

FACTORI CE POT INFLUENȚA REZULTATUL EXPERIMENTULUI ÎN STUDIILE ABSORBȚIEI DIN LICHIDE

Alexei MAFTULEAC, Nina ȚÎMBALIUC, Natalia OCOPNAIA*

Institutul de Chimie al AȘM

*Universitatea Liberă Internațională a Moldovei

Au fost analizați diferiți factori ce pot influența rezultatul experimentului în studii fizico-chimice. Pe exemplul adsorbției colorantului Congo Roșu în condiții statice (fără agitare) și la diferite regimuri de agitare a fost demonstrată importanța intensității și a duratei agitării asupra eficienței adsorbției colorantului.

Cuvinte-cheie: factori fizici în experiment, colorant Congo Roșu, adsorbție, cărbune activ, agitator.

FACTORS, WHICH MAY INFLUENCE THE RESULTS OF THE EXPERIMENT IN THE STUDY OF ADSORPTION FROM LIQUIDS

Various physical factors which may influence the result of the experiment in the physico-chemical studies have been analyzed. On the example of the Congo Red dye adsorption in static conditions (without shaking) and in the different regimes of the stirring the importance of the intensity and of the duration of the shaking on adsorption efficiency has been shown.

Keywords: physical factors in experiment, Congo Red dye, adsorption, activated carbon, shaker.

Introducere

În multe experimente ce au ca scop elucidarea unor fenomene fizice, chimice, medico-biologice sau ecologice, precum și pentru obținerea unor preparate chimice, este necesar de a fi utilizate așa procedee ca agitarea mecanică pentru omogenizarea sistemului sau intensificarea prin deplasare a cineticii proceselor cercetate [6,9]. Pentru aceasta sunt folosite, de obicei, agitatoare rotative cu palete, propeler, ramă, melc ș.a. sau platforme oscilante de diferite construcții – vibratoare, scuturătoare (numite, uneori, shakere, sau shuttel-aparate) [4]. După contactare, în cazul sistemelor eterogene, alt procedeu important în efectuarea experimentului este separarea componentelor sistemului, care apoi sunt supuse în mod diferit unor altor procedee (operațiuni), de exemplu, analize chimice. Separarea este efectuată în filtre sau centrifugi [7,12]. În dependență de scopul propus în cercetări, ambele operațiuni pot concura [1] în unele procese, în altele ele (filtrarea și centrifugarea) sunt îmbinate, utilizând filtre-membrane montate în centrifugă [10]. Este cunoscut faptul că așa procese ca, de exemplu, adsorbția din lichide pe materiale cu pori (adsorbanti minerali, carbonici și de altă natură), depind în mare măsură de condițiile în care ele derulează. Acestea includ nu doar concentrațiile sau proporția cantitativă a componentelor sistemului, ci și temperatura soluțiilor, gradul de dispersie a fazei solide (adsorbant în soluția de adsorbție), durata expunerii unor sau altor factori [8]. Însă, nu totdeauna în experiment sunt luați în considerare așa factori, la prima vedere neesențiali, cum ar fi intensitatea agitării sistemului – viteza de oscilare a agitatorului, forma și mărimea vasului-reactor și altele. În cazul utilizării platformei oscilante, acești factori sunt amplitudinea și frecvența oscilației ei, precum și forma vasului-reactor (ea trebuie să asigure omogenizarea eficientă a sistemului, fiind însă exclusă lipirea particulelor pe pereții reactorului, mai sus de nivelul lichidului). La centrifugare importantă este accelerația centrifugală, care depinde de viteza și mărimea (raza) rotorului [2]. Construcția rotorului și forma vasului-reactor de asemenea influențează rezultatul experimentului, fie prin ridicarea presiunii și temperaturii în sistemul centrifugat [3], fie prin intensificarea sau frânarea procesului realizat în condiții diferite ale câmpului centrifugal [5].

Scopul lucrării și metodele de cercetare

Scopul prezentei lucrări a fost de a-i atenționa pe experientatori asupra unor factori ce pot influența rezultatul cercetării și de a demonstra, pe exemplul studierii adsorbției unui colorant pe cărbune activ, că acești factori trebuie luați în considerare, pentru a diminua posibilele erori, îndeosebi cele de ordin metodologic, ele fiind mai greu de prevăzut. În calitate de adsorbant a fost utilizat cărbunele activ CAN-8 (obținut din coji de nuci în Institutul de Chimie al AȘM). Suprafața geometrică și parametrii de structură a cărbunelui CAN-8 au fost determinate din izotermele de adsorbție-desorbție a azotului utilizând ecuația BET și metoda NLDFT (Non-Local Density Functional Theory), rezultatele obținute fiind următoarele: suprafața geometrică a porilor (S_{geom}) – 1071 m²/g; volumul sorbtiv al porilor (V_s) – 0,598 cm³/g; volumul mezoporilor (V_{me}) – 0,185 cm³/g;

volumul microporilor (W_{01}) – 0,413 cm³/g. Ca substanță-adsorbivă a fost selectat colorantul Congo Roșu – preparat al firmei Panreac Quimica PA, Analytical Reagents & Fine Chemicals, cu masa moleculară 696,66 u.c., care include în structura sa inele benzenice și așa grupe funcționale, ca: N=N, NH₂ și SO₃Na [11].

Metoda de bază utilizată în cercetări constă în contactarea colorantului cu cărbunele activ la agitare pe vibrator – platformă oscilantă, testând în așa mod influența duratei de expunere la agitare asupra procesului de adsorbție la o anumită amplitudine a oscilațiilor. În calitate de agitator a fost utilizat scuturatorul cu baie de apă (Water bath shaker type 357, Polonia), iar ca indice al eficienței procesului s-a urmărit valoarea adsorbției specifice a colorantului. Pentru estimarea efectului de agitare asupra adsorbției, au fost efectuate și cercetări paralele în condiții statice, fără a utiliza operațiunea de agitare. După contactare, în toate cazurile, componentele sistemului erau separate și în faza lichidă era determinată concentrația părții-reziduu (neadsorbite) de colorant. Măsurările concentrației colorantului au fost efectuate la spectrofotometrul Jenway 6505 (numărul de undă – 505 nm, cuvă de sticlă – 1 cm).

Rezultate și discuții

În Figura 1 sunt prezentate rezultatele obținute la contactarea timp de 24 de ore a colorantului Congo Roșu (concentrațiile inițiale 50, 100 și 200 mg/L) cu cărbunele activ CAN-8 în regim de agitare a soluțiilor la vitezele 100, 150 și 250 oscilații/min în referință cu condițiile statice (0 oscilații/min).

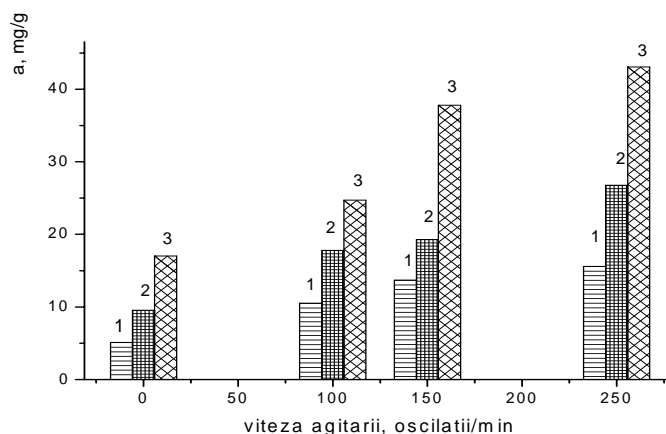


Fig.1. Valorile adsorbției colorantului Congo Roșu cu concentrațiile inițiale 50, 100 și 200 mg/L (respectiv, 1, 2, și 3) pe cărbunele activ CAN-8, în dependență de frecvența oscilațiilor agitatorului.

Din figură se observă o clară dependență a adsorbției colorantului Congo Roșu de concentrațiile lui inițiale în faza lichidă și de intensitatea agitării sistemului de adsorbție studiat. Cu cât e mai mare viteza de oscilare (numărul oscilațiilor per minută) a agitatorului, cu atât e mai mare adsorbția, deoarece în acest caz se îmbunătățesc condițiile de transfer ale moleculelor colorantului către suprafața cărbunelui activ (proces extern de difuzie). Durata contactării soluțiilor colorantului cu probele de cărbune activ a fost 24 de ore – un compromis între necesitatea obținerii unei valori mai mari a adsorbției și durata procesului de adsorbție. Este de menționat că o durată prea mare de contactare a sorbantului cu adsorbivul, cu toate că mărește valoarea adsorbției specifice, poate fi una aparentă, și nu reală. În sistemul studiat pot fi și alte procese, de exemplu: transformări catalitice ale colorantului (cărbunele poate fi și catalizator) sau procese de oxidare-reducere și altele, care într-un timp îndelungat pot fi surse de erori în experiment. În așa caz, determinarea concentrației colorantului utilizând ca indice cantitatea rămasă (reziduu) de adsorbiv în soluție nu este una reușită. Amintim aici că calculul adsorbției specifice este efectuat în baza diferenței concentrațiilor adsorbivului de *până la și după* proces, considerat de noi „pură adsorbție”, ceea ce, în virtutea celor expuse, poate fi și una îndoielnică. Mai corectă ar fi măsurarea cantității de substanță deja imobilizată pe adsorbant, dar această operațiune sau nu este una simplă, sau uneori nu asigură exactitatea analitică necesară.

În studiul adsorbției din soluții un factor important este durata și modul de activare mecanică sau de intensificare a procesului de transfer al moleculelor adsorbivului către suprafața granulelor adsorbantului. Pentru caracterizarea eficienței adsorbției în condiții de agitare cu utilizarea platformei-oscilante (shaker) au fost analizate și comparate valorile adsorbției specifice a colorantului Congo Roșu față de datele obținute la adsorbție

în condiții statice (fără agitare). În Figura 2 sunt prezentate izotermele de adsorbție a colorantului Congo Roșu în condiții statice la diferite valori ale duratei de contactare cu cărbunele activ CAN-8. După cum se poate observa din această figură, izotermele dezvăluie procesul ca fiind unul de adsorbție a moleculelor de colorant, până la concentrații de echilibru 150-200 mkmol/L, și de adsorbție a miceliilor formate din aceste molecule, la concentrații mai mari. Din izoterme se mai observă o clară dependență a adsorbției de durata de contactare, care practic atinge valoarea ei maximală (de saturație) abia la a 11-a zi (264 de ore). Această dependență poate fi considerată în primă aproximație ca fiind una liniară.

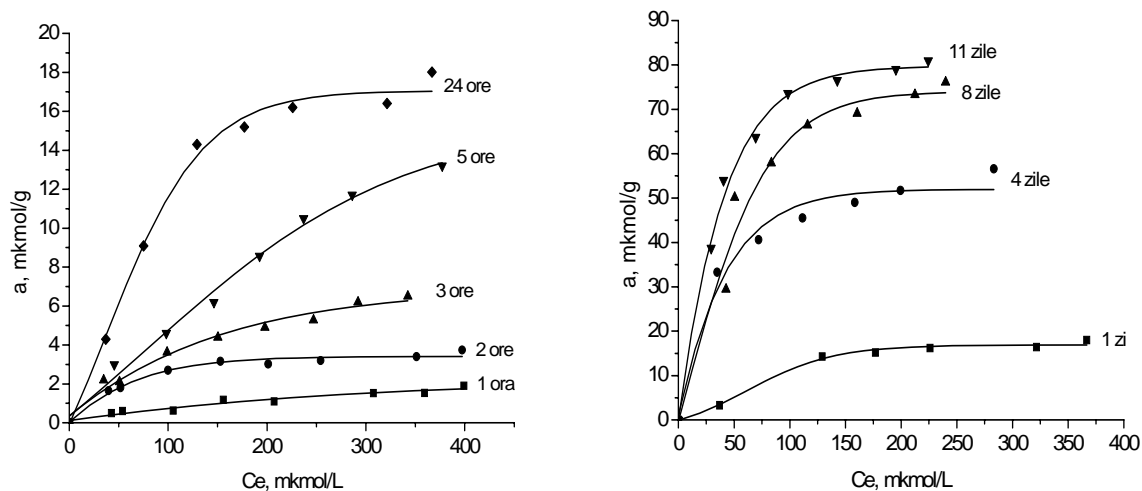


Fig.2. Izotermele de adsorbție a colorantului Congo Roșu pe cărbunele activ CAN-8 în condiții statice la diferite valori ale duratei de contactare.

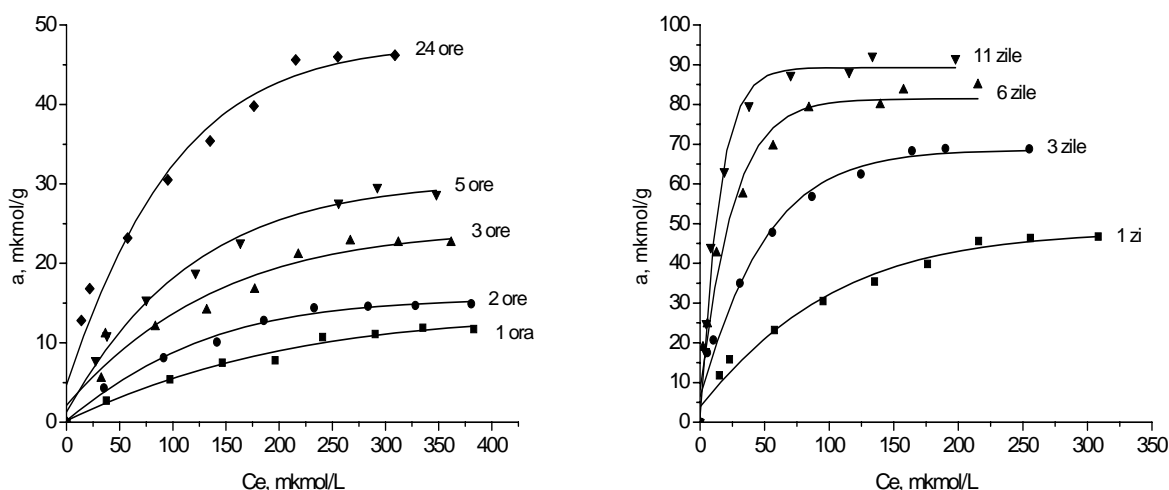


Fig.3. Izotermele de adsorbție a colorantului Congo Roșu pe cărbunele activ CAN-8 în condiții de agitare (150 osc/min) la diferite valori ale duratei de agitare.

În Figura 3 sunt prezentate izotermele de adsorbție a colorantului Congo roșu în condiții de agitare a sistemului adsorbțiv-sorbant utilizând platforma oscilantă la o anumită viteză (selectată special) de oscilare și la durată diferită de contactare. Valoarea adsorbției colorantului este într-o dependență aproximativ liniară de durata agitării pe platformă. În comparație, adsorbția colorantului la agitare la aceeași durată de contactare și la concentrații inițiale identice atinge valori mai mari decât în cazul condițiilor statice. Mai clar acest fenomen se observă la durată mică de contactare (de la una până la câteva ore) și se explică prin intensificarea procesului

de difuzie – transfer extern la agitare mecanică în sistemul studiat. La durată mare de contactare difuzia cauzată de mișcarea termică a moleculelor se apropie după efect de difuzia impusă la agitare, de aceea și diferența valorilor adsorbției (Δa), la agitare și în condiții statice, diminuează. Cu alte cuvinte, agitarea mecanică a sistemului de adsorbție conduce doar la un efect de cinetică (de accelerare a procesului). Cele deja expuse sunt bine ilustrate în Figura 4, unde sunt prezentate valorile adsorbției maxime a colorantului la durată de contactare 1 zi (24 ore) și de 11 zile (264 ore).

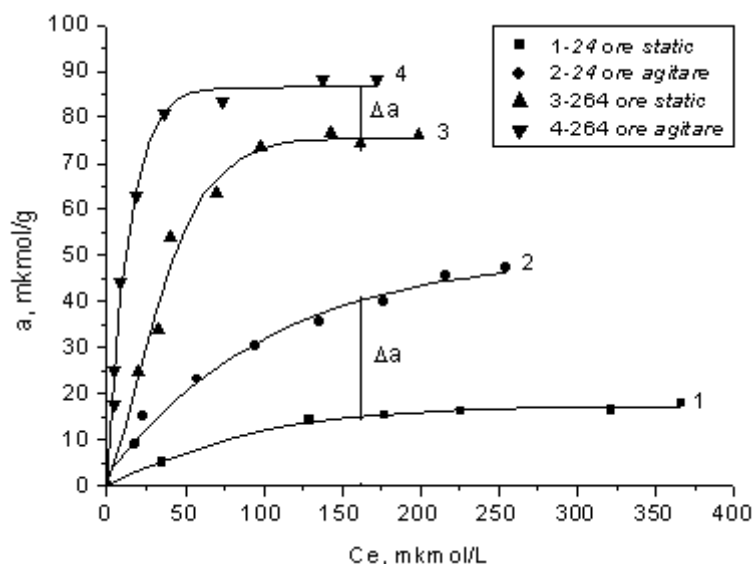


Fig.4. Izotermele de adsorbție a colorantului Congo Rosu pe cărbunele activ CAN 8 în condiții statice (1; 3) și în condiții de agitare 150 osc/min (2; 4).

La studierea cineticii adsorbției din lichide o atenție deosebită se acordă formei vasului-reactor și agitatorului, care trebuie să fie de anumite forme și dimensiuni [8]. Această cerință apare ca necesitate când datele experimentale din laborator sunt utilizate pentru proiectarea instalațiilor industriale. Construcția vasului-reactor trebuie să permită desfășurarea procesului de adsorbție cu maximă eficiență și să permită a calcula o așa caracteristică importantă ca numărul lui Reynolds. Nu toate cercetările în adsorbție iau în considerare acest lucru. Dacă la utilizarea agitatorului cu palete și vas cilindric de anumită construcție și dimensiuni există metodă de calcul al numărului lui Reynolds [8], apoi pentru alte tipuri de agitatoare astfel de metode trebuiesc încă elaborate. Efectuarea cercetărilor în condițiile impuse de viitoarele sau existentele tehnologii industriale ar avea și un efect economic esențial, scurtând cu mult calea anevoioasă de la elaborare și până la implementare.

Concluzii

1. Rezultatele studiilor fizico-chimice depind de mulți factori, unii din ei de multe ori nefiind luați în considerare de către cercetători, și în această situație factorii respectivi pot deveni sursă de inexactități în experiment, influențând și asupra concluziilor în studiile efectuate.
2. Analiza izotermelor de adsorbție a demonstrat importanța factorului cinetic și că valoarea maximală (de saturație) a adsorbției este atinsă abia după 9-11 zile în condiții statice (fără agitare) și la doar o săptămână (6-8 zile) în condițiile unei agitări de intensitate medie (150-250 osc/min) la utilizarea unui shaker.
3. Diferența valorilor de adsorbție (Δa) a colorantului în diferite condiții cinetice (agitare/condiții statice) este mai mare la o durată mică a procesului și diminuează odată cu creșterea duratei lui, datorită amplificării rolului difuziei.

Bibliografie:

1. GILBERT, L.J., HAYGARTH, P.M., BECKET, R. et al. Comparison of Centrifugation and Filtration Techniques for the Size Fractionation of Colloidal Material in Soil Suspensions using Sedimentation Field-Flow Fractionation. In: *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(6), p.1731-1735.

2. *Instrucțiuni de utilizare a centrifugii T 52.1* (Firma-producător VEB MLW Medizintechnik Leipzig).
3. MAFTULEAC, A., ȚIMBALIUC, N. Adsorbția colorantului Congo-roșu pe cărbune activ în condiții obișnuite și în câmp centrifugal. În: *Materialele celei de-a 31-a Conferințe Naționale de Chimie*, 2010, 6-8 octombrie, Râmnicu-Vâlcea, România, p.207.
4. Shakers and Vortexers www.laboratory-equipment.com/laboratory-equipment/laboratory-shakers-x.php.
5. АБАКУМОВ, Г.А., ФЕДОСЕЕВ, В.Б. Влияние центробежных (гравитационных) полей на гомогенное химическое равновесие. Эффект формы сосуда. В: *Доклады Академии наук*, 1999, т.365, №5, с.608-610.
6. БРАГИНСКИЙ, Л.Н., БЕГАЧЕВ, В.И., БАРАБАШ, В.М. *Перемешивание в жидких средах*. Ленинград: Химия, 1984. 336 с.
7. ЕРМАКОВА, Т.А., АКАТЪЕВ, В.В. *Методы выделения и очистки органических соединений: Методическое пособие*. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2007. 52 с.
8. КЕРДИВАРЕНКО, М.А. *Молдавские природные адсорбенты и технология их применения*. Кишинев: Карта молдовеняскэ, 1975. 191 с.
9. *Перемешивание*. www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3246.html.
10. *Фильтрация с помощью центрифугирования*. (fenix-sd.com/catalog/spin_filtration.html).
11. Химический энциклопедический словарь (ред. Кнунянц И.П.). Москва: Советская Энциклопедия, 1983, с. 271-272.
12. *Центрифугирование. Принцип метода*. (www.ibmc.msk.ru/content/Education/w-o_pass/ММoB/17pdf).

Prezentat la 4.09.2014