, V		C _s , F·m ⁻²		ΔΨ, V					
ec. IV.107	ec. IV.108	ec. IV.103	ec. IV.104	ec. IV.107	ec. IV.108	ec. IV.107	ec. IV.108	ec. IV.103	ec. IV.104
0,0283	0,0292	2,52	0,105	0,0119	0,0120	0,0058	0,0061	2,94	0,124
Al-montmorilonit intercalat									
Suprafața bazală N _s = 15·10 ¹⁸ centri per m ²						Suprafața laterală (pH _c) N _s = 2·10 ¹⁸ centri per m ²			
						C _s , F·m ⁻²		ΔΨ, V	
ΔΨ, V				ΔΨ, V					
ec. IV.107	ec. IV.108	ec. IV.107	ec. IV.108	ec. IV.103	ec. IV.104	ec. IV.107	ec. IV.108	ec. IV.103	ec. IV.104
0,0473	0,0503	0,0163	0,0164	3,84	0,161	0,0163	0,0169	5,13	0,215

Capacitatea electrică în stratul compact Stern (C_s) poate fi estimată din expresia (IV.103), fie din raportul $\sigma_c/(\Psi_0 - \Psi_\delta)$ sau din raportul $(\varepsilon^l/4\pi\delta) \cdot 10^3$, aplicând constantele dielectrice locale ε_r^l determinate din expresia (IV.99) și grosimea stratului compact estimată conform expresiei (IV.94) din datele după Marcus.

În altă variantă, capacitatea electrică în stratul compact se poate estima conform expresiei (IV.104) aplicată în modelul *modificat* Gouy-Chapman.

Domeniul acceptabil (posibil) de valori a capacității în stratul Stern (C_1) poate fi estimat din limitele mărimilor, care definesc capacitatea integrală, de exemplu din raportul (IV.104) [96]. Constanta dielectrică locală ε_r^l (în stratul compact) poate varia în domeniul de valori 6-50, iar distanța-limită (*closest approach*) la care ionii hidratați se pot apropia de suprafața solidului este în domeniul 2,3-4,3 Å. În acest caz, valorile capacității C_1 pot varia în domeniul 0,1-2 F·m⁻² [96]. În cazul, când valorile capacității C_1 nu se încadrează în aceste limite, mai probabil supozițiile modelului acceptat nu sunt valabile [96].

În toate cazurile exemplificate pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu (Tab IV.8) calculele capacității electrice din expresia (IV.103) duc la rezultate foarte majorate, în comparație cu rezultatele obținute din raportul (IV.104). Valorile capacității electrice estimate din raportul (IV.104) se încadrează în domeniul de valori indicat în [96], în vreme ce valorile obținute din expresia (IV.103) depășesc mult aceste limite, mai probabil din cauza inegalității în stratul compact a gradientului de potențial ($d\Psi/dx \neq (\Psi_0 - \Psi_\delta)/\delta$ în condițiile aplicării ecuației (IV.87).

De menționat că valorile capacității electrice pentru stratul compact estimate pentru H-montmorilonit sunt în toate cazurile mai mari (Tab. IV.8), în comparație cu rezultatele obținute în modelările [43] (de ordinul 0,03-0,07 F·m⁻²) pentru montmorilonite din diferite localități. În modelările [43] s-a aplicat un model deosebit (modelul suprafeței ipotetice, Cap. V), iar însăși valorile capacității electrice au fost optimizate ca parametri pentru minimizarea abaterilor dintre predicțiile modelului și curbele de pH experimentale.

Cum s-a menționat, contraionii (*ionii Stern*) sunt localizați în viziunea modelului Stern în planul la distanța δ de la suprafață (Fig. IV.10B), stratul compact incluzând un strat de molecule de apă. În calculele efectuate de Marcus [77], diametrul moleculei de apă este estimat de ordinul $d = 0,276$ nm, ceea ce poate fi considerată grosimea stratului molecular de

apă, inclus în stratul compact. Grosimea stratului compact poate fi estimată din raza ionilor hidratați localizați în planul δ conform expresiei (IV.94) din datele după Marcus (Tab. IV.6).

În ansamblu, grosimea stratului compact (δ) estimată din expresia (IV.100) pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu este estimată mai mică, în comparație pentru H-montmorilonit (Tab. IV.7), sugerând valori mai mici a razei ionilor hidratați localizați în planul δ în cazul montmorilonitului intercalat. În acest caz, conform sugestiilor [52], este de așteptat o cădere de potențial mai mare în stratul Stern pentru H-montmorilonit. De fapt, căderea de potențial în stratul Stern obținută conform expresiei (IV.108) variază, în funcție de densitatea de sarcini în stratul compact, densitatea de centri activi pe suprafața solidului (N_s) și grosimea stratului compact (δ). În asemenea situație, sugestiile [52] mai curând se atribuie la un caz simplificat.

Pe de altă parte, capacitatea electrică pentru stratul compact (C_s) este estimată mai mare pentru Al-montmorilonitul intercalat (indiferent de varianta aplicată de calcule) (Tab. IV.8), propriu-zis indicând reciprocitatea caracteristicilor $C_s \div \delta$ (capacitatea $\div$ raza ionilor hidratați).

Rezultatele [52] de asemenea evidențiază reciprocitatea capacității electrice și razei ionilor hidratați (stabilită în studiile silicei, SiO_2 , în mediu apos), deși în ansamblu se aplică o variantă simplificată a modelului Stern (Cap. V).

IV.8. Relația potențial – distanța de la suprafața solidului

Un aspect important în interpretarea fenomenelor electrice la interfața solid-lichid prezintă interpretarea modului de distribuire a ionilor în soluție și dinamicii potențialului de la suprafața solidului în volumul soluției.

În mod general, potențialul electric Ψ_x într-un punct dat în volumul soluției (la distanța x) determină energia potențială ($ze\Psi_x$) a unui ion în câmp electric, iar probabilitatea localizării acestui ion în punctul dat este proporțională factorului Boltzmann ($e^{-ze\Psi/KT}$). Concentrația contraionilor scade de la suprafață în volumul soluției conform funcției de distribuire Boltzman, iar concentrația coionilor (ionilor cu sarcini identice suprafeței solidului) crește conform funcției de distribuire Boltzman.

Studiul mineralelor argiloase, sub aspectul comportamentului proprietăților electrice în sistemul solid – electrolit, mai frecvent s-a efectuat prin aplicarea

modelului Gouy-Chapman [30,88,89]. Analize comparative, din punct de vedere a modelelor Stern și Gouy-Chapman, evidențiază efectele unor parametri pentru relațiile potențial – distanța de la suprafața solidului în volumul soluției [29,67]. Schema de calcul în cadrul modelului Stern a caracteristicilor stratului dublu pentru argile sau soluri este identică în [29,30,67], energia de adsorbție specifică chimică fiind neglijată ($\emptyset = 0$) sau admitând anumite valori numerice (de exemplu, $\emptyset = 0,1$ eV).

Analize comparative a diferitor parametri asupra relației potențial – distanța de la suprafața solidului în volumul soluției au fost întreprinse în mai multe lucrări [29,30,67]. Studiul contribuției diferitor parametri, incluzând densitatea centrilor de adsorbție, dimensiunile (grosimea) stratului Stern și valorile constantei dielectrice în acest strat, relevă influența dimensiunilor ionilor asupra relației potențial – distanța de la suprafața bazală a mineralelor argiloase în volumul soluției, în funcție de natura mineralelor [67]. Se constată că valorile potențialului, stabilite din dinamica potențialului de la suprafața bazală în volumul soluției conform teoriei Stern, sunt mai mari în comparație cu mărimile rezultate din aplicarea teoriei Gouy-Chapman.

Relația dintre densitatea de sarcini în stratul difuz și potențialul Ψ_δ din modelul Stern se prezintă conform ecuației Gouy-Chapman, înlocuind potențialul Ψ_0 la suprafața solidului prin potențialul Ψ_δ la hotarul dintre stratul compact și cel difuz. Aplicând ecuația generală (III.4) (Cap. III), se poate analiza dinamica potențialului Ψ , de la valoarea Ψ_δ (la hotarul dintre stratul compact și cel difuz) funcție de distanță în volumul soluției (în stratul difuz). Asemenea procedeu se aplică în cazul analizei comparative a modelelor Gouy-Chapman și Stern [67], utilizând, propriu-zis, aceeași ecuație (III.4), dar pentru modelul Gouy-Chapman se folosește Ψ_0 , iar în cazul modelului Stern se înlocuiește cu Ψ_δ (abscisa dinamicii potențialului funcție de distanță pornind de la valoarea δ).

După transformări, înlocuind potențialul Ψ_0 prin potențialul Ψ_δ , din ecuația (III.4) se obține:

$$y = 2\ln\left(\frac{e^{y_\delta/2} + 1 + (e^{y_\delta/2} - 1)e^{-kx}}{e^{y_\delta/2} + 1 - (e^{y_\delta/2} - 1)e^{-kx}}\right) \quad (\text{IV.112})$$

Mărimile y și y_δ sunt definite conform condițiilor limită a expresiei (III.3) (Cap. III), înlocuind potențialul Ψ_0 prin potențialul Ψ_δ :

$$y = ze\Psi/KT, \quad y_\delta = ze\Psi_\delta/KT \quad (\text{IV.113})$$

unde K este constanta lui Boltzmann.

Din ecuațiile (IV.112) și (IV.113), dinamica potențialului Ψ , de la valoarea Ψ_δ (la hotarul dintre stratul compact și cel difuz) funcție de distanța în volumul soluției (în stratul difuz), este exprimată conform ecuației:

$$\Psi = (2 \cdot KT/ze) \cdot \ln\left(\frac{e^{y_\delta/2} + 1 + (e^{y_\delta/2} - 1)e^{-kx}}{e^{y_\delta/2} + 1 - (e^{y_\delta/2} - 1)e^{-kx}}\right) \quad (\text{IV.114})$$

unde e este sarcina elementară ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C), e este baza logaritmului natural ($e=2,718$), z este sarcina contraionilor. Mărimea k (parametrul Debye) în acest caz semnifică dimensiunea atmosferei ionice în jurul fiecărui ion, iar valoarea reciprocă $1/k$ este definită raza atmosferei ionice (Cap. III).

Ecuația (IV.114) poate fi transformată folosind funcții hiperbolice (de exemplu, TANH), ceea ce este convenabil pentru analiza unor cazuri speciale, în funcție de mărimea potențialului suprafeței Ψ_0 [1,90].

În modelele clasice a stratului dublu electric, pentru simplificare se aplică sarcina contraionilor (valoare absolută, pentru electrolit binar 1-1), neglijând ionii cu sarcini identice suprafeței solidului [62]. Astfel, pentru sarcina contraionilor $z = 1$ din ecuația (IV.114) se obține:

$$\Psi \approx 0,05 \cdot \ln\left(\frac{e^{20\Psi_\delta} + 1 + (e^{20\Psi_\delta} - 1)e^{-kx}}{e^{20\Psi_\delta} + 1 - (e^{20\Psi_\delta} - 1)e^{-kx}}\right) \quad (\text{IV.115})$$

În modelările efectuate pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat (figurile IV.18 - IV.21) căderea de potențial în stratul Stern este liniară, de la mărimea Ψ_0 pe suprafață până la mărimea Ψ_δ (*potențialul Stern*) la distanța δ . Grosimea stratului Stern pentru minerale argiloase este considerată de ordinul $\delta = 0,5$ nm [30]. Modelările s-au efectuat pentru situația, când energia de adsorbție specifică chimică este neglijată ($\emptyset = 0$), de asemenea pentru valorile stabilite din funcția $\Psi_\delta = f(\emptyset)$ (Fig. IV.11, IV.12).

Densitatea de centri N_s pe suprafața bazală a fost estimată de ordinul $10 \cdot 10^{18}$ centri per m^2 , iar pentru suprafața laterală de ordinul $2,5 \cdot 10^{18}$ centri per m^2 . Calculele s-au efectuat pentru pH_0 (început de titrare) și în punctul de echivalență (pH_e) pe curba de pH. Parametrul Debye în sistemul de unități SI constituie $k = 3,29 \cdot 10^9 \cdot I^{0,5} m^{-1}$ la temperatura de $25^\circ C$ [21]). Produsul $k \cdot x$ semnifică numărul de straturi ionice (de grosimea $1/k = 0,555$ nm pentru tăria ionică a electrolitului de suport $0,3$ M) cuprinse în distanța x .

Relația $\Psi \div x$, stabilită în modelările efectuate pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței bazale pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit

intercalat reflectă, în linii generale, principiile relației potențial – distanța de la suprafața solidului (încărcată negativ) în volumul soluției, stabilite pentru mineralele argiloase într-un șir de lucrări [30,36,49,67,90]. Totuși, schemele de calcule aplicate în literatură sunt simplificate, în primul rând fără delimitarea caracteristicilor stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și suprafeței laterale a montmorilonitului.

De fapt, datele prezentate demonstrează că un șir de caracteristici a stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și suprafeței laterale a montmorilonitului diferă ca valori, de asemenea diferă pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat. Definitivarea modelului Stern a stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și suprafeței laterale a montmorilonitului și delimitarea caracteristicilor stratului compact pentru aceste suprafețe a avut ca scop, în primul rând, de a evidenția particularitățile stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și suprafeței laterale a montmorilonitului.

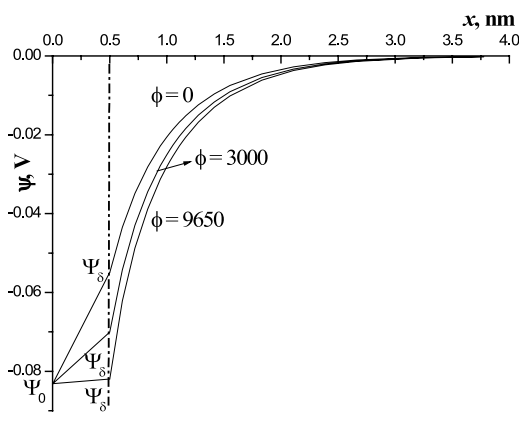


Fig. IV.18. Dinamica potențialului Ψ de la suprafața bazală a H-montmorilonitului în volumul soluției (NaCl 0,3 M) la distanța x , în funcție de mărimea energiei de adsorbție specifică chimică (ϕ , J/mol) și potențialul Ψ_δ .

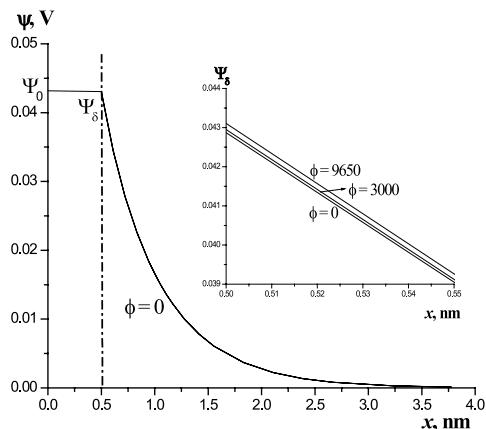


Fig. IV.19. Dinamica potențialului Ψ de la suprafața laterală a H-montmorilonitului în volumul soluției (NaCl 0,3 M) la distanța x , în funcție de mărimea energiei de adsorbție specifică chimică (ϕ , J/mol) și potențialul Ψ_δ . Calcule efectuate din curba de pH la început de titrare (pH_0).

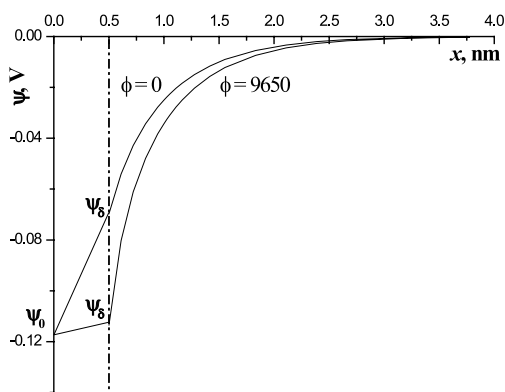


Fig. IV.20. Dinamica potențialului Ψ de la suprafața bazală a Al-montmorilonitului intercalat în volumul soluției (NaCl 0,3 M), în funcție de mărimea energiei de adsorbție specifică chimică (ϕ , J/mol) și potențialul Ψ_δ .

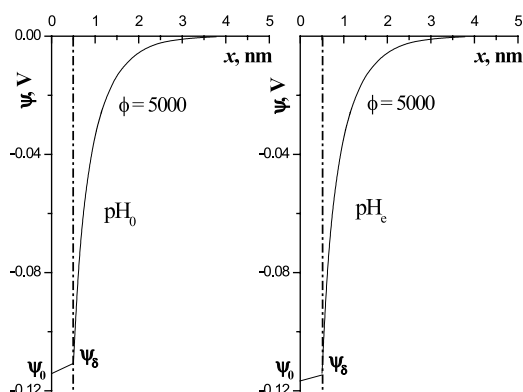


Fig. IV.21. Dinamica potențialului Ψ de la suprafața laterală a Al-montmorilonitului intercalat în volumul soluției (NaCl 0,3 M). Calcule efectuate din curba de pH la început de titrare (pH_0) și în punctul de echivalență (pH_e). Energia de adsorbție specifică chimică de ordinul $\phi=5000$ J/mol.

IV.9. Gradul de protonare/deprotonare a suprafeței

Relația între sarcina suprafeței (σ_0) și potențialul ei în cadrul modelului Gouy-Chapman pentru o suprafață plată poate fi exprimată într-o formă elegantă [87], utilă pentru identificarea gradului de protonare a suprafeței:

$$\Psi_0 = \frac{2}{e\beta} \text{ARCSINH}[\beta e \sigma_0 / (2 \varepsilon_0 D_w \kappa)] \quad (\text{IV.116})$$

în care e este sarcina elementară, ε_0 este constanta dielectrică a vidului, D_w este permitivitatea relativă a apei, κ este parametrul Debye. În acest caz valoarea reciprocă energiei termice este exprimată în forma $\beta = 1/KT$, în care K este constanta lui Boltzmann, T - temperatura absolută.

Protonarea grupărilor funcționale pe suprafața mineralelor argiloase poate fi prezentată în mod general în modul următor [43].



în care A^x semnifică grupa funcțională pe suprafață, având sarcina x (poate fi fracționară, negativă sau pozitivă), iar AH^{x+1} semnifică grupa funcțională protonată.

Constanta intrinsec de protonare a grupărilor în reacția (IV.117) este prezentată în termenii activității protonilor în volumul soluției:

$$K_H^{\text{int}} \cdot e^{-F\Psi_0/RT} = \frac{\Gamma_{AH}}{\Gamma_A \cdot a_H} \quad (\text{IV.118})$$

În cazul protonării grupărilor funcționale conform reacției (IV.117), gradul de protonare a suprafeței, θ , poate fi definit din raportul [43,87]:

$$\theta = \frac{\Gamma_{AH}}{\Gamma_A + \Gamma_{AH}} \quad (\text{IV.119})$$

în care Γ_{AH} și Γ_A prezintă cantitățile ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) adsorbite a speciilor AH^{x+1} și A^x .

După transformări, se obține următoarea relație pentru gradul de protonare a suprafeței, funcție de pH în cadrul reacției (IV.117), constanta intrinsec de protonare în cadrul acestei reacții și potențialul suprafeței (Ψ_0) [87]:

$$\text{pH} = \text{pK}^{\text{int}} - \beta e \Psi_0 / \text{Ln}10 + \text{LOG} \quad (\text{IV.120})$$

În modelul Stern, densitatea de sarcini (valoarea absolută) pe suprafața solidului este egală cu suma densităților de sarcini în stratul compact și în stratul difuz. În acest caz, densitatea de sarcină σ_c pentru stratul compact este definită conform ecuației Stern (IV.75). Potențialul Ψ_δ prezintă potențialul electric la hotarul dintre stratul compact și cel difuz, situat în planul la distanța δ de la suprafață.

Pentru potențiale nu prea mari (pentru electroliți binari 1-1 și potențialul $\Psi_0 < 100$ mV la temperatura de cameră), gradientul de potențial ($d\Psi/dx$) în stratul compact, de grosimea δ , este apropiat mărimii raportului $(\Psi_0 - \Psi_\delta)/\delta$ și densitatea de sarcini pentru acest strat poate fi aproximată conform expresiei (IV.88). În aceste condiții, potențialul suprafeței poate fi exprimat din relația între capacitatea electrică în stratul compact Stern (C_s) și potențialul electric la hotarul dintre stratul compact și cel difuz (Ψ_δ) în forma:

$$\Psi_0 \approx \frac{\sigma_c}{C_s} + \Psi_\delta \quad (\text{IV.121})$$

Aplicând expresia (IV.116) pentru potențialul Ψ_δ la hotarul dintre stratul compact și cel difuz, având densitatea de sarcini în stratul difuz σ_g , potențialul suprafeței constituie:

$$\Psi_0 \approx \frac{\sigma_c}{C_s} + \frac{2}{e\beta} \text{ARCSINH}[\beta e \sigma_g / (2\varepsilon_0 D_w \kappa)] \quad (\text{IV.122})$$

Din expresia (IV.120) se obține relația pentru gradul de protonare a suprafeței, funcție de pH în cadrul reacției (IV.117), constanta intrinsec de protonare în cadrul acestei reacții și potențialul suprafeței corectat din expresia (IV.122) pentru modelul de bază Stern [87]. Analize suplimentare la acest subiect vor continua în Cap. V.

Constatări

S-a analizat delimitarea straturilor duble a montmorilonitului și delimitarea densității de sarcini pe suprafață. 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, energia de adsorbție specifică chimică, densitatea de sarcini.

A fost precizată metodologia calculelor relației caracteristicilor în stratul compact Stern, permițând stabilirea potențialului Ψ_0 la suprafață, constantei dielectrice în stratul compact și grosimii stratului compact. Din calculele efectuate pentru H-montmorilonit, constanta dielectrică locală în stratul compact este estimată de ordinul $\epsilon_r^l \approx 7,2$ pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale și de ordinul $\epsilon_r^l \approx 8,5$ pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței laterale. Pentru Al-montmorilonitul intercalat, constantele dielectrice locale, potențialul Ψ_0 și capacitatea electrică a stratului compact Stern sunt mai mari.

Au fost estimate mărimile capacității electrice a stratului compact Stern pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu, aplicând constantele dielectrice locale determinate și grosimea stratului compact obținută din datele dimensiunilor ionilor după Marcus. Se constată creșterea capacității electrice în stratul Stern, pe măsura micșorării grosimii stratului Stern, comparând rezultatele obținute pentru H-montmorilonit și pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu.

Modelarea densității de sarcini pe suprafața laterală a H-montmorilonitului, estimată din îmbinarea ecuațiilor Gouy-Chapman și Nernst, în comparație cu mărimile estimate din curba de pH și excesul net de protoni, relevă o concordanță satisfăcătoare în intervalul de pH 3-4, dependența sarcinii suprafeței funcție de pH în acest domeniu este liniară, fiind un indiciu că mărimea pH-ului soluției este apropiată de valoarea pH-ului în punctul zero sarcini.

S-a analizat relația potențial-distanța de la suprafața solidului în volumul soluției. Modelările efectuate conform modelului Stern pentru H-montmorilonit și

Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu evidențiază particularitățile stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și suprafeței laterale a montmorilonitului.

În ansamblu, modul de interpretare a datelor din curbele de pH exemplificat și aplicarea schemelor de calcule elaborate permit stabilirea unui șir de caracteristici și delimitarea straturilor duble a mineralelor argiloase. Studiile efectuate contribuie la dezvoltarea metodologiei determinării unor caracteristici electrostatice importante a montmorilonitului, cu aplicare în diferite fenomene (de adsorbție, catalitice, coloidale).

Bibliografie

1. Adamson A., Gast A. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th Ed. John Wiley and Sons, Inc. 1997, 804 p.
2. Roque-Malherbe R.M.A. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. CRC Press, Taylor and Francis Group, 2007.
3. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W. *Thermodynamics of Adsorption at the Gas/Solid Interface*. In Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Llewellyn P., Maurin G. *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. Second edition, Elsevier Ltd. 2014, p. 25-56.
4. *Adsorption. Theory, Modeling and Analysis*. Toth J., Ed. Marcel Dekker, New York, 2002.
5. Everett D.H. *Reporting data on adsorption from solution at the solid/solution interface*. Pure and Applied Chemistry, 1986, Vol. 58, p. 967-984.
6. *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. K.S. Birdi, Ed. 2nd ed. CRC Press LLC, 2003.
7. Benadi H., Bandosz T.J., Jagiello J., Schwarz J.A., Rouzaud J.N., Legras D., Beguin F. *Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood*. Carbon, 2000, Vol. 38, p. 669-674.
8. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ritter J.A., Ebner A.D., Holland C.E. *Elucidation of the ion binding mechanism in heterogeneous carbon-composite adsorbents*. Carbon, 2001, Vol. 39, p. 2313-2324.
9. Contescu A., Contescu C., Putyera K., Schwart J.A. *Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration*. Carbon, 1997, Vol. 35, No. 1, p. 83-94.
10. Contescu A., Vass M., Contescu M., Putyera K., Schwarz J. *Acid buffering capacity of basic carbons revealed by their continuous pK distribution*. Carbon, 1998, Vol. 36, No. 3, p. 247-258.
11. Bandosz T.J., Jagiello J., Contescu C., Schwarz J.A. *Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions*. Carbon, 1993, Vol. 31, No. 7, p. 1193-1202.

12. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A., Suarez-Garcia F., Tascon J.M.D. *Synthetic carbons activated with phosphoric acid. I. Surface chemistry and ion binding properties*. Carbon, 2002, Vol. 40, No. 9, p. 1493-1505.
13. Gunnarsson M., Rasmusson M., Wall S., Ahlberg E., Ennis J. *Electroacoustic and Potentiometric Studies of the Hematite/Water Interface*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, Vol. 240, p. 448-458.
14. Gunnarsson M., Abbas Z., Ahlberg E., Gobom S., Nordholm S. *Corrected Debye–Huckel analysis of surface complexation. II. A Theory of Surface Charging*. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, Vol. 249, p. 52-61.
15. 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.
16. Ping Zhou. *Clay landfill liners subject to variable interfacial redox and pH conditions – heavy metal and clay interactions*. Ph.D. Thesis, Louisiana State University, 2003.
17. Huang C.P. *The surface acidity of hydrous solids*. In *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*. Anderson M. A. and Rubin A. J., Eds. Ann Arbor Science, Ann Arbor MI, 1981.
18. Avena M.J., Mariscal M.M., De Pauli C.P. *Proton binding at clay surfaces in water*. Applied Clay Science Journal, 2003, Vol. 24, p. 3-9.
19. Sposito G. *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford University Press. 2004.
20. Lofts S., Tipping E. *An assemblage model for cation binding by natural particulate matter*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, Vol. 62, No. 15, p. 2609-2625.
21. Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. Third edition. John Wiley and Sons, Inc., 1996, 1024 p.
22. White W.M. *Geochemistry*. Cornell University Press, 2007.
23. Wen X.H., Du Q., Tang H.X. *Surface complexation model for the metal species adsorption on natural sediment*. Environmental Science & Technology, 1998, Vol. 32, p. 870-875.
24. Schroth B.K., Sposito G. *Surface charge properties of kaolinite*. Clays and Clay Minerals, 1997, Vol. 45, No. 1, p. 85-91.
25. Tournassat C., Greneche J., Tisserand D., Charlet L. *The titration of clay minerals I. Discontinuous backtitration technique combined with CEC measurements*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, Vol. 273, No. 1, p. 224-233.
26. Tournassat C., Ferrage E., Poinsignon C., Charlet L. *The titration of clay minerals II. Structure-based model and implications for clay reactivity*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, Vol. 273, No. 1, p. 234-246.
27. Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing. Chemical equilibria in natural waters*. John Wiley and Sons, Inc., 1970, 583 p.
28. Stumm W. *Chemistry of the solid-water interface*. New York: Wiley Interscience, 1992.
29. van Raij B., Peech M. *Electrochemical properties of some oxosols and alfisols of tropics*. Soil Science Society of America Proceedings, 1972, Vol. 36, p. 587-593.

30. van Olphen H. *An introduction to Clay Colloid Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 1963.
31. Tombacz E., Szekeres M. *Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes*. Applied Clay Science, 2004, Vol. 27, p. 75-94.
32. Tombacz E., Szekeres M. *Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite*. Applied Clay Science, 2006, Vol. 34, p. 105-124.
33. Tombacz E., Nyilas T., Libor Z., Csanaki C. *Surface charge heterogeneity and aggregation of clay lamellae in aqueous suspensions*. Progress in Colloid and Polymer Science, 2004, Vol. 125, p. 206-215.
34. Tombacz E., Csanaky C., Illes E. *Polydisperse fractal aggregate formation in clay mineral and iron oxide suspensions, pH and ionic strength dependence*. Colloid and Polymer Science, 2001, Vol. 279, p. 484-492.
35. Duc M., Gaboriad F., Thomas F. *Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. I. Literature review*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, Vol. 289, Issue 1, p. 139-147.
36. Bourg I.C., Sposito G., Bourg A.C.M. *Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, Vol. 312, Issue 2, p. 297-310.
37. Atkins P.W. *Tratat de chimie fizică*. București, editura Tehnica, 1996, 1050 p.
38. Davies C.W. *Ion association*. London, UK: Butterworths, 1962.
39. Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria in natural waters*. John Wiley and Sons, Inc.: New York, 1981.
40. Sposito G. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford-New York, Oxford Univ. Press, 1984.
41. Wanner H., Albinsson Y., Karnland O., Wieland E., Wersson P., Charlet L. *The acid/base chemistry of montmorillonite*. Radiochimica Acta, 1994, Vol. 66/67, p. 157-162.
42. 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.
43. Avena M.J. *Acid-Base Behavior of Clay Surfaces in Aqueous Media*. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Third Edition. 2015, p. 28-57. Taylor and Francis.
44. Talibudeen O., Goulding W.T. *Charge heterogeneity in smectites*. Clays and clay minerals, 1983, Vol. 31, No. 1, p. 37-42.
45. Helmy A.K., Ferreiro E.A., de Bussetti S.G. *Cation exchange capacity and condition of zero charge of hydroxy-Al montmorillonite*. Clays and Clay Minerals, 1994, Vol. 42, No. 4, p. 444-450.
46. 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*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, Vol. 289, p. 148-156.

47. Chorover J., Sposito G. *Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, Vol. 59, No. 5, p. 875-884.
48. Chorover J., Amistadi M.K., Chadwick O.A. *Surface charge evolution of mineral-organic complexes during pedogenesis in Hawaiian basalt*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, Vol. 68, No. 23, p. 4859-4876.
49. Tournassat C., Steefel C.I., Bourg I.C., Bergaya F. *Surface Properties of Clay Minerals*. Ch. 1, p. 5-32. In *Developments in Clay Sciences. Volume 6. Natural and Engineered Clay Barriers*. Tournassat C., Steefel C.I., Bourg I.C., Bergaya F. (Eds). Elsevier Ltd. 2015.
50. Adamson A.W. *Physical chemistry of surfaces*. 3rd Ed., John Wiley and Sons, Inc., 1976, 698 p.
51. Lyklema J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. Vol. II. Academic Press, San Diego. 1995.
52. Brown M.A., Abbas Z., Kleibert A., Green R.G., Goel A., May S., Squires T.M. *Determination of Surface Potential and Electrical Double-Layer Structure at the Aqueous Electrolyte-Nanoparticle Interface*. Physical Review, 2016, X 6, p. 011007-011019.
53. Tung-Ming Lai. *Concepts and methods for characterizing the physical properties of sediments*. In *The role of sediments in the chemistry of aquatic systems*. Proceedings of the sediment chemistry workshop, February 8-12, 1982. Ed. by Wesley L. Bradford and Arthur J. Horowitz. U.S. Geological Survey Circular 969, 1988, p. 56-64.
54. Stumm W. *The inner-sphere surface complex. A key to understanding surface reactivity*. In *Aquatic chemistry. Interfacial and interspecies processes*. Advances in chemistry, series 244. Ed. by Chin Pao Huang, O'Melia C.R., Morgan J.J. American Chemical Society, Washington, DC, 1995, p. 1-32.
55. Sposito G. *Adsorption as a problem in coordination chemistry. The concept of the surface complex*. In *Aquatic chemistry. Interfacial and interspecies processes*. Advances in chemistry, series 244. Ed. by Chin Pao Huang, O'Melia C.R., Morgan J.J. American Chemical Society, Washington, DC. 1995, p. 33-57.
56. Chiang H.L., Huang C.P., Chiang P.C. *The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment*. Chemosphere, 2002, Vol. 47, p. 257-265.
57. Dzombak D.A., Morel F.M. *Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxides*. Wiley Interscience, New York. 1990.
58. Faibish R.S., Elimelech M., Cohen Y. *Effect of Interparticle Electrostatic Double Layer Interactions on Permeate Flux Decline in Crossflow Membrane Filtration of Colloidal Suspensions: An Experimental Investigation*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, Vol. 204, p. 77-86.
59. Preocanin T., Kallay N. *Point of zero charge and surface charge density of TiO₂ in aqueous electrolyte solution as obtained by potentiometric mass titration*. Croatica Chemica Acta, 2006, Vol. 79 (1), p. 95-106.
60. Celik M.S. *Electrokinetic behavior of clay surfaces*. In *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*. Wypych F., Satyanarayana K.G. (eds). Elsevier Ltd. 2004, p. 57-89.

61. Stern O.Z. *Elektrochemistry*. 1924, Vol. 30, p. 508-516.
62. Overbeek J.Th.G. *Electrochemistry of double layer* (Chapter IV). *Colloidal particle interaction* (Chapter VI). In *Colloid Science*. Edited by H. R. Kruyt. Volume I. Irreversible systems. Elsevier, 1952.
63. 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.
64. Goldberg S. *Adsorption Models Incorporated into Chemical Equilibrium Models*. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy. Special Publication 42. *Chemical Equilibrium and Reaction Models*. 1995, p. 75-95.
65. Delgado A.V., González-Caballero F., Hunter R.J., Koopal L.K., Lyklema J. *Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, Vol. 309, p. 194-224.
66. Grahame D.C. *The electrical double layer and the theory of electrocapillarity*. *Chemical Reviews*, 1947, Vol. 41, p. 441-501.
67. Sridharan A., Satyamurty P.V. *Potential-distance relationships of clay-water systems considering the Stern theory*. *Clays and Clay Minerals*, 1996, Vol. 44, No. 4, p. 479-484.
68. Kosmulski M. *pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, Vol. 337, p. 439-448.
69. *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. Washington, DC 20555-0001. 2005.
70. Pabalan R.T., Turner D.R., Bertetti F.P., Prikryl J.D. *Uranium(VI) sorption onto selected mineral surfaces: Key geochemical parameters*. In *Adsorption of Metals by Geomedia: Variables, Mechanisms, and Model Applications*. Jenne E.A. (Ed.). Academic Press, NY, 1998, p. 99-130.
71. 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.
72. Outhwaite C.W. *A preliminary treatment of solute and solvent interactions in the diffuse part of the electric double layer*. *Canadian Journal of Chemistry*, 1981, Vol. 59, p. 1854-1859.
73. Levine S. *Adsorption isotherms in the electric double layer and the discreteness of charge effect*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1971, Vol. 37, p. 619-634.
74. Robinson K., Levine S. *The discreteness-of-charge effect at charged aqueous interfaces: III. Smoothly varying dielectric constant in inner region at mercury interface*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1973, Vol. 47, p. 395-411.

75. Helmy A.K., Natale I.M. *Effect of the dielectric constant on the double layer on clays*. Clays and Clay Minerals, 1985, Vol. 33, No. 4, p. 329-332.
76. Fripiat J., Cases J., Francois M., Letellier M. *Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay suspensions and gels*. Journal of Colloid and Interface Science, 1983, Vol. 89, p. 378-400.
77. Marcus Y. *Thermodynamics of Solvation of Ions. Part 5. Gibbs Free Energy of Hydration at 298.15 K*. Journal of Chemical Society. Faraday Transactions, 1991, Vol. 87(18), p. 2995-2999.
78. Mitchel J.K. *Fundamentals of soil behaviour*. New York: John Wiley. 1976, 422 p.
79. Ribeiro A.C.F., Estes M.A., Lobo V.M.M., Burrows H.D., Amado A.M., Amorim da Costa A.M., Sobral A.J.F.N., Azevedo E.F.G., Ribeiro M.A.F. *Mean distance of closest approach of ions: Sodium salts in aqueous solutions*. Journal of Molecular Liquids, 2006, vol. 128, p. 134-139.
80. Bockris O'M.J., Hkan S.U.M. *Surface Electrochemistry. A Molecular Approach*. London, Plenum Press, 1993.
81. Hunter R.J. *Foundations of Colloidal Science*. Second ed. Oxford Univ. Press. 2001.
82. Nelson S.M., Huang H.H., Sutton L.E. *Dielectric study of water, ethanol and acetone adsorbed on kaolinite*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 1969, Vol. 65, p. 225-243.
83. Hoekstra P., Doyle W.T. *Dielectric relaxation of surface adsorbed water*. Journal of Colloid and Interface Science, 1971, Vol. 36, p. 513-521.
84. Hall P. G., Rose M.A. *Dielectric properties of water adsorbed by kaolinite clays*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 1978, Vol. 174, p. 1221-1233.
85. Bolt G.H. *Physico-chemical properties of the electric double layer on planar surfaces*. Ph.D. Thesis, Cornell University, 1954.
86. Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. *Colloids and Surfaces*. 1991, Vol. 59, p. 7-25.
87. Borkovec M., Jonsson B., Koper G.J.M. *Ionization processes and proton binding in polyprotic systems: Small molecules, proteins, interfaces, and polyelectrolytes*. Surface and Colloid Science, 2001, Vol. 16, p. 99-339.
88. Bolt G.H. *Analysis of the validity of the Gouy-Chapman theory of the electric double layer*. Journal of Colloids and Interface Science, 1955, Vol. 10, p. 206-218.
89. Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
90. Kralchevsky P.A., Danov K.D., Denkov N.D. *Chemical Physics of Colloid Systems and Interfaces*. In Handbook of surface and colloid chemistry. Birdi K.S. (Ed). 2nd ed. CRC Press LLC Boca Raton London New York Washington, D.C., 2003, p. 139-344.
91. Preocanin T., Janusz W., Kallay N. *Evaluation of equilibrium parameters of the anatase/aqueous electrolyte solution interface by introducing surface potential data*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, Vol. 297, p. 30-37.

92. Wang H., Pilon L. *Accurate Simulations of Electric Double Layer Capacitance of Ultramicroelectrodes*. Journal of Physical Chemistry, C 2011, Vol. 115, p. 16711-16719.
93. Sposito G. *Diffuse ions swarm near smectite particles*. In CMC Workshop Lectures, Clay–Water interface and its rheological implications. Guven N., Polastro R.M (Eds.). The Clay Mineral Society. Boulder, 1992, Vol. 4, p. 127-155.
94. Wang J., Wang T., Burken J.G., Chusuei C.C., ban H., Ladwig K., Huang C.P. *Adsorption of arsenic (V) onto fly ash: A pecciation-based approach*. Chemosphere, 2008, Vol. 72, p. 381-388.
95. Kielland J. *Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions*. Journal of the American Chemical Society, 1937, Vol. 59, p. 1675.
96. Hayes K.F., Redden G., Ela W., Leckie J.O. *Surface complexation models: An evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data*. Journal of Colloid and Interface Science, 1991, Vol. 142, p. 448-469.

Capitolul V.

ANALIZE COMPARATIVE A MODELELOR STRATULUI DUBLU ELECTRIC

În general, determinarea parametrilor teoretici din datele experimentale se efectuează prin metoda minimizării abaterilor predicțiilor teoretice față de datele experimentale din curbele de pH. Titrările pH-metrice frecvent s-au aplicat pentru descrierea comportamentului electrostatic a mineralelor, datele fiind analizate utilizând fie modelul capacității constante [1,2], modelului stratului difuz [3], modelului „simplu” (de bază) Stern sau modelului stratului triplu [4-7]. De fapt, se constată că datele titrării acido-bazice a mineralelor pot fi reproduse practic identic folosind toate aceste modele [8-10]. Este îndoielnică deocamdată și selectivitatea modelelor 1-pK și 2-pK pentru diferențierea titrărilor acido-bazice a mineralelor, deși mai promițător pentru obținerea unor parametri mai reali pare a fi modelul 1-pK bazat pe modelul Stern [11-15].

În opinia [16-18], o soluție a acestei probleme ar fi analiza relației dintre raportul formelor ionizate a grupărilor pe suprafață și sarcina netă pe suprafață (σ_0 , având potențialul ψ_0), relație exprimată în termenii constantelor intrinsec de disociere a grupărilor, obținând variația energiei libere pentru formarea grupărilor amfoterice pe suprafață.

V.1. Energia liberă Gibbs

Relația dintre densitatea de sarcini și potențialul suprafeței (ψ_0), pentru o suprafață solidă plată infinită, este exprimată în modelul Gouy-Chapman conform expresiei [16,19]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\epsilon n K T}{2\pi}} \cdot [\text{Exp}(ze\psi_0/2KT) - \text{Exp}(-ze\psi_0/2KT)] \quad (\text{V.1})$$

Iar potențialul acestei suprafețe prezintă mărimea:

$$\psi_0 = (2KT/e) \cdot \text{SINH}^{-1}(\sigma/2k\epsilon_0\epsilon_rKT) \quad (\text{V.2})$$

în care mărimea k este parametrul Debye (valoarea reciprocă $1/k$ semnifică

grosimea stratului dublu), T - temperatura absolută, ϵ_r este permitivitatea relativă a mediului, ϵ_0 este permitivitatea vidului, e este sarcina elementară, K este constanta lui Boltzmann, $\sinh$ este funcție hiperbolică.

În modelul termodinamic Gibbs, suprafața de dividere (Cap. IV) în sistemul solid-lichid posedă energia liberă G_s , fiind definită lucrul necesar pentru majorarea acestei suprafețe cu o unitate, în condițiile constante a temperaturii, presiunii și materiei în sistem. Pentru o suprafață plată, energia liberă este definită conform expresiei [19]:

$$G_s = G_s(0) - \int_0^{\psi_0} \sigma \cdot d\psi_0 \quad (V.3)$$

în care $G_s(0)$ pentru condițiile $\sigma_0 = 0$ și $\psi_0 = 0$ este zero.

Integrala în expresia (V.3) este definită energia liberă a stratului dublu plat.

Din expresia (V.3), energia liberă a stratului dublu plat ($G_{st.d}$) constituie [19-21]:

$$G_{st.d} = -\sqrt{\frac{\epsilon n K T}{2\pi}} \cdot \int_0^{\psi_0} 2 \sinh \frac{ze\psi}{2KT} d\psi = -\frac{8nKT}{\kappa} (\cosh \frac{ze\psi_0}{2KT} - 1) \quad (V.4)$$

în care e este sarcina elementară, K este constanta lui Boltzmann, ϵ este constanta dielectrică a mediului, n exprimă concentrația ionilor în volumul soluției, z este sarcina ionilor determinanți de potențial (pentru ionii determinanți de potențial H^+ și OH^- , $z = 1$). T este temperatura absolută, k este parametrul Debye. $\sinh$ și $\cosh$ sunt funcții hiperbolice.

Semnul minus în ecuația (V.4) are o importanță deosebită, semnificând că stratul difuz se formează spontan, cu schimbarea potențialului pe suprafață sau schimbarea concentrației ionilor determinanți de potențial [19].

În modelul dezvoltat de Chan [17,18], variația energiei libere la formarea interfeței încărcată electric, în proximitatea solidului cu densitatea de sarcini σ_0 și potențialul de suprafață ψ_0 , este prezentată într-o formă mai generală, fiind suma contribuției electrice pentru formarea acestei interfețe și contribuției chimice asociată cu reacțiile chimice pe suprafață:

$$G = \int_0^{\sigma_0} \psi_0(\sigma) d\sigma + \int_0^{\Gamma_0} [\mu^s(\Gamma) - \mu^b] d\Gamma \quad (V.5)$$

în care μ^s și μ^b sunt potențialele chimice a ionilor determinanți de potențial pe suprafață și în volumul soluției, $\sigma_0 \approx e\Gamma_0$ este densitatea de sarcini la echilibru, Γ_0 - cantitatea totală de ioni transferați pe suprafață.

Primul termen în ecuația (V.5) prezintă contribuția electrică în variația energiei libere la formarea interfeței încărcată electric și poate fi estimată din relația $\psi_0 \div \sigma_0$, obținută pentru distribuția sarcinilor în stratul difuz a modelului stratului dublu acceptat. În cazul aplicării modelului Gouy-Chapman pentru o suprafață solidă plată infinită, relația $\psi_0 \div \sigma_0$ este obținută din expresia (V.2) [16-19].

Contribuția electrică (prima integrală în expresia V.5) este pozitivă și prezintă o componentă nefavorabilă la formarea interfeței încărcată electric. Mărimea acestei contribuții este determinată de tipul modelului stratului dublu aplicat.

Integrala a doua în expresia (V.5) este negativă și prezintă contribuția chimică în formarea suprafeței amfoterice (cu densitatea netă de sarcini σ_0), datorită reacțiilor chimice a ionilor determinanți de potențial cu grupările funcționale pe suprafață.

Prin urmare, pentru reducerea energiei libere a sistemului și formarea spontană a stratului dublu (interfeței încărcate electric), contribuția chimică trebuie să predomine asupra contribuției electrice, nefavorabile pentru formarea stratului difuz [17]. Altfel spus, specificul reacțiilor chimice, care pot avea loc cu grupările pe suprafață, este mecanismul-cheie pentru formarea stratului dublu electric (interfeței încărcate electric).

V.2. Delimitarea componentelor electrostatice și chimice a stratului dublu electric

În viziunea modelului dezvoltat de Chan [17,18], variația energiei libere la formarea interfeței încărcată electric, în proximitatea solidului cu densitatea de sarcini σ_0 și potențialul suprafeței ψ_0 , este prezentată fiind suma contribuției electrice pentru formarea acestei interfețe și contribuției chimice asociată cu reacțiile chimice pe suprafață. Disocierea grupărilor amfoterice pe suprafață în general se prezintă:



Neglijând corecțiile la coeficienții de activitate a grupărilor pe suprafață, ceea ce se consideră valabil în cadrul modelului Gouy-Chapman, constantele K_+ și K_- de disociere a grupărilor se prezintă astfel [17]:

$$[\text{AH}] \cdot [\text{H}^+]/[\text{AH}_2^+] = K_+ \quad (\text{V.8})$$

$$[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]/[\text{AH}] = K_- \quad (\text{V.9})$$

Relația dintre potențialul suprafeței solidului (ψ_0) și sarcina ei, în cadrul contribuției chimice (σ_{Chim}), este prezentată în termenii constantelor de disociere K_+ și K_- pentru N_s grupări amfoterice pe suprafață [17]:

$$\sigma_{\text{Chim}} = eN_s \frac{\Delta K \cdot \text{SINH}\left(\frac{e}{KT}(\psi_N - \psi_0)\right)}{1 + \Delta K \cdot \text{COSH}\left(\frac{e}{KT}(\psi_N - \psi_0)\right)} \quad (\text{V.10})$$

unde N_s este numărul de poziții ocupabile (centri disponibili) pe suprafața solidului, K este constanta lui Boltzmann, e este sarcina elementară, T – temperatura absolută. SINH și COSH sunt funcții hiperbolice.

În acest caz, pH-ul în punctul zero sarcini (pH_{PZS}) este exprimat în termenii constantelor de disociere K_+ și K_- din relațiile:

$$\delta = \Delta K = 2(K_+/K_-)^{1/2} = 2 \cdot 10^{\Delta \text{pK}/2} \quad (\text{V.11a})$$

$$\Delta \text{pK} = \text{pK}_+ - \text{pK}_- \quad (\text{V.11b})$$

$$\text{pH}_{\text{PZS}} = (\text{pK}_+ + \text{pK}_-)/2 \quad (\text{V.11c})$$

$$\psi_N = 2,303(KT/e) \cdot [\text{pH}_{\text{PZS}} - \text{pH}] \quad (\text{V.11d})$$

În această interpretare, relația $\sigma_0 \div \psi_0$ depinde doar de densitatea grupărilor pe suprafață N_s , constantele K_+ , K_- și pH-ul soluției.

Ecuția (V.10) pentru relația dintre potențialul suprafeței solidului (ψ_0) și sarcina ei, în cadrul contribuției chimice (σ_{Chim}) dedusă de Chan [17], este confirmată ulterior de Lyklema [22], cu unele precizări pentru unele notații. Mărimea N_s prezintă numărul total de grupări disociabile pe suprafață (pot să coincidă, dar nu obligatoriu, cu N_s din modelul Stern, care prezintă numărul de poziții per unitate de suprafață în stratul intern Helmholtz în care se adsorb ionii, Cap. IV).

Pentru a evita confuziile cu unele notații de bază din modelul Stern, în expresiile (V.10) și (V.11a) factorul „de capacitate” δ din notațiile [17,22] a fost intenționat substituit prin notația $\delta = \Delta K$.

În figura V.1 este prezentată densitatea de sarcini pe suprafață pe măsura titrării H-montmorilonitului. Curba densității de sarcini pe suprafața

laterală a H-montmorilonitului pe măsura titrării alcalimetrice trece prin zero la pH-ul 3,3.

În figura V.2 este prezentată relația $\sigma_{\text{Lat}} \div \psi_0$ pentru suprafața laterală pe măsura titrării H-montmorilonitului, estimată conform modelului Gouy-Chapman pentru potențialul pe suprafața laterală din ecuația (IV.69) și densitatea de sarcini ($\sigma_{\text{H, Sup. Lat}}$) din expresia (IV.66) (Cap. IV), de asemenea pentru contribuția chimică în cadrul modelului [17] din expresia (V.10). În calculele exemplificate numărul total de grupări disociabile pe suprafața laterală s-a acceptat de ordinul $N_s = 2,5 \cdot 10^{18}$ centri activi per m^2 .

Modelul Gouy-Chapman nu definește în mod direct contribuția chimică în formarea interfeței încărcată electric. Contribuția chimică în cadrul modelului [17] are o definiție mai concretă, exprimată în termenii reacțiilor chimice a ionilor determinanți de potențial cu grupările funcționale pe suprafață. În acest caz, compararea directă a mărimilor $\sigma_0 \div \psi_0$ din aceste modele nu este posibilă, mai important însă este compararea alurei relației $\sigma_0 \div \psi_0$ stabilită (Fig. V.2), fiind identificată tendința comună pe măsura titrării alcalimetrice a H-montmorilonitului.

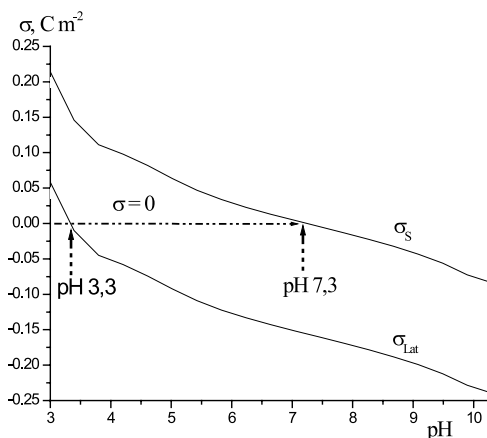


Fig. V.1. Densitatea de sarcini totală pe suprafață (σ_s) și pe suprafața laterală (σ_{Lat}) a H-montmorilonitului, funcție de pH.

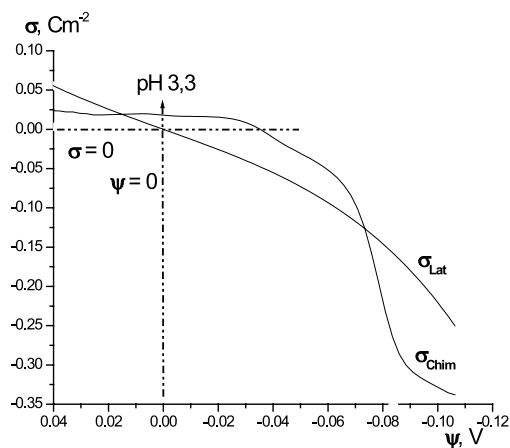


Fig. V.2. Relația $\sigma_0 \div \psi_0$ pentru suprafața laterală a H-montmorilonitului, estimată conform modelului Gouy-Chapman (expresiile IV.66, IV.69) și pentru contribuția chimică în modelul [17] (expresia V.10).

V.3. Variația energiei libere

În mod general, variația energiei libere la formarea interfeței încărcată electric, în proximitatea solidului cu densitatea de sarcini σ_0 și potențialul de suprafață ψ_0 , este prezentată conform expresiei (V.5), fiind suma contribuției electrice pentru formarea acestei interfețe și contribuției chimice asociată cu reacțiile chimice pe suprafață [17,18].

Sumar, variația energiei libere se prezintă (cu notațiile corespunzătoare din ecuația (V.10)) în modul [17]:

$$G \approx -4\kappa\epsilon_0\epsilon_r \cdot \left(\frac{KT}{e}\right)^2 \cdot \left(\cosh \frac{e\psi_0}{2KT} - 1\right) - N_s KT \cdot \ln \frac{1 + \Delta K \cdot \cosh \frac{e \cdot (\psi_N - \psi_0)}{KT}}{1 + \Delta K} \quad (V.12)$$

De menționat, că variația energiei libere per unitate de suprafață este totdeauna negativă ($G < 0$), indiferent de semnul sarcinii pe suprafață. Ecuația (V.12) prezintă într-o formă generală variația energiei libere pentru formarea interfeței încărcate electric, în comparație cu expresia (V.4), care prezintă doar termenul electrostatic pentru energia liberă a stratului dublu.

Diferențierea variației energiei libere, pentru contribuția electrică (G_{El} , primul termen în ecuația V.12) și contribuția chimică (G_{Chim} , termenul al doilea) la formarea interfeței încărcată electric în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului, se poate efectua orientativ din aceleași considerente aplicate la analiza relației $\sigma_0 \div \psi_0$. Densitatea de sarcini, estimată conform expresiei (IV.58) pentru suprafața bazală din considerente cristalochimice ($\sigma_0 = -0,156 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, Cap. IV) prezintă o caracteristică electrostatică comună pentru suprafața bazală și suprafața laterală a H-montmorilonitului. În acest caz, potențialul ψ_0 pentru contribuția electrică din expresia (V.12) este estimat din ecuația (IV.69) și constituie valoarea $\psi_0 = -0,08322 \text{ V}$. Energia liberă pentru contribuția electrică este estimată de ordinul $G_{el} = -5,37 \cdot 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$, fără o modificare pe măsura titrării H-montmorilonitului. De menționat că valoarea contribuției electrice estimată din expresia (V.12) și energia liberă a stratului dublu plat ($G_{st.d}$) din ecuația (V.4) sunt mărimi identice.

În figura V.3 este prezentată dinamica energiei libere a stratului dublu în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului, funcție de pH. Dinamica contribuției chimice din expresia (V.12) s-a estimat, luând în seamă dinamica potențialului pe suprafața laterală pe măsura titrării H-montmorilonitului,

obținută conform ecuației (IV.69) pentru densitatea de sarcini ($\sigma_{H, Sup.Lat}$) estimată din expresia (IV.66) (Cap. IV).

Relația dintre potențialul suprafeței solidului și sarcina ei, în cadrul contribuției chimice conform modelului [17], este prezentată în termenii constantelor intrinsece de disociere K_+ și K_- pentru N_s grupări amfoterice pe suprafață, ecuația (V.10) și relațiile (V.11a-V.11d).

Determinarea parametrilor în ecuația (V.10) s-a efectuat prin simulări numerice pentru diferite puncte alese pe curba de pH la titrarea H-montmorilonitului. Pentru valorile pH-ului ales (pH în ecuația V.10), s-au utilizat valorile calculate ale potențialului pe suprafața laterală (ψ_0 în ecuația (V.10)) obținute conform ecuației (IV.69) (Cap. IV) pentru densitatea de sarcini corespunzătoare estimată din expresia (IV.66) la pH-ul dat. Funcția σ_0 pe curba de pH exprimă funcția $\sigma_{Chim} = f(\psi_N)$ sau $\sigma_{Chim} = f(pH_{PZS})$ în ecuația (V.10), iar localizarea mărimii pH_{PZS} s-a determinat din extremumul (minimul) acestei funcții (Fig. V.4).

Parametrii estimați în cadrul acestui model, sunt de ordinul $\Delta pK = -2,8$ și $pH_{PZS} = 3,7$, iar constantele de disociere în expresiile (V.8) și (V.9) constituie $K_+ = 10^{-2,3}$ și $K_- = 10^{-5,1}$.

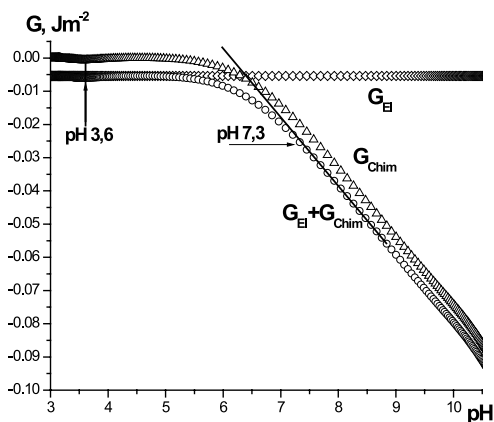


Fig. V.3. Dinamica energiei libere a stratului dublu în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului, funcție de pH. Estimarea contribuției electrice (G_{El}), contribuției chimice (G_{Chim}) și energiei libere sumare ($G_{El} + G_{Chim}$).

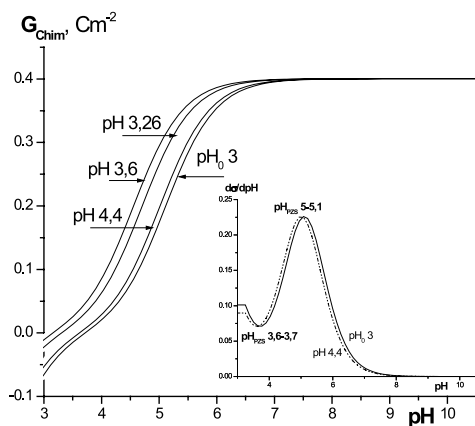


Fig. V.4. Funcția σ_{Chim} pe curba de pH pentru contribuția chimică la formarea interfeței încărcată electric în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului.

V.4. Simplificarea modelelor

Pe suprafața solizilor din apele naturale (minerale argiloase, oxizi sau hidrații oxizilor amorfii, carbonați, sulfuri, fosfați, materiale biologice etc.) există diferite grupări funcționale, care pot genera diverse interacțiuni pe suprafață. Asocierea adsorbatului (cationilor metalelor sau liganzilor - anionilor, acizilor slabi) pe suprafața solidă poate rezulta sub formă de complecși „intra-sferici” (*inner-sphere complex*) sau „extra-sferici” (*outer-sphere complex*), în funcție, (i) fie că se formează legături chimice (legături covalente pronunțate, de exemplu între metal și ionii de oxigen donatori de electroni), (ii) fie că ionii hidratați, încărcăți cu sarcini opuse grupărilor de pe suprafață, se vor apropia la o anumită distanță „critică” de grupările de pe suprafață opus încărcate electric. Se consideră o situație similară formării asociațiilor ionice în soluții, când ionii sunt separați de molecule de apă. Modelul interfața solid-lichid, în viziunea acestor concepte numit model chimic-electrostatic [23,24], presupune divizarea stratului dublu electric pe mai multe plane: (i) planul grupărilor funcționale pe suprafața solidă, (ii) planul complecșilor „intra-sferici”, (iii) planul complecșilor „extra-sferici” și (iv) planul ce desparte norul difuz de ioni în jurul particulelor.

Modelul chimic-electrostatic poate fi simplificat într-o formă mai apropiată modelului „simplu” Stern, prin plasarea ionilor specifici adsorbiți în planul suprafeței solidului, iar planul complecșilor „extra-sferici” corespunde planului extern în stratul compact Stern (planul extern Helmholtz) [23,25,26].

O altă modificare (simplificare) este îmbinarea modelului formării complecșilor pe suprafață și modelului stratului difuz, numit „formarea complecșilor-stratul difuz” (FC-SD) [23,25]. În acest caz, sarcina totală pe suprafața unei particule include toate speciile de sarcini: sarcinile structurale constante (caracteristice mineralelor cu substituții izomorfe), sarcina netă protonică (asocierea protonilor de către grupările funcționale), sarcinile complecșilor „intra-sferici” și „extra-sferici”. În stratul difuz, conceput direct de la suprafață, potențialul scade exponențial de la suprafață în volumul soluției. Cantitatea de sarcini pe suprafață, care pot rezulta de la interacțiunea cu grupările funcționale, este limitată de numărul disponibil de centri (poziții). Sub acest aspect, modelul se deosebește esențial de cel al lui Gouy-Chapman.

V.4.1. Modelul modificat Gouy-Chapman

În modelul *clasic* Gouy-Chapman nu se iau în considerație dimensiunile ionice, în consecință regiunea difuză de la suprafață în volumul soluției este concepută din contraioni punctiformi (sarcini punctiforme). O descriere mai amplă a structurii stratului difuz se obține, aplicând modelul *modificat* Gouy-Chapman, în care se postulează (ipoteza de bază) că ionii din stratul difuz se pot apropia de suprafața solidului doar la o distanță limită, de exemplu a [27,28]. Aplicând ecuația Poisson pentru distribuția Boltzmann a ionilor în stratul difuz în proximitatea suprafeței bazale (plată, infinită) a mineralelor argiloase, potențialul electrostatic la distanța limită a constituie [27]:

$$\frac{F\psi(a)}{RT} = -2 \operatorname{ARCSINH}\left(\frac{F^2|\sigma|}{2\kappa\epsilon RT N_A}\right) \quad (\text{V.13})$$

Potențialul la distanța x în volumul soluției constituie:

$$\frac{F\psi(x)}{RT} = 4 \operatorname{ARCTANH}\left[\operatorname{TANH}\left(\frac{F\psi(a)}{4RT}\right) \cdot \operatorname{EXP}(-\kappa(x-a))\right] \quad (\text{V.14})$$

în care densitatea de sarcini pe suprafața bazală a montmorilonitului este estimată în [25] de ordinul $\sigma = -0,1 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$. Mărimea k (parametrul Debye) în sistemul de unități SI este exprimată conform ecuației (III.15a) (Cap. III), N_A este numărul Avogadro. Constanta dielectrică ϵ pentru apă la 298 K constituie $\epsilon = 78,3 \times 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$.

În modelările efectuate conform modelului Stern pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat (Cap. IV) căderea de potențial în stratul Stern este liniară, de la mărimea Ψ_0 pe suprafață până la mărimea Ψ_δ (*potențialul Stern*) la distanța δ acceptată de ordinul $\delta = 0,5 \text{ nm}$. În modelul *modificat* Gouy-Chapman se postulează că ionii din stratul difuz se pot apropia de suprafața solidului doar la o distanță limită a , la care potențialul electrostatic este $\Psi(a)$.

În figura V.5 este prezentată dinamica potențialului de la suprafața bazală a H-montmorilonitului în volumul soluției, conform modelului Stern (ecuația (IV.115), Cap. IV) și conform modelului *modificat* Gouy-Chapman (ecuația V.14) pentru condițiile $a = \delta$ și $\Psi(a) = \Psi_\delta$. În aceste condiții, deși ecuațiile (IV.115) și (V.14) aparent sunt total diferite, dinamica potențialului în volumul soluției conform modelului *modificat* Gouy-Chapman devine identică modelului Stern.

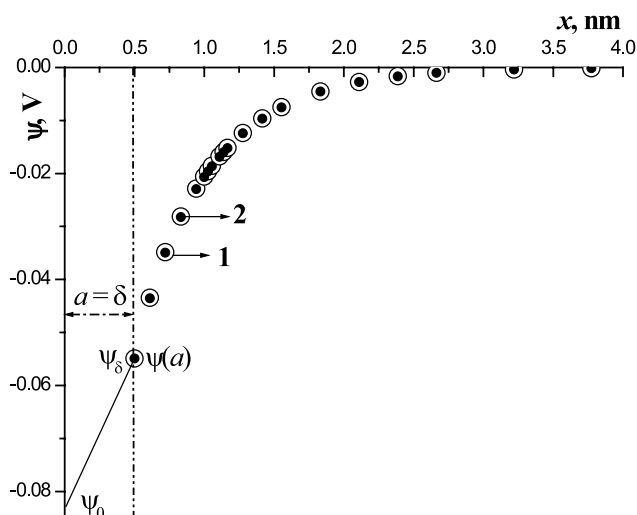


Fig. V.5. Dinamica potențialului Ψ de la suprafața bazală a H-montmorilonitului în volumul soluției (NaCl 0,3 M) la distanța x , conform modelului Stern, ecuația IV.115 (1, $\circ$) și modelului *modificat* Gouy-Chapman, ecuația V.14 (2, $\bullet$).

Ecuațiile (V.13) și (V.14) sunt valabile doar pentru electroliți binari 1-1 (de exemplu, NaCl la concentrații 0,01 sau 0,1 M), în alte situații (soluții multi-ionice sau cu ioni multi-valenți) se aplică soluționarea numerică a ecuației Poisson-Boltzmann [27]. În ansamblu, modelul *modificat* Gouy-Chapman interpretează adsorbția cationilor la interfața mineral-soluție prin intermediul doar interacțiunii electrostatice a ionilor și suprafața încărcată electric. Indiferent de tipul ionilor, în acest model electrostatic se acceptă o singură valoare a distanței limită a , la care se pot apropia ionii de suprafața solidului, fără o semnificație clară a distanței limită a , la care se pot apropia ionii de suprafața solidului. Sub acest aspect, modelul nu poate explica selectivitatea adsorbției diferitor cationi, indiciu al adsorbției specifice în stratului Stern, cum se interpretează în modelul Stern (Cap. IV).

V.4.2. Simplificarea modelului Stern

Structura stratului dublu electric și semnificația unor caracteristici esențiale continue a fi subiectul discuțiilor timp de mai mult de 100 ani, cum demonstrează și cele mai recente lucrări în acest domeniu [29-33]. Tradițional, prezența stratului Stern este invocată pentru raționalizarea diferenței dintre potențialul suprafeței în raport cu potențialul zeta. De fapt, potențialul suprafeței

sistemelor disperse deocamdată nu poate fi măsurat direct, așa că măsurările cantitative a potențialului stratului Stern și altor caracteristici în planul extern Helmholtz rămân de asemenea imposibile.

Potențialul zeta ζ corespunde unui plan, localizat în stratul difuz la o distanță $\delta' > \delta$ de la suprafață [34]. Determinarea exactă a poziției acestui plan în stratul difuz este imposibilă, dar se consideră că acest plan este foarte apropiat de planul extern Helmholtz, localizat la hotarul dintre stratul Stern și stratul difuz în modelul Stern (Fig. IV.10).

La o tărie ionică joasă căderea de potențial, în funcție de distanța de la suprafață în volumul soluției, este mică și potențialele sunt apropiate, $\zeta \approx \Psi_\delta$. În cazul tăriei ionice mai mari, căderea de potențial este mai mare și relația potențialelor va fi $|\zeta| \leq |\Psi_\delta|$. Evident, potențialul zeta ζ este mult mai mic decât potențialul suprafeței Ψ_0 [35]. În mod similar sunt interpretate relațiile dintre densitățile de sarcini în aceste plane.

Mai frecvent, se acceptă că planul δ' este localizat la o distanță de 2-3 straturi moleculare de apă sau cca 5 Å de la suprafața particulei [35], deși ar putea fi mult mai mare [30]. Potențialul zeta ζ a particulelor Na-montmorilonitului este negativ (de ordinul cca -30 mV la tăria ionică 0,01 M NaCl) și este practic constant în intervalul de pH 2-12, conform analizelor [35] a datelor din literatură. Proporția suprafeței laterale în totalul suprafeței particulelor este mică (probabil, cca 10% din suprafața totală a solidului [44,136,138]), din care cauză se consideră că suprafețele laterale a smectitelor au o contribuție neglijabilă în proprietățile lor electrocinetice [35]. Potențialul zeta ζ a suprafețelor laterale variază puternic funcție de pH, totuși despre valoarea exactă a pH-ului în punctul izoelectric a smectitelor deocamdată este problematic de a discuta, luând în seamă diferite rezultate obținute în literatură [35].

În viziunea modelului Stern, contraionii (*ionii Stern*) sunt localizați în planul la distanța δ de la suprafață. Planul extern Helmholtz corespunde planului la distanța δ de la suprafață, fiind distanța-limită (*closest approach*) la care ionii electrolitului de suport se pot apropia de suprafața solidului. Potențialul zeta ζ corespunde unui plan, localizat în stratul difuz la o distanță mai mare ($\delta' > \delta$) de la suprafață [34].

În modelările [33] se acceptă o variantă simplificată a modelului Stern, admitând că potențialul în planul la distanța δ de la suprafața solidului (Ψ_δ) corespunde potențialului zeta ζ (corespunzător, $\delta' = \delta$ și $\Psi_\delta = \zeta$), cum se acceptă

în varianta dezvoltată de Lyklema [36] a modelului numit Gouy-Chapman-Stern. Potențialul la suprafața solidului (ψ_0) prezintă suma căderii de potențial în stratul Stern ($\Delta\psi_{\text{Stern}}$) și potențialul stratului difuz, egal cu potențialul zeta ζ :

$$\psi_0 = \Delta\psi_{\text{Stern}} + \zeta \quad (\text{V.15})$$

Stratul compact Stern este conceput în modelările [33] ca un condensator plat, în hotarele suprafața solidului – planul extern Helmholtz, iar relația între căderea de potențial în stratul Stern ($\Psi_0 - \Psi_\delta = \Delta\psi_{\text{Stern}}$) și densitatea de sarcini σ_0 pe suprafața solidului este admisă conform expresiei (V.16):

$$\Delta\psi_{\text{Stern}} = \sigma_0 \cdot (d_{\text{Stern}} / \epsilon\epsilon_0) \quad (\text{V.16})$$

în care ϵ este permitivitatea apei (acceptată în [33] de ordinul $\epsilon = 43,0$), iar ϵ_0 este permitivitatea vidului ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$).

După transformări, potențialul la suprafața solidului este determinat din relația:

$$\Psi_0 = \sigma_0 \cdot (d_{\text{Stern}} / \epsilon\epsilon_0) + \Psi_\delta \quad (\text{V.17})$$

Din îmbinarea ecuațiilor (V.15) și (V.16) se obține grosimea stratului Stern de ordinul:

$$d_{\text{Stern}} = (\psi_0 - \zeta) \cdot (\epsilon\epsilon_0 / \sigma_0) \quad (\text{V.18})$$

Din rezultatele obținute în [33] se constată că grosimea stratului Stern (d_{Stern}) crește linear pe măsura creșterii razei cationilor hidratați. În modelările [33] raza ionilor hidratați este estimată conform Kielland [37], iar grosimea stratului molecular de apă este estimată de ordinul 2,1-2,7 Å.

Densitatea de sarcini σ_0 pe suprafața solidului este determinată în [33] din curbele de pH obținute din titrări pH-metrice. Potențialul suprafeței Ψ_0 este determinat la pH-ul 10, aplicând metoda spectroscopiei fotoelectronice cu raze X (XPS). Conform [33], aplicarea metodei spectroscopiei fotoelectronice cu raze X (XPS) se dovedește a fi foarte perspectivă pentru determinarea potențialului suprafeței nano-particulelor dispersiilor (de exemplu silicei, SiO_2 , în mediu apos), determinarea influenței diferitor electroliți, stabilirea unor caracteristici importante a stratului dublu electric.

În ansamblu, rezultatele [33] confirmă, propriu-zis, viziunea modelului Stern, în care contraionii (*ionii Stern*) sunt localizați în planul la distanța δ de

la suprafață, stratul compact incluzând un strat de molecule de apă. Ca valori, însă, definirea și estimarea unor caracteristici a stratului compact Stern trezește îndoieli.

Ecuția (V.17) pentru potențialul la suprafața solidului (ψ_0) în varianta [33] diferă principal de definițiile aplicate în modelul de bază Stern. În primul rând, în modelul de bază Stern se aplică densitatea de sarcini în stratul compact (σ_e , de exemplu ecuațiile IV.75) sau (IV.87), Cap. IV). De asemenea, în modelul Stern se aplică constanta dielectrică locală ϵ_r^l (în stratul compact, de exemplu ecuația IV.87). În varianta [33] este acceptată valoarea permitivității de ordinul $\epsilon = 43,0$.

Aplicarea modelului [33] este exemplificată pentru studiul proprietăților electrice a particulelor silicei (SiO_2) în mediu apos, particule propriu-zis electric omogene. Alta este situația particulelor mineralelor argiloase, pentru care este recunoscut faptul prezenței eterogenității sarcinii pe suprafață.

V.4.3. Modele ne-electrostatice (MNE)

În mod general, grupările funcționale (pozițiile, centrii activi) pe suprafața mineralelor se indică în forma unor specii hidrolizate, deși notarea lor poate să difere (XOH , ZOH , $>\text{SOH}$, $\equiv\text{XOH}$, $\equiv\text{S-OH}$). Adăugarea protonilor sau disocierea grupărilor funcționale sunt considerate reacții acido-bazice la suprafață. Din punct de vedere cristalografic, grupările hidroxilice pe suprafață pot fi atașate la unul, doi sau trei atomi de metal (sau nemetal) la suprafața solidului, de asemenea două grupări pot fi atașate la un atom de metal, ceea ce implică proprietăți de suprafață a solizilor foarte variate [38,39]. În consecință, suprafața mineralului în mediu apos devine acoperită cu grupări hidroxilice, atribuite ca fiind, mai curând, constituate a suprafeței decât a soluției [11,40]. Grupările hidroxilice pot acționa în calitate de acceptori de protoni sau donori de protoni, grație reacțiilor de asociere sau disociere ulterioare.

Prezentarea grupărilor funcționale pe suprafața mineralelor ca specii hidrolizate (hidroxilice) este, într-o măsură, simplificată, or chimia suprafeței mineralelor în mediu apos este mult mai diversificată, cum se exemplifică în modelul complexării pe multiple poziții (*multisite complexation model*, *MUSIC*), elaborat de Hiemstra și colaboratorii [41,42]. Cu toate acestea, din motive de a simplifica modelele, reactivitatea grupărilor pe suprafață este prezentată, mai frecvent, prin intermediul a două modele simple [43], (i) ca acizi diprotici slabi (modelele 2-pK) și (II) ca acizi monoprotici slabi (modelele 1-pK).

Actualmente în literatură sunt descrise diverse modele referitoare electrostaticii montmorilonitului, cauzele diversității având un șir de motivații [44]. Densitatea de sarcini și potențialele deocamdată nu pot fi măsurate direct, astfel că delimitarea lor exactă pentru suprafața bazală și suprafața laterală a montmorilonitului este problematică, rămânând parametri a modelelor, în funcție de mai mulți factori, inclusiv densitatea de sarcini pe suprafață.

Calculule teoretice recente demonstrează prezența pe suprafața laterală unui șir de grupări (de exemplu, $-O$, $-OH$, $-OH_2$), coordonate cu atomi de siliciu (grupări silanole, $\equiv Si-OH_n$), aluminiu (grupări aluminole, $\equiv Al-OH_n$), siliciu și aluminiu ($\equiv AlSi-OH_n$, $\equiv AlAl-OH_n$), cu toate acestea densitatea pozițiilor și detaliile cristalografiei suprafeței laterale rămân incerte [44]. Totodată, reacții acido-bazice pot avea loc în proximitatea pozițiilor cu substituții izomorfe în straturile octaedrice a montmorilonitului, măbind gradul de incertitudine în delimitarea suprafețelor bazale și laterale. În procesul titrării alcalimetrice a H-montmorilonitului are loc de asemenea schimbul ionic al protonilor localizați în norul difuz în proximitatea suprafeței bazale a mineralului, de asemenea pe suprafața laterală [45,46], fiind propriu-zis alt factor de mărire a gradului de incertitudine în delimitarea suprafețelor bazale și laterale.

Prin integrarea modelelor de formare a grupărilor funcționale pe suprafață (*modelele protonării/complexării, MPC*) și modelelor electrostatice a stratului dublu la interfața mineral – soluție (modelele Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern, Stern-Grahame), se obțin modelele complexilor pe suprafață (*MCS*) în diferite variante. Această integrare este foarte importantă, or reactivitatea speciilor (grupărilor funcționale active) pe suprafața mineralului este cert afectată de profilul potențialului electrostatic la interfață. Modelele mai frecvent aplicate pentru studiul proprietăților de suprafață a mineralelor argiloase, inclusiv stratului dublu electric, sunt modelul capacității constante și modelul stratului difuz, modelul „simplu” Stern și modelul stratului triplu. Caracteristicile obținute din titrări potențiometrice includ estimarea constantelor de echilibru pentru reacțiile acido-bazice corespunzătoare pe suprafață. Aceste constante sunt prezentate în cadrul modelelor MCS prin cuplarea ecuațiilor acțiunii masei pentru reacțiile acido-bazice corespunzătoare și termenul exponențial $EXP[F\psi_i/RT]$, care reprezintă energia electrostatică necesară pentru mobilizarea speciilor cu sarcini electrice, din volumul soluției până în planele corespunzătoare definițiilor modelelor, cu un potențial electrostatic ψ_i . Acest termen electrostatic deseori este considerat

ca o corecție a coeficienților de activitate pentru complexii formați pe suprafața solidă [11,13,47,48]. Aplicarea modelelor MCS pentru studiul proprietăților de suprafață a diferitor minerale argiloase este exemplificată într-un șir de lucrări mai recente, de exemplu pentru caolinit [49-51], montmorilonit [44,45,52-57] sau pentru ilit [58,59].

Interpretarea chimiei suprafeței și variației sarcinii montmorilonitului se consideră importantă pentru dirijarea proprietăților de suprafață, în acest scop fiind propuse diferite modele.

Modelul ne-electrostatic (MNE) [51] este un model simplu, fără a lua în considerare interacțiunea electrostatică, iar adsorbția este un proces reversibil.

Grupările silanole (Si-OH) și aluminole (Al-OH) pe suprafața laterală a montmorilonitului posedă proprietăți amfoterice fiind protonate sau deprotonate în funcție de pH-ul soluției, în consecință devenind centri activi încărcăți pozitiv ($\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$, $\equiv\text{Al}-\text{OH}_2^+$) sau negativ ($\equiv\text{Si}-\text{O}^-$, $\equiv\text{Al}-\text{O}^-$) [45,54].

Constantele de echilibru pentru reacțiile deprotonării grupărilor pe suprafața laterală a mineralului sunt prezentate în modul următor [51,54]:

$$K_{ai} = \frac{X_{\equiv\text{S}-\text{OH}}[H^+]}{X_{\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+}} \quad (\text{V.19a})$$

$$K_{aj} = \frac{X_{\equiv\text{S}-\text{O}^-}[H^+]}{X_{\equiv\text{S}-\text{OH}}} \quad (\text{V.19b})$$

încare $X_{\equiv\text{S}-\text{OH}}$, $X_{\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+}$, $X_{\equiv\text{S}-\text{O}^-}$ prezintă fracția molară a speciilor corespunzătoare pe suprafață.

În acest caz, constanta K_{ai} este interpretată în [51] ca fiind prima constantă de disociere a grupărilor acide $\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+$, valoarea ei fiind mărimea reciprocă a constantei de formare a complexilor pe suprafață, iar constanta K_{aj} este constantă de disociere a grupărilor $\equiv\text{S}-\text{OH}$, considerată a doua constantă de disociere a grupărilor acide $\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+$.

Densitatea pe suprafață, θ_i (centri per m^2), a unui tip de specii (complexi) se determină din produsul fracției molare X_i a acestei specii și densitatea totală θ_t a centrilor pe suprafață [51]:

$$\theta_i = \theta_t \cdot X_i \quad (\text{V.20})$$

Bilanțul de masă pentru toate speciile pe suprafață (pozitive, negative sau neutre) se prezintă însumat:

$$\theta_t = \theta_{\equiv S-OH_2^+} + \theta_{\equiv S-OH} + \theta_{\equiv SO^-} = \theta_t(X_{\equiv S-OH_2^+} + X_{\equiv S-OH} + X_{\equiv SO^-}) \quad (V.21)$$

Ecuția (V.21) poate fi simplificată, admitând prezența pe suprafață doar a unui tip de specii încărcate (pozitive sau negative) la valori ale pH-ului pe curba de pH mai mici sau mai mari decât pH-ul în punctul zero sarcini (pH_{PZS}), obținând [51]:

$$\theta_t \approx \theta_{\equiv S-OH_2^+} + \theta_{\equiv S-OH} = \theta_t(X_{\equiv S-OH_2^+} + X_{\equiv S-OH}), \quad \text{pH} < \text{pH}_{\text{PZS}} \quad (V.22a)$$

$$\theta_t \approx \theta_{\equiv S-OH} + \theta_{\equiv SO^-} = \theta_t(X_{\equiv S-OH} + X_{\equiv SO^-}), \quad \text{pH} > \text{pH}_{\text{PZS}} \quad (V.22b)$$

Din ecuațiile (V.19a), (V.19b), (V.22a) și (V.22b), fracțiile molare a speciilor încărcate electric constituie:

$$X_{\equiv S-OH_2^+} = \frac{[H^+]}{K_{ai} + [H^+]} \quad (V.23a)$$

$$X_{\equiv S-OH_2^+} = \frac{[H^+]}{K_{ai} + [H^+]} \quad (V.23b)$$

Densitatea de sarcini pe suprafață este exprimată în termenii fracțiilor molare a speciilor protonate/deprotonate, expresiile (V.23a) și (V.23b):

$$\sigma_H = \theta_{\equiv S-OH_2^+} - \theta_{\equiv SO^-} = \theta_t(X_{\equiv S-OH_2^+} - X_{\equiv SO^-}) \quad (V.24)$$

În cazul prezenței pe suprafață a diferitor specii, densitatea de sarcini exprimată în termenii fracțiilor molare a speciilor protonate/deprotonate constituie [51]:

$$\sigma_H = \sum \theta_{t,i} \frac{[H^+]}{K_{ai} + [H^+]} - \sum \theta_{t,j} \frac{K_{aj}}{K_{aj} + [H^+]} \quad (V.25)$$

în care $\theta_{t,i}$ și $\theta_{t,j}$ prezintă densitatea totală (centri per m²) a speciilor pozitive și, corespunzător, negative pe suprafață.

Pentru simplificare, în acest model se admite prezența pe suprafața laterală a 2 tipuri de grupări, silanole și aluminole. Speciile pozitive exprimă deprotonarea grupărilor silanole protonate și aluminole protonate, având constantele de disociere K_1 și K_2 (θ_1 și θ_2 , corespunzător). Speciile negative se formează în continuare la deprotonarea grupărilor silanole și aluminole, având constantele de

disociere K_3 și K_4 (θ_3 și θ_4 , corespunzător), obținând din ecuația (V.25) densitatea de sarcini [51]:

$$\sigma_H = \theta_1 \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} + \theta_2 \frac{[H^+]}{K_2 + [H^+]} - \theta_3 \frac{K_3}{K_3 + [H^+]} - \theta_4 \frac{K_4}{K_4 + [H^+]} \quad (V.26)$$

Modelul descris, numit *model ne-electrostatic* (MNE), a fost aplicat pentru interpretarea reacțiilor de protonare/deprotonare a grupărilor pe suprafața caolinitului [51], ilitului [58], de asemenea montmorilonitului [54]. Determinarea parametrilor modelului (K_i și θ_i , corespunzător) s-a efectuat, aplicând analiza regresiei neliniare. În ansamblu, grupările silanole și aluminole sunt dezvoltate pe suprafețele laterale a mineralelor, cu toate acestea în aceste lucrări lipsește o delimitare a densităților de sarcini pe suprafața bazală și pe suprafața laterală a mineralelor.

O problemă fundamentală, care apare în domeniul geochimiei la caracterizarea reacțiilor la interfața solid – electrolit, ține de modul cuplării componentei electrostatice și componentei interacțiunii chimice, or în modelele aplicate este greu de a distinge aparte efectele acestor componente [8,43]. În această situație, când separarea acestor componente este nedeterminată, modelele aparent mecaniciste (care țin de mecanism) pot degenera în modele empirice, corecte din punct de vedere matematic, chimia interfeței rămânând însă nedefinită. Pentru a putea separa componentele electrostatice și chimice în modelele stratului dublu electric sunt necesare metode independente de estimare a energiei electrostatice [17,43,60].

Pentru a lua în considerație interacțiunile electrosatice la interfața mineral – apă, în modelele electrostatice se efectuează corectarea/transformarea constantelor de echilibru în constantele intrinsec pentru reacțiile acido-bazice corespunzătoare pe suprafață, prin cuplarea ecuațiilor acțiunii masei și termenul electrostatic (factorul Boltzmann) $\text{EXP}[F\psi_i/RT]$, considerat a fi energia electrostatică necesară pentru mobilizarea speciilor cu sarcini electrice din masa soluției până în planele corespunzătoare definițiilor modelelor, cu un potențial electrostatic ψ_i [11,13,47,48,50,61]. Potențialul suprafeței sau în planele corespunzătoare (ψ_i) nu poate fi măsurat direct și mai frecvent devine un parametru al modelelor [27].

În modelele electrostatice aplicate în [51,54,58] transformările constantelor de echilibru (V.19a) și (V.19b) în constantele intrinsec pentru reacțiile corespunzătoare sunt prezentate în modul următor:

$$K_{ai}(\text{int}) = K_{ai} \exp(-F\psi_0 / RT) \quad (\text{V.27})$$

$$K_{aj}(\text{int}) = K_{aj} \exp(-F\psi_0 / RT) \quad (\text{V.28})$$

Potențialul suprafeței este determinat din densitatea de sarcini protonice pe suprafață (σ_H), obținută din titrări pH-metrice.

V.5. Densitatea centrilor activi pe suprafață

Densitatea de centri sau grupărilor funcționale reactive pe suprafața solidului, N_s , se consideră un parametru important în modelele complexșilor pe suprafață (MCS). S-au efectuat numeroase studii [4,5,8,24,43,48,73-80,118] în vederea determinării experimentale a densității centrilor activi (grupărilor funcționale) pe suprafața solizilor (din datele titrărilor acido-bazice, schimb ionic cu izotopi etc. sau calculată din considerente cristalo-chimice).

În modelările matematice [5,11-13,38,71,77,81,82], densitatea centrilor activi pe suprafața mineralelor argiloase sau (hidr)oxizilor deseori este considerată ca un parametru fixat (N_s fiind de ordinul 2-6 centri per nm^2) sau este optimizat, prin ajustarea predicțiilor teoretice a modelului datelor experimentale.

Considerând că fiecare poziție ocupată de o moleculă de apă în strat monomolecular este o poziție potențială (disponibilă) pentru prezența unui cation, van Olphen [66] sugerează că numărul de poziții ocupabile (centri disponibili) pe suprafața mineralelor argiloase este cca 10^{15} centri per cm^2 , adică o poziție per $10\text{\AA}^2$ (sau per $0,1\text{ nm}^2$). Această densitate (o poziție per $0,1\text{ nm}^2$ sau $10 \cdot 10^{18}$ centri activi per m^2) este propusă ca densitate standard de centri pentru toate mineralele [83], deși în unele lucrări ca mărimi de referință pentru toți solizii sunt considerate valorile N_s egale cu 12 centri activi per nm^2 [84].

Discuțiile în privința mărimilor N_s sunt, totuși, controversate. Se consideră că densitatea de centri pentru toate mineralele naturale este de ordinul 2,3 centri per nm^2 [5], în comparație cu 10 centri per nm^2 ca mărime propusă standard [83]. Densitatea de centri de ordinul 2,3 centri per nm^2 este acceptată pentru (hidr)oxizii de mangan și fier [5,13].

Pentru mineralele argiloase, afinitatea suprafețelor pe planul bazal 001 și pe suprafața laterală este diferită, de asemenea sunt considerate diferite mărimile N_s pentru aceste suprafețe. Afinitatea grupărilor pe suprafața laterală a smectitelor pentru cationi este considerată mai înaltă, aceste suprafețe având și o

densitate de centri activi (grupări aluminole) mai înaltă (2,3-2,5 centri per nm²), în comparație cu suprafața bazală (0,23 centri per nm²) [5,77,82]. În modelările [69] densitatea centrilor cu sarcini variabile (suprafața laterală) constituie 5,7 poziții per nm². Totuși, deși cu reactivitate mai înaltă, ponderea suprafeței laterale a smectitelor pentru adsorbția cationilor poate fi joasă din cauza proporției mici $S_{\text{Lat}}:S_{\text{Baz}}$ (cca 1:9) [77,82,85]. În cazul (hidr)oxizilor (ferihidrit), situația poate fi inversă, predominând densitatea centrilor cu afinitate mai joasă [13].

V.5.1. Estimarea N_s pentru suprafața bazală

Densitatea de centri pe suprafața bazală ($N_{s,b}$) poate fi estimată, atribuind mărimea determinată a sarcinii suprafeței bazale (q_s , mol/g), raportată la suprafața ei, obținând [68]:

$$N_{s,b} = \frac{q_s \cdot N_A}{S} \quad (\text{V.29})$$

Considerând că principala sursă de apariție a sarcinii negative pe suprafața bazală este cauzată de prezența substituiților izomorfe în rețeaua cristalină, procedeul include determinarea cantităților de substituții per unitate de masă a mineralului (având cunoscută formula cristalo-chimică a mineralului) și estimarea suprafeței bazale a mineralului.

În privința mărimii suprafeței bazale, care trebuie aplicată în calculele după expresia (V.29), pot fi îndoieli. De exemplu, pentru montmorilonitul Ascangel sarcina pe suprafața bazală estimată din considerente cristalo-chimice este de ordinul $q_s = -1,197 \cdot 10^{-3}$ mol/g (Cap. IV), iar suprafața geometrică este de ordinul 740 m²/g. În acest caz din raportul (V.29) densitatea de centri pe suprafața bazală ar fi de ordinul $0,97 \cdot 10^{18}$ centri per m² (Tab. V.1).

Densitatea de centri pe suprafața bazală poate fi estimată din raportul sarcinii la suprafața determinată din izotermele adsorbției azotului. Din izotermele adsorbției azotului, suprafața specifică după BET pentru Na-montmorilonit constituie 83 m²/g, iar estimată după t-graficul lui *de Boer* suprafața exterioară constituie 72 m²/g (Cap. II). Densitatea de centri atribuită suprafeței bazale este estimată de ordinul $N_s \approx 8,7 \cdot 10^{18} - 10 \cdot 10^{18}$ centri per m² sau 8,7-10 centri activi per nm² (Tab. V.1). În acest caz, numărul de poziții ocupabile (centri disponibili) pe suprafața bazală concordă sau este în domeniul valorilor considerate caracteristice montmorilonitului [66,84,83].

Întrebarea în privința mărimii suprafeței bazale, care trebuie aplicată în calculele după expresia (V.29), rămâne în vigoare și în cazul analizei datelor pentru Al-montmorilonitul intercalat. În acest caz, suprafața geometrică este estimată de ordinul S_g 326 m²/g (Cap. II), iar sarcina pe suprafața bazală constituie $q_s = -1,05 \cdot 10^{-3}$ mol/g, astfel că densitatea de centri pentru suprafața bazală ar fi de ordinul $N_s \approx 1,9 \cdot 10^{18}$ centri per m² (Tab. V.1). Din izotermele adsorbției azotului suprafața specifică după BET constituie 165 m²/g, iar după *t*-graficul lui *de Boer* suprafața exterioară constituie 24 m²/g (Cap. II). În acest caz, densitatea de centri estimată pentru suprafața bazală variază într-o măsură mai mare și poate să constituie $(3,8-26) \cdot 10^{18}$ centri per m² (Tab. V.1).

În ansamblu, calculele din considerente cristalo-chimice a sarcinii pe suprafața bazală, raportată la suprafața estimată după BET sau din *t*-graficul după *de Boer* prezintă mai verosimil densitatea de centri activi pe suprafața bazală pentru montmorilonit.

V.5.2. Estimarea N_s pentru suprafața laterală

Sarcina medie pe suprafața laterală a montmorilonitului, determinată din ecuația (IV.22) pentru densitatea de sarcini pentru această suprafață $\sigma_{H, Sup. Lat}$ (Cap. IV), constituie:

$$q_{Sup.Lat.} = \sigma_{H, Sup.Lat} S_{Lat} F^{-1} \quad (V.30)$$

Conform expresiei (V.29), densitatea de centri (centri per m²) pe suprafața laterală poate fi estimată din relația:

$$N_{S, Lat.} = \frac{q_{Sup.Lat.} \cdot N_A}{S_{Lat}} = \frac{\sigma_{H, Sup.Lat.} S_{Lat} F^{-1} N_A}{S_{Lat}} \quad (V.31)$$

În acest caz, mărimea suprafeței laterale se omite propriu-zis, iar densitatea de centri pe suprafața laterală variază în funcție de dinamica densității de sarcini pe curba de pH, $\sigma_{H, Sup.Lat}$, obținută din expresia (IV.66) pentru H-montmorilonit sau obținută din expresia (IV.68) pentru Al-montmorilonitul intercalat (Cap. IV).

Tabelul V.1. Densitatea de centri (N_s) pe suprafață pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu (calcinat la 450°C).

Caracteristici	Na-montmorilonit (H-montmorilonit) (NaCl 0,3 M)	Al-montmorilonit intercalat (450°C)(NaCl 0,3 M)
Suprafața bazală, $N_{s,b}$		
Suprafața geometrică	$S_g = 740 \text{ m}^2/\text{g}$ $0,97 \cdot 10^{18}$ centri per m^2	$S_g = 326 \text{ m}^2/\text{g}$ $1,9 \cdot 10^{18}$ centri per m^2
Suprafața după BET	$S_{\text{BET}} = 83 \text{ m}^2/\text{g}$ $8,7 \cdot 10^{18}$ centri per m^2	$S_{\text{BET}} = 165 \text{ m}^2/\text{g}$ $3,8 \cdot 10^{18}$ centri per m^2
Suprafața după t-graficul	$S_t = 72 \text{ m}^2/\text{g}$ $10 \cdot 10^{18}$ centri per m^2	$S_t = 24 \text{ m}^2/\text{g}$ $26 \cdot 10^{18}$ centri per m^2
Suprafața laterală, $N_{s,\text{Lat}}$		
pH_0 pe curba de pH	$0,38 \cdot 10^{18}$ centri per m^2	$1,8 \cdot 10^{18}$ centri per m^2
pH_{echiv} pe curba de pH	$1 \cdot 10^{18}$ centri per m^2	$1,9 \cdot 10^{18}$ centri per m^2

Densitatea centrilor activi pe suprafața laterală a H-montmorilonitului este estimată de ordinul $N_s = 0,38 \cdot 10^{18}$ centri per m^2 la început de titrare (pH_0) pe curba de pH și de ordinul $N_s = 1 \cdot 10^{18}$ centri per m^2 în punctul de echivalență (pH_{echiv}) pe curba de pH (Tab. V.1). Astfel, pe suprafața laterală a montmorilonitului densitatea centrilor activi este mai mică, decât pe suprafața bazală. De menționat că valorile estimate concordă în linii generale cu cele aplicate în modelările [44] pentru densitatea grupărilor pe suprafața laterală a montmorilonitului (de ordinul 1,2 sau 2,5 grupări pe nm^2).

Pentru Al-montmorilonitul intercalat, densitatea centrilor activi pe suprafața laterală este estimată de ordinul $N_s = 1,8 \cdot 10^{18}$ centri per m^2 la început de titrare pe curba de pH și de ordinul $N_s = 1,9 \cdot 10^{18}$ centri per m^2 în punctul de echivalență pe curba de pH (Tab. V.1). În linii generale, pentru Al-montmorilonitul intercalat densitatea centrilor activi pe suprafața laterală este de asemenea mai mică, decât pe suprafața bazală.

Din analiza comparativă a rezultatelor se disting unele particularități importante. Intercalarea montmorilonitului cu oligomeri de aluminiu modifică proprietățile sorbționale-structurale, chimia suprafeței și densitatea centrilor activi pe suprafață.

În primul rând, varierea densității de sarcini pe suprafața laterală, funcție de pH, este mai pronunțată pentru H-montmorilonit, în consecință și densitatea centrilor activi, estimată din relația (V.31), variază mai pronunțat funcție de pH,

în comparație pentru Al-montmorilonitul intercalat (de exemplu, comparând valorile N_s în punctele pH_0 și pH_c).

Aparent, procesul de intercalare a montmorilonitului cu oligomeri de aluminiu duce la o variere și majorare pronunțată a densității centrilor activi, atât pe suprafața bazală cât și pe suprafața laterală a mineralului. Totuși, o diferențiere specială sau aparte a acestui proces pentru suprafețele bazale și laterale nu poate fi trasată univoc. Densitatea centrilor activi pe suprafața bazală este invariabilă în funcție de pH, rezultând din invariabilitatea formulei cristalo-chimice a mineralului, expresia (V.29). Densitatea centrilor activi și densitatea de sarcini pe suprafața laterală, însă, este variabilă funcție de pH, ceea ce ar fi un indiciu caracteristic prezenței grupărilor amfoterice pe suprafață.

Din simulările efectuate aplicând modelul ne-electrostatic [51,54], densitatea grupărilor silanole protonate ($\equiv Si-OH_2^+$) pe suprafața laterală pentru Al-montmorilonitul intercalat se estimează a fi nulă ($\theta_1 = 0$, Tab. V.2). Intercalarea cu oligomeri practic nu modifică densitatea și tăria acidă a grupărilor aluminole protonate ($\equiv Al-OH_2^+$), majorând însă de 2-3 ori densitatea grupărilor silanole și aluminole ($\equiv Si-OH$, $\equiv Al-OH$) pe suprafața laterală, în comparație cu H-montmorilonitul. Datele din tabelul V.1 de asemenea indică o majorare de 2 ori a densității centrilor activi pe suprafața laterală pentru Al-montmorilonitul intercalat ($N_{s,Lat}$ estimată din expresia (V.31)), în comparație cu H-montmorilonitul în punctul de echivalență pe curba de pH, fără însă specificarea naturii sau provenienței acestor centri.

În figurile V.6 și V.7 este analizată aplicabilitatea modelului ne-electrostatic [51] pentru studiul H-montmorilonitului, de asemenea Al-montmorilonitului intercalat.

Pentru calcule s-a aplicat densitatea de sarcini pe suprafața laterală, recalculată în densitatea de centri pe suprafața laterală ($N_{Sup.Lat}$, ecuația (V.31)), obținând din ecuația (V.26) după transformări:

$$N_{Sup.Lat} \frac{F}{N_A} = \theta_1 \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} + \theta_2 \frac{[H^+]}{K_2 + [H^+]} - \theta_3 \frac{K_3}{K_3 + [H^+]} - \theta_4 \frac{K_4}{K_4 + [H^+]} \quad (V.32)$$

Determinarea parametrilor (K_i și θ_i) ecuației (V.32) s-a efectuat, aplicând analiza regresiei neliniare.

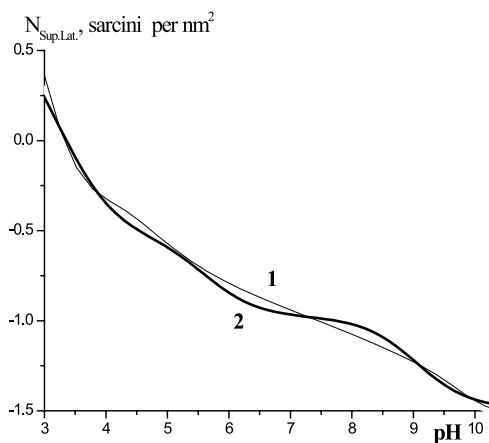


Fig. V.6. Densitatea de centri/sarcini (curba 1) pe suprafața laterală a H-montmorilonitului, estimată din ecuația (V.31) și modelul ne-electrostatic, ecuația (V.32), curba 2. Calcule din curba de pH la titrarea alcalimetrică în prezența electrolitului de suport NaCl 0,3 M.

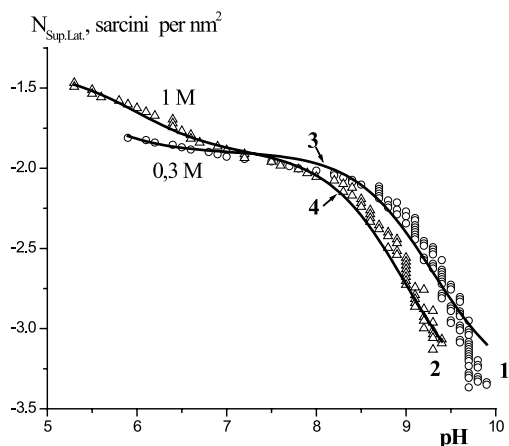


Fig. V.7. Densitatea de centri/sarcini (1,2) pe suprafața laterală a Al-montmorilonitului intercalat, estimată conform ecuației (V.31) și modelul ne-electrostatic, ecuația (V.32), curbele 3, 4. Calcule din curbele de pH la titrarea alcalimetrică în prezența electrolitului de suport NaCl la tăria ionică 0,3 M și 1 M.

V.6. Intensitatea de tamponare

În cazul titrării alcalimetrice a unei soluții apoase conținând C ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) acid HA cu o bază puternică C_B (de exemplu NaOH), curba de pH (pH funcție de cantitatea de bază adăugată, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) este dedusă din condiția de neutralitate electrică [23]:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (\text{V.33a})$$

sau în forma:

$$C_B = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (\text{V.33b})$$

Panta curbei de pH indică tendința soluției în oricare punct pe curba de pH de a schimba pH-ul la adăugarea titrantului. Intensitatea de tamponare, β , în oricare punct pe curba de pH este invers proporțională pantei curbei de pH în acel punct și prezintă [23]:

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} \quad (\text{V.34})$$

în care dC_B prezintă cantitatea ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) de bază necesară pentru a produce o schimbare de pH de ordinul dpH .

Intensitatea de tamponare poate fi exprimată diferențiind ecuația curbei de pH, de exemplu ecuația (V.33b) pentru un sistem acido-bazic monoprotic [23]:

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = \frac{d[A^-]}{dpH} + \frac{d[OH^-]}{dpH} - \frac{d[H^+]}{dpH} \quad (\text{V.35a})$$

sau după transformări obținând:

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = 2,3([H^+] + [OH^-] + \frac{[HA][A^-]}{[HA] + [A^-]}) \quad \text{V.35b}$$

Astfel, intensitatea de tamponare este maximă în punctul de flexiune pe curba de pH, în care $[HA] = [A^-]$, iar valoarea pH-ului prezintă constanta de aciditate, $pH = pK$, definită în acest caz pentru acidul monoprotic HA din relația:

$$HA = [H^+] + [A^-], \quad K = [H^+]\cdot[A^-]/[HA] \quad (\text{V.36})$$

Un acid poliprotic poate fi interpretat ca un amestec de acizi monoprotici, astfel că intensitatea de tamponare poate fi dedusă în mod similar cum s-au dedus ecuațiile (V.35) [23].

În linii generale, indiferent de modul aplicat de transformare a curbelor de pH în izoterme experimentale de adsorbție a protonilor (Cap. IV), diferențierea acestor izoterme conform relației (V.35b) prezintă intensitatea de tamponare funcție de pH, grafic prezentând un spectru cu maxime corespunzătoare constantei de aciditate (V.36) a grupărilor la pH-ul dat ($pH = pK_a$), iar din suprafața maximelor se poate estima cantitatea de protoni adsorbiți/desorbiți de aceste grupări (Fig. V.8).

Maximele intensității de tamponare pentru Al-montmorilonitul intercalat convențional sunt înregistrate în două domenii de pH, primul în intervalul pH-ului 5,7-6,5 și altul în intervalul pH-ului 9,2-9,5, variind în aceste limite în funcție de condițiile de sinteză (raportul molar inițial OH^-/Al^{3+} , temperatura de calcinare) și titrare (tăria ionică a electrolitului de suport, Fig. V.9).

Tratarea adsorbanților (intercalați convențional sau competitiv) cu soluții diluate de acid nu modifică esențial acest tablou, cu deosebirea doar deplasării domeniului acid spre valori mai mici ale pH-ului (în domeniul 4,8-5,2, Fig. V.10-V.13).

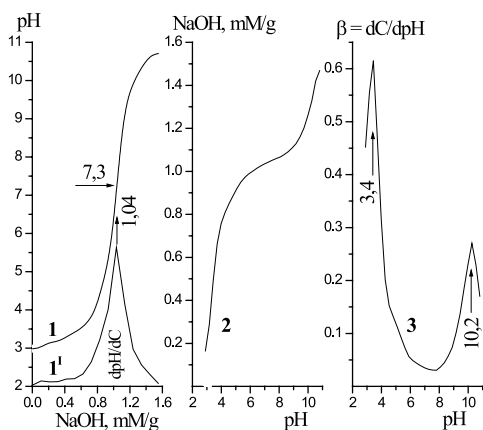


Fig. V.8. Titrare alcalimetrică (electrolit de suport NaCl 0,3 M) a H-montmorilonitului (curba de pH 1, 1' – curba diferențială). Intensitatea de tamponare ($\beta = dC/dpH$, curba 3) prezintă valoarea reciprocă a pantei curbei de pH (1, 2).

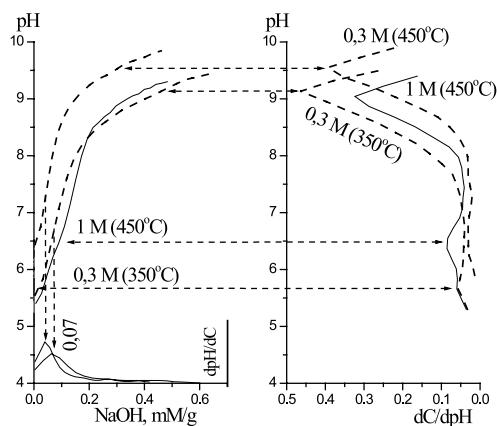


Fig. V.9. Intensitatea de tamponare ($\beta = dC/dpH$) pentru Al-montmorilonit intercalat funcție de pH. Electrolit de suport NaCl la diferite țării ionice. Al-montmorilonit intercalat cu specii de aluminiu, obținute la raportul molar inițial OH/Al^{3+} 2:1, după intercalare mostre calcinate la temperatura 350°C și 450°C.

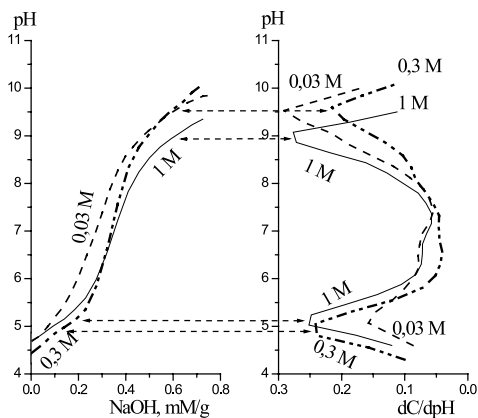


Fig. V.10. Intensitatea de tamponare ($\beta = dC/dpH$) pentru H-Al-montmorilonit intercalat funcție de pH. Electrolit de suport NaCl la diferite țării ionice. Al-montmorilonit intercalat cu specii de aluminiu, obținute la raportul molar inițial OH/Al^{3+} 1,5:1. După intercalare mostrele au fost calcinate la temperatura 450°C și trecute în H-forme.

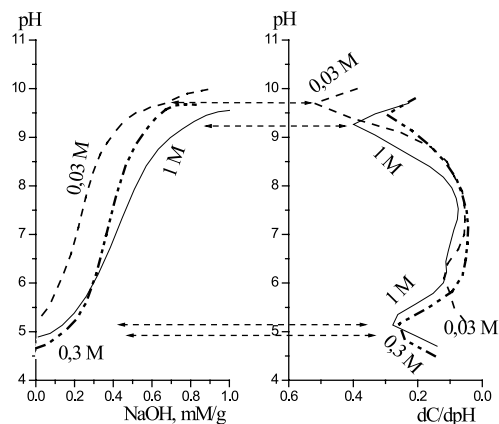


Fig. V.11. Intensitatea de tamponare ($\beta = dC/dpH$) pentru H-Al-montmorilonit intercalat funcție de pH. Electrolit de suport NaCl la diferite țării ionice. Al-montmorilonit intercalat cu specii de aluminiu, obținute la raportul molar inițial OH/Al^{3+} 2:1. După intercalare mostrele au fost calcinate la temperatura 450°C și trecute în H-forme.

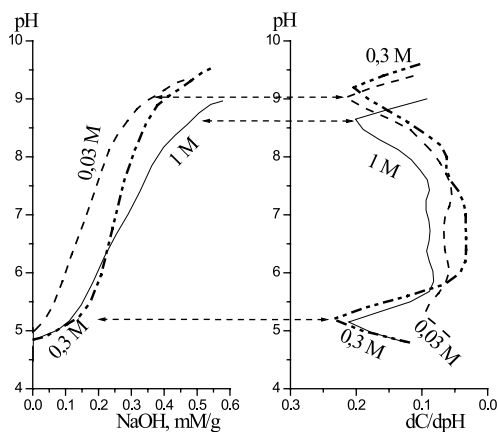


Fig. V.12. Intensitatea de tamponare ($\beta = dC/dpH$) pentru H-Al-Cu-montmorilonit funcție de pH. Electroлит de suport NaCl la diferite tării ionice. Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv. După intercalare mostrele au fost calcinate la temperatura 350°C și trecute în H-forme.

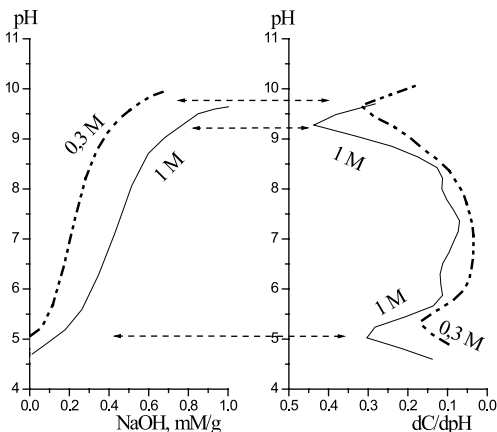


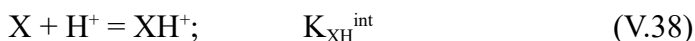
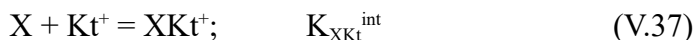
Fig. V.13. Intensitatea de tamponare ($\beta = dC/dpH$) pentru H-Al-Cu-montmorilonit funcție de pH. Electroлит de suport NaCl la diferite tării ionice. Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv. După intercalare mostrele au fost calcinate la temperatura 450°C și trecute în H-forme.

Intensitatea de tamponare, β , uneori este numită capacitatea de tamponare sau indice de tamponare. Termenul indicele de tamponare (*buffer value*) pentru prima dată a fost utilizat de van Slike [62] la interpretarea curbelor de titrare, prezentând indicele de tamponare în forma derivată, expresia (V.34). Ulterior, tehnica diferențierii curbelor de pH (*derivative-based approaches*) a fost aplicată în diferite studii, de exemplu pentru determinarea constantelor de protonare a acizilor în soluție [63] sau protonarea suprafeței oxizilor eterogeni [64]. Relativ recent, Turner și Fein [65] au prezentat un nou algoritm pentru calcularea funcției indicelui de tamponare a adsorbanților, de asemenea util pentru optimizarea modelelor complexelor pe suprafață (MCS).

V.7. Modelul suprafeței ipotetice

În modelul aplicat de Avena [70] modul de interpretare a interfeței solid – lichid diferă. Sarcinile structurale (σ_{str}) schematic formează un plan de sarcini negative în interiorul solidului. Aceste sarcini se manifestă prin prezența pe suprafața bazală a mineralului a centrilor activi discreți X, care pot lega cationii. Grupările funcționale monoprotice, care ar fi trebuit localizate în planul suprafeței laterale a mineralului, sunt prezentate/proiectate în model în același plan cu centrii activi X pe suprafața bazală. Matematic, această simplificare semnifică implicarea unui potențial ψ_0 și sarcinii σ_0 pe suprafața ipotetică, identice pentru pozițiile pe suprafața laterală și centrii X pe suprafața bazală. Din considerente de a simplifica modelul, se acceptă prezența unui tip sau, maximum, a 2 tipuri de grupări funcționale oxigenate pe suprafața laterală (de exemplu, aluminole și silanole).

În cazul prezenței X centri activi pe suprafața bazală, pe care se pot adsorbi ionii H^+ și cationii electrolitului de suport (convențional, Kt^+), adsorbția lor se prezintă [70]:



Constantele intrinsec de echilibru a acestor reacții (K_{XKt}^{int} , K_{XH}^{int}) sunt exprimate prin cuplarea ecuațiilor acțiunii masei și termenul electrostatic $\text{EXP}[F\psi_{S,IP}/RT]$ (factorul Boltzmann), care reprezintă energia electrostatică necesară pentru mobilizarea speciilor cu sarcini electrice, din masa soluției până în planul suprafeței bazale (suprafeței ipotetice) cu potențialul electrostatic $\psi_{S,IP}$:

$$K_{XKt}^{\text{int}} \cdot e^{-F\psi_{S,IP}/RT} = \frac{\Gamma_{XKt}}{\Gamma_X a_{Kt}} \quad (V.39)$$

$$K_{XH}^{\text{int}} \cdot e^{-F\psi_{S,IP}/RT} = \frac{\Gamma_{XH}}{\Gamma_X a_H} \quad (V.40)$$

în care Γ_{XKt} și Γ_{XH} prezintă cantitățile adsorbite a ionilor respectivi ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$), iar bilanțul de masă pentru X centri activi pe suprafața bazală este prezentat:

$$N_{\text{str}} = \Gamma_X + \Gamma_{XKt} + \Gamma_{XH} \quad (V.41)$$

Prezentarea grupărilor funcționale pe suprafață în modelul aplicat de Avena [70] este apropiată variantelor anterioare [53,86-89], cu deosebirea că în

acest caz pe suprafața laterală a mineralului sunt prezentate grupări funcționale monoprotice, iar reacția de protonare a acestor grupări este prezentată identic modelelor 1-pK [90-94]:



în care $\text{SO}^{-1/2}$ și $\text{SOH}^{+1/2}$ prezintă grupările deprotonate și protonate pe suprafața laterală.

Altă deosebire în modelul Avena [70], față de modelele 1-pK anterioare, constă în modul de interpretare a interfeței solid – lichid. Sarcinile structurale (σ_{str}) schematic formează un plan de sarcini negative în interiorul solidului. Aceste sarcini se manifestă prin prezența pe suprafața bazală a mineralului a centrilor activi discreți X, care conform reacțiilor (V.37) și (V.38) pot lega cationii. Grupările funcționale monoprotice, care ar fi trebuit localizate în planul suprafeței laterale a mineralului, sunt prezentate/proiectate în model în același plan cu centrii activi X pe suprafața bazală. Matematic, această simplificare semnifică implicarea unui potențial (ψ_0 sau $\psi_{\text{S,IP}}$ în notațiile [70]) și sarcinii (σ_0 sau $\sigma_{\text{S,IP}}$ în notațiile [70]) pe suprafața ipotetică, identice pentru pozițiile pe suprafața laterală și centrii X pe suprafața bazală.

Protonarea grupărilor monoprotice din reacția (V.42) și constanta intrinsec de echilibru a acestei reacții ($K_{\text{H}}^{\text{int}}$) este determinată din expresia:

$$K_{\text{H}}^{\text{int}} \cdot e^{-F\psi_0 / RT} = \frac{\Gamma_{\text{SOH}}}{\Gamma_{\text{SO}} a_{\text{H}}} \quad (\text{V.43})$$

în care Γ_{SOH} și Γ_{SO} prezintă cantitățile grupărilor monoprotice din reacția (14) ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$), iar bilanțul de masă pentru aceste poziții pe suprafața laterală a mineralului este prezentat:

$$N_{\text{S,Lat.}} = \Gamma_{\text{SO}} + \Gamma_{\text{SOH}} \quad (\text{V.44})$$

în care $N_{\text{S,Lat.}}$ prezintă cantitatea (moli) de poziții pe suprafața laterală, care pot interacționa conform reacției (V.42), raportată la suprafața totală (geometrică) a solidului.

Adsorbția protonilor pe suprafața laterală este exprimată:

$$\sigma_{\text{H,Sup.Lat}} = F \left(\frac{1}{2} \Gamma_{\text{SOH}} - \frac{1}{2} \Gamma_{\text{SO}} \right) \quad (\text{V.45})$$

Iar adsorbția protonilor în schimbul ionic $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ pe suprafața bazală prezintă:

$$\sigma_{XH} = F\Gamma_{XH} \quad (V.46)$$

Astfel, adsorbția totală a protonilor (σ_H , $C \cdot m^{-2}$), exprimă suma cantităților adsorbite pe suprafața laterală și în pozițiile de schimb ionic pe suprafața bazală:

$$\sigma_H = F\left(\frac{1}{2}\Gamma_{SOH} - \frac{1}{2}\Gamma_{SO} + \Gamma_{XH}\right) \quad (V.47)$$

Densitatea de sarcini pe suprafața ipotetică ($\sigma_{S.IP.}$ sau σ_0 în notațiile [70], $C \cdot m^{-2}$), având X centri activi participanți în reacțiile (V.37)-(V.38) și grupările monoprotonice participante în reacția (V.42), este prezentată în model:

$$\sigma_{S.IP.} = F\left(\frac{1}{2}\Gamma_{SOH} - \frac{1}{2}\Gamma_{SO} + \Gamma_{XKt} + \Gamma_{XH}\right) \quad (V.48)$$

Pentru a lua în considerare prezența și protonarea diferitor grupări funcționale pe suprafață, în model se adaugă suplimentar ecuații de tipul (V.39) și (V.43), de asemenea termenii corespunzători în ecuațiile (V.41), (V.44) și (V.48), iar constantele intrinsec corespunzătoare a grupărilor fiind notate $K_{H,1}^{int}$, $K_{H,2}^{int}$ etc.

Relația sarcina – potențial în stratul Stern, având capacitatea electrică constantă C_1 , este exprimată în [70] conform expresiei:

$$\Psi_{S.IP.} - \Psi_d = \frac{\sigma_{str} + \sigma_{S.IP.}}{C_1} \quad (V.49)$$

în care $\sigma_{S.IP.}$ și $\Psi_{S.IP.}$ (σ_0 sau $\sigma_{S.IP.}$ și Ψ_0 sau $\Psi_{S.IP.}$ în notațiile [70]) prezintă sarcina și potențialul pe suprafața ipotetică, Ψ_d este potențialul la hotarul stratul Stern – stratul difuz.

În modelările [70] capacitatea electrică C_1 în stratul Stern este admisă ca parametru, ajustat pe parcursul optimizării modelului (minimizării abaterilor dintre predicțiile modelului și datele experimentale din curbele de pH).

Densitatea de sarcini structurale ($C \cdot m^{-2}$) pe suprafața bazală este determinată din expresia:

$$\sigma_{str} = -F \cdot N_{str} \quad (V.50)$$

în care N_{str} prezintă cantitatea (moli) de substituții structurale (substituții izomorfe) raportată la suprafața totală (geometrică) a solidului.

Condiția de neutralitate electrică în modelul [70] este definită în modul următor:

$$\sigma_{str} + \sigma_{S.IP.} + \sigma_d = 0 \quad (V.51)$$

Densitatea de sarcini în stratul difuz (σ_d) și potențialul la hotarul stratul Stern - stratul difuz (Ψ_d) sunt determinate în modelările [70] în mod similar, cum sunt definite în cadrul modelului Stern (ecuațiile (IV.76) și (IV.77), Cap. IV), iar relația sarcina-potențial în stratul difuz fiind exprimată conform ecuației Gouy-Chapman, transformată în forma:

$$\Psi_d = \frac{2RT}{zF} \text{ASINH} \frac{-\sigma_d}{(8RT\epsilon_r\epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3)^{0,5}} \quad (\text{V.52})$$

În opinia [70], îmbinarea modelelor Stern și Gouy-Chapman și modul în care au fost definite caracteristicile electrostatice (ecuațiile V.49 și V.52) duc la transformarea modelului aplicat în așa numitul modelul *modificat* Gouy-Chapman (definirea mai exactă a modelul *modificat* Gouy-Chapman este prezentată în [27,28]).

De fapt, definirea ecuației (V.52) rezultă din modelul Stern, în care relația dintre densitatea de sarcini în stratul difuz (σ_g) și potențialul Ψ_δ la hotarul dintre stratul compact și cel difuz, situat în planul la distanța δ de la suprafața bazală, este exprimată (în sistemul de unități SI) în forma ecuației (IV.76) (Cap. IV). În modelul Stern densitatea de sarcini pe suprafața bazală este egală cu suma densităților de sarcini în stratul compact și stratul difuz, prezentată în forma ecuației (IV.78) (Cap. IV).

În ansamblu, modul în care sunt definite caracteristicile electrostatice ($\sigma_{S,IP}$, $\Psi_{S,IP}$, Ψ_d , σ_d , C_1) în ecuațiile (V.49) și (V.52) duc la deosebiri esențiale a modelului suprafeței ipotetice dezvoltat de Avena [70], față de alte modele menționate deja. În modelul aplicat de Avena [70] se consideră implicarea unui potențial ψ_0 și sarcinii σ_0 pe suprafața ipotetică, identice pentru pozițiile pe suprafața laterală și centrul X pe suprafața bazală. De fapt, alta este situația particulelor mineralelor argiloase, pentru care este recunoscut faptul prezenței eterogenității sarcinii pe suprafață.

V.8. Analize comparative a modelelor

În linii generale, după comportamentul electrochimic, se evidențiază două categorii de coloizi [19,66,67]. O categorie include coloizii cu sarcină constantă pe suprafață, altă categorie include coloizii cu potențial electric constant la suprafață.

Pentru mineralele argiloase este caracteristică prezența eterogenității sarcinii pe suprafață [66]. Stratul dublu electric dominant este localizat în

proximitatea suprafeței bazale a mineralului, caracterizat prin sarcina *intrinsec* constantă (permanentă, $\sigma_0 = \text{constant}$ și $\sigma_0 < 0$). Sarcina negativă pe suprafața bazală este neutralizată de cationii din spațiul inter-lamelar (spațiul între pachetele elementare 1:1 sau 2:1) sau, în termenii stratului dublu, din norul difuz în proximitatea suprafeței bazale.

Pe suprafețele laterale ale mineralelor, adițional, sunt centri polari localizați pe locul legăturilor rupte în stratul octaedric și tetraedric. Aceste grupări au caracter amfoteric și, în funcție de pH, posedă sarcini pozitive sau negative. Sarcina pe suprafața laterală este neutralizată de contraionii din norul difuz în proximitatea suprafeței laterale. Stratul dublu, localizat în proximitatea suprafeței laterale a mineralelor argiloase, este atribuit categoriei stratului cu potențial electric constant la suprafață, caracterizat prin potențial constant la pH-ul constant.

Echilibrul speciilor acido-bazice pe suprafața laterală a mineralelor argiloase în suspensie schematic poate fi prezentat în modul următor (notația „ $\equiv$ ” denotă convențional că gruparea funcțională aparține suprafeței solidului) [23,24,40,61,68,69]:



Grupările $\equiv\text{S}-\text{OH}$, $\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+$ și $\equiv\text{S}-\text{O}^-$ prezintă în general diferite grupări hidroxilice pe suprafața laterală.

În modelul dezvoltat de Chan [17,18], referitor la variația energiei libere pentru formarea interfeței încărcată electric, corecțiile la coeficienții de activitate a grupărilor pe suprafață sunt neglijate (ceea ce se consideră valabil în cadrul modelului Gouy-Chapman), astfel constantele de echilibru a reacțiilor (V.53a) și (V.53b) pe suprafața laterală a montmorilonitului sunt prezentate în modul următor:

$$K_+ = \frac{[\equiv\text{S}-\text{OH}][\text{H}^+]}{[\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+]} \quad (\text{V.54a})$$

$$K_- = \frac{[\equiv\text{S}-\text{O}^-][\text{H}^+]}{[\equiv\text{S}-\text{OH}]} \quad (\text{V.54b})$$

În acest caz, constantele de echilibru exprimă în general disocierea grupărilor amfoterice ($\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+$, $\equiv\text{S}-\text{OH}$) pe suprafața laterală a montmorilonitului (în

modelările [69] aceste constante prezintă constantele aparente de aciditate, K_{a1}^{ap} și K_{a2}^{ap}).

În cadrul modelelor complexșilor pe suprafață (MCS) este caracteristică cuplarea ecuațiilor acțiunii masei pentru reacțiile acido-bazice corespunzătoare și termenul electrostatic $\exp(F\psi_i/RT)$ [11,13,47,48,70].

Prezentarea reacțiilor pe suprafața mineralelor argiloase și constantelor de echilibru (sau numite constante de afinitate protonică, K_H) se poate efectua în mod similar cum s-a procedat pentru oxizi într-un șir de lucrări anterioare [3,5,13,24,42,50] și poate fi generalizată în forma [27]:



$$K_H = \frac{(>SO^{(x-1)+})(H^+)}{(>SOH^{x+})} \quad (V.56)$$

în paranteze fiind indicate activitățile speciilor pe suprafață.

Activitatea speciilor pe suprafață în modelele complexșilor pe suprafață mai frecvent este admisă egală cu produsul dintre raportul concentrației speciei la concentrația totală a centrilor $[>S_{tot}]$ și factorul Boltzmann, ceea ce este considerat ca o corecție a coeficienților de activitate pentru complexșii formați pe suprafața solidă, obținând [27]:

$$(>SOH^{x+}) = \frac{[>SOH^{x+}]}{[>S_{tot}]} \exp\left(\frac{-x F \Psi_s}{RT}\right) \quad (V.57a)$$

$$(>SO^{(x-1)+}) = \frac{[>SO^{(x-1)+}]}{[>S_{tot}]} \exp\left(\frac{-(x-1) F \Psi_s}{RT}\right) \quad (V.57b)$$

în care Ψ_s prezintă potențialul suprafeței în proximitatea centrului activ (grupării) supus protonării/deprotonării.

De menționat că potențialul suprafeței, Ψ_s , nu poate fi măsurat și rămâne a fi estimat din predicțiile modelului.

De asemenea, în modelele complexșilor pe suprafața oxizilor se acceptă ipoteza că sarcina este distribuită omogen pe o suprafață plată și infinită. Această ipoteză, însă, nu este valabilă în cazul suprafeței laterale a mineralelor argiloase, această suprafață fiind foarte diferită de o suprafață plată și infinită, iar grupările funcționale prezente diferă esențial de cele ale suprafeței bazale [27].

Echilibrul speciilor acido-bazice pe suprafața laterală a mineralelor argiloase, exprimat în general conform reacțiilor (V.53a) și (V.53b), prezintă

în cazul H-montmorilonitului deprotonarea grupărilor silanole protonate (mai puternic acide) și aluminole protonate (mai slab acide) pe măsura titrării alcalimetrice:



La etapa deprotonării grupărilor neutre $\equiv\text{S-OH}$, mai probabil mai întâi pot fi deprotonate grupările silanole Si-OH , apoi aluminole Al-OH :



Grupările rezultate prezintă specii bazice, corespunzător slab bazice (Si-O^-) și puternic bazice (Al-OH^-).

În viziunea modelului variației energiei libere [17,18], variația energiei libere la formarea interfeței încărcată electric este prezentată, fiind suma contribuției electrice pentru formarea acestei interfețe și contribuției chimice asociată cu reacțiile chimice pe suprafață, prezentate în general conform reacțiilor (V.53a) și (V.53b), având constantele de echilibru conform expresiilor (V.54a) și (V.54b). În ansamblu, constantele de echilibru estimate în cadrul modelului variației energiei libere [17,18] exprimă în general disocierea grupărilor amfoterice ($\equiv\text{S-OH}_2^+$, $\equiv\text{S-OH}$) pe suprafața laterală a H-montmorilonitului.

Curbele de pH, obținute la titrarea alcalimetrică a H-montmorilonitului sau Al-montmorilonitului intercalat nu oferă indicii directe pentru o diferențiere specială a grupărilor pe suprafață, de aceea atribuirea parametrilor din diferite modele rămâne ipotetică. Cu toate acestea, analizând diferite modele, anumite particularități comune se pot evidenția.

Constanta de disociere a grupărilor mai puternic acide (prima constantă de disociere a grupărilor silanole protonate $\equiv\text{Si-OH}_2^+$, reacția V.58a), estimată pentru H-montmorilonit prin modelul ne-electrostatic [51,54], constituie $K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$ (Tab. V.2).

Valoarea estimată a acestei constante este foarte apropiată celei estimate în general pentru grupările acide $\equiv\text{S-OH}_2^+$ din reacția (V.53a) ($K_+ = 10^{-2,3}$) în cadrul modelului variației energiei libere [17] (Comp. V.3).

Constanta de echilibru K_3 este estimată de ordinul $K_3 = 4 \cdot 10^{-4}$ (Tab. V.2) în cadrul modelului ne-electrostatic [51,54] și de ordinul $K_- = 10^{-5,1}$ în cadrul modelului variației energiei libere [17] (Comp. V.3). Deși variază într-o măsură mai mare, în ansamblu aceste valori pot fi considerate rezonabil apropiate și pot

fi atribuite constantei de echilibru pentru deprotonarea grupărilor silanole $\equiv\text{Si-OH}$ pe suprafața laterală a H-montmorilonitului conform reacției (V.59a). Valoarea pK_3 înregistrată pentru aceste grupări (pK_3 3,4) este egală cu pH-ul înregistrat pentru maximul intensității de tamponare (pH 3,4) în domeniul acid (Fig. V.8).

În mod similar, constanta K_4 prezintă a doua constantă de disociere a grupărilor aluminole protonate, în acest caz disocierea grupărilor aluminole conform reacției (V.59b), având mărimea $pK_4 \approx 9$ (Tab. V.3), valoare apropiată pH-ului înregistrat pentru maximul intensității de tamponare pentru H-montmorilonit în domeniul alcalin (Fig. V.8).

Tabelul V.2. Densitatea (θ_i , centri per nm^{-2}) speciilor și constantele de echilibru în modelul ne-electrostatic [249] al reacțiilor deprotonării grupărilor pe suprafața laterală a H-montmorilonitului și Al-montmorilonitului intercalat.

Tăria ionică, NaCl	$\equiv\text{Si-OH}_2^+$		$\equiv\text{Al-OH}_2^+$		$\equiv\text{Si-OH}$		$\equiv\text{Al-OH}$	
	θ_1	K_1 (pK_1)	θ_2	K_2 (pK_2)	θ_3	K_3 (pK_3)	θ_4	K_4 (pK_4)
H-montmorilonit								
0,3 M	0,95	$1 \cdot 10^{-2}$ (2)	0,45	$2 \cdot 10^{-6}$ (5,7)	0,98	$4 \cdot 10^{-4}$ (3,4)	0,51	$9 \cdot 10^{-10}$ (≈ 9)
Al-montmorilonit intercalat								
0,3 M	0	-	0,50	$5 \cdot 10^{-6}$ (5,3)	1,9	$2 \cdot 10^{-3}$ (2,7)	1,5	$5 \cdot 10^{-10}$ (9,3)
1 M	0	-	0,50	$1 \cdot 10^{-6}$ (6)	1,9	$2 \cdot 10^{-3}$ (2,7)	1,6	$1 \cdot 10^{-9}$ (9)

Surprinde faptul că grupările silanole protonate ($\equiv\text{Si-OH}_2^+$) pentru Al-montmorilonitul intercalat nu se înregistrează, aplicând modelul ne-electrostatic [51,54]. Din simulările efectuate, pentru minimizarea abaterilor dintre predicțiile modelului și datele experimentale, densitatea acestor centri se estimează a fi nulă ($\theta_1 = 0$, Tab. V.2). Intercalarea cu oligomeri practic nu modifică densitatea și tăria acidă a grupărilor aluminole protonate $\equiv\text{Al-OH}_2^+$, majorând însă de 2-3 ori densitatea grupărilor silanole și aluminole ($\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Al-OH}$) pe suprafața laterală.

În modelele stratului difuz constantele de echilibru includ termenul exponențial $\text{EXP}[F\psi_i/RT]$. De exemplu, reacțiile de protonare/deprotonare a grupărilor aluminole (prezentate în general AlOH , ca grupări pe suprafață în medie echivalente) pe suprafața mineralelor argiloase sunt exprimate conform ecuațiilor [2,45,71]:



Constantele de echilibru (constantele intrinsec) a acestor reacții includ ecuațiile corespunzătoare, admițând $\psi_0 = \psi_d$ în cadrul modelului stratului difuz:

$$K_+(\text{int}) = \frac{[\text{AlOH}_2^+]}{[\text{AlOH}][\text{H}^+]} \exp[F\psi_0 / RT] \quad (\text{V.61a})$$

$$K_-(\text{int}) = \frac{[\text{AlO}^-][\text{H}^+]}{[\text{AlOH}]} \exp[-F\psi_0 / RT] \quad (\text{V.61b})$$

Reacțiile de protonare/deprotonare a grupărilor în cadrul modelelor stratului difuz [2,45,71,72,144] sunt prezentate în mod inversat (de exemplu, reacției (V.53a) sau reacției (V.6) în modelului [17]) și pentru compararea modelelor este necesară acordarea mărimilor corespunzătoare, de asemenea estimarea termenului exponențial $\text{EXP}[F\psi_0/RT]$ din expresiile corespunzătoare.

Pentru H-montmorilonitul Ascangel exemplificat valoarea potențialului ψ_0 pe suprafața laterală este estimat din curba de pH conform expresiei (IV.74) (Cap. IV) și constituie 0,043 V la valoarea pH-ului inițial.

După recalculări, mărimile constantelor de echilibru a grupărilor pe suprafața laterală a H-montmorilonitului, transformate în forma acceptată în modelele stratului difuz, constituie corespunzător $\log K_+(\text{int}) = 3,03$ și $\log K_-(\text{int}) = -5,83$ (Tab. V.3). În general, aceste valori sunt într-o proporție apropiată celei stabilite în studiile Na-montmorilonitului ($\log K_+(\text{int}) = 5,1$ și $\log K_-(\text{int}) = -7,9$ [72]).

Ca model electrostatic în [69] s-a aplicat modelul stratului difuz, elaborat de Dzombak și Morel [13]. Echilibrul speciilor acido-bazice pe suprafața laterală a montmorilonitului este prezentat conform reacțiilor generale (V.53a) și (V.53b), iar constantele de echilibru (constantele intrinsec) includ termenul exponențial $\text{EXP}[F\Psi_0/RT]$, fiind prezentate în forma:

$$K_{a1}^{\text{int}} = \frac{(\equiv\text{SOH})(\text{H}^+)}{(\equiv\text{SOH}_2^+)} \text{EXP}\left(-\frac{F\Psi_0}{RT}\right) \quad (\text{V.62a})$$

$$K_{a2}^{\text{int}} = \frac{(\equiv\text{SO}^-)(\text{H}^+)}{(\equiv\text{SOH})} \text{EXP}\left(-\frac{F\Psi_0}{RT}\right) \quad (\text{V.62b})$$

în care K_{a1}^{int} și K_{a2}^{int} sunt constantele intrinsec de echilibru, Ψ_0 este potențialul suprafeței.

Parametri utilizați în modelările [69] pentru optimizarea modelului au inclus mărimile densității totale a grupărilor amfoterice (S-OH_{tot} , grupările pe suprafața laterală cu sarcini variabile), grupările în poziții de schimb ionic (X_{tot}), constantele de echilibru (K_{a1}^{int} și K_{a2}^{int}) și de schimb ionic K_x .

Tabelul V.3. Constantele intrinsec de disociere pentru grupările amfoterice pe suprafața laterală a H-montmorilonitului, transformate în termenii modelului stratului difuz.

Reacția	Constantele de disociere	LogK	pK
$\equiv\text{S-OH} + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{S-OH}_2^+$	$K_+(\text{int}) = \frac{(\equiv\text{SOH}_2^+)}{(\equiv\text{SOH})(\text{H}^+)} \exp[F\psi_0 / RT]$	3,03	-3,03
$\equiv\text{S-OH} \rightarrow \equiv\text{S-O}^- + \text{H}^+$	$K_-(\text{int}) = \frac{(\equiv\text{SO}^-)(\text{H}^+)}{(\equiv\text{SOH})} \exp[-F\psi_0 / RT]$	-5,83	5,83

Conform rezultatelor obținute în [69], constantele intrinsec de aciditate pentru deprotonarea grupărilor $\equiv\text{SOH}_2^+$ constituie $\text{Log}K_{a1}^{\text{int}} = -5,4$, iar pentru deprotonarea grupărilor $\equiv\text{SOH}$ constituie $\text{Log}K_{a2}^{\text{int}} = -6,7$. În opinia [69], rezultatele sugerează că grupările amfoterice pe suprafața laterală a montmorilonitului sunt mai puternic acide decât grupările aluminole, dar mai slab acide decât grupările silanole, prezentând de fapt grupări hidroxicile având caracteristici acido-bazice intermediare, fără o delimitare a grupărilor aluminole și silanole.

De menționat, constantele intrinsec de aciditate pentru deprotonarea grupărilor, stabilite în studiile Na-montmorilonitului aplicând modelul stratului difuz [72], au fost estimate de ordinul $\log K_+(\text{int}) = 5,1$ pentru deprotonarea grupărilor $\equiv\text{SOH}_2^+$ și de ordinul $\log K_-(\text{int}) = -7,9$ pentru deprotonarea grupărilor $\equiv\text{SOH}$. Surprinzător, rezultatele obținute în [72] și [69] pentru deprotonarea grupărilor $\equiv\text{SOH}$ concordă satisfăcător, în vreme ce rezultatele obținute pentru deprotonarea grupărilor $\equiv\text{SOH}_2^+$ sunt total diferite ca valori.

V.9. Gradul de protonare/deprotonare a suprafeței

Interpretarea proceselor de ionizare, inclusiv predicțiile constantelor de ionizare a acizilor monoprotici sau bazelor în mediu apos, sunt detaliat descrise

într-un șir de lucrări fundamentale [95-97]. Aplicarea metodelor predictive, având la bază predicțiile proprietăților de ionizare pentru molecule mici, prezintă noi perspective și abilități pentru predicția proprietăților de ionizare în cazul sistemelor incluzând un număr mare de centri (poziții, grupări funcționale) de ionizare, de exemplu pentru interfețe ionizabile (oxizi, (hidr)oxizi), proteine, polielectroliți [98].

Protonarea grupărilor funcționale pe suprafața mineralelor argiloase poate fi prezentată în mod general, în modul următor [70]:



în care A^x semnifică grupa funcțională pe suprafață, având sarcina x (poate fi fracționară, negativă sau pozitivă), iar AH^{x+1} semnifică grupa funcțională protonată.

Constanta intrinsec de protonare a grupărilor în reacția (V.63) este determinată din raportul:

$$K_H^{\text{int}} = \frac{\Gamma_{AH}}{\Gamma_A \cdot a_{H_2O}} \quad (V.64)$$

în care Γ_{AH} și Γ_A prezintă cantitățile ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) adsorbite a speciilor AH^{x+1} și A^x .

În expresia (V.64) notația prezintă activitatea protonică în soluție în proximitatea centrului (grupării) de adsorbție și este definită din produsul [70]:

$$a_{H_2O} = a_H \cdot e^{-F\Psi_0/RT} \quad (V.65)$$

în care Ψ_0 prezintă potențialul suprafeței, iar a_H prezintă activitatea protonilor în volumul soluției.

Din îmbinarea ecuațiilor (V.64) și (V.65), constanta intrinsec de protonare a grupărilor în reacția (V.63) este prezentată în termenii activității protonilor în volumul soluției:

$$K_H^{\text{int}} \cdot e^{-F\Psi_0/RT} = \frac{\Gamma_{AH}}{\Gamma_A \cdot a_H} \quad (V.66)$$

Produsul în expresia (V.66) este dependent de valoarea potențialului suprafeței, de aceea adesea este numit ca fiind constanta „efectivă” sau „aparentă” a reacției (V.64) [98]:

$$K_H^{\text{int}} \cdot e^{-F\Psi_0/RT} = K_H^{\text{ef}} \quad (V.67)$$

Sau, după transformare în formă logaritmică:

$$\text{Log } K_H^{\text{ef}} = \text{Log } K_H^{\text{int}} - \frac{F\Psi_0}{2,303 \cdot RT} \quad (V.68)$$

Ecuatiile (V.67) și (V.68) relevă că protonarea efectivă a grupărilor pe suprafață poate rezulta din două contribuții, una fiind contribuția chimică (intrinsec) și alta fiind contribuția electrostatică. Contribuția chimică este determinată de mărimea $\text{Log } K_{\text{H}}^{\text{int}}$, caracterizând în general abilitatea interacțiunii grupărilor suprafeței și protonilor adionați. Contribuția electrostatică prezintă termenul electrostatic, determinat de potențialul electric al suprafeței.

În cazul protonării grupărilor funcționale conform reacției (V.63), gradul de protonare a suprafeței, θ_{AH} , poate fi definit din raportul [70,98]:

$$\theta_{\text{AH}} = \frac{\Gamma_{\text{AH}}}{\Gamma_{\text{A}} + \Gamma_{\text{AH}}} \quad (\text{V.69})$$

în care Γ_{AH} și Γ_{A} prezintă cantitățile ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) adsorbite a speciilor AH^{x+1} și A^x .

După transformări, din ecuațiile (V.66) și (V.69) se obține următoarea relație pentru gradul de protonare a suprafeței, funcție de pH în cadrul reacției (V.63), constanta intrinsec de protonare în cadrul acestei reacții ($K_{\text{H}}^{\text{int}}$) și potențialul suprafeței (Ψ_0) [70, 98]:

$$\text{Log } \frac{\theta_{\text{AH}}}{1 - \theta_{\text{AH}}} = \text{Log } K_{\text{H}}^{\text{int}} - \frac{F\Psi_0}{2,303 \cdot RT} - \text{pH} \quad (\text{V.70})$$

Reacțiile în sens opus, exprimate în general conform reacțiilor (V.53a) și (V.53b), prezintă în general echilibrul speciilor acido-bazice pe suprafața laterală a mineralelor argiloase în suspensie, în care grupările $\equiv\text{S}-\text{OH}$, $\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+$ și $\equiv\text{S}-\text{O}^-$ prezintă diferite grupări hidroxicile pe suprafața laterală.

Pentru reacția deprotonării grupărilor funcționale, prezentată în general în sens opus reacției (V.63), constanta intrinsec de deprotonare ($K_{\text{dep}}^{\text{int}}$) va fi exprimată în sens opus ecuației (V.66), fiind în forma:

$$K_{\text{dep}}^{\text{int}} \cdot e^{-F\Psi_0/RT} = \frac{\Gamma_{\text{A}} \cdot a_{\text{H}}}{\Gamma_{\text{AH}}} \quad (\text{V.71})$$

Gradul deprotonării suprafeței, θ_{A} , având AH^{x+1} grupări funcționale protonate pe suprafață poate fi prezentat în mod inversat ecuației (V.69) și poate fi exprimat din raportul:

$$\theta_{\text{A}} = \frac{\Gamma_{\text{A}}}{\Gamma_{\text{A}} + \Gamma_{\text{AH}}} \quad (\text{V.72})$$

După transformări, din ecuațiile (V.71) și (V.72) se obține următoarea relație pentru gradul deprotonării suprafeței, funcție de pH în cadrul reacției de deprotonare, constanta intrinsec de deprotonare și potențialul suprafeței laterale:

$$\text{Log } \frac{\theta_{\text{A}}}{1 - \theta_{\text{A}}} = \text{Log } K_{\text{dep}}^{\text{int}} - \frac{F\Psi_0}{2,303 \cdot RT} + \text{pH} \quad (\text{V.73})$$

sau după transformări:

$$\theta_A = \frac{\text{EXP}[(\text{Log } K_{\text{dep}}^{\text{int}} - \frac{F\Psi_0}{2,303 \cdot RT} + \text{pH}) \cdot 2,303]}{1 + \text{EXP}[(\text{Log } K_{\text{dep}}^{\text{int}} - \frac{F\Psi_0}{2,303 \cdot RT} + \text{pH}) \cdot 2,303]} \quad (\text{V.74})$$

Modul de interpretare a datelor din curbele de pH este exemplificat în Cap. IV și permite stabilirea dinamicii densității de sarcini pe suprafața laterală pe măsura titrării H-montmorilonitului sau Al-montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu, în continuare fiind analizată dinamica potențialului suprafeței laterale, funcție de pH.

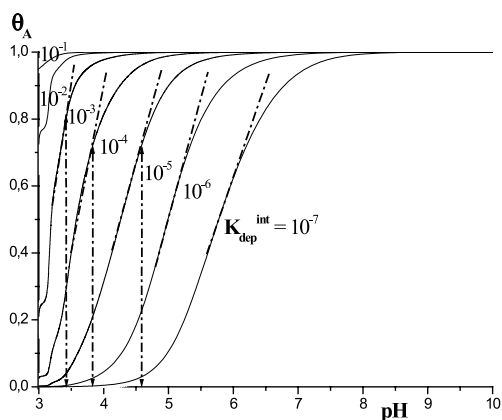


Fig. V.14. Gradul de protonării (θ_A) suprafeței laterale a H-montmorilonitului, funcție de pH. Calcule din curba de pH (electrolit de suport NaCl 0,3 M).

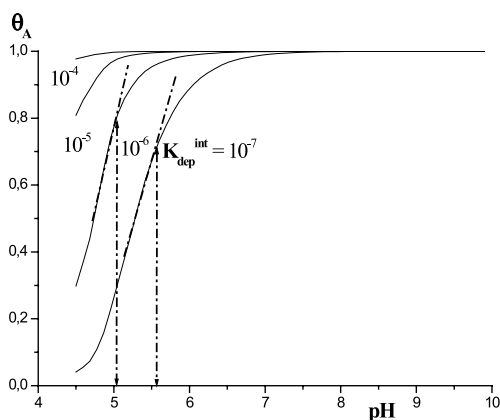


Fig. V.15. Gradul de protonării (θ_A) suprafeței laterale a H-Al-montmorilonitului intercalat, funcție de pH. Calcule din curba de pH (electrolit de suport NaCl 0,3 M).

În figurile V.14 și V.15 este prezentată dinamica gradului de protonării suprafeței laterale pentru H-montmorilonit și H-Al-montmorilonitului intercalat, având grupările funcționale pe suprafață prezentate în general $\equiv\text{S}-\text{OH}$, $\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+$ și $\equiv\text{S}-\text{O}^-$ în reacțiile (V.53a) și (V.53b). În modelări s-au aplicat constante intrinsec de deprotonare, $K_{\text{dep}}^{\text{int}}$, într-un interval larg de valori (10^{-1} - 10^{-7}), pentru identificarea diferitor grupări hidroxicale posibile pe suprafață.

Pentru grupările silanole protonate $\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$ valorile constantei intrinsec de deprotonare sunt estimate pentru H-montmorilonit de ordinul $K_{\text{dep}}^{\text{int}} = 10^{-2}$ - $10^{-2,3}$, cum rezultă din analiza diferitor modele. Pentru

aceste valori, saltul funcției $\theta_A \div \text{pH}$ pornește de la valoarea $\text{pH} < 3$, iar gradul deprotonării suprafeței laterale depășește 80% la $\text{pH} \approx 3,4$, cum se exemplifică în figura V.14.

Pentru grupările aluminole protonate $\equiv\text{Al-OH}_2^+$ valorile constantei intrinsec de deprotonare sunt estimate de ordinul $10^{-5,3}$ - $2 \cdot 10^{-6}$, cum rezultă din analiza diferitor modele. Pentru aceste valori, saltul curbelor deprotonării, $\theta_A \div \text{pH}$, pornește de la valoarea $\text{pH} \approx 4$, iar gradul deprotonării suprafeței laterale depășește 70% la $\text{pH} \approx 5$ (Fig. V.14).

Din modelările efectuate se constată că pentru diferite grupări hidroxicale pe suprafață, pe măsura micșorării constantei de deprotonare a lor, saltul curbelor deprotonării se deplasează spre valori mai mari ale pH-ului.

În ansamblu, aceeași dinamică se înregistrează pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu (sau H-Al-montmorilonit), deși din valorile $K_{\text{dep}}^{\text{int}}$ identificate mai distinctiv se înregistrează dinamica deprotonării grupărilor aluminole protonate (Fig. V.15).

Din simulările efectuate în [70] se constată că prezența sau majorarea sarcinilor structurale negative (cauzate de substituțiile izomorfe) duce la potențiale mai negative, în comparație cu situația în lipsa sarcinilor structurale, cum rezultă din relația (V.49). În consecință, se modifică proporția grupărilor protonate în expresia (V.43) și se majorează considerabil constanta „efectivă” a reacției (V.63), conform expresiei (V.67).

După transformări a expresiei (V.43), valoarea pH-ului constituie [70]:

$$\text{pH} = \text{Log } K_{\text{H}}^{\text{int}} - \text{Log } \frac{\Gamma_{\text{SOH}}}{\Gamma_{\text{SO}}} - \frac{F\Psi_0}{2,303 \cdot RT} \quad (\text{V.75})$$

În punctul, în care cantitățile grupărilor monoprotice sunt egale ($\Gamma_{\text{SOH}} = \Gamma_{\text{SO}}$), în condițiile neglijării adsorbției și protonării centrilor activi X pe suprafața bazală, valoarea sarcinii protonice în expresia (V.47) este zero ($\sigma_{\text{H}} = 0$) și valoarea pH-ului constituie [70]:

$$\text{pH} = \text{Log } K_{\text{H}}^{\text{int}} - \frac{F\Psi_0}{2,303 \cdot RT} \quad (\text{V.76})$$

Astfel, cum rezultă din relația (V.76), în condițiile creșterii sarcinilor structurale negative (cauzate de substituțiile izomorfe) și în consecință potențiale mai negative, crește valoarea pH-ului în punctul în care $\sigma_{\text{H}} = 0$, față de valoarea $\text{Log } K_{\text{H}}^{\text{int}}$.

Adsorbția protonilor pe suprafața laterală, exprimată conform expresiei (V.45), se majorează pe măsura micșorării pH-ului. Pe măsura creșterii concentrației electrolitului de suport, valoarea pH-ului la care $\sigma_H = 0$ se micșorează.

Adsorbția totală a protonilor, care exprimă suma cantităților adsorbite pe suprafața laterală și în pozițiile de schimb ionic pe suprafața bazală conform expresiei (V.47), se majorează pe măsura micșorării pH-ului și concentrației electrolitului de suport.

În modelările [70] s-a luat în considerare protonarea a două grupări funcționale pe suprafața laterală a montmorilonitului, având constantele intrinsec de echilibru $K_{H,1}^{int}$ și $K_{H,2}^{int}$ a reacțiilor de protonare de tipul reacției (V.42). În calculele efectuate în [70] aceste constante sunt considerate parametri, ajustați pe parcursul optimizării modelului (minimizării abaterilor dintre predicțiile modelului și datele experimentale).

Deși definirea exactă la această etapă a grupărilor funcționale determinate de constantele $K_{H,1}^{int}$ și $K_{H,2}^{int}$ este omisă în [70], se poate deduce că în modelările [70], cum rezultă din analiza prealabilă a rezultatelor [52], se are în vedere prezența grupărilor silanole (Si-OH) și aluminole (Al-OH) pe suprafața laterală a montmorilonitului, ca grupări cu o densitate mai înaltă pe suprafață. Protonarea acestor grupări în mod general se produce conform reacției (V.63), având constantele intrinsec de protonare conform expresiei (V.66).

Pentru reacția opusă reacției (V.63), produsă de exemplu la titrarea alcalimetrică a H-montmorilonitului, disocierea grupărilor amfoterice protonate exprimă deprotonarea la prima etapă a grupărilor silanole protonate $Si-OH_2^+$ (mai puternic acide), în continuare producându-se deprotonarea grupărilor aluminole protonate $Al-OH_2^+$ pe suprafața laterală a montmorilonitului, schematic prezentate în reacțiile (V.58a) și (V.58b). În acest caz, constantele de disociere vor prezenta valorile reciproce a constantelor $K_{H,1}^{int}$ și $K_{H,2}^{int}$ stabilite în modelările [70] pentru protonarea grupărilor silanole și aluminole.

De exemplu, pentru montmorilonitul din localitatea Wyoming (Grook County, SUA) utilizat în modelările [70], valorile constantei intrinsec de deprotonare pentru grupările silanole protonate $\equiv Si-OH_2^+$ pot fi estimate de ordinul $K_{dep}^{int} = 10^{-2,6}$, iar pentru grupările aluminole protonate $\equiv Al-OH_2^+$ de ordinul $K_{dep}^{int} = 10^{-5,3}$. Estimările sunt simplificate, fără a lua în calcul potențialul suprafeței laterale. În modelul [70] grupările funcționale, care ar fi trebuit localizate în planul suprafeței laterale a mineralului, sunt prezentate/proiectate

în același plan cu centrii activi X pe suprafața bazală, astfel potențialul ψ_0 în expresia (V.66) este atribuit suprafeței ipotetice.

Pentru comparații, constanta de disociere a grupărilor silanole protonate pe suprafața laterală pentru H-montmorilonitul Ascangel este estimată de ordinul $K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$ (Tab.V.2) aplicând modelul ne-electrostatic [51,54] și de ordinul $K_+ = 10^{-2.3}$ în cadrul modelului variației energiei libere [17]. Pentru grupările aluminole protonate valorile constantei intrinsec de deprotonare sunt estimate de ordinul $2 \cdot 10^{-6}$ aplicând modelul ne-electrostatic [51,54]. În linii generale, valorile estimate pentru grupările silanole protonate și aluminole protonate pe suprafața laterală pentru H-montmorilonitul Ascangel sunt în domeniul valorilor estimate pentru aceste grupări, atribuite montmorilonitului din localitatea Wyoming conform modelărilor [70].

V.10. Aciditatea adsorbanților

În linii generale, aciditatea adsorbanților intercalați provine din trei surse principale, incluzând mineralul argilos original, cationii utilizați pentru intercalare, legăturile formate între mineral și pilier (*pilon*) [99-105]. Adsorbanții intercalați posedă, atât aciditate de tip Brönsted (poziții donore de protoni) cât și aciditate de tip Lewis (poziții acceptore de un cuplu de electroni) [106,107]. În general, se consideră că pozițiile acide Lewis sunt localizate pe pilonii oxidului metalului (după calcinare). Proveniența acidității Brönsted este mai diversă [50,107]. Pozițiile acide Brönsted pot proveni de la grupările structurale hidroxilice a mineralului argilos original. Protonii se pot forma la etapa de intercalare ca rezultat al procesului de polimerizare a speciilor oligomerice în spațiul inter-lamelar. De asemenea, protonii se produc la etapa de calcinare, în procesul dehidratării/dehidroxilării ionului Keggin (Cap. I) cu formarea oxidului de aluminiu în spațiul inter-lamelar al mineralului [108-110]:



Tăria acidității Brönsted și Lewis, și cantitățile lor, depind de tipul mineralului argilos și agenții de intercalare. Tratarea termică diminuează aciditatea adsorbanților, îndeosebi aciditatea de tip Brönsted, cea de tip Lewis este mai stabilă termic [108,109].

Aciditatea adsorbanților intercalați (caracterul sau tipul, tăria și numărul pozițiilor acide) poate fi dirijată prin diferite metode [111,101,102,112]: (i)

utilizarea intercalării competitive a oligomerilor de aluminiu la etapa de sinteză favorizează majorarea tăriei acidice, atribuită cationilor Al_{13} izolați, (ii) efectuarea schimbului ionic a cationilor reziduali în argila „pilonată” (după calcinare) cu alți cationi (de tipul Ce^{3+} , La^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} sau Zn^{2+}) afectează diferit aciditatea (de exemplu, Ce^{3+} majorează tăria acidității Brönsted, iar Zn^{2+} o diminuează), (iii) tratarea argilei „pilonate” cu vapori de apă contribuie la hidroliza „pilonilor”, ceea ce la etapa inițială duce la majorarea acidității Brönsted, dar în continuare diminuează tăria acidică.

Metoda convențională (sau tradițională, termen utilizat în unele studii [111,113,114]) este, în esență, metoda „de coasere” (*cross-linking*) cel mai frecvent utilizată. Precursorul (poli-hidroxi-cationii) este intercalat prin schimb cationic cu ionii din spațiul inter-lamelar al montmorilonitului, fiind în continuare transformat în oxizi prin calcinare la diferite temperaturi.

În metoda intercalării competitive principiul de bază este același, dar intercalarea se efectuează cu un amestec de metale (săruri), în care de rând cu precursorul de bază (de exemplu, poli-hidroxi-cationii de aluminiu) se adaugă în anumit raport alți cationi, având rolul de ioni concurenți pentru pozițiile de schimb ionic. În consecință, crește omogenitatea speciilor precursorului de bază în spațiul inter-lamelar, de asemenea crește aciditatea argilei intercalate, în comparație cu materialele obținute prin metoda convențională [102,111].

Diferențierea exactă a acidității de tipul Brönsted și de tipul Lewis în mediu apos este dificilă, mai cu seamă din cauza modificării proprietăților acide ale suprafeței solide sub acțiunea apei, care (în rolul de bază) interacționează cu centrul acizilor Lewis [115]. Estimativ, aciditatea de tipul Brönsted se evaluează, determinând ionii H^+ în soluție, rezultați din schimbul ionic a protonilor de pe suprafața solidă la contactarea cu soluții de NaCl sau $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ [116]. De asemenea, se aplică titrări acido-bazice (pH-metrice sau în prezența indicatorilor) a solizilor în mediu apos [116-119,127], de asemenea se aplică titrări cu butilamină [118,120,121,125].

După alura sectorului inițial (la P/P_s mici), izotermele de adsorbție a azotului pentru Al-montmorilonit intercalat este de tipul Langmuir (Cap. II), în vreme ce izotermele adsorbției apei sunt mai apropiate tipului V după BET (curbate spre axa abscisei la P/P_s mici), indicând un caracter, mai curând, hidrofobic al suprafeței după calcinare deja la 200°C [122]. Impregnarea Al-montmorilonitului intercalat cu soluție de NaCl duce la majorarea caracterului

hidrofil al adsorbantului [123]. Tratarea adsorbanților intercalați cu soluții de HCl sau NaOH este de asemenea o modalitate pentru modificarea adsorbanților. Se constată că Al-montmorilonitul intercalat este stabil chimic în intervalul pH-ului de la 1,5 până la 11, fiind mult mai stabil în mediu acid, menținând caracteristicile sorbțional-structurale (volumul micro-porilor și suprafața specifică) după tratare cu soluție de HCl în intervalul de concentrații 0,005-0,01 N [114]. De asemenea se constată că tratarea Al-montmorilonitului intercalat cu soluții diluate de acizi anorganici duce la majorarea acidității adsorbanților [92,124].

Pentru caracterizarea acidității adsorbanților intercalați se aplică diferite metode, de exemplu desorbția termic-programată (*temperature-programmed desorption*, TPD) a amoniacului sau cyclo-hexylaminei, spectroscopia IR a unor baze adsorbite (piridină, 2,6-dimetilpiridină, amoniac) [100,105], titrarea cu n-butilamină în mediu apos [118,120,121,125], determinarea concentrației grupărilor silanole (Si-OH) pe suprafața adsorbanților intercalați, aplicând reacția cu hexametildisilazan [126]. Prin metoda TPD se poate cuantifica cantitatea și tăria pozițiilor acide, totuși diferențierea exactă a acidității de tip Brønsted sau Lewis deseori este dificilă din cauza fizisorbției amoniacului. Prin metoda spectroscopiei IR a bazelor adsorbite se poate diferenția mai distinct aciditatea de tip Brønsted sau Lewis, grație faptului că se obțin diferite benzi de absorbție în spectrul IR.

În figurile V.16 și V.17 sunt exemplificate rezultatele estimării acidității Brønsted, obținute din titrări alcalimetrice a adsorbanților. Al-montmorilonitul intercalat prin metoda convențională a montmorilonitului Ascengel posedă după calcinare la 350°C aciditate Brønsted de ordinul 0,07 mM/g, micșorându-se până la 0,04 mM/g după calcinare la 450°C. Intercalarea montmorilonitului prin metoda intercalării competitive modifică esențial proprietățile de suprafață a adsorbanților, majorând de cca 2 ori aciditatea pentru mostrele după calcinare la 350°C (mai puțin pronunțat după calcinare la 450°C), față de mostrele intercalate prin metoda convențională.

De menționat că mostra Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv, uscată în continuare la temperatura 105°C, posedă distinct caracter acid dibazic, ceea ce nu este caracteristic pentru mostrele calcinate la temperaturi mai ridicate (Fig. V.17).

Tratarea cu soluții diluate de acid duce la majorarea acidității adsorbanților. Pentru montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu (calcinat la 450°C) s-a obținut majorarea acidității Brønsted pe suprafață de cca 9 ori (în funcție de raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$, Fig. V.18, V.19), iar pentru adsorbanții obținuți

prin intercalare competitivă s-a obținut o majorare de cca 2 ori (Fig. V.20, V.21), în comparație cu mostrele până la tratare cu acid.

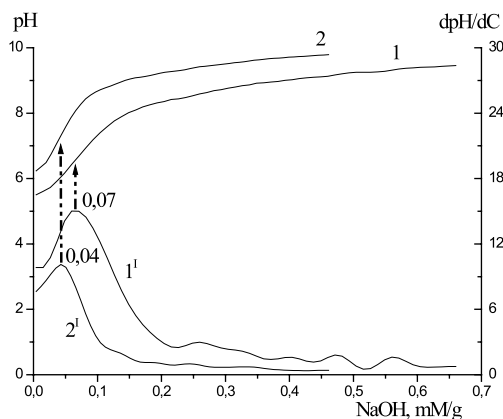


Fig. V.16. Titrarea alcalimetrică (electrolit de suport NaCl 0,3 M) a Al-montmorilonitului intercalat convențional la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1. Mostre calcinate la temperatura 350°C (1) și 450°C (2). 1', 2' - curbele diferențiale.

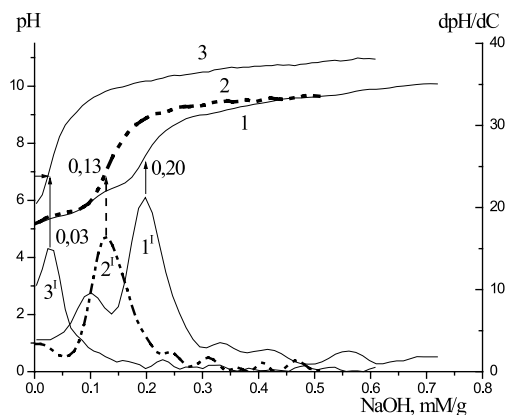


Fig. V.17. Titrarea alcalimetrică a Al-Cu-montmorilonitului intercalat competitiv (electrolit de suport NaCl 0,3 M). Mostre calcinate la temperatura 105°C (1), 350°C (2) și 450°C (3). 1', 2', 3' - curbele diferențiale.

Valorile pH-ului inițial pentru H-formele Al-montmorilonit intercalat convențional constituie cca 4,3. Pentru H-formele Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv, valorile pH-ului inițial sunt cu 0,2-0,3 unități mai ridicate. În ansamblu, cu majorarea tăriei ionice a electrolitului de suport, aciditatea determinată în punctele stoichiometrice pe curbele de pH de asemenea se majorează (Fig. V.22, V.23).

V.11. pH-ul în punctul zero sarcini

Solizii pot avea diferite sarcini pe suprafață. Cu schimbarea compoziției ionilor determinanți de potențial, variază valoarea potențialului electrocinetic și mobilitatea electrică a particulelor în suspensie. La o anumită compoziție sau valoare a pH-ului, dacă ionii determinanți de potențial sunt ionii H^+ și OH^- , poate fi atinsă starea izoelectrică, când pe suprafața solidului nu există o sarcină netă (se stabilește neutralitatea electrică). Valoarea pH-ului, când se atinge neutralitatea electrică (sarcină netă totală $\sigma_s = 0$), este definit pH-ul în punctul zero sarcini,

pH_{PZS} [20,23,24,68,127].

În cazul, când pH-ul în punctul zero sarcini (pH_{PZS}) este determinat folosind fenomene electrocinetice (măsurarea mobilității electroforetice etc.), punctul zero sarcini este numit punct izoelectric [24].

Noțiunea de punct izoelectric se folosește deseori, cu toate acestea există deosebire între punctul izoelectric (PIE) și punctul zero sarcini (PZS) [128]. Conform primelor definiții date de Parks [129], mărimea pH_{PZS} este pH-ul la care sarcina electrică (eventual de orice proveniență pe suprafața solidului) este zero, în vreme ce PIE este mărimea pH-ului în punctul zero sarcini, rezultat doar din interacțiunea H^+ , OH^- , suprafața solidului și apă.

Termenul pH-ul în punctul zero sarcini, pH_{PZS} , în care sarcina netă pe suprafață este zero, este aplicabil pentru (hidr)oxizi având doar sarcini dependente de pH. În această definiție, termenul pH_{PZS} devine ambiguu pentru mineralele argiloase, care posedă atât sarcini permanente (σ_0) cât și dependente de pH (σ_{H}). Pentru diferențierea acestor sarcini, Sposito [24,130] definește punctul sarcinii protonice netă zero (PSPNZ), pentru $\sigma_{\text{H}} = 0$, și punctul sarcinii netă zero, pentru $\sigma_{\text{net}} = 0$.

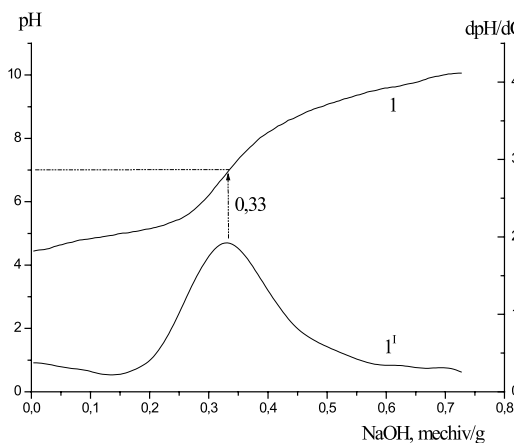


Fig. V.18. Titrarea alcalimetrică (electrolit de suport NaCl 0,3 M) a H-formei Al-montmorilonitului intercalat convențional (raport $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 1,5:1, calcinat la 450°C).
1' - curba diferențială.

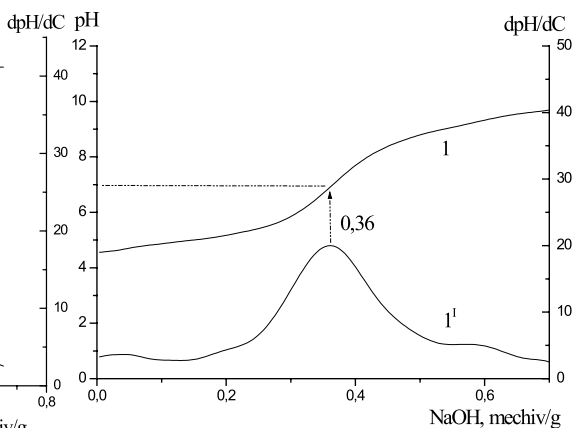


Fig. V.19. Titrarea alcalimetrică (electrolit de suport NaCl 0,3 M) a H-formei Al-montmorilonitului intercalat convențional (raport $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1, calcinat la 450°C).
1' - curba diferențială.

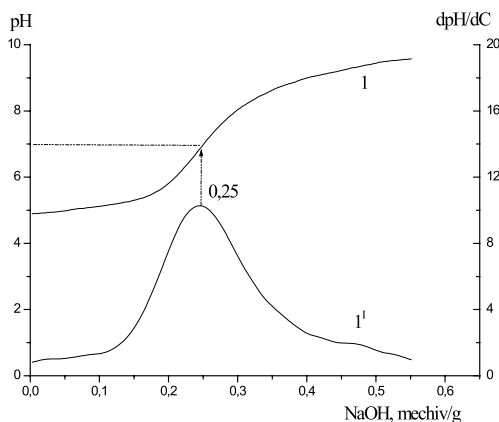


Fig. V.20. Titrarea alcalimetrică (electrolit de suport NaCl 0,3 M) a H-formei.

Al-Cu-montmorilonitului intercalat competitiv (calcinat la 350°C).
1' - curba diferențială.

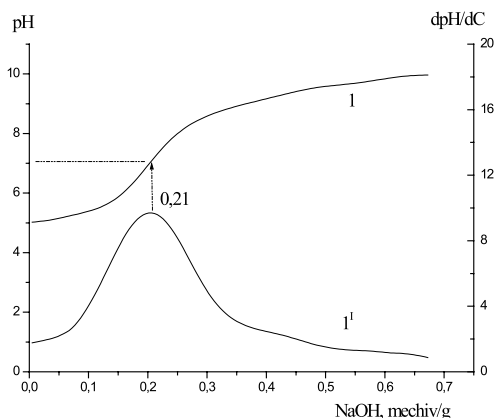


Fig. V.21. Titrarea alcalimetrică (electrolit de suport NaCl 0,3 M) a H-formei.

Al-Cu-montmorilonitului intercalat competitiv (calcinat la 450°C).
1' - curba diferențială.

Actualmente, în literatura de specialitate sunt definite diferite cazuri a punctului zero sarcini [24,38,49,71,90,130]. Valoarea pH-ului, la care sarcina netă protonică σ_H este zero, este definit punctul sarcinii protonice netă zero (PSPNZ) [24]. În cazul, când sarcina netă protonică σ_H nu depinde de tăria ionică a soluției, se aplică noțiunea de punct cu efect zero a sării (PEZS). Punctul zero sarcini nete (PZSN) corespunde valorii pH-ului, la care diferența dintre capacitatea de schimb cationic (CSC) și anionic (CSA) este zero. Definițiile enumerate prezintă interes, sub aspectul diferențierii complexilor formați pe suprafață. De exemplu, în cazul suspendării mineralului (oxid de aluminiu) în soluție de electrolit de suport 1:1, care formează doar complexi „extra-sferici” cu grupările aluminole, se prevede egalitatea mărimilor $PZS=PSPNZ=PEZS$ [24,38,71].

Termenul punctul sarcinii protonice netă zero (PSPNZ) este întrucâtva ambiguu, întrucât protonii posedă o afinitate specifică pentru sarcinile permanente (σ_0) a mineralelor argiloase. Mai rezonabil, conform [45], este de a defini pH-ul în punctul zero sarcini, care aparțin suprafeței laterale (de exemplu, $pH_{PZS,Sup.Lat}$). În acest caz, pentru situația când valoarea $pH < pH_{PZS,Sup.Lat}$, potențialul suprafeței laterale $\psi_{0,Sup.Lat}$ determinat de sarcinile amfoterice pe suprafața laterală, este

pozitiv, iar în cazul când valorile pH-ului sunt mai mari ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZS,Sup.Lat}}$) potențialul va fi negativ ($\psi_{0,\text{Sup.Lat}} < 0$).

Determinarea pH-ului în punctul zero sarcini deseori se efectuează, estimând bilanțul net al protonilor pe suprafață (densitatea netă de adsorbție a protonilor). În acest scop sunt utilizate titrări potențiometrice, analizând curbele de titrare a suspensiilor mineralului într-un electrolit de suport și curbele de titrare a electrolitului aparte [131,132]. În cazul, când ionii electrolitului de suport nu manifestă afinitate specifică pentru suprafața mineralului (sau afinitatea cationilor și anionilor este egală), curbele dependenței sarcinii suprafeței funcție de pH, la diferite concentrații a electrolitului de suport, se intersectează într-un punct dat, definit la valoarea pH-ului în punctul zero sarcini pe suprafață (pH_{PZS}) [4,11,12,71,133,134].

Mărirea pH_{PZS} pentru (hidr)oxizi, soluri sau sedimente acvaticice poate fi determinată din intersecția curbelor sarcinii suprafeței (altfel spus, densitatea de sarcini funcție de pH la diferite concentrații a electrolitului de suport), exemple fiind numeroase [5,6,11,12,38,48,71,77,135].

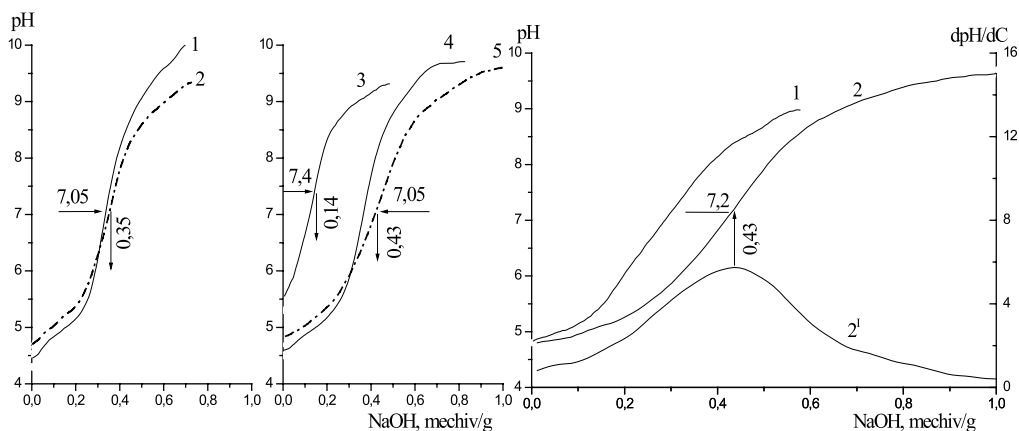


Fig. V.22. Titrarea alcalimetrică a Al-montmorilonitului intercalat convențional (curba 3) și H-formelor (1, 2, 4, 5). Electrolit de suport NaCl 0,3 M (1, 4) și 1 M (2, 3, 5). Raport molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 1,5:1 (curbele 1, 2) și 2:1 (curbele 3-5). După intercalare mostrele au fost calcinate la temperatura 450°C și trecute în H-forme.

Fig. V.23. Titrarea alcalimetrică a H- Al-Cu-montmorilonitului (NaCl 1 M). Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv, calcinat la 350°C și 450°C, trecut în H-forme, corespunzător curbele 1 și 2. 2' - curba diferențială.

Pentru mineralele argiloase 2:1 nu se înregistrează intersecția curbelor sarcinii suprafeței, spre deosebire de mineralele argiloase 1:1 de exemplu caolinit [87], fenomen neexplicat deocamdată [136-138]. Rezultatele titrărilor acido-bazice a montmorilonitului la diferite concentrații a electrolitului de suport demonstrează lipsa unui punct de intersecție a curbelor de titrare [35,45,70,72,87,138]. Lipsa unui punct cu efect zero a sării (PEZS) pentru montmorilonit ar putea fi explicată din două puncte de vedere [136], (i) fie că PEZS este localizat la pH foarte acid (ii) sau alte reacții de consum a titrantului (schimb ionic, solubilizare) se pot produce. Efectul sării se înregistrează pentru mineralele argiloase de tipul 1:1 (de exemplu, caolinit), valorile PEZS fiind în intervalul pH 3-4 [87]. Pentru montmorilonit, din lipsa PEZS, determinarea exactă a mărimii pH_{PEZS} rămâne problematică.

Lipsa unui punct cu efect zero a sării face dificilă determinarea exactă a pH-ului în punctul zero sarcini (pH_{PZS}), în consecință mărimile pH_{PZS} estimate pentru montmorilonit diferă.

Conform [138], mărimea pH_{PZS} pentru montmorilonit este estimată a fi în domeniul $pH < 5,2$. Pentru pozițiile aluminole pe suprafața laterală a mineralului punctul sarcinii protonice netă zero (PSPNZ) este indicat la pH-ul 6,1 [69] sau pH-ul cca 6,5 [45,72,139]. Din lipsa punctului cu efect zero a sării (PEZS) pentru montmorilonit, în unele lucrări se consideră că PSPNZ corespunde mărimii pH_{PZS} , în consecință valorile pH_{PZS} întâlnite în literatură pentru montmorilonit variază în intervalul $pH 5,5 - 8,5$ [136]. Ca valoare pH_{PZS} pentru montmorilonit uneori se aplică mărimea pH-ului în punctul consumului net protonic zero (PCNPZ, care este punctul de intersecție a curbelor de pH pentru titrarea electrolitului de suport aparte și suspensiei în prezența lui), ajungându-se la concluzia că mărimea pH_{PZS} pentru montmorilonit este apropiată de valoarea pH 7. Conform [136,138], această valoare este ireală pentru montmorilonit, întrucât PCNPZ pentru montmorilonit nu-i definit și depinde de tăria ionică.

V.11.1. Metoda mas-titrării

O metodă deosebită aplicată pentru determinarea mărimii pH_{PZS} a solizilor prezintă metoda mas-titrării, propusă inițial de Noh și Schwartz pentru aplicare pentru oxizi [140]. În acest scop, în soluția de electrolit (sau apă distilată) se adaugă în porțiuni oxidul, măsurând pH-ul după echilibrare. Valoarea pH-ului se modifică treptat după fiecare porțiune, ajungând în final la o valoare constantă considerată mărimea pH_{PZS} (sau asimptotic tinzând spre valoarea pH_{PZS}). Pentru a cuprinde domeniul de pH de interes, se efectuează cel puțin două experimente, cu valori mici și mari ale pH-ului inițial [141,142]. În cazul când pH-ul inițial al soluției de electrolit este mai mic (sau mai mare) decât pH_{PZS} a oxidului, atunci pH-ul soluției crește (sau descrește) pe măsura adăugării în soluție a oxidului, din cauza protonării (sau deprotonării) suprafeței lui.

Metoda mas-titrării are anumite avantaje deosebite, în comparație cu metoda clasică de titrare potențiometrică acido-bazică [142]. În primul rând, metoda poate fi aplicată pentru soluții cu o tărie ionică foarte mică sau în apă distilată, ceea ce este foarte important deoarece doar la tărie ionică mică punctul zero sarcini coincide cu punctul isoelectric. De asemenea, decade necesitatea comparării curbelor de pH pentru titrarea electrolitului de suport aparte și suspensiei în prezența lui. Decade necesitatea efectuării experimentelor la diferite tării ionice, pentru a localiza valoarea pH_{PZS} . Un dezavantaj este că, pentru materiale având suprafața specifică mică, este necesară adăugarea unor cantități mari de solid pentru a atinge valoarea pH_{PZS} , în consecință pH-ul sistemului nu poate fi măsurat cu electrozi standard [141].

Domeniul aplicării metodei mas-titrării s-a dovedit a fi foarte larg, exemple mai recente fiind aplicarea pentru studiul oxizilor (TiO_2) la concentrații foarte mari [141], pentru determinarea densității de sarcini a oxizilor [142,143], pentru unele cazuri speciale, de exemplu determinarea punctului zero sarcini a Zn-montmorilonitului [144] și produselor electro-coagulării cu electrozi de fier [145].

Pentru studiul proprietăților acido-bazice a montmorilonitului se recomandă prepararea Na-montmorilonitului și păstrarea lui în suspensie, ceea ce asigură o stabilitate mai înaltă, în comparație cu mostrele uscate (la aer sau prin îngheț [45,138]). În consecință, metoda mass-titrării nu poate fi aplicată în mod obișnuit în sensul ei adevărat, având mostrele Na-montmorilonit în suspensie și folosind, de exemplu, volume crescânde de suspensie, de fapt modificând astfel pH-ul suspensiei.

V.11.2. Titrări acido-bazice

Procedeu, frecvent folosit pentru determinarea pH_{PZS} , constă în efectuarea titrărilor acido-bazice a solidului la diferite concentrații a electrolitului de suport și determinarea pH-ului în punctul de intersecție a curbelor excesului net de protoni funcție de pH. Acesta este punctul cu efect zero a sării (PEZS), deși uneori este considerat punctul zero sarcini (PZS) a solidului [146,147].

În ansamblu, sarcinile negative, în cazul Al-montmorilonitului intercalat, sunt cauzate de substituțiile izomorfe în stratul octaedric a montmorilonitului. Sarcinile pozitive se consideră că sunt determinate de prezența materialului intercalat, o parte din aceste sarcini pozitive fiind cauzate de excesul atomilor de Al față de grupările hidroxilice OH^- în speciile oligomerice, iar altă parte este cauzată de protonarea grupărilor aluminole la valori joase ale pH-ului [146].

Conform [147], pentru Al-montmorilonitul intercalat, de asemenea pentru Al-Fe-montmorilonit intercalat, nu s-a înregistrat un punct de intersecție a curbelor de pH. Spre deosebire, pentru Fe-montmorilonit intercalat s-a înregistrat punctul de intersecție la pH-ul 4,6. Se consideră că Fe-montmorilonitul posedă sarcini variabile pozitive (sarcini pe suprafața laterală a montmorilonitului) în cantități mai mari, decât pentru Al-montmorilonit și Al-Fe-montmorilonit.

Totuși, rezultatele [88,146] demonstrează că pentru Al-montmorilonitul intercalat se înregistrează PEZS, variind în funcție de cristalo-chimia montmorilonitului inițial și conținutul de aluminiu intercalat. Valoarea PEZS, stabilită în [88] pentru Al-montmorilonitul intercalat posedând un conținut mai înalt de aluminiu s-a înregistrat în punctul de intersecție la pH-ul 5. În cazul mostrei cu un conținut mai mic de aluminiu nu se înregistrează intersecția curbelor titrării pH-metrice la diferite țării a electrolitului de suport, dar din alura curbelor se presupune a fi la intersecția lor la pH-ul 4,2. Această deplasare a punctelor de intersecție s-a înregistrat de asemenea în [146], valorile pH_{PZS} estimate variind în intervalul pH 4,5 - 5,9, crescând pe măsura majorării conținutului de aluminiu intercalat.

Intercalarea montmorilonitului Ascangel cu oligomeri de aluminiu și calcinarea lui la temperatura 450°C duce la o reducere pronunțată a acidității adsorbanților, care în mare măsură poate fi restabilită după tratare cu soluție diluată de acid (Fig. V.24, V.26). Curbele excesului net de protoni pentru Al-montmorilonitul intercalat (sau modificat ulterior în H-formă) demonstrează distinct prezența unui punct de intersecție la diferite concentrații a electrolitului

de suport (punctul cu efect zero a sării, PEZS), localizat în domeniul pH-ului 7,3-7,4 (Fig. V.25, V.27).

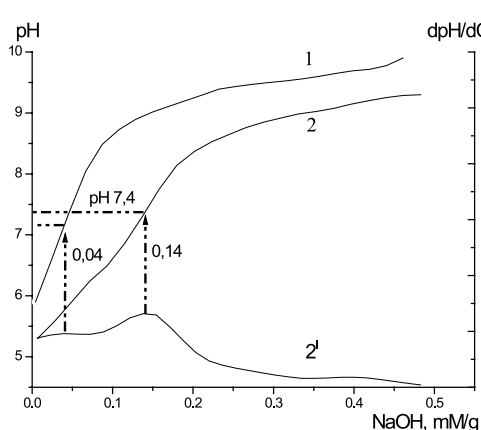


Fig. V.24. Titrarea alcalimetrică a Al-montmorilonitului, funcție de tăria ionică a electrolitului de suport NaCl (1 - 0,3 M, 2 - 1 M). 2' – curba diferențială.

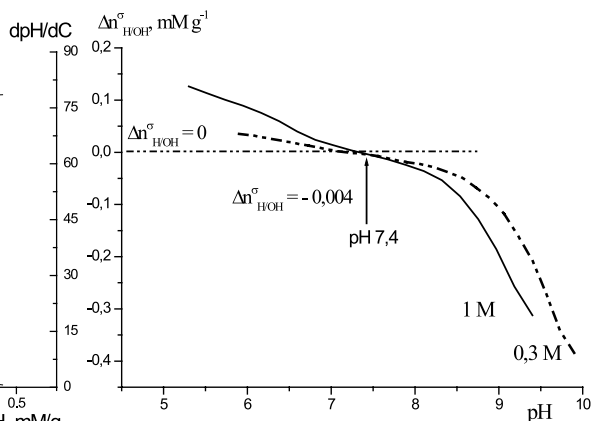


Fig. V.25. Excesul net de protoni pe suprafața Al-montmorilonitului, funcție de tăria ionică (electrolit de suport NaCl 0,3 M, 1 M).

V.11.3. Titrări în cicluri acido-bazice

Pentru titrări acido-bazice a solizilor se aplică diferite procedee [136]. În titrările continue titrantul este adăugat succesiv în volume mici la anumite intervale de timp. Alegerea timpului de echilibrare sau vitezei de dozare a titrantului este crucială, la viteze mai mari pot să nu se ajungă condițiile de echilibru, iar vitezele mai mici (intervale mai mari de timp între dozele de titrant) favorizează procesele de solubilizare a solidului.

Recent, pentru stabilirea proprietăților acido-bazice a mineralelor argiloase se aplică titrări continue, efectuând 3 titrări succesive, în ordinea (i) acidimetric – (ii) alcalimetric – (iii) acidimetric [45,72,138,139]. Caracteristic titrărilor în această succesiune este prezența histerezisului, înregistrându-se deplasarea pe axa abscisei a curbelor de pH. Amplificarea histerezisului se produce cu micșorarea tăriei ionice a electrolitului de suport, de asemenea cu majorarea intervalelor de timp între dozele de titrant [138]. În consecință, pentru minimizarea histerezisului și proceselor de solubilizare posibile, se recomandă intervale de timp mai mici

între dozele de titrant. Titrarea se efectuează în intervalul de pH de la 4 până la 9-9,5 [45,72,139,148] sau în intervalul de pH 4 - 10 [138].

Titările acido-bazice a montmorilonitului Ascangel efectuate în cicluri (Fig. V.28-V.30) evidențiază unele particularități caracteristice. În primul rând, se evidențiază tendința de micșorare a pH-ului inițial (pH_0) a suspensiei de Na-montmorilonit (etapa A1, ciclul I), pe măsura majorării tăriei ionice a electrolitului de suport.

Asemenea tendință s-a înregistrat și în alte lucrări, explicațiile însă sunt diferite, fiind atribuite fie adsorbției protonilor pe suprafețele bazale ale montmorilonitului [45], fie influenței potențialului electrostatic a suprafețelor bazale asupra suprafeței laterale sau influenței substituțiilor izomorfe în proximitatea suprafeței laterale [44].

Ca mărime, însăși gradul de micșorare a pH-ului inițial diferă, în dependență de condițiile experimentale folosite. De exemplu, în [45] s-au titrat mostre cu masa 0,5 g, la tăriile ionice 0,01, 0,1 și 1 M, pH-ul inițial micșorându-se în ordinea 8,32, 7,89 și 7,53. În [44] pH-ul inițial a variat în ordinea 6,8, 5,8 și 5,2 pentru suspensiile având tăria ionică 0,001, 0,01 și 0,1 M și concentrațiile suspensiilor în intervalul 4,3-10 g L⁻¹ (pentru titrări s-au utilizat 60 mL).

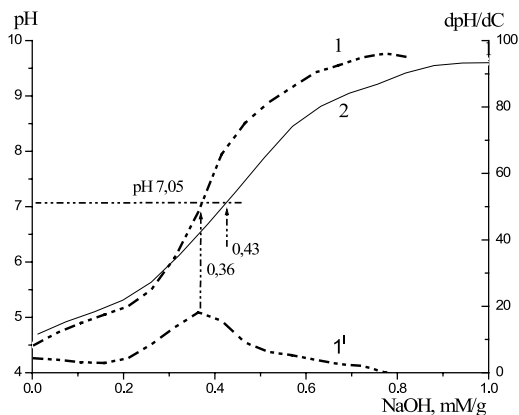


Fig. V.26. Titrația alcalimetrică a H-Al-montmorilonitului, funcție de tăria ionică a electrolitului de suport NaCl (1 - 0,3 M, 2 - 1 M). 1' - curba diferențială.

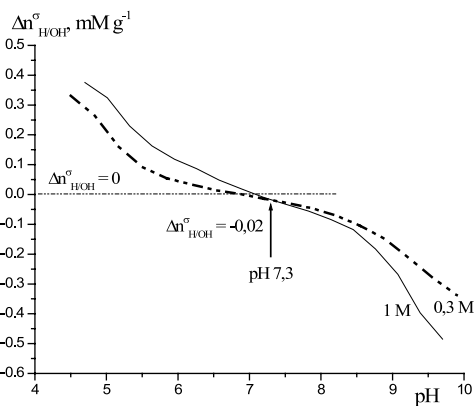


Fig. V.27. Excesul net de protoni pe suprafața H-Al-montmorilonitului, funcție de tăria ionică a electrolitului de suport (NaCl 0,3M, 1 M).

Rezultatele prezentate în figurile V.28-V.30 au fost obținute pentru suspensii la o concentrație mult mai mică ($0,55 \text{ g L}^{-1}$). Cu toate acestea, tendința de micșorare a pH-ului inițial a suspensiei este sesizabilă pe măsura majorării tăriei ionice a electrolitului de suport.

O altă particularitate a titrărilor acido-bazice în cicluri este prezența histerezisului - deplasării pe axa abscisei a curbelor excesului net de protoni ($\Delta n_{\text{H}^+}^{\sigma}$ funcție de pH) în ciclul I (curbele A1-B1-A2, Fig. V.28-V.30). Pe măsura creșterii tăriei ionice a suspensiilor, reversibilitatea curbelor devine mai pronunțată, totuși histerezisul nu dispare complet în ciclul I (curbele A1-B1-A2). Rezultatele [138] de asemenea indică creșterea reversibilității pe măsura creșterii tăriei ionice, totuși histerezisul nu dispare complet. Conform datelor [45], însă, la tăria ionică maximă (1 M NaCl) s-a obținut dispariția histerezisului.

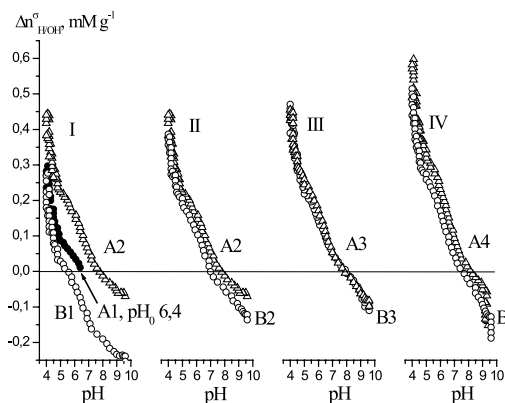


Fig. V.28. Excesul net de protoni pe suprafața montmorilonitului, funcție de pH. Titrări acido-bazice în cicluri:

I – titrarea acidimetrică (A1) a Na-montmorilonitului, în continuare titrarea mostrei alcalimetric (B1), din nou acidimetric (A2), apoi alcalimetric (B2) etc., total IV cicluri. Concentrația suspensiei $0,55 \text{ g L}^{-1}$, electrolit de suport NaCl $0,03 \text{ M}$.

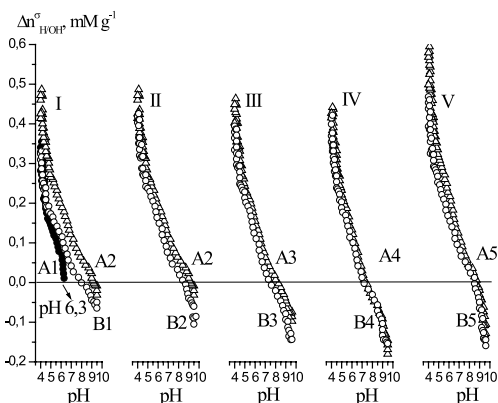


Fig. V.29. Excesul net de protoni pe suprafața montmorilonitului, funcție de pH. Titrări acido-bazice în cicluri:

I – titrarea acidimetrică (A1) a Na-montmorilonitului, în continuare titrarea mostrei alcalimetric (B1), din nou acidimetric (A2), apoi alcalimetric (B2) etc., total V cicluri. Concentrația suspensiei $0,55 \text{ g L}^{-1}$, electrolit de suport NaCl $0,3 \text{ M}$.

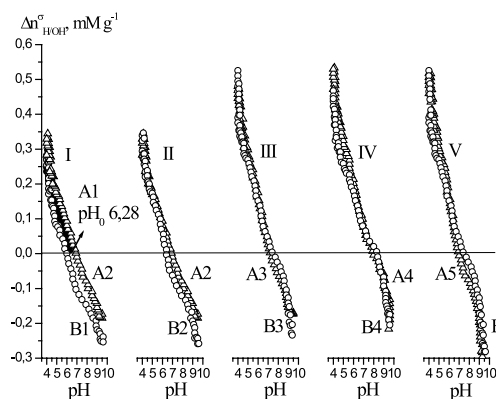


Fig. V.30. Excesul net de protoni pe suprafața montmorilonitului, funcție de pH. Titrări acido-bazice în cicluri: I – titrarea acidimetrică (A1) a Na-montmorilonitului, în continuare titrarea mostrei alcalimetric (B1), din nou acidimetric (A2), apoi alcalimetric (B2) etc., total V cicluri. Concentrația suspensiei $0,55 \text{ g L}^{-1}$, electrolit de suport NaCl 1 M.

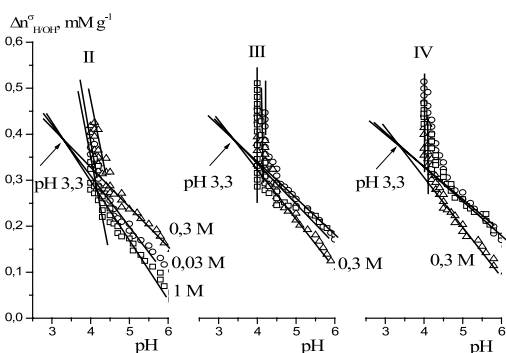


Fig. V.31. Excesul net de protoni pe suprafața montmorilonitului, funcție de tăria ionică a electrolitului de suport (NaCl 0,03, 0,3, 1 M). Titrări alcalimetrice B2, B3 și B4 din ciclurile II, III și IV (din Fig. V.28-V.30).

Pentru verificarea reversibilității curbelor $\Delta n^{\sigma}_{\text{H/OH}}$ funcție de pH, după titrarea acidimetrică A2 din ciclul I s-a efectuat din nou titrarea alcalimetrică (B2) a mostrei, astfel obținând ciclul II (curbele A2-B2, Fig. V.28-V.30). Titrând din nou acidimetric (A3) și apoi alcalimetric (B3), s-a obținut ciclul III de titrări acido-bazice. Ciclul IV a îmbinat titrările în continuare A4-B4, iar ciclul V a îmbinat titrările A5 – B5. Reversibilitatea curbelor $\Delta n^{\sigma}_{\text{H/OH}}$ funcție de pH s-a îmbunătățit considerabil deja la ciclul II de titrări acido-bazice, îndeosebi pe măsura creșterii tăriei ionice a electrolitului de suport. Îmbunătățirea reversibilității curbelor $\Delta n^{\sigma}_{\text{H/OH}}$ funcție de pH atinge optimul în ciclurile III-IV, iar influența tăriei ionice a electrolitului de suport practic dispare. Curbele excesului net de protoni pentru ciclurile III-IV trec prin zero ($\Delta n^{\sigma}_{\text{H/OH}} = 0$) într-un interval îngust de pH 7,5-8, practic stabil la diferite tări ionice a electrolitului de suport.

V.11.4. Estimarea domeniului pH_{PZS}

O metodă aplicată pentru determinarea mărimii pH_{PZS} a oxizilor prezintă metoda extrapolării pH-ului inițial (pH_0) al suspensiei în funcție de tăria ionică, elaborată de Hayes și Leckie [149]. Pe măsura majorării tăriei ionice, se înregistrează micșorarea pH-ului inițial, tinzând asimptotic spre valoarea pH_{PZS} a oxidului.

Aplicarea acestei metode pentru montmorilonit este exemplificată în mai multe lucrări [53,87,136,138]. Conform [87,136], influența tăriei ionice asupra pH-ului inițial, de asemenea deplasarea histerezisului pe orizontală în ciclul I (deplasarea pe axa abscisei a curbelor $\Delta n_{H/OH}^{\sigma}$ funcție de pH), în cazul montmorilonitului și ilitului, ar putea rezulta din un anumit efect al sarcinilor structurale (permanente, cauzate de prezența substituțiilor izomorfe în rețeaua cristalină) asupra grupărilor pe suprafața laterală a mineralului.

Dependența grafică semilogaritmă între valorile pH-ului inițial a suspensiei de montmorilonit și logaritmul tăriei ionice s-a dovedit a fi liniară [53]. Această dependență liniară este confirmată ulterior în [136], analizând sub acest aspect datele din literatură pentru montmorilonite și ilite din diferite localități. Mărimile pantei dreptelor obținute pentru mostrele de ilite s-au dovedit a fi mai mari (ca valori negative, în medie -0,73), decât pentru montmorilonite (în medie -0,49). Gradul de substituții izomorfe în rețeaua cristalină pentru mostrele analizate de ilite s-a dovedit a fi de cca două ori mai mare, decât pentru montmorilonite, ceea ce conform [136] ar fi un indiciu că amplitudinea deplasării pH-ului inițial (sau panta dreptelor în dependența semilogaritmă) depinde de gradul de substituții izomorfe în rețeaua cristalină a mineralului.

În figurile V.32 și V.33 este exemplificată metoda extrapolării pH-ului inițial (pH_0), aplicată pentru montmorilonitul Ascangel, de asemenea dependența semilogaritmă între valorile pH-ului inițial a suspensiei (concentrația $2,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), și logaritmul tăriei ionice (LogI). Pentru comparații, se prezintă aplicarea acestor metode pentru datele din [45,138]. Mărimile pantei dreptelor obținute pentru datele din [45] se încadrează în media indicată pentru montmorilonite în [136]. Surprinzător, pentru datele obținute în [138] această încadrare se încalcă grav (panta fiind estimată de ordinul $b = -0,8$).

Dependența $pH_0 \div \text{LogI}$ obținută pentru montmorilonitul Ascangel este liniară, având panta $b = -0,34$ în intervalul de valori a tăriei ionice până la cca 1 M, dar cu mărirea tăriei ionice ($I > 1 \text{ M}$) panta dreptei se schimbă brusc (Fig. V.33, C).

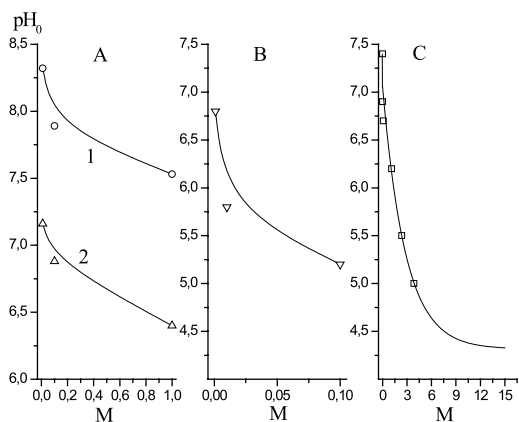


Fig. V.32. Metoda extrapolării pH-ului inițial (pH_0) al suspensiei de montmorilonit, în funcție de tăria ionică (M) a electrolitului.

A – rezultate pentru două mostre de bentonit Wyoming (SUA, [45]),

B – rezultate pentru bentonit MX80 (Franța, [138]).

C – rezultate pentru montmorilonitul Ascangel.

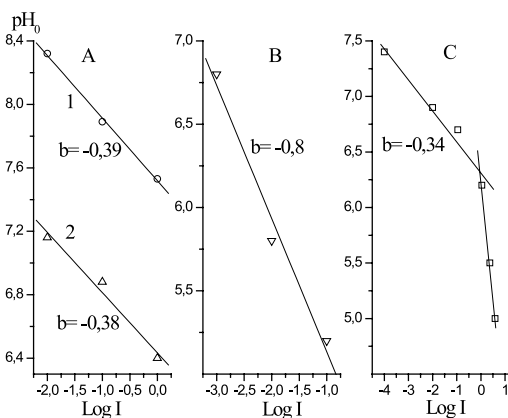


Fig. V.33. Dependența semilogaritmică între valorile pH-ului inițial a suspensiei de montmorilonit și logaritmul tăriei ionice.

A – rezultate pentru două mostre din [45],

B – rezultate pentru bentonit MX80 (Franța, [138]).

C – rezultate pentru montmorilonitul Ascangel.

Extrapolarea pH-ului inițial al suspensiei de montmorilonit în funcție de tăria ionică exemplifică tendința asimptotică a mărimii pH_0 spre valoarea pH_{PZS} . Metoda este limitată de solubilitatea electrolitului, din care cauză din datele experimentale se poate doar estima că mărimea pH_{PZS} pentru montmorilonitul Ascangel este posibilă la o valoare în domeniul $pH < 5$ (Fig. V.32, C).

Datele experimentale obținute pot fi extrapolate la tăria ionică „infinită” prin o funcție adecvată. În acest caz, pentru montmorilonitul Ascangel s-a aplicat funcția exponențială

$$y = a + b \left(\frac{e^{c \cdot x} - 1}{c} \right),$$

având parametrii $a = 7,05$, $b = -0,97$, $c = -0,35$ (coeficientul de determinare $R^2 = 0,95$). Rezultatele obținute sugerează că mărimea pH_{PZS} pentru montmorilonitul Ascangel este la o valoare în domeniul $pH < 4,3$ (Fig. V.32, C).

În figura V.34 este exemplificată aplicarea metodei extrapolării pH-ului inițial (pH_0) al suspensiei, în funcție de tăria ionică, pentru estimarea mărimii pH_{PZS} a adsorbanților intercalați. Rezultatele obținute exemplifică tendința

asimptotică a mărimii pH_0 spre valoarea pH_{PZS} . Extrapolarea curbelor la tăria ionică „infinită” sugerează că mărimea pH_{PZS} este în domeniul $pH < 4,1$, o limită apropiată celei estimată pentru montmorilonitul Ascangel prin metoda extrapolării pH-ului inițial al suspensiei în funcție de tăria ionică (Fig. V.32, C).

Spre deosebire de Na-montmorilonit, rezultatele titrărilor adsorbanților intercalați demonstrează distinct prezența unui punct de intersecție a curbelor $\Delta n_{H/OH}^\sigma$ la diferite concentrații a electrolitului de suport.

Punctul de intersecție (PEZS) pentru Al-montmorilonit intercalat este localizat în domeniul pH-ului 7,2-7,4, fără deosebiri semnificative în funcție de condițiile de sinteză (raport molar inițial OH^-/Al^{3+} sau modificat în H-formă, Fig. V.35). Pentru adsorbanții intercalați competitiv punctul de intersecție este localizat la pH-ul 7, de asemenea fără deosebiri în funcție de condițiile de sinteză (Fig. V.36).

Pe măsura creșterii conținutului de aluminiu intercalat, se înregistrează deplasarea valorilor PEZS spre valori mai ridicate a pH-ului [88,146]. Compararea mostrelor pentru Al-montmorilonit intercalat convențional și Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv, cu un conținut mai mic de aluminiu, indică de asemenea tendința de deplasare a valorilor PEZS spre valori ușor mai ridicate ale pH-ului, pe măsura creșterii conținutului de aluminiu intercalat (Fig. V.35, V.36).

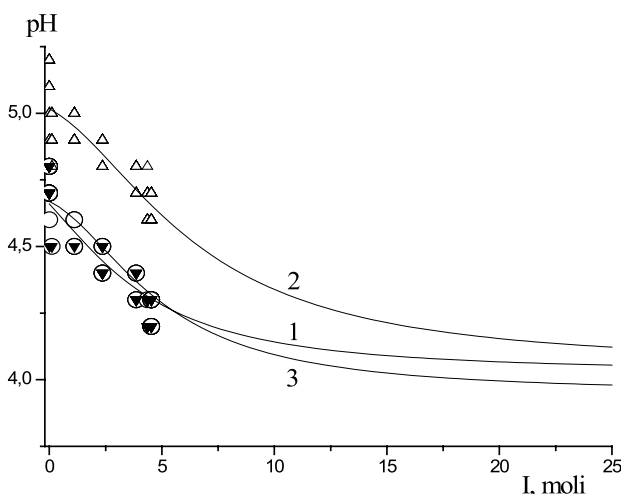


Fig. V.34. Metoda extrapolării pH_0 , în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport. 1 – Al-montmorilonit intercalat convențional în H-formă. 2, 3 – Al-Cu-montmorilonit calcinat la temperatura 350°C și 450°C, trecut în H-forme.

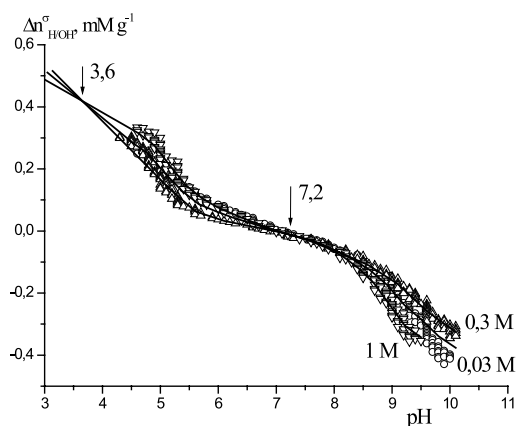


Fig. V.35. Excesul net de protoni

$\Delta n_{\text{H,OH}}^{\sigma}$ pe suprafața

H-Al-montmorilonitului, funcție de tăria ionică a electrolitului de suport (NaCl 0,03, 0,3, 1 M).

Al-montmorilonit intercalat convențional (raport molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 1,5:1), calcinat la temperatura 450°C și trecut în H-formă.

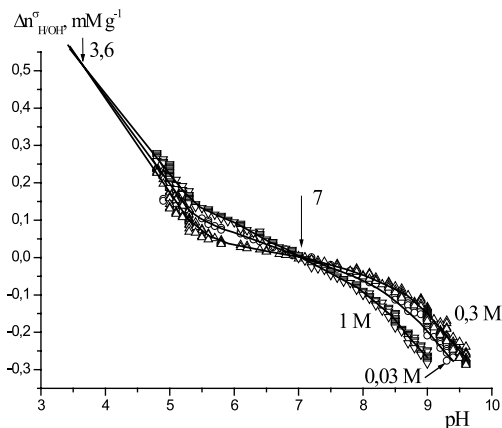


Fig. V.36. Excesul net de protoni

$\Delta n_{\text{H,OH}}^{\sigma}$ pe suprafața

H-Al-Cu-montmorilonitului (NaCl 0,03, 0,3, 1 M).

Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv

(raport molar inițial OH^-/Me 2:1), calcinat la temperatura 350°C și trecut în H-formă.

Pentru adsorbanții intercalați, curbele $\Delta n_{\text{H,OH}}^{\sigma}$ extrapolate la $\text{pH} \rightarrow 3$, se intersectează la pH-ul de ordinul 3,5-3,6, indiferent de condițiile de sinteză a adsorbanților intercalați, cum se exemplifică în figurile V.35 și V.36.

Stabilitatea acestui punct de intersecție, aparent, este un indiciu al domeniului mărimii pH_{PZS} pentru grupările pe suprafața laterală a montmorilonitului, cum s-a înregistrat și pentru montmorilonitul Ascangel (pH 3,3, Fig. V.31). Rezultatele sugerează că intercalarea speciilor oligomerice se produce în spațiul inter-lamelar al montmorilonitului, suprafața laterală a mineralului fiind mai puțin afectată.

Rezultatele titrărilor montmorilonitului Ascangel (Fig. V.28-V.30) la diferite concentrații a electrolitului de suport demonstrează lipsa unui punct de intersecție a curbelor $\Delta n_{\text{H,OH}}^{\sigma}$ pe segmentul inițial de pH (în domeniul pH-ului 4-4,5), fiind practic paralele ordonate. Extrapolarea segmentelor în domeniul pH-ului 4-6 a curbelor $\Delta n_{\text{H,OH}}^{\sigma}$ duce, surprinzător, la un punct de intersecție comun la diferite concentrații a electrolitului de suport (Fig. V.31).

Intersecția acestor segmente se produce stabil la pH-ul 3,3 pentru titrările în cicluri (ciclurile II-IV testate).

Acest punct de intersecție la pH-ul 3,3, în care tăria ionică a soluției aparent nu are efect, ipotetic ar putea defini punctul cu efect zero a sării pentru montmorilonitul studiat (prin analogie cu noțiunea dată pentru PEZS). Reacțiile protolitice pe suprafața laterală a montmorilonitului și schimbul ionic $H^+ - Na^+$ în pozițiile cu sarcini negative permanente pe suprafața bazală a mineralului se produc în paralel și experimental este imposibilă separarea contribuțiilor individuale a acestor reacții [45]. Mai probabil, valoarea pH-ului 3,3, în care tăria ionică a soluției aparent nu are efect, este un indiciu al domeniului mărimii pH_{PZS} pentru grupările pe suprafața laterală a montmorilonitului. Ordonata în punctul de intersecție la pH-ul 3,3 este diferită de zero, exprimând continuarea schimbului ionic $H^+ - Na^+$ în pozițiile cu sarcini negative permanente pe suprafața bazală a mineralului.

De menționat că valorile pH_{PZS} indicate în literatură pentru mineralele argiloase se încadrează în intervalul pH-ului 2,5-4,6 [20,68,129]. Pentru bentonite din diferite localități (sau comercializate), valorile pH_{PZS} indicate în literatură se încadrează în intervalul pH-ului 2-4 [137]. Pentru montmorilonit, valoarea pH-ului 2,5 este indicată în [40], ca fiind punctul în care sarcina protonică netă este zero (PSPNZ în definițiile [24]).

V.11.5. Aplicarea funcției Nernstiene

Variația densității de sarcini pe suprafața solidului funcție de pH, în termenii pH-ului în punctul zero sarcini ($\sigma_{pH_{PZS}}$), poate fi exprimată în cadrul modelului Gouy-Chapman îmbinând ecuațiile Gouy-Chapman și Nernst (Cap. III), în sistemul de unități SI fiind prezentată în forma [38,46,68,150]:

$$\sigma_{pH_{PZS}} = 0,1174 \cdot I^{0,5} \cdot \text{SINH}(1,15 (pH_{PZS} - pH)) \quad (V.78)$$

în care I este tăria ionică (M) sau concentrația molară a electrolitului ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Mărimea pH_{PZS} prezintă pH-ul în punctul zero sarcini, în care sarcina netă pe suprafață este zero ($\sigma_{pH_{PZS}}$). Sarcina ionilor determinanți de potențial H^+ și OH^- este $z = 1$. Mărimea densității de sarcini pe suprafață este exprimată în unități $C \cdot m^{-2}$ și funcția hiperbolică $\text{SINH}(x)$ este adimensională.

Cum s-a menționat (Cap. IV), pentru mineralele argiloase este caracteristică prezența eterogenității sarcinii pe suprafață, stratul dublu electric dominant fiind

localizat în proximitatea suprafeței bazale a mineralului, iar sarcina negativă este cauzată de prezența defectelor în rețeaua cristalină, de asemenea de prezența substituițiilor izomorfe. A doua categorie de sarcini prezintă centrii polari pe suprafața laterală a mineralului, avînd caracter amfoteric în funcție de pH.

Densitatea de sarcini pe suprafața laterală a montmorilonitului, în termeni de excesul net de protoni ($\sigma_{\Delta n\sigma_{H/OH}}$), este definită conform ecuației (IV.37), iar dinamica densității de sarcini pe suprafața laterală este analizată, aplicând expresia (IV.66) pe măsura titrării H-montmorilonitului și expresia (IV.68) pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu (Cap. IV).

Ecuația (V.78), obținută din îmbinarea ecuațiilor Gouy-Chapman și Nernst, poate fi aplicată pentru modelarea dinamicii densității de sarcini pe suprafața laterală a montmorilonitului, funcție de pH.

În figura V.37 este prezentată dinamica densității de sarcini pe suprafața laterală a H-montmorilonitului, obținută din aplicarea expresiei (V.78) pentru valorile pH-ului în punctul zero sarcini în intervalul 2,5-3,9.

Pentru comparații, de asemenea este prezentată dinamica densității de sarcini pe suprafața laterală a H-montmorilonitului funcție de pH ($\sigma_{\Delta n\sigma_{H/OH}}$), estimată din excesul net de protoni conform expresiei (IV.66) (Cap. IV).

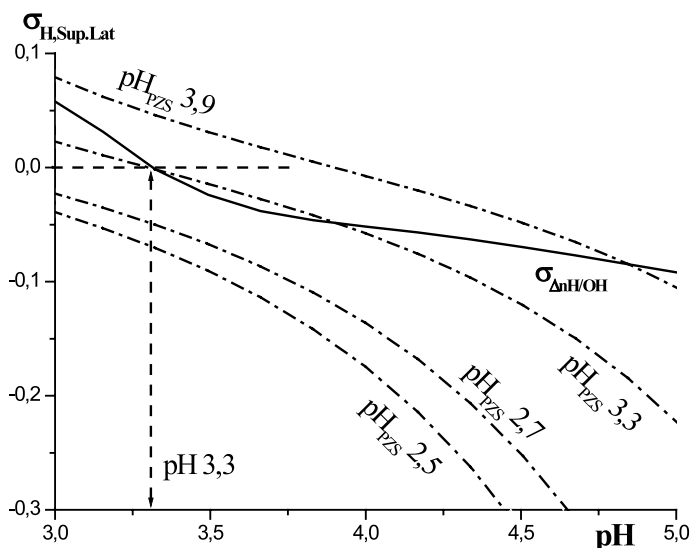


Fig. V.37. Densitatea de sarcini pe suprafața laterală a H-montmorilonitului, estimată din excesul net de protoni ($\sigma_{\Delta n\sigma_{H/OH}}$) și îmbinarea ecuațiilor Gouy-Chapman și Nernst la valorile pH_{pZS} 2,5-3,9.

Rezultatele relevă o concordanță satisfăcătoare pentru valoarea pH-ului în punctul zero sarcini de ordinul pH_{pzs} cca 3,3 (Fig. V.37). În ambele cazuri, curbele densității de sarcini pe suprafața laterală a H-montmorilonitului trec prin zero la pH-ul 3,3, pe măsura titrării alcalimetrice.

Cum s-a menționat în Cap. III la analiza funcției Nernstiene, în cazul când mărimea pH-ului soluției este apropiată valorii pH_{pzs} , dependența sarcinii suprafeței solidului funcție de pH este liniară (de exemplu, expresia III.43). Rezultatele prezentate în figura V.37, de asemenea, relevă că variația sarcinii suprafeței în intervalul de pH 3-4 este practic liniară, fiind un indiciu că mărimea pH-ului soluției este apropiată valorii pH-ului în punctul zero sarcini pentru H-montmorilonit.

V.12. Generalități. Constatări

În majoritatea modelelor utilizate, potențialul electrostatic pe suprafața laterală s-a analizat sub aspectul unei suprafețe plane, de dimensiuni infinite. De fapt, aplicarea ecuației Poisson-Boltzmann pentru distribuirea ionilor în proximitatea particulelor în formă de disc, cu densități de sarcini diferite pe suprafața bazală și suprafața laterală, demonstrează că potențialul electrostatic pe suprafața laterală este puternic afectat de potențialul electrostatic negativ al suprafețelor bazale.

În studiile din ultimul timp se consideră că densitatea de sarcini pe suprafața laterală a montmorilonitului este constituită din două contribuții, una constituind sarcinile cauzate de protonarea/deprotonarea grupărilor pe suprafața laterală ($\sigma_{\text{H,Sup.Lat}}$), iar alta este cauzată de substituțiile izomorfe structurale în apropierea suprafeței laterale ($\sigma_{\text{Str.,Sup.Lat}}$) a mineralului [44]. Contribuția $\sigma_{\text{Str.,Sup.Lat}}$ este considerată de ordinul $\sigma_0 \pm 50\%$ (densitatea de sarcini pe suprafața bazală $\pm 50\%$).

Delimitarea localizării substituțiilor izomorfe structurale în așa mod 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 a montmorilonitului, cum rezultă din analiza variației energiei libere (Comp. V.3).

Calcululele teoretice recente demonstrează prezența pe suprafața laterală unui șir de grupări (de exemplu, -O, -OH, -OH₂), coordonate cu atomii de siliciu

(grupări silanole, $\equiv\text{Si-OH}_n$), aluminiu (grupări aluminole, $\equiv\text{Al-OH}_n$), siliciu și aluminiu ($\equiv\text{AlSi-OH}_n$, $\equiv\text{AlAl-OH}_n$) [44]. Totodată, reacții acido-bazice pot avea loc în proximitatea pozițiilor cu substituții izomorfe în straturile octaedrice a montmorilonitului, măbind gradul de incertitudine în delimitarea suprafețelor bazale și laterale.

Reacțiile protonării/deprotonării montmorilonitului au fost studiate într-un șir de lucrări, grație importanței lor în diferite fenomene (de adsorbție, catalitice, coloidale etc.). Aplicarea modelelor formării complexilor pe suprafață (MCS) pentru studiul proprietăților de suprafață a diferitor minerale argiloase este exemplificată într-un șir de lucrări mai recente, de exemplu pentru caolinit [49-51], montmorilonit [44,45,52-57] sau pentru ilit [58,59].

Totodată, însă, din numeroasele studii au rezultat un număr mare de diferite modele, referitoare în special chimiei suprafeței laterale a montmorilonitului. Printre cauzele diversității modelelor, dar și neadecvănței majorității lor se enumără [44]:

- incorectitudinea datelor utilizate (curbelor de pH);
- incertitudinea determinării pH-ului în punctul zero sarcini, din cauza lipsei pentru montmorilonit a punctului de intersecție a curbelor de pH la diferite tării ionice;
- inexactitatea estimărilor suprafeței laterale și densității grupărilor funcționale pe această suprafață.

De asemenea, în modelele complexilor pe suprafața oxizilor se acceptă ipoteza că sarcina este distribuită omogen pe o suprafață plată și infinită. Această ipoteză, însă, nu este valabilă în cazul suprafeței laterale a mineralelor argiloase, această suprafață fiind foarte diferită de o suprafață plată și infinită, iar grupările funcționale prezente diferă esențial de cele ale suprafeței bazale [27].

În studiile prezente s-a atras o atenție deosebită asupra modului de delimitare a caracteristicilor electrice a suprafețelor bazale și laterale a montmorilonitului.

Curbele de pH, obținute la titrarea alcalimetrică a H-montmorilonitului sau Al-montmorilonitului intercalat nu oferă indicii directe pentru o diferențiere specială a grupărilor pe suprafață, cu toate acestea din analize complementare a diferitor modele se poate distinge deprotonarea pe suprafața laterală a grupărilor silanole protonate (Si-OH_2^+), aluminole protonate (Al-OH_2^+), silanole (Si-OH) și aluminole (Al-OH).

Echilibrul speciilor acido-bazice pe suprafața laterală a mineralelor argiloase, exprimat în general conform reacțiilor (V.53a) și (V.53b), prezintă

în cazul H-montmorilonitului sau Al-montmorilonitului intercalat deprotonarea grupărilor silanole protonate (mai puternic acide) și aluminole protonate (mai slab acide) pe măsura titrării alcalimetrice (reacțiile V.58). La etapa deprotonării grupărilor neutre ($\equiv\text{Si-OH}$), mai probabil mai întâi pot fi deprotonate grupările silanole Si-OH , apoi aluminole Al-OH (reacțiile V.59). Grupările rezultate din reacțiile (V.59) prezintă specii bazice, corespunzător slab bazice (Si-O^-) și puternic bazice (Al-OH^-).

Pentru grupările silanole protonate $\equiv\text{Si-OH}_2^+$ valorile constantei intrinsec de deprotonare sunt estimate pentru H-montmorilonit de ordinul $K_{\text{dep}}^{\text{int}} = 10^{-2}$ - $10^{-2,3}$, cum rezultă din analiza diferitor modele. Pentru aceste valori, gradul deprotonării suprafeței laterale (θ_A) depășește 80% la $\text{pH} \approx 3,4$ (saltul funcției $\theta_A \div \text{pH}$ începe la valoarea $\text{pH} < 3$).

Pentru grupările aluminole protonate $\equiv\text{Al-OH}_2^+$ valorile constantei intrinsec de deprotonare sunt estimate de ordinul $10^{-5,3}$ - $2 \cdot 10^{-6}$, cum rezultă din analiza diferitor modele. Pentru aceste valori, gradul deprotonării suprafeței laterale (θ_A) depășește 70% la $\text{pH} \approx 5$ (saltul funcției $\theta_A \div \text{pH}$ începe la valoarea $\text{pH} \approx 4$).

Curba intensității de tamponare, obținută din curba de pH , prezintă un spectru cu maxime corespunzătoare constantelor de aciditate a grupărilor pe suprafața solidului.

Constanta de echilibru pentru deprotonarea grupărilor silanole ($\equiv\text{Si-OH}$) estimată prin diferite modele variază într-o măsură mai mare ($K_3 = 4 \cdot 10^{-4}$ - $10^{-5,1}$). Valoarea pK_3 înregistrată pentru aceste grupări ($\text{pK}_3 = 3,4$) este egală cu pH -ul în maximul intensității de tamponare în domeniul acid.

Constanta K_4 prezintă a doua constantă de disociere a grupărilor aluminole protonate, în acest caz disocierea grupărilor aluminole ($\equiv\text{AlOH}$) conform reacției (V.59b), având mărimea $\text{pK}_4 \approx 9$, valoare apropiată pH -ului înregistrat pentru maximul intensității de tamponare pentru H-montmorilonit în domeniul alcalin.

Maximele intensității de tamponare pentru Al-montmorilonitul intercalat sunt înregistrate în două domenii de pH , în intervalul 5,7-6,5 și în intervalul 9,2-9,5, variind în aceste limite în funcție de condițiile de sinteză. Intercalarea cu oligomeri de aluminiu practic nu modifică densitatea și tăria acidă a grupărilor aluminole protonate $\equiv\text{Al-OH}_2^+$, majorând însă de 2-3 ori densitatea grupărilor silanole și aluminole ($\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Al-OH}$) pe suprafața laterală a montmorilonitului.

Extrapolarea pH -ului inițial al suspensiei de montmorilonit în funcție de tăria ionică exemplifică tendința asimptotică a mărimii pH_0 spre valoarea

pH_{PZS} . Rezultatele obținute sugerează că mărimea pH_{PZS} pentru montmorilonitul Ascangel este la o valoare în domeniul $pH < 4,3$. Aplicarea acestei metode pentru adsorbanții intercalați sugerează că mărimea pH_{PZS} este în domeniul $pH < 4,1$, o limită apropiată celei estimată pentru montmorilonitul Ascangel.

Spre deosebire de Na-montmorilonit, rezultatele titrărilor adsorbanților intercalați demonstrează distinct prezența unui punct de intersecție a curbelor $\Delta n^{\sigma}_{H/OH}$ la diferite concentrații a electrolitului de suport. Punctul de intersecție (punctul cu efect zero a sării, PEZS) pentru Al-montmorilonit intercalat este localizat în domeniul pH-ului 7,2-7,4, fără deosebiri semnificative în funcție de condițiile de sinteză (raport molar inițial OH^-/Al^{3+} sau modificat în H-formă). Pentru adsorbanții intercalați competitiv punctul de intersecție este localizat la pH-ul 7, de asemenea fără deosebiri în funcție de condițiile de sinteză.

Rezultatele titrărilor montmorilonitului Ascangel la diferite concentrații a electrolitului de suport demonstrează lipsa unui punct de intersecție a curbelor $\Delta n^{\sigma}_{H/OH}$ în domeniul pH-ului 4-4,5. Extrapolarea segmentelor în domeniul pH-ului 4-6 a curbelor $\Delta n^{\sigma}_{H/OH}$ duce la un punct de intersecție comun la diferite concentrații a electrolitului de suport. Intersecția acestor segmente se produce stabil la pH-ul 3,3 pentru titrările în cicluri.

Acest punct de intersecție la pH-ul 3,3, în care tăria ionică a soluției aparent nu are efect, ipotetic ar putea defini punctul cu efect zero a sării pentru montmorilonit. Mai probabil, valoarea pH-ului 3,3, în care tăria ionică a soluției aparent nu are efect, este un indiciu al domeniului mărimii pH_{PZS} pentru grupările pe suprafața laterală a montmorilonitului.

Pentru adsorbanții intercalați, curbele excesului net de protoni ($\Delta n^{\sigma}_{H/OH}$ funcție de pH) extrapolate la $pH \rightarrow 3$, se intersectează la pH-ul de ordinul 3,5-3,6, indiferent de condițiile de sinteză a adsorbanților intercalați. Stabilitatea acestui punct de intersecție, aparent, este un indiciu al domeniului mărimii pH_{PZS} pentru grupările pe suprafața laterală a montmorilonitului. Rezultatele sugerează că intercalarea speciilor oligomerice se produce în spațiul inter-lamelar al montmorilonitului, suprafața laterală a mineralului fiind mai puțin afectată.

În ansamblu, pentru montmorilonit este caracteristică prezența eterogenității sarcinii pe suprafață. Stratul dublu electric dominant este localizat în proximitatea suprafeței bazale a mineralului, caracterizat prin sarcina *intrinsec* constantă (permanentă). Sarcina negativă pe suprafața bazală este neutralizată de cationii din spațiul inter-lamelar (spațiul între pachetele elementare 2:1) sau, în termenii stratului dublu electric, din norul difuz în proximitatea suprafeței bazale.

Pe suprafața laterală a montmorilonitului, adițional, sunt centri polari localizați pe locul legăturilor rupte în stratul octaedric și tetraedric. Aceste grupări au caracter amfoteric și, în funcție de pH, posedă sarcini pozitive sau negative. Sarcina pe suprafața laterală este neutralizată de contraionii din norul difuz în proximitatea suprafeței laterale.

Bibliografie

1. Stumm W., Hohl H., Dalang F. *Interaction of metal ions with hydrous oxide surfaces*. Croatica Chemica Acta, 1976, Vol. 48, p. 491.
2. Hohl H., Sigg L., Stumm W. *Characterization of surface chemical properties of oxides in natural waters*. In Particulates in Water. Kavanagh M.C., Leckie J.O., Eds. ACS Advances in Chemistry Series 189. American Chemical Society, Washington, D.C., 1980.
3. Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R. *Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems*. Croatica Chemica Acta, 1970, Vol. 42, p. 223.
4. Davis J.A., James R.O., Leckie J.O. *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes*. Journal of Colloid and Interface Science, 1978, Vol. 63, p. 480-499.
5. 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.
6. Hayes K.F., Leckie J.O. *Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 1987, Vol. 115, p. 564-572.
7. Hayes K.F., Leckie J.O. *Mechanism of lead ion adsorption at the goethite-water interface*. In Geochemical Processes at Mineral Surfaces. James A. Davis, Kim F. Hayes, Eds. ACS symposium series, Vol. 323. Washington, D.C., 1986, chap. 7.
8. Westall J.C., Hohl H. *A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface*. Advances in Colloid and Interface Science, 1980, Vol. 12, p. 265-294.
9. Farley K.J., Dzombak D.A., Morel F.M. *A Surface Precipitation Model for the Sorption of Cations on Metal Oxides*. Journal of Colloid and Interface Science, 1985, Vol. 106, p. 226-242.
10. Morel F.M.M., Yeasted J.G., Westall J.C. *In Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces* (M.A. Anderson and A.J. Rubin, Eds.). Ann Arbor Sci. Pub., Ann Arbor, Mich., 1981.
11. Gunnarsson M., Rasmusson M., Wall S., Ahlberg E., Ennis J. *Electroacoustic and Potentiometric Studies of the Hematite/Water Interface*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, Vol. 240, p. 448-458.

12. Gunnarsson M., Abbas Z., Ahlberg E., Gobom S., Nordholm S. *Corrected Debye–Huckel analysis of surface complexation. II. A Theory of Surface Charging*. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, Vol. 249, p. 52-61.
13. Dzombak D.A., Morel F.M. *Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxides*. Wiley Interscience, New York. 1990.
14. Koopal L.K. *Ion adsorption on mineral oxides surfaces*. In Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents. A. Dabrowski and V.A. Tertykh, Editors. Elsevier Science, 1996, 757 p.
15. Lutzenkirchen J. *Comparison of 1-pK and 2-pK Versions of Surface Complexation Theory by Goodness of Fit in Describing Surface Charge Data of (Hydr)oxides*. Environmental Science & Technology, 1998, Vol. 32, p. 3149.
16. Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
17. Chan D.Y.C. *Free Energies of Electrical Double Layers at the Oxide-Solution Interface*. In Geochemical Processes at Mineral Surfaces. James A. Davis, Kim F. Hayes, Eds. ACS symposium series, Vol. 323. Washington, D.C., 1986, p. 99-112.
18. Chan D.Y.C., Mitchell D.J. *The Free Energy of an Electrical Double Layer*. Journal of Colloid and Interface Science, 1983, Vol. 95, p. 193-197.
19. Overbeek J.Th.G. *Electrochemistry of double layer* (Chapter IV). *Colloidal particle interaction* (Chapter VI). In Colloid Science. Edited by H. R. Kruyt. Volume I. Irreversible systems. Elsevier, 1952.
20. Adamson A.W. *Physical chemistry of surfaces*. 3rd Ed., John Wiley and Sons, Inc., 1976, 698 p.
21. Adamson A., Gast A. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th Ed. John Wiley and Sons, Inc. 1997, 804 p.
22. Lyklema J. *Pair interactions*. Ch. 3. In Fundamentals of Interface and Colloid Science, Volume IV. J. Lyklema (Editor). Elsevier Ltd. 2005.
23. Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. Third edition. John Wiley and Sons, Inc., 1996, 1040 p.
24. Sposito G. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford-New York, Oxford Univ. Press, 1984, 234 p.
25. Stumm W. *The inner-sphere surface complex. A key to understanding surface reactivity*. In Aquatic chemistry. Interfacial and interspecies processes. Advances in chemistry, series 244. Ed. by Chin Pao Huang, O'Melia C.R., Morgan J.J. American Chemical Society, Washington, DC, 1995, p. 1-32.
26. Sposito G. *Adsorption as a problem in coordination chemistry. The concept of the surface complex*. In Aquatic chemistry. Interfacial and interspecies processes. Advances in chemistry, series 244. Ed. by Chin Pao Huang, O'Melia C.R., Morgan J.J. American Chemical Society, Washington, D.C. 1995, p. 33-57.
27. Tournassat C., Steefel C.I., Bourg I.C., Bergaya F. *Surface Properties of Clay Minerals*. Ch. 1, In Developments in Clay Sciences. Volume 6. Natural and Engineered Clay Barriers. Tournassat C., Steefel C.I., Bourg I.C., Bergaya F. (Eds). Elsevier Ltd. 2015, p. 5-32.

28. Sposito G. *Diffuse ions swarm near smectite particles*. In CMC Workshop Lectures, Clay–Water interface and its rheological implications. Guven N., Polastro R.M (Eds.). The Clay Mineral Society. Boulder, 1992, Vol. 4, p. 127-155.
29. Jiang X., Ma Y., Yuan J., Wright A.L., Li H. *Soil particle surface electrochemical property effects on abundance of ammonia-oxidizing bacteria and ammonia-oxidizing archaea, NH_4^+ activity, and net nitrification in an acid soil*. Soil Biology and Biochemistry, 2011, Vol. 43, p. 2215-2221.
30. Li H., Qing C.L., Wei S.Q., Jiang X.J. *An approach to the method for determination of surface potential on solid/liquid interface: theory*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, Vol. 275, p. 172-176.
31. Hou J., Li H., Zhu H., Wu L. *Determination of clay surface potential: a more reliable approach*. Soil Science Society of America Journal, 2009, vol. 73, p. 1658-1663.
32. Liu X., Yang G., Li H., Tian R., Li R., Ding W., Yuan R. *A theoretical exploration of the influencing factors for surface potential*. Chinese Physics B. 2015, Vol. 24, No. 6, p. 068202-1.
33. Brown M.A., Abbas Z., Kleibert A., Green R.G., Goel A., May S., Squires T.M. *Determination of Surface Potential and Electrical Double-Layer Structure at the Aqueous Electrolyte-Nanoparticle Interface*. Physical Review. 2016, X 6, p. 011007-011019.
34. Delgado A.V., González-Caballero F., Hunter R.J., Koopal L.K., Lyklema J. *Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, Vol. 309, p. 194-224.
35. Celik M.S. *Electrokinetic behavior of clay surfaces*. In Clay Surfaces: Fundamentals and Applications. Wypych F., Satyanarayana K.G. (eds). Elsevier Ltd. 2004, p. 57-89.
36. Lyklema J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. Academic Press, San Diego, 1995, Vol. II.
37. Kielland J. *Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions*. Journal of the American Chemical Society, 1937, Vol. 59, p. 1675.
38. van Riemsdijk W.H., Hiemstra T. *From Molecular Structure to Ion Adsorption Modelling*. In ACS symposium series, Vol. 175. American Chemical Society, Washington, D.C. 1999, chap. 5.
39. Cornell R.M., Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. New York, 1996.
40. White W.M. *Geochemistry*. Cornell University Press, 2007.
41. Hiemstra T., van Riemsdijk W.H., Bolt G.H. *Multisite proton adsorption modeling at the solid-solution interface of (hydr)oxides: a new approach. I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989, Vol. 133, p. 91.
42. Hiemstra T., de Wit J.C.M., van Riemsdijk W.H. *Multisite proton adsorption modeling at the solid-solution interface of (hydr)oxides: a new approach. II. Application to various important (hydr)oxides*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989, Vol. 133, p. 105.
43. 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. Washington, D.C. 1986, p. 54-78.
44. Bourg I.C., Sposito G., Bourg A.C.M. *Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, Vol. 312, No. 2, p. 297-310.
 45. Tombacz E., Szekeres M. *Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes*. Applied Clay Science, 2004, Vol. 27, p. 75-94.
 46. Arellano-Cardenas S., Gallardo-Velazquez T., Osorio-Revilla G., Lopez-Cortez M.S. *Study of the Surface Charge of a Porous Clay Heterostructure (PCH) and Its Adsorption Capacity of Alkaline Metals*. Journal of the Mexican Chemical Society, 2010, Vol. 54(2), p. 92-97.
 47. Sposito G. *On the Surface Complexation Model of the Oxide-Aqueous Solution Interface*. Journal of Colloid and Interface Science, 1983, Vol. 91, p. 329.
 48. Goldberg S. *Adsorption Models Incorporated into Chemical Equilibrium Models*. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy. Special Publication 42. Chemical Equilibrium and Reaction Models. 1995, p. 75-95.
 49. Schroth B.K, Sposito G. *Surface charge properties of kaolinite*. Clays and Clay Minerals, 1997, Vol. 45, No. 1, p. 85-91.
 50. Schindler P.W., Stumm W. *The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals*. In *Aquatic Surface Chemistry*. W. Stumm, ed. New York, John Wiley and Sons. 1987, p. 83-110.
 51. Huertas F.J., Chou L., Wollast R. *Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part I. Surface speciation*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, Vol. 62, No. 3, p. 417-431.
 52. Tournassat C., Ferrage E., Poinssignon C., Charlet L. *The titration of clay minerals II. Structure-based model and implications for clay reactivity*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, Vol. 273, No. 1, p. 234-246.
 53. Avena M.J., De Pauli C.P. *Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, Vol. 202, p. 195-204.
 54. Guimarees V., Bobos I., Rocha F. *Acid-Base Properties of Ca-Montmorillonite from Benavila Region (Portugal)*. Comunicacoes Geologicas, 2014, Vol. 101, p. 791-794.
 55. Stadler M., Schindler P.W. *Modeling of H^+ and Cu^{2+} Adsorption on Calcium-Montmorillonite*. Clays and Clay Minerals, 1993, Vol. 41, p. 288-296.
 56. Stadler M., Schindler P.W. *The Effect of Dissolved Ligands on the Sorption of Cu(II) by Ca-Montmorillonite*. Clays and Clay Minerals, 1994, Vol. 42, p. 148-160.
 57. Nagy N.M., Konya J. *Acid-Base Properties of Bentonite Rocks with Different Origins*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, Vol. 295, p. 173-180.
 58. Kriaa A., Hamdi N., Srasra E. *Surface Properties and Modeling Potentiometric Titration of Aqueous Illite Suspensions*. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2008, Vol. 44, p. 217-229.

59. Liu W., Sun Z., Forsling W., Du Q., Tang H. *A Comparative Study of Surface Acide-Base Characteristics of Natural Illites from Different Origins*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, Vol. 219, p. 48-61.
60. Davis J.A., Hayes K.F. *Geochemical Processes at Mineral Surfaces: An Overview*. In *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. James A. Davis, Kim F. Hayes, Eds. ACS symposium series, Vol. 323. American Chemical Society, Washington, D.C. 1986, p. 2-18.
61. Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic chemistry introduction emphasizing. Chemical equilibria in natural waters*. John Wiley and Sons, Inc.: New York, 1981, 780 p.
62. van Slyke D.D. *On the measurement of buffer values and on the relationship of buffer value to the dissociation constant of the buffer and the concentration and reaction of the buffer solution*. Journal of Biological Chemistry, 1922, Vol. 52, p. 525-570.
63. Chen J.F., Xia Y.X., Choppin G.R. *Derivative analysis of potentiometric titration data to obtain protonation constants*. Analytical Chemistry, 1996, Vol. 68, p. 3973-3978.
64. Prelot B., Charmas R., Zarzycki P., Thomas F., Villieras F., Piasecki W., Rudzinski W. *Application of the theoretical I-pK approach to analyzing proton adsorption isotherm derivatives on heterogeneous oxide surfaces*. Journal of Physical Chemistry, 2002, Vol. B 106, p. 13280-13286.
65. Turner B.F., Fein J.B. *Protofit: A program for determining surface protonation constants from titration data*. Computers and Geosciences, 2006, Vol. 32, p. 1344-1356.
66. van Olphen H. *An introduction to Clay Colloid Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 1963.
67. van Raij B., Peech M. *Electrochemical peoperties of some oxosols and alfisols of tropics*. Soil Science Society of America Proceedings, 1972, Vol. 36, p.587-593.
68. Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing. Chemical equilibria in natural waters*. John Wiley and Sons, Inc., 1970, 583 p.
69. Wanner H., Albinsson Y., Karnland O., Wieland E., Wersion P., Charlet L. *The acid/base chemistry of montmorillonite*. Radiochimica Acta. 1994, Vol. 66/67, p. 157-162.
70. Avena M.J. *Acid-Base Behavior of Clay Surfaces in Aqueous Media*. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Third Edition. Taylor and Francis. 2015, p. 28-57.
71. 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.
72. Tombacz E., Nyilas T., Libor Z., Csanaki C. *Surface charge heterogeneity and aggregation of clay lamellae in aqueous suspensions*. Progress in Colloid and Polymer Science, 2004, Vol. 125, p. 206-215.
73. Davis L.A., Leckie J.O. *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1978, Vol. 67, p. 90-107.

74. Hohl H., Stumm W. *Interaction of Pb^{2+} with hydrous $\gamma-Al_2O_3$* . Journal of Colloid and Interface Science, 1976, Vol. 55, p. 281-288.
75. Stumm W., Kummert R., Sigg L. *A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces*. Croatica Chemica Acta, 1980, Vol. 53, p. 291-312.
76. Davis J.A., Leckie J.O. *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. III. Adsorption of anions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1980, Vol. 74, p. 32.
77. *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. Washington, D.C. 2005, 20555-0001.
78. Koretsky C.M., Sverjensky D.A., Sahai N. *Surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry: Implications for site densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy, and dissolution kinetics*. American Journal of Science, 1998, Vol. 298, p. 349-438.
79. Goldberg S., Sposito G. *A chemical model of phosphate adsorption by soils: I. Reference oxide minerals*. Soil Science Society of America Journal, 1984, Vol. 48, p. 772-778.
80. James R.O., Parks G.A. *Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties*. Surface and Colloid Science, 1982, Vol. 12, p. 119-216.
81. Goldberg S. *Use of surface complexation models in soil chemical systems*. Advances in Agronomy, 1992, Vol. 47, p. 233.
82. Pabalan R.T., Turner D.R., Bertetti F.P., Prikryl J.D. *Uranium VI sorption onto selected mineral surfaces: Key geochemical parameters*. In Adsorption of Metals by Geomedia: Variables, Mechanisms, and Model Applications. Jenne E.A. (Ed.). Academic Press, NY, 1998, p. 99-130.
83. Sverjensky D.A. *Standard states for the activities of mineral surface sites and species*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, Vol. 67, p. 17-28.
84. Kulik D. *Gibbs energy minimization approach to modeling sorption equilibria at the mineral-water interface: thermodynamic relations for multi-site-surface complexation*. American Journal of Science, 2002, Vol. 302, p. 227-279.
85. Schlegel M.L., Charlet L., Manceau A. *Sorption of metal ions on clay minerals II. Mechanism of Co sorption on hectorite at high and low ionic strength and impact on the sorbent stability*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, Vol. 220, p. 392-405.
86. Kraepiel A.M.L., Keller K., Morel F.M.M. *A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, Vol. 210, p. 43-54.
87. Avena M.J., Mariscal M.M., De Pauli C.P. *Proton binding at clay surfaces in water*. Applied Clay Science Journal, 2003, Vol. 24, p. 3-9.
88. Avena M.J., Cabrol R., de Pauli C.P. *Study of some physicochemical properties of pillared montmorillonites: acid-base potentiometric titrations and electrophoretic measurements*. Clays and Clay Minerals, 1990, Vol. 38, No. 4, p. 356-362.

89. Kraepiel A.M.L., Keller K., Morel F.M.M. *On the Acid Base Chemistry of Permanently Charged Minerals*. Environmental Science & Technology, 1998, Vol. 32, p. 2829-2838.
90. van Riemsdijk W.H., Bolt G.H., Koopal L.K., Blaakmeer J. *Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models*. Journal of Colloid and Interface Science, 1986, Vol. 109, p. 219.
91. Bolt G.H., van Riemsdijk W.H. *Ion adsorption on inorganic variable charge constituents*. In Soil Chemistry, Part B, Physicochemical Methods. Bolt G.H., Ed., Elsevier, Amsterdam. 1982, 459 p.
92. van Riemsdijk W.H., de Wit J.C.M., Koopal L. K., Bolt G.H. *Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models*. Journal of Colloid and Interface Science, 1987, Vol. 116, p. 51.
93. Hiemstra T., van Riemsdijk W.H., Bruggenwert M.G.M. *Proton adsorption mechanism at the gibbsite and aluminium oxide solid/solution interface*. Netherlands. Journal of Agricultural Science, 1987, Vol. 35, p. 281.
94. van Riemsdijk W.H., van der Zee S.E. *Comparison of models for adsorption, solid solution and surface precipitation*. In Interactions at the Soil Colloid- Soil Solution Interface, Bolt, G. H., Ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands. 1991, p. 241.
95. King E.J. *Acid-Base Equilibria*. Oxford, Pergamon Press, 1965, 341 p.
96. Martell A.E., Motekaitis R.J. *The Determination and Use of Stability Constants*. New York, VCH Publishers, 1988.
97. Harris D.C. *Quantitative Chemical Analysis*. New York, Freeman. 5th ed., 1998.
98. Borkovec M., Jonsson B., Koper G.J.M. *Ionization processes and proton binding in polyprotic systems: Small molecules, proteins, interfaces, and polyelectro lytes*. Surface and Colloid Science, 2001, Vol. 16, p. 99-339.
99. Manju K., Sugunan S. *Selective Methyl Tert-Butyl Ether Synthesis over Metal Exchanged Pillared Clays*. Journal of Porous Materials, 2005, Vol. 12, p. 323-336.
100. Ding Z., Klopogge J.T., Frost R.L., Zhu H.Y. *Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications*. Journal of Porous Materials, 2001, No. 8, p. 273-293.
101. Bergaya F., Aouad A., Mandalia T. *Pillared clays and clay minerals*. In Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (Eds). Elsevier Ltd. 2006, Vol. 1, Chapter 7.5, p. 393-421.
102. Tichit D., Mountassir Z., Figueras F., Auroux A. *Control of the acidity of montmorillonites pillared by Al-hydroxy cationic species*. In The Preparation of Catalysts V. Poncelet G., Jacobs P.A., Grange P., Delmon B. (Eds.). Elsevier, Amsterdam. 1991, p. 345-353.
103. Carrad K.A. *Introduction: Clay Structure, Surface Acidity, and Catalysis*. In Handbook of layered materials. Part I Clay Minerals. Scott M., Carrad K.A., Dutta P.K. (Eds). Marcel Dekker, Inc. New York Basel. 2004, p. 1-37.
104. Mishra T. *Transition Metal Oxide-Pillared Clay Catalyst*. Chapter 5. Synthesis to Application. In Pillared Clays and Related Catalysts. Gil A., Korili S.A., Trujilano R., Vicente M.A. (Eds). Springer Science-Business Media, LLC. 2010, p. 99-128.

105. Cool P., Vansant E.F. *Pillared Clays and Porous Clay Heterostructures*. In *Handbook of layered materials. Part II Other Layered Materials*. Scott M., Carrad K.A., Dutta P.K. (Eds). Marcel Dekker, Inc. New York Basel. 2004, p. 261-311.
106. Occelli M.L., Tindwa R.M. *Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars*. Clays and Clay Minerals, 1983, Vol. 31, No. 1, p. 22-28.
107. Lambert J.F., Poncelet G. *Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations*. Topics in Catalysis, 1997, No. 4, p. 43-56.
108. Schutz A., Stone W.E.E., Poncelet G., Fripiat J.J. *Preparation and characterization of bidimensional zeolitic structures obtained from synthetic beidellite and hydroxy-aluminum solutions*. Clays and Clay Minerals, 1987, Vol. 35(4), p. 251-261.
109. Vaughan D.E.W., Lussier R.J. *Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays (PILC)*. In Proc. 5th Int. Conf. Zeolites, Naples, 1980. L. V. C. Rees, ed. Heyden, London, p. 94-101.
110. Tomlinson A.G. *Characterization of Pillared Layered Structures*. Journal of Porous Materials, 1998, Vol. 5, p. 259-274.
111. Figueras F., Klapysa Z., Massiani P., Mountassir Z., Tichit D., Fajula F., Gueguen C., Bousquet J., Auroux A. *Use of competitive ion exchange for intercalation of montmorillonite with hydroxy-aluminum species*. Clays and Clay Minerals, 1990, Vol. 38(3), p. 257-264.
112. Moronta A. *Catalytic and adsorption properties of modified clay surfaces*. In Clay Surfaces: Fundamentals and Applications. F. Wypych and K.G. Satyanarayana (editors). Elsevier Ltd. 2004, p. 321-344.
113. Samprieri A., Fetter G., Bosh P., Bulbulian S. *Washing Effect on the Synthesis of Silica-Pillared Clays*. Journal of Porous Materials, 2004, Vol. 11, p. 157-162.
114. Sapag K., Giron R.L., Mendioroz S. *Proper stability in porous media based in a natural clay*. Granular Materials, 2001, Vol. 3, p. 131-135.
115. Tanabe K. *Solid acids and bases*. Kodansha, Tokyo, Academic Press, New York-London. 1970, 175 p.
116. Leofanti G., Tozzola G., Padovan M., Petrini G., Bordiga S., Zecchina A. *Catalyst characterization: applications*. Catalysis Today. 1997, Vol. 34, p. 329-352.
117. Alemdaroglu T. *Assessment of a suitable method to determine the surface acidity of bentonite samples*. Communications Faculty of Sciences University of Ankara, Series B, 2002, Vol. 48, No. 1, p. 15-24.
118. Fatimah I., Wang S., Wijaya K., Narsito. *A Comparative Study on Aluminium Pillared Smectite Synthesis from Synthetic Saponite and Indonesian Montmorillonite*. American Journal of Chemical Engineering, 2008, Vol. 8, No. 1, p. 70-78.
119. Dehou S.C., Wartel M., Recourt P., Revel B., Boughriet A. *Acid Treatment of Crushed Brick (from Central African Republic) and its Ability (After FeOOH Coating) to Adsorb Ferrous Ions from Aqueous Solutions*. The Open Materials Science Journal, 2012, Vol. 6, p. 50-59.
120. Souza J., Nagaraju N. *A study on the catalytic activity of zirconia and its modified forms in the preparation of benzyl acetate*. The Indian Journal of Chemistry. 2001, Vol. 40B, p. 266-268.

121. Yurdacoc M., Akcay M., Tonbul Y., Yurdacoc K. *Acidity of Silica-Alumina Catalysts by Amine Titration Using Hammett Indicators and FT-IR Study of Pyridine Adsorption*. Turkish Journal of Chemistry, 1999, Vol. 23, p. 319-327.
122. Yamanaka S., Hattori M. *Clays pillared with ceramic oxides*. Chemistry of microporous crystals. Proceedings of the International Simposium on Chemistry of microporous crystals. Tokyo, June 26-29 1990. Tokyo 1991, p. 89-96.
123. Zhu H.Y., Ma Q., Lu G.Q. *Influence of Heat Treatments on the Pore and Adsorption Characteristics of Sodium Doped Alumina Pillared Bentonite*. Journal of Porous Materials, 1999, Vol. 6, p. 135-142.
124. Occelli M.L., Lester J.E. *Nature of active sites and coking reactions in a pillared clay mineral*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development 1985, Vol. 24, p. 27-32.
125. Fatimah Is., Narsito, Wijaya K. *Controlling factor in alumina pillared saponite and alumina pillared montmorillonite synthesis*. Indonesian Journal of Chemistry, 2009, Vol. 9(1), p. 6 -12.
126. Benjelloun M., Cool P., Van Der Voort P., Vansant E.F. *Template extraction from porous clay heterostructures: Influence on the porosity and the hydrothermal stability of the materials*. Physical Chemistry and Chemical Physics, 2002, No. 4, p. 2818-2823.
127. Atkins P.W. *Tratat de chimie fizică*. București, editura Tehnica, 1996.
128. Alvarez-Silva M., Uribe-Salas A., Mirnezami M., Finch J.A. *The point of zero charge of phyllosilicate minerals using the Mular–Roberts titration technique*. Minerals Engineering, 2010, Vol. 23, p. 383-389.
129. Parks G.A. *Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. Equilibrium concepts in natural water systems*. Advances in Chemistry Series, No. 67, American Chemical Society, Washington, D.C., 1967, p. 121.
130. Sposito G. *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford University Press, 2004, 256 p.
131. Wen X.H., Du Q., Tang H.X. *Surface complexation model for the metal species adsorption on natural sediment*. Environmental Science & Technology, 1998, Vol. 32, p. 870-875.
132. Huang C.P. *The surface acidity of hydrous solids*. In Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces. Anderson M. A. and Rubin A. J. (Eds). Ann Arbor Science, MI, 1981.
133. Kavanagh B.V., Posner A.M., Quirk J.P. *Effect of polymer adsorption on the properties of the electrical double layer*. Faraday Discussions of the Chemical Society, 1975, Vol. 59, p. 242.
134. Hingston F.J., Posner A. M., Quirk, J.P. *Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes*. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 1972, Vol. 23, p. 177.
135. Appel C., Ma L.Q., Rhue D., Kennelley E. *Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility*. Geoderma, 2003, Vol. 113, p. 77-93.
136. Duc M., Gaboriad F., Thomas F. *Sensitivity of the acid–base properties of clays*

- to the methods of preparation and measurement. I. Literature review. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, Vol. 289, No. 1, p. 139-147.
137. Kosmulski M. *pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, Vol. 337, p. 439-448.
 138. 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*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, Vol. 289, p. 148-156.
 139. Tombacz E., Szekeres M. *Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite*. *Applied Clay Science*, 2006, Vol. 34, p. 105-124.
 140. Noh J.S., Schwartz J.A. *Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, Vol. 130, p. 157-164.
 141. Park J., Regalbuto J.R. *A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, Vol. 175, p. 239-252.
 142. Preocanin T., Kallay N. *Application of mass titration to determination of surface charge of metal oxides*. *Croatica Chemica Acta*, 1998, Vol. 71 (4), p. 1117-1125.
 143. Preocanin T., Kallay N. *Point of zero charge and surface charge density of TiO₂ in aqueous electrolyte solution as obtained by potentiometric mass titration*. *Croatica Chemica Acta*, 2006, Vol. 79 (1), p. 95-106.
 144. Stathi P., Papadas I.T., Telepidou A., Deligiannakis Y. *Heavy-metal uptake by a high cation-exchange-capacity montmorillonite: The role of permanent charge sites*. *Global NEST Journal*, 2010, Vol. 12, No. 3, p. 248-255.
 145. Cardenas-Pena A.M., Ibanez J.G., Vasquez-Medrano R. *Determination of the point of zero charge for electrocoagulation precipitates from an iron anode*. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, No. 7, p. 6142-6153.
 146. Helmy A.K., Ferreira E.A., de Bussetti S.G. *Cation exchange capacity and condition of zero charge of hydroxy-Al montmorillonite*. *Clays and Clay Minerals*, 1994, Vol. 42, No. 4, p. 444-450.
 147. Indraratne S.P., Goh Tee Boon, Hawthorne F.C., Oscarson D.W. *Characterization of interlayered clay minerals*. *Proc. of 39th Annual Meetings of the Manitoba Society of Soil Science*, 1996, Vol. 39, p. 131-142.
 148. Tombacz E., Csanaky C., Illes E. *Polydisperse fractal aggregate formation in clay mineral and iron oxide suspensions, pH and ionic strength dependence*. *Colloid and Polymer Science*, 2001, Vol. 279, p. 484-492.
 149. Hayes K.F., Leckie J.O. *Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1987, Vol. 115, p. 564-572.
 150. Fokkink L.G.J., De Keizer A., Lyklema J. *Temperature dependence of the electrical double layer on oxides: Rutile and hematite*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, Vol. 127, p. 116-131.

Capitolul VI. APLICĂRI

VI.1. Domenii de aplicare a adsorbanților intercalați

Utilizarea intensă a mineralelor argiloase a început în primele decenii ai secolului XX, odată cu dezvoltarea industriei petrochimice. De asemenea, în mod special s-a început aplicarea lor în calitate de catalizatori acizi la efectuarea unui spectru larg de reacții organice (alchilări, izomerizări, esterificări etc.), utilizarea ca aditivi în polimeri, oxidări selective, cracarea deșeurilor materialelor plastice etc. [1,2,5].

Pentru aplicări, argilele sunt modificate, mai frecvent fiind activate cu acizi sau impregnate cu metale (Cu, Fe, Ti, Pd etc.), dirijând în așa mod caracterul acid de tip Brønsted sau Lewis pe suprafață, ceea ce permite obținerea catalizatorilor uni- și/sau multi-funcționali [5].

În ultimele decenii au început cercetări foarte intense pe plan global în vederea sintezelor unei generații noi de materiale, cu un nano-design dirijabil al proprietăților sorbționale-structurale. Aceste materiale sunt obținute prin interstratificarea mineralelor argiloase, îndeosebi din grupa smectitelor cu proprietăți de dilatare pronunțate, cu specii oligomerice obținute prin hidroliza hidraților oxizilor cationilor multivalenți. Pentru sinteza argilelor intercalate pot fi folosiți oligomerii de Fe, Cr, Ni, Co, mai frecvent fiind folosiți oligomerii de Al, grație formării unui spectru foarte larg de specii hidrolizate. Selectivitatea catalitică a montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu poate fi majorată considerabil incorporând suplimentar în catalizator ionii metalelor de tranziție, asemenea exemple fiind numeroase în literatură [3-9].

Actualmente deja există un spectru larg de posibilități pentru modificări structurale, compoziționale și de textură a mineralelor argiloase modificate, dirijând proprietățile și reactivitatea lor, în mod special direcționând activitatea catalitică [4,10-13].

Activitatea catalitică a argilelor „pilonate” („pivotate”) se datorează

modificărilor acidității suprafeței mineralului și/sau introducerii unor poziții (centri) active în procesul intercalării oligomerilor, de aceea procedeul utilizat devine un factor crucial în formarea caracteristicilor finale a produsului [14]. Grație îmbunătățirii proprietăților (majorarea suprafeței specifice, volumului porilor, stabilității termice, caracteristicilor acide), în comparație cu argilele inițiale folosite pentru sinteze, adsorbanții intercalați pot fi utilizați în calitate de catalizatori acizi la efectuarea unui spectru larg de reacții și sinteze chimice fine, exemple fiind reacții de hidroxilare, disproporționare, esterificare, alchilare, izomerizare, aromatizare, hidrogenizare etc. [1,3-5,14-24].

Activarea acidă a smectitelor în prealabil, până a fi supuse intercalării cu soluții oligomerice, prezintă o modalitate perspectivă pentru modificarea produșilor intercalați [2]. În funcție de condițiile activării, se modifică caracteristicile fizico-chimice a produșilor. Actualmente sunt cunoscute mai multe produse comerciale de montmorilonite activate cu acizi (de exemplu, K10, KSF, KS, Filtrol-24, KP10 [2]).

Un domeniu foarte perspectiv de aplicare a argilelor „pilonate” este utilizarea lor în calitate de catalizatori în producerea bio-combustibilului din uleiuri vegetale, folosind uleiuri de palmier, soia, floarea soarelui sau rapiță. Există câteva posibilități pentru conversia uleiurilor vegetale în combustibil utilizabil, cea mai reușită fiind aplicarea reacțiilor catalitice de cracare, efectuând conversia componentelor macromoleculare din uleiuri în fracții cu mase moleculare mai mici, aplicabile în calitate de combustibil [4]. Mecanismul reacțiilor este foarte complex și există deocamdată anumite incertitudini. Cu toate acestea, grație multi-funcționalității adsorbanților intercalați, anume acestei categorii de catalizatori se atribuie perspectiva de aplicare în această direcție [1].

Alt domeniu, considerat foarte perspectiv de aplicare a argilelor „pilonate”, este utilizarea în calitate de catalizatori pentru reducerea catalitică selectivă a oxizilor de azot (NO_x) din emisiile stațiilor electrice. În funcție de procedeul aplicat pentru sinteza catalizatorilor, pot fi aplicați diferiți reducători (metan, propilenă, amoniac etc.), deși încă există anumite incertitudini [1].

În ultimul timp se atrage o atenție deosebită în vederea mineralizării complete a poluanților organici din ape, tehnologiile fiind numite tratări avansate a apelor uzate (TAAU) sau procese oxidative avansate (*advanced oxidation processes*, AOPs), iar design-ul lor tehnologic este analizat sub diferite aspecte în literatură [25].

Metodele principale, aplicate în cadrul tehnologiilor TAAU, sunt oxidarea fotocatalitică omogenă sau eterogenă folosind oxigen, ozon, peroxid de hidrogen sau în îmbinare. Oxidarea fotocatalitică eterogenă cu peroxid de hidrogen, numită oxidarea umedă catalitică cu peroxid de hidrogen (*OUCP*) este efectuată în prezența argilelor „pilonate” cu oxizi ai diferitor metale (Al, Cu, Cr, Fe, Ru, Ti etc.) și prezintă o tehnologie TAAU considerată foarte perspectivă de aplicare a argilelor „pilonate” [5,26-30].

Peroxidul de hidrogen este considerat un agent de oxidare non-toxic pentru mediul ambiant, favorizând oxidarea completă a poluanților până la CO_2 . Oxidarea cu H_2O_2 în prezența argilelor „pilonate” a fost testată pentru eliminarea/oxidarea fenolului (ca model a compușilor aromatici prezenți în diferite categorii de ape uzate) [28,31-34], acizilor *p*-coumaric și *p*-hidroxibenzoic (ca modele a compușilor fenolici în unele categorii de ape uzate din industria agro-alimentară) [26,29], toluenului [35], coloranților [8,33,36,37-40]. Oxidarea în prezența montmorilonitului „pilonat” a fost testată pentru tratarea diferitor categorii de ape uzate, de exemplu provenite de la întreprinderile textile, prelucrarea lemnului, de producere a vopselelor, coloranților, hârtiei etc. [8,26,33]. Avantajele aplicării argilelor „pilonate” sunt net superioare, în comparație cu alte categorii de catalizatori, permițând eliminarea selectivă a substanțelor organice și avantajând costul purificării apelor uzate [1,5].

În ultimul timp se acordă o atenție mare, în vederea sintezei adsorbanților prin intercalare cu diferiți compuși organici, utilizarea lor fiind considerată foarte perspectivă pentru remedierea sistemelor acvatice poluate [41,42].

O categorie aparte prezintă apele uzate provenite de la unele întreprinderi alimentare (de exemplu, de producere a uleiurilor din măslina, fabricilor de bere, vin, sucuri din citrice), conținând compuși polifenolici toxici și slab biodegradabili. Pentru oxidarea completă a acestor poluanți se aplică oxidarea umedă catalitică cu peroxid de hidrogen în prezența montmorilonitului „pilonat”, folosind ca soluții modele acizii *p*-coumaric, *p*-hidroxibenzoic [7,26,27,29] sau fenol [28,31,39]. Tehnologia *OUCP* (*oxidarea umedă catalitică cu peroxid de hidrogen*) a fost testată, de asemenea, pentru oxidarea completă a compușilor organici clorurați, cum sunt agro-chimicalele din ape (de exemplu, erbicidelor fenil-ureice, monuron și izoproturon [6,43]), compușii policlorurați ai difenilului (folosiți în industria electronică sau componente în lacuri, cleiuri, materiale plastice) [9], clor-derivații metanului, fenolului, substanțelor humice (proveniți

la etapa de dezinfectare a apei cu clor în tehnologiile de potabilizare) [5,44].

Adsorbanții intercalați posedă o structură poroasă mult mai dezvoltată, în comparație cu alți adsorbanți minerali, ceea ce face foarte atractivă utilizarea lor în calitate de membrane pentru separarea gazelor, schimb ionic, sorbția compușilor organici [5]. Acest domeniu de aplicare este avantajos, atât din punct de vedere economic cât și ecologic, de exemplu pentru controlul și evitarea deversărilor pesticidelor, erbicidelor și altor agro-chimicale în mediul acvatic.

Adsorbanții intercalați sunt utilizați pentru purificarea apelor uzate, poluate cu metale grele. Al-montmorilonitul intercalat a fost testat pentru purificarea apelor uzate poluate cu metale grele, de exemplu Cr, Ni, Pb [45] și Cd [47]. Sorbția metalelor alcaline (Li, Na, K, Rb și Cs) pe montmorilonit (intercalat în mod special) a fost studiată în [118], în alte cazuri montmorilonitul bogat în conținut de Zn s-a aplicat cu succes pentru eliminarea unui șir de metale (Pb, Cd, Cu și Zn) din soluții apoase [194].

Diminuarea poluării mediului acvatic cu metale toxice continue a fi în atenția cercetătorilor. În mod special se atrage atenția asupra remedierii ecosistemelor contaminate cu radionuclizi, managementului apelor uzate nucleare și elaborării unor noi materiale, inclusiv pe baza montmorilonitelor intercalate cu oligomeri de aluminiu. Deși s-au înregistrat anumite succese în această direcție, de exemplu pentru eliminarea Cs¹³⁷ [195] și Sr⁹⁰ [196], eficientizarea procedeele rămâne în continuare în atenția cercetătorilor.

În mod deosebit se evidențiază aplicarea modelelor complexșilor pe suprafață (MCS). Cum s-a menționat în Cap. V, prin integrarea modelelor de formare a grupărilor funcționale pe suprafață (*modelele protonării/complexării, MPC*) și modelelor electrostatice a stratului dublu la interfața mineral – soluție (modelele Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern, Stern-Grahame), se obțin modelele complexșilor pe suprafață (MCS) în diferite variante. Modelele mai frecvent aplicate pentru studiul proprietăților de suprafață a mineralelor argiloase, inclusiv stratului dublu electric, sunt modelul capacității constante și modelul stratului difuz, modelul „simplu” Stern și modelul stratului triplu. Aplicarea modelelor MCS deschid noi perspective în vederea predicției și modelării adsorbției radionuclizilor [116,124,117]. Studiul sorbției radionuclizilor pe suprafața mineralelor argiloase, de exemplu Np(V), Pu(V) și Pa(V), aplicând modelele complexșilor pe suprafață (MCS), prezintă interes și din punctul de vedere al diminuării efectelor migrării radionuclizilor din apele subterane [197].

VI.2. Oxidarea coloranților

Oxidarea coloranților prezintă o tehnologie TAAU (*tratări avansate a apelor uzate*) considerată foarte perspectivă de aplicare a argilelor „pilonate” [5,26-30].

Oxidarea catalitică cu H_2O_2 în prezența diferitor catalizatori a fost testată pentru oxidarea diferitor coloranți din soluții model sau ape uzate provenite de la întreprinderile textile și de producere a coloranților [8,26,33,35,37-40,48-50].

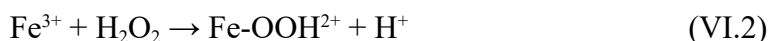
Eficiența eliminării/decolorării coloranților din diferite clase a fost testată în diferite sisteme, incluzând reacția Fenton, tratare H_2O_2 /UV-iradiere, ozonare, Fe(III)-oxalat-fotooxidare, TiO_2 /UV-fotocataliză. Oxidarea foto-Fenton s-a dovedit cea mai eficientă pentru unii coloranți (fiind mult mai rapidă decât TiO_2 /UV-fotocataliza [51,52]), totuși se dovedește inefficientă sau parțial asigură distrucția unor coloranți, mai cu seamă din clasa trifenilmetanilor [50].

Principiul procedurii oxidării coloranților cu H_2O_2 în prezența catalizatorilor solizi este mai divers, cu monitorizarea foto-iradierii (în ultraviolet [8,36,53-57] sau solară [37,60,64,65]) ori fără o monitorizare specială [25,58,59,67,68]. Reacția se efectuează mai frecvent la temperatura de cameră, iar soluția de peroxid se adaugă, fie continuu (la o viteză mică [29,39]) sau toată la începutul reacției [37,38,54,57,58].

Oxidarea catalitică omogenă Fenton se efectuează, utilizând peroxid de hidrogen în calitate de oxidant, în prezența ionilor Fe^{2+} în calitate de catalizator. Mecanismul procesului Fenton este foarte complex, pentru descrierea lui fiind enumerate în literatură un șir de ecuații [28,30,54,59]. În ansamblu, acest proces poate fi prezentat prin câteva etape principale [30]. La prima etapă, din interacțiunea H_2O_2 și Fe^{2+} în mediu acid rezultă radicalii de hidroxil (OH^*), care în continuare atacă compușii organici prezenți în soluție:



Întrucât ionii Fe^{2+} au rolul de catalizator, aceștea trebuie regenerați, ceea ce mai probabil se produce după următoarea schemă:



Procesul foto-Fenton, în ansamblu, este apropiat procesului Fenton, aplicând suplimentar iradierea soluției cu raze ultraviolete sau solare. La fotoliza

ionilor Fe(III) în mediu acid, se obțin ionii Fe(II), care interacționând cu peroxidul de hidrogen generează radicalii de hidroxil, conform reacției Fenton [30,56]:



Grație generării ionilor Fe(II) în rezultatul reacției (VI.4), procesul de foto-reducere devine o sursă suplimentară de radicali de hidroxil, în comparație cu procesul „simplu” Fenton.

De rând cu ionii Fe(III), alte metale de tranziție de asemenea pot fotocataliza reacțiile (VI.4) și (VI.5). De exemplu, sistemul de reacții folosind Cu(II) în calitate de catalizator foto-Fenton, este similar situației folosind Fe(III), de aceea procesul este definit în literatură ca fiind *de tipul* foto-Fenton (*photo-Fenton-like reaction*) [30,54,56].

Procesele foto-Fenton și de tipul foto-Fenton prezintă procese omogene și, de rând cu avantajele lor evidente pentru eliminarea poluanților organici, au anumite dezavantaje, incluzând formarea reziduurilor cu mari cantități de metale și pierderea catalizatorului [30,54]. De aceea, actualmente se atrage o atenție mare la elaborarea proceselor eterogene foto-Fenton și de tipul foto-Fenton. În calitate de catalizatori pot fi folosite minereuri de fier conținând Fe(III), de exemplu hematit, goetit sau magnetit. Altă modalitate este de a încorpora Fe(III) pe diferite suporturi (de exemplu zeoliți, polimeri), preferințe dându-se însă mineralelor argiloase.

Încorporarea Fe(III) în mineralele argiloase poate fi efectuată folosind diferite strategii [30,58]. Cea mai simplă metodă este încorporarea prin schimb cationic, dar cantitățile de fier introduse sunt prea mici pentru a asigura condiții catalitice optime. Argilele „pilonate”, obținute prin intercalarea (hidr)oxi-Fe(III) policationilor, se dovedesc mai efective, dar condițiile de obținere a speciilor polimerice și structura polimerilor nu sunt stabilite complet.

Policationii (hidr)oxi-Al(III) ($[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ sau Al_{13} ori cationii Keggin) au o stabilitate mai înaltă, de asemenea structura lor și condițiile de sinteză sunt bine definite. De aceea, co-polimerizarea Al^{3+} și Fe^{3+} prezintă o metodă atractivă de încorporare a ionilor de fier. Deși însăși interpretarea naturii policationilor formați (este polimerizare aparte sau sunt substituții izomorfe a ionilor Al^{3+} cu Fe^{3+} în cadrul cationilor Keggin) este controversată în literatură, mai important este faptul că ionii de fier pot fi încorporați în structura mineralelor

argiloase (în spațiul inter-lamelar), majorându-se astfel proprietățile catalitice a solizilor [30].

Dezavantajul co-polimerizării Al^{3+} și Fe^{3+} constă în dificultatea controlului cantităților de fier încorporate în argilă. De aceea, în varianta alternativă, la prima etapă se efectuează intercalarea argilei cu policationii Keggin (Al_{13}), apoi după calcinare se efectuează impregnarea argilei „pilonate” cu ioni Fe^{3+} , urmată din nou de calcinare a produsului. Mai multe exemple de aplicare a argilelor „pilonate” (inclusiv, Cu-Al-montmorilonit) în procese de tipul foto-Fenton (pentru degradarea diferitor poluanți în sisteme model sau ape uzate reale, inclusiv coloranților și pigmentilor, decolorarea uleiurilor etc.) sunt enumerate în sinteza bibliografică recentă [30]. Utilizarea Cu-Al-montmorilonit în calitate de catalizator foto-Fenton (în locul Fe-Al-montmorilonit) are avantajul de a păstra activitatea catalitică într-un interval de pH mai larg (până la pH-ul cca 7), ceea ce permite tratarea apelor contaminate cu poluanți organici, fără necesitatea ajustării pH-ului.

Procesul foto-Fenton (eterogen [8,36] sau omogen [53,54]) este aplicat prin iradierea soluției cu raze ultraviolete (folosind diferite lămpi de iradiere), ceea ce este destul de costisitor. Utilizarea luminii solare pentru efectuarea acestei reacții ar fi mult mai rentabilă pentru aplicare la scară industrială [25,30,37,60].

În mod similar proceselor omogene Fenton și de tipul Fenton, în procesele eterogene alte metale de tranziție de asemenea pot cataliza reacțiile de oxidare a coloranților cu peroxid de hidrogen, de exemplu folosind oxid de cupru în calitate de catalizator [61] sau sărurile metalelor de tranziție în prezența acidului ascorbic și peroxidului de hidrogen [48]. În ultimul caz, șirul activității catalitice de oxidare a coloranților corespunde $\text{Co(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mn(II)}$. Impregnarea umedă a oxidului de aluminiu ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) cu săruri (nitrați, acetati) de Cu(II), Ni(II), Mn(II) și Zn(II), urmată de calcinarea produșilor la temperatura de 450°C , de asemenea duce la obținerea unor catalizatori efectivi pentru oxidarea coloranților cu peroxid de hidrogen [49].

Utilizarea sistemelor de tipul Cu(II)-acid ascorbic- H_2O_2 [48], Cu(II)-piridină- H_2O_2 [50] sau Fe(III)-EDTA- H_2O_2 [62] se dovedește eficientă pentru oxidarea coloranților, agentul de oxidare fiind considerați radicalii de hidroxil (OH^*) generați în aceste sisteme.

Acțiunea acidului ascorbic în sisteme de tipul Fe(III)-acid ascorbic- H_2O_2 sau Cu(II)-acid ascorbic- H_2O_2 este complexă [63]. Similar reacției Fenton, oxidarea acidului ascorbic duce la generarea radicalilor de hidroxil (OH^*).

Grație proprietăților reducătoare, acidul ascorbic manifestă proprietăți antioxidante pronunțate, inhibând oxidarea altor molecule prin eliminarea radicalilor liberi ca intermediari în reacția în lanț de oxidare. Paradoxal, dar acidul ascorbic manifestă și proprietăți pro-oxidante, manifestate prin reducerea ionilor metalelor Fe^{3+} și Cu^{2+} până la Fe^{2+} și Cu^+ , ciclul redox al acestor metale/catalizatori fiind considerat esențial în oxidarea compușilor organici.

În general, pentru asigurarea condițiilor pro-oxidante sunt necesare concentrații mici de acid ascorbic, asigurând astfel o reacție mai profundă de oxidare radicalică în lanț, în vreme ce pentru asigurarea condițiilor antioxidante sunt necesare concentrații mai înalte [63]. Concentrația metalelor/catalizatori este de asemenea importantă. La concentrații foarte mici a metalelor/catalizatori acidul ascorbic de regulă manifestă proprietăți antioxidante, însă pe măsura creșterii concentrației metalelor proprietățile pro-oxidante a acidului ascorbic se intensifică.

VI.3. Oxidarea metiloranjului

Lista coloranților supuși studiilor este foarte variată, totuși se dă preferință selectării unor *coloranți model*, ca reprezentanți cu o structură mai simplă anumitei clase de coloranți. În acest scop, deseori este aplicat colorantul metiloranj (MO), ca model a azo-coloranților anionici (sulfonați) non-biodegradabili, cu o structură mai simplă pentru identificarea produșilor intermediari și finali, de asemenea factorilor de influență asupra cineticii procesului [64]. Oxidarea catalitică (omogenă sau eterogenă) a metiloranjului a fost studiată în mai multe lucrări, în scopul optimizării condițiilor [55-57,64,65].

În funcție atât de condițiile experimentale (concentrațiile reactivilor, raport solid:lichid etc.) cât și catalizatorii utilizați, raportul optim molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MO}]$ folosit pentru decolorarea/oxidarea metiloranjului (MO, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) diferă, de exemplu fiind stabilit de ordinul 60:1 conform [57] sau de ordinul 300:1 conform [48], ceea ce implică determinarea experimentală a raportului pentru condițiile concrete.

Acțiunea iradierii cu raze UV (fără catalizator și H_2O_2) sau tratării doar cu H_2O_2 (fără catalizator și iradiere UV) se dovedește neglijabilă chiar după 3 zile de tratare a metiloranjului [57]. Iradierea cu raze solare (modelare în lipsa catalizatorului) de asemenea demonstrează stabilitatea înaltă a colorantului [64].

Rezultatele prezentate în figura VI.1 de asemenea indică stabilitatea înaltă a metiloranjului. Pentru urmărirea dinamicii reacției, s-au analizat spectrele UV-VIS în domeniile corespunzătoare maximelor absorbției colorantului, λ cca 460 nm pentru monitorizarea decolorării și cca 270 nm, pentru monitorizarea degradării (destrucției) structurii aromatice [37,48].

Eficiența decolorării (ED, %), estimată din diminuarea maximului absorbției colorantului (λ cca 460 nm), atinge doar 7% după 3 zile de contactare a colorantului cu H_2O_2 la raportul molar $[H_2O_2]/[MO]$ 300:1 și doar 13% după contactare timp de 1 oră cu H_2O_2 la raportul de masă 1500:1 (Fig. VI.1).

Efectuând în mod similar reacția, fără a adăuga peroxid de hidrogen, s-a urmărit decolorarea colorantului în aceste condiții pe H-Al-Cu-montmorilonitul Ascangel intercalat competitiv (calcinat la 350°C și trecut în continuare în H-formă). Eficiența decolorării metiloranjului (ED, %) atinge cca 35% după 1 oră de contactare, practic fără schimbări în continuare (Fig. VI.2).

În figurile VI.3 și VI.4 sunt prezentate spectrele UV-VIS a metiloranjului după oxidare cu H_2O_2 , la diferite raporturi $[H_2O_2]/[MO]$, în prezența H-formei Al-Cu-montmorilonitului Ascangel intercalat competitiv. Eficiența decolorării colorantului crește pe măsura majorării raportului $[H_2O_2]/[MO]$, la raportul de masă 1500:1, atingând 80-93% după doar 30 min de contactare, ceea ce constituie o eficiență mult mai înaltă în comparație cu rezultatele obținute în modelările în lipsa H_2O_2 sau adsorbantului (Fig. VI.1, VI.2).

Procedeul aplicat în aceste studii a fost următorul [66]. Într-un balon (250 mL), prevăzut cu refrigerent de reflux și agitator magnetic, s-au introdus catalizatorul și soluția de colorant în raport solid:lichid 1,5:1 (cca 0,15 g montmorilonit intercalat și 100 ml soluție de colorant cu o concentrație de cca. 20 mg/L), agitând pentru omogenizarea suspensiei și stabilizare cca 30-40 min la temperatura de cameră, fără o monitorizare specială a iradierii solare (cum se procedează în mai multe lucrări [25,58,59,67,68]). În continuare, s-a adăugat soluție de H_2O_2 la diferite raporturi $[H_2O_2]/[MO]$, pentru stabilirea raportului molar optim. Continuând agitarea, pentru urmărirea dinamicii reacției, la anumite intervale de timp s-au prelevat alicote și, după filtrare prin filtru membranic (0,45 μ m), au fost obținute spectrele UV-VIS. Înregistrarea spectrelor s-a efectuat folosind în calitate de martor apa distilată, întrucât prezența H_2O_2 și a produșilor intermediari de la oxidarea MO practic nu influențează spectrul de absorbție al acestui colorant [57].

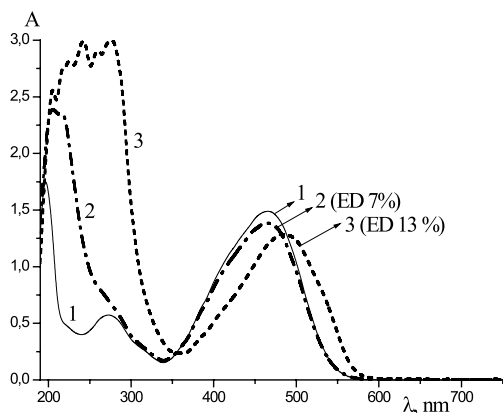


Fig. VI.1. Spectrele UV-VIS a metiloranjului inițial (1), după contactare (3 zile) cu H₂O₂ la raportul molar [H₂O₂]/[MO] 300 : 1 (2) și după contactare timp de 1 oră cu H₂O₂ la raportul de masă 1500 : 1 (3).

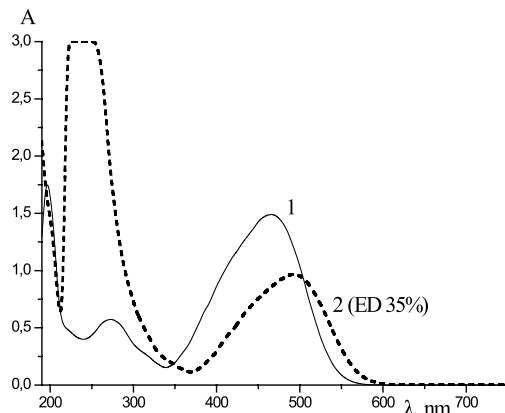


Fig. VI.2. Spectrele UV-VIS a metiloranjului inițial (1) și după contactare timp de 1 oră (2) cu H-Al-Cu-montmorilonitul Ascengel intercalat competitiv (calcinat la 350°C și trecut în continuare în H-formă).

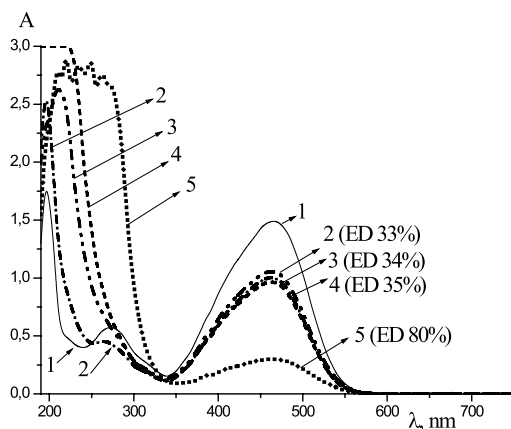


Fig. VI.3. Spectrele UV-VIS a metiloranjului inițial (1) și după oxidare cu H₂O₂ în prezența H-formei Al-Cu-montmorilonitului Ascengel intercalat competitiv (după intercalare calcinat la 350°C). Raporturi molare [H₂O₂]/[MO] 60 : 1 (2), 300 : 1 (3), 600 : 1 (4), raport de masă 1500 : 1 (5). Contactare 30 min.

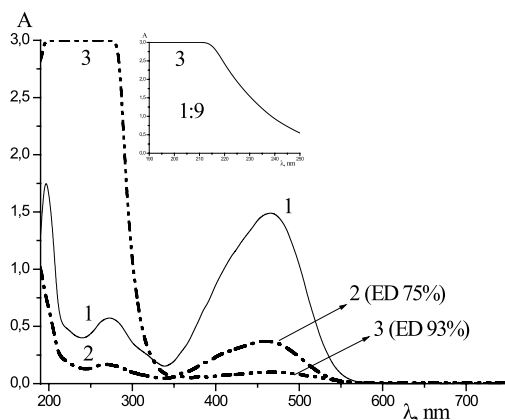


Fig. VI.4. Spectrele UV-VIS a metiloranjului inițial (1), după contactare (2) cu H-Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv (după intercalare calcinat la 450°C) și după oxidare (3) cu H₂O₂ în prezența catalizatorului. Raport de masă [H₂O₂]/[MO] 1500 : 1. Contactare 30 min. Insert – diluție 1:9.

Eficiența decolorării/destrucției (ED, %) colorantului s-a estimat conform expresiei:

$$ED, \% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \quad (VI.6)$$

în care C_0 și C_t prezintă concentrațiile inițiale și după contactare anumit timp.

Decolorarea (și/sau adsorbția) colorantului (a, mg/g) pe montmorilonitul intercalat s-a urmărit, efectuând în mod similar reacția, fără a adăuga peroxid de hidrogen (pentru păstrarea raportului solid : lichid, s-a adăugat doar apă distilată).

Condițiile de pregătire a adsorbanților (raportul OH^-/Al^{3+} aplicat pentru prepararea soluțiilor oligomerice, modul de intercalare, temperatura de calcinare a produșilor) influențează asupra proprietăților sorbționale și eficienței catalitice pentru decolorarea colorantului.

Al-montmorilonitul intercalat convențional la raportul molar inițial OH^-/Al^{3+} 2:1 posedă proprietăți sorbționale mai înalte (Fig. VI.5, VI.6), de asemenea o eficiență catalitică mai înaltă de oxidare a metiloranjului în prezența H_2O_2 (ED = 94%). De menționat, că adsorbantul posedă aciditate de tipul Brønsted mai pronunțată (Cap. V).

Un procedeu eficace de estimare comparativă a activității catalitice a sistemelor supuse analizei, inclusiv mineralelor argiloase, prezintă efectul chemi-luminiscentei luminolului.

Schema mecanismului, conform [69-71], emanării chemi-luminiscentei luminolului în mediu bazic în prezența unui agent de oxidare (O_2 , H_2O_2), cu formarea di-anionului amino-ftalat și emisia unei cuante de lumină, este prezentată în schema VI.1. Metalele de tranziție (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+}) catalizează descompunerea peroxidului de hidrogen, cu formarea radicalilor (OH^* , HO_2^* , O_2^*), care participă la oxidarea luminolului, catalizând astfel efectul chemi-luminiscentei [72].

Procedeu aplicat pentru înregistrarea chemi-luminiscentei a fost următorul [66]. S-a utilizat sistemul generator de chemi-luminescență luminol - H_2O_2 , în prezența soluției tampon Tris-HCl. La cca 0,001 g de probă în cuve de plastic s-au adăugat 200 μ L luminol (LH, 10^{-4} M), 600 μ L soluție tampon Tris-HCl (pH 8,72) și 100 μ L H_2O_2 10^{-4} M. După 10 sec de agitare, s-a înregistrat evoluția semnalului chemi-luminescent la intervale de 10 sec, utilizând lumino-metrul GLOMAX 20/20 luminometer (Promega Corporation).

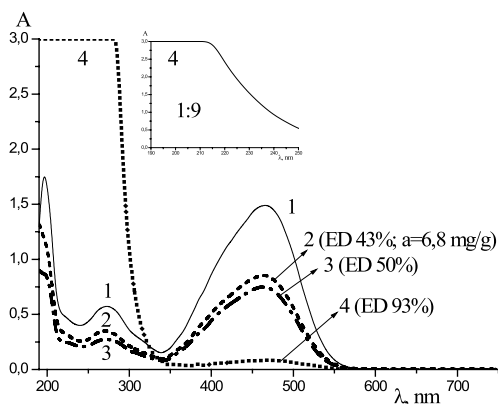


Fig. VI.5. Spectrele UV-VIS a metiloranului inițial (1) și după contactare (2) cu H-Al-montmorilonit intercalat convențional (raport $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 1,5:1, după intercalare calcinat la 450°C). Eficiența destrucției cu H_2O_2 în prezența catalizatorului la raportul molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MO}]$ 300 : 1 (3) și la raportul de masă $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MO}]$ 1500 : 1 (4). Contactare 30 min. Insert – diluție 1:9.

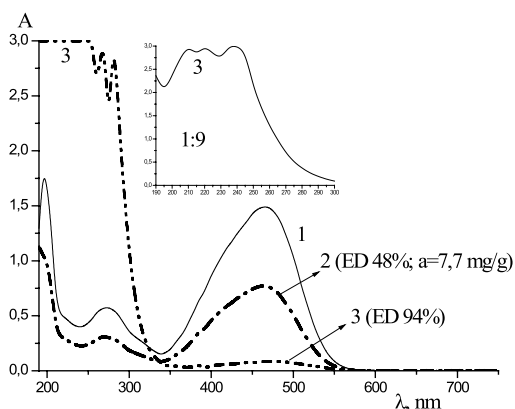
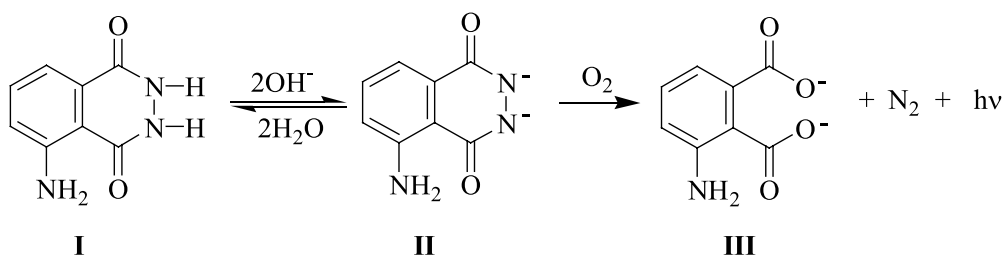


Fig. VI.6. Spectrele UV-VIS a metiloranului inițial (1) și după contactare (2) cu H-Al-montmorilonit intercalat convențional (raport molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1, după intercalare calcinat la 450°C). Eficiența destrucției cu H_2O_2 în prezența catalizatorului la raportul de masă $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MO}]$ 1500 : 1 (3). Contactare 30 min. Insert – diluție 1:9.



Schema VI.1. Emanarea chemi-luminiscenței luminolului (I) în mediu bazic (II) în prezența unui agent de oxidare (O_2 , H_2O_2), cu formarea di-anionului amino-ftalat (III) și emisia unei cuante de lumină. Adaptare după White [223-225].

Figura VI.7 prezintă efectul influenței catalizatorilor asupra chemi-luminiscenței (CL, unități relative) luminolului în prezența H_2O_2 . H-formele Al-montmorilonitului intercalat convențional posedă un efect catalitic mai pronunțat, în comparație cu H-formele obținute din Al-Cu-montmorilonitul intercalat competitiv.

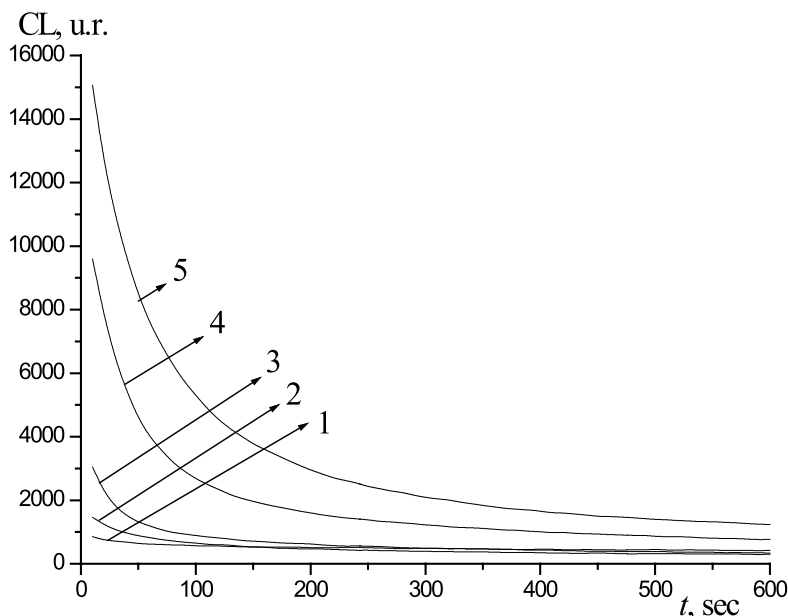


Fig. VI.7. Intensitatea emanării chemiluminiscentei (CL, u.r.) luminolului în prezența H_2O_2 și diferitor catalizatori funcție de timp.

1- martor (luminol+ H_2O_2).

2 - luminol+ H_2O_2 în prezența H-Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv (după intercalare calcinat la 350°C),

3 - luminol+ H_2O_2 în prezența H-Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv (după intercalare calcinat la 450°C),

4 - luminol+ H_2O_2 în prezența H-Al-montmorilonit intercalat convențional (raport molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 1,5:1, după intercalare calcinat la 450°C),

5 - luminol+ H_2O_2 în prezența H-Al-montmorilonit intercalat convențional (raport molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1, după intercalare calcinat la 450°C).

Cel mai pronunțat efect catalitic, având o intensitate a chemi-luminiscentei de 18 ori mai mare față de martor, posedă Al-montmorilonitul intercalat convențional la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1, după intercalare calcinat la 450°C și transformat în H-formă. Acest adsorbant posedă de asemenea o eficiență catalitică mai bună pentru oxidarea metiloranjului în prezența H_2O_2 (Fig. VI.6).

În linii generale, produsele finale a mineralizării metiloranjului, stabilite în [64] în baza analizelor HPLC-MS (cromatograf pentru lichide cuplat cu mas-spectrometru), prezintă CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , de asemenea nu se exclude posibilitatea formării N_2 și oxizilor de azot. Deși însăși mecanismul reacției de oxidare în [64] s-a studiat în alte condiții (în prezența catalizatorului

TiO₂ cu iradiere solară artificială), schema generală a degradării colorantului include procese de hidroxilare, ruperea grupărilor metilice și sulfonice, ruperea legăturilor C-N, formarea 1,3,5-trihidroxi-benzenului, ruperea inelului benzenic și mineralizarea totală.

În cazul iradierii soluției cu raze ultraviolete și în prezența H₂O₂, se postulează formarea la prima etapă a radicalilor de hidroxil (OH^{*}), care în continuare oxidează metiloranjul [57]:



Radicalii organici rezultați inițiază un lanț de reacții de oxidare până la produșii finali CO₂, H₂O și săruri anorganice.

Mecanismul oxidării coloranților, în prezența argilelor intercalate și H₂O₂, actualmente este în discuție [30]. În cazul aplicării Fe³⁺-argilei „pilonate”, la prima etapă se presupune [73] inițierea foto-reducerii Fe³⁺ pe suprafață sub acțiunea iradierii cu raze ultraviolete. În continuare, ionii Fe²⁺ formați pe suprafață accelerează descompunerea H₂O₂, cu formarea radicalilor de hidroxil (OH^{*}), care atacă moleculele de colorant adsorbite pe suprafața argilei, ducând în final la mineralizarea colorantului pe suprafață și formarea CO₂ și H₂O. Totuși, rolul adsorbției organicii pe suprafața argilei rămâne neclar [30].

Actualmente rămâne neclar și mecanismul activității catalitice a Cu-argilelor intercalate în prezența H₂O₂. Cu-argilele intercalate manifestă proprietăți catalitice pronunțate, de asemenea posedă o rezistență înaltă solubilizării ionilor de Cu²⁺ [26]. Totodată însă, se constată lipsa concordanței între gradul de reducere a ionilor de Cu²⁺ pe suprafața catalizatorului și activitatea lui catalitică, de asemenea lipsa concordanței între gradul de solubilizare a ionilor de Cu²⁺ și activitatea catalitică, ceea ce sugerează, în opinia [26], că mecanismul reacției de oxidare în prezența Cu-argilelor intercalate este, mai probabil, diferit față de mecanismul cu participarea ionilor de Cu²⁺ în soluție (de exemplu, în procese *de tipul foto-Fenton*).

Extinderea metodelor de laborator la scară industrială necesită anumite transformări și/sau optimizarea unor operațiuni de laborator la aplicarea la nivel industrial, ceea ce ar contribui la optimizarea design-ului și eficienței foto-reactoarelor [30].

VI.4. Aplicarea bentonitului Lărguța (RM)

Zăcămintele de bentonite din localitatea Lărguța (Republica Moldova) conțin (în stare naturală) cca 40-50% de montmorilonit, restul aparținând ilitului (cca 20%), caolinitului (cca 5-10%), altor componente neargiloase (carbonați, gips, oxizi de fier etc.).

Montmorilonitul prezent în bentonitul natural se atribuie formațiunilor alcalino-pămâtoase, în complexul de schimb cationic predominând ionii de Ca^{2+} și Mg^{2+} .

VI.4.1. Caracteristici fizico-chimice

Fracțiunea $<1\mu\text{m}$, obținută după spălare și fracționare granulometrică a bentonitului, este constituită, conform analizelor cu raze X (Fig. VI.8), preponderent din montmorilonit (reflexul bazal, d_{001} , 15,6 Å) și, în cantități neînsemnate, din ilit (d_{001} 10,1 Å) și caolinit (reflexul de bază d_{001} 7,17 Å).

După transformare în forma sodică, Na-montmorilonitul (Na-forma, Fig. VI.8) este caracterizat prin reflexul bazal 13,8 Å, care după calcinarea mostrei la 350°C se contractă până la mărimea ~ 10 Å, suprapunându-se pe reflexul ilitului (10,1 Å). După calcinarea mostrei la 550°C, reflexul d_{001} 7,17 Å dispare, ceea ce este caracteristic pentru mineralele din grupa caolinitului.

Intercalarea bentonitului Lărguța cu oligomeri de aluminiu (obținuți la raport molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ egal cu 2:1) duce la dilatarea spațiului inter-lamelar al montmorilonitului și creșterea grosimii stratului produsului intercalat până la 19,2 Å (Fig. VI.9).

Calcinarea la 350°C duce la dehidratarea/dexidroxilarea poli-hidroxi-polimerilor de aluminiu, configurarea și re-aranjarea lor, etapă numită „pilonarea” sau „pivotarea” argilei (*pillared clay*, *PILC*). În consecință, grosimea stratului produsului intercalat se micșorează, atingând mărimi în domeniul 16-18 Å (preponderent 17,3 Å, Fig. VI.9).

Calcinarea în continuare la 450°C practic nu modifică structurile oligomerice, localizate în spațiul inter-lamelar al montmorilonitului (Fig. VI.9). Modificări mai esențiale în structurile oligomerice se produc după calcinare la 550°C, înregistrându-se reflexii în domeniul 14-17 Å (preponderent 15,2 Å cu sateliți în domeniul 16,6 Å).

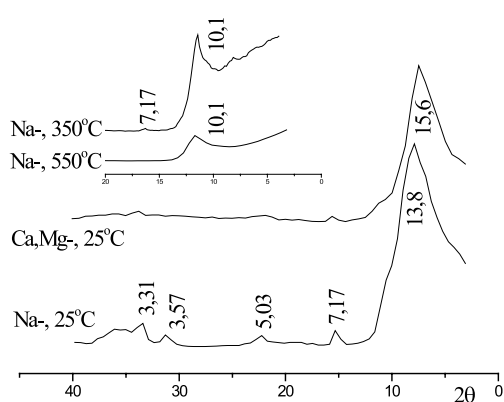


Fig. VI.8. Difractogramele roentgenografice (preparate orientate, iradiere $\text{Fe}_{K\alpha}$) ale bentonitului Lărguța, fracțiunea $<1\mu\text{m}$. Bentonit natural (Ca,Mg-forma) și în Na-formă. Preparate necalcinate (25°C) și după calcinare la 350°C și 550°C .

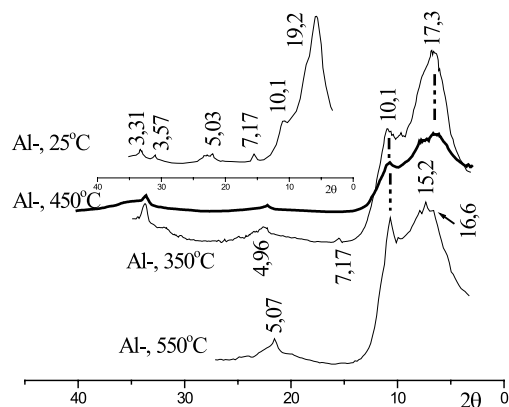


Fig. VI.9. Difractogramele roentgenografice (preparate orientate, iradiere $\text{Fe}_{K\alpha}$) ale bentonitului Lărguța intercalat cu oligomeri de aluminiu (raport molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1). Preparate necalcinate (25°C) și după calcinare la 350°C , 450°C și 550°C .

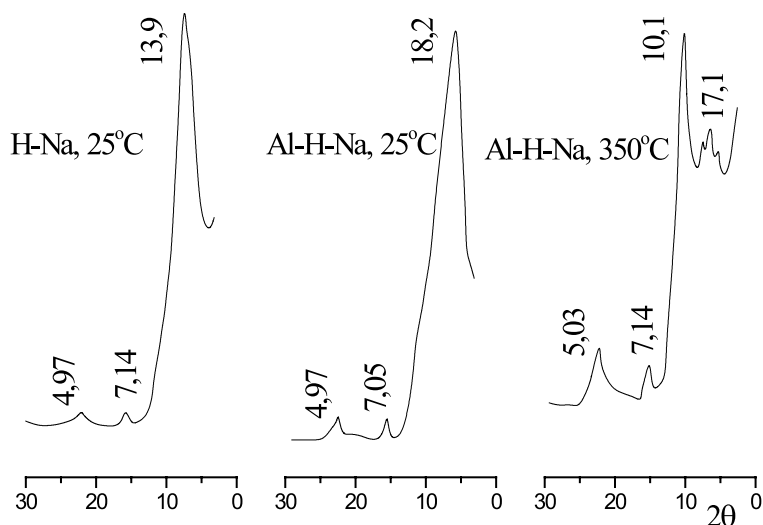


Fig. VI.10. Difractogramele roentgenografice (preparate orientate, iradiere $\text{Fe}_{K\alpha}$) ale bentonitului Lărguța, tratat în prealabil cu soluție diluată de acid (H-Na, 25°C), în continuare intercalat cu oligomeri de aluminiu (Al-H-Na, 25°C) și calcinat la 350°C (Al-H-Na, 350°C).

În ansamblu, adsorbanții sintetizați, utilizând bentonitul Lărguța, posedă o stabilitate termică satisfăcătoare, rezistând după calcinare la temperaturi în domeniul 350-550°C, ceea ce nu este caracteristic pentru bentonitul inițial (Fig. VI.8). De asemenea, important este faptul că adsorbanții sintetizați posedă caracteristici structurale comparabile cu cele obținute în literatură (de exemplu, reflexul d_{001} atingând mărimi până la 17,5-18,5 Å [74], 17,6 Å [75], 17,8-19,5 Å [76], 17-19 Å [77], 17,5 Å [78]), fiind un indiciu pozitiv că sinteza adsorbanților utilizând bentonitul Lărguța s-a efectuat în condiții favorabile.

Tratarea bentonitului (Na-forma, fracțiunea <1 μm) cu soluție diluată de acid (0,01 M HCl) practic nu modifică compoziția mineralogică a lui, menținând reflexiile de bază (H-Na, 25°C, Fig. VI.10).

Intercalarea acestei mostre în continuare cu oligomeri de aluminiu duce la dilatarea spațiului inter-lamelar al montmorilonitului, dar creșterea grosimii stratului (Al-H-Na-Lar, 25°C) este mai mică (Fig. VI.10). De asemenea, în acest caz structurile oligomerice sunt mai instabile termic. Deja după calcinare la 350°C spațiul inter-lamelar al montmorilonitului se contractă mult mai pronunțat până la mărimea ~10 Å, iar reflexiile produsului intercalat (în domeniul 16-18 Å, preponderent 17,1 Å) scad mult din intensitate, în comparație cu produșii obținuți din bentonitul netratat cu acid (Fig. VI.9).

Rezultatele sugerează necesitatea unor precauții speciale, în cazul aplicării tratărilor acide a argilelor. Deși îmbinarea procedeei activării acide în prealabil a smectitelor și intercalării lor în continuare cu oligomeri este o modalitate cunoscută (cum s-a menționat în Cap. I) și larg aplicată pentru modificarea produșilor intercalați [5,10,11,79-83], totuși în ce măsură pot fi dirijate caracteristicile fizico-chimice a produșilor rămâne de stabilit.

În figura VI.11 sunt prezentate izotermele adsorbției azotului pentru bentonitul Lărguța, pregătit în două variante. În prima variantă s-a utilizat bentonitul (fracțiunea <1 μm) pregătit în Na-formă, fiind intercalat în continuare (abreviat Al-Na-Lar).

În altă variantă, Na-bentonitul a fost tratat în prealabil cu soluție diluată de acid (HCl 0,01 M, în condițiile descrise în Cap. I). După spălare, suspensia obținută (fără a fi uscată) în continuare s-a utilizat pentru intercalarea montmorilonitului cu oligomeri de aluminiu, adsorbantul intercalat obținut fiind abreviat Al-H-Na-Lar.

Compararea izotermelor pentru adsorbanții Al-Na-Lar și Al-H-Na-Lar demonstrează influența condițiilor aplicate pentru pregătirea bentonitului. Tratarea

lui prealabilă cu acid (deși în condiții foarte „moi”, menținând intactă compoziția mineralogică, Fig. VI.10) duce la modificarea acidității montmorilonitului (în final și a produsului intercalat). În consecință, mai probabil, se produc modificări chimice a oligomerilor și în configurația lor în spațiul inter-lamelar, astfel adsorbantul Al-H-Na-Lar posedă o capacitate de adsorbție a azotului mai mică, față de Al-Na-Lar (Fig. VI.11).

În linii generale, adsorbantul Al-H-Na-Lar posedă o structură poroasă cu dimensiunile porilor ușor mai mici, în comparație cu adsorbantul Al-Na-Lar (Cap. II). De exemplu, curbele distribuirii micro-porilor după dimensiuni, obținute conform modelului Saito-Foley (SF) pentru adsorbantul Al-Na-Lar, indică predominarea micro-porilor cu dimensiuni de ordinul 5,5 Å (Cap. II), iar pentru adsorbantul Al-H-Na-Lar de ordinul 5 Å (Fig. VI.12).

Dimensiunile mezo-porilor (conform modelului DFT, Cap. II) pentru adsorbantul Al-Na-Lar sunt de ordinul 27 Å, micșorându-se pînă la 25 Å pentru adsorbantul Al-H-Na-Lar. Modelul Barrett-Joyner-Halenda (BJH) indică predominarea mezo-porilor cu dimensiuni de ordinul 20,5 Å pentru adsorbantul Al-Na-Lar, iar pentru adsorbantul Al-H-Na-Lar se înregistrează o micșorare nesemnificativă a dimensiunilor mezo-porilor (până la 20 Å, Fig. VI.12).

Mult mai semnificative sunt schimbările produse asupra volumului și suprafeței porilor sub influența condițiilor aplicate pentru pregătirea bentonitului (Tab. VI.1).

În acest caz, volumul micro-porilor a fost estimat după modelul SF (concordanță cu valorile din t -graficul este satisfăcătoare), iar volumul mezo-porilor și suprafața lor s-a estimat după modelul BJH (Cap. II). Suprafața micro-porilor s-a determinat prin metoda t -graficului, din diferența dintre suprafața determinată după BET și suprafața mezo-porilor în porozitatea secundară (pe suprafața exterioară a adsorbantului), determinată din t -graficul (Cap. II).

Volumul porilor adsorbantului Al-H-Na-Lar este mai mic, dar această diminuare este în favoarea mezo-porilor, proporția lor (sau raportul volumului mezo-porilor față de volumul micro-porilor, $\frac{V_{me}^{BJH}}{V_{mi}^{SF}}$) crește cu cca 20%, în comparație cu situația în cazul adsorbantului Al-Na-Lar (Tab. VI.1).

Suprafața porilor adsorbantului Al-H-Na-Lar este de asemenea mai mică, diminuarea fiind în favoarea mezo-porilor, proporția lor (sau raportul suprafeței mezo-porilor față de suprafața micro-porilor, $\frac{S_{me}^{BJH}}{S_{mi}^{SF}}$) crește cu cca 30%, în comparație cu adsorbantul Al-Na-Lar.

Analizele efectuate demonstrează că tratarea prealabilă cu acid, în condițiile aplicate pentru pregătirea bentonitului și intercalării ulterioare cu oligomeri, favorizează majorarea proporției structurii mezo-poroase a adsorbanților intercalați.

O caracteristică importantă a adsorbanților intercalați prezintă aciditatea lor. Proveniența ei și unele posibilități de dirijare s-au analizat în cazul adsorbanților intercalați obținuți din montmorilonitul Ascangel (Cap. V).

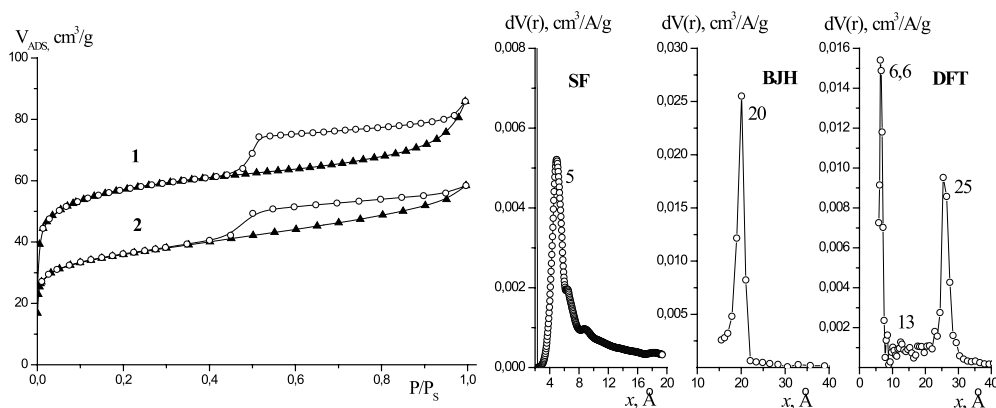


Fig. VI.11. Izotermele adsorbției azotului (77 K) pentru bentonitul Lărguța, intercalat cu oligomeri de aluminiu (raport OH/Al³⁺ 2:1).

1 – Al-Na-Lar, 2- Al-H-Na-Lar.
Mostre calcinate la 350°C.

Fig. VI.12. Distribuirea porilor după dimensiuni pentru bentonitul Lărguța intercalat în varianta Al-H-Na-Lar (calcinat la 350°C).

Aplicarea modelelor Saito-Foley (SF), Barrett-Joyner-Halenda (BJH) și DFT.

Tabelul VI.1. Caracteristica structurii poroase a adsorbanților*, conform modelelor Saito-Foley (SF), Barrett-Joyner-Halenda (BJH), *t*-graficul.

Adsorbanți	Modelul SF	<i>t</i> -graficul	Modelul BJH	Raport V_{me}/V_{mi}	Modelul BJH	<i>t</i> -graficul	Raport S_{me}/S_{mi}
	V_{mi} , cm ³ /g	V_{mi} , cm ³ /g	V_{me} , cm ³ /g		S_{me} , m ² /g	S_{mi} , m ² /g	
Al-Na-Lar, 350°C	0,091	0,083	0,061	~2/3	46	192	~1/4
Al-H-Na-Lar, 350°C	0,058	0,064	0,046	~2,4/3 (~4/5)	38	120	~1,33/4 (~1/3)

* V_{mi} - volumul micro-porilor; V_{me} - volumul mezo-porilor;
 S_{mi} - suprafața micro-porilor; S_{me} - suprafața mezo-porilor

Al-montmorilonitul Ascangel intercalat prin metoda convențională posedă după calcinare la 350°C aciditate Brönsted de ordinul 0,07 mM/g. În cazul intercalării competitive, aciditatea este de ordinul 0,13 mM/g (Cap. V). Bentonitul Lărguța, intercalat prin metoda convențională (după calcinare la 350°C) de asemenea posedă caracter acid monobazic, având aciditatea (de ordinul 0,09 mM/g, Fig. VI.13) apropiată celei obținute pentru Al-montmorilonitul Ascangel.

Condițiile de uscare a produșilor intercalați influențează asupra caracterului acid. Al-bentonitul Lărguța, uscat la temperatura 105°C, posedă distinct caracter acid dibazic (corespunzător, 0,13 și 0,28 mM/g la valorile pH-ului în punctele stoichiometrice 6,1 și 7,2, Fig. VI.13). Caracterul acid dibazic s-a obținut și în cazul adsorbanților intercalați pe baza montmorilonitului Ascangel (Cap. V).

În linii generale, dinamica modificării caracterului acid pe măsura calcinării mostrelor Al-bentonitului Lărguța este apropiată celei înregistrate pentru montmorilonitul Ascangel, sugerând că sursele de proveniență a formelor acide pe suprafața adsorbanților sunt comune. În primul rând, mostrele uscate la temperatura 105°C posedă distinct caracter acid dibazic, ceea ce nu este caracteristic pentru mostrele calcinate la temperaturi mai ridicate.

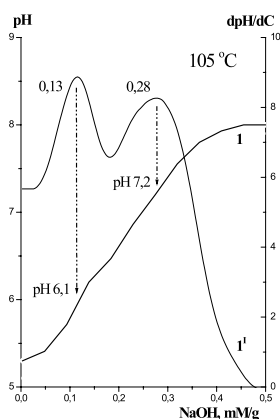


Fig. VI.13. Titrarea alcalimetrică (electrolit de suport NaCl 0,3 M) a bentonitului Lărguța intercalat (Al-Na-Lar, OH/Al³⁺ 2:1). Mostre uscate la 105 °C (1) și calcinate la 350°C (2). 1', 2' - curbele diferențiale.

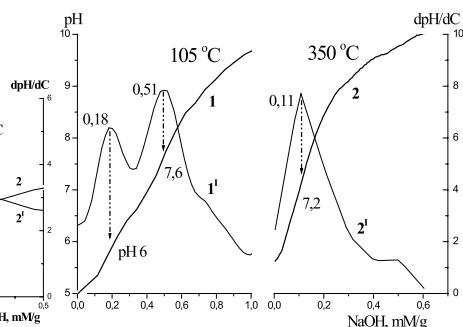


Fig. VI.14. Titrarea alcalimetrică (electrolit de suport NaCl 0,3 M) a bentonitului Lărguța intercalat (Al-H-Na-Lar, tratat în prealabil cu acid, în continuare intercalat, raport OH/Al³⁺ 2:1). Mostre uscate la 105°C (1) și calcinate la 350°C (2). 1', 2' - curbele diferențiale.

Tratarea adsorbanților intercalați cu soluții diluate de acid duce la majorarea acidității lor, cum s-a exemplificat în cazul adsorbanților obținuți din montmorilonitul Ascangel (Cap. V).

În altă variantă, dirijarea acidității adsorbanților se poate efectua tratând în prealabil argila cu soluție diluată de acid, în continuare efectuând intercalarea ei cu oligomerii corespunzători, cum s-a exemplificat pentru bentonitul Lărguța.

În acest caz, adsorbantul intercalat obținut (Al-H-Na-Lar), uscat la temperatura 105°C, posedă distinct caracter acid dibazic, de cca 2 ori mai pronunțat, posedând corespunzător 0,18 și 0,51 mM/g la valorile pH-ului în punctele stoichiometrice 6 și 7,6, în comparație cu bentonitul intercalat în mod obișnuit (Al-Na-lar, Fig. VI.13, VI.14).

VI.4.2. Obținerea bio-combustibilului

Un domeniu foarte perspectiv de aplicare a argilelor „pilonate” este utilizarea lor în calitate de catalizatori în obținerea bio-combustibilului din uleiuri vegetale, folosind uleiuri de palmier, soia, floarea soarelui sau rapiță [1,4]. Bio-combustibilul prezintă esteri obținuți la esterificarea acizilor grași (prezenți sau adăugați în uleiuri vegetale) sau trans-esterificarea trigliceridelor din uleiuri cu alcooli cu masă moleculară mică. Bio-combustibilul, spre deosebire de carburanții obținuți din petrol, este obținut din surse regenerabile, este biodegradabil, posedă proprietăți lubrifiante remarcabile și este considerat mai puțin toxic [84,85].

Acizii grași (oleic, palmitic, stearic) sunt utilizați în diferite domenii, din care acidul oleic are o utilizare mai largă. Pentru esterificarea acizilor deseori se aplică alcoolul metilic, obținând un grad de conversie mai înalt [86]. Din punct de vedere ecologic însă, totuși se recomandă utilizarea alcoolului etilic, considerat o sursă regenerabilă naturală pentru obținerea biocombustibilului [84,87-89]. Esterul etil-oleat are o aplicare largă, de exemplu fiind utilizat în cosmetică sau ca aditiv diesel ori în lubrifianți [89].

Condițiile efectuării esterificării acizilor grași aplicate în literatură diferă sub aspectul raportului acid:alcool, cantității de catalizator, temperaturii reacției, durata contactării [1,4,5,14,85,89-91]. Esterificarea acizilor grași este o reacție endotermică, de aceea cu ridicarea temperaturii viteza reacției (gradul de conversie în esteri) crește considerabil [92]. Apa, formată în reacția de esterificare a acizilor grași, deplasează echilibrul reacției în sensul micșorării

randamentului obținerii esterilor. Diminuarea efectului apei se obține folosind solvenți azeotropici (de exemplu, xilen) sau folosind excese mari de alcool [84].

Mai frecvent s-a studiat esterificarea acizilor grași, adăugați în anumită proporție în uleiuri, de exemplu în ulei din floarea soarelui [87,93], ulei palmitic [86,94] sau din soia [91]. De asemenea, s-a studiat esterificarea acizilor grași aparte [84,89,92]. Deși pentru esterificarea acizilor deseori se aplică alcoolul metilic, totuși se recomandă utilizarea alcoolului etilic, considerat o sursă regenerabilă naturală pentru obținerea bio-combustibilului [84,87-89,95].

Reacția de esterificare/trans-esterificare este afectată de un șir de factori, incluzând umiditatea uleiului, temperatura reacției și durata ei [90]. De asemenea, catalizatorul solid utilizat trebuie să corespundă anumitor cerințe speciale, de exemplu să posede o structură mezo-poroasă dezvoltată și suprafață hidrofobă, pentru diminuarea acțiunii produșilor polari (glicerină, apă) [85].

O modalitate de îmbunătățire a acidității adsorbanților intercalați constă în aplicarea argilelor în prealabil activate cu acid, fiind în continuare intercalate cu oligomeri de aluminiu, crom, titan, zirconiu [81-83]. De rând cu majorarea acidității, acest procedeu duce de asemenea la majorarea mezo-porozității și suprafeței adsorbanților intercalați [5,10,11,79,81].

În testările efectuate [96] s-a utilizat bentonitul Lărguța intercalat pentru obținerea bio-combustibilului din uleiuri vegetale. Esterificarea acidului oleic s-a efectuat într-un balon (250 mL) pe baie de apă, prevăzut cu refrigerent de reflux și agitator magnetic.

Pentru titrarea soluției martor, la 25 mL alcool etilic s-a adăugat catalizatorul solid (0,1–0,2 g), suspensia fiind agitată la temperatura de fierbere pe baie (cca 95°C) timp de 30 min. După răcire, alicota prelevată a fost titrată cu soluție apoasă de NaOH 0,025 M (în calitate de indicator folosind fenolftaleină). La suspensia rămasă s-a adăugat 1 g de acid oleic și alicota prelevată din nou s-a titrat, pentru a determina aciditatea inițială a suspensiei (aplicând corecția la titrarea soluției martor):

$$a = \frac{56,1 \cdot V \cdot N \cdot V_t}{V_{al}}, \text{ mg KOH} \quad (\text{VI.10})$$

în care V este volumul soluției de NaOH folosit la titrare (mL), N este normalitatea soluției de NaOH, V_{al} și V_t sunt volumul alicotei și volumul total al suspensiei analizate, 56,1 este masa molară pentru KOH în mg.

În continuare, suspensia a fost agitată la temperatura de fierbere pe baie de apă timp de 30 min și în alicota prelevată (răcind baia la temperatura camerei) s-a determinat aciditatea corespunzătoare (aplicând corecția la titrarea soluției martor). Gradul de conversie a acidului oleic s-a determinat din valorile acidității corespunzătoare conform expresiei:

$$R_{(\%) } = \frac{a_i - a_t}{a_i} 100 \quad (\text{VI.11})$$

în care a_i și a_t prezintă aciditatea inițială și la timpul t .

Pentru continuarea reacției de esterificare și diminuarea efectului apei formate, la următoarea etapă, volumul suspensiei rămase s-a dublat cu alcool, adăugat cu picătura în timpul agitării la temperatura de fierbere (pe baie) timp de 30 min. În alicota prelevată (răcind baia la temperatura camerei) s-a determinat aciditatea corespunzătoare și gradul de conversie a acidului oleic. În continuare, la volumul suspensiei rămase s-a adăugat încă o porțiune de alcool cu picătura, în timpul agitării la temperatura de fierbere (pe baie) timp de 30 min. În alicota prelevată (răcind baia la temperatura camerei) s-a determinat aciditatea corespunzătoare și gradul de conversie a acidului oleic la timpul t .

Pentru comparații, s-a testat esterificarea acidului oleic, adăugat în anumită proporție în ulei din floarea soarelui. Pentru titrarea soluției martor, la 25 mL de ulei din floarea soarelui s-au adăugat 25 mL alcool etilic și catalizatorul solid, suspensia fiind agitată la temperatura de fierbere pe baie timp de 30 min. După răcire, alicota prelevată a fost titrată cu soluție apoasă de NaOH 0,025 M (în calitate de indicator folosind fenolftaleină). La suspensia rămasă s-au adăugat 2 g de acid oleic și alicota prelevată din nou s-a titrat, pentru a determina aciditatea inițială a suspensiei.

În continuare, suspensia a fost agitată la temperatura de fierbere pe baie timp de 30 min și în alicota prelevată s-a determinat aciditatea corespunzătoare. La volumul suspensiei rămase s-a adăugat încă o porție de alcool cu picătura în timpul agitării la temperatura de fierbere pe baie și în alicota prelevată s-a determinat aciditatea corespunzătoare și gradul de conversie a acidului oleic la timpul t .

Identificarea esterului etil-oleat s-a efectuat din spectrele FT-IR în domeniul infraroșu (aplicând spectrometrul Spectrum 100 cu accesoriu ATR, firma Perkin Elmer, SUA), de asemenea utilizând cromatograful de gaze Agilent 7890A cuplat la spectrometru de masă MSD 5975C.

În calitate de catalizatori s-au utilizat adsorbantii intercalați obținuți din bentonitul Lărguța în două variante, adsorbantul Al-Na-Lar (Na-forma intercalată în continuare cu oligomeri de aluminiu) și adsorbantul Al-H-Na-Lar (Na-bentonitul tratat cu soluție diluată de acid, în continuare utilizat pentru intercalarea cu oligomeri de aluminiu).

În figura VI.15 sunt prezentate spectrele FT-IR pentru acidul oleic, catalizatorul aplicat Al-Na-Lar, produșilor reacției de esterificare (în amestec cu acidul oleic nereacționat) și esterului etil-oleat separat din amestec.

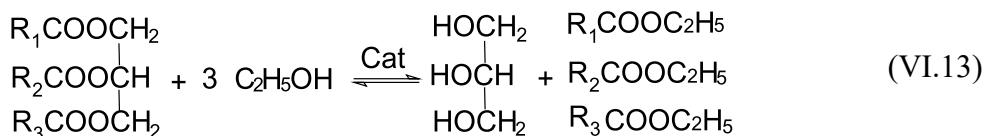
Spectrul FT-IR a acidului oleic conține benzi caracteristice de absorbție, în special evidențiindu-se 2 maxime intense la 2922 cm^{-1} și 2854 cm^{-1} (corespunzând vibrațiilor de întindere a grupei metilenice CH_2) și maximumul pronunțat înregistrat la 1708 cm^{-1} cauzat de vibrațiile de întindere a grupării C=O a acidului oleic [97,98].

Esterificarea acidului oleic cu alcool etilic se prezintă în mod general [87]:



Esterul etil-oleat, obținut în reacția de esterificare, este identificat după maximul pronunțat înregistrat în domeniul $1750\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ (1738 cm^{-1} , Fig. VI.15), cauzat de vibrațiile de întindere a grupei C=O a esterului [89,95,98,99]. Alt maximum caracteristic esterului este localizat în domeniul $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (1120 cm^{-1} , Fig. VI.15), fiind cauzat de vibrațiile axiale a legăturii C-O [95].

În cazul adăugării acidului oleic în ulei, se produc propriu-zis două procese, (i) esterificarea acidului oleic cu alcool etilic (ecuația VI.12) și (ii) trans-esterificarea trigliceridelor prezente în ulei cu alcool etilic, prezentată sumar [85,87] în ecuația (VI.13).



Prin urmare, stabilirea cineticii conversiei acidului oleic adăugat în ulei prezintă doar aspectul esterificării acidului, pentru elucidarea trans-esterificării trigliceridelor fiind necesare analize complementare. În acest caz, spectrele FT-IR nu prezintă anumite benzi caracteristice, pentru identificarea aparte a esterificării acidului și trans-esterificării trigliceridelor [95,100].

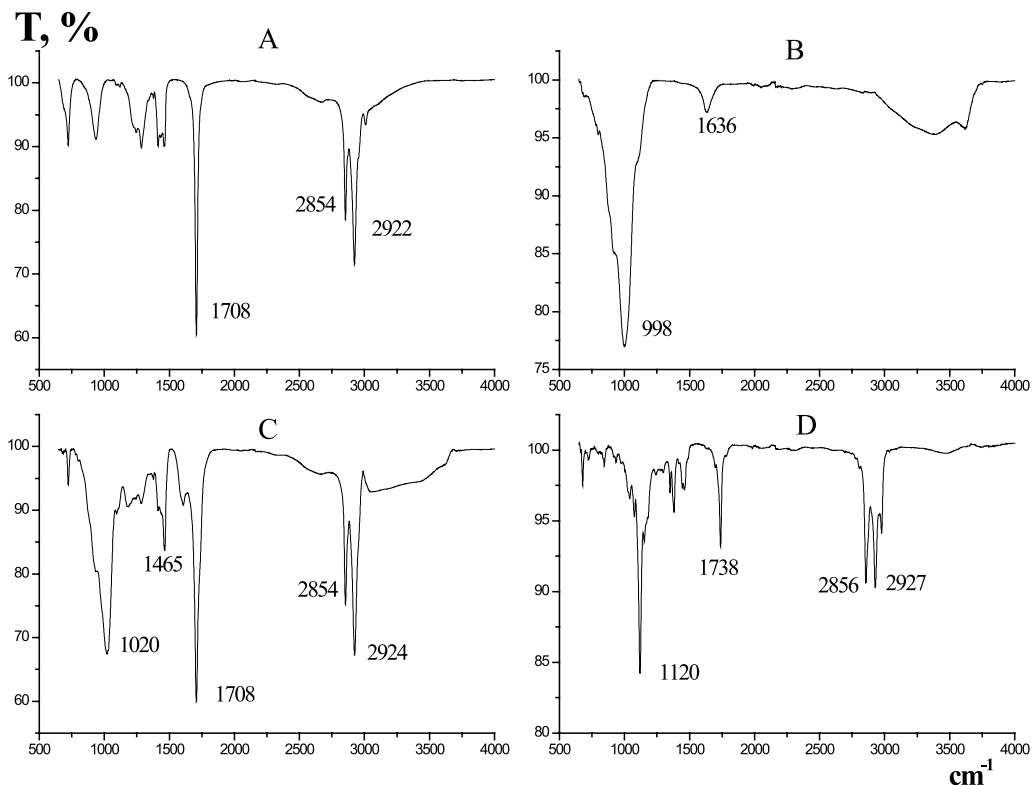


Fig. VI.15. Spectrele FT-IR.

A - acid oleic, **B** - catalizator Al-Na-Lar (calcinat la 350°C),
C - produșilor reacției de esterificare (în amestec cu acid oleic nereacționat și catalizator), **D** - esterului etil-oleat separat din amestec.

Studiile esterificării acidului stearic cu alcool etilic, utilizând în calitate de catalizatori montmorilonit activat cu acid în diferite condiții, relevă lipsa unei corelații dintre activitatea catalitică a catalizatorilor și caracteristicile sorbțional-structurale a lor (suprafața specifică, dimensiunile porilor) [84]. De asemenea, nu s-a stabilit o corelație univocă dintre activitatea catalitică a catalizatorilor și aciditatea lor (de tip Brönsted sau Lewis).

Dependența dintre gradul de conversie a acidului și concentrația catalizatorului (exprimată ca raportul dintre masa catalizatorului la masa inițială a acidului, m^c/m^A) indică două domenii diferite [84]. Pe segmentul inițial (la raportul $m^c/m^A < 0,1$) gradul de conversie crește proporțional concentrației catalizatorului, în continuare gradul de conversie (la raportul $m^c/m^A > 0,1$) nu

mai depinde de concentrația catalizatorului. Conform [84], rezultatele sugerează că activitatea inițială a catalizatorului crește pe măsura majorării cantității (numărului total) de centre active catalitice accesibile. Rezultatele [92] de asemenea indică creșterea gradului de conversie a acidului palmitic, pe măsura creșterii concentrației catalizatorului (în intervalul 0 – 10 g/L).

Cinetica conversiei acidului oleic la esterificarea cu alcool etilic este prezentată în figura VI.16. Adsorbantul Al-Na-Lar, după calcinare la 350°C, posedă distinct caracter acid monobazic (Fig. VI.13), iar influența concentrației catalizatorului în reacția de esterificare mai evident se înregistrează pe măsura creșterii timpului de contactare (Fig. VI.16). În cazul aplicării adsorbantului Al-H-Na-Lar (având un conținut mult mai ridicat a formelor acide de tip Brönsted, Fig. VI.14), influența concentrației catalizatorului în reacția de esterificare este mai pronunțată la începutul reacției (30 min, Fig. VI.16), sugerând prezența în cantități mai mari a centrelor active catalitice, în conformitate cu sugestiile [84].

În ansamblu, testările efectuate relevă că adsorbantii intercalați, obținuți pe baza bentonitului Lărguța, au perspective reale de utilizare în practică în calitate de catalizatori acizi solizi pentru obținerea bio-combustibilului din uleiuri vegetale.

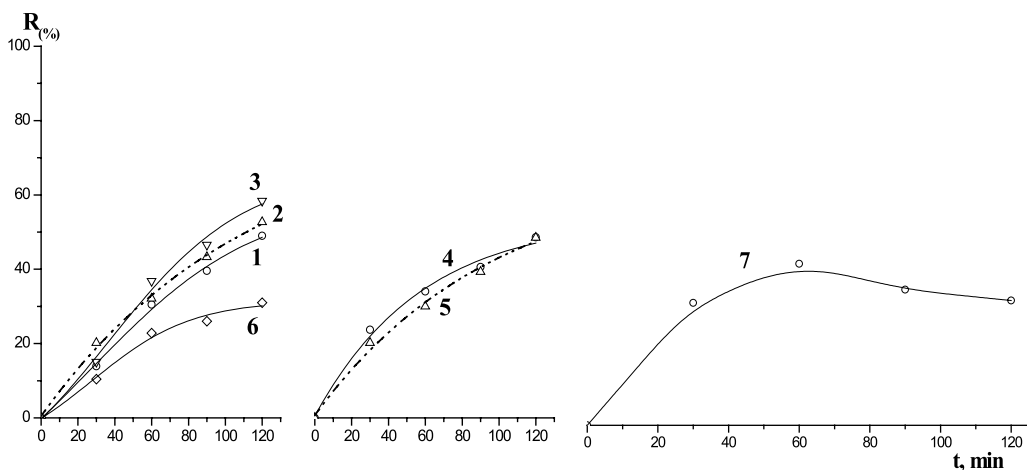


Fig. VI.16. Cinetica conversiei (R, %) acidului oleic la esterificarea cu alcool etilic.

Catalizator Al-Na-Lar (calcinat la 350°C), masa: 1 – 0,137, 2 – 0,170, 3 – 0,205 g.

Catalizator Al-H-Na-Lar (calcinat la 350°C), masa: 4 – 0,121, 5 – 0,202 g.

6 – esterificarea în lipsa catalizatorilor.

7 - cinetica conversiei acidului oleic adăugat în ulei din floarea soarelui.

Catalizator Al-Na-Lar (calcinat la 350°C), masa 0,206 g.

Pentru intensificarea procesului de esterificare, în continuare sunt necesare studii în vederea optimizării condițiilor reacției, inclusiv condiționării uleiului aplicat și diminuării efectului apei.

VI.4.3. Dirijarea selectivității reacțiilor organice

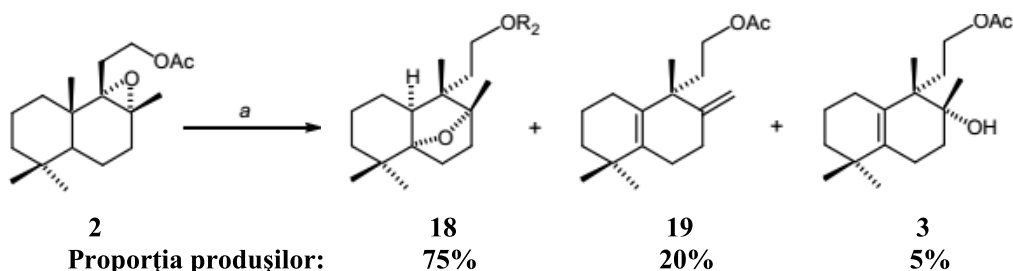
Terpenii reprezintă o grupă de substanțe chimice, heterogene din punct de vedere structural, care sunt foarte răspândite în natură. Cele mai multe terpenoide sunt de origine vegetală și mai rar de origine animală. În natură se pot găsi mai frecvent sub formă de hidrocarbonați, alcooli, cetone, esteri, acizi carboxilici etc.

Exemple de regrupări mai profunde de schelet, inclusiv regruparea epoxizilor (de exemplu, acetoxi-epoxidul homodrimanic **2**, Schema VI.2) și importanța lor practică au fost analizate detaliat anterior [101].

Re-aranjamentul epoxizilor homodrimanici, indus sub acțiunea acizilor de tipul Lewis (de exemplu, acidul fluorsulfonic), permite sinteza produșilor cu structură perhidrindanică. Randamentul reacției este însă moderat (cca 45%) [101].

Regruparea epoxizilor duce predominant la formarea compușilor cu schelet biciclic halimanic, în cazul utilizării adsorbantului Al-H-Na-Lar în calitate de catalizator. Cum s-a menționat, acest adsorbant s-a obținut din Na-bentonitul Lărguța, tratat în prealabil cu soluție diluată de acid, în continuare utilizat pentru intercalarea cu oligomeri de aluminiu.

Acetoxi-epoxidul homodrimanic **2**, în prezența catalizatorului eterogen Al-H-Na-Lar, este selectiv transformat în derivații halimanici **3**, **18** și **19**, dintre care oxidul **18** prevalează considerabil, atingând o proporție de 75% (Schema VI.2). Alți produși, de exemplu cu structură perhidrindanică, totalmente lipsesc, demonstrând o selectivitate înaltă a reacției în prezența acestui catalizator.



Schema VI.2. Regrupările biomimetice ale substratului homodrimanic **2**.

Astfel, prin ajustarea condițiilor de reacție (temperaturii, naturii agentului acid, solventului) s-a reușit dirijarea selectivității reacției, (i) fie către produsul de contractare a ciclului (compuși cu structură perhidrindanică) sau (ii) către produșii cu schelet biciclic halimanic [102,103].

Interesul pentru compușii halimanici este argumentat grație proprietăților remarcabile antiinflamatorii, antitumorale și eficienței în tratarea unor maladii [101-103]. De aceea elaborarea noilor metode pentru sinteza compușilor cu schelet biciclic halimanic prezintă studii foarte importante.

VI.5. Perspective de aplicări la scară industrială

Un șir de sinteze bibliografice publicate în ultimele 1-2 decenii, aduc numeroase exemple de utilizare actuală a mineralelor argiloase și compozitelor lor (argile modificate în diferite moduri incluzând și intercalarea cu oligomeri), de asemenea noi perspective în aplicarea [4,23,40,104-106].

Particularitatea comună în majoritatea procedeele de intercalare a mineralelor argiloase (descrise în Cap. I) este utilizarea soluțiilor diluate (fie în obținerea soluțiilor oligomerice sau aplicarea suspensiilor argilelor), în consecință sunt folosite mari cantități de apă, ceea ce prezintă un mare dezavantaj din punctul de vedere de aplicare a adsorbanților intercalați la scară industrială [4,11,80].

Extinderea metodelor de laborator la scară industrială necesită anumite transformări și/sau simplificări, pentru reducerea volumului de apă consumat, de asemenea timpului unor operațiuni. S-au întreprins mai multe încercări de a efectua sinteza adsorbanților intrecalați folosind soluții oligomerice foarte concentrate (produse comerciale), de asemenea suspensii de argile foarte concentrate sau dispersând chiar pulberea de Na-montmorilonit în soluția cu oligomeri pentru intercalare [80,107-113].

Analiza literaturii relevă că în perioada anilor 2000-2006 au fost publicate peste 20000 de publicații dedicate adsorbanților minerali, dintre care cca 85% referitoare utilizării lor în calitate de catalizatori [1]. Din publicațiile referitoare catalizatorilor, circa 46% s-au referit la catalizatorii obținuți pe bază de minerale argiloase și argilele intercalate, demonstrând interesul sporit pentru această categorie de catalizatori. De menționat, că în această perioadă, numărul de brevete de invenție cu aplicarea mineralelor argiloase (mai frecvent, montmorilonit modificat) în calitate de catalizatori acizi a fost mult mai mare, în comparație

cu numărul de brevete referitoare argilelor intercalate (în calitate de catalizatori acizi). De asemenea, utilizarea în această perioadă a argilelor intercalate în calitate de catalizatori comerciali pentru cracare a fost mai redusă, preferință dându-se argilelor neintercalate, mult mai ieftine. Statistica menționată evidențiază faptul că argilele intercalate sunt deocamdată mai mult la nivel de studiu de laborator, motivația principală fiind costul înalt de preparare și comercializare a lor.

Pe de altă parte, se consideră că perspectivele menționate de utilizare a argilelor intercalate vor stimula creșterea consumului lor, ceea ce va stimula creșterea producerii lor prin metode mai mecanizate, în consecință este de așteptat scăderea costului comercializării produselor [4].

Alt factor de stimulare, pentru utilizarea acestei categorii de catalizatori pe o scară largă industrială, se consideră sistematizarea metodologică. Deși numeroasele studii de laborator s-au soldat cu anumite succese de aplicare industrială, aceste succese sunt considerate, mai curând, nesistematice [14].

Actualmente, deși s-a acumulat o experiență bogată în domeniul sintezei argilelor intercalate („pilonate”), anumite întrebări rămân în continuare în discuții în literatură [80], inclusiv (i) structura reală a speciilor intercalate până și după calcinare și (ii) tipul de legătură formată între mineralul argilos și pilier (*pilon*), care asigură stabilitatea termică a mineralului argilos intercalat.

VI.6. Remedierea ecosistemelor contaminate cu radionuclizi

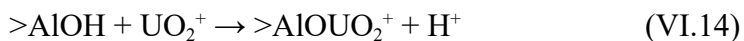
O problemă deosebită ține de domeniul stocării deșeurilor radioactive. Pentru stocarea deșeurilor radioactive mai frecvent sunt propuse construirea unui sistem de bariere de siguranță. În acest scop se planifică amplasarea containerelor cu deșeurile radioactive la adâncimi mari (mai multe sute de metri), iar pentru protecția lor să fie înconjurată de bariere de siguranță. În calitate de material pentru aceste bariere se recomandă aplicarea bentonitelor, care însă trebuie să posede anumite caracteristici impuse de specificul acestor deșeuri [115]. Dilatarea și modificarea volumului argilelor se datorează interacțiunii în complexul argile – apă – cationi, iar pentru interpretarea compresibilității argilelor mai frecvent s-a aplicat teoria Gouy-Chapman a stratului dublu electric. Umflarea argilei după umectare este rezultatul forțelor repulsive dezvoltate între particulele de argilă adiacente și poate fi determinată din teoria Gouy-Chapman a stratului dublu electric, adaptată în condițiile prezenței ionilor monovalenți, bivalenți sau unui amestec de diferiți ioni [115].

S-au întreprins diferite abordări pentru a determina presiunea de umflare (*swelling pressure*) a argilelor, în scopul de a evidenția unii dintre factorii care nu au fost luați în considerare în teoria inițială Gouy-Chapman a stratului dublu electric. Avantajul utilizării teoriei Gouy-Chapman a stratului dublu electric este acela că diverși parametri responsabili pentru umflarea argilelor pot fi modificați după necesitate, prezentând perspective pentru diverse aplicații ale teoriei în practicile geotehnice și de mediu.

Remediarea ecosistemelor contaminate cu radionuclizi, metale alcaline sau metaloizi (de exemplu, Se) și managementul apelor uzate nucleare continue a fi în atenția cercetătorilor, accentul fiind pus pe eficientizarea modelelor sorbționale aplicate în studii, în acest caz modelelor complexilor pe suprafață (MCS), cu implicarea în mod deosebit a fenomenelor electrice pe suprafața mineralelor (inclusiv celor intercalate) [116-121].

Aceste modele definesc speciile (grupările) pe suprafață, reacțiile chimice, ecuațiile bilanțului de masă și electrostatic. Totuși, aplicarea MCS pentru descrierea adsorbției ionilor pe suprafața mineralelor argiloase este încă limitată.

În studiile [116] sorbția ionilor de uraniu (UO_2^+) este analizată sub aspectul formării complexilor intra-sferici puternici (*inner-sphere complex*) cu grupările aluminole ($>\text{AlOH}$) pe suprafața laterală a montmorilonitului, având constanta de echilibru (K) exprimată prin intermediul termenului electrostatic:



$$K = \frac{m_{>\text{AlOUO}_2} a_{\text{H}}}{m_{>\text{AlOH}} a_{\text{UO}_2}} 10^{\text{F}\Psi/2,303\text{RT}}$$

Ca model electrostatic în [116] s-a aplicat modelul stratului triplu (MST). În acest model se evidențiază 3 plane electrostatice la interfața solid-lichid, planul zero (*0-planul*), β -*planul* și d -*planul* (Fig. III.10, Cap. III). În planul zero (*planul suprafeței*) pot avea loc reacții de protonare, deprotonare și adsorbția specifică a ionilor pe centri activi (poziții/grupări funcționale). În β -*planul*, la o distanță de la suprafață, sunt localizați ionii metalelor și liganzilor, adsorbiți chimic cu formarea complexilor extra-sferici, de asemenea sunt localizați ionii (slab adsorbiți) electrolitului de suport. Stratul difuz începe din d -*planul*, conținând contraionii pentru echilibrarea (neutralizarea electrostatică) densității de sarcini la suprafața solidului.

Tabelul VI.1. Relațiile sarcina-potențial în modelele capacității constante (CC), stratului difuz (SD), Stern (de bază), stratului triplu (ST).

Modelele	Ecuatiile*
CC	$\sigma = C \cdot \Psi$ (CC.1)
	$\sigma = C \cdot \frac{S_{BET} \cdot a}{F} \cdot \Psi$ (CC.2)
SD	$\sigma_0 + \sigma_d = 0$ (SD.1)
	$\Psi_0 = \Psi_d$ (SD.2)
	$\sigma_d = \frac{S_{BET} \cdot a}{F} \cdot \sqrt{8RT\varepsilon\varepsilon_0 \cdot I} \cdot \sinh \frac{zF\Psi_0}{2RT}$ (SD.3)
Stern (de bază)	$\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_d = 0$ (Stern.1)
	$\sigma_0 = \frac{S_{BET} \cdot a}{F} \cdot C_1 \cdot (\Psi_1 - \Psi_0)$ (Stern.2)
	$\sigma_1 = \frac{S_{BET} \cdot a}{F} \cdot C_1 \cdot (\Psi_1 - \Psi_0) + \sqrt{8RT\varepsilon\varepsilon_0 \cdot I} \cdot \sinh \frac{zF\Psi_0}{2RT}$ (Stern.3)
	$\sigma_d = \frac{S_{BET} \cdot a}{F} \cdot \sqrt{8RT\varepsilon\varepsilon_0 \cdot I} \cdot \sinh \frac{zF\Psi_0}{2RT}$ (Stern.4)
	$\Psi_1 = \Psi_d$ (Stern.5)
ST	$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0$ (ST.1)
	$\sigma_0 = \frac{S_{BET} \cdot a}{F} \cdot C_1 \cdot (\Psi_0 - \Psi_\beta)$ (ST.2)
	$\sigma_\beta = \frac{S_{BET} \cdot a}{F} \cdot C_2 \cdot (\Psi_d - \Psi_\beta)$ (ST.3)
	$\sigma_d = \frac{S_{BET} \cdot a}{F} \cdot [C_1 \cdot (\Psi_\beta - \Psi_0) + C_2 \cdot (\Psi_\beta - \Psi_d)]$ (ST.4)
	$\Psi_0 - \Psi_\beta = \frac{\sigma_p}{C_1}$ (ST.5)
	$\Psi_\beta - \Psi_d = \frac{\sigma_p + \sigma_\beta}{C_2} = \frac{\sigma_d}{C_2}$ (ST.6)

*în care I este tăria ionică ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), T - temperatura absolută (K), ε este permitivitatea relativă a mediului (egală cu mărimea permitivității apei, 78,5 la 25°C), ε_0 este permitivitatea vidului ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ sau $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), R este constanta gazelor, F este constanta lui Faraday ($96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$). Mărimea z este sarcina ionilor determinanți de potențial (pentru ionii determinanți de potențial H^+ și OH^- , $z = 1$). C_1 , C_2 sunt capacitățile electrice ($\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$). Densitățile de sarcini corespunzătoare (σ) sunt exprimate în $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Densitatea netă totală de sarcini pe suprafața unei particule, σ_p sau mai frecvent notată σ_s , prezintă, propriu-zis, sarcina pe suprafața particulei, potențialele corespunzătoare (Ψ) în V. Suprafața S (după BET) în $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, a este concentrația suspensiei ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). $\sinh$ este funcție hiperbolică.

În modelul stratului triplu sunt incluse două straturi Helmholtz, stratul intern Helmholtz (definit în hotarele planelor suprafața solidului - planul intern Helmholtz, PIH) și stratul extern Helmholtz (definit în hotarele planelor PIH - planul extern Helmholtz, PEH). Aceste straturi sunt considerate ca două condensatoare plate paralele, având capacitățile electrice C_1 și C_2 (Fig. III.10, Cap. III), iar relațiile dintre sarcinile și potențialele în 0-planul, β -planul și d-planul sunt exprimate conform relațiilor (III.53). Ecuatiile (III.53), în funcție

de unitățile de măsură aplicate, pot fi prezentate în forme diferite [123,127], în tabelul VI.1 fiind generalizate conform [122]. Relația dintre sarcina și potențialul în *d-planul* este exprimată conform ecuației Gouy-Chapman, de exemplu în sistemul de unități SI exprimată în forma (III.13).

În studiile sorbției ionilor de uranil (UO_2^+) [116] sau borat (BO_3^{3-}) [123] densitatea centrilor (N_s) pe suprafața laterală a montmorilonitului este acceptată de ordinul 2,31-2,53 centri per nm^2 (similar sugestiilor [124,125]).

Cantitatea totală (N_T , moli per m^2) a centrilor activi (speciilor, grupărilor funcționale).pe suprafață prezintă un parametru important în modele și relația cu valoarea densității acestor centri (N_s , centri per nm^2) este exprimată, în funcție de unitățile de măsură aplicate [116,126,127], în forma:

$$N_T = \frac{S \cdot a \cdot 10^{18}}{N_A} \cdot N_s \quad (\text{VI.15})$$

în care S prezintă suprafața specifică a mineralului (m^2g^{-1}), a este concentrația suspensiei ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), N_A este numărul Avogadro, iar factorul 10^{18} este pentru transformarea din unități per nm^2 în unități per m^2 .

Densitatea centrilor (N_s) pe suprafața solizilor poate fi determinată prin un șir de metode, totuși ca valori pot să difere foarte mult [127]. Incertitudinile în determinarea cu exactitate a valorilor densității centrilor activi pe suprafață prezintă un factor de limitare majoră în aplicarea modelelor formării complexșilor pe suprafața solizilor (MCS). În opinia [127], este necesară standardizarea metodelor MCS, prin acceptarea unei metodologii preferabile de estimare a parametrilor, în mod special și valorilor N_s .

VI.7. Bilanțul protonic pe suprafață

Interpretarea chimiei suprafeței montmorilonitului este efectuată în [117] de pe pozițiile general acceptate pentru mineralele argiloase [128-130]. Stratul dublu electric dominant este localizat în proximitatea suprafeței bazale a mineralului, caracterizat prin densitatea de sarcini structurale permanente. Această sarcină negativă (cauzată de prezența defectelor în rețeaua cristalină, de asemenea de prezența substituțiilor izomorfe) este neutralizată de cationii din spațiul inter-lamelar. A doua categorie de sarcini prezintă centrii polari pe suprafața laterală ale montmorilonitului, localizați pe locul legăturilor rupte în stratul octaedric și tetraedric. Aceste grupări au caracter amfoteric și, în funcție de pH, posedă sarcini pozitive sau negative.

Interacțiunea protonilor și cationilor din pozițiile de schimb ionic este interpretată ca o reacție de schimb ionic:



în care matricea X^- prezintă în mod general rețeaua cristalină a montmorilonitului.

Echilibrul speciilor pe suprafața laterală este prezentat în [117] în mod similar cum se acceptă frecvent [129,131,132]:



Notăția „ $\equiv$ ” denotă convențional că gruparea funcțională aparține suprafeței solidului. Grupările $\equiv\text{S-OH}$, $\equiv\text{S-OH}_2^+$ și $\equiv\text{S-O}^-$ prezintă în general diferite grupări hidroxilice pe suprafața laterală. Constantele K_{a1}^{ap} și K_{a2}^{ap} prezintă constantele aparente de aciditate.

Estimarea concentrației protonilor pe suprafață (*bilanțul protonic*), $\Delta[\text{H}^+]$ ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), s-a efectuat în [117] din titrările acido-bazice a suspensiilor de Na-montmorilonit (MX-80, American Colloid Co., SUA), aplicând pentru calcule următoarea expresie:

$$\Delta[\text{H}^+] = \frac{1}{a}([\text{H}^+]_t - [\text{H}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}^*]} - C) \quad (\text{VI.19})$$

în care $[\text{H}^+]_t$ prezintă concentrația totală a ionilor de hydrogen ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), $[\text{H}^+]$ este concentrația ionilor de hydrogen în soluție (din măsurători $\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+]$), K_w este produsul ionic pentru apă, a este concentrația suspensiei ($\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$), C este factor de corecție (eventual, pentru consumul protonic în reacții cu matricea montmorilonitului).

Din rezultatele obținute, se constată că bilanțul protonic ($\Delta[\text{H}^+]$) este pozitiv în domeniul acid pe curbele de pH și negativ în domeniul alcalin, indicând corespunzător protonarea și deprotonarea grupărilor funcționale pe suprafață. Gradul deprotonării grupărilor în mediul alcalin crește cu majorarea tăriei ionice a electrolitului de suport, ceea ce este caracteristic oxizilor ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , FeOOH) [133]. În concluzie, se consideră [117] că proprietățile acido-bazice a montmorilonitului în domeniul alcalin și sarcina negativă rezultată ($\Delta[\text{H}^+] < 0$) exprimă ionizarea grupărilor (S-OH) pe suprafața laterală a mineralului.

În domeniul acid bilanțul protonic este pozitiv ($\Delta[\text{H}^+] > 0$), iar concentrația protonilor adsorbiți pe suprafață scade cu majorarea tăriei ionice a electrolitului

de suport, ceea ce este în contradicție cu situația în cazul oxizilor. În opinia [117], aceasta ar putea să fie un indiciu al unor reacții a protonilor și cationilor din pozițiile de schimb ionic.

Ca model electrostatic în [117] s-a aplicat modelul stratului difuz, elaborat de Dzombak și Morel [134]. Parametrii utilizați în modelările [169] pentru optimizarea modelului au inclus mărimile densității totale a grupărilor amfoterice (S-OH_{tot} , grupările pe suprafața laterală cu sarcini variabile), grupările în poziții de schimb ionic (X_{tot}), constantele intrinsec (K_{a1}^{int} și K_{a2}^{int}) și de schimb ionic K_x . Surprinzător, rezultatele obținute în [135] și [117] pentru deprotonarea grupărilor $\equiv\text{SOH}$ concordă satisfăcător, în vreme ce rezultatele obținute pentru deprotonarea grupărilor $\equiv\text{SOH}_2^+$ sunt total opuse.

Rezultatele obținute sugerează în opinia [117] că grupările amfoterice pe suprafața laterală a montmorilonitului sunt mai puternic acide decât grupările aluminole, dar mai slab acide decât grupările silanole, prezentând de fapt grupări hidroxilice având caracteristici acido-bazice intermediare, fără o delimitare a grupărilor aluminole și silanole.

În studiile mai recente [136] se evidențiază 6 specii în procesul protonării/deprotonării grupărilor funcționale pe suprafața laterală a montmorilonitului, 2 grupări acide (silanole protonate $\equiv\text{Si-OH}_2^+$ mai puternic acide și aluminole protonate $\equiv\text{Al-OH}_2^+$ mai slab acide), 2 grupări neutre (silanole Si-OH și aluminole Al-OH) și 2 grupări bazice (slab bazice Si-O^- și puternic bazice Al-OH^-).

În studiile H-montmorilonitului și Al-montmorilonitului intercalat (Cap. V) de asemenea s-au evidențiat aceste 6 specii pe măsura titrării alcalimetrice (reacțiile V.53, V.58, V.59).

Densitatea totală a grupărilor amfoterice (S-OH_{tot} , grupările pe suprafața laterală cu sarcini variabile) estimată din modelările [117] a constituit $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, ceea ce pentru suprafața laterală estimată de ordinul $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (cca 9,5% din suprafața după BET) indică o densitate a grupărilor amfoterice S-OH_{tot} de ordinul 5,7 grupări per nm^2 .

Interpretarea curbelor de pH (pentru H-montmorilonit, Al-montmorilonit intercalat), determinarea excesului net de protoni pe suprafață, densității de sarcini și delimitarea straturilor duble electrice (SDE) prezintă etape importante în delimitarea exactă a densităților de sarcini $\sigma_{\text{d,H,b}}$ (în stratul difuz în proximitatea suprafeței bazale a mineralului) și $\sigma_{\text{H,Sup.Lat}}$ (sarcinii pe suprafața laterală datorată grupărilor protonate).

Bilanțul protonic pentru Al-montmorilonitul intercalat, în termenii excesului net de protoni ($\Delta n^{\sigma}_{H/OH}$), însumează excesul net de protoni pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței bazale a mineralului și excesul net de protoni pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței laterale (expresia (IV.35), Cap. IV). Primul termen caracterizează propriu-zis stratul difuz în proximitatea suprafeței bazale ($\Delta n^{\sigma}_{d,H,b}$). Al doilea termen caracterizează propriu-zis grupările protonate ($\equiv S-OH_2^+$) localizate pe suprafața laterală, având excesul net de protoni $\Delta n^{\sigma}_{H,Sup.Lat}$.

Totodată, excesul net de protoni sumar ($\Delta n^{\sigma}_{H/OH}$) poate fi estimat din curba de pH, aplicând definițiile aduse (expresia IV.11 sau după transformări expresia (IV.53b), Cap. IV).

Pentru Al-montmorilonitul intercalat, suprafața totală (S_s) prezintă suprafața exterioară bazală plus suprafața laterală și poate fi estimată după BET din izotermele adsorbției azotului, fiind de ordinul $S_s = S_{BET} = 165 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Cap. II). Mai frecvent, suprafața laterală a montmorilonitului este considerată a fi cca 10% din suprafața totală a solidului [137-139], obținând în acest caz pentru suprafața laterală mărimea de $16,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

În aceste condiții, densitatea de sarcini pe suprafața bazală este estimată din ecuația (IV.36), aplicând excesul net de protoni pe suprafața bazală. Pe de altă parte, densitatea de sarcini pe suprafața bazală a montmorilonitului intercalat poate fi determinată din considerente cristalo-chimice aplicând expresia (IV.64), fiind estimată (Cap. IV) de ordinul $\sigma_0 = -0,311 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$. Astfel, dinamica densității de sarcini pe suprafața laterală pe măsura titrării montmorilonitului intercalat poate fi analizată conform expresiilor (IV.67) și (IV.68).

Excesul net de protoni pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței laterale ($\Delta n^{\sigma}_{H,Sup.Lat}$) caracterizează propriu-zis grupările protonate ($\equiv S-OH_2^+$) localizate pe suprafața laterală și este estimat din expresia (IV.35), având definite toate mărimile corespunzătoare ($F = 96,5 \text{ mM}^{-1}$, $S_{Baz} = S_{BET} - S_{Lat}$, $\sigma_0 = -0,311 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$):

$$\Delta n^{\sigma}_{H,Sup.Lat} = \Delta n^{\sigma}_{H/OH} - \frac{\sigma_0}{F/S_{Baz}} \quad (\text{VI.20})$$

În figura VI.17 este exemplificată dinamica excesului net de protoni sumar (Δn^{σ}_{Tot}) și pentru suprafața laterală ($\Delta n^{\sigma}_{H,Sup.Lat}$) pentru montmorilonitul Ascangel intercalat cu oligomeri de aluminiu, funcție de pH și tăria ionică a electrolitului de suport.

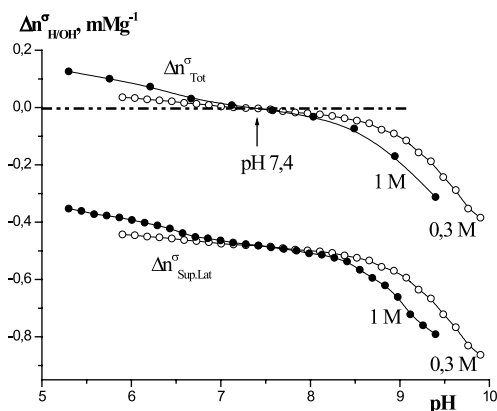


Fig. VI.17. Excesul net de protoni sumar ($\Delta n^{\sigma}_{\text{Tot}}$) și pentru suprafața laterală ($\Delta n^{\sigma}_{\text{H,Sup.Lat}}$) pentru Al-montmorilonit intercalat, funcție de pH (electrolit de suport NaCl 0,3 M și 1 M).

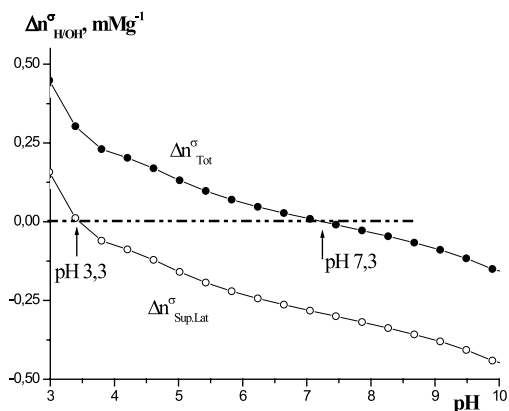


Fig. VI.18. Excesul net de protoni sumar ($\Delta n^{\sigma}_{\text{Tot}}$) și pentru suprafața laterală ($\Delta n^{\sigma}_{\text{H,Sup.Lat}}$) pentru H-montmorilonit, funcție de pH (electrolit de suport NaCl 0,3 M).

Curbele excesului net de protoni sumar ($\Delta n^{\sigma}_{\text{Tot}}$) pentru Al-montmorilonitul intercalat demonstrează distinct prezența unui punct de intersecție la diferite concentrații a electrolitului de suport (punctul cu efect zero a sării, PEZS), localizat în domeniul pH-ului 7,4, la care $\Delta n^{\sigma}_{\text{Tot}} = 0$. Bilanțul protonic pentru suprafața laterală (curbele excesului net de protoni, $\Delta n^{\sigma}_{\text{H,Sup.Lat}}$) pentru Al-montmorilonitul intercalat este negativ pe tot intervalul de pH, indicând propriu-zis dominarea consumului net de bază pe tot acest interval, adică consumul de protoni a grupărilor acide [142].

Pentru H-montmorilonit excesul net de protoni total ($\Delta n^{\sigma}_{\text{Tot}}$) este mult mai mare pe tot intervalul de pH, dar și în acest caz valoarea $\Delta n^{\sigma}_{\text{Tot}} = 0$ se înregistrează într-un domeniu de pH apropiat (pH 7,3, Fig. VI.18). Pentru suprafața laterală, curba excesului net de protoni trece prin zero ($\Delta n^{\sigma}_{\text{H,Sup.Lat}} = 0$) la pH-ul 3,3.

Cum s-a menționat deja (comp. V.11), actualmente în literatura de specialitate sunt definite diferite cazuri a punctului zero sarcini [129,143-147]. În opinia [148], pentru minerale argiloase mai rezonabil este de a defini pH-ul în punctul zero sarcini, care aparțin suprafeței laterale (de exemplu, $\text{pH}_{\text{PZS,Sup.Lat}}$). În acest caz, pentru situația când valorile $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZS,Sup.Lat}}$, potențialul suprafeței laterale $\psi_{0,\text{Sup.Lat}}$ determinat de sarcinile amfoterice pe suprafața laterală, este pozitiv. În caz contrar, pentru $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZS,Sup.Lat}}$ potențialul suprafeței este negativ, $\psi_{0,\text{Sup.Lat}} < 0$.

VI.8. Modelul generalizat al interfeței

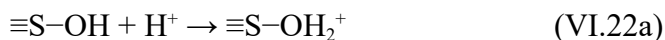
Sursele de proveniență a sarcinilor pe suprafața mineralelor argiloase, eterogenitatea sarcinilor pe suprafață și categoriile lor, caracteristicile straturilor duble electrice (în proximitatea suprafeței bazale sau în proximitatea suprafeței laterale a mineralului) au fost obiectul de discuții într-un șir de lucrări [128-130,145,147,149-152], cum s-a menționat deja (comp. IV.4.1).

În studiile [153] a stratului dublu electric la interfața oxid – soluția electrolitului s-a aplicat modelul generalizat al interfeței (*electrical interfacial layer*, EIL [154,155]), sub aspectul modelului stratului triplu, luând în seamă modul evidențierii planelor electrostatice corespunzătoare (0-planul, β -planul și d-planul) și aplicând mecanisme 1-pK și 2-pK în protonarea grupărilor funcționale pe suprafața solidului (anataz, TiO_2).

Conform mecanismului 2-pK (comp. III.13.1), protonarea grupărilor amfoterice pe suprafața solidului în funcție de pH se produce în 2 etape:



$$K_1^0 = \text{EXP}\left(\frac{F\Psi_0}{RT}\right) \frac{\{\equiv\text{S}-\text{OH}\}}{\{\equiv\text{S}-\text{O}^-\}a_{\text{H}^+}} \quad (\text{VI.21b})$$



$$K_2^0 = \text{EXP}\left(\frac{F\Psi_0}{RT}\right) \frac{\{\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+\}}{\{\equiv\text{S}-\text{OH}\}a_{\text{H}^+}} \quad (\text{VI.22b})$$

Grupările $\equiv\text{S}-\text{OH}$, $\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+$ și $\equiv\text{S}-\text{O}^-$ prezintă în general diferite grupări hidroxilice pe suprafața solidului (în paranteze concentrațiile pe suprafață). Constantele K_1^0 și K_2^0 prezintă constantele termodinamice de echilibru a reacțiilor corespunzătoare pe suprafață (deoseori numite constantele *intrinsec*), iar potențialul Ψ_0 este potențialul electrostatic în proximitatea grupărilor $\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+$ și $\equiv\text{S}-\text{O}^-$. Constanta K_2^0 este identică constantei de echilibru la protonarea grupărilor corespunzătoare, în vreme ce constanta K_1^0 prezintă valoarea reciprocă a constantei de echilibru la deprotonarea grupărilor corespunzătoare (comp. V.9).

Potențialul în planul suprafeței (0-planul) este exprimat din ecuațiile

(VI.21b) și (VI.22b) în cadrul mecanismului 2-pK în forma [153]:

$$\Psi_0 = \frac{RTLn10}{F} \left[\frac{1}{2} \text{LOG}(K_1^0 K_2^0) - \text{pH} \right] - \frac{RT}{2F} \text{Ln} \left(\frac{\{ \equiv \text{S-OH}_2^+ \}}{\{ \equiv \text{S-O}^- \}} \right) \quad (\text{VI.23})$$

Densitatea netă totală de sarcini pe suprafața unei particule, σ_p sau mai frecvent notată σ_s , prezintă, propriu-zis, sarcina pe suprafața particulei, contribuită de structura solidului și ionii adsorbiți, imobilizați în complexii pe suprafață (comp. IV.4.1). Sarcina pe suprafață este în echilibru cu sarcina contraionilor în stratul difuz în proximitatea particulei, stabilindu-se neutralitatea electrică din condiția [147]:

$$\sigma_s + \sigma_d = 0 \quad (\text{VI.24})$$

Densitatea netă totală de sarcini pe suprafață, σ_s , este echilibrată (egală ca mărime și cu sarcini opuse) de sarcinile în stratul difuz și poate fi exprimată din diferența concentrațiilor pe suprafață a grupărilor pozitive și negative, în cadrul mecanismului 2-pK fiind prezentată în forma [153]:

$$\sigma_s = -\sigma_d = F(\{ \equiv \text{S-OH}_2^+ \} - \{ \equiv \text{S-O}^- \}) \quad (\text{VI.25})$$

Relația dintre densitatea de sarcini (σ_d) și potențialul (Ψ_d) în stratul difuz (în *d-planul*) este exprimată în [153], conform ecuației Gouy-Chapman în forma:

$$\sigma_d = -\sigma_s = -\sqrt{8RT\varepsilon\varepsilon_0 \cdot I} \cdot \text{SINH} \left(\frac{-F\Psi_d}{RT} \right) \quad (\text{VI.26})$$

Pe de altă parte, potențialul în *d-planul* s-a estimat în [153] din relația cu zeta-potențialul stabilit din măsurători micro-electroforetice pentru suspensia de TiO_2 .

Densitatea de sarcini pe suprafața solidului (*0-planul*) în cadrul mecanismului 2-pK este prezentată în forma [153]:

$$\sigma_0 = F(\{ \equiv \text{S-OH}_2^+ \} + \{ \equiv \text{S-OH}_2^+ \cdot \text{An}^- \} - \{ \equiv \text{SO}^- \} - \{ \equiv \text{S-O}^- \cdot \text{Ct}^+ \}) \quad (\text{VI.27})$$

Concentrația totală ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) a grupărilor pe suprafață (inclusiv ionii electrolitului în *β -planul*, asociați cu grupările pe suprafață opus încărcate, $\text{S-OH}_2^+ \cdot \text{An}^-$, $\equiv \text{S-O}^- \cdot \text{Ct}^+$) în cadrul mecanismului 2-pK este prezentată în forma [153]:

$$\Gamma_{\text{tot}} = \{ \equiv \text{S-OH}_2^+ \} + \{ \equiv \text{S-OH} \} + \{ \equiv \text{S-O}^- \} + \{ \equiv \text{S-OH}_2^+ \cdot \text{An}^- \} + \{ \equiv \text{S-O}^- \cdot \text{Ct}^+ \} \quad (\text{VI.28})$$

În modelările [153] concentrația totală, Γ_{tot} , a grupărilor pe suprafață (anataz, TiO_2) s-a admis de ordinul $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$, cu referire la date din literatură.

Raportul concentrațiilor grupărilor încărcate electric ($\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+$ și $\equiv\text{S}-\text{O}^-$) poate fi estimat din relația (VI.23), având cunoscut potențialul în planul suprafeței (0-*planul*). Pe de altă parte, diferența concentrațiilor acestor specii poate fi estimată din relația (VI.25), având cunoscut potențialul (Ψ_d) în stratul difuz (în d-*planul*) din relația (VI.26) și zeta-potențialul, de exemplu stabilit din măsurători micro-electroforetice cum s-a procedat în [153] pentru suspensia de TiO_2 . Din valorile diferenței și raportului obținute în [153] s-au estimat concentrațiile speciilor individuale ($\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+$ și $\equiv\text{S}-\text{O}^-$). În continuare, concentrațiile ionilor asociați cu grupările pe suprafață opus încărcate ($\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+ \cdot \text{An}^-$, $\equiv\text{S}-\text{O}^- \cdot \text{Ct}^+$) s-au estimat din relația (VI.27), având determinată densitatea de sarcini pe suprafața solidului (0-*planul*) din titrări pH-metrice. Din relația (VI.28) se poate determina concentrația speciilor neutre ($\equiv\text{S}-\text{OH}$) prin diferență.

Capacitatea electrică (C_1) în stratul intern Helmholtz (în hotarele 0-*planul* și β -*planul*) este estimată în [153] din relația:

$$C_1 = \frac{\sigma_0}{\psi_0 - \psi_\beta} \quad (\text{VI.29})$$

Capacitatea C_2 în stratul extern Helmholtz (în hotarele β -*planul* și d-*planul*) este estimată din relația:

$$C_2 = \frac{\sigma_\beta}{\psi_d - \psi_\beta} \quad (\text{VI.30})$$

în care densitatea de sarcini în β -*planul* în cadrul mecanismului 2-pK este determinată din concentrațiile ionilor asociați cu grupările pe suprafață opus încărcate [153]:

$$\sigma_\beta = F(\{\equiv\text{S}-\text{O}^- \cdot \text{Ct}^+\} - \{\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+ \cdot \text{An}^-\}) \quad (\text{VI.31})$$

VI.9. Modelul stratului triplu pentru montmorilonit

Aplicarea ecuației Gouy-Chapman, de exemplu în forma (VI.26), necesită anumite precizări în cazul mineralelor argiloase. Ecuația generală Gouy-Chapman, de exemplu în sistemul de unități SI exprimată în forma (III.13), se aplică în modelul Stern luând în considerare semnele în unele expresii pentru suprafața bazală și suprafața laterală în cazul mineralelor argiloase (comp. IV.6.3).

În cazul pentru suprafețe încărcate negativ, din regiunea în proximitatea suprafeței solidului sunt total eliminați anionii, fiind adsorbiți doar cationii.

De exemplu, pe măsura titrării alcalimetrice a H-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 sarcini în stratul difuz este exprimată conform ecuației (IV.76), în care semnul minus semnifică densitatea de sarcini pozitive în stratul difuz.

Pentru suprafețe încărcate pozitiv, din regiunea în proximitatea suprafeței solidului sunt eliminați cationii, fiind adsorbiți doar anionii. În acest caz, pentru H-montmorilonit (în domeniul pH-ului acid sau la valoarea pH-ului inițial pe curbele de pH) densitatea de sarcini pe suprafața laterală prezintă valori pozitive ($\sigma_{H,Sup.Lat} > 0$, Fig. IV.6), iar relația pentru densitatea de sarcini în stratul compact și difuz este exprimată conform ecuației (IV.81). Astfel, densitățile de sarcini pe suprafața laterală ($\sigma_{H,Sup.Lat}$) variază, în funcție de cazul analizat, de exemplu la valoarea pH-ului inițial pe curbele de pH când $\sigma_{H,Sup.Lat} > 0$ sau în punctul de echivalență când $\sigma_{H,Sup.Lat} < 0$ (Cap. IV).

În modelările [153] concentrația totală a grupărilor pe suprafață, Γ_{tot} , s-a admis de ordinul $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$, cu referire la date din literatură.

Pentru mineralele argiloase, densitatea de centri (centri per m^2) pe suprafața laterală poate fi estimată din relația (V.31). În acest caz, densitatea de centri (grupări) pe suprafața laterală variază în funcție de dinamica densității de sarcini pe curba de pH, $\sigma_{H,Sup.Lat}$, obținută din expresia (IV.66) pentru H-montmorilonit sau obținută din expresia (IV.68) pentru Al-montmorilonitul intercalat (Cap. IV). Dinamica densității de centri (grupări) pe suprafața laterală pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat poate fi analizată, aplicând de asemenea modelul ne-electrostatic [248,249] (Fig. V.6, V.7).

Din simulările efectuate, s-au determinat densitățile grupărilor protonate $\{\equiv S-OH_2^+\}$ ($\equiv Si-OH_2^+$, $\equiv Al-OH_2^+$) și neprotonate $\{\equiv S-OH\}$ ($\equiv Si-OH$, $\equiv Al-OH$) pe suprafața laterală (Tab. V.2). Concentrația totală (Γ_{tot}) a grupărilor pe suprafață (inclusiv asociațiilor ionilor electrolitului cu grupările pe suprafață opus încărcate, $\equiv S-OH_2^+ \cdot An^-$ și $\equiv S-O^- \cdot Ct^+$ în β -planul) în cadrul mecanismului 2-pK este prezentată în [153] conform expresiei (VI.28). Prin urmare, în continuare trebuie precizate concentrațiile grupărilor pe suprafață încărcate electric ($\equiv S-O^-$), de asemenea asociațiilor în β -planul.

Densitatea de sarcini (σ_0) pe suprafața solidului (0-planul), în cadrul mecanismului 2-pK, este prezentată în [153] conform expresiei (VI.27), iar

concentrația totală (Γ_{tot}) a grupărilor pe suprafață (inclusiv ionii electrolitului în β -*planul*, asociați cu grupările pe suprafață opus încărcate, $\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+\cdot\text{An}^-$, $\equiv\text{S}-\text{O}\cdot\text{Ct}^+$) este exprimată conform expresiei (VI.28). Din îmbinarea acestor expresii, concentrația asociațiilor $\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+\cdot\text{An}^-$ în β -*planul* constituie:

$$\{\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+\cdot\text{An}^-\} = 1/2\cdot\Gamma_{\text{tot}} + (1/2F)\sigma_0 - \{\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+\} - 1/2\cdot\{\equiv\text{S}-\text{OH}\} \quad (\text{VI.32})$$

Din îmbinarea expresiilor (VI.27), (VI.28) și (VI.32) concentrația speciilor $\{\equiv\text{S}-\text{O}\cdot\}$ (în 0-*planul*) și $\{\equiv\text{S}-\text{O}\cdot\text{Ct}^+\}$ în β -*planul* constituie:

$$\{\equiv\text{S}-\text{O}\cdot\} + \{\equiv\text{S}-\text{O}\cdot\text{Ct}^+\} = 1/2\cdot\Gamma_{\text{tot}} - (1/2F)\sigma_0 - 1/2\cdot\{\text{S}-\text{OH}\} \quad (\text{VI.33a})$$

Astfel, concentrațiile speciilor $\{\equiv\text{S}-\text{O}\cdot\}$ și $\{\equiv\text{S}-\text{O}\cdot\text{Ct}^+\}$ pot varia în domeniul:

$$\{\equiv\text{S}-\text{O}\cdot\} = (1/4)(\Gamma_{\text{tot}} - (1/F)\sigma_0 - \{\text{S}-\text{OH}\}) \quad (\text{VI.33b})$$

$$\{\equiv\text{S}-\text{O}\cdot\text{Ct}^+\} = (1/4)(\Gamma_{\text{tot}} - (1/F)\sigma_0 - \{\text{S}-\text{OH}\}) \quad (\text{VI.33c})$$

Densitatea de centri (centri per m^2) pe suprafața laterală poate fi estimată din relația (V.31), variind în funcție de dinamica densității de sarcini pe curba de pH ($\sigma_{\text{H,Sup.Lat}}$, $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$), obținută din expresia (IV.66) pentru H-montmorilonit sau obținută din expresia (IV.68) pentru Al-montmorilonitul intercalat. De exemplu, densitatea centrilor activi pe suprafața laterală a H-montmorilonitului este estimată de ordinul $N_s = 0,38 \cdot 10^{18}$ centri per m^2 la început de titrare (pH_0) pe curba de pH și de ordinul $N_s = 1 \cdot 10^{18}$ centri per m^2 în punctul de echivalență (pH_{echiv}) pe curba de pH (Tab. V.1). Pentru a lua în considerare varierea densității centrilor funcție de pH, calculele concentrației totale (Γ_{tot}) s-au efectuat la pH-ul 10 pe curba de pH (Fig. V.6, V.7). De asemenea, pentru concordanță s-au aplicat valorile densității de sarcini pe curba de pH ($\sigma_{\text{H,Sup.Lat}}$) la pH-ul 10 (Fig. IV.6).

Concentrația totală (Γ_{tot} în expresia VI.28 [153] sau N_T în expresia (VI.15), $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) a grupărilor pe suprafață (inclusiv ionii electrolitului în β -*planul*, asociați cu grupările pe suprafață opus încărcate, $\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+\cdot\text{An}^-$, $\text{S}-\text{O}\cdot\text{Ct}^+$) este determinată din expresia (VI.15):

$$\Gamma_{\text{tot}} = \frac{S_{\text{lat}} \cdot a \cdot 10^{18}}{N_A} \cdot N_s \quad (\text{VI.34})$$

în care N_s prezintă densitatea centrilor (centri per nm^2), S_{Lat} prezintă suprafața

laterală a mineralului (m^2g^{-1}), a este concentrația suspensiei ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), N_A este numărul Avogadro, iar factorul 10^{18} este pentru transformarea din unități per nm^2 în unități per m^2 .

Estimarea exactă a suprafeței laterale este dificilă deocamdată, de aceea calculele sunt orientative. Mai frecvent [137-139], suprafața laterală a montmorilonitului este estimată de ordinul $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, fiind considerată a fi cca 10% din suprafața totală a solidului (comp. IV.4.7). Pentru Al-montmorilonitul intercalat, suprafața totală prezintă suprafața exterioară bazală plus suprafața laterală și poate fi estimată după BET din izotermele adsorbției azotului (fiind de ordinul $S_{\text{BET}} = 165 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Cap. II), astfel suprafața laterală poate fi acceptată cca 10% din suprafața totală a solidului.

În mod identic, densitățile grupărilor protonate $\{\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+\}$ și neprotonate $\{\equiv\text{S}-\text{OH}\}$ (Tab. V.2) au fost transformate, în continuare concentrațiile tuturor speciilor (Tab. VI.2) fiind identice ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$).

Potențialul în planul suprafeței (0-*planul*) este exprimat în [153] din ecuațiile (VI.21b) și (VI.22b) în cadrul mecanismului 2-pK conform expresiei (VI.23). Constantele K_1^0 și K_2^0 prezintă constantele termodinamice de echilibru a reacțiilor corespunzătoare pe suprafață. Constanta K_2^0 este identică constantei de echilibru la protonarea grupărilor corespunzătoare, în vreme ce constanta K_1^0 prezintă valoarea reciprocă a constantei de echilibru la deprotonarea grupărilor corespunzătoare (comp. V.9).

Tabelul VI.2. Concentrațiile ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) speciilor pe suprafață (0-*planul*) și asociațiilor în β -*planul*, estimate pentru suprafața laterală a H-montmorilonitului și Al-montmorilonitului intercalat (NaCl 0,3 M).

$\Gamma_{\text{tot}}, \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	0- <i>planul</i>			β - <i>planul</i>	
	$\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+$ ($\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$ / $\equiv\text{Al}-\text{OH}_2^+$)	$\equiv\text{S}-\text{OH}$ ($\equiv\text{Si}-\text{OH}/$ $\equiv\text{Al}-\text{OH}$)	$\equiv\text{S}-\text{O}^-$	$\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+\cdot\text{An}^-$	$\equiv\text{S}-\text{O}^-\cdot\text{Ct}^+$
H-montmorilonit					
$5,32\cdot 10^{-5}$	$1,49\cdot 10^{-5}$	$1,69\cdot 10^{-5}$	$9,68\cdot 10^{-6}$	$2,04\cdot 10^{-6}$	$9,68\cdot 10^{-6}$
Al-montmorilonit intercalat					
$9,18\cdot 10^{-5}$	$1,37\cdot 10^{-5}$	$5,20\cdot 10^{-5}$	$1,13\cdot 10^{-5}$	$3,42\cdot 10^{-6}$	$1,14\cdot 10^{-5}$

În cadrul modelului ne-electrostatic [136,140], constanta de echilibru K_3 este estimată de ordinul $K_3 = 4\cdot 10^{-4}$ (Tab. V.2) și de ordinul $K_3=10^{-5,1}$ în cadrul modelului variației energiei libere [141] (comp. V.3). Deși variază într-o măsură mai mare, în ansamblu aceste valori pot fi considerate rezonabil apropiate și

pot fi atribuite constantei de echilibru pentru deprotonarea grupărilor silanole $\equiv\text{Si-OH}$ (conform reacției V.59a) pe suprafața laterală a H-montmorilonitului sau Al-montmorilonitului intercalat.

Propriu-zis, pentru grupările aluminole constanta K_4 are valori foarte mici, astfel se poate lua în considerare doar K_3 , ca fiind constanta de disociere (echilibru) pentru deprotonarea în general a grupărilor S-OH pe suprafața laterală.

Din interpretarea constantei K_1^0 în [153] reciprocitatea constantelor K_1^0 și K_3 exprimă:

$$K_1^0 = 1/K_3 \quad (\text{VI.35a})$$

Constanta de disociere a grupărilor mai puternic acide (prima constantă de disociere a grupărilor silanole protonate $\equiv\text{Si-OH}_2^+$, reacția V.58a), estimată pentru H-montmorilonit prin modelul ne-electrostatic [136,140], constituie $K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$ (Tab. V.2).

Valoarea estimată a acestei constante este foarte apropiată celei estimate în general pentru grupările acide $\equiv\text{S-OH}_2^+$ din reacția (V.53a) ($K_+ = 10^{-2,3}$) în cadrul modelului variației energiei libere [141] (comp. V.3).

Din interpretarea constantei K_2^0 în [153] reciprocitatea constantelor K_2^0 și, de exemplu K_1 , exprimă:

$$K_2^0 = 1/K_1 \quad (\text{VI.35b})$$

Acum, toți parametrii în ecuația (VI.23) fiind definiți, se poate analiza dinamica potențialului Ψ_0 în planul suprafeței (0-*planul*), funcție de pH.

Potențialul în β -*planul*, determinat de ionii electrolitului asociați cu grupările pe suprafață opus încărcate ($\equiv\text{S-OH}_2^+ \cdot \text{An}^-$, $\text{S-O}^- \cdot \text{Ct}^+$), poate fi dedus în mod similar expresiei (VI.23), după unele simplificări obținând:

$$\Psi_\beta = \frac{1}{2} * \left(\frac{RT}{F} \right) * \text{Ln} \left(\left(\frac{\{\equiv\text{S-OH}_2^+ \cdot \text{An}^-\}}{\{\equiv\text{S-O}^- \cdot \text{Ct}^+\}} \right) * \left(\frac{\{\equiv\text{S-O}^-\}}{\{\equiv\text{S-OH}_2^+\}} \right) \right) \quad (\text{VI.36})$$

Pentru calcule prezintă interes diferența potențialelor:

$$\Psi_0 - \Psi_\beta = \frac{RT \text{Ln} 10}{F} \left[\frac{1}{2} \text{LOG}(K_1^0 K_2^0) - \text{pH} \right] - \frac{1}{2} * \left(\frac{RT}{F} \right) * \left(\text{Ln} \left(\frac{\{\equiv\text{S-OH}_2^+ \cdot \text{An}^-\}}{\{\equiv\text{S-O}^- \cdot \text{Ct}^+\}} \right) \right) \quad (\text{VI.37})$$

Important este faptul că diferența potențialelor exprimată conform expresiei (VI.37) este funcție de pH.

Capacitatea electrică (C_1) în stratul intern Helmholtz (în hotarele 0-*planul* și β -*planul*) este estimată în [153] din relația (VI.29), în care densitatea de sarcini pe suprafața solidului (0-*planul*) este determinată din titrări pH-metrice.

Pentru H-montmorilonit sau Al-montmorilonitul intercalat dinamica densității de sarcini pe curba de pH ($\sigma_{H,Sup.Lat}$) este obținută din expresiile (IV.66) sau (IV.68) (Cap. IV). În figura VI.19 este prezentată dinamica capacității electrice (C_1) în stratul intern Helmholtz pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonitul intercalat.

În modelul stratului triplu, sarcina pe suprafața solidului (σ_0) nu depinde de capacitatea C_2 a stratului extern Helmholtz. Cu toate acestea, mărimea C_2 prezintă o caracteristică foarte importantă, mai cu seamă sub aspectul predicției potențialului zeta ζ la distanța δ' de la suprafață în soluție (de exemplu, Fig. III.4).

Capacitatea C_2 în stratul extern Helmholtz (în hotarele β -*planul* și d -*planul*) poate fi estimată din relația (VI.30).

Mai rezonabilă însă pare altă variantă, în care capacitățile electrice C_1 și C_2 sunt inter-dependente. Formal, modelul stratului triplu semnifică două condensatoare unite în serie, iar capacitatea electrică (totală) poate fi exprimată similar modelului Stern (expresia (IV.102)):

$$1/C = 1/C_1 + 1/C_2 \quad (VI.38)$$

În acest caz, capacitatea electrică totală (C) este determinată din expresia:

$$C = \frac{\sigma_0}{\psi_0 - \psi_d} \quad (VI.39)$$

Relația dintre densitatea de sarcini (σ_d) și potențialul (Ψ_d) în stratul difuz (în d -*planul*) este exprimată în [153] conform ecuației Gouy-Chapman (expresia (VI.26)), iar densitatea de sarcini în stratul difuz (σ_d) poate fi exprimată din diferența concentrațiilor pe suprafață a grupărilor pozitive și negative (expresia (VI.25)) sau, și mai bine, din ecuația bilanțului de sarcini în stratul triplu (expresia ST.1, Tab. VI.1).

Astfel, în această variantă capacitatea C_2 se poate estima din diferența conform expresiei (VI.38), evitând necesitatea cunoașterii la această etapă a potențialului în β -*planul* (Ψ_β), dar și concentrațiilor unui șir de specii (expresia (VI.36)).

Valorile capacității C_1 în stratul intern Helmholtz (în hotarele planelor suprafața solidului – planul intern Helmholtz, PIH) pot fi estimate din panta dreptelor obținute din extrapolarea lineară a dependenței constantelor de protonare-disociere funcție de densitatea sarcinilor pe suprafață [156,157]. Valorile capacității, estimate din extrapolarea valorilor în domeniul pH-ului mai mic decât pH_{pZS} se dovedesc, însă, mai frecvent diferite de cele obținute în

domeniul $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZS}}$, ceea ce constituie un mare dezavantaj însăși a metodelor de estimare, în consecință devenind o verigă slabă pentru MCS (inclusiv, modelele capacității constante și stratului triplu [127,157]).

Rezultatele [153] demonstrează variabilitatea capacității electrice C_1 și potențialului suprafeței, funcție de pH (majorarea valorilor capacității C_1 pe măsura creșterii pH-ului). Astfel, constanța capacității electrice a stratului intern Helmholtz, adesea acceptată în literatură, este în opinia [153] mai curând o aproximare acceptată în cazul insuficienței de date experimentale. În [153] s-au utilizat 3 seturi de date – densitatea de sarcini pe suprafață (σ_0), potențialul suprafeței (Ψ_0) și zeta-potențialul, toate în funcție de pH.

Deseori, în simulările aplicând modelul stratului triplu, capacitatea C_1 în stratul intern Helmholtz este fixată (de exemplu, la valoarea $1,2 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ [123]). Totuși, având în vedere subiectivitatea procedeelelor grafice de extrapolare (pentru obținerea constantelor de protonare/deprotonare), se recomandă de a considera capacitatea C_1 ca un parametru pentru optimizarea predicțiilor teoretice a modelului la datele experimentale [126].

În privința valorilor capacității C_2 în stratul extern Helmholtz discuțiile continuă [116]. Mai frecvent, capacitatea electrică C_2 este fixată la valoarea $0,2 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ [123,126,127], deși există îndoieli în privința corectitudinii acestei valori (mai probabil fiind mai mică [126]).

Valoarea capacității C_2 este importantă pentru predicția potențialului zeta. Valorile mici ale capacității C_2 ($0,2 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$) sugerează distanțe mai mari între β -planul și d-planul în model [116]. Sverjensky [158,159] consideră că modelul stratului triplu este independent de valorile C_2 , acceptând valorile $C_1 = C_2$, iar distanța între β -planul și d-planul în model este influențată de dimensiunile cationilor electrolitului localizați în β -planul. La valori mici ale capacității stratului extern Helmholtz (de ordinul C_2 $0,2 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$), distanța între planul intern Helmholtz (β -planul) și planul extern Helmholtz (d-planul) mai probabil crește și poate fi influențată de dimensiunile ionilor electrolitului localizați în planul β [116,158].

Valoarea capacității C_1 a stratului intern Helmholtz este influențată de mai mulți factori, incluzând dimensiunile și starea de hidratare a ionilor localizați în planul β , de asemenea proprietățile dielectrice ale solidului [159,160]. Pentru minerale, având constantele dielectrice mari (rutil, anataz, magnetită), valorile capacității C_1 cresc în șirul descreșterii razei cationilor electrolitului (de

exemplu, în şirul $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Li}^+$), în planul β formându-se complecşi intra-sferici cu ionii dehidrataţi. Pentru mineralele, având constantele dielectrice mici (hematit, goetit, oxid de aluminiu, cuarţ, silice amorfă), valorile capacităţii C_1 cresc în şirul descreşterii razei cationilor hidrataţi (de exemplu, în şirul $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$), în β -planul formându-se complecşi extra-sferici cu ionii hidrataţi.

Dinamica capacităţilor electrice C_1 şi C_2 se poate analiza (orientativ) din sistemul de ecuaţii enunţate (de exemplu, VI.36-VI.39), în funcţie de concentraţiile speciilor. De exemplu, micşorarea concentraţiei asociaţiilor ionilor electrolitului în β -planul ($\equiv \text{S}-\text{O} \cdot \text{Ct}^+$, expresia (VI.36)) duce la majorarea potenţialului Ψ_β (valoare absolută). În consecinţă, capacitatea electrică C_1 creşte, (expresia VI.29), iar capacitatea C_2 se micşorează.

În condiţiile simulărilor din figura VI.20, la micşorarea concentraţiei asociaţiilor $\{\equiv \text{S}-\text{O} \cdot \text{Ct}^+\}$ capacitatea electrică C_1 atinge valori de ordinul $1,2 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$, iar capacitatea electrică C_2 se micşorează, ajungând la $0,2 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$. Astfel, în aceste condiţii capacităţile electrice C_1 şi C_2 ating valorile deseori acceptate în literatură aplicând modelul stratului triplu [123,126,127].

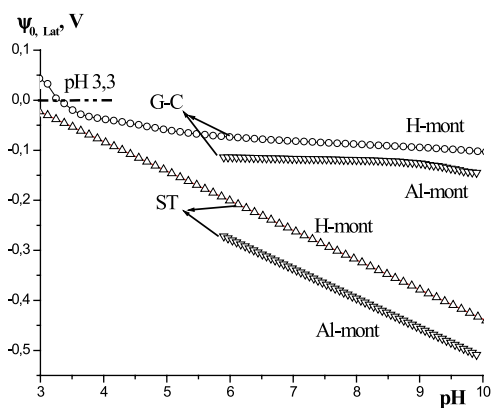


Fig. VI.19. Potentzialul pe suprafața laterală ($\Psi_{0,\text{lat}}$) a H-montmorilonitului (H-mont) și Al-montmorilonitului intercalat (Al-mont), funcție de pH. Ecuațiile Gouy-Chapman (G-C, IV.74) și stratului triplu (ST, 0-planul, ec. VI.23). (NaCl 0,3 M).

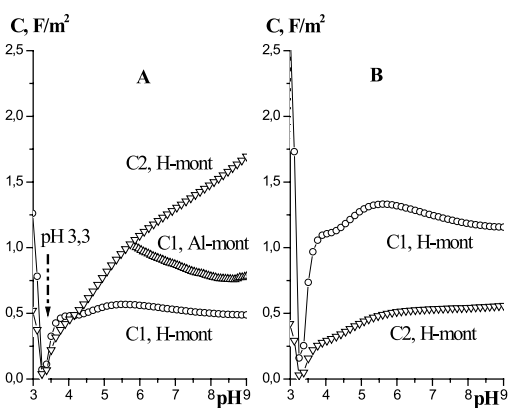


Fig. VI.20. Capacitatea electrică în stratul intern (C_1) și extern (C_2) Helmholtz pentru H-montmorilonit (H-mont) și Al-montmorilonit intercalat (Al-mont).

Concentrațiile asociațiilor $\{\equiv \text{SO} \cdot \text{Ct}^+\}$ în β -planul estimate de ordinul $9,68 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ (A) și $4,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ (B).

Domeniul acceptabil (posibil) de valori a capacității C_1 poate fi estimat din limitele mărimilor, care definesc capacitatea integrală, de exemplu din raportul (IV.104) [126]. Constanta dielectrică locală ϵ_r^l (în stratul compact) poate varia în domeniul de valori 6-50, iar distanța-limită (*closest approach*) la care ionii hidratați se pot apropia de suprafața solidului este în domeniul 2,3-4,3 Å. În acest caz, valorile capacității C_1 pot varia în domeniul 0,1-2 F·m⁻² [126]. În cazul, când valorile capacității C_1 nu se încadrează în aceste limite, mai probabil supozițiile modelului acceptat nu sunt valabile. În opinia [126], această variantă alternativă pentru selectarea domeniului acceptabil (posibil) de valori a capacității C_1 este mai simplă și este aplicabilă pentru diferențierea diferitor modele a complexilor pe suprafață (de exemplu, modelele stratului difuz, capacității constante și stratului triplu).

De menționat, capacitatea electrică C_1 în stratul intern Helmholtz obținută pentru Al-montmorilonitul intercalat este mai mare în comparație cu valoarea estimată pentru H-montmorilonit (Fig. VI.20A). În mod similar, capacitatea electrică pentru stratul compact în modelul Stern (C_s) este estimată mai mare pentru Al-montmorilonitul intercalat (Tab. IV.8), propriu-zis indicând reciprocitatea caracteristicilor $C_s \div \delta$ (sau capacitatea $\div$ raza ionilor hidratați).

Rezultatele [153] (modelul ST, pentru anataz), dar și [198] (modelul simplificat Stern, pentru silice SiO₂, comp. V.4.2), de asemenea evidențiază reciprocitatea capacității electrice în stratul intern Helmholtz și razei ionilor hidratați, deși în ansamblu în aceste lucrări se aplică modele diferite.

VI.10. Modelele solidului poros și neporos

În modelul electrostatic al stratului dublu electric, atribuit modelului *lamelilor stocate* (*stacked lamellae model*) [161,138] sau modelului *solidului poros* [161,162], lamelele montmorilonitului (pachete 2:1 - strat tetraedric:strat octaedric:strat tetraedric) sunt stocate în direcția axei C , astfel incluzând spațiul inter-lamelar formând propriu-zis particulele montmorilonitului. Suprafața laterală este perfect aliniată și potențialul variază în direcția perpendiculară suprafeței plane formate.

În modelul *solidului poros* [161,162] solidul se consideră poros (adică *penetrabil* pentru apă și ionii electrolitului), iar sarcinile constante independente de pH sunt distribuite în volumul solidului (determinând densitatea de sarcini interne a particulelor solidului), în vreme ce sarcinile variabile (acido-bazice

sau amfoterice) sunt localizate la suprafața solidului, determinând densitatea de sarcini pe suprafață (suprafața laterală, de exemplu pentru montmorilonit [161]).

Relațiile între potențial (intern și pe suprafață) și sarcinile în volumul solidului, pe suprafața solidului și tăria ionică a soluției sunt obținute, aplicând ecuația Poisson-Boltzmann de ambele părți a interfeței solid-lichid (în acest caz, grație distribuirii diferite a ionilor electrolitului față de interfață, se creează așa numitul *dublu strat dublu electric*, DSDE, analizat detaliat în literatură [161,162]).

Densitatea de sarcini interne (σ_0^p) exprimă prezența grupărilor independente de pH în interiorul solidului (X^-), iar densitatea de sarcini pe suprafața solidului exprimă prezența grupărilor $\equiv\text{SOH}$, astfel densitatea de sarcini totală pe suprafață este determinată în modelul DSDE din condiția neutralității electrice conform relației [162]:

$$\sigma_0^{\text{DSDE}} = \sigma_0^p + \sigma_0^{\text{GC}} \quad (\text{VI.40})$$

Relația între sarcina suprafeței (σ_0^{GC}) și potențialul ei (Ψ_0) este exprimată în [162] conform ecuației Gouy-Chapman, în sistemul de unități SI în forma:

$$\sigma_0^{\text{GC}} = [8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0.5} \cdot \text{SINH}(zF\Psi_0/2RT) \quad (\text{VI.41})$$

în care Ψ_0 este potențialul (V) la suprafața solidului, I este tăria ionică (M) sau concentrația molară a electrolitului ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, produsul $I \cdot 10^3$ semnificând per m^3), T – temperatura absolută, ϵ_r este permitivitatea relativă a apei, ϵ_0 este permitivitatea vidului, R este constanta gazelor, F este constanta lui Faraday. Mărimea z este sarcina ionilor determinanți de potențial (pentru ionii determinanți de potențial H^+ și OH^- , $z = 1$).

Densitatea de sarcini interne (σ_0^p) este obținută din expresia [161,162]:

$$\sigma_0^p = \pm \left(\frac{8RT\epsilon_0}{2} \right)^{0.5} \left(\frac{\epsilon_s V_L}{V_p} \right)^{0.5} [1000 \cdot I \cdot (\text{COSH}(\frac{F\Psi_0}{RT}) - \text{COSH}(\frac{F\Psi_P}{RT})) + \frac{-1000\rho_P}{2} \cdot \frac{F}{RT} (\Psi_0 - \Psi_P)]^{0.5} \quad (\text{VI.42})$$

Semnele „ $\pm$ ” în partea dreaptă se aplică în funcție de valorile potențialelor (semnul pozitiv se aplică pentru condiția $\Psi_0 > \Psi_P$ și semnul negativ se aplică în caz contrar). I este tăria ionică (M) sau concentrația molară a electrolitului ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, produsul $I \cdot 10^3$ semnificând per m^3), ϵ_s este permitivitatea relativă a solidului, ϵ_0 este permitivitatea vidului.

Raportul V_p/V_L exprimă raportul volumului total al solidului către volumul soluției în interiorul solidului. Parametrii ε_s și V_L/V_p nu sunt cunoscuți, dar și mai puțin influențează cum s-a stabilit din simulările prealabile, astfel că în [161,162] s-a acceptat egalitatea $\frac{\varepsilon_s V_L}{V_p} = \varepsilon_w$ (egală cu permitivitatea relativă a apei, $\varepsilon_w = \varepsilon_r = 78,5$).

Sarcina internă (ρ_p , echiv $\cdot L^{-1}$) exprimă prezența grupărilor independente de pH (X^-) conform relației [162]:

$$\rho_p = \frac{-[X^-]}{\frac{V_L}{V_T}} \quad (VI.43)$$

în care V_L/V_T prezintă raportul volumului apei în interiorul solidului per volumul total al soluției.

Potențialul intern (Ψ_p , V) în interiorul solidului este calculat din valoarea sarcinii interne conform relației:

$$\Psi_p = \frac{RT}{F} \text{ARCSINH}\left(\frac{\rho_p}{2I}\right) \quad (VI.44)$$

Potențialul intern este negativ (similar densității de sarcini interne care îl produce) și depinde de tăria ionică a soluției (I) [161].

În modelele complexșilor pe suprafață (MCS), având la bază modelul Gouy-Chapman a stratului dublu electric, relația între potențialul suprafeței și sarcina suprafeței prezintă, în linii generale, o măsură a interacțiunii coulombiene între suprafața solidului și ionii solutului (comp. IV.4.1).

În modelul DSDE, elaborat în viziunile [161,162], potențialul suprafeței solidului (Ψ_0) este funcție de densitatea de sarcini pe suprafața laterală a mineralului argilos (σ_0) și densitatea de sarcini permanente (negative, în interiorul particulei) conform expresiilor (VI.40)-(VI.42). În acest caz, dependența potențialului Ψ_0 funcție de pH este mai puțin pronunțată, potențialul suprafeței fiind mai puțin sensibil la variațiile densității de sarcini pe suprafață (σ_0) [161].

Relațiile între potențial (inter-lamelar Ψ_{il} și pe suprafața laterală Ψ_{Lat}) și sarcina pe suprafața laterală (Q_{Lat} , $C \cdot m^{-2}$) sunt generalizate în [138] în forma:

$$\frac{d_m Q_{Lat}}{d_m + d_{il}} = \sqrt{8RT\varepsilon_0\varepsilon_r(1000I)} \text{SINH}\left(\frac{\Psi_{Lat}^I}{2}\right) \pm \sqrt{\frac{8RT\varepsilon_0\varepsilon_w}{2} \cdot \frac{d_{il}}{d_m + d_{il}} \left\{ 1000I(\text{COSH}\Psi_{Lat}^I - \text{COSH}\Psi_{il}^I) - \frac{\sigma_0(\Psi_{Lat}^I - \Psi_{il}^I)}{a_{S,baz} \cdot d_{il}} \right\}} \quad (VI.45)$$

în care d_m prezintă grosimea pachetului montmorilonitului (0,94 nm), d_{il} este

grosimea spațiului inter-lamelar (distanța inter-lamelară, nm), I este tăria ionică (M) sau concentrația molară a electrolitului ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, produsul $I \cdot 10^3$ semnificând per m^3), ϵ_0 este permitivitatea vidului. Parametrul ϵ_w se referă la permitivitatea relativă a solidului [161,162], dar care este mai puțin cunoscut, așa că atât în [161,162] cât și în [138] este acceptat egal cu permitivitatea relativă a apei ($\epsilon_w = \epsilon_r = 78,5$).

Suprafața specifică bazală ($a_{S,baz}$, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) prezintă suprafața geometrică bazală (calculată în mod obișnuit din considerente cristalo-chimice, comp. IV.4.5), iar σ_0 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) prezintă sarcina netă structurală (permanentă) cauzată de substituțiile izomorfe. Pentru montmorilonitul MX-80, exemplificat în calculele [138], suprafața geometrică bazală constituie $780 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, suprafața specifică laterală de ordinul $8,7 \pm 0,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, iar sarcina netă structurală (σ_0) este de ordinul $0,88 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (sau $Q_{bazal} = -0,109 \text{ C} \cdot \text{m}^2$).

Potențialul pe suprafața laterală în ecuația (VI.45) este exprimat în formă redusă ($\Psi_{Lat}^I = F\Psi_{Lat}/RT$, adimensional). Potențialul inter-lamelar este de asemenea exprimat în formă redusă ($\Psi_{il}^I = F\Psi_{il}/RT$, adimensional) și prezintă potențialul electrostatic în interiorul lamelei la o distanță de suprafața laterală, estimat de ordinul [138]:

$$\Psi_{il}^I = \text{ASINH}\left(\frac{\sigma_0}{1000 \cdot I \cdot d_{il} a_{S,baz}}\right) \quad (\text{VI.46})$$

Semnele „ $\pm$ ” pentru termenul al doilea în partea dreaptă în ecuația (VI.45) se aplică în funcție de valorile potențialelor (semnul pozitiv se aplică pentru condiția $\Psi_{Lat} > \Psi_{il}$ și semnul negativ se aplică în caz contrar).

Densitatea de sarcini pe suprafața laterală (Q_{Lat}) în interpretarea [138] este constituită din două contribuții, una fiind sarcinile cauzate de protonarea/deprotonarea grupărilor pe suprafața laterală ($Q_{Lat,prot}$) și alta fiind sarcinile cauzate de substituțiile izomorfe în proximitatea suprafeței laterale ($Q_{Lat,structurale}$):

$$Q_{Lat} = Q_{Lat,prot} + Q_{Lat,structurale} \quad (\text{VI.47})$$

Pentru montmorilonitul MX-80 (American Colloid Co., SUA), exemplificat în calculele [138], densitatea de sarcini structurale Q_{bazal} este de ordinul $0,109 \text{ C} \cdot \text{m}^2$, iar densitatea de sarcini pe suprafața laterală, având în vedere contribuția substituțiilor izomorfe în proximitatea suprafeței laterale, este aproximată din relația:

$$Q_{Lat,structurale} \approx Q_{bazal} \pm 50\% \text{ sau } 0,109 \pm 0,055 \text{ C} \cdot \text{m}^2 \quad (\text{VI.48})$$

Pentru calcularea sarcinilor cauzate de protonarea/deprotonarea grupărilor pe suprafața laterală ($Q_{Lat,prot}$), în [138] s-au luat în seamă prezența unui șir de grupări (-O, -OH, -OH₂), coordonate cu atomii de siliciu (grupări silanole, $\equiv Si-OH_n$), aluminiu (grupări aluminole, $\equiv Al-OH_n$), siliciu și aluminiu ($\equiv AlSi-OH_n$, $\equiv AlAl-OH_n$).

Montmorilonitul intercalat cu oligomeri (de exemplu, de aluminiu) prezintă, propriu-zis, lamelele montmorilonitului stocate în direcția axei C, astfel că acești adsorbanți ar putea fi exemple orientative a modelului *lamelilor stocate*.

Pentru exemplificare se poate analiza aplicabilitatea ecuației generalizate (VI.45) pentru stabilirea relației potențial - sarcina pe suprafața laterală a montmorilonitului Ascangel intercalat cu oligomeri de aluminiu (mostră Al-montmorilonit, intercalat convențional la raportul molar inițial OH⁻/Al³⁺ 2:1, calcinat la temperatura de 450°C). Analizele cu raze X sunt prezentate în Cap. II. Adsorbanții, obținuți prin intercalare convențională cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH⁻/Al³⁺ 2:1, sunt termic stabili și rezistă după calcinare la temperatura de 450°C, menținând reflexiile în domeniul 16,6-19,5 Å. Pentru calcule orientative, se poate folosi valoarea d_{001} 18,5 Å, Fig. II.27. Estimarea densității de sarcini pe suprafața laterală și potențialului, aplicând calcule din curba de pH, sunt prezentate în Cap. IV (Fig. IV.6, IV.7).

Potențialul pe suprafața laterală în ecuația (VI.45) este exprimat în formă redusă ($\Psi_{Lat}^I = F\Psi_{Lat}/RT$), iar raportul F/RT constituie 38,92 V⁻¹. Potențialul inter-lamelar este de asemenea exprimat în formă redusă ($\Psi_{il}^I = F\Psi_{il}/RT$) și prezintă potențialul electrostatic în interiorul lamelei la o distanță de suprafața laterală, estimat conform expresiei (VI.46). Pentru Al-montmorilonitul exemplificat, valorile $\sigma_0 = -1,05 \text{ mol kg}^{-1}$, $d_{il} = 0,91 \text{ nm}$ și suprafața bazală $a_{S,baz} = 326 \times 1000 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$. Astfel, valoarea potențialului inter-lamelar adimensional $\Psi_{il}^I = -3,16$ pentru tăria ionică I 0,3 M.

După transformări (neglijând termenii cu valori mici), termenul al doilea în ecuația (VI.45) devine:

$$\pm \sqrt{\frac{8RT\varepsilon_0\varepsilon_w}{2} \cdot \frac{d_{il}}{d_m + d_{il}} 1000I \cdot \cosh(2 \cdot 19,46 \cdot \Psi_{Lat}^I)} \quad (VI.49)$$

Din proprietățile funcțiilor trigonometrice hiperbolice rezultă:

$$\cosh^2 x - \sinh^2 x = 1 \quad \text{sau} \quad \cosh^2 x = 1 + \sinh^2 x \quad (VI.50a)$$

$$\operatorname{ch}(2x) = \operatorname{ch}^2x + \operatorname{sh}^2x = 1 + \operatorname{sch}^2x + \operatorname{sh}^2x = 1 + 2\operatorname{sh}^2x \quad (\text{VI.50b})$$

Astfel, după transformări (neglijând termenii cu valori mici) ecuația (VI.49) devine:

$$\pm \operatorname{SINH}(19,46\Psi_{Lat}) \sqrt{\frac{8RT\varepsilon_0\varepsilon_w}{2} \cdot \frac{d_{il}}{d_m + d_{il}} 1000I \cdot 2} \quad (\text{VI.51})$$

Obținând ecuația (VI.45) în forma:

$$\frac{d_m Q_{Lat}}{d_m + d_{il}} = \sqrt{8RT\varepsilon_0\varepsilon_r(1000I)} \operatorname{SINH}(19,46\Psi_{Lat}) \pm \operatorname{SINH}(19,46\Psi_{Lat}) \sqrt{\frac{8RT\varepsilon_0\varepsilon_w}{2} \cdot \frac{d_{il}}{d_m + d_{il}} 1000I \cdot 2} \quad (\text{VI.52})$$

Aplicând valorile cunoscute ale constantelor (produsul RT la temperatura de 25°C constituie $2477,57 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ sau $2477,57 \text{ V} \cdot \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$; permitivitatea relativă a mediului, ε_r , în stratul difuz este egală cu mărimea permitivității apei $78,5$ la 25°C , ε_0 este permitivitatea vidului $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ sau $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), ecuația finală devine:

$$\frac{d_m Q_{Lat}}{d_m + d_{il}} = \left[0,1174\sqrt{I} - 0,013229 \sqrt{\frac{\varepsilon_w d_{il}}{d_m + d_{il}}} I \right] \cdot \operatorname{SINH}(19,46\Psi_{Lat}) \quad (\text{VI.53})$$

Parametrul ε_w se referă la permitivitatea relativă a solidului [161,162], dar care este mai puțin cunoscut, așa că atât în [161,162], cât și în [138] este acceptat egal cu permitivitatea relativă a apei ($\varepsilon_w = \varepsilon_r = 78,5$). În acest caz, pentru analize parametrul ε_w în ecuația (VI.53) este păstrat intenționat în formă generală. Semnele „ $\pm$ ” pentru termenul al doilea în partea dreaptă a ecuației (VI.45) se aplică în funcție de valorile potențialelor Ψ_{Lat} și Ψ_{il} . În acest caz, pentru analize în ecuația (VI.53) s-a aplicat semnul minus.

Pentru estimarea potențialului la suprafață, în modelele stratului difuz (SD) și capacității constante (CC) se aplică ecuația Gouy-Chapman, având cunoscută densitatea de sarcini determinată din curbele de pH [131,149,150,163,164].

În figura VI.21 sunt prezentate calculele potențialului suprafeței laterale pentru Al-montmorilonit, obținute aplicând modelul Gouy-Chapman (MGC, ecuația (IV.70), Cap. IV) și pentru comparații sunt prezentate rezultatele obținute aplicând expresia (VI.53) conform modelului *lamelilor stocate* (MLS). Calculele s-au efectuat pentru valorile permitivității relative a solidului acceptată conform [161,162] egală cu permitivitatea relativă a apei ($\varepsilon_w = \varepsilon_r = 78,5$), de asemenea

pentru diferite valori ε_w . În cazul aplicării valorii $\varepsilon_w = 0,49\varepsilon_r$, coincidența rezultatelor după modelele MGC și MLS este perfectă.

În caz contrar (de exemplu, $\varepsilon_w = \varepsilon_r = 78,5$ cum se acceptă în [161,162]), modelul MLS duce la rezultate foarte micșorate.

De menționat faptul că, în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport, curbele potențialului funcție de pH pentru suprafața laterală a montmorilonitului intercalat sunt separate, fără a se intersecta, indiferent de modelul aplicat, MGC sau MLS.

Pentru comparații, în modelul electrostatic al stratului dublu electric, atribuit modelului *lameliei izolate*, MLI (*isolated lamellae model*) [165], potențialul electrostatic în proximitatea lamelei montmorilonitului este calculat aplicând ecuația Poisson-Boltzmann.

Calcululele potențialului suprafeței laterale în cadrul acestui model pot fi simplificate rezonabil, aplicând următoarea ecuație stabilită în [138,165] din analize comparative cu rezultatele anterioare:

$$\frac{F\Psi_{lat}}{RT} = A_1 \cdot \text{ASINH}[A_2(Q_{Lat} + A_3)] \quad (\text{VI.54})$$

în care $A_1 = 1,4 - 1,3 \cdot \text{LOG}(I)$, $A_2 = 11 + \text{LOG}(I) \text{ m}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, $A_3 = -0,02 \cdot (-\text{LOG}(I))^{1,46} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, I este tăria ionică ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Montmorilonitul în formă monoionică (de exemplu, Na-montmorilonit sau H-montmorilonit) prezintă, propriu-zis, lamele izolate, pentru care s-ar putea aplica modelul *lameliei izolate*.

Pentru exemplificare, în figura VI.22 este analizată aplicabilitatea ecuației generalizate (VI.54) pentru stabilirea relației potențial - sarcina pe suprafața laterală a H-montmorilonitului Ascangel. Estimarea densității de sarcini pe suprafața laterală și potențialului aplicând calcule din curba de pH sunt prezentate în Cap. IV (Fig. IV.6, IV.7). Pentru estimarea potențialului la suprafață, în modelele stratului difuz (SD) și capacității constante (CC) se aplică ecuația Gouy-Chapman, având cunoscută densitatea de sarcini determinată din curbele de pH. Din mărimile definite corespunzătoare (Cap. IV), dinamica densității de sarcini pe suprafața laterală ($\sigma_{H, \text{Sup.Lat}}$) pe măsura titrării H-montmorilonitului este analizată conform expresiei (IV.66), iar potențialul suprafeței laterale poate fi estimat din ecuația Gouy-Chapman conform expresiei (IV.74).

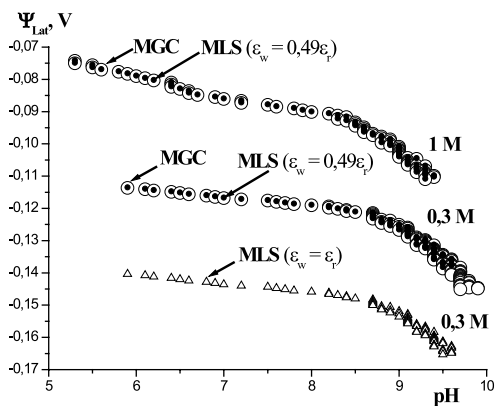


Fig. VI.21. Potențialul pe suprafața laterală pentru Al-montmorilonit intercalat. Calcule din curbele de pH (NaCl 0,3 M și 1 M), aplicând modelul Gouy-Chapman (MGC, ○) și modelul lamelelor stocate (MLS, ●).

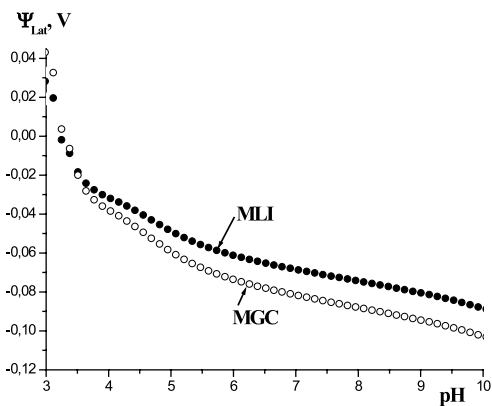


Fig. VI.22. Potențialul pe suprafața laterală pentru H-montmorilonit. Calcule din curba de pH (NaCl 0,3 M), aplicând modelul Gouy-Chapman (MGC, ○) și modelul lamelei izolate (MLI, ●).

În modelul *solidului neporos* [162], solidul se consideră neporos (*non-penetrabil* pentru apă și ionii electrolitului), iar toate grupările cu sarcini constante sau variabile sunt localizate la interfața solid – lichid. Pentru simplificare, interfața în acest model este acceptată un plan infinit, pentru o soluție dominată de un electrolit 1:1. Distribuția ionilor în soluție, căderea de potențial (Ψ_0) în volumul soluției și relația între sarcina suprafeței și potențialul ei sunt descrise conform teoriei Gouy-Chapman a stratului dublu electric.

La interfața cu soluția sunt prezente grupări încărcate electric, de două tipuri: (i) grupări (X^-) cu sarcini independente de pH, determinând densitatea de sarcini permanente (fixe, σ_{fix}) și (ii) grupările acido-bazice (amfoterice, $\equiv\text{SOH}$), determinând densitatea de sarcini variabile (în funcție de pH-ul soluției, σ_{var}). Astfel, densitatea de sarcini (σ_0) pe suprafața solidului prezintă suma:

$$\sigma_0 = \sigma_{\text{fix}} + \sigma_{\text{var}} \quad (\text{VI.55})$$

Densitatea de sarcini (σ_0 , $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$) pe suprafața solidului exprimă prezența grupărilor $\equiv\text{SOH}$ și X^- conform relației [162]:

$$\sigma_0 = \frac{F([\equiv\text{SOH}_2^+] - [\equiv\text{SO}^-] - [X^-])}{\frac{m}{V_T} S} \quad (\text{VI.56})$$

în care m/V_T prezintă raportul masei solidului per volumul total al soluției (kg/L) și S este suprafața specifică a solidului (m^2/kg).

Cum deja s-a menționat (Cap. V, comp. V.8), echilibrul speciilor acido-bazice pe suprafața laterală a mineralelor argiloase în suspensie schematic poate fi prezentat conform reacțiilor (V.53) (sau în formă generală (V.55)). În cadrul modelelor complexșilor pe suprafață (MCS) este caracteristică cuplarea ecuațiilor acțiunii masei pentru reacțiile acido-bazice corespunzătoare și termenul electrostatic $EXP(F\psi_i/RT)$ [127,134,166-168]. În modelul stratului difuz [117] echilibrul speciilor acido-bazice pe suprafața laterală a montmorilonitului este prezentat similar reacțiilor generale (V.53), iar constantele de echilibru (constantele intrinsec) includ termenul exponențial, fiind prezentate în forma ecuațiilor (V.62).

În mod similar, în modelul *solidului neporos* [162] echilibrul speciilor acido-bazice pe suprafața solidului neporos sunt prezentate conform reacțiilor generale (V.53), iar constantele de echilibru (constantele intrinsec) includ termenul exponențial în forma ecuațiilor (V.62).

Relația între sarcina suprafeței (σ_0^{GC}) și potențialul ei (Ψ_0) este exprimată în [162] conform ecuației Gouy-Chapman (VI.41), identică expresiei (IV.74) aplicată în cazul H-montmorilonitului Ascangel (Cap. IV).

În figura VI.22 sunt prezentate calculele potențialului suprafeței laterale pentru H-montmorilonit, obținute aplicând modelul Gouy-Chapman (MGC, ecuația (IV.74)), Cap. IV) și pentru comparații sunt prezentate rezultatele obținute aplicând expresia (VI.54) conform modelului *lamelii izolate* (MLI).

Conform estimărilor [138], deosebirile între valorile potențialului suprafeței laterale a montmorilonitului (Ψ_{Lat}), obținute conform ecuației (VI.54) și cele calculate aplicând ecuația Poisson-Boltzmann, sunt în limitele 5 mV. Acest fapt, în opinia [138], permite utilizarea ecuației (VI.54) ca un model aproximativ, dar rezonabil, pentru estimarea potențialului în proximitatea suprafeței laterale a lamelii izolate a montmorilonitului.

Rezultatele obținute pentru H-montmorilonit (Fig. VI.22), obținute aplicând modelul Gouy-Chapman (MGC) și modelul *lamelii izolate* (MLI), indică deosebiri mai mari (până la 10 mV) în domeniul alcalin. În linii generale, aceste rezultate demonstrează aplicabilitatea ecuației (VI.54) pentru estimarea potențialului în proximitatea suprafeței laterale a lamelii izolate a montmorilonitului.

VI.11. Perspective

Studiile din ultimele decenii evidențiază interesul deosebit față de procesele sorbționale la interfața minerale-apă, or aceste fenomene dirijează în mare măsură distribuirea poluanților (metale grele, materiei organice etc.) în mediul acvatic, soluri etc. O categorie aparte în lista modelelor existente pentru descrierea proceselor sorbționale pe suprafețe eterogene (la interfața mineral-apă) constituie *modelele complexșilor pe suprafață (MCS)*, ca modele chimice bazate pe descrierea stratului dublu electric în contextul formării anumitor complexi pe suprafața solidului.

Modelul capacității constante (CC) a fost aplicat pentru interpretarea adsorbției metalelor de tranziție și anionilor (arsenați, seleniți) pe minerale argiloase și soluri [143,160,172], de asemenea adsorbției metalelor și liganzilor pe hidrații oxizilor de Al, Fe, Si [125,170-172]. Proprietățile de suprafață a mineralelor argiloase (montmorilonit, caolinit sau în componența solurilor), din titrări acidimetrice/alcimetrice, au fost analizate, aplicând modelul CC [173], modelul stratului difuz (MSD) [117,173], modelul stratului triplu (MST) [173-175]. Modelul MST a fost folosit pentru interpretarea adsorbției metalelor și liganzilor pe diferiți oxizi și minerale argiloase [116,143]. Modelul complexșilor pe multiple poziții (MCMP) a fost aplicat pentru descrierea interfeței (hidr)oxizilor (gibbsit, goethit, silice, magnetit etc.) în mediu apos [146,176]. Modelul „distribuția sarcinilor în modelul complexșilor pe multiple plane” (DS-MCMP) a fost testat pentru descrierea adsorbției ionilor de Cu^{2+} , Cd^{2+} , PO_4^{3-} pe (hidr)oxizi de fier (goethit) [146,177,178].

Modelele complexșilor pe suprafață (MCS), mai frecvent utilizate, sunt modelele mai „simple”, modelul capacității constante (CC), modelul stratului difuz (MSD), modelul „simplu” (de bază) Stern, modelele stratului triplu (MST), totodată înregistrându-se tendința de valorificare și a modelelor MCMP, DS-MCMP. Au fost elaborate un șir de programe matematice (de exemplu, programele FITEQL, MICROQL, MINTEQ, MINTEQA2, WATEQ3, HYDRAQL, MICROQL etc. [127,178,179]), destinate pentru aplicarea MCS în descrierea interfeței mineralelor în mediu apos și proceselor de adsorbție.

În modelele exemplificate, ecuațiile pentru constantele de echilibru (*constantele intrinsec*, uneori numite constantele acidității pe suprafață sau constantele afinității protonice) sunt interpretate ca ecuații ale acțiunii maselor

pentru reacțiile acido-bazice, în care termenul exponențial ($\exp[F\psi_i/RT]$) reprezintă energia electrostatică necesară pentru mobilizarea speciilor cu sarcini electrice, din masa soluției până în planele corespunzătoare definițiilor modelelor, cu un potențial electrostatic ψ_i . Acest termen electrostatic deseori este considerat ca o corecție a coeficienților de activitate pentru complexii formați pe suprafața solidă [127,134,166,167]. Mărimile constantelor intrinsec pot fi obținute experimental din curbele titrărilor alcalimetrice/acidimetrice [156,157,180], de asemenea se aplică programe matematice (de exemplu, FITEQL), destinate pentru optimizarea datelor titrărilor [127,134,178,179].

În general, determinarea parametrilor teoretici din datele experimentale $\sigma_0 \div \text{pH}$ se efectuează prin metoda minimizării abaterilor predicțiilor teoretice și datele experimentale $\sigma_0 \div \text{pH}$ sau curbelor de pH. De fapt, o aproximare teoretică reușită a datelor experimentale nu este indiciu suficient ca un criteriu convingător al teoriei date [167,181,182,184]. Modelele teoriei formării complexilor cu grupările pe suprafață conțin prea mulți parametri teoretici, în consecință pot fi generate curbe teoretice $\sigma_0 \div \text{pH}$ identice cu diferite seturi de parametri (și/sau supoziții suplimentare), obținând în final diferite rezultate estimate ale unor caracteristici a solizilor, de exemplu ΔpK , K_{intr} etc. [156,167,182]. O soluție a acestei probleme ar fi obținerea unor noi date experimentale, care ar fi independente de relația $\sigma_0 \div \text{pH}$. Potențialul zeta, ζ , ar fi o posibilitate, dar localizarea exactă a lui în stratul dublu deocamdată rămâne incertă. Altă posibilitate prezintă măsurarea potențialului pe suprafață ψ_0 , astfel că îmbinarea caracteristicilor $\sigma_0 \div \text{pH}$ și $\psi_0 \div \text{pH}$ ar completa determinarea parametrilor modelului. Variația potențialului ψ_0 de pH poate fi determinată, folosind efectul de transistor, de exemplu structurii de tipul electrolit/izolator/semiconductor (siliciu). Deocamdată, asemenea măsurători s-au reușit pentru oxizii Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 (izolatori) [183,184].

O altă modalitate este analiza relației dintre raportul formelor ionizate a grupărilor pe suprafață și sarcina netă pe suprafață (σ_0^s), relație exprimată în termenii constantelor *intrinsec* de disociere a grupărilor (K_+ și K_- sau K_{a1} , K_{a2}), obținând variația energiei libere (în cadrul modelului Gouy-Chapman) pentru formarea grupărilor amfoterice pe suprafață cu o sarcină netă σ_0 și potențialul ψ_0 [141,185,186].

Majoritatea modelelor complexilor pe suprafață (MCS), utilizate mai frecvent, sunt bazate pe conceptul suprafeței omogene cu proprietăți „medii” a stratului dublu electric [144,170,182,187,188], contrar faptului eterogenității

pozițiilor pe suprafață, gradului de cristalizare a mineralelor, mecanismelor de adsorbție [129,133,189]. Studiile de laborator, pentru formațiuni minerale pure, sunt deocamdată insuficiente în cazul aplicării pentru formațiuni reale, poliminerale și polidisperse [116,157,171,179,190-192]. Studiul structurii și chimiei suprafeței mineralelor argiloase necesită complementare cu aplicarea chimiei computaționale, aplicând noi metode (mecanicii cuantice, mecanicii moleculare, dinamicii moleculare, metoda Monte-Carlo) [193].

O problemă fundamentală, care apare în domeniul caracterizării reacțiilor la interfața solid – electrolit, ține de modul cuplării componentei electrostatice și componentei interacțiunii chimice, or în modelele aplicate este greu de a distinge aparte efectele acestor componente [179,182]. În această situație, când separarea acestor componente este nedeterminată, modelele aparent mecaniciste (care țin de mecanism) pot degenera în modele empirice, corecte din punct de vedere matematic, chimia interfeței rămânând însă nedefinită. Pentru a putea separa componentele electrostatice și chimice în modelele stratului dublu, sunt necesare metode independente de estimare a energiei electrostatice [141,179,189].

Analiza literaturii de specialitate demonstrează că în ultimele decenii au început cercetări foarte intense pe plan global în vederea sintezelor unei generații noi de materiale, cu un nano-design dirijabil al proprietăților sorbționale-structurale. Aceste materiale sunt obținute prin inter-stratificarea mineralelor argiloase, îndeosebi din grupa smectitelor cu proprietăți de dilatare pronunțate, cu specii oligomerice ai metalelor multivalente. Pentru sinteza argilelor intercalate pot fi folosiți oligomerii de Fe, Cr, Ni, Co, mai frecvent fiind folosiți oligomerii de Al. Selectivitatea catalitică a montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu poate fi majorată considerabil incorporând suplimentar în catalizator ionii metalelor de tranziție, asemenea exemple fiind numeroase în literatură.

Actualmente deja există un spectru larg de posibilități pentru modificări structurale, compoziționale și de textură a mineralelor argiloase modificate, dirijând proprietățile și reactivitatea lor, în mod special direcționând activitatea catalitică.

Bibliografie

1. Centi G., Perathoner S. *Catalysis by layered materials: A review*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, Vol. 107, p. 3-15.
2. Yadav G.D. *Synergism of clay and heteropoly acids as nano-catalysts for the development of green processes with potential industrial applications*. Catalysis Surveys from Asia, 2005, Vol. 9, No. 2, p. 117-137.
3. Nistor I.D., Miron N.D., Sajin T., Azzouz A., Siminiceanu I., Panturu E., Radulescu R., Jinescu C., Ioan P.R. *Pillared clays, using roumanian montmorillonite*. International meeting „Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement”, September 17-18, 2007, Lille, France. Book of proceeding, p. 217-218.
4. Klopogge J.T., Duong L.V., Frost R.L. *A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels*. Environmental Geology, 2005, Vol. 47, p. 967-981.
5. Ding Z., Klopogge J.T., Frost R.L., Zhu H.Y. *Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications*. Journal of Porous Materials, 2001, No. 8, p. 273-293.
6. Bobu M.M., Siminiceanu I. *A New Photo-Fenton Catalyst Based in a Pillared Clay Nanocomposite*. 1st South East European Congress of Chemical Engineering. Belgrade, Serbia and Montenegro, September 25-28, 2005. Book of abstracts, p. 148.
7. Catrinescu C., Teodosiu C., Macoveanu M., Jocelyne Miehe-Brendle, Ronan Le Dred. *Iron containing pillared bentonites as heterogeneous fenton-type catalysts for the oxidation of phenol in wastewaters*. Environmental Engineering and Management Journal, 2002, Vol. 1, No. 4, p. 561-569.
8. Awate S.V., Suzuki K. *Enhanced adsorption capacity and photo-catalytic oxidative activity of dyes in aqueous medium by hydrothermally treated titania pillared clay*. Adsorption, 2001, No. 7, p. 319-326.
9. Kastanek F., Kastanek P., Demnerova K., Maletkova Y. *Decontamination of wastewater contaminated by polychlorinated biphenyls (PCBs)*. Water Science and Technology, 2004, Vol. 50, No. 2, p. 131-138.
10. Mishra T. *Transition Metal Oxide-Pillared Clay Catalyst. Chapter 5. Synthesis to Application*. In Pillared Clays and Related Catalysts. Gil A., Korili S.A., Trujilano R., Vicente M.A. (Eds). Springer Science-Business Media, LLC. 2010, p. 99-128.
11. Cool P., Vansant E.F. *Pillared Clays and Porous Clay Heterostructures*. In Handbook of layered materials. Part II Other Layered Materials. Scott M., Carrad K.A., Dutta P.K. (Eds). Marcel Dekker, Inc. New York Basel. 2004, p. 261-311.
12. Solin S.A. *Clays and Clay Intercalation Compounds: Properties and Physical Phenomena*. Annual Review of Material Science, 1997, Vol. 27, p. 89-115.
13. Zhu H.Y., Lu G.Q. *Pore Structure Tailoring of Pillared Clays with Cation Doping Techniques*. Journal of Porous Materials, 1998, Vol. 5, p. 227-239.

14. Lambert J.F., Poncelet G. *Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations*. Topics in Catalysis, 1997, No. 4, p. 43-56.
15. Gandia L.M., Gil A., Vicente M.A., Belver C. *Dehydrogenation of ethylbenzene on alumina-pillared Fe-rich saponites*. Catalysis Letters, 2005, Vol. 101, No. 3-4, p. 229-234.
16. Bhor M.D., Nandurkar N.S., Bhanushali M.J., Bhanage B.M. *An efficient oxidative coupling of naphthols catalyzed by Fe-impregnated pillared montmorillonite K10*. Catalysis Letters, 2006, Vol. 112, No. 1-2, p. 45-50.
17. Yiu H.H.P., Brown D.R. *Lewis and Brønsted acid catalysis with AlMCM-41 and AlMMS: dependence on exchange cation*. Catalysis Letters, 1998, Vol. 56, p. 57-64.
18. Varma R.S., Kumar D. *Surfactant pillared clays as phase-transfer catalysts: a facile synthesis of azidoketones from tosyloxyketones and sodium azide*. Catalysis Letters, 1998, Vol. 53, p. 225-227.
19. Kantam M.L., Kavita B., Figueras F. *Oxidative coupling of 2-naphthols catalysed by clays-supported iron catalysts*. Catalysis Letters, 1998, Vol. 51, p. 113-115.
20. Naicker K.P., Pitchumani K., Varma R.S. *The catalytic influence of clays on Bamberger rearrangement: unexpected formation of p-nitrosodiphenyl amine from N-phenylhydroxylamine*. Catalysis Letters, 1998, Vol. 54, p. 165-167.
21. Naicker K.P., Lalitha A., Pitchumani K., Srinivasan C. *Clay-catalysed dealkylation of organic sulfides*. Catalysis Letters, 1998, Vol. 56, p. 237-239.
22. Fatimah I., Wang S., Wijaya K., Narsito. *A Comparative Study on Aluminium Pillared Smectite Synthesis from Synthetic Saponite and Indonesian Montmorillonite*. AJChE, 2008, Vol. 8, No. 1, p. 70-78.
23. Kaur N., Kishore D. *Montmorillonite: An efficient, heterogeneous and green catalyst for organic synthesis*. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2012, Vol. 4(2), p. 991-1015.
24. Feller A., Zuazo I., Guzman A., Barth J.O., Lercher J.A. *Common mechanistic aspects of liquid and solid acid catalyzed alkylation of isobutane with n-butene*. Journal of Catalysis, 2003, Vol. 216, p. 313-323.
25. Gogate P.R., Pandit A.B. *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions*. Advances in Environmental Research, 2004, No. 8, p. 501-551.
26. Perathoner S., Centi G. *Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams*. Topics in Catalysis, 2005, Vol. 33, No. 1-4, p. 207-224.
27. Caudo S., Centi G., Genovese C., Perathoner S. *Homogeneous versus heterogeneous catalytic reactions to eliminate organics from waste water using H₂O₂*. Topics in Catalysis, 2006, Vol. 40, No. 1-4, p. 207-219.
28. Tatibouet J-M., Guelou E., Fournier J. *Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect*. Topics in Catalysis, 2005, Vol. 33, No. 1-4, p. 225-232.
29. Caudo S., Genovese C., Perathoner S., Centi G. *Copper-pillared clays for agro-food wastewater purification with H₂O₂*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, Vol. 107, p. 46-57.

30. Herney-Ramirez J., Miguel A. Vicente M.A., Madeira L.M. *Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, Vol. 98, p. 10-26.
31. Popovici E., Hristodor C-M., Alexandroaei M., Hanu A-M. *Organic contaminants removal from wastewater using pillared clays*. Revista de Chimie (București). 2006, Vol. 57, Nr. 1, p. 8-11.
32. Zhou C.H., Tong D.S., Bao M., Du Z.X., Ge Z.H., Li X.N. *Generation and characterization of catalytic nanocomposite materials of highly isolated iron nanoparticles dispersed in clays*. Topics in Catalysis, 2006, Vol. 39, No. 3-4, p. 213.
33. Bankovic P., Milutinovic-Nikolic A., Jovic-Jovicic N., Dostanic J., Cupic Z., Loncarevic D., Jovanovic D. *Synthesis, Characterization and application of Al,Fe-Pillared clays*. Acta Physica Polonica, A, 2009, No. 4, p. 811-815.
34. Tomul F. *Influence of Synthesis Conditions on the Physicochemical Properties and Catalytic Activity of Fe/Cr-Pillared Bentonites*. Journal of Nanomaterials, 2012, Article ID 237853, 14 pages, doi:10.1155/2012/237853.
35. Bankovic P., A. Milutinovic-Nikolic, J. Dostanic, Y. Mojovic, A. Rosic, Z. Cupic, D. Loncarevic, Jovanovic D. *Toluene Degradation in Water Using AlFe-Pillared Clay. Catalysts*. Chinese Journal of Catalysis, 2009, Vol. 30(1), p. 14-18.
36. Pode R., Popovici E., Vasile A., Cochechi L., Dvininov E. *Sorption and photocatalytic degradation of azoic dyes on tio2-pillared montmorillonitic clay*. Revue Roumaine de Chimie. 2009, Vol. 54(4), p. 313-321.
37. Muthuvel I., Krishnakumar B., Swaminathan M. *Solar active fire clay based hetero-Fenton catalyst over a wide pH range for degradation of Acid Violet 7*. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(3), p. 529-535.
38. Hassan H., Hameed B.H. *Fenton-like Oxidation of Acid Red 1 Solutions Using Heterogeneous Catalyst Based on Ball Clay*. International Journal of Environmental Science and Development, 2011, Vol. 2, No. 3, p. 218-222.
39. Salem I.A., El-Maazawi M.S. *Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalyzed by some supported alumina surfaces*. Chemosphere, 2000, Vol. 41, p. 1173-1180.
40. Liu P., Zhang L. *Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents*. Separation and Purification Technology, 2007, Vol. 58, p. 32-39.
41. Shen W., He H., Zhu J., Yuan P., Frost R.L. *Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, Vol. 313, p. 268-273.
42. Kong Q., Hu Y., Lu H., Chen Z., Fan W. *Synthesis and properties of polystyrene/Fe-montmorillonite nanocomposites using synthetic Fe-montmorillonite by bulk polymerization*. Journal of Materials Science, 2005, p. 4505-4509.
43. Bobu M.M., Siminiceanu I., Lundanes E. *Monuron and Isoproturon mineralization in water by a heterogeneous photo-Fenton process*. Revista de Chimie (București), 2007, Vol. 58, Nr. 10, p. 988-991.

44. Pichat P.H., Khalaf D., Tabet M., Saidi H.M. *Ti-montmorillonite as photocatalyst to remove 4-chlorophenol in water and methanol in air*. Environmental Chemistry Letters, 2005, No. 2, p. 191-194.
45. Nistor D.I., Azzouz A., Miron N.D., Didi M.A., Ursu A.V. *Retention of the pollutants on H-montmorillonite of Romanian source*. 1st South East European Congress of Chemical Engineering. Belgrade, Serbia and Montenegro. September 25-28, 2005. Book of Abstracts, p. 146.
46. Tichit D., Fajula F., Figueras F., Gueguen C., Bousquet J. *Influence of the conditions of preparation on the catalytic properties of Al-pillared montmorillonites*. In ACS Symp. Series 375, M. L. Occelli, ed., Amer. Chem. Soc. 1988. Washington, D.C., p. 237-252.
47. Jobstmann H., Singh B. *Cadmium sorption by hydroxy-aluminium interlayered montmorillonite*. Water, Air, and Soil Pollution, 2001, Vol. 131, p. 203-215.
48. Verma P., Baldrian P., Nerud F. *Decolorization of structurally different synthetic dyes using cobalt(II)/ascorbic acid/hydrogen peroxide system*. Chemosphere, 2003, Vol. 50, p. 975-979.
49. Qiu Z., He Y., Liu X., Yu S. *Catalytic Oxidation of the dye wastewater with hydrogen peroxide*. Chemical Engineering and Processing, 2005, Vol. 44, p. 1013-1017.
50. Nerud F., Baldrian P., Gabriel J., Ogbeifun D. *Decolorization of synthetic dyes by the Fenton reagent and the Cu/pyridine/H₂O₂ system*. Chemosphere, 2001, Vol. 44, p. 957-961.
51. Arslan I., Balcioglu I.A. *Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation process: a comparative study*. Dyes Pigment, 1999, Vol. 43, p. 95-108.
52. Arslan I., Balcioglu I.A., Bahnemann D.W. *Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes*. Dyes Pigment, 2000, Vol. 47, p. 207-218.
53. Sundararaman T.R., Ramamurthi V., Partha N. *Decolorization and COD Removal of Reactive Yellow 16 by Fenton Oxidation and Comparison of Dye Removal with Photo Fenton and Sono Fenton Process*. Modern Applied Science, 2009, Vol. 8, No. 8, p. 15-22.
54. Abo-Farha S.A. *Comparative Study of Oxidation of Some Azo Dyes by Different Advanced Oxidation Processes: Fenton, Fenton-Like, Photo-Fenton and Photo-Fenton-Like*. Journal of American Sciences, 2010, Vol. 6(10), p. 128-142.
55. Ding X., An T., Li G., Zhang S., Chen J., Yuan J., Zhao H., Chen H., Sheng G., Fu J. *Preparation and characterization of hydrophobic TiO₂ pillared clay: The effect of acid hydrolysis catalyst and doped Pt amount on photocatalytic activity*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, Vol. 320, p. 501-507.
56. Fatimah I., Shukla P.R., Kooli F. *Combined fotocatalytic and Fenton oxidation of methyl orange dya using iron exchanged titanium pillared montmorilonite*. Journal of Applied Science, 2009, Vol. 9(20), p. 3715-3722.

57. Aleboyeh A., Aleboyeh H., Moussa Y. "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange. *Dyes and Pigments*, 2003, Vol. 57, p. 67-75.
58. Ramirez J.H., Costa C.A., Madeira L.M., Mata G., Vicente M.A., Rojas-Cervantes M.L., Lopez-Peinado A.J., Martín-Aranda R.M. *Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, Vol. 71, p. 44-56.
59. Neamtu M., Yediler A., Siminiceanu I., Kettrup A. *Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, Vol. 161, p. 87-93.
60. Ganesan R., Thanasekaran K. *Decolourisation of textile dyeing wastewater by modified solar PhotoFenton oxidation*. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2011, No. 6, p. 1168-1176.
61. Abdullah A.H., Wong W., Zaziz M.I. *Decolorization of Reactive Orange 16 Dye by Copper Oxide System*. *Sains Malaysiana*, 2010, Vol. 39, p. 587-591.
62. Nam S., Renganathan V., Tratnyek P.G. *Substituent effects on azo dye oxidation by the Fe(III)-EDTA-H₂O₂ system*. *Chemosphere*, 2001, Vol. 45, p. 59-65.
63. Buettner G.R., Jurkiewicz B.A. *Catalytic Metals, Ascorbate and Free Radicals: Combinations to Avoid*. *Radiation Research*, 1996, Vol. 145, p. 532-541.
64. Prevot A.B., Basso A., Baiocchi C., Pazzi M., Marci G., Augugliaro V., Palmisano L., Pramauro E. *Analytical control of photocatalytic treatments: degradation of a sulfonated azo dye*. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 2004, Vol. 378, p. 214-220.
65. Ramakrishnan R., Sudha J.D., Reena V.L. *Nanostructured polyaniline-polytitanate-clay composite for photocatalytic applications: preparation and properties*. *RSC Advances*, 2012, Vol. 2, p. 6228-6236.
66. Rusu V., Nastas R., Țîmbaliuc N., Gonța A., Maftuleac A. *Proprietățile sorbționale și catalitice a montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu*. *Studia Universitatis Moldaviae. Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova. Științe reale și ale naturii*. 2014, Nr. 1(71), p.166-174.
67. Ramirez J.H., Costa C.C., Madeira L.M. *Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent*. *Catalysis Today*, 2005, Vol. 107-108, p. 68-76.
68. Ganesan R., Thanasekaran K. *Decolourisation of textile dyeing wastewater by modified solar PhotoFenton oxidation*. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2011, Vol. 1, No. 6, p. 1168-1176.
69. Lahav N., Lavee S. *Chemiluminescence of luminol in the presence of bentonite and other clays*. *Clays and Clay Minerals*, 1973, Vol. 21, p. 257-259.
70. White H.E., Zafirion O., Kfigi E.H., Hill M.M. *Chemiluminescence of luminol: The chemical reaction*. *Journal of American Chemical Society*, 1964, Vol. 86, p. 940-941.
71. White H.E., Bursey M.M. *Chemiluminescence of luminol and related hydrazines: The light emission step*. *Journal of American Chemical Society*, 1964, Vol. 86, p. 941-942.

72. Guilbault G.G. *Kinetic methods of analysis*. In Fluorescence, Theory, Instrumentation and Practice. (Edited by Guilbault G. G.) Edward Arnold, London, 1967.
73. Feng J., Hu X., Yue P.L., Zhu H.Y., Lu G.Q. *A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II*. Chemical Engineering Science, 2003, Vol. 58, p. 679.
74. Lahav N., Shani U., Shabtai J. *Cross-linked smectites. I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum-montmorillonite*. Clays and Clay Minerals, 1978, Vol. 26, No. 2, p. 107-115.
75. Occelli M.L., Tindwa R.M. *Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars*. Clays and Clay Minerals, 1983, Vol. 31, No. 1, p. 22-28.
76. Szabo A., Hartyáni Zs., Nemezc E. *Investigation of Hungarian montmorillonites and preparation of alumina pillared montmorillonites*. 2nd Mid-European Clay Conference. 20-24 September 2004, Miskolc, Hungary.
77. Malla P.B., Komarneni S. *Synthesis of highly microporous and hydrophilic alumina-pillared montmorillonite: water-sorption properties*. Clays and Clay Minerals, 1990, Vol. 38, No. 4, p. 363-372.
78. Plee D., Gatineau L., Fripiat, J.J. *Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution*. Clays and Clay Minerals, 1987, Vol. 35, p. 81-88.
79. Kooli F., Hian P.C., Weirong Q., Alshahateet S.F., Chen F. *Effect of the acid-activated clays on the properties of porous clay heterostructures*. Journal of Porous Materials, 2006, Vol. 13, p. 319-324.
80. Bergaya F., Aouad A., Mandalia T. *Pillared clays and clay minerals*. In Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (Eds). Elsevier Ltd. 2006, Vol. 1, Chapter 7.5, p. 393-421.
81. Mishra T., Parida K. *Transition metal pillared clay. A comparative study of textural, acidic and catalytic properties of chromia pillared montmorillonite and acid activated montmorillonite*. Applied Catalysis: A, 1998, Vol. 166(1), p. 123-133.
82. Bovey J., Kooli F., Jones W. *Preparation and characterization of Ti-pillared acid activated clay catalysts*. Clay Minerals, 1986, Vol. 31(4), p. 501-506.
83. Kooli F., Jones W. *Al- and Zr-pillared acid activated saponite clays: characterization and properties*. Journal of Materials Chemistry, 1998, Vol. 8(9), p. 119-124.
84. Neji S.B., Trabelsi M., Frikha M.H. *Esterification of Fatty Acids with Short-Chain Alcohols over Commercial Acid Clays in a Semi-Continuous Reactor*. Energies, 2009, No. 2, p. 1107-1117.
85. Lotero E., Liu Y., Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D.A., Goodwin J.G. *Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. Vol. 44, p. 5353-5363.
86. Carmo A.C. jr., de Souza L.K.C., da Costa C.E.F., Longo E., Zamian J.R., da Rocha Filho G.N. *Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41*. Fuel, 2009, Vol. 88, p. 461-468.

87. Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F. *Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids*. Fuel, 2007, Vol. 86, p. 906-910.
88. Tubino M., Aricetti J.A. *A Green Method for Determination of Acid Number of Biodiesel*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2011. Vol. 22, No. 6, p. 1073-1081.
89. Yang L., Guo H., Huang Y. *Synthesis of Ethyl Oleate Catalized by Solid Superacid $SO_4^{2-}/TiO_2/La^{3+}$* . Chemical Research in Chinese Universities, 2010, Vol. 26(1), p. 92-97.
90. Odin E.M., Onoja P.K., Ochala A.U. *Effect of Process Variables on Biodiesel Production via Transesterification of Quassia Undulata Seed Oil, Using Homogeneous Catalyst*. International Journal of Scientific & Technology Research, 2013. Vol. 2, No. 9, p. 267-276.
91. Raspe D.T., Silva C. *Determination of Free Fatty Acid by FT-NIR Spectroscopy in Esterification Reaction for Biodiesel Production*. Hindawi Publishing Corporation. Journal of Energy, 2013, Vol. 2013, p. 1-5.
92. Yaakob A.Q., Bhatia S. *Esterification of palmitic acid with methanol in the presence of macroporous ion exchange resin as catalyst*. IIUM Engineering Journal, 2004, Vol. 5, No. 2, p. 35-51.
93. Ni J., Meunier F. *Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors*. Applied Catalysis: A, 2007, Vol. 333, No. 1, 2007, p. 122-130.
94. Ekop S.A., Etuk B.A., Eddy N.O. *Effect of Some Local Additives on the Chemical Constituent of Palm Oil*. Journal of Applied Sciences and Environmental Management, 2007. Vol. 11(1), p. 85-89.
95. Tahvildari K.K., Mohammadi S. *Synthesis of Ethyl Ester (Biodiesel) From Linseed Oil, Using Transesterification Double Step Process (TDSP)*. Academic Research International, 2014, Vol. 5(2), p. 27-32.
96. Rusu V., Maftuleac A., Petuhov O., Kulcički V., Grinco M., Postolachi L., Rusu M. *Evaluarea proprietăților de suprafață ale bentonitului Lărguța (Republica Moldova) intercalat cu oligomeri de aluminiu*. Studia Universitatis Moldaviae. Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova. Științe reale și ale naturii. 2015, Nr. 1(81), p. 178-185.
97. Todosiuc A., Nicorici A., Gutsul T., Gramm F., Braginsky L., Shklover V. *Study of Temperature-Based Synthesis of PbTe Nanoparticles and Their Interaction with Surfactant*. Romanian Journal of Information, Science and Technology, 2010, Vol. 13, No. 1, p. 84-97.
98. Garcia-Zapateiro L.A., Franco J.M., Valencia C., Delgado M.A., Gallegos C., Ruiz-Mendez M.V. *Chemical, thermal and viscous characterization of high-oleic sunflower and olive pomace acid oils and derived estolides*. Grasas y Aceites. 2013, Vol. 64, p. 497-508.
99. O'Donnell S., Demshemino I., Yahaya M., Nwadike I., Okoro L. *A review on the Spectroscopic Analyses of Biodiesel*. European International Journal of Science and Technology, 2013, Vol. 2, No. 7, p. 137-146.

100. Socaciu C., Fetea F., Ranga F. *IR and Raman Spectroscopy – Advanced and Versatile Techniques for Agrifood Quality and Authenticity Assessment*. Bulletin UASVM Agriculture, 2009, Vol. 66 (2), p. 459-464.
101. Kulcitki, V., Sirbu, T., Ungur, N. *On the peculiarities of the ring contraction reaction of homodrimanes via acid mediated epoxide rearrangement*. Chemistry Journal of Moldova, 2011, Vol. 6, No. 1, p. 110-112.
102. Sirbu T., Girbu V., Harghel P., Rusu V., Ungur N., Kulcitki V. *Selectivity control in terpene rearrangements. A biomimetic synthesis of halimanic bicyclic core*. Synthesis. 2019, Vol. 57, p. 1995-2000.
103. Kulcitki, V., Sirbu, T., Girbu, V., Ungur, N., Rusu, V. *A biomimetic synthesis of halimanic bicyclic core*. Abstracts book of 11 International symposium (ISBOC-11), Konstanz, Germany, September 27-29, 2017, p. 77.
104. Rouquerol J., Llewellyn P., Sing, K. *Adsorption by clays, pillared clays, zeolites and aluminophosphates*. In Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Llewellyn P., Maurin G. *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. Second edition, Elsevier Ltd. 2014, p. 467-527.
105. Srinivasan R. *Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological, Organic, and Inorganic Contaminants from Drinking Water*. Review Article. Advances in Materials Science and Engineering, 2011, p. 1-17, doi:10.1155/2011/872531.
106. Bailey L., Lekkerkerker H.N.W., Maitland G.C. *Smectite clay – inorganic nanoparticle mixed suspensions: phase behaviour and rheology*. Soft Matter, 2015, Vol. 11, p. 222-236.
107. De Bock M., Nus H., Cool P., Vansant E.F. *Evaluation of the Microporosity of Aluminium Pillared Montmorillonite: Optimisation of the Exchange Process*. Journal of Porous Materials, 1999, Vol. 6, p. 323-333.
108. Maes N., Vansant E.F. *Modification of the Porosity of Pillared Clays by Carbon Deposition II. Hydrocarbon Cracking*. Journal of Porous Materials, 1997, Vol. 4, p. 5-15
109. Manju K., Sugunan S. *Selective Methyl Tert-Butyl Ether Synthesis over Metal Exchanged Pillared Clays*. Journal of Porous Materials, 2005, Vol. 12, p. 323-336.
110. Zhu H.Y., Ma Q., Lu G.Q. *Influence of Heat Treatments on the Pore and Adsorption Characteristics of Sodium Doped Alumina Pillared Bentonite*. Journal of Porous Materials, 1999, Vol. 6, p. 135-142.
111. Salerno P., Mendioroz S., Lopez Agudo A. *Al-pillared montmorillonite-based Mo catalysts: effect of the impregnation conditions on their structure and hydrotreating activity*. Applied Clay Science, 2003, Vol. 23, p. 287- 297.
112. Salerno P., Mendioroz S. *Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions*. Applied Clay Science, 2002, Vol. 22, p. 115-123.
113. Tomul F. *Influence of Synthesis Conditions on the Physicochemical Properties and Catalytic Activity of Fe/Cr-Pillared Bentonites*. Journal of Nanomaterials, 2012, doi:10.1155/2012/237853.
114. Lambert J.F., Poncelet G. *Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations*. Topics in Catalysis, 1997, No. 4, p. 43-56.

115. Tripathy S., Sridharan A., Schanz T. *Swelling pressures of compacted bentonites from diffuse double layer theory*. Canadian Geotechnical Journal, 2004, Vol. 41, p. 437-450.
116. *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. 2006, Washington, DC 20555-0001.
117. Wanner H., Albinsson Y., Karnland O., Wieland E., Wersion P., Charlet L. *The acid/base chemistry of montmorillonite*. Radiochimica Acta, 1994, Vol. 66/67, p. 157-162.
118. Arellano-Cardenas S., Gallardo-Velazquez T., Osorio-Revilla G., Lopez-Cortez M.S. *Study of the Surface Charge of a Porous Clay Heterostructure (PCH) and Its Adsorption Capacity of Alkaline Metals*. Journal of the Mexican Chemical Society, 2010, Vol. 54(2), p. 92-97.
119. Helmy A.K., Ferreiro E.A., de Bussetti S.G. *Cation exchange capacity and condition of zero charge of hydroxy-Al montmorillonite*. Clays and Clay Minerals, 1994, Vol. 42, No. 4, p. 444-450.
120. Indraratne S.P., Goh Tee Boon, Hawthorne F.C., Oscarson D.W. *Characterization of interlayered clay minerals*. Proc. of 39th Annual Meetings of the Manitoba Society of Soil Science. 1996, Vol. 39, p. 131-142.
121. Charlet L., Scheinost A.C., Tournassat C., Greneche J.M., Géhin A., Fernández-Martínez A., Coudert S., Tisserand D., Brendle J. *Electron transfer at the mineral/water interface: Selenium reduction by ferrous iron sorbed on clay*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, Vol. 71 (23), p. 5731-5749.
122. Wen-xin L., Hong-xiao T. *Recent developments of surface complexation models applied to environmental aquatic chemistry*. Journal of Environmental Sciences, 2001, Vol. 13, No. 4, p. 422-434.
123. Goldberg S. *Inconsistency in the triple layer model description of ionic strength dependent boron adsorption*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, Vol. 285, p. 509-517.
124. Pabalan R.T., Turner D.R., Bertetti F.P., Prikryl J.D. *Uranium VI sorption onto selected mineral surfaces: Key geochemical parameters*. In Adsorption of Metals by Geomedia: Variables, Mechanisms, and Model Applications. Jenne E.A. (Ed.). Academic Press, NY, 1998, p. 99-130.
125. 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.
126. Hayes K.F., Redden G., Ela W., Leckie J.O. *Surface complexation models: An evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data*. Journal of Colloid and Interface Science, 1991, Vol. 142, p. 448-469.
127. Goldberg S. *Adsorption Models Incorporated into Chemical Equilibrium Models*.

- Soil Science Society of America, American Society of Agronomy. Special Publication 42. Chemical Equilibrium and Reaction Models. 1995, p. 75-95.
128. van Olphen H. *An introduction to Clay Colloid Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 1963, 301 p.
129. Sposito G. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford-New York, Oxford Univ. Press, 1984, 234 p.
130. Stumm W. *Chemistry of the solid-water interface*. New York: Wiley Interscience, 1992, 428 p.
131. Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing. Chemical equilibria in natural waters*. John Wiley and Sons, Inc., 1970, 583 p.
132. Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria in natural waters*. John Wiley and Sons, Inc.: New York, 1981, 780 p.
133. James R.O., Parks G.A. *Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties*. Surface and Colloid Science, 1982, Vol. 12, p. 119-216.
134. Dzombak D.A., Morel F.M. *Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxides*. Wiley Interscience, New York. 1991, 416 p.
135. Tombacz E., Nyilas T., Libor Z., Csanaki C. *Surface charge heterogeneity and aggregation of clay lamellae in aqueous suspensions*. Progress in Colloid and Polymer Science, 2004, Vol. 125, p. 206-215.
136. Guimarees V., Bobos I., Rocha F. *Acid-Base Properties of Ca-Montmorillonite from Benavila Region (Portugal)*. Comunicacoes Geologicas, 2014, Vol. 101, p. 791-794.
137. Duc M., Gaboriad F., Thomas F. *Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. I. Literature review*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, Vol. 289, No. 1, p. 139-147.
138. Bourg I.C., Sposito G., Bourg A.C.M. *Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, Vol. 312, No. 2, p. 297-310.
139. 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*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, Vol. 289, p. 148-156.
140. Huertas F.J., Chou L., Wollast R. *Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part I. Surface speciation*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, Vol. 62, No. 3, p. 417-431.
141. Chan D.Y.C. *Free Energies of Electrical Double Layers at the Oxide-Solution Interface*. 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. 99-112.
142. Szabo T., Tombacz E., Illes E., Dekany I. *Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides*. Carbon, 2006, Vol. 44, p. 537-545.

143. 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.
144. van Riemsdijk W. H., Bolt G. H., Koopal L. K., Blaakmeer J. *Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models*. Journal of Colloid and Interface Science, 1986, Vol. 109, p. 219.
145. Schroth B.K, Sposito G. *Surface charge properties of kaolinite*. Clays and Clay Minerals. 1997, Vol. 45, No. 1, p. 85-91.
146. van Riemsdijk W.H., Hiemstra T. *From Molecular Structure to Ion Adsorption Modelling*. In ACS symposium series, Vol. 175. American Chemical Society, Washington, DC 1999, chap. 5.
147. Sposito G. *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford Univ. Press, Inc. 2004, 242 p.
148. Tombacz E., Szekeres M. *Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes*. Applied Clay Science, 2004, Vol. 27, p. 75-94.
149. Stumm W., Morgan J.J *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. Third edition. John Wiley and Sons, Inc., 1996, 1024 p.
150. Stumm W. *The inner-sphere surface complex. A key to understanding surface reactivity*. In *Aquatic chemistry. Interfacial and interspecies processes*. Advances in chemistry, series 244. Ed. by Chin Pao Huang, O'Melia C.R., Morgan J.J. American Chemical Society, Washington, DC, 1995, p. 1-32.
151. Chorover J., Sposito G. *Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, Vol. 59, No. 5, p. 875-884.
152. Chorover J., Amistadi M.K., Chadwick O.A. *Surface charge evolution of mineral-organic complexes during pedogenesis in Hawaiian basalt*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, Vol. 68, No. 23, p. 4859-4876.
153. Preocanin T., Janusz W., Kallay N. *Evaluation of equilibrium parameters of the anatase/aqueous electrolyte solution interface by introducing surface potential data*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, Vol. 297, p. 30-37.
154. Lutzenkirchen J. *Comparison of 1-pK and 2-pK Versions of Surface Complexation Theory by Goodness of Fit in Describing Surface Charge Data of (Hydr)oxides*. Environmental Science & Technology, 1998, Vol. 32, p. 3149.
155. Delgado A.V., González-Caballero F., Hunter R.J., Koopal L.K., Lyklema J. *Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, Vol. 309, p. 194-224.
156. Davis J.A., James R.O., Leckie J.O. *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes*. Journal of Colloid and Interface Science, 1978, Vol. 63, p. 480-499.
157. Goldberg S. *Use of surface complexation models in soil chemical systems*. Advances in Agronomy, 1992, Vol. 47, p. 233.

158. Sverjensky D.A. *Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M^+L^-) electrolytes*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, Vol. 69, p. 225-257.
159. Sverjensky D.A. *Interpretation and prediction of triple-layer model capacitances and the structure of the oxide-electrolyte-water interface*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, Vol. 65, p. 3643-3655.
160. James R.O., Healy T.W. *Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. A thermodynamic model of adsorption*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1972, Vol. 40, p. 65-81.
161. Kraepiel A.M.L., Keller K., Morel F.M.M. *A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, Vol. 210, p. 43-54.
162. Kraepiel A.M.L., Keller K., Morel F.M.M. *On the Acid Base Chemistry of Permanently Charged Minerals*. *Environmenta Science and Technology*, 1998, Vol. 32, p. 2829-2838.
163. Sposito G. *Adsorption as a problem in coordination chemistry. The concept of the surface complex*. In *Aquatic chemistry. Interfacial and interspecies processes. Advances in chemistry, series 244*. Ed. by Chin Pao Huang, O'Melia C.R., Morgan J.J. American Chemical Society, Washington, DC. 1995, p. 33-57.
164. Chiang H.L., Huang C.P., Chiang P.C. *The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment*. *Chemosphere*, 2002, Vol. 47, p. 257-265.
165. Chang F.R.C., Sposito G. *The Electrical Double Layer of a Disk-Shaped Clay Mineral Particle: Effects of Electrolyte Properties and Surface Charge Density*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, Vol. 178, No. 2, p. 555-564.
166. Gunnarsson M., Rasmusson M., Wall S., Ahlberg E., Ennis J. *Electroacoustic and Potentiometric Studies of the Hematite/Water Interface*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, Vol. 240, p. 448-458.
167. Sposito G. *On the Surface Complexation Model of the Oxide-Aqueous Solution Interface*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, Vol. 91, p. 329.
168. Avena M.J. *Acid-Base Behavior of Clay Surfaces in Aqueous Media*. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Third Edition. Taylor and Francis. 2015, p. 28-57.
169. Schindler P.W., Liechti P., Westall J.C. *Netherlands Journal of Agricultural Sciences*, 1987, Vol. 35, p. 219-230.
170. Hohl H., Stumm W. *Interaction of Pb^{2+} with hydrous $\gamma-Al_2O_3$* . *Journal of Colloid and Interface Science*, 1976, Vol. 55, p. 281.
171. Farley K.J., Dzombak D.A., Morel F.M. *A Surface Precipitation Model for the Sorption of Cations on Metal Oxides*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1985, Vol. 106, p. 226-242.
172. Goldberg S. *Constant Capacitance Model. Chemical Surface Complexation Model for Describing Adsorption of Toxic Trace Elements on Soil Minerals*. In *ACS symposium series*, Vol. 518. American Chemical Society, Washington, D.C, 1993, Chap. 14.

173. Ping Zhou. *Clay landfill liners subject to variable interfacial redox and pH conditions – heavy metal and clay interactions*. Ph.D. Thesis, Louisiana State University, 2003.
174. Manning, B.A., Goldberg S. *Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface*. Environmental Science and Technology, 1997, Vol. 31, p. 2005-2011.
175. Wen X. H., Du Q., Tang H. X. *Surface complexation model for the metal species adsorption on natural sediment*. Environmental Science and Technology, 1998, Vol. 32, p. 870-875.
176. Hiemstra T., de Wit J.C.M., van Riemsdijk W.H. *Multisite proton adsorption modeling at the solid-solution interface of (hydr)oxides: a new approach. II. Application to various important (hydr)oxides*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989, Vol. 133, p. 105.
177. Venema P., Hiemstra T., van Riemsdijk W.H. *Comparison of Different Site Binding Models for Cation Sorption: Description of pH Dependency, Salt Dependency, and Cation-Proton Exchange*. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, Vol. 181, p. 45.
178. Tadanier C.J., Eick M.J. *Formulating the Charge-distribution Multisite Surface Complexation Model Using FITEQL*. Soil Science Society of America Journal, 2002, Vol. 66, p. 1505-1517.
179. 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 D.C., 1986, p. 54-78.
180. Stumm W., Kummert R., Sigg L. *A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces*. Croatica Chemica Acta, 1980, Vol. 53, p. 291.
181. Kulik D. *Gibbs energy minimization approach to modeling sorption equilibria at the mineral-water interface: thermodynamic relations for multi-site-surface complexation*. American Journal of Science, 2002, Vol. 302, p. 227-279.
182. Westall J.C., Hohl H. *A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface*. Advances in Colloid and Interface Science, 1980, Vol. 12, p. 265-294.
183. Bousse L., de Rooij N.F., Bergveld P. *Operation of chemically sensitive field effect sensors as a function of the insulator-electrolyte interface*. IEEE Transition Electron Devices, 1983, Vol. 30, p. 1263.
184. Bouse L., Meindl J.D. *Surface Potential-pH Characteristics in the Theory of the Oxide-Electrolyte Interface*. In Geochemical Processes at Mineral Surfaces. James A. Davis, Kim F. Hayes, Eds. ACS symposium series, Vol. 323. American Chemical Society, Washington, D.C. 1986, p. 79-98.
185. Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
186. Chan D.Y.C., Mitchell D.J. *The Free Energy of an Electrical Double Layer*. Journal of Colloid and Interface Science, 1983, Vol. 95, p. 193-197.

187. Davis L.A., Leckie J.O. *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions.* Journal of Colloid and Interface Science, 1978, Vol. 67, p. 90-107.
188. Davis J.A., Leckie J.O. *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. III. Adsorption of anions.* Journal of Colloid and Interface Science, 1980, Vol. 74, p. 32.
189. Davis J.A., Hayes K.F. *Geochemical Processes at Mineral Surfaces: An Overview.* In Geochemical Processes at Mineral Surfaces. James A. Davis, Kim F. Hayes, Eds. ACS symposium series, Vol. 323. American Chemical Society, Washington, D.C. 1986, p. 2-18.
190. Stumm W., Hohl H., Dalang F. *Interaction of metal ions with hydrous oxide surfaces.* Croatica Chemica Acta, 1976, Vol. 48, p. 491.
191. Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R. *Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems.* Croatica Chemica Acta, 1970, Vol. 42, p. 223.
192. Davis J.A., Coston J.A., Kent D.B., Fuller C.C. *Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages.* Environmental Science and Technology, 1998, Vol. 32, p. 2820-2828.
193. Park S., Sposito G. *Molecular Modeling of Clay Mineral Structure and Surface Chemistry.* In Handbook of layered materials. Part I Clay Minerals. Scott M., Carrad K.A., Dutta P.K. (Eds). Marcel Dekker, Inc. New York Basel. 2004, p. 39-89.
194. Stathi P., Papadas I.T., Telepidou A., Deligiannakis Y. *Heavy-metal uptake by a high cation-exchange-capacity montmorillonite: The role of permanent charge sites.* Global NEST Journal, 2010, Vol. 12, No. 3, p 248-255.
195. Karamanis D., Assimakopoulos P.A. *Efficiency of aluminium-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions.* Water Research, 2007, Vol. 41, p. 1897-1906.
196. Karamanis D.T., Aslanoglou X., Assimakopoulos P.A., Gangas N.H., Pakou A., Papayanakos N. *An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of cesium and strontium from aqueous solutions.* Clays and Clay Minerals, 1997, Vol. 45, p. 709-717.
197. Turner D.R., Pabalan R.T., Bertetti F.P. *Neptunium (V) sorption on montmorillonite: an experimental and surface complexation modelling study.* Clays and Clay Minerals, 1998, Vol. 46, No. 3, p. 256-269.
198. Brown M.A., Abbas Z., Kleibert A., Green R.G., Goel A., May S., Squires T.M. *Determination of Surface Potential and Electrical Double-Layer Structure at the Aqueous Electrolyte-Nanoparticle Interface.* Physical Review, 2016, X 6, p. 011007-011019.

ÎNCHEIERE

Analiza literaturii de specialitate demonstrează că în ultimele decenii au început cercetări foarte intense pe plan global în vederea sintezelor unei generații noi de materiale, cu un nano-design dirijabil al proprietăților sorbțional-structurale. Aceste materiale sunt obținute prin inter-stratificarea mineralelor argiloase, îndeosebi din grupa smectitelor cu proprietăți de dilatare pronunțate, cu specii oligomerice ai metalelor multivalente (Al, Fe, Cr, Ni, Co etc.). Selectivitatea catalitică a montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu poate fi majorată considerabil incorporând suplimentar în catalizator ionii metalelor de tranziție, asemenea exemple fiind numeroase în literatură.

Actualmente deja există un spectru larg de posibilități pentru modificări structurale, compoziționale și de textură a mineralelor argiloase modificate, dirijând proprietățile și reactivitatea lor, în mod special direcționând activitatea catalitică. Adsorbantii intercalați au o aplicare largă în calitate de catalizatori acizi la efectuarea unui spectru larg de reacții și sinteze chimice fine, exemple fiind reacții de hidroxilare, disproporționare, esterificare, alchilare, izomerizare, aromatizare, hidrogenizare etc.

Extinderea metodelor de laborator la scară industrială necesită deocamdată eforturi mari, dar perspectivele deja se întrevăd.

Studiile din ultimele decenii evidențiază interesul deosebit față de procesele sorbționale la interfața minerale-apă, or aceste fenomene dirijează în mare măsură distribuirea poluanților (metale grele, materiei organice etc.) în mediul acvatic, soluri etc. O categorie aparte în lista modelelor existente pentru descrierea proceselor sorbționale constituie *modelele complexilor pe suprafață (MCS)*, ca modele chimice bazate pe descrierea stratului dublu electric (SDE) în contextul formării anumitor complecși pe suprafața solidului.

Modelul capacității constante (CC) a fost aplicat pentru interpretarea adsorbției metalelor de tranziție și anionilor (arsenați, seleniți) pe minerale argiloase și soluri, de asemenea adsorbției metalelor și liganzilor pe hidrații oxizilor de Al, Fe, Si. Proprietățile de suprafață a mineralelor argiloase (montmorilonit, caolinit sau în componența solurilor), din titrări acidimetrice/alcalimetrice, au fost analizate, aplicând modelul CC, modelul stratului difuz (MSD), modelul stratului triplu (MST). Modelul MST a fost folosit pentru interpretarea adsorbției metalelor și liganzilor pe diferiți oxizi și minerale

argiloase. Modelul complexilor pe multiple poziții (MCMP) a fost aplicat pentru descrierea interfeței (hidr)oxizilor (gibbsit, goethit, silice, magnetit etc.) în mediu apos. Modelul „distribuirea sarcinilor în modelul complexilor pe multiple plane” (DS-MCMP) a fost testat pentru descrierea adsorbției ionilor de Cu^{2+} , Cd^{2+} , PO_4^{3-} pe (hidr)oxizi de fier (goethit).

Modelele complexilor pe suprafață (MCS), mai frecvent utilizate, sunt modelele mai „simple”, modelul capacității constante (CC), modelul stratului difuz (MSD), modelul „simplu” (de bază) Stern, modelele stratului triplu (MST), totodată înregistrându-se tendința de valorificare și a modelelor MCMP, DS-MCMP.

Reacțiile protonării/deprotonării montmorilonitului au fost studiate într-un șir de lucrări, grație importanței lor în diferite fenomene (de adsorbție, catalitice, coloidale etc.). Aplicarea modelelor formării complexilor pe suprafață (MCS) pentru studiul proprietăților de suprafață a diferitor minerale argiloase (montmorilonit, caolinit, ilit) este exemplificată într-un șir de lucrări mai recente.

Totodată, însă, din numeroasele studii au rezultat un număr mare de diferite modele, referitoare în special chimiei suprafeței laterale a montmorilonitului. Printre cauzele diversității modelelor, dar și neadecvănței majorității lor se enumără:

- incorectitudinea datelor utilizate (curbelor de pH);
- incertitudinea determinării pH-ului în punctul zero sarcini, din cauza lipsei pentru montmorilonit a punctului de intersecție a curbelor de pH la diferite tării ionice;
- inexactitatea estimărilor suprafeței laterale și densității grupărilor funcționale pe această suprafață.

De asemenea, în modelele complexilor pe suprafața oxizilor se acceptă ipoteza că sarcina este distribuită omogen pe o suprafață plată și infinită. Această ipoteză, însă, nu este valabilă în cazul suprafeței laterale a mineralelor argiloase, această suprafață fiind foarte diferită de o suprafață plată și infinită, iar grupările funcționale prezente diferă esențial de cele ale suprafeței bazale.

În studiile prezente s-a atras o atenție deosebită asupra modului de delimitare a caracteristicilor electrice a suprafețelor bazale și laterale a montmorilonitului. S-a analizat delimitarea straturilor duble a montmorilonitului și delimitarea densității de sarcini pe suprafață. 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, energia de adsorbție specifică chimică, densitatea de sarcini, constantei dielectrice în stratul compact, capacității electrice și grosimii stratului.

S-a analizat relația potențial - distanța de la suprafața solidului în volumul soluției. Modelările efectuate conform modelului Stern pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu evidențiază particularitățile stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și suprafeței laterale a montmorilonitului.

În ansamblu, studiile efectuate contribuie la dezvoltarea metodologiei determinării unor caracteristici electrostatice importante a montmorilonitului, cu aplicare în diferite fenomene (de adsorbție, catalitice, coloidale).

Condițiile de pregătire a adsorbanților intercalați (raportul $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ aplicat pentru prepararea soluțiilor oligomerice, modul de intercalare, temperatura de calcinare a produșilor) influențează asupra proprietăților de suprafață a adsorbanților intercalați, inclusiv acidității lor, caracteristicilor sorbțional-structurale, stabilității termice și eficienței catalitice.

Analiza comparativă a proprietăților sorbțional-structurale a produșilor intercalați, obținuți din montmorilonitul Ascangel (R. Georgia) și din bentonitul Lărguța (R. Moldova), relevă creșterea de 2-2,5 ori a suprafeței specifice (după BET), de asemenea creșterea de 2-2,5 ori a suprafeței micro-porilor, față de argilele inițiale. De menționat, că adsorbanții intercalați obținuți din bentonitul Lărguța posedă o stabilitate termică satisfăcătoare, caracteristicile sorbțional-structurale menținându-se înalte după calcinare la temperaturi de 350 - 550°C, ceea ce prezintă perspective reale de utilizare în practică.

Testarea adsorbanților intercalați, obținuți din montmorilonitul Ascangel și bentonitul Lărguța (R. Moldova), relevă eficacitatea lor pentru aplicare în procese catalitice, fiind exemplificată perspectiva aplicării pentru obținerea bio-combustibilului, oxidarea poluanților non-biodegradabili (coloranților), de asemenea în calitate de catalizatori în sinteze organice fine.

Autorul
5 februarie 2020



VASILE RUSU

(9.11.1949 – 11.02.2020)

Doctor habilitat în științe chimice, cercetător științific principal în Laboratorul de Chimie Ecologică, Institutul de Chimie al MEC.

Născut în satul Vorniceni, raionul Strășeni, în familia Nataliei și a lui Ion Rusu (profesor de limba română). În 1967 absolvește școala medie din localitate, cu mențiunea Medalie de Aur, iar în a. 1972 Facultatea de Chimie, Catedra Chimie Analitică a Universității de Stat din Moldova.

Studii și performanțe

- ❖ 2005: Titlul științific de conferențiar cercetător
- ❖ 2005: Doctor habilitat în științe chimice
- ❖ 1983: Doctor în științe chimice
- ❖ 1972: Universitatea de Stat din Moldova

Activitatea profesională și didactică

- ❖ 2005-2020: Cercetător științific principal, Institutul de Chimie al MEC
- ❖ 1999-2005: Cercetător științific coordonator, Institutul de Chimie al AȘM
- ❖ 1991-1999: Șef laborator Hidrochimie, Institutul de Zoologie al AȘM
- ❖ 1987-1991: Cercetător științific superior, Institutul de Chimie al AȘM
- ❖ 1981-1986: Inginer chimist, cercet. șt., Institutul de Chimie al AȘM
- ❖ 1974-1980: Competitor în doctorantură, Institutul de Chimie al AȘM

Domenii de cercetare de interes major

- ❖ Minerale argiloase, chimia suprafeței, modele de adsorbție;
- ❖ Sinteza adsorbantilor intercalați;
- ❖ Chimia solizilor sistemelor acvatice, evaluarea impactului și audit de mediu.

Activitatea de cercetare. Specialist în domeniul chimiei fizice, protecției mediului înconjurător și folosirea rațională a resurselor naturale, proceselor de sorbție a poluanților de natură antropogenă pe adsorbant minerali, precum și caracteristicilor fizico-chimice a depunerilor de fund a principalelor obiecte acvatice din Republica Moldova.

Ca rezultat al cercetărilor științifice, efectuate în decursul a 45 de ani de activitate, a elaborat schema conceptuală a programului de cercetări fizico-chimice a sedimentelor sistemelor acvatice, vizând stabilirea particularităților structurale și influenței constituentelor, proprietăților de suprafață, capacității sorbtive și de schimb ionic, repartiției chimice a metalelor grele, dinamicii proceselor de mobilizare/imobilizare a poluanților la interfața solid-lichid; a elaborat modelul stratului dublu electric, postulând concepția capacității variabile a stratului compact Stern în reacții acid-bazice, aplicând criteriul minimului energiei Gibbs, pentru determinarea potențialului responsabil de interacțiunea specifică chimică; a elucidat modelul chimic al grupărilor funcționale pe suprafețele laterale ale montmorilonitului, interpretarea proprietăților acide și proprietățile de schimb ionic (cationic, anionic); a stabilit modelul de adsorbție pentru suprafețe eterogene, definind două categorii de suprafețe caracteristice sedimentelor, cu afinitate înaltă și joasă față de adsorbant; a evaluat modelul repartiției metalelor grele în sedimente, evidențiind distribuția metalelor grele în 4 categorii, la interfața apă-sedimente (apa interstițială), în complexul organo-mineral, faza amorfă și faza minerală; a elaborat conceptul reacțiilor paralel-consecutive în procesul mineralizării azotului pe cursul râurilor etc.

Autor a peste 250 de lucrări științifice, inclusiv a 3 monografii și 3 brevete de invenție. Înalta calificare și rezultatele notorii în domeniul chimiei au fost înalt apreciate atât în țară, cât și peste hotarele ei, îndeosebi prin efectuarea cercetărilor în cadrul proiectelor internaționale (CRDF-MRDA, INTAS, NATO, SCOPES).

Pentru contribuții deosebite în domeniile chimiei fizice și pregătirii cadrelor de înaltă calificare a fost distins cu Diplome de Onoare și Recunoștință, și cu Medalia „Nicolae Milescu Spătarul” a Academiei de Științe a Moldovei.