

Adsorbția anionilor fosfat și tiocianat pe argilă anionică Mg₃Al-HT

EVELINE POPOVICI^{1*}, RODICA PODE², ERIKA REISZ², LAURA COCHECI², VASILE PODE², ELENA-MIHAELA SEFTEL¹

¹Universitatea "Al. I. Cuza" Iași, Bvd. Carol I, Nr. 11, 700506 Iași

²Universitatea "POLITEHNICA" Timișoara, P-ța Victoriei, Nr.2, 300006 Timișoara

This paper dealt with sorption equilibrium and kinetics of phosphate and thiocyanate anions in synthetic wastewaters on Mg₃Al-HT anionic clay. The sorption of phosphate was well-developed, the results pointed up parameters that characterised the process (maximum sorption capacity and slope of linear part of Langmuir isotherm), while thiocyanate sorption occurred weakly, the affinity of the studied adsorbent was lower for this anion. The kinetic study showed that the process might be well described (correlations coefficients of 0.9970 and 0.9961 for phosphate and thiocyanate, respectively) by a first order kinetics in the two anions.

Keywords: hydrotalcite, sorption equilibrium, sorption kinetics, phosphate anion, thiocyanate anion

Hidroxizii dublu stratificați (LDHs) reprezintă o clasă de minerale naturale și/sau sintetice, cunoscute și sub denumirea de argile anionice. Hidrotalcitul are o structură constituită din straturi de tip brucit încărcate pozitiv, în care cationii divalenți sunt substituiți de cationi trivalenți, într-o coordinare octaedrică. Formula generală a compușilor tip hidrotalcit este $[M(II)_x M(III)(OH)_2]^{x+} (A^{n-})_x \cdot mH_2O$, în care M(II) - cationi divalenți (Mg²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, etc.), M(III) - cationi trivalenți (Al³⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Cr³⁺, etc.) și A - anionii din regiunea interstrat (CO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, etc.), care asigură electroneutralitatea. Distanța dintre două straturi adiacente depinde în principal de natura speciilor din regiunea interstrat cât și de interacțiunea lor electrostatică cu straturile de tip brucit [1].

Cercetările cu privire la eliminarea poluanților organici și anorganici din efluenții industriali prin procese de schimb ionic și adsorbție sau procese catalitice care folosesc hidroxizii dublu stratificați, modificați sau calcinați, câștigă un interes tot mai larg [2-12]. În momentul de față, se pune accent pe dezvoltarea unor procedee de eliminare a unor poluanți anorganici din ape reziduale prin procese care folosesc abilitățile adsorbante ale argilelor anionice [13-18].

Prezenta lucrare a urmărit studiul echilibrului și cineticii adsorbției anionilor fosfat și tiocianat din ape reziduale sintetice, folosind ca material adsorbant argila anionică Mg₃Al-HT.

Partea experimentală

Sinteza argilei anionice Mg₃Al-HT s-a efectuat prin metoda coprecipitării la suprasaturație joasă [4], folosind azotații corespunzători drept materii prime [6].

Pentru studiul echilibrului procesului de adsorbție a anionilor luați în studiu, o cantitate bine determinată din hidrotalcitul Mg₃Al a fost pusă în contact în flacoane din sticlă de 150 mL, cu câte 50 mL soluții conținând anionii fosfat, respectiv tiocianat, cu concentrații inițiale variabile. Concentrația hidrotalcitului a fost de 1 g/L. pH-ul soluțiilor, determinat cu un pH-metru Inolab, a fost ajustat la valoarea 7 ± 0,2. Probele au fost menținute sub agitare energetică, la

temperatură constantă (25 ± 1°C) într-un termostat tip Shaker Bath până la atingerea echilibrului. Materialul solid s-a separat prin centrifugare.

Pentru studiul cinetic al procesului de adsorbție, probe paralele de soluții conținând anionii studiați și având aceeași concentrație inițială, au fost puse în contact cu cantități identice de hidrotalcit. Concentrația hidrotalcitului a fost de 1 g/L. Agitarea s-a realizat într-un termostat tip Shaker Bath, la temperatura constantă, de 25 ± 1°C. La durate de timp bine determinate, soluțiile au fost separate de materialul solid prin centrifugare. Soluțiile rezultate la centrifugare au fost analizate.

Concentrația ionului fosfat în soluție a fost determinată spectrofotometric la 450 nm, utilizând metoda cu vanadomolibdat, folosind un spectrofotometru UV VIS tip Varian Carry 50 [19]. Concentrația anionului tiocianat s-a determinat de asemenea spectrofotometric, la 475 nm [20].

Rezultate și discuții

a. Echilibrul adsorbției anionilor fosfat și tiocianat pe hidrotalcitul Mg₃Al.

Întrucât din datele experimentale cu privire la adsorbția anionului fosfat s-a observat că, la limita superioară a domeniului de concentrații de echilibru capacitatea de adsorbție a anionului fosfat pe materialul studiat a rămas practic constantă, pentru interpretarea datelor de echilibru a fost utilizată într-o primă etapă izoterma Langmuir în forma rațională și liniarizată (1) și (2):

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (2)$$

în care:

- q_e - cantitatea de anioni adsorbită la echilibru, mg·g⁻¹;
- q_{\max} - cantitatea maximă adsorbită, mg·g⁻¹;
- C_e - concentrația de echilibru, mg·L⁻¹;
- K_L - constanta de echilibru, L·mg⁻¹.

* email: eveline@popoviciyahoo.com

În tabelul 1 sunt prezentați parametrii caracteristici izotermei Langmuir precum și valoarea coeficientului de corelare.

Tabelul 1
PARAMETRII CARACTERISTICI IZOTERMEI LANGMUIR

Coeficientul de corelare, R	q_{max} , mg/g	Constanta de echilibru, K_L		$\Delta_{ads}G_{298}^0$, kJ/mol
		$L \cdot mg^{-1}$	$L \cdot mol^{-1}$	
0,9991	111	0,107	$1,01 \cdot 10^4$	-22,9

Veridicitatea utilizării modelului Langmuir este justificată de valoarea foarte bună a coeficientului de corelare R, de 0,9991 cât și de faptul că domeniul Henry este foarte bine definit (fig. 1). Pe de altă parte, prelucrarea datelor de echilibru folosind modelul Langmuir a permis calcularea prin constanta de echilibru a procesului de adsorbție K_L , a energiei Gibbs standard pentru procesul de adsorbție, $\Delta_{ads}G_{298}^0$:

$$\Delta_{ads}G_{298}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_L \quad (3)$$

în care:

R este C constanta generală a gazelor, J/molK;
T - temperatura absolută, K.

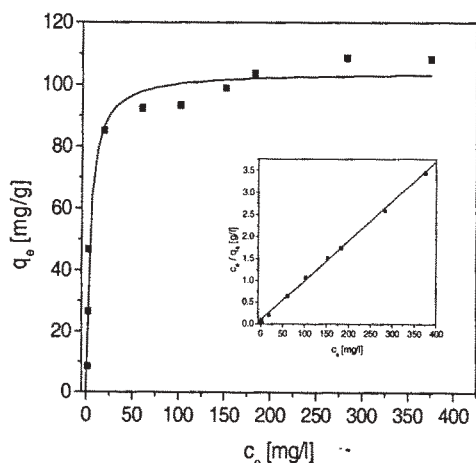


Fig. 1. Izoterma Langmuir pentru adsorbția anionului fosfat pe hidrotalcitul Mg_3Al

Valoarea energiei standard Gibbs, de -22,9 kJ/mol, permite încadrarea procesului de adsorbție în categoria adsorbției fizice [21]. Valoarea maximă a capacității de adsorbție a anionului fosfat, de 111 mg/g, situează materialul studiat în categoria adsorbantilor potențial utilizabili în procesele de epurare avansată a apelor cu conținut de fosfați.

În figura 2 este prezentată izoterma de adsorbție caracteristică anionului tiocianat.

Din alura porțiunii inițiale a izotermei se constată absența domeniului Henry, forma de S la concentrații de echilibru mici și prin urmare, slaba afinitate a hidrotalcitului Mg_3Al pentru anionul tiocianat. Pe domeniul mediu de concentrații de echilibru, procesul este bine descris de izoterma Freundlich, a cărei formă liniarizată este descrisă de ecuația 4:

$$\ln q_e = \ln \alpha + \beta \cdot \ln C_e \quad (4)$$

Valoarea maximă a capacității de adsorbție pe domeniul de concentrații de echilibru atins în studiu a fost de 38 mg/g.

Din analiza rezultatelor privind adsorbția celor doi anioni pe hidrotalcitul Mg_3Al , rezultă că adsorbția anionului fosfat

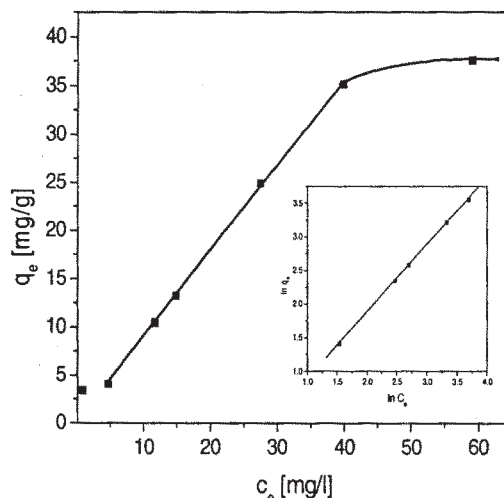


Fig. 2. Izoterma Freundlich pentru adsorbția anionului tiocianat pe hidrotalcitul Mg_3Al

are loc cu rezultate bune, evidențiate prin parametrii ce caracterizează procesul (valoarea capacității maxime de adsorbție, panta porțiunii liniare a izotermei Langmuir), în timp ce adsorbția anionului tiocianat decurge mai slab, afinitatea adsorbantului studiat pentru acest anion fiind redusă. Rezultatele obținute confirmă datele din literatura [12], conform cărora afinitatea hidrotalcitilor pentru anionii monovalenți este scăzută.

b. Cinetica adsorbției anionilor fosfat și tiocianat pe argila anionica Mg_3Al -HT.

Din punct de vedere cinetic, atât adsorbția anionului fosfat cât și a anionului tiocianat pe hidrotalcitul studiat poate fi considerată un proces de ordin I în raport cu anionul, în condițiile în care s-a lucrat cu exces de adsorbant. Relația care descrie procesul de pseudo-ordin I poate fi exprimată atât în funcție de concentrația anionilor din soluție:

$$\ln C_t/C_0 = -k \cdot t \quad (5)$$

în care:

C_t este concentrația anionului în soluție, la timpul t, mg/L;

C_0 - concentrația inițială a anionului în soluție, mg/L;

k - constanta de viteză a procesului de pseudo-ordin I, min^{-1} ;

t - timpul, min

cât și în funcție de cantitatea de anioni adsorbită pe hidrotalcit (ec. tip Lagergren) [12]:

$$\ln \frac{q_e - q_t}{q_e} = -k \cdot t \quad (6)$$

în care:

q_e este cantitatea de anioni adsorbită la echilibru, mg/g;

q_t - cantitatea de anioni adsorbită la timpul t, mg/g;

k - constanta de viteză a procesului de pseudo-ordin I, min^{-1} ;

t - timpul, min

În figurile 3 și 4 sunt prezentate curbele cinetice pentru adsorbția anionilor fosfat și tiocianat pe hidrotalcitul Mg_3Al .

Din pantele dreptelor obținute au fost calculate constantele de viteză, ale căror valori sunt prezentate în tabelul 2.

Valorile constantelor de viteză obținute pentru adsorbția anionilor fosfat și tiocianat au același ordin de mărime cu datele din literatură [12].

Tabelul 2
VALORI ALE CONSTANTELOR DE VITEZĂ

Anion	k, min^{-1}	Coefficientul de corelare, R
Fosfat	$1,35 \cdot 10^{-2}$	0,9970
Tiocianat	$0,72 \cdot 10^{-2}$	0,9961

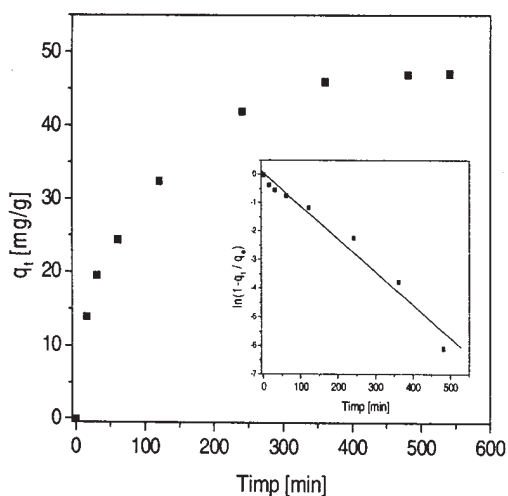


Fig. 3. Curba cinetică corespunzătoare adsorbției anionului fosfat. Inerare: liniarizarea corespunzătoare ec. (6)

Concluzii

În lucrare s-a studiat echilibrul și cinetica procesului de adsorbție a anionilor fosfat și tiocianat pe argila anionică Mg,Al-HT.

Pentru interpretarea rezultatelor obținute în cazul anionului fosfat a fost utilizat modelul Langmuir. Utilizarea izotermei Langmuir a fost determinată de faptul că la limita superioară a domeniului de concentrații de echilibru capacitatea de adsorbție a anionului fosfat a rămas practic constantă. Coeficientul de corelare foarte bun, de 0,9991 a confirmat veridicitatea acestei opțiuni. Interpretarea datelor experimentale conform modelului Langmuir a permis și determinarea capacității maxime de adsorbție a anionului fosfat, care a fost de 111 mg/g. Determinarea pe baza constantei de echilibru Langmuir a energiei standard Gibbs a permis încadrarea procesului de adsorbție studiat în categoria adsorbției fizice, aspect care nu a fost precizat cu claritate în alte studii.

Din alura porțiunii inițiale a izotermei experimentale a anionului tiocianat a reieșit absența domeniului Henry și slaba afinitate a hidrotalculului pentru acest anion. Aceasta a fost evidențiată și de valoarea de numai 38 mg/g a capacității de adsorbție.

Studiul cinetic al adsorbției a arătat că procesul poate fi descris bine (coeficient de corelare de 0,9970 pentru anionul fosfat și respectiv 0,9961 pentru anionul tiocianat) de o cinetică de ordin I în raport cu cei doi anioni. Au fost calculate constantele de viteză corespunzătoare.

Mulțumiri: Acest studiu a fost desfășurat cu sprijin financiar din partea Autorității Științifice MATNANTECH, în baza proiectului CEE Nr.1/S1-2005.

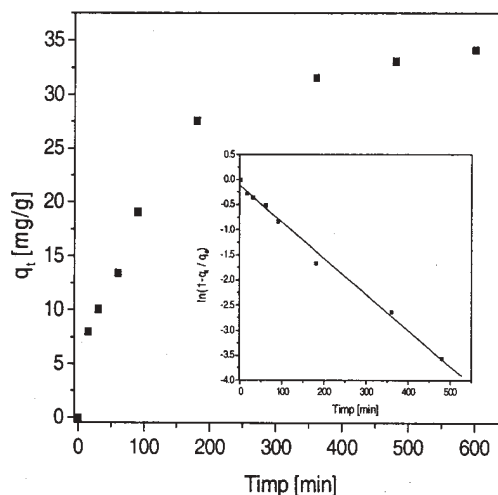


Fig. 4. Curba cinetică corespunzătoare adsorbției anionului tiocianat. Inerare: liniarizarea corespunzătoare ec. (6)

Bibliografie

- FORANO, C., Clay Surfaces. Fundamentals and Applications, Elsevier, (Wypych F. and Satynarayana K. G. Eds.), New York, 2004, p. 426
- YU, L., ROTO, R., VILLEMURE, G., în: Abstracts of 43rd Annual Meeting of CMS - 4^{eme} Colloque du GFA, June 3-7, France, 2006, p.263
- CHÂTELET, L., BOTTERO, J. Y., YVON J., BOUCHELACHEM, A., Colloid. Surface. A, **111**, 1996, p.167
- VACCARI, A., Catal. Today, **41**, 1998, p.53
- SEFTEL, E.M., DVININOV, E., LUTIC, D., POPOVICI E., CIOCOIU, C., J. Optoelectron. Adv. M., **7(6)**, 2005, p.2869
- YANG, W., KIM, Y., LIU, P. K. T., SAHINI, M., TSOTSIS, T. T., Chem. Eng. Sci., **57**, 2002, p.2945
- FORANO, C., GÉRAUT, E., PREVOT, V., LEROUX, F., ALEKSEEVA, T., BOUHENT, M., DERRICHE, Z., RAFQAH, S., SAKAKHA, M., în: Abstracts of 43rd Annual Meeting of CMS - 4^{eme} Colloque du GFA, June 3-7, France, 2006, p. 95
- CURTUS, H., KATTILPARAMPIL, Z., Clay Miner., **40**, 4, 2005, p.455
- PALOMARES, A. E., PRATO, J. G., REY, F., CORMA, A., J. Catal., **221**, p. 62
- DAS, D. P., DAS, J., PARIDA, K., J. Colloid Interf. Sci., **261**, 2003, p.213
- GUPTA, V. K., Ind. Eng. Chem. Res., **37**, 1998, p.192
- LAZARIDIS, N. K., Water Air Soil Poll., **146**, 2003, p.127
- POPOVICI, E., SEFTEL, E.M., PODE, R., COCHECI, L., PODE, V., în: Abstracts of 43rd Annual Meeting of CMS - 4^{eme} Colloque du GFA, June 3-7, France, 2006, p.219
- MANEA, F., BĂDULESCU, R., CĂPĂȚĂNĂ, C., Rev. Chim.(București), **55**, nr.11, 2004, p.839
- MORSE, G.K., LESTER, J.N., Sci. Total Environ., **212**, 1998, p.69
- DIMIRKOU, A., IOANNOU, A., DOULA, M., Advan. Coll. Interfac., **97**, 2002, p.37
- HUNG, C.H., PAVLOSTATHIS, S.G., Wat. Res. **31**, 1997, p.2761
- MANEA, F., Rev. Chim.(București), **55**, nr.4, 2004, p.217
- EATON, A. D., CLESCERI, L. S., RICE, E. W., GREENBERG, A. E., (Eds.) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition, American Public Health Association, Washington, DC, 2005, p. 4 151
- ***, Die Untersuchung von Wasser, E. Merck, Darmstadt
- JAYCOCK, M. J., PARFITT, G.D., Chemistry of Interfaces, Ellis Horwood Ltd., Onichester, 1981, p.95

Intrat în redacție: 22.11.2006