

CZU: 541.13:546.62

**STRATUL DUBLU ELECTRIC AL MONTMORILONITULUI.****II. ANALIZE COMPARATIVE ALE MODELELOR***Vasile RUSU**Institutul de Chimie al AȘM*

A fost analizată relația potențial – distanța de la suprafața solidului în volumul soluției în modelul Gouy-Chapman, modelul Stern și modelul *modificat* Gouy-Chapman. 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 a suprafeței laterale a montmorilonitului. Dinamica potențialului în volumul soluției prin modelul *modificat* Gouy-Chapman devine identică modelului Stern, în condițiile atribuirii caracteristicilor stratului compact din modelul Stern.

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

**EDL FOR MONTMORILLONITE. II. COMPARATIVE ANALYSIS OF MODELS**

The relationship potential - the distance from the surface of the solid towards the solution by the Gouy-Chapman model, the Stern model, and the modified Gouy-Chapman model were analyzed. Modeling performed according to the Stern model for H-montmorillonite and pillared Al-montmorillonite highlights the peculiarities of the double electric layer close to the basal and edge surfaces. The potential dynamics in the solution by the modified Gouy-Chapman model becomes identical to the Stern model if the main characteristics of Stern layer are attributed.

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

**Introducere**

Studiul mineralelor argiloase, sub aspectul comportamentului proprietăților electrice în sistemul solid – electrolit, mai frecvent s-a efectuat prin aplicarea modelului Gouy-Chapman [1-3]. Analize comparative, din punctul de vedere al modelelor Stern și Gouy-Chapman, evidențiază efectele unor parametri pentru relațiile potențial – distanța de la suprafața solidului în volumul soluției [4,5]. Schema de calcul în cadrul modelului Stern al caracteristicilor stratului dublu pentru argile sau soluri este identică în [1,4,5], energia de adsorbție specifică chimică fiind neglijată ( $\emptyset = 0$ ) sau admitând anumite valori numerice (de exemplu,  $\emptyset = 0,1$  eV).

Analize comparative a diferiților parametri asupra relației potențial – distanța de la suprafața solidului în volumul soluției au fost întreprinse în mai multe lucrări [1,4,5]. Studiul contribuției diferiților 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 [5]. 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.

Schemele de calcul aplicate în [1,4,5] 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 ( $\sigma_s \div \text{pH}$ ) la diferite tării ionice ale electrolitului de suport, fenomen neexplicat deocamdată [6-8], astfel că determinarea potențialului  $\Psi_0$  din funcția Nernstiană, aplicată în [4], rămâne problematică. Ajustarea unui șir de caracteristici la datele experimentale (curbele sarcinii suprafeței,  $\sigma_s \div \text{pH}$ ) este insuficient argumentată în [5], fără delimitarea caracteristicilor stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și a suprafeței laterale a montmorilonitului.

Prezenta lucrare este o continuare a studiilor anterioare [9], având scopul analizei relației potențial – distanța de la suprafața solidului în volumul soluției în modelul Gouy-Chapman, modelul Stern și modelul *modificat* Gouy-Chapman.

**Rezultate și discuții****1. Influența tăriei ionice asupra stratului dublu electric**

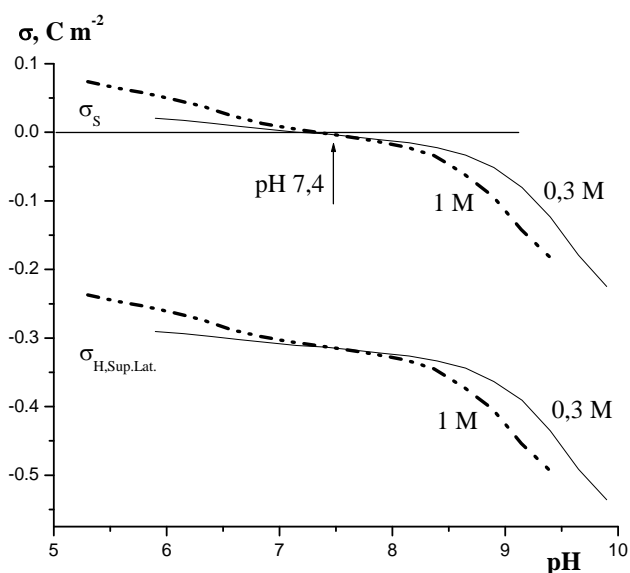
Din analiza ecuației generale Gouy-Chapman se pot deduce concluzii importante referitoare la dinamica, conform acestui model, a potențialului de la suprafața solidului în volumul soluției de electrolit [10-12]. Astfel,

căderea potențialului  $\Psi$  de la suprafața solidului în volumul soluției de electrolit este mult mai bruscă, pe măsura creșterii concentrației electrolitului (tăriei ionice). Păstrând tăria ionică constantă, grosimea stratului dublu electric se micșorează pe măsura creșterii valenței ionilor. Pentru electroliți binari 1-1 (la concentrații mici, de ordinul 0,001 M), mărimile densității de sarcini pe suprafața solidului și potențialului  $\Psi_0$  la suprafața solidului sunt direct proporționale la valori mici  $\Psi_0$  (satisfăcător până la  $\Psi_0$  50-75 mV). În aceste condiții, stratul dublu electric poate fi conceput asemănător unui condensator cu o capacitate electrică constantă. Însă, cu mărirea sarcinii ionilor și tăriei ionice a electrolitului, proporționalitatea dintre aceste mărimi se încalcă grav. În modelul Gouy-Chapman nu se iau în considerare dimensiunile ionice. 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 lui dielectrică.

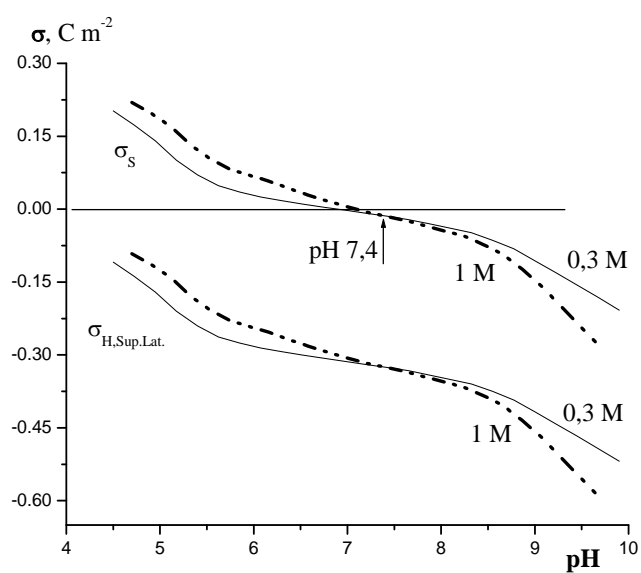
Concentrația electrolitului indiferent influențează asupra sarcinii suprafeței, care se majorează pe măsura creșterii concentrației electrolitului. Analiza acestui efect asupra structurii stratului dublu relevă că stratul difuz (din calculele distribuirii ionilor în stratul difuz, conform ecuației Poisson-Boltzmann 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 [1].

Efectul majorării densității de sarcini pe suprafață, pe măsura creșterii concentrației electrolitului indiferent, se înregistrează pentru oxizi, de exemplu  $\text{TiO}_2$  [13]. Pentru Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu de asemenea se înregistrează acest efect (Fig.1a, 1b). În cazul adsorbanților intercalați competitiv (Al-Cu-montmorilonit) acest efect nu se înregistrează totdeauna întocmai (Fig.2a, 2b). Efectul comprimării stratului dublu electric sub influența concentrației electrolitului indiferent (NaCl, KCl) de asemenea nu se înregistrează totdeauna întocmai pentru unele montmorilonite [14].

Rezultatele titrărilor alcalimetrice ale adsorbanților intercalați indică prezența unui punct de intersecție a curbelor excesului net de protoni ( $\Delta n_{\text{H/OH}}^\sigma$ ) la diferite concentrații ale electrolitului de suport, localizat pentru Al-montmorilonit intercalat și H-forma lui în domeniul pH-ului 7,3-7,4 [9]. Pentru adsorbanții intercalați competitiv punctul de intersecție este localizat în domeniul pH-ului 7-7,1 (Fig.2a, 2b).



**Fig.1a.** Densitatea de sarcini totală pe suprafață ( $\sigma_s$ ) și pe suprafața laterală ( $\sigma_{\text{H, Sup, Lat}}$ ) pentru Al-montmorilonit intercalat, funcție de pH (electrolit de suport NaCl 0,3 M și 1 M).



**Fig.1b.** Densitatea de sarcini totală pe suprafață ( $\sigma_s$ ) și pe suprafața laterală ( $\sigma_{\text{H, Sup, Lat}}$ ) pentru H-Al-montmorilonit intercalat, funcție de pH (electrolit de suport NaCl 0,3 M și 1 M).

## 2. Grosimea stratului dublu electric în modelul Gouy-Chapman

Relația dintre densitatea de sarcini pe suprafața solidului  $\sigma_s$ , pentru electroliți binari 1-1 și potențialul suprafeței  $\Psi_0$  la temperatura de cameră este simplificată în cadrul modelului Gouy-Chapman în forma [10]:

$$\sigma_s \approx \varepsilon_t \varepsilon_0 k \Psi_0 / 4\pi \quad (1)$$

În această situație, stratul dublu electric este conceput ca un condensator electric (asemănător modelului Helmholtz), având distanța între plăci  $1/\kappa$ . Mărimea  $\kappa$  (parametrul Debye) în sistemul de unități SI este exprimată conform ecuației (2) [15,16]:

$$\kappa^2 = \frac{2F^2 \cdot I \cdot 10^3}{\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot RT}, \quad (2)$$

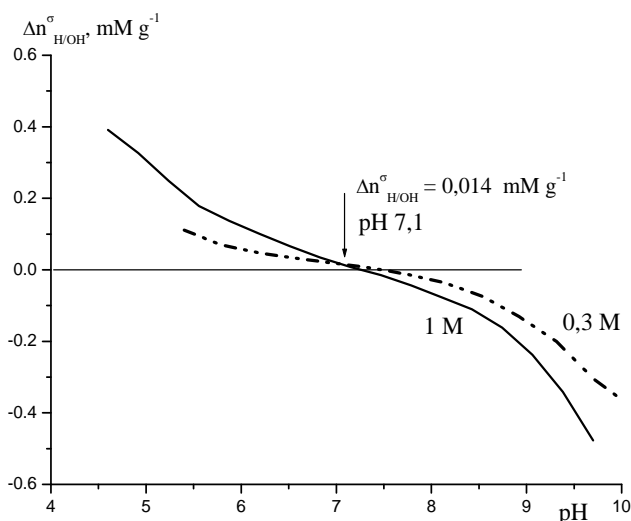
în care  $I$  este tăria ionică (M) sau concentrația molară a electrolitului ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , produsul  $I \cdot 10^3$  semnificând per  $\text{m}^3$ ),  $T$  – temperatura absolută,  $F$  – constanta lui Faraday,  $R$  – constanta gazelor,  $\varepsilon_r$  – permitivitatea relativă a mediului,  $\varepsilon_0$  – permitivitatea vidului.

Astfel, conform modelului Gouy-Chapman, căderea potențialului  $\Psi$  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 parametrului Debye  $\kappa$  din ecuația (2) [10-12]. Păstrând tăria ionică constantă, grosimea stratului dublu electric ( $1/\kappa$ ) se micșorează pe măsura creșterii valenței ionilor, ceea ce din nou rezultă din majorarea parametrului Debye  $\kappa$ .

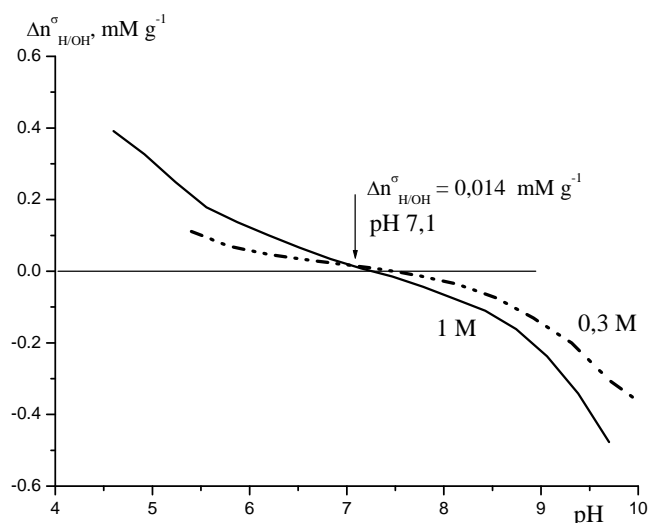
Planul la valoarea  $1/\kappa$  prezintă în modelul Gouy-Chapman grosimea efectivă ( $\delta_{\text{ef,d}}$ ) a stratului difuz de la suprafața plată, fiind exprimată în condițiile ecuației (2) în modul:

$$1/\kappa = \delta_{\text{ef,d}} = \frac{\sqrt{\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot RT}}{\sqrt{2F^2 \cdot I \cdot 10^3}} \quad (3)$$

Mărimea  $1/\kappa$  poate fi interpretată ca distanța dintre particulele coloidale sau ca o măsură a domeniului forțelor electrostatice repulsive între particulele coloidale încărcate electric. Astfel, ecuația (3) sugerează că, pe măsura creșterii tăriei ionice a soluției, grosimea stratului difuz și domeniul forțelor electrostatice repulsive între particule se micșorează [1,16].



**Fig.2a.** 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  $350^{\circ}\text{C}$ , tratată în continuare cu soluție de HCl de concentrația 0,01 N.



**Fig.2b.** Excesul net de protoni  $\Delta n_{\text{H/OH}}^{\sigma}$  pe suprafața H-Al-Cu-montmorilonitului, funcție pH (electrolit de suport NaCl 0,3 și 1 M). Al-Cu-montmorilonit obținut prin intercalare competitivă, mostră calcinată la temperatura  $450^{\circ}\text{C}$ , tratată în continuare cu soluție de HCl de concentrația 0,01 N.

### 3. Ecuațiile Gouy-Chapman și Nernst

Pentru ionii determinanți de potențial  $\text{H}^+$  și  $\text{OH}^-$ , variația potențialului, până la starea de referință cu activitățile ionilor  $\{\text{H}_0^+\}$  și  $\{\text{OH}_0^-\}$  atinse în punctul zero sarcini, se prezintă în cadrul modelului Gouy-Chapman conform ecuației Nernst în forma [10]:

$$\psi_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{\{\text{H}^+\}}{\{\text{H}_0^+\}} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{\{\text{OH}^-\}}{\{\text{OH}_0^-\}} \quad (4)$$

Ecuția (4) poate fi transformată în termenii pH-ului în punctul zero sarcini ( $\text{pH}_{\text{PZS}}$ ), pentru temperatura T 298 K obținând potențialul suprafeței [2,4,17-23]:

$$\psi_0 = 0,059 (\text{pH}_{\text{PZS}} - \text{pH}) \quad (5)$$

Sau obținând mărimea pH-ului în punctul zero sarcini,  $\text{pH}_{\text{PZS}}$ :

$$\text{pH}_{\text{PZS}} = \psi_0/0,059 + \text{pH} \quad (6)$$

În sistemul de unități SI, ecuația Gouy-Chapman este aplicată în forma ecuației (7) [15]:

$$\sigma_s = [8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0,5} \cdot \text{SINH}(zF\psi_0/2RT) \quad (7)$$

Din îmbinarea ecuației Gouy-Chapman (7) cu ecuația Nernst (5) se obține mărimea  $\text{pH}_{\text{PZS}}$ , având calculate mărimile densității de sarcini din curbele de pH sau densitatea de sarcini poate fi estimată având cunoscute valorile  $\text{pH}_{\text{PZS}}$  [18,19]:

$$\text{pH}_{\text{PZS}} = \{ \text{ASINH}(\sigma_s / [8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0,5}) \} / (zF \cdot 0,059 / 2RT) + \text{pH} \quad (8)$$

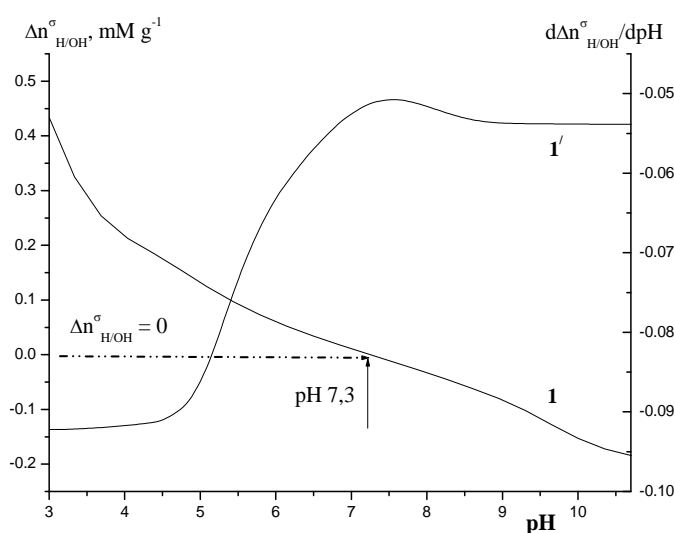
$$\sigma_s = [8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0,5} \cdot \text{SINH}(zF \cdot 0,059 (\text{pH}_{\text{PZS}} - \text{pH}) / 2RT) \quad (9a)$$

sau transformată în sistemul de unități SI în forma:

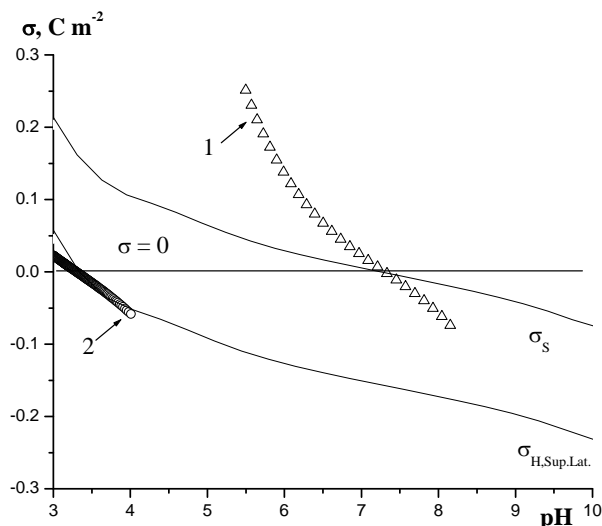
$$\sigma_s = 0,1174 \cdot I^{0,5} \cdot \text{SINH}(1,15 (\text{pH}_{\text{PZS}} - \text{pH})) \quad (9b)$$

Mărimea z este sarcina ionilor, pentru ionii determinanți de potențial  $\text{H}^+$  și  $\text{OH}^-$  sarcina fiind  $z = 1$ . Luând în seamă unitățile mărimilor, pentru expresia  $[8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0,5}$  se obțin unități în  $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$ , mărimea densității de sarcini pe suprafață  $\sigma_s$  este exprimată în unități  $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$  și funcția hiperbolică  $\text{ASINH}(x)$  este adimensională.

În Figura 3b sunt prezentate densitățile de sarcini totală pe suprafață și pe suprafața laterală a H-montmorilonitului, estimate din îmbinarea ecuației Gouy-Chapman cu ecuația Nernst (ecuația 9a), în comparație cu mărimile ( $\sigma_s$ ,  $\sigma_{\text{H,Sup.Lat.}}$ ), estimate din curba de pH și excesul net de protoni din Figura 3a. Curba densității de sarcini pe suprafața laterală a H-montmorilonitului pe măsura titrării alcalimetrice trece prin zero la pH-ul 3,3 (Fig. 3b). În ansamblu, o concordanță satisfăcătoare pentru densitatea de sarcini, estimată din aceste modelări, se obține pentru suprafața laterală în intervalul de pH 3–4.



**Fig.3a.** Excesul net de protoni  $\Delta n_{\text{H/OH}}^\sigma$  pe suprafața H-montmorilonitului, funcție de pH.  
1' – curba diferențială.



**Fig.3b.** Densitatea de sarcini totală pe suprafață (1) și pe suprafața laterală (2) a H-montmorilonitului, estimate din îmbinarea ecuației Gouy-Chapman cu ecuația Nernst, în comparație cu mărimile estimate din excesul net de protoni ( $\sigma_s$ ,  $\sigma_{\text{H,Sup.Lat.}}$ ).

Ecuția Nernst, dedusă în forma (5), accentuează aspecte importante [17]. În mod ideal, la variația pH-ului cu o unitate, variația potențialului  $\psi_0$  trebuie să constituie 59 mV (25°C). Cu mărirea pH-ului, crește sarcina negativă pe suprafața mineralelor argiloase. În consecință, crește capacitatea de adsorbție a cationilor, iar capacitatea de adsorbție a anionilor crește cu micșorarea pH-ului. În cazul în care mărimea pH-ului soluției este apropiată valorii  $\text{pH}_{\text{PZS}}$ , dependența sarcinii suprafeței funcție de pH este liniară, cum se exemplifică în Figura 3b.

#### 4. Relația potențial – distanța de la suprafața solidului în volumul soluției

Un aspect important în interpretarea fenomenelor electrice la interfața solid-lichid prezintă interpretarea modului de distribuire a ionilor în soluție și a dinamicii potențialului de la suprafața solidului în volumul soluției. În mod general, potențialul electric  $\Psi_x$  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 Boltzmann, iar concentrația coionilor (ionilor cu sarcini identice suprafeței solidului) crește conform funcției de distribuire Boltzmann.

##### 4.1. Modelul Gouy-Chapman

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. Potențialul electric  $\Psi$  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) [10,12]:

$$y = ze\Psi/KT, y_0 = ze\Psi_0/KT \quad (10)$$

pentru condițiile limită  $y = 0$ ,  $dy/dx = 0$  pentru  $x \rightarrow \infty$  și  $y = y_0$  pentru  $x = 0$ , în final este obținută ecuația de bază, prin aplicarea căreia se poate interpreta, în conceptul modelului Gouy-Chapman, dinamica potențialului de la suprafața solidului în volumul soluției:

$$e^{y/2} = \frac{e^{y_0/2} + 1 + (e^{y_0/2} - 1)e^{-kx}}{e^{y_0/2} + 1 - (e^{y_0/2} - 1)e^{-kx}}, \quad (11)$$

în care  $e$  este baza logaritmului natural ( $e=2,718$ ),  $x$  exprimă distanța de la suprafața solidului în soluție. Mărimea  $1/\kappa$  exprimă grosimea stratului dublu electric. În modelele clasice ale stratului dublu, pentru simplificare, figurează valența contraionilor ( $z$ , valoare absolută), neglijând valența ionilor cu sarcini identice suprafeței solidului [24].

Soluția matematică generală în modelul Gouy-Chapman, pentru exprimarea dinamicii potențialului de la suprafața solidului în volumul soluției, este prezentată conform ecuației (11). În principiu, această ecuație reprezintă o cădere exponențială a potențialului, în funcție de distanța de la suprafață în volumul soluției electrolitului.

Ecuația în forma (11) este convenabilă pentru analiza unor cazuri speciale, în funcție de mărimea potențialului suprafeței  $\Psi_0$ . De asemenea, această ecuație poate fi transformată în funcție hiperbolică de forma [10,12,25]:

$$y = 2\ln\left(\frac{1 + e^{-kx}TANH(y_0/4)}{1 - e^{-kx}TANH(y_0/4)}\right) \quad (12)$$

##### 4.2. Modelul Stern

Relația dintre densitatea de sarcini în stratul difuz și potențialul  $\Psi_\delta$  din modelul Stern se prezintă conform ecuației Gouy-Chapman, înlocuind potențialul  $\Psi_0$  la suprafața solidului prin potențialul  $\Psi_\delta$  la hotarul dintre stratul compact și cel difuz. Aplicând ecuația generală (11), se poate analiza dinamica potențialului  $\Psi$ , de la valoarea  $\Psi_\delta$  (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, utilizând, propriu-zis, aceeași ecuație (11), dar pentru modelul Gouy-Chapman se folosește  $\Psi_0$ , iar în cazul modelului Stern se înlocuiește cu  $\Psi_\delta$  (abscisa dinamicii potențialului funcție de distanță pornind de la valoarea  $\delta$ ) [5].

După transformări, înlocuind potențialul  $\Psi_0$  prin potențialul  $\Psi_\delta$ , din ecuația (11) se obține:

$$y = 2\ln\left(\frac{e^{y_\delta/2} + 1 + (e^{y_\delta/2} - 1)e^{-kx}}{e^{y_\delta/2} + 1 - (e^{y_\delta/2} - 1)e^{-kx}}\right) \quad (13)$$

Mărimile  $y$  și  $y_\delta$  sunt definite conform expresiilor (10), înlocuind potențialul  $\Psi_0$  prin potențialul  $\Psi_\delta$ :

$$y = ze\Psi/KT, y_\delta = ze\Psi_\delta/KT \quad (14)$$

unde  $K$  este constanta lui Boltzmann.

Din ecuațiile (13) și (14), dinamica potențialului  $\Psi$ , de la valoarea  $\Psi_\delta$  (la hotarul dintre stratul compact și cel difuz) funcție de distanța în volumul soluției (în stratul difuz), este exprimată conform ecuației (15):

$$\Psi = (2 \cdot KT/ze) \cdot \ln\left(\frac{e^{y_\delta/2} + 1 + (e^{y_\delta/2} - 1)e^{-kx}}{e^{y_\delta/2} + 1 - (e^{y_\delta/2} - 1)e^{-kx}}\right) \quad (15)$$

unde  $e$  este sarcina elementară ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C), iar  $e$  este baza logaritmului natural ( $e=2,718$ ),  $z$  este sarcina contraionilor în proximitatea suprafeței. Mărimea  $\kappa$  (parametrul Debye) în acest caz semnifică dimensiunea atmosferei ionice în jurul fiecărui ion, iar prin valoarea reciprocă  $1/\kappa$  este definită raza atmosferei ionice.

În modelele clasice ale stratului dublu electric, pentru simplificare, figurează sarcina contraionilor (valoare absolută, pentru electrolit binar 1-1), neglijând ionii cu sarcini identice suprafeței solidului [24]. Astfel, pentru sarcina contraionilor  $z = 1$  din ecuația (15) se obține:

$$\Psi \approx 0,05 \cdot \ln\left(\frac{e^{20/y_\delta} + 1 + (e^{20/y_\delta} - 1)e^{-kx}}{e^{20/y_\delta} + 1 - (e^{20/y_\delta} - 1)e^{-kx}}\right) \quad (16)$$

Definitivarea modelului Stern al stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și a suprafeței laterale a montmorilonitului, delimitarea lor și estimarea caracteristicilor stratului compact (potențialul Stern  $\Psi_\delta$ , energia de adsorbție specifică chimică  $\emptyset$  și densitatea de sarcini  $\sigma_c$ ) s-a efectuat anterior [9], în Tabel fiind sumate caracteristicile stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și a suprafeței laterale pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu. Pentru estimarea potențialului la suprafață, în diferite modele se aplică ecuația Gouy-Chapman, având cunoscută densitatea de sarcini pe suprafața solidului [26].

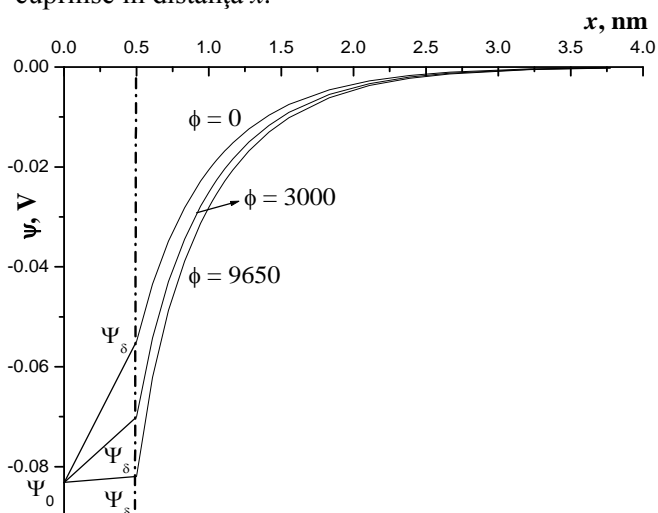
Tabel

**Caracteristici ale stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și a suprafeței laterale pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu**

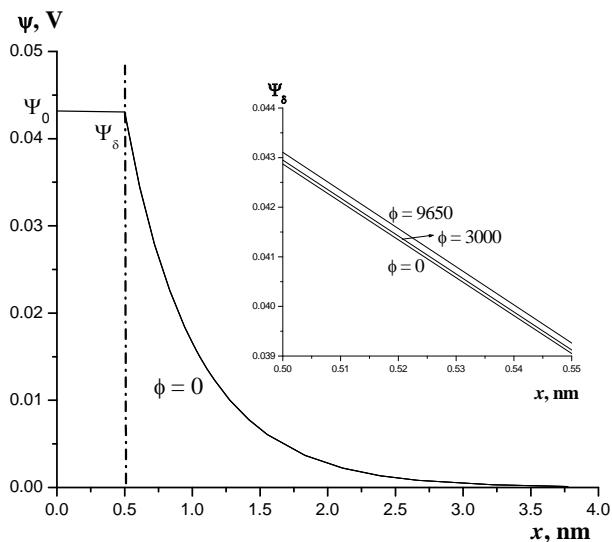
| Caracteristici  | H-montmorilonit   | Al-montmorilonit intercalat   |
|---|---|---|
| <b>Suprafața bazală</b>   |   |   |
| Formula cristalochimică   | $[(Si_8)(Al_{2,76}Fe^{III}_{0,34}Mg_{0,90})O_{20}(OH)_4] \cdot (H_{0,90})$                        | $[(Si_8)(Al_{2,76}Fe^{III}_{0,34}Mg_{0,90})O_{20}(OH)_4] \cdot (Al_2O_3)$             |
| Masa molară   | $M = 752$   | $M = 854$   |
| Sarcini cristalochimice $q_s$ , moli/g                            | $q_s = -1,197 \cdot 10^{-3}$  | $q_s = -1,05 \cdot 10^{-3}$   |
| Suprafața geometrică $S_g$ , $m^2 \cdot g^{-1}$                   | $S_g = 740$   | $S_g = 326$   |
| Densitatea de sarcini, $C \cdot m^{-2}$                           | $\sigma_0 = q_s \cdot \frac{F}{S_g} = -0,156$   | $\sigma_0 = q_s \cdot \frac{F}{S_g} = -0,311$   |
| Potențialul suprafeței, V   | $\psi_0 = -0,08322$   | $\psi_0 = -0,117$   |
| <b>Suprafața laterală</b>   |   |   |
| Suprafața solidului, $m^2/g$                                      | $S_s = 200$   | $S_{BET} = 165$   |
| Densitatea de sarcini totală, $C \cdot m^{-2}$                    | $\sigma_s = \frac{F \cdot \Delta n_{H/OH}^\sigma}{S_s}$   | $\sigma_s = \frac{F \cdot \Delta n_{H/OH}^\sigma}{S_{BET}}$                           |
| Densitatea de sarcini pentru suprafața laterală, $C \cdot m^{-2}$ | $\sigma_{H, Sup. Lat} = \sigma_s - \sigma_{d, H, b}$<br>$\sigma_{H, Sup. Lat} = \sigma_s - 0,156$ | $\sigma_{H, Sup. Lat} = \sigma_s - 0,311$   |
| Potențialul suprafeței laterale, V                                | $\Psi_{Lat} = \frac{ASINH \frac{\sigma_{H, Sup. Lat}}{0,1174 \cdot \sqrt{I}}}{19,46}$             | $\Psi_{Lat} = \frac{ASINH \frac{\sigma_{H, Sup. Lat}}{0,1174 \cdot \sqrt{I}}}{19,46}$ |



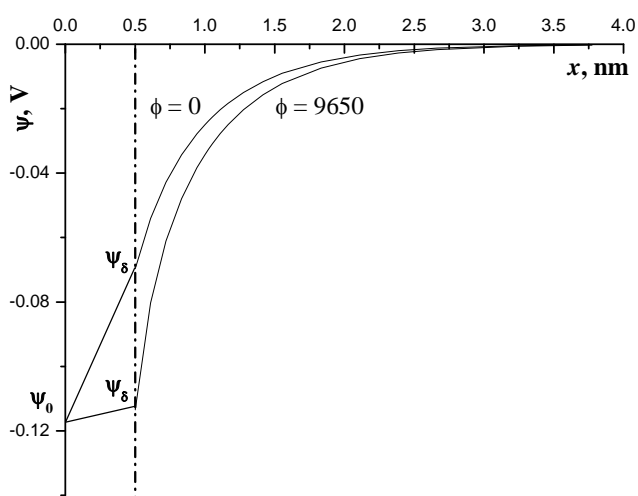
În modelările efectuate pentru H-montmorilonit (Fig.4a, 4b) și Al-montmorilonit intercalat (Fig.5a, 5b) căderea de potențial în stratul Stern este liniară, de la mărimea  $\Psi_0$  pe suprafață până la mărimea  $\Psi_\delta$  (potențialul Stern) la distanța  $\delta$ . Grosimea stratului Stern pentru minerale argiloase este considerată de ordinul a două monostraturi de apă sau de ordinul  $\delta = 0,5$  nm. Modelările s-au efectuat pentru situația când energia de adsorbție specifică chimică este neglijată ( $\emptyset = 0$ ), de asemenea pentru valorile stabilite din funcția  $\Psi_\delta = f(\emptyset)$  [9]. 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 fiind efectuate din curbele de pH la început de titrare (pH<sub>0</sub> 4,5) și în punctul de echivalență (pH<sub>e</sub> 7,05) [9]. În sistemul de unități SI, parametrul Debye (mărimea  $\kappa$ ) este exprimat conform ecuației (2), având valoarea  $\kappa = 3,29 \cdot 10^9 \cdot I^{0,5} m^{-1}$  la temperatura de 25°C [15]. Produsul  $k \cdot x$  semnifică numărul de straturi ionice (de grosimea  $1/k=0,555$  nm pentru tăria ionică a electrolitului 0,3 M) cuprinse în distanța  $x$ .



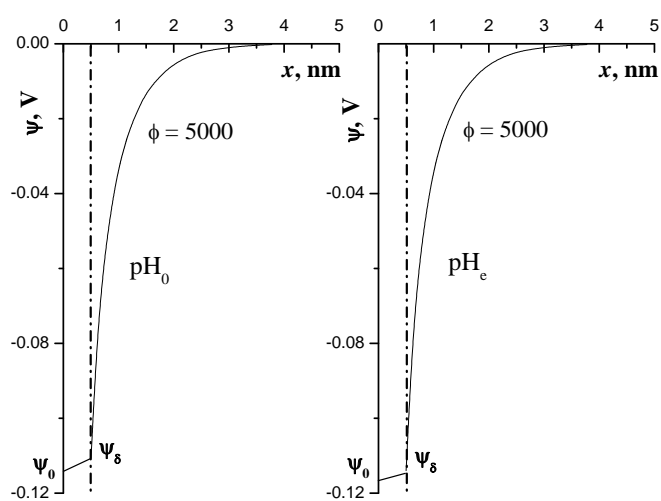
**Fig.4a.** Dinamica potențialului  $\Psi$  de la suprafața bazală a H-montmorilonitului în volumul soluției (NaCl 0,3 M) la distanța  $x$ , în funcție de mărimea energiei de adsorbție specifică chimică ( $\emptyset$ , J/mol) și potențialul  $\Psi_\delta$ .



**Fig.4b.** Dinamica potențialului  $\Psi$  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 ( $\emptyset$ , J/mol) și potențialul  $\Psi_\delta$ .



**Fig.5a.** Dinamica potențialului  $\Psi$  de la suprafața bazală a Al-montmorilonitului intercalat în volumul soluției (NaCl 0,3 M), în funcție de mărimea energiei de adsorbție specifică chimică ( $\emptyset$ , J/mol) și potențialul  $\Psi_\delta$ .



**Fig.5b.** Dinamica potențialului  $\Psi$  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<sub>0</sub>) și în punctul de echivalență (pH<sub>e</sub>). Energia de adsorbție specifică chimică de ordinul  $\emptyset=5000$  J/mol.

Relația  $\Psi \div x$ , stabilită în modelările efectuate pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat, în linii generale reflectă principiile relației potențial – distanța de la suprafața solidului în volumul soluției [5,10,25,27], evidențiind totodată particularitățile stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și a suprafeței laterale a montmorilonitului.

#### 4.3. Modelul modificat Gouy-Chapman

În modelul *clasic* Gouy-Chapman nu se iau în considerare 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  $a$ . 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]:

$$\frac{F\psi(a)}{RT} = -2 \text{ARCSINH} \left( \frac{F^2 |\sigma|}{2\kappa \epsilon RT N_A} \right) \quad (17)$$

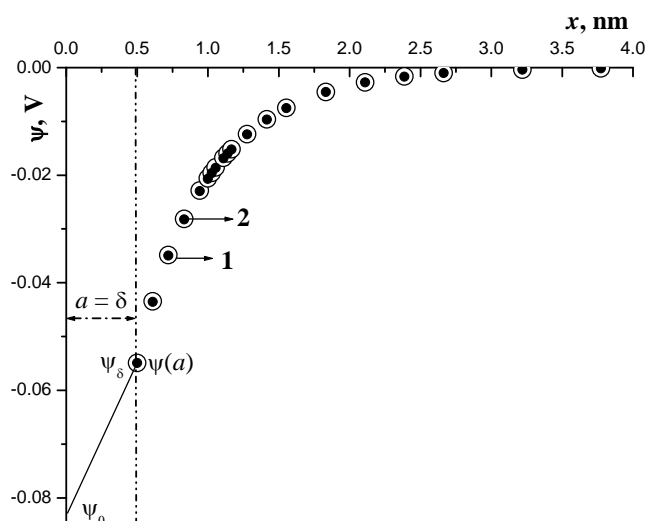
Potențialul la distanța  $x$  în volumul soluției constituie:

$$\frac{F\psi(x)}{RT} = 4 \text{ARCTANH} \left[ \text{TANH} \left( \frac{F\psi(a)}{4RT} \right) \cdot \text{EXP}(-\kappa(x-a)) \right], \quad (18)$$

în care mărimea  $\kappa$  (parametrul Debye) în sistemul de unități SI este exprimată conform ecuației (2). Constanta dielectrică  $\epsilon$  pentru apă la 298 K constituie  $\epsilon = 78,3 \times 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ .  $N_A$  este numărul Avogadro. Densitatea de sarcini pe suprafața bazală a montmorilonitului este estimată în [27] de ordinul  $\sigma = -0,1 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ .

Ecuațiile (17) și (18) sunt valabile doar pentru electroliți binari 1-1 (de exemplu, NaCl la concentrații de 0,01 sau 0,1 M), în alte situații (soluții multiionice sau cu ioni multivalenți) se aplică soluționarea numerică a ecuației Poisson-Boltzmann [27]. În ansamblu, modelul *modificat* Gouy-Chapman interpretează adsorbția cationilor la interfața mineral-apă prin intermediul doar a 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. Sub acest aspect, modelul nu poate explica selectivitatea adsorbției diferiților cationi, indiciu al adsorbției specifice în stratul Stern, cum se interpretează în modelul Stern [9].

În modelările efectuate conform modelului Stern pentru H-montmorilonit (Fig.6), căderea de potențial în stratul Stern este liniară, de la mărimea  $\Psi_0$  pe suprafață până la mărimea  $\Psi_\delta$  (potențialul Stern) la distanța  $\delta$  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  $\Psi(a)$ .



**Fig.6.** Dinamica potențialului  $\Psi$  de la suprafața bazală a H-montmorilonitului în volumul soluției (NaCl 0,3 M) la distanța  $x$ , conform modelului Stern (1, ○) și modelului *modificat* Gouy-Chapman (2, ●).



În Figura 6 este prezentată dinamica potențialului de la suprafața bazală a H-montmorilonitului în volumul soluției conform modelului Stern (ecuația 16) și modelului *modificat* Gouy-Chapman (ecuația 18) pentru condițiile inițiale  $a = \delta$  și  $\Psi(a) = \Psi_\delta$ . Modelul *modificat* Gouy-Chapman interpretează adsorbția cationilor la interfața mineral-apă doar prin intermediul interacțiunii electrostatice a ionilor și suprafața încărcată electric, fără o semnificație clară a distanței limită  $a$ , la care se pot apropia ionii de suprafața solidului. În cazul în care se atribuie semnificațiile din modelul Stern ( $a = \delta$  și  $\Psi(a) = \Psi_\delta$ ), dinamica potențialului în volumul soluției prin modelul *modificat* Gouy-Chapman devine identică modelului Stern.

### Concluzii

1. Pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu se înregistrează efectul majorării densității de sarcini pe suprafață pe măsura creșterii concentrației electrolitului indiferent, de asemenea prezența unui punct de intersecție a curbelor excesului net de protoni, localizat în domeniul pH-ului 7,3-7,4. Pentru adsorbantii intercalați competitiv (Al-Cu-montmorilonit) punctul de intersecție este localizat în domeniul pH-ului 7-7,1.

2. 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 valorii pH-ului în punctul zero sarcini ( $\text{pH}_{\text{PZS}}$ ).

3. A fost analizată relația potențial – distanța de la suprafața solidului în volumul soluției în modelul Gouy-Chapman, modelul Stern și modelul *modificat* Gouy-Chapman. 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 a suprafeței laterale a montmorilonitului. Dinamica potențialului în volumul soluției prin modelul *modificat* Gouy-Chapman devine identică modelului Stern, în condițiile atribuirii caracteristicilor stratului compact din modelul Stern.

### Referințe:

1. van OLPHEN, H. *An introduction to Clay Colloid Chemistry*. Wiley-Interscience, NY, 1963.
2. BOLT, G.H. Analysis of the validity of the Gouy-Chapman theory of the electric double layer. In: *J. Colloid. Sci.*, 1955, vol.10, p.206-218.
3. VERWEY, E.J.W., OVERBEEK, J.Th.G. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
4. van RAIJ, B., PEECH, M. Electrochemical properties of some oxosols and alfisols of tropics. In: *Soil Science Society of America Proceedings*, 1972, vol.36, p.587-593.
5. SRIDHARAN, A., SATYAMURTY, P.V. Potential-distance relationships of clay-water systems considering the Stern theory. In: *Clays and Clay Minerals*, 1996, vol.44, no.4, p.479-484.
6. DUC, M., GABORIAD, F., THOMAS, F. Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. I. Literature review. In: *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol.289, no.1, p.139-147.
7. KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, vol.337, p.439-448.
8. DUC, M., GABORIAUD, F., THOMAS, F. Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. 2. Evidence from continuous potentiometric titrations. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol.289, p.148-156.
9. RUSU, V. Stratul dublu electric al montmorilonitului. I. Influența intercalării cu oligomeri de aluminiu. În: *Studia Universitatis Moldaviae. Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova. Seria Științe reale și ale naturii*, 2016, nr.6(96), p.204-213.
10. ADAMSON, A.W. *Physical chemistry of surfaces*. Third edition. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1976.
11. JAYCOCK, M.J., PARFIT, G.D. *Chemistry of interfaces*. New York: John Wiley and Sons, 1981.
12. ADAMSON, A., GAST, A. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6<sup>th</sup> New York: John Wiley and Sons, Inc. 1997.
13. PREOCANIN, T., KALLAY, N. Point of zero charge and surface charge density of  $\text{TiO}_2$  in aqueous electrolyte solution as obtained by potentiometric mass titration. In: *Croatica Chemica Acta*, 2006, vol.79(1), p.95-106.
14. 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.
15. STUMM, W., MORGAN, J.J. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. Third edition. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1996.

16. 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. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, vol.204, p.77-86.
17. STUMM, W., MORGAN, J.J. *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing. Chemical equilibria in natural waters*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1970.
18. 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.
19. UEHARA, G., GILLMAN, G. *The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays*. Boulder, Colo., Westview Press, 1981.
20. 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.
21. 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. In: *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, vol.181, p.45-52.
22. 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.
23. 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. In: *J. Mex. Chem. Soc.*, 2010, vol.54(2), p.92-97.
24. OVERBEEK, J.Th.G. Chapter IV Electrochemistry of double layer. Chapter VI Colloidal particle interaction. In: *Colloid Science*. Edited by H. R.. Kruyt. Volume I. Irreversible systems. Elsevier, 1952.
25. 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.
26. RUSU, V. Caracteristicile stratului dublu electric în proximitatea suprafeței laterale a montmorilonitului. În: *Studia Universitatis Moldaviae. Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova. Seria Științe reale și ale naturii*, 2015, nr.6(86), p.156-167.
27. 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. Natural and Engineered Clay Barriers*. Volume 6. Tournassat C., Steefel C.I., Bourg I.C., Bergaya F. (Eds). 2015. Elsevier Ltd.

Prezentat la 03.05.2017