

CZU: 541.13:661.184.23+553.611.6

## STRATUL DUBLU ELECTRIC AL MONTMORILONITULUI.

## III. CARACTERISTICILE STRATULUI COMPACT STERN

Vasile RUSU

Institutul de Chimie al AȘM

Analizei au fost supuse caracteristicile stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și a suprafeței laterale ale montmorilonitului. A fost estimată grosimea stratului compact Stern ( $\delta$ ) din datele dimensiunilor ionilor după Marcus. Potrivit calculelor efectuate pentru H-montmorilonit, constanta dielectrică locală  $\epsilon_r^1$  în stratul compact este estimată de ordinul  $\epsilon_r^1 \approx 7,2$  pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale și de ordinul  $\epsilon_r^1 \approx 8,5$  pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței laterale. Potențialul  $\Psi_0$  estimat pentru aceste suprafețe este de același ordin ( $-0,083 \div -0,084$  V). Pentru Al- montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, constantele dielectrice locale constituie  $\epsilon_r^1 \approx 9$  și  $\epsilon_r^1 \approx 12$ , corespunzător pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale și a suprafeței laterale. Potențialul  $\Psi_0$  estimat pentru aceste suprafețe ( $-0,121 \div -0,117$  V) este în concordanță cu valorile stabilite din modelul Gouy-Chapman. 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  $\epsilon_r^1$  determinate și grosimea stratului compact obținută din datele dimensiunilor ionilor după Marcus. Comparând rezultatele obținute pentru H-montmorilonit și pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, se constată creșterea capacității electrice în stratul Stern, pe măsura micșorării grosimii stratului Stern.

**Cuvinte-cheie:** H-montmorilonit, Al-montmorilonit intercalat, strat dublu electric.

## MONTMORILLONITE EDL. III. CHARACTERISTICS OF STERN COMPACT LAYER

It was performed analysis of the characteristics of the electric double layer (EDL) close to the basal surface and edge surface of H-montmorillonite and pillared Al-montmorillonite. The thickness of compact layer (Stern layer) was estimated on the basis of ions dimensions proposed by Marcus. For H-montmorillonite, the dielectric constant for Stern layer is about  $\epsilon_r^1 \approx 7,2$  for EDL in the proximity of the basal surface and about  $\epsilon_r^1 \approx 8,5$  for EDL in the proximity of the edge surface, while the surface potential  $\Psi_0$  for these surfaces is about  $-0,083 \div -0,084$  V. For pillared Al-montmorillonite, the corresponding dielectric constants for these surfaces are  $\epsilon_r^1 \approx 9$  and  $\epsilon_r^1 \approx 12$ , and the the surface potential  $-0,121 \div -0,117$  V in accordance with values established from Gouy-Chapman model. The electrical capacity of compact layer was estimated on the basis of established characteristics ( $\delta$ ,  $\epsilon_r^1$ ) and was established the increasing of electrical capacity as the thickness of compact layer is decreasing.

**Keywords:** H-montmorillonite, pillared Al-montmorillonite, electrical double layer.

## Introducere

Structura stratului dublu electric și semnificația unor caracteristici esențiale continuă a fi subiectul discuțiilor timp de peste 100 de ani, cum demonstrează și cele mai recente lucrări în acest domeniu [1-5]. Tradițional, prezența stratului Stern este invocată pentru raționalizarea diferenței dintre potențialul suprafeței în raport cu Zeta-potențialul. De fapt, potențialul suprafeței sistemelor disperse deocamdată nu poate fi măsurat direct, așa că măsurările cantitative ale potențialului stratului Stern și determinarea altor caracteristici în planul extern Helmholtz rămân de asemenea imposibile.

Aplicarea metodei spectroscopiei fotoelectronice cu raze X (XPS) se dovedește a fi foarte perspectivă pentru determinarea potențialului suprafeței nano-particulelor dispersiilor, de exemplu ale silicei ( $\text{SiO}_2$ ) în mediu apos, determinarea influenței diferiților electroliți, stabilirea unor caracteristici importante ale stratului dublu electric [5].

Densitatea de sarcini  $\sigma_0$  pe suprafața solidului este determinată în [5] din curbele de pH obținute din titrări pH-metrice. Potențialul suprafeței  $\Psi_0$  este determinat la pH-ul 10, aplicând metoda spectroscopiei fotoelectronice cu raze X (XPS). Din rezultatele obținute se constată că grosimea stratului Stern ( $d_{\text{Stern}}$ ) crește linear pe măsura creșterii razei cationilor hidratați (estimate conform Kielland [6]). În toate cazurile, mărimea  $d_{\text{Stern}}$  estimată depășește raza cationilor hidratați cu cca 2,1-2,7 Å, ceea ce constituie aproximativ grosimea unui strat molecular de apă. Rezultatele confirmă, propriu-zis, viziunea modelului Stern, în care contraionii (*ionii Stern*) sunt localizați în planul la distanța  $\delta$  de la suprafață, stratul compact incluzând un strat de molecule de apă [5,7].

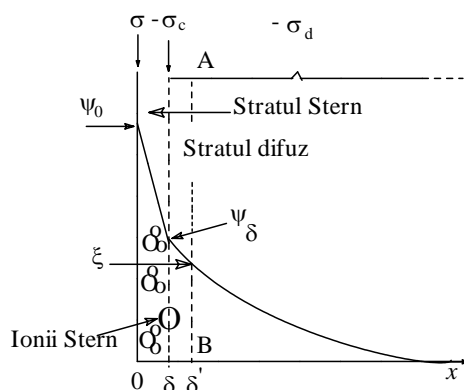
Aplicarea modelului Gouy-Chapman sau a modelului Stern în cazul mineralelor argiloase, îndeosebi pentru montmorilonit, generează un șir de întrebări, în primul rând legate de interpretarea chimiei suprafeței solidului și privind caracteristicile electrostatice [8]. Pentru modelarea dinamicii potențialului electrostatic la interfața montmorilonit – soluție au fost aplicate diferite modele, dintre care se evidențiază (probabil, ca situații extreme) modelul lamelei izolate de montmorilonit [8] și modelul lamelelor stocate în direcția axei  $C$ , având dezvoltată suprafață plată laterală a montmorilonitului [9,10]. Aplicarea acestor modele pentru interpretarea curbelor titrării acido-bazice a montmorilonitului reproduce satisfăcător unele particularități-cheie (capacitatea de tamponare în domeniul de pH acid, lipsa punctului cu efect zero a sării PEZS pentru Na-montmorilonit). Însă, în ansamblu, deocamdată nu pot descrie cantitativ datele experimentale pe întreg intervalul de pH (4,5-9) [8].

Prezenta lucrare este o continuare a studiilor anterioare [11,12], având ca scop analiza caracteristicilor stratului dublu electric în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului și a Al-montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu, estimarea potențialului suprafeței, grosimii stratului compact și a constantei dielectrice în acest strat.

## Rezultate și discuții

### 1. Aplicarea modelului Stern

Conform teoriei Stern (în modelul de bază), zona din apropierea suprafeței solidului în soluție apoasă este constituită din două regiuni: prima prezintă stratul compact Stern, iar a doua este stratul Gouy difuz (Fig.1). Stratul Stern este separat de stratul difuz prin planul extern Helmholtz. În viziunea modelului, contraionii (*ionii Stern*) sunt localizați în planul la distanța  $\delta$  de la suprafață, stratul compact incluzând un strat de molecule de apă [5,7]. Căderea de potențial de la suprafață în soluție este constituită din căderea ( $\Psi_0 - \Psi_\delta$ ) în stratul compact și căderea potențialului  $\Psi_\delta$  (din planul la distanța  $\delta$  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  $\delta$ , după care scade exponențial în stratul difuz. Astfel, planul extern Helmholtz corespunde planului la distanța  $\delta$  de la suprafață, fiind distanța-limită (*closest approach*) la care ionii electrolitului de suport se pot apropia de suprafața solidului. Potențialul zeta  $\zeta$  corespunde unui plan, localizat în stratul difuz la o distanță  $\delta' > \delta$  de la suprafață [13].



**Fig.1.** Modelul Stern al stratului dublu electric. Contraionii (*ionii Stern*) sunt localizați în planul la distanța  $\delta$  de la suprafață, stratul compact incluzând un strat de molecule de apă. Planul AB prezintă potențialul zeta  $\zeta$  la distanța  $\delta'$ . Adaptare după [14-16].

Indiferent de modelul conceput al stratului dublu electric, valorile potențialului la suprafața mineralelor argiloase  $\Psi_0$  și ale potențialului  $\Psi_\delta$  (la hotarul dintre stratul compact și cel difuz) deocamdată nu pot fi măsurate direct. Pentru estimarea potențialului la suprafață, în diferite modele se aplică ecuația Gouy-Chapman, având cunoscută densitatea de sarcini ( $\sigma_s$ ) pe suprafața solidului. Relația dintre sarcina suprafeței și potențialul ei în modelul Gouy-Chapman este prezentată (în sistemul de unități SI) în forma [17]:

$$\sigma_s = [8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0.5} \cdot \text{SINH}(zF\Psi_0/2RT) \quad (1)$$

După transformări, pentru temperatura 25°C obținându-se:

$$\sigma_s = 0,1174 \cdot I^{1/2} \cdot \text{SINH}\left(\frac{z\Psi_0 F}{2RT}\right) \quad (1a)$$

Potențialul suprafeței (V) este exprimat în forma:

$$\Psi_0 = \{ASINH(\sigma_s/[8RT \cdot \epsilon_r \epsilon_0 \cdot I \cdot 10^3]^{0,5})\}/[F/(2RT)] \quad (2)$$

După transformări se obține [17]:

$$\Psi_0 = \{ASINH[\sigma_s/(0,1174 \cdot I^{0,5})]\}/19,46 \quad (2a)$$

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,  $\epsilon_r$  – permitivitatea relativă a apei ( $\epsilon_r = 78,3$ ),  $\epsilon_0$  – permitivitatea vidului, R – constanta gazelor, F – constanta lui Faraday. Mărimea z este sarcina ionilor determinanți de potențial (pentru ionii determinați de potențial  $\text{H}^+$  și  $\text{OH}^-$ ,  $z = 1$ ).

Pentru suprafața laterală a montmorilonitului, densitatea de sarcini  $\sigma_{\text{H, Sup. Lat}}$  definește sarcina direct pe suprafață (grupările protonate  $\equiv \text{S-OH}_2^+$ ), obținând potențialul [11]:

$$\Psi_{\text{Lat}} = \frac{ASINH \frac{\sigma_{\text{H, Sup. Lat}}}{0,1174 \sqrt{I}}}{19,46} \quad (3)$$

Principiile delimitării caracteristicilor stratului dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și în proximitatea suprafeței laterale a montmorilonitului (H-montmorilonit, Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu) au fost exemplificate anterior [11,18]. 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  $\Psi_\delta$ , densitatea de sarcini în stratul compact  $\sigma_c$ ), în funcție de energia de adsorbție specifică chimică  $\emptyset$  (Tab.1).

**Tabelul 1**

**Caracteristicile stratului compact Stern pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu (electrolit de suport NaCl 0,3 M)**

$\emptyset$ , $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	H-montmorilonit				Al-montmorilonit intercalat			
	Suprafața bazală, $N_s = 10 \cdot 10^{18}$ centri per $\text{m}^2$		Suprafața laterală, $N_s = 2,5 \cdot 10^{18}$ centri per $\text{m}^2$		Suprafața bazală, $N_s = 15 \cdot 10^{18}$ centri per $\text{m}^2$		Suprafața laterală, $N_s = 2 \cdot 10^{18}$ centri per $\text{m}^2$	
	$\Psi_\delta$ , V	$\sigma_c$ , $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	$\Psi_\delta$ , V	$\sigma_c$ , $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	$\Psi_\delta$ , V	$\sigma_c$ , $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	$\Psi_\delta$ , V	$\sigma_c$ , $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$
0	-0,0549	0,0734	-0,0719	0,0355	-0,0697	0,194	-0,1007	0,0871
100	-0,0555	0,0720	-0,0722	0,0345	-0,0705	0,1927	-0,1012	0,0852
1000	-0,0606	0,0612	-0,0750	0,0268	-0,0772	0,174	-0,1048	0,0682
2000	-0,0656	0,0497	-0,0775	0,0197	-0,0841	0,152	-0,1080	0,0516
3000	-0,0698	0,0391	-0,0793	0,0141	-0,0904	0,130	-0,1106	0,0381
4000	-0,0733	0,0298	-0,0807	0,0099	-0,0960	0,108	-0,1125	0,0274
5000	-0,0760	0,0222	-0,0816	0,0069	-0,1010	0,087	-0,1140	0,0194
9650	-0,0819	0,0043	-0,0834	0,0011	-0,1135	0,022	-0,1166	0,00329
96500	-0,0832	2,7E-18	-0,0838	6,8E-19	-0,1170	1,5E-17	-0,1170	2E-18

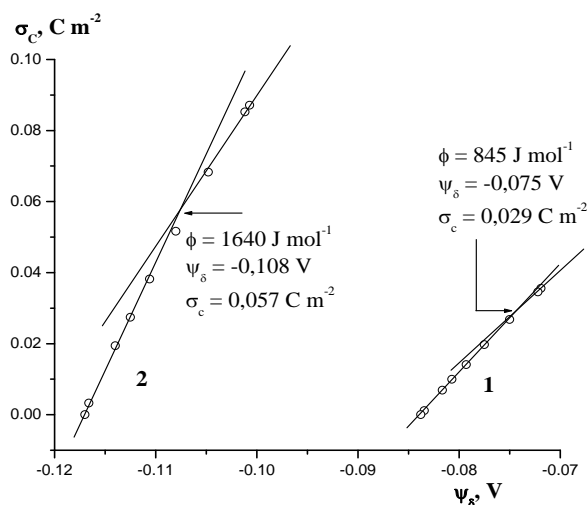
## 2. Stratul compact

Relația dintre densitatea de sarcini  $\sigma_c$  în stratul compact și potențialul  $\Psi_\delta$  la hotarul dintre stratul compact și cel difuz ( $\sigma_c \div \Psi_\delta$ ) în cadrul modelului Stern este funcție de energia de adsorbție specifică chimică  $\emptyset$  [7,11,19-21]:

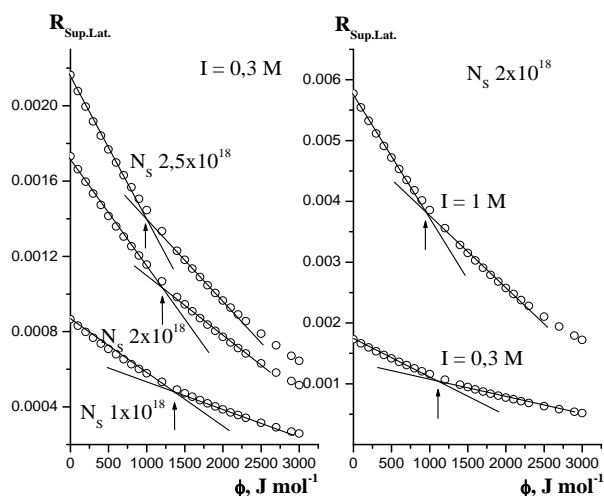
$$\sigma_c = z \frac{F}{N_A} N_s \cdot X_0 \cdot \text{EXP}(-(zF \cdot \Psi_\delta + \emptyset)/RT) \quad (4)$$

în care F este constanta lui Faraday, R – constanta gazelor, z – sarcina contraionilor,  $N_A$  – numărul Avogadro, mărimea  $N_s$  – numărul disponibil de centri de adsorbție,  $X_0$  – fracția molară a solutului. Pentru soluții diluate  $X_0 = I/55,5$ , I fiind concentrația molară sau tăria ionică.

Relația  $\sigma_c \div \Psi_\delta$  pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului sau a Al-montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu este liniară pe un segment de valori ale energiei de adsorbție specifică chimică  $\emptyset$ , cu o flexiune în care pot fi estimate potențialul Stern  $\Psi_\delta$ , energia de adsorbție specifică chimică  $\emptyset$  și densitatea de sarcini  $\sigma_c$  pentru stratul compact (Fig.2).



**Fig.2.** Relația  $\sigma_c \div \psi_\delta$  pentru stratul Stern al stratului dublu în proximitatea suprafeței laterale a H-montmorilonitului (1,  $N_s$   $2,5 \cdot 10^{18}$  centri per  $m^2$ ) și a Al-montmorilonitului intercalat (2,  $N_s$   $2 \cdot 10^{18}$  centri per  $m^2$ ). Calcule în punctele de echivalență pe curbele de pH obținute în prezența electrolitului de suport NaCl la tăria ionică 0,3 M.



**Fig.3.** Relația  $z \frac{F}{N_A} N_s \cdot X_0 / (\text{EXP}(\emptyset/RT)) \div \emptyset$  în ecuația 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.

Din ecuația (4) după transformări se obține:

$$\sigma_c = z \frac{F}{N_A} N_s \cdot X_0 / (\text{EXP}(38,92\Psi_\delta) * (\text{EXP}(\emptyset/RT))) \quad (5)$$

În acest caz,  $z = 1$ , raportul  $F/RT$  constituie  $38,92 \text{ V}^{-1}$ , iar produsul  $RT$  la temperatura de  $25^\circ\text{C}$  constituie  $2477,57 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  (sau  $2477,57 \text{ V} \cdot \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Pentru soluții diluate  $X_0 = 1/55,5$ ,  $I$  fiind concentrația molară sau tăria ionică.

Termenul  $R_{\text{Sup.Lat.}}$  prezintă în general expresia  $z \frac{F}{N_A} N_s \cdot X_0 / (\text{EXP}(\emptyset/RT))$  din ecuația (5) pentru stratul compact în proximitatea suprafeței laterale a montmorilonitului, funcție de energia de adsorbție specifică chimică  $\emptyset$ , pentru numărul disponibil de centri de adsorbție ( $N_s$ ) și tăria ionică ( $I$ ) a electrolitului de suport:

$$R_{\text{Sup.Lat.}} = 288,68 \cdot 10^{-23} \cdot N_s \cdot I / (\text{EXP}(\emptyset/2477,57)) \quad (6)$$

În Figura 3 este prezentată relația  $R_{\text{Sup.Lat.}} \div \emptyset$  în ecuația Stern, funcție de densitatea de centri ( $N_s$  centri per  $m^2$ ) pe suprafața laterală a H-montmorilonitului și de tăria ionică ( $I$ ) a electrolitului de suport NaCl. Calculele efectuate demonstrează linearitatea relației  $R_{\text{Sup.Lat.}} \div \emptyset$  pe un segment de valori ale energiei de adsorbție specifică chimică  $\emptyset$ , având o flexiune care, pe măsura majorării densității de centri  $N_s$  sau a tăriei ionice ( $I$ ) a electrolitului de suport, se deplasează spre valori mai mici ale energiei de adsorbție specifică  $\emptyset$ . În Figura 2 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 cu densitatea acestora pe suprafața Al-montmorilonitului intercalat (de ordinul  $2 \cdot 10^{18}$  centri per  $m^2$  [11]). 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  $R_{\text{Sup.Lat.}} \div \emptyset$  (Fig.3).

### 3. Raza ionilor hidratați și grosimea stratului compact

În modelul de bază Stern contraionii (*ionii Stern*) sunt localizați în planul la distanța  $\delta$  de la suprafață (Fig.1), stratul compact incluzând un strat de molecule de apă. Grosimea stratului molecular de apă este estimată în intervalul 2,1-2,7 Å [5] sau, mai exact, 2,76 Å [22]. Raza ionilor hidratați este estimată diferit în literatură, de exemplu: după Kielland [6] în [5] sau, de exemplu, după Mitchel [23] în [24], valorile aplicate pentru unii cationi variază destul de mult.

Marcus [22] 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  $\Delta r$ , conțin un număr  $n$  de molecule de apă estimat din relația:

$$n = A \cdot |z|/r \quad (7)$$

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 volumul este  $n \cdot \pi d^3/6$ , ceea ce corespunde volumului sferei de hidratare de grosimea  $\Delta r$ , care înconjoară ionul cu raza  $r$ :

$$n \cdot \pi d^3/6 = (4\pi/3)[(r + \Delta r)^3 - r^3] \quad (8)$$

În ansamblu, modelul aplicat de Marcus [22] caracterizează ionii, utilizând sarcina  $z$ , raza ionilor  $r$  și grosimea sferei de hidratare  $\Delta r$ , fără însă o diferențiere a cationilor și anionilor, care au aceeași rază și sarcină absolută, cum se prezintă în relația (7).

În viziunea modelului Stern, contraionii (*ionii Stern*) sunt localizați în planul la distanța  $\delta$  de la suprafață, stratul compact incluzând un strat de molecule de apă (Fig.1). În calculele efectuate de Marcus [22] diametrul moleculei de apă este estimat de ordinul  $d = 0,276$  nm, mărime ce poate fi considerată ca grosime a 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  $\Delta r$ , care înconjoară ionul cu raza  $r$ . Astfel, grosimea (nm) stratului compact Stern constituie:

$$d_{\text{Stern}} = \delta = r + \Delta r + 0,276 \quad (9)$$

#### 4. Estimarea caracteristicilor stratului 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  $\delta$ , este apropiat mărimei raportului  $(\Psi_0 - \Psi_\delta)/\delta$  și densitatea de sarcini pentru acest strat poate fi aproximată în modul următor [7,19,21]:

$$\sigma_c \approx (\varepsilon^I/4\pi\delta) \cdot (\Psi_0 - \Psi_\delta) \quad (10)$$

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

$$\sigma_c \approx (\varepsilon^I/4\pi\delta) \cdot (\Psi_0 - \Psi_\delta) \cdot I \cdot 10^3 \quad (10a)$$

Constanta dielectrică  $\varepsilon^I$  este definită din produsul constantei dielectrice locale  $\varepsilon_r^I$  (în stratul compact) și permitivității vidului  $\varepsilon_0$  ( $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) [17]:

$$\varepsilon^I = \varepsilon_r^I \cdot \varepsilon_0 \quad (11)$$

Constanta dielectrică locală  $\varepsilon_r^I$  în stratul compact se consideră a fi mult mai mică decât mărimea permitivității relative a mediului  $\varepsilon_r$  – în volumul soluției (pentru apă,  $\varepsilon_r = 78,3$  la  $25^\circ\text{C}$ ) [19,21,25]. Analiza dinamicii constantei dielectrice indică o mărime practic constantă, din volumul soluției până la distanța de  $\sim 5 \text{ \AA}$  până la centrul ionului în stratul compact, iar la distanțe mai mici constanta dielectrică scade brusc până la valori 3-6 [26]. În cazul aplicării modelului Stern pentru argile sau (hidr)oxizi, permitivitatea relativă a apei în stratul compact (stratul Stern) este considerată de ordinul  $\varepsilon_r^I = 3-6$  [20,24,27-29] sau de ordinul  $\varepsilon_r^I = 4$  [30-32]. În modelările matematice [33-36], constanta dielectrică a mediului în proximitatea solidului este considerată de ordinul  $\sim 0,1 \cdot \varepsilon_r$  – a apei sau  $\varepsilon_r^I \approx 7,83$ .

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 [20,33,34-36] până la 3-4 [37] straturi de apă. În cazul aplicării modelului Stern, grosimea stratului compact pentru minerale argiloase este considerată de ordinul a două monostraturi de apă, sau  $\delta \approx 5 \text{ \AA}$  [20].

O variantă deosebită de calculare a potențialului  $\Psi_0$  la suprafața solidului este aplicarea ecuației (10a) linearizată în mod special. După transformări obținându-se:

$$\sigma_c \approx (\varepsilon^I/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \cdot \Psi_0 - (\varepsilon^I/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \cdot \Psi_\delta \quad (12)$$

sau

$$\sigma_c/\Psi_\delta \approx (\varepsilon^I/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \cdot \Psi_0/\Psi_\delta - (\varepsilon^I/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \quad (12a)$$

Caracteristicile stratului compact (potențialul Stern  $\Psi_\delta$ , densitatea de sarcini în stratul compact  $\sigma_c$ ) pot fi estimate din ecuația generală Stern, în funcție de energia de adsorbție specifică chimică  $\emptyset$  (de exemplu, în intervalul  $0 - 96500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Tab.1). Relația  $-\sigma_c/\Psi_\delta \div -1/\Psi_\delta$  în stratul compact prezintă ecuația (12a) linearizată în coordonatele  $Y = -\sigma_c/\Psi_\delta$  și  $X = -1/\Psi_\delta$ , având intersecția cu ordonata determinată din expresia  $A = -(\varepsilon^I/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3$  și panta  $B = -(\varepsilon^I/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \cdot \Psi_0$ :

$$Y = A + B \cdot X \quad (13)$$

Din valoarea B obținută pentru ecuația (13) potențialul  $\Psi_0$  la suprafață constituie:

$$\Psi_0 = -B \cdot 4\pi \cdot \frac{\delta}{\varepsilon_r^1 \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{I \cdot 10^3} \quad (14)$$

Constanta dielectrică locală,  $\varepsilon_r^1$ , în stratul compact și grosimea stratului compact,  $\delta$ , pot fi estimate din valoarea intersecției cu ordonata (A) obținută pentru ecuația (13):

$$\varepsilon_r^1 = -A \cdot 4\pi \cdot \frac{\delta}{\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{I \cdot 10^3} \quad (15)$$

și

$$\delta = \frac{-\varepsilon_r^1 \varepsilon_0 \cdot I \cdot 10^3}{A \cdot 4\pi} \quad (16)$$

Raportul dintre constanta dielectrică  $\varepsilon^1$  și grosimea stratului compact  $\delta$  poate fi estimat aplicând expresia (17), funcție de potențialele  $\psi_0$  și  $\Psi_\delta$ :

$$\varepsilon^1/\delta \approx \sigma_c \frac{4\pi}{(\psi_0 - \Psi_\delta) \cdot I \cdot 10^3} \quad (17)$$

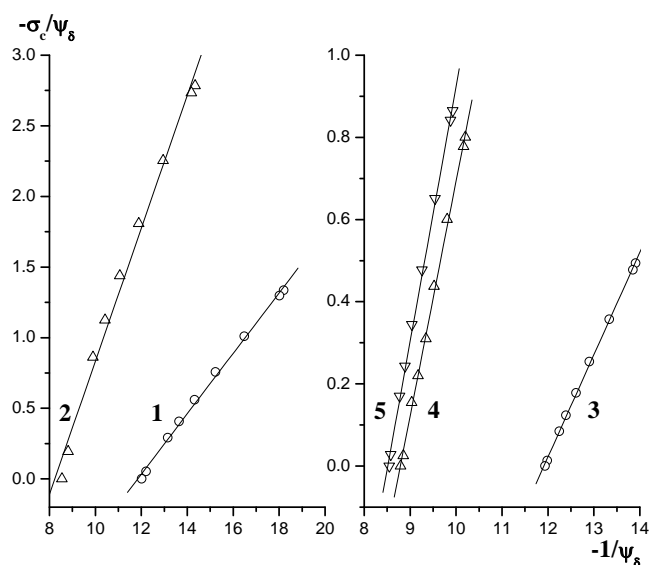
În Tabelul 2 sunt prezentate dimensiunile unor ioni și grosimea stratului compact Stern estimată conform expresiei (9) din datele după Marcus [22]. Aplicarea acestor date pentru H-montmorilonit, având grosimea stratului compact  $\delta = 0,606$  nm, permite estimarea potențialului suprafeței  $\Psi_0$  din expresia (14) și a constantei dielectrice locale  $\varepsilon_r^1$  din expresia (15). Situația este mai complicată în cazul Al-montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu. Natura oligomerilor intercalați în spațiul interlamelar al montmorilonitului rămâne discutabilă [11]. În procesul calcinării se produce dehidratarea/dehidroxilarea oligomerilor cu formarea oxidului de aluminiu în spațiul interlamelar 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 ionii de sodiu. În acest caz, datele din Tabelul 2 permit estimarea grosimii stratului compact ( $\delta = 0,494$  nm), a potențialului suprafeței  $\Psi_0$  și a constantei dielectrice locale  $\varepsilon_r^1$  din expresiile corespunzătoare. De asemenea, datele din Tabelul 2 pot fi aplicate pentru calcule în cazul adsorbantilor obținuți prin intercalare competitivă (de exemplu, amestec de soluții oligomerice Al(III):Cu(II), [38]).

**Tabelul 2**

**Raza ionilor (r, nm), grosimea sferei de hidratare ( $\Delta r$ , nm), raza ionilor hidratați ( $r + \Delta r$ , nm) și grosimea stratului Stern ( $d_{\text{Stern}} = \delta$ , nm) estimată din datele după Marcus [22]**

Ionii	r	$\Delta r$	$r + \Delta r$	$d_{\text{Stern}} (\delta)$
H <sup>+</sup>	0,030	0,300	0,330	0,606
Na <sup>+</sup>	0,102	0,116	0,218	0,494
Al <sup>3+</sup>	0,053	0,324	0,377	0,653
Cu <sup>2+</sup>	0,073	0,224	0,297	0,573

În Figura 4 este prezentată relația  $-\sigma_c/\Psi_\delta \div -1/\Psi_\delta$  în stratul compact, obținută pentru stratul dublu electric în proximitatea suprafeței bazale și a 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  $\Psi_0$  din expresia (14) și a constantei dielectrice locale  $\varepsilon_r^1$  din expresia (15). Grosimea stratului compact Stern a fost estimată din datele după Marcus [22] (Tab.2).



**Fig.4.** Relația  $-\sigma_e/\Psi_\delta \div -1/\Psi_\delta$  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 a suprafeței laterale (3,4,5) pentru H-montmorilonit (1,3) și Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu (2,4,5).

Din calculele efectuate pentru H-montmorilonit (Tab.3), constanta dielectrică locală  $\epsilon_r^I$  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 ambele cazuri, potențialul suprafeței  $\Psi_0$ , estimat din expresia (14) constituie  $-0,084 \text{ V}$ . Potențialul  $\Psi_0$  estimat pentru aceste suprafețe din modelul Gouy-Chapman (expresiile 2 și 3) este de același ordin ( $-0,083 \div -0,084 \text{ V}$ , Tab.3).

Tabelul 3

**Caracteristicile stratului compact Stern pentru H-montmorilonit (H-mont) și Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu (Al-mont)**

Mostre	Y = A + B·X Y = $-\sigma_e/\Psi_\delta$ , X = $-1/\Psi_\delta$ , A = $-(\epsilon^I/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3$ , B = $-(\epsilon^I/4\pi\delta) \cdot I \cdot 10^3 \cdot \Psi_0$						Ecuția Gouy-Chapman
	A	B	$\epsilon_r^I$	$\delta, \text{Å}$	$C_s, \text{mF}\cdot\text{m}^{-2}$	$\Psi_0, \text{V}$	$\Psi_0^{\text{Gouy}}, \text{V}$
H-mont	Suprafața bazală						
	-2,53	0,21	7,2	6,06	8,4	-0,084	-0,083
	Suprafața laterală, în punctul de echivalență pe curba de pH (pH <sub>e</sub> )						
	-2,97	0,25	8,5	6,06	9,9	-0,084	-0,084
Al-mont	Suprafața bazală						
	-3,87	0,47	9	4,94	12,8	-0,121	-0,117
	Suprafața laterală, în punctul de echivalență pe curba de pH (pH <sub>e</sub> )						
	-5,28	0,62	12	4,94	17,1	-0,117	-0,117

Pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, constantele dielectrice locale constituie  $\epsilon_r^I \approx 9$  și  $\epsilon_r^I \approx 12$ , corespunzător pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale și a suprafeței laterale (Tab.3). Potențialul  $\Psi_0$  estimat pentru aceste suprafețe ( $-0,121 \div -0,117 \text{ V}$ ) este în concordanță cu valorile stabilite din modelul Gouy-Chapman ( $-0,117 \text{ V}$ ). Ecuția (10a) este valabilă pentru potențiale nu prea mari ( $\Psi_0 < 100 \text{ mV}$ ), ceea ce va influența expresia (14) și variabilitatea potențialului determinat.

### 5. Simplificarea modelului Stern

În linii generale, planul potențialului zeta  $\zeta$  este localizat foarte aproape de planul extern Helmholtz în modelul Stern (Fig.1), așa că potențialul zeta  $\zeta$  practic este egal sau mai mic decât potențialul  $\Psi_\delta$  (în planul la

distanța  $\delta$  de la suprafață), în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport [13]. 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  $|\zeta| \leq |\Psi_\delta|$ . În mod similar sunt interpretate relațiile dintre densitățile de sarcini în aceste plane.

În modelările [5] se acceptă o variantă simplificată a modelului Stern [39], admitând că potențialul în planul la distanța  $\delta$  de la suprafață corespunde potențialului zeta  $\zeta$  ( $\delta' = \delta$  și  $\Psi_\delta = \zeta$ ). Potențialul la suprafața solidului ( $\psi_0$ ) prezintă suma căderii de potențial în stratul Stern ( $\Delta\Psi_{\text{Stern}}$ ) și potențialul stratului difuz, care este potențialul zeta  $\zeta$  [39]:

$$\psi_0 = \Delta\Psi_{\text{Stern}} + \zeta \quad (18)$$

Stratul compact Stern este conceput ca un condensator plat, în hotarele suprafața solidului – planul extern Helmholtz, iar relația dintre căderea de potențial ( $\Psi_0 - \Psi_\delta = \Delta\Psi_{\text{Stern}}$ ) în stratul Stern și densitatea de sarcini  $\sigma_0$  pe suprafața solidului este admisă în [5] conform expresiei (4):

$$\Delta\Psi_{\text{Stern}} = \sigma_0 \cdot (d_{\text{Stern}} / \epsilon \epsilon_0) \quad (19)$$

în care  $\epsilon$  este permitivitatea apei (acceptată în [5] de ordinul  $\epsilon = 43,0$ ), iar  $\epsilon_0$  – permitivitatea vidului ( $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ).

După transformări, potențialul la suprafața solidului este determinat din relația (20):

$$\Psi_0 = \sigma_0 \cdot (d_{\text{Stern}} / \epsilon \epsilon_0) + \Psi_\delta \quad (20)$$

Grosimea stratului Stern ( $d_{\text{Stern}}$ ), estimată în [5], este de ordinul razei ionilor hidratați (localizați în planul extern Helmholtz la distanța  $\delta$  de la suprafața solidului) plus grosimea unui strat molecular de apă. În modelările [5] raza ionilor hidratați este estimată conform Kielland [6], iar grosimea stratului molecular de apă este estimată de ordinul 2,1-2,7 Å.

Ecuatia (20) pentru potențialul la suprafața solidului ( $\psi_0$ ) în această variantă [5] diferă principial de potențialul determinat din relația (10) pentru stratul compact în modelul de bază Stern. În primul rând, în modelul de bază Stern se aplică densitatea de sarcini în stratul compact ( $\sigma_c$ , de exemplu ecuația (4)); de asemenea, în acest model se aplică constanta dielectrică locală  $\epsilon_r^1$  (în stratul compact, de exemplu ecuația (10)), spre deosebire de permitivitatea apei acceptată în varianta [5] de ordinul  $\epsilon = 43,0$ .

Expresia (19) acceptată în [5] rezultă din îmbinarea expresiilor pentru capacitatea electrică a condensatorului plat în diferite modele. În modelul Gouy-Chapman capacitatea integrală prezintă raportul densității de sarcini  $\sigma_0$  la suprafața solidului și potențialul  $\Psi_0$  la suprafață [7]:

$$C = \sigma_0 / \Psi_0 \quad (21)$$

În modelul *modificat* Gouy-Chapmann [40-42] capacitatea electrică  $C$  în stratul Stern este prezentată ca o mărime constantă, de ordinul:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0}{h} \quad (22)$$

în care  $h$  este distanța-limită (*closest approach*) la care ionii electrolitului de suport se pot apropia de suprafața solidului.

Din îmbinarea expresiilor (21) și (22) rezultă relația (19). Având cunoscută grosimea stratului Stern ( $d_{\text{Stern}}$ ), capacitatea electrică a stratului Stern este estimată în [5] aplicând relația (22). De fapt, prezentarea capacității electrice în forma relației (22) este caracteristică modelului Helmholtz pentru un electrod plat [43].

În cadrul modelului Stern, capacitatea electrică a stratului compact Stern,  $C_s$ , este aproximată (pentru potențiale nu prea mari) conform expresiei [17]:

$$C_s \approx \epsilon^1 / 4\pi\delta \quad (23)$$

în care constanta dielectrică,  $\epsilon^1$ , este definită din produsul constantei dielectrice locale  $\epsilon_r^1$  (în stratul compact) și permitivității vidului  $\epsilon_0$  (expresia (11)).

În Tabelul 3 sunt prezentate mărimile capacității electrice a stratului compact Stern,  $C_s$ , estimate conform relației (23) pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu, aplicând constantele dielectrice locale  $\epsilon_r^1$  determinate din expresia (15) și grosimea stratului compact estimată conform expresiei (9) din datele după Marcus (Tab.2). Rezultatele obținute pentru H-montmorilonit prezintă valori apropiate celor estimate din modelări pentru montmorilonite din diferite localități [41]. De asemenea, com-



parând rezultatele obținute pentru H-montmorilonit și pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, se constată creșterea capacității electrice în stratul Stern, pe măsura micșorării razei cationilor hidratați (grosimii stratului Stern), cum rezultă și din studiile nano-particulelor dispersiilor, de exemplu ale silicei ( $\text{SiO}_2$ ) în mediu apos [5].

### Concluzii

1. A fost estimată grosimea stratului compact Stern din datele dimensiunilor ionilor după Marcus. Aplicarea acestor date pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu permite estimarea potențialului suprafeței  $\Psi_0$  și a constantei dielectrice locale  $\epsilon_r^I$  în stratul compact.

2. Din calculele efectuate pentru H-montmorilonit, constanta dielectrică locală  $\epsilon_r^I$  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. Potențialul  $\Psi_0$  estimat pentru aceste suprafețe este de același ordin ( $-0,083 \div -0,084$  V).

3. Pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, constantele dielectrice locale constituie  $\epsilon_r^I \approx 9$  și  $\epsilon_r^I \approx 12$ , corespunzător pentru stratul dublu în proximitatea suprafeței bazale și a suprafeței laterale. Potențialul  $\Psi_0$  estimat pentru aceste suprafețe ( $-0,121 \div -0,117$  V) este în concordanță cu valorile stabilite din modelul Gouy-Chapman.

4. Au fost estimate mărimile capacității electrice a stratului compact Stern pentru H-montmorilonit și Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, aplicând constantele dielectrice locale  $\epsilon_r^I$  determinate și grosimea stratului compact obținută din datele dimensiunilor ionilor după Marcus. Comparând rezultatele obținute pentru H-montmorilonit și pentru Al-montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, se constată creșterea capacității electrice în stratul Stern, pe măsura micșorării grosimii stratului Stern.

### Referințe:

- LIANG, 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,  $\text{NH}_4^+$  activity, and net nitrification in an acid soil. In: *Soil Biol. and Bioch.*, 2011, vol.43, p.2215-2221.
- 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. In: *J. of Coll. and Interface Sci.*, 2004, vol.275, p.172-176.
- HOU, J., LI, H., ZHU, H., WU, L. Determination of clay surface potential: a more reliable approach. In: *Soil Science Society of America Journal*, 2009, vol.73, p.1658-1663.
- LIU, X., YANG, G., LI, H., TIAN, R., LI, R., DING, W., YUAN, R. A theoretical exploration of the influencing factors for surface potential. In: *Chin. Phys. B.*, 2015, vol.24, no.6, p.068202-1.
- 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. In: *Physical Review*, 2016, X 6, p.011007-011019.
- KIELAND, J. Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, vol.59, p.1675.
- 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.
- BOURG, I.C., SPOSITO, G., BOURG, A.C.M. Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite. In: *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, vol.312, no.2, p.297-310.
- KRAEPIEL, A.M.L., KELLER, K., MOREL, F.M.M. On the Acid Base Chemistry of Permanently Charged Minerals. In: *Environ. Sci. Technol.*, 1998, vol.32, p.2829-2838.
- KRAEPIEL, A.M.L., KELLER, K., MOREL, F.M.M. A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, vol.210, p.43-54.
- 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.
- RUSU, V. Stratul dublu electric al montmorilonitului. II. Analize comparative ale modelelor. În: *Studia Universitatis Moldaviae. Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova. Seria Științe reale și ale naturii*, 2017, nr.1(101), p.108-117.
- DELGADO, A.V., GONZALEZ-CABALLERO F., HUNTER, R.J., KOOPAL, L.K., LYKLEMA, J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. In: *J. of Coll. and Interf. Sci.*, 2007, p.194-224.
- GOLDBERG, S., DAVIS, J.A., HEM, J.D. The Surface Chemistry of Aluminum Oxides and Hydroxides. In: *The Environmental Chemistry of Aluminum*. Second Edition. Edited by Garrison Sposito. CRC Press. Inc. 1996, p.271-331.

15. WESTALL, J.C. Reactions at the Oxide-Solution Interface: Chemical and Electrostatic Models. In: *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. ACS symposium series. 1986, vol.323, p.54-78.
16. GOLDBERG, S. Adsorption Models Incorporated into Chemical Equilibrium Models. In: *Soil Science Society of America, American Society of Agronomy*, 1995, p.75-95.
17. STUMM, W., MORGAN, J.J. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. Third edition. John Wiley and Sons, Inc., 1996.
18. 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.
19. ADAMSON, A.W. *Physical chemistry of surfaces*. Third edition, John Wiley and Sons, Inc., 1976.
20. van OLPHEN, H. *An introduction to Clay Colloid Chemistry*. Wiley-Interscience, NY, 1963.
21. ADAMSON, A., GAST, A. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6<sup>th</sup> Ed. John Wiley and Sons, Inc. 1997.
22. MARCUS, Y. Thermodynamics of Solvation of Ions. Part 5. Gibbs Free Energy of Hydration at 298.15 K. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, vol.87(18), p.2995-2999.
23. MITCHEL, J.K. *Fundamentals of soil behaviour*. New York: John Wiley, 1976, 422 p.
24. 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.
25. STUMM, W., MORGAN, J.J. *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing. Chemical equilibria in natural waters*. John Wiley and Sons, Inc., 1970.
26. BOLT, G.H. *Physico-chemical properties of the electric double layer on planar surfaces*. Ph.D. Thesis. Cornell University, 1954.
27. GUNNARSSON, M., ABBAS, Z., AHLBERG, E., GOBOM, S., NORDHOLM, S. Corrected Debye-Huckel analysis of surface complexation. II. A Theory of Surface Charging. In: *J. Colloid and Interface Sci.*, 2002, vol.249, p.52-61.
28. BOCKRIS, M.J., HKAN, S.U.M. *Surface Electrochemistry. A Molecular Approach*. Plenum Press, London. 1993.
29. HUNTER, R.J. *Foundations of Colloidal Science*. Second ed. Oxford: Oxford Univ. Press, 2001.
30. NELSON, S.M., HUANG, H.H., SUTTON, L.E. Dielectric study of water, ethanol and acetone adsorbed on kaolinite. In: *Trans. Faraday Soc.*, 1969, vol.65, p.225-243.
31. HOEKSTRA, P., DOYLE, W.T. Dielectric relaxation of surface adsorbed water. In: *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, vol.36, p.513-521.
32. HALL, P.G., ROSE, M.A. Dielectric properties of water adsorbed by kaolinite clays. In: *J. Chem. Soc. Faraday.*, 1978, vol.174, p.1221-1233.
33. OUTHWAITE, C.W. A preliminary treatment of solute and solvent interactions in the diffuse part of the electric double layer. In: *Can. J. Chem.*, 1981, vol.59, p.1854-1859.
34. LEVINE, S. Adsorption isotherms in the electric double layer and the discreteness of charge effect. In: *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, vol.37, p.619-634.
35. ROBINSON, K., LEVINE, S. The discreteness-of-charge effect at charged aqueous interfaces: III. Smoothly varying dielectric constant in inner region at mercury interface. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1973, vol.47, p.395-411.
36. HELMY, A.K., NATALE, I.M. Effect of the dielectric constant on the double layer on clays. In: *Clays and Clay Minerals*, 1985, vol.33, no.4, p.329-332.
37. 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.
38. RUSU, V., MAFTULEAC, A., PETUHOV, O. Caracteristici sorbționale-structurale ale montmorilonitului intercalat convențional și competitiv cu oligomeri de aluminiu. În: *Studia Universitatis. Seria Științe reale și ale naturii*, 2012, nr.6(56), p.87-95.
39. LYKLEMA, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. Vol.II. San Diego: Academic Press, 1995.
40. 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.
41. 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.
42. 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.
43. WANG, H., PILON, L. Accurate Simulations of Electric Double Layer Capacitance of Ultramicroelectrodes. In: *J. Phys. Chem.*, 2011, vol.115, p.16711-16719.