

CARACTERISTICILE STRATULUI DUBLU ELECTRIC ÎN PROXIMITATEA SUPRAFEȚEI LATERALE A MONTMORILONITULUI

Vasile RUSU

Institutul de Chimie al AȘM

Caracteristicile stratului dublu în proximitatea suprafeței laterale a montmorilonitului au fost estimate aplicând modelul stratului dublu în viziunea conceptului Gouy-Chapman, modelul „formarea complexilor-stratul difuz” și modelul delimitării variației energiei libere la formarea stratului dublu. Parametrii estimați pentru suprafața laterală a H-montmorilonitului sunt de ordinul $\Delta pK = -2,8$ și $pH_{pZS} = 3,7$, iar constantele intrinsec de disociere a grupărilor pe suprafață constituie $K_+ = 10^{-2,3}$ și $K_- = 10^{-5,1}$. Constantele intrinsec de disociere estimate exprimă în general disocierea grupărilor amfoterice ($\equiv S-OH_2^+$, $\equiv S-OH$) pe suprafața laterală a H-montmorilonitului. Exprimare în termenii modelului „formarea complexilor-stratul difuz”, constantele constituie $\log K_{+(int)} = 3,03$ și $\log K_{-(int)} = -5,83$, în linii generale într-o proporție foarte apropiată celei stabilite în literatură pentru Na-montmorilonit.

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

EDL CHARACTERISTICS AT THE EDGE OF MONTMORILLONITE

The characteristics of an electrical double layer at the edge of montmorillonite were established applying electrostatic and chemical models also by differentiation of the free energy of an electrical double layer into electrical contribution and chemical contribution. Parameters established for the surface $\equiv S-OH_2^+$ and $\equiv S-OH$ centers at the edge of H-montmorillonite were $K_+ = 10^{-2,3}$, $K_- = 10^{-5,1}$, $\Delta pK = -2,8$ and $pH_{pZS} 3,7$. In terms of surface complexation model these constants constitute $\log K_{+(int)} = 3,03$ and $\log K_{-(int)} = -5,83$.

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

Introducere

Generalități

Pe suprafața solizilor din apele naturale (minerale argiloase, oxizi sau hidrații oxizilor amorfi, 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* [32]) 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 [31,32], presupune divizarea stratului dublu electric pe mai multe plane: (i) planul grupărilor funcționale pe suprafața solidă, (ii) planul complexilor „intra-sferici”, (iii) planul complexilor „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 pe planul suprafeței solidului, iar planul complexilor „extra-sferici” corespunde planului extern în stratul compact Stern [29,32,33].

O altă modificare (simplificare) este îmbinarea modelului formării complexilor pe suprafață și modelului stratului difuz, numit „formarea complexilor-stratul difuz” (FC-SD) [32,33]. 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 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 stratului difuz

Modelul stratului difuz (SD) a fost elaborat de Werner Stumm [32], dezvoltat în continuare de Dzombak și Morel ca model generalizat al interfeței oxid-soluție cu 2 plane electrostatice [11]. Modelul este conceput având la bază următoarele supoziții [15]: (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 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 suprafeței, se admite egal cu potențialul în planul stratului difuz ($\psi_0 = \psi_d$), în mod similar modelului Gouy-Chapman (Fig.1,2) pentru interfața mercur-soluție.

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 [14,20]:



Reacțiile formării complexilor intra-sferici, localizați în planul suprafeței, includ adăugarea la grupările aluminole a ionilor de metal și liganzilor.

Constantele de echilibru (constantele intrinsec) ale acestor reacții includ ecuațiile corespunzătoare, admitând $\psi_0 = \psi_d$:

$$K_+ (\text{int}) = \frac{[AlOH_2^+]}{[AlOH][H^+]} \exp[F\psi_0 / RT] \quad (1c)$$

$$K_- (\text{int}) = \frac{[AlO^-][H^+]}{[AlOH]} \exp[-F\psi_0 / RT] \quad (1d)$$

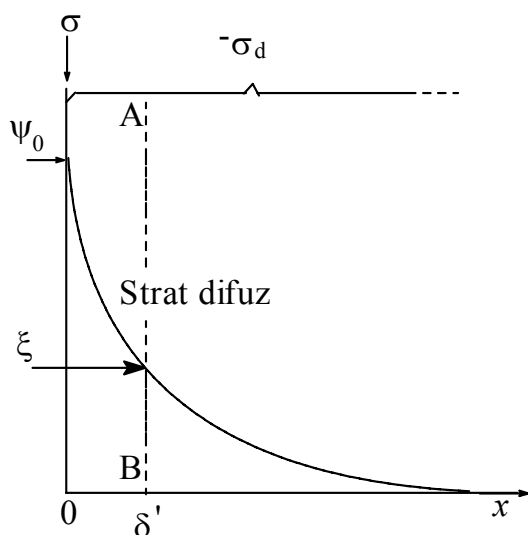


Fig.1. Modelul Gouy-Chapman al stratului dublu electric. Sarcina electrodului (σ) este neutralizată (echilibrată) de o cantitate egală de ioni cu sarcini opuse în soluție ($-\sigma_d$), localizați în stratul difuz în proximitatea solidului. Planul AB prezintă potențialul zeta ζ la distanța δ' de la suprafață.

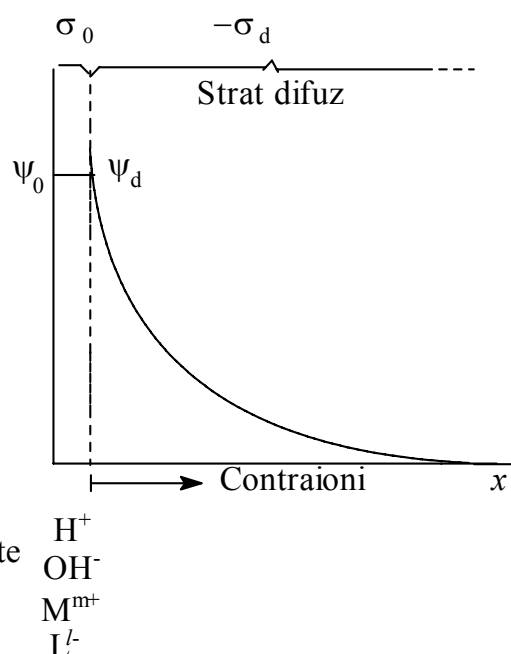


Fig.2. Structura interfeței mineral – soluție conform modelului stratul difuz (SD). Speciile adsorbite specific pe suprafață pot include protoni H^+ , ioni de hidroxil OH^- , metale M^{m+} sau liganzi L^- , iar contraionii adsorbiți nespecific (electrostatic) sunt localizați în stratul difuz. Adaptare după [11,15].

Energia liberă Gibbs

În modelul termodinamic Gibbs, suprafața de dividere în sistemul solid – lichid posedă energia liberă G_s , fiind definită lucrul necesar pentru majorarea acestei suprafețe cu o unitate, în condițiile constante ale temperaturii, presiunii și materiei în sistem. Pentru o suprafață plată, energia liberă este definită conform expresiei (2) [25]:

$$G_s = G_s(0) - \int_0^{\psi_0} \sigma \cdot d\psi_0, \quad (2)$$

în care $G_s(0)$ pentru condițiile $\sigma_0 = 0$ și $\psi_0 = 0$ este zero. Integrala în expresia (2) este definită energia liberă a stratului dublu plat. Pentru o suprafață solidă plată infinită în modelul Gouy-Chapman, relația dintre densitatea de sarcini și potențialul suprafeței (ψ_0) este exprimată [25]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\epsilon n K T}{2\pi}} \cdot [\text{Exp}(ze\psi_0/2KT) - \text{Exp}(-ze\psi_0/2KT)] \quad (3)$$

obținând din expresia (2) energia liberă a stratului dublu plat ($G_{st.d}$) [1,2,25]:

$$G_{st.d} = -\sqrt{\frac{\epsilon n K T}{2\pi}} \cdot \int_0^{\psi_0} 2 \sinh \frac{ze\psi}{2KT} d\psi = -\frac{8nKT}{\kappa} (\cosh \frac{ze\psi_0}{2KT} - 1), \quad (4)$$

în care e este sarcina elementară, K – constanta lui Boltzmann, ϵ – constanta dielectrică a mediului, n exprimă concentrația ionilor în volumul soluției, z – sarcina ionilor determinanți de potențial, T - kelvin, κ este parametrul Debye; \sinh și \cosh sunt funcții hiperbolice.

Semnul minus în ecuația (4) are o importanță deosebită, semnificând că stratul dublu difuz se formează spontan, cu schimbarea potențialului de suprafață sau schimbarea concentrației ionilor determinanți de potențial [25].

În modelul dezvoltat de Chan [4,5] variația energiei libere la formarea interfeței încărcate 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:

$$G = \int_0^{\sigma_0} \psi_0(\sigma) d\sigma + \int_0^{\Gamma_0} [\mu^s(\Gamma) - \mu^b] d\Gamma, \quad (5)$$

în care μ^s și μ^b sunt potențialele chimice ale ionilor determinanți de potențial pe suprafață și în volumul soluției, $\sigma_0 \approx e\Gamma_0$ – densitatea de sarcini la echilibru, Γ_0 – cantitatea totală de ioni transferați pe suprafață.

Primul termen în ecuația (5) prezintă contribuția electrică în variația energiei libere la formarea interfeței încărcate electric și poate fi estimată din relația $\psi_0 \div \sigma_0$, obținută pentru distribuția sarcinilor în stratul difuz al 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 (3) în forma [4,5,25]:

$$\psi_0 = (2KT/e) \sinh^{-1}(2\pi e \sigma_0 / \kappa \epsilon K T) \quad (6)$$

Contribuția electrică (prima integrală în expresia 5) este pozitivă și prezintă o componentă nefavorabilă la formarea interfeței încărcate electric. Mărima acestei contribuții este determinată de tipul modelului stratului dublu aplicat. Integrala a doua în expresia (5) este negativă și prezintă contribuția chimică în formarea suprafeței amfoterice (cu densitatea netă de sarcini σ_0), datorită reacțiilor chimice ale 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 predomină asupra contribuției electrice, nefavorabile pentru formarea stratului difuz [4]. Altfel spus, specificul reacțiilor chimice, care pot avea loc cu grupările pe suprafață, este mecanismul-cheie pentru formarea stratului dublu (interfeței încărcate electric).

Compararea modelelor

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 curbilor de pH. Titrările pH-metrice frecvent s-au aplicat pentru descrierea comportamentului electrostatic al mineralelor, datele fiind

analizate utilizând fie modelul capacității constante [20], modelul stratului difuz [32], modelul „simplu” (de bază) Stern sau modelul stratului triplu [6,18,19]. De fapt, se constată că datele titrării acido-bazice a mineralelor pot fi reproduse practic identic folosind toate aceste modele [12,24,39]. 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 de bază Stern [11,16,17,21,22].

O soluție a acestei probleme ar fi analiza relației dintre raportul formelor ionizate ale grupărilor pe suprafață și sarcina netă pe suprafață (σ_0^s), relație exprimată în termenii constantelor intrinsec de disociere a grupărilor, obținând variația energiei libere pentru formarea grupărilor amfoterice pe suprafață cu o sarcină netă σ_0 și potențialul ψ_0 [4,5].

O problemă fundamentală, care apare în domeniul geochimiei la caracterizarea reacțiilor la interfața solid – electrolit, ține de modul cuplării componente electrostatice și componente interacțiunii chimice; or, în modelele aplicate este greu a distinge aparte efectele acestor componente [39,40]. În atare 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 [4,5,7].

Scopul lucrării este analiza comparativă a caracteristicilor stratului dublu în proximitatea suprafeței laterale a montmorilonitului, obținute aplicând (i) modelul stratului dublu în viziunea conceptului Gouy-Chapman, (ii) modelul „formarea complexilor-stratul difuz” (FC-SD, îmbinarea modelului formării complexilor pe suprafață și modelului stratului difuz) și (iii) modelul delimitării variației energiei libere la formarea stratului dublu.

Material și metode

Pentru studii a fost utilizat montmorilonit în formă sodică (zăcăminte din localitatea Ascengel, Republica Georgia), caracterizat prin analize roentgenografice ca o formațiune monominerală [27]. Obținerea H-montmorilonitului s-a efectuat în dinamică (în coloană cu diametrul 13 mm și înălțimea 25 cm), prin contactare cu ionit în H-formă (KU-2). Pregătirea cationitului s-a efectuat în condițiile descrise în [13,23], adaptate pentru contactare în dinamică. Prin coloana pregătită s-a trecut suspensie de concentrație 0,2-0,3% de montmorilonit (fracțiunea <1 μm), la viteza 0,5-1 ml/min. O parte din suspensia obținută de H-montmorilonit a fost titrată pH-metric imediat (proba proaspătă), altă parte a fost folosită pentru determinarea masei exacte a H-montmorilonitului în suspensie.

Titrați pH-metrice

Titrațiile alcalimetrice s-au efectuat în condițiile descrise anterior [28], în prezența electrolitului de suport NaCl la tăria ionică 0,3 M (în atmosferă inertă de argon), folosind dozator automat pentru dozare continuă a titrantului. Înregistrările s-au efectuat cu electrodul pH Turtle, conectat la calculator prin dispozitiv de interfață (Measurement interface for PC, Hanna Instruments, Portugal).

Simulări în cadrul modelelor stratului dublu electric

S-au efectuat analize comparative ale caracteristicilor stratului dublu în proximitatea suprafeței laterale a montmorilonitului, obținute aplicând diferite modele definitivate în text. Pentru calcule au fost utilizate mărimi în sistemul de unități SI pentru temperatura de 25°C. Permittivitatea relativă a mediului (ϵ_r) în stratul difuz este egală cu mărimea permitivității apei ($\epsilon_r = 78,5$ la 25°C), ϵ_0 este permitivitatea vidului $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (sau $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), e este sarcina elementară ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$), K este constanta lui Boltzmann ($1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{grad}^{-1}$), parametrul Debye κ constituie $3,29 \cdot 10^9 \cdot I^{0,5} \text{ m}^{-1}$ (valoarea reciprocă $1/\kappa$ semnifică grosimea stratului dublu). Densitatea centrilor activi pe suprafața laterală a H-montmorilonitului este de ordinul $N_s = 2,5$ centri per nm^2 sau $2,5 \cdot 10^{18}$ centri activi per m^2 [6,26].

Rezultate și discuții

1. Densitatea de sarcini pe suprafața H-montmorilonitului

1.1 Delimitarea straturilor duble ale mineralelor argiloase

În linii generale, după comportamentul electrochimic, se evidențiază două categorii de coloizi [25]. O categorie include coloizii cu sarcină constantă pe suprafață, altă categorie include coloizii cu potențial electric constant la suprafață.

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 [36-38]. 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 interlamelar (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 [26,36-38]. 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 dublu cu potențial electric constant la suprafață, caracterizat prin potențial constant la pH-ul constant.

1.2 Densitatea de sarcină pe suprafața mineralelor argiloase

Echilibrul speciilor acido-bazice pe suprafața solidului (mineralelor argiloase) în suspensie schematic poate fi prezentat în modul următor (notația "≡" denotă convențional că gruparea funcțională ≡S-OH aparține suprafeței solidului) [32]:



În procesul titrării alcalimetrice a H-montmorilonitului are loc de asemenea schimbul ionic cu Na^+ al ionilor H^+ , localizați în norul difuz în proximitatea suprafeței bazale a mineralului, de asemenea pe suprafața laterală [36]:



Matricea X prezintă în mod general rețeaua cristalină a montmorilonitului.

Densitatea de sarcină σ_s (Coulomb·m⁻² sau C·m⁻²) per unitate de suprafață (S) a solidului este definită în modul următor (F – constanta lui Faraday) [32,34]:

$$\sigma_s = q_s \cdot \frac{F}{S} \quad (8a)$$

În termenii adsorbției, densitatea de sarcină pe suprafața solidului exprimă cantitatea (moli per unitate de masă) de protoni adsorbiți, n_{H^+} , fiind determinată cunoscând concentrația de echilibru a ionilor OH^- și H^+ ($[\text{H}^+]_e$, $[\text{OH}^-]_e$) în suspensie și cantitatea de acid sau bază adăugată (C_a , C_b) sau, în termenii excesului net de protoni pe suprafața solidului având $\Delta n_{\text{H/OH}}^\sigma$ moli per unitate de masă, este determinată din expresia (8b) [36]:

$$\sigma_s = \frac{F \cdot \Delta n_{\text{H/OH}}^\sigma}{S} = F \frac{n_{\text{H}}^\sigma - n_{\text{OH}}^\sigma}{S} \quad (8b)$$

Calculul excesului net de protoni se efectuează conform relației:

$$\Delta n_{\text{H/OH}}^\sigma = \frac{V_0 + V_t}{m} (C_a - C_b - [\text{H}^+]_e + [\text{OH}^-]_e) \quad (9a)$$

Obținând după transformările corespunzătoare:

$$\Delta n_{\text{H/OH}}^\sigma = \frac{1}{m} (C_{\text{echiv}} \cdot m - V_t N_t - (V_0 + V_t) (10^{-\text{pH}} - 10^{\text{pH}-14})), \quad (9b)$$

în care C_{echiv} este punctul de echivalență pe curba de pH, N_t este exprimată în echiv·L⁻¹, volumele V_0 și V_t sunt exprimate în mL, masa este exprimată în grame, $\Delta n_{\text{H/OH}}^\sigma$ este exprimată în mM·g⁻¹.

În Figurile 3 și 4 este prezentată curba de pH pentru H-montmorilonitul studiat și excesul net de protoni $\Delta n_{\text{H/OH}}^\sigma$ estimat pe suprafață.

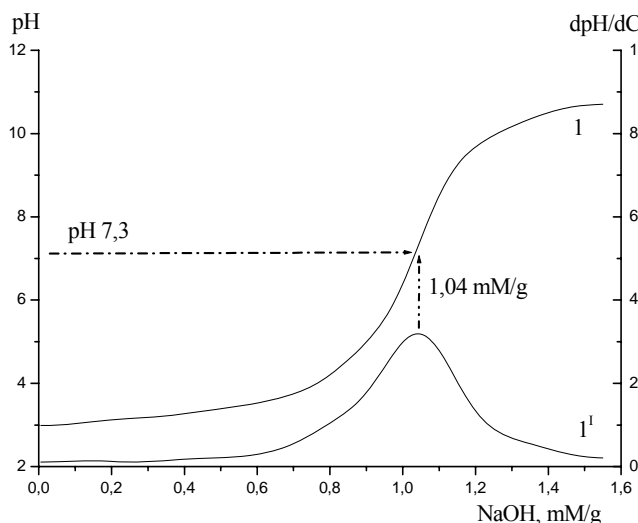


Fig.3. Titrarea alcalimetrică (electrolit de suport NaCl 0,3 M) a H-montmorilonitului. 1' – curba diferențială.

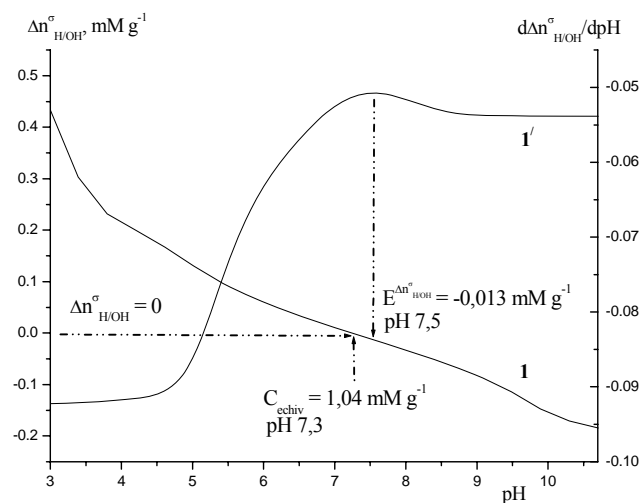


Fig.4. Excesul net de protoni $\Delta n^{\sigma}_{H/OH}$ pe suprafața H-montmorilonitului, funcție de pH. 1' – curba diferențială.

Curba de pH indică un salt de pH cu punctul de echivalență (C_{echiv}) la pH-ul 7,3. Valoarea C_{echiv} constituie 1,04 mM/g. Curba excesului net de protoni ($\Delta n^{\sigma}_{H/OH}$) pe măsura titrării alcalimetrice a H-montmorilonitului trece prin zero ($\Delta n^{\sigma}_{H/OH} = 0$) în punctul de echivalență pe curba de pH. Punctul „stoichiometric” pe funcția $\Delta n^{\sigma}_{H/OH}$ ($E^{\Delta n^{\sigma}_{H/OH}}$, maximul pe curba diferențială) se atinge la pH-ul 7,5, la valoarea $\Delta n^{\sigma}_{H/OH} = -0,013$ mM/g.

1.3 Delimitarea densităților de sarcină

Bilanțul protonic pentru H-montmorilonit, în termenii excesului net de protoni ($\Delta n^{\sigma}_{H/OH}$) pe suprafață și în proximitatea ei, include excesul net de protoni pentru stratul dublu (dominant) în proximitatea suprafeței bazale a mineralului (propriu-zis, protonii stratului difuz, $\sigma_{d, H, b}$) și excesul net de protoni pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței laterale (propriu-zis, grupările protonate direct pe suprafață, $\equiv S-OH_2^+$ sau $\sigma_{H, Sup. Lat}$) [36-38]:

$$\Delta n^{\sigma}_{H/OH} = \Delta n^{\sigma}_{d, H, b} + \Delta n^{\sigma}_{H, Sup. Lat} \quad (10a)$$

Din definiția (8b), densitatea de sarcină pe suprafața montmorilonitului, în termenii excesului net de protoni ($\Delta n^{\sigma}_{H/OH}$, moli per unitate de masă), este delimitată în forma:

$$\sigma_{d, H, b} = F \frac{(n_H^{\sigma} - n_{OH}^{\sigma})_{d, H, b}}{S_g} \quad (10b)$$

$$\sigma_{H, Sup. Lat} = F \frac{(n_H^{\sigma} - n_{OH}^{\sigma})_{H, Sup. Lat}}{S_{Lat}} \quad (10c)$$

Pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale a mineralului, densitatea de sarcină ($\sigma_{d, H, b}$) definește sarcina 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 substituiților izomorfe:

$$\sigma_0 = -\sigma_{d, H, b} \quad (11)$$

Sumar, densitatea de sarcină protonică pe suprafața laterală ($\sigma_{H, Sup. Lat}$) și în proximitatea suprafeței bazale ($\sigma_{d, H, b}$) poate fi prezentată pentru H-montmorilonit în forma:

$$\sigma_s = \sigma_{d, H, b} + \sigma_{H, Sup. Lat} \quad (12)$$

1.3.1 Densitatea de sarcină pe suprafața bazală din considerente cristalochimice

Procedul determinării densității de sarcină, având cunoscută formula cristalochimică a mineralului, include estimarea cantităților de substituții per unitate de masă a mineralului și estimarea suprafeței specifice geometrice a montmorilonitului [3,35]. Suprafața geometrică (S_g) a mineralelor este calculată cunoscând dimensiunile cristalografice (din analize cu raze X) și formula cristalochimică.

Pentru H-montmorilonitul studiat, cu formula $[(Si_8)(Al_{2,76}Fe^{III}_{0,34}Mg_{0,90})O_{20}(OH)_4] \cdot (H_{0,90})$, cantitatea de sarcini negative pe suprafață, cauzate de prezența substituițiilor izomorfe în rețeaua cristalină, este $q_s = -1,197 \cdot 10^{-3}$ moli/g, iar suprafața geometrică constituie $S_g = 740 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Densitatea de sarcină calculată conform expresiei (8a) constituie:

$$\sigma_0 = q_s \cdot \frac{F}{S} = -0,156 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \quad (13)$$

Mărima obținută a densității de sarcină pe suprafața bazală a montmorilonitului studiat este de ordinul valorilor caracteristice smectitelor din diferite zăcăminte [3].

1.3.2 Estimarea densității 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 $\sigma_{H, \text{Sup. Lat}}$ (sarcina pe suprafața laterală datorată grupărilor protonate $\equiv S-OH_2^+$) din curba de pH este dificilă deocamdată. Pentru estimarea componentelor în ecuația (12), este necesară precizarea ordinului mărimilor suprafeței laterale (S_{Lat}), suprafeței totale a solidului (S_s) și suprafeței bazale.

Suprafața laterală a montmorilonitului este estimată de ordinul $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, constituind cca 10% din suprafața totală a solidului (S_s) [3,9,10], obținând în acest caz pentru suprafața totală mărimea de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ și densitatea de sarcini totală pe suprafață din ecuația (8b) de ordinul:

$$\sigma_s = \frac{F \cdot \Delta n_{H/OH}^\sigma}{200} \quad (14)$$

Din mărimile definite (11)-(14), dinamica densității de sarcini pe suprafața laterală pe măsura titrării H-montmorilonitului este analizată conform expresiei:

$$\sigma_{H, \text{Sup. Lat}} = \sigma_s - \sigma_{d, H, b} = \sigma_s - 0,156 \quad (15)$$

În Figura 5 este prezentată densitatea de sarcini pentru H-montmorilonitul studiat. Curba densității de sarcină pe suprafața laterală a H-montmorilonitului pe măsura titrării alcalimetrice trece prin zero la pH-ul 3,3.

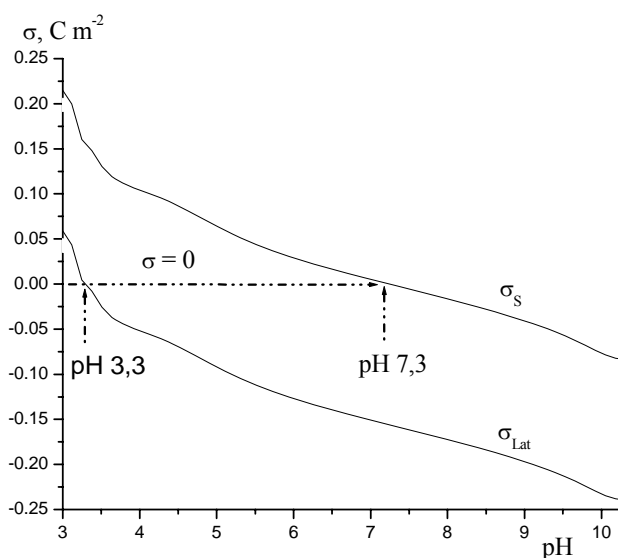


Fig. 5. Densitatea de sarcini totală pe suprafață (σ_s) și pe suprafața laterală (σ_{Lat}) a H-montmorilonitului, funcție de pH.

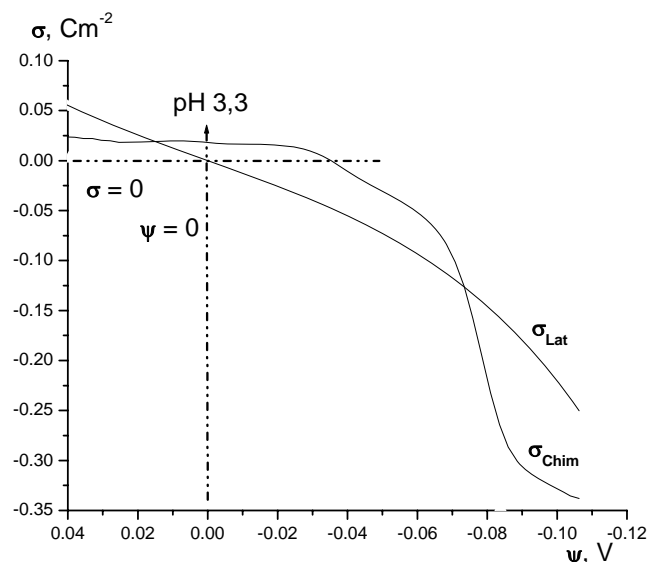


Fig. 6. Relația $\sigma_0 \div \psi_0$ pentru suprafața laterală a H-montmorilonitului, estimată conform modelului Gouy-Chapman (expresiile 15, 17) și pentru contribuția chimică (expresia 19).

2. Relația sarcina ÷ potențial

Determinarea relației $\sigma_0 \div \psi_0$ sau îmbinarea caracteristicilor $\sigma_0 \div \text{pH}$ și $\psi_0 \div \text{pH}$ ar completa determinarea parametrilor modelului stratului dublu. Analiza acestei relații, conform modelului Gouy-Chapman, în principiu reprezintă un caz simplu în cazul mineralelor argiloase, îndeosebi pentru montmorilonit, trezind un șir de întrebări, în primul rând legate de interpretarea chimiei suprafeței solidului și caracteristicile electrostatice [3].

2.1 Delimitarea componentelor electrostatice și chimice ale stratului dublu

În modelul Gouy-Chapman, 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 (Fig.1,2). Stratul dublu electric în cadrul modelului Gouy-Chapman a fost detaliat analizat într-un șir de lucrări fundamentale [1,2,8,25].

În sistemul de unități SI, ecuația Gouy-Chapman este aplicată în forma [32]:

$$\sigma_0 = [8RT \cdot \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0.5} \cdot \text{SINH}(zF\Psi_0/2RT) \quad (16)$$

După transformări obținând:

$$\Psi_0 = \{ASINH(\sigma_0/[8RT \cdot \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0.5})\}/[F/(2RT)], \quad (17)$$

în care Ψ_0 prezintă potențialul (V) la suprafață, I este tăria ionică ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, produsul $I \cdot 10^3$ semnificând per m^3), ε_r este permitivitatea relativă a mediului, ε_0 – permitivitatea vidului, R – constanta gazelor, z – sarcina ionilor determinanți de potențial; SINH este funcție hiperbolică.

În viziunea modelului dezvoltat de Chan [4,5], 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 fiind suma contribuției electrice pentru formarea acestei interfețe și contribuției chimice asociate 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 intrinsec K_+ și K_- de disociere a grupărilor se prezintă astfel [4]:

$$[\text{AH}] \cdot [\text{H}^+] / [\text{AH}_2^+] = K_+ \quad (18c)$$

$$[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{AH}] = K_- \quad (18d)$$

Relația dintre potențialul suprafeței solidului și sarcina ei, în cadrul contribuției chimice, este prezentată în termenii constantelor intrinsec de disociere K_+ și K_- pentru N_S grupări amfoterice pe suprafață [4]:

$$\sigma_{\text{Chim}} = eN_S \frac{\Delta K \cdot \sinh\left(\frac{e}{KT}(\psi_N - \psi_0)\right)}{1 + \Delta K \cdot \cosh\left(\frac{e}{KT}(\psi_N - \psi_0)\right)}, \quad (19)$$

unde N_S este numărul de poziții ocupabile (centri disponibili) pe suprafața solidului, K – constanta lui Boltzmann, e – sarcina elementară, T - kelvin. Sinh și Cosh sunt funcții hiperbolice. În acest caz, pH-ul în punctul zero sarcini (pH_{PZS}) este exprimat în termenii constantelor intrinsec de disociere K_+ și K_- din relațiile:

$$\Delta K = 2(K_+/K_-)^{1/2} = 2 \cdot 10^{\Delta \text{pK}/2} \quad (20a)$$

$$\Delta \text{pK} = \text{pK}_+ - \text{pK}_- \quad (20b)$$

$$\text{pH}_{\text{PZS}} = (\text{pK}_+ + \text{pK}_-)/2 \quad (20c)$$

$$\psi_N = 2,303(KT/e) \cdot [\text{pH}_{\text{PZS}} - \text{pH}] \quad (20d)$$

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.

În Figura 6 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 (17) și densitatea de sarcini ($\sigma_{\text{H, Sup. Lat}}$) din expresia (15), de asemenea pentru contribuția chimică în cadrul modelului [4] din expresia (19).

Modelul Gouy-Chapman nu definește în mod direct contribuția chimică în formarea interfeței încărcate electric. În viziunea conceptului de delimitare a densităților de sarcină (Comp. 1.3), densitatea de sarcini pe suprafața laterală a H-montmorilonitului este determinată în termenii excesului net de protoni pe suprafața solidului, ceea ce atribuie relația $\sigma_0 \div \psi_0$ stabilită contribuției chimice în sensul definiției excesului net de protoni. Contribuția chimică în cadrul modelului [4] are o definiție mai concretă, exprimată în termenii reacțiilor chimice ale 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.6), fiind identificată tendința comună pe măsura titrării H-montmorilonitului.

2.2 Energia liberă

În mod general, variația energiei libere la formarea interfeței încărcate electric, în proximitatea solidului cu densitatea de sarcini σ_0 și potențialul de suprafață ψ_0 , este prezentată conform expresiei (5), fiind suma contribuției electrice pentru formarea acestei interfețe și contribuției chimice asociate cu reacțiile chimice pe suprafață [4,5]. Sumar, variația energiei libere se prezintă (cu notațiile corespunzătoare din ecuația 19) în modul [4]:

$$G \approx -4\kappa\epsilon_0\epsilon_r \left(\frac{KT}{e} \right)^2 \cdot (\cosh \frac{e\psi_0}{2KT} - 1) - N_s KT \cdot \ln \frac{1 + \Delta K \cdot \cosh \frac{e \cdot (\psi_N - \psi_0)}{KT}}{1 + \Delta K} \quad (21)$$

De menționat că variația energiei libere per unitate de suprafață este totdeauna negativă ($G < 0$), indiferent de semnul sarcinii pe suprafață. Ecuația (21) prezintă într-o formă generală variația energiei libere pentru formarea interfeței încărcate electric, în comparație cu expresia (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 21) și contribuția chimică (G_{Chim} , termenul al doilea) la formarea interfeței încărcate 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 (13) pentru suprafața bazală din considerente cristalochimice ($\sigma_0 = -0,156 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$), 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 (21), estimat din ecuația (17), constituie $\psi_0 = -0,08322 \text{ V}$, iar 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 (21) și energia liberă a stratului dublu plat ($G_{st.d}$) din ecuația (4) sunt mărimi identice.

În Figura 7 este prezentată dinamica energiei libere a stratului dublu în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului, funcție de pH. Dinamica contribuției chimice din expresia (21) a fost estimată luându-se în seamă dinamica potențialului pe suprafața laterală pe măsura titrării H-montmorilonitului, obținută conform ecuației (17) pentru densitatea de sarcini ($\sigma_{H, Sup. Lat}$) estimată din expresia (15).

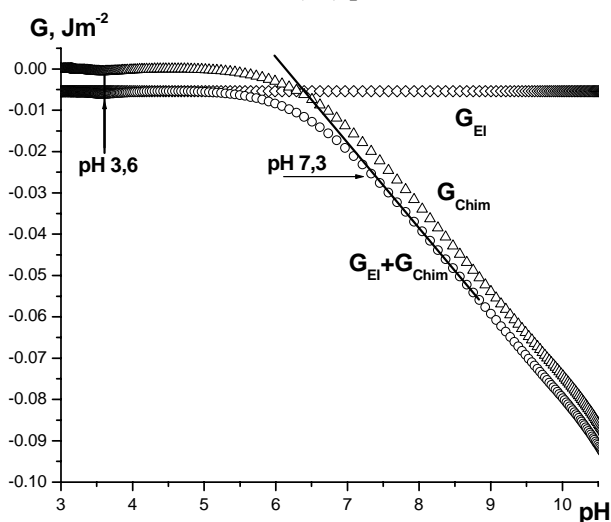


Fig.7. Dinamica energiei libere a stratului dublu în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului, funcție de pH. Estimarea contribuției electrice (G_{El}), chimice (G_{Chim}) și energiei libere sumare ($G_{El} + G_{Chim}$).

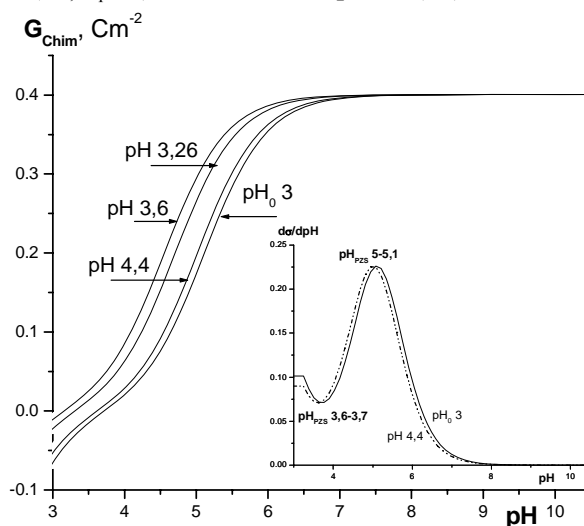


Fig.8. Funcția σ_{Chim} pe curba de pH pentru contribuția chimică la formarea interfeței încărcate electric în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului.

3. Analize comparative

În modelele frecvent aplicate (modelul capacității constante, modelul stratului difuz, modelul „simplu” (de bază) Stern etc.), ecuațiile pentru constantele de echilibru (constantele intrinsec, uneori numite constantele acidității pe suprafață sau constantele afinității protonice) sunt prezentate prin cuplarea ecuațiilor acțiunii

maselor pentru reacțiile acido-bazice corespunzătoare și termenul exponențial $\text{EXP}[F\psi_i/RT]$, de exemplu expresiile (1c) și (1d) pentru modelul stratului difuz. Termenul exponențial 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 [11,15,16,30].

3.1 Estimarea parametrilor pentru contribuția chimică

Relația dintre potențialul suprafeței solidului și sarcina ei, în cadrul contribuției chimice conform modelului [4], este prezentată în termenii constantelor intrinsec de disociere K_+ și K_- pentru N_S grupări amfoterice pe suprafață, ecuația (19) și relațiile (20a)-(20d).

Determinarea parametrilor în ecuația (19) 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 19) au fost utilizate valorile calculate ale potențialului pe suprafața laterală (ψ_0 în ecuația 19) obținute conform ecuației (17) pentru densitatea de sarcini corespunzătoare estimată din expresia (15) la pH-ul dat. Funcția σ_0 pe curba de pH exprimă funcția $\sigma_{\text{Chim}} = f(\psi_N)$ sau $\sigma_{\text{Chim}} = f(\text{pH}_{\text{PZS}})$ în ecuația (19), iar localizarea mărimii pH_{PZS} s-a determinat din extremumul acestei funcții (Fig.8).

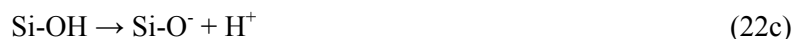
Parametrii estimați în cadrul acestui model sunt de ordinul $\Delta\text{pK} = -2,8$ și $\text{pH}_{\text{PZS}} = 3,7$, iar constantele intrinsec de disociere constituie $K_+ = 10^{-2,3}$ și $K_- = 10^{-5,1}$.

3.2 Semnificația constantelor de disociere

Echilibrul speciilor acido-bazice pe suprafața mineralelor argiloase în suspensie este prezentat în mod general conform expresiilor (7a) și (7b). Pentru H-montmorilonit, acest echilibru exprimă deprotonarea pe suprafața laterală a grupărilor aluminole protonate și silanole protonate pe măsura titrării alcalimetrice:



La etapa deprotonării grupărilor $\equiv\text{S-OH}$, mai probabil, mai întâi pot fi deprotonate grupările silanole Si-OH , apoi aluminole Al-OH :



În ansamblu, constantele intrinsec de disociere estimate ($K_+ = 10^{-2,3}$ și $K_- = 10^{-5,1}$) exprimă în general disocierea grupărilor amfoterice ($\equiv\text{S-OH}_2^+$, $\equiv\text{S-OH}$) pe suprafața laterală a H-montmorilonitului.

Reacțiile de protonare/deprotonare a grupărilor în cadrul modelului stratului difuz sunt prezentate în mod inversat (expresiile 1a și 1c) și pentru compararea modelelor este necesară acordarea mărimilor corespunzătoare, de asemenea estimarea termenului exponențial $\text{EXP}[F\psi_0/RT]$ din expresiile (1c) și (1d). După recalculări, mărimile constantelor de echilibru al grupărilor pe suprafața laterală a H-montmorilonitului, exprimate în termenii modelului stratului difuz, constituie $\log K_{+(int)} = 3,03$ și $\log K_{-(int)} = -5,83$, în linii generale într-o proporție foarte apropiată celei stabilite anterior pentru Na-montmorilonit, de ordinul $\log K_{+(int)} = 5,1$ și $\log K_{-(int)} = -7,9$ [36-38].

Concluzii

1. Curba de pH pentru H-montmorilonit studiat indică un salt de pH cu punctul de echivalență 1,04 mM/g la pH-ul 7,3. Curba excesului net de protoni pe măsura titrării alcalimetrice a H-montmorilonitului trece prin zero în punctul de echivalență pe curba de pH.

2. Variația energiei libere la formarea interfeței încărcate electric în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului este prezentată în viziunea modelului contribuției electrice pentru formarea acestei interfețe și contribuției chimice asociate cu reacțiile chimice pe suprafață. Parametrii estimați în cadrul acestui model sunt de ordinul $\Delta\text{pK} = -2,8$ și $\text{pH}_{\text{PZS}} = 3,7$, iar constantele intrinsec de disociere a grupărilor pe suprafață constituie $K_+ = 10^{-2,3}$ și $K_- = 10^{-5,1}$.

3. Constantele intrinsec de disociere estimate exprimă în general disocierea grupărilor amfoterice ($\equiv\text{S-OH}_2^+$, $\equiv\text{S-OH}$) pe suprafața laterală a H-montmorilonitului. Exprimate în termenii modelului stratului difuz, constantele constituie $\log K_{+(int)} = 3,03$ și $\log K_{-(int)} = -5,83$, în linii generale într-o proporție foarte apropiată celei stabilite în literatură pentru Na-montmorilonit.

Bibliografie:

1. ADAMSON, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. Third Ed., John Wiley and Sons, Inc. 1976.
2. ADAMSON, A., GAST, A. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th Ed. John Wiley and Sons, Inc. 1997.
3. BOURG, I.C., SPOSITO, G., BOURG, A.C.M. Modeling the Acid-Base Surface Chemistry of Montmorillonite. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, vol.312, issue 2, p.297-310.
4. 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.
5. CHAN, D.Y.C., MITCHELL, D.J. The Free Energy of an Electrical Double Layer. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, vol.95, p.193-197.
6. 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.
7. 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.
8. DELAHAY, P. *Double layer and electrode kinetics*. Interscience, New York, 1965.
9. DUC, M., GABORIAD, F., THOMAS, F. Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol.289, issue 1, p.139-147.
10. 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.
11. DZOMBAK, D.A., MOREL, F.M. *Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxides*. Wiley Interscience, New York, 1990.
12. FARLEY, K.J., DZOMBAK, D.A., MOREL, F.M. A Surface Precipitation Model for the Sorption of Cations on Metal Oxides. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. 1985, vol.106, p.226-242.
13. FRINK, C.R. The effects of wash solvents on cation-exchange capacity measurements. In: *Soil Science Society Proceedings*, 1964, vol.28, no.4, p.506-511.
14. GOLDBERG, S., DAVIS, J.A., HEM, J.D. The Surface Chemistry of Aluminum Oxides and Hydroxides. In: *The Environmental Chemistry of Aluminum*. Second Edition. Garrison Sposito (Ed). CRC Press. Inc., 1996, p.271-331.
15. GOLDBERG, S. Adsorption Models Incorporated into Chemical Equilibrium Models. In: *Soil Science Society of America. American Society of Agronomy. Special Publication 42. Chemical Equilibrium and Reaction Models*, 1995, p.75-95.
16. GUNNARSSON, M., RASMUSSEN, M., WALL, S., AHLBERG, E., ENNIS, J. Electroacoustic and Potentiometric Studies of the Hematite/Water Interface. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, vol.240, p.448-458.
17. GUNNARSSON, M., ABBAS, Z., AHLBERG, E., GOBOM, S., NORDHOLM, S. Corrected Debye-Huckel analysis of surface complexation. II. A Theory of Surface Charging. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, vol.249, p.52-61.
18. HAYES, K.F., LECKIE, J.O. Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 1987, vol.115, p.564-572.
19. 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.
20. 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.
21. KOOPAL, L.K. Ion adsorption on mineral oxides surfaces. In: *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents*. A. Dabrowski, V.A. Tertykh (Eds). Elsevier Science, 1996.
22. LUTZENKIRCHEN, J. Comparison of 1-pK and 2-pK Versions of Surface Complexation Theory by Godness of Fit in Describing Surface Charge Data of (Hydr)oxides. In: *Env. Sci. Tech.*, 1998, vol.32, p.3149.
23. MITRA, R.P., KAPOOR, B.S. Acid character of montmorillonite: titration curves in water and some non-aqueous solvents. In: *Soil Science*, 1969, vol.108, no.1, p.11-23.
24. MOREL, F.M.M., YEASTED, J.G., WESTALL, J.C. In: *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*. M.A. Anderson, A.J. Rubin (Eds). Ann Arbor Sci. Pub., Ann Arbor, Mich., 1981.
25. OVERBEEK, J.Th.G. Chapter IV Electrochemistry of double layer. Chapter VI Colloidal particle interaction. In: *Colloid Science*, H.R. Kruyt (Ed), vol. I. Elsevier, 1952.

26. PABALAN, R.T., TURNER, D.R., BERTETTI, F.P., PRIKRYL, J.D. UraniumVI sorption onto selected mineral surfaces: Key geochemical parameters. In: *Adsorption of Metals by Geomedia: Variables, Mechanisms, and Model Applications*. Jenne E.A. (Ed.). Academic Press, NY, 1998, p.99-130.
27. RUSU, V., NASTAS, R., OBREJA-NISTOR, L., MAFTULEAC, A., PETUHOV, O., PUȘCAȘU, B. Particularități de sinteză a adsorbanților intercalați pe bază de montmorilonit. În: *Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM*, 2011, nr.1, p.94-105.
28. RUSU, V., NASTAS, R., ȚÎMBALIUC, N., GONȚA, A., MAFTULEAC, A. Proprietățile sorbționale și catalitice ale montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu. În: *Studia Universitatis Moldaviae. Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova. Seria „Științe reale și ale naturii”*, 2014, nr.1(71), p.166-174.
29. 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*. Chin Pao Huang, O'Melia C.R., Morgan J.J. (Eds). American Chemical Society, Washington, DC. 1995, p.33-57.
30. SPOSITO, G. On the Surface Complexation Model of the Oxide-Aqueous Solution Interface. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, vol.91, p.329.
31. SPOSITO, G. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford-New York, Oxford Univ. Press, 1984.
32. STUMM, W., MORGAN, J.J. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. Third edition. John Wiley and Sons, Inc., 1996.
33. 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*. Chin Pao Huang, O'Melia C.R., Morgan J.J. (Eds). American Chemical Society, Washington, DC, 1995, p.1-32.
34. STUMM, W. *Chemistry of the solid-water interface*. New York: Wiley Interscience, 1992.
35. SPOSITO, G. *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford University Press, Inc., 2004.
36. TOMBACZ, E., SZEKERES, M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. In: *Applied Clay Science*, 2004, vol.27, p.75-94.
37. TOMBACZ, E., SZEKERES, M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. In: *Applied Clay Science*, 2006, vol.34, p.105-124.
38. TOMBACZ, E., NYILAS, T., LIBOR, Z., CSANAKI, C. Surface charge heterogeneity and aggregation of clay lamellae in aqueous suspensions. In: *Prog. Colloid and Polym. Sci.*, 2004, vol.125, p.206-215.
39. WESTALL, J.C., HOHL, H. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. In: *Advances in Colloid and Interface Sci.*, 1980, vol.12, p.265-294.
40. 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.

Prezentat la 26.10.2015