Adsorbþia amestecurilor de coloranþi ºi substanþe tensioactive din soluþii apoase pe cărbuni activi

TUDOR LUPAªCU, MIHAI CIOBANU, NINA ÞÎMBALIUC
Institutul de Chimie al AªM, str. Academiei 3 . MD 2028.Republica Moldova

It was noticed that the adsorption in mixt systems is less than the additivity of individual adsorption of the components due to the substitution effect of molecules on surface. This is explained by the effect caused by the surfactant to enhance the interactions between the polar groups of the dye and the functionl groups existent on the adsorbant surface.

Keywords: adsorption, dyes, active carbons

Primele comunicări ºtiinþifice referitoare la adsorbþia substanþelor din amestecurile lor au fost relatate în lucrarea Freundlich ºi Masius [1] în care a fost formulată regula dezlocuirii (substituþiei). Această regulă constă în faptul că, ambii componenþi din amestec se adsorb mai slab decât din soluþii individuale, iar în cazul componentului ce se adsoarbe mai bine din soluþii individuale adsorbþia este mai mare. Justeþea acestor afirmaþii a fost confirmată în cazul adsorbţiei pe cărbuni activi a amestecurilor diferiţilor acizi: acetic-oxalic, acetic-clorhidric, clorhidric-oxalic [2].

Studiind adsorbţia amestecurilor de acizi organici cu anilina , M. U. Iaþsevskaya ºi N. F. Ermolenco [3] au elucidat faptul că substituţia reciprocă a componenţilor din amestec are loc doar în regiunea saturaţiei, pe când la valori mici ale gradului de acoperire adsorbţia componenţilor amestecului decurge în mod independent.

Adsorbţia substanţelor organice din soluţii individuale pe cărbuni activi este determinată de variaţia energiei libere diferenţiale molare de adsorbţie ($-\Delta F^0$). Valoarea acestui parametru determină într-o mare măsură comportamentul substanţelor organice în cazul adsorbţiei lor din amestecuri [4].

În cazul valorilor egale ale ΔF^0, ambii componenţi ai amestecului se adsorb în egală măsură. În cazul unor mici diferenţe ale valorilor ΔF^0 , ambii componenţi se substituie unul pe altul din faza de adsorbţie. Asemenea exemple pot fi: adsorbţia amestecurilor de p-cloranilină (1) ºi p-nitroanilină (2) ($-\Delta F_2^0 + \Delta F_1^0$)=5,0 kJ/mol, p-cloranilină (1) ºi nitrobenzen (2) ($-\Delta F_2^0 + \Delta F_1^0$) =3,7 kJ/mol, fenol (1) ºi anilină (2) ($-\Delta F_2^0 + \Delta F_1^0$) =1,6 kJ/mol [5].

În literatură nu sunt deocamdată date referitoare la adsorbţia amestecurilor de coloranţi ºi substanţe tensioactive pe cărbuni activi, prin urmare este firesc studiul acestei probleme care prezintă un mare interes - atât teoretic cât ºi practic - pentru elaborarea tehnologiilor de epurare a apelor reziduale ce conţin coloranţi ºi substanţe tensioactive.

Partea experimentală

În lucrare s-a studiat adsorbţia următorilor coloranţi : direct purpuriu, roºu purpuriu, roºu congo ºi a substanţei tensioactive dodecilsulfatul de sodiu (DDSNa), care are formula chimică $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, din soluţii individuale ºi din amestecurile lor pe cărbuni activi CAN ºi CAP.

Caracteristicile fizico-chimice ºi structurale ale cărbunilor activii CAN ºi CAP sunt prezentate în tabelul 1.

Izotermele de adsorbţie au fost determinate prin contactarea aceleiaºi cantităţi de adsorbant cu diferite concentraţii iniţiale ale adsorbatului. Timpul de stabilire a echilibrului de adsorbţie a fost de 15 zile. Concentraţiile de echilibru ale coloranţilor au fost determinate prin colorimetrare. Concentraţiile de echilibru ale substanţei tensioactive ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$) au fost determinate prin extracţia în cloroform a complexului ce se formează în urma interacţiunii dodecilsulfatului de sodiu ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$) cu albastru de metilen în soluţii apoase [6]. Izotermele de adsorbţie determinate astfel sunt reprezentate în figurile 1-5.

Rezultate ºi discuţii

Din aceste date rezultă că atât coloranţii studiaţi, cât ºi substanţa tensioactivă studiată din amestec se adsorb mai puţin. Acest rezultat este în concordanţă cu regula dezlocuirii. De reţinut ºi faptul, că izotermele de adsorbţie a dodecilsulfatului de sodiu au un salt la concentraţii relativ mici de echilibru, ceea ce probabil este determinat de formarea hemimicelelor pe suprafaţa de contact a cărbunelui activ.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ªI STRUCTURALE ALE CĂRBUNILOR ACTIVI CAN (CAS-16) ªI CAP (CAS-23)

Tipul de cărbune	V_s, cm^3/g	W_{01}, cm^3/g	W_{02}, cm^3/g	E_{01}, kJ/mol	E_{02}, kJ/mol	X_1, (nm)	X_2, (nm)	S_{geom}, m^2/g	V_{me}, cm^3/g	S_{me}, m^2/g	V_{ma}, cm^3/g
CAP (CAS-23)	0,45	0,37	-	20,6	-	0,49	-	755	0,08	54	0,60
CAN (CAS-16)	0,542	0,47	-	12,84	-	0,37	-	1270	0,06	51	-

* *email: tlupascu@mail.md*

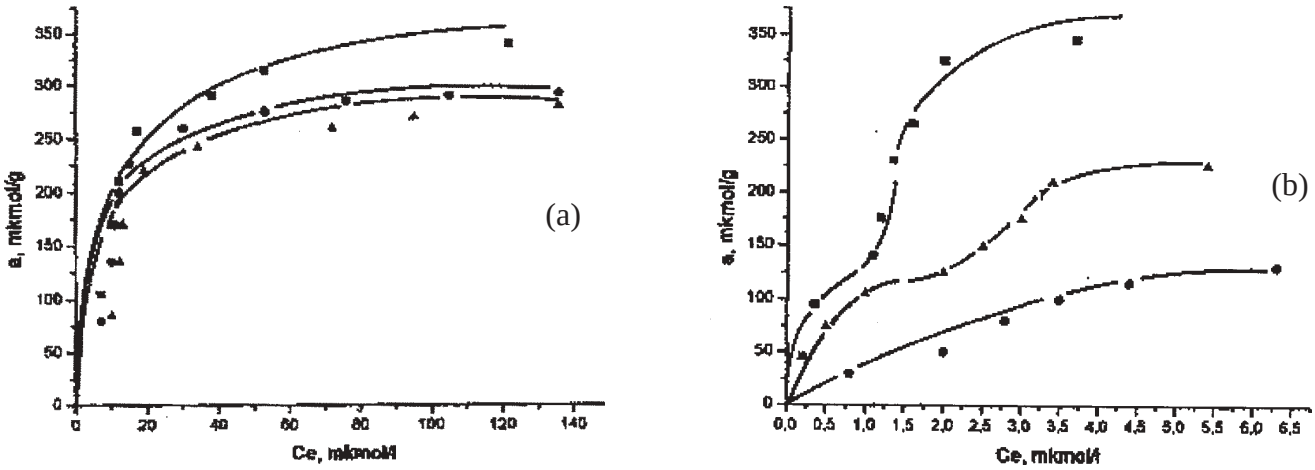


Fig.1a. Izoterme de adsorbţie: a) colorantul direct-purpuriu pe cărbunele activ CAN din soluţii individuale (■) ºi din amestecurile acestuia cu DDSNa în raport molar 2:1(●), 1:1 (▲); b) DDSNa pe cărbunele activ CAN din soluţie individuală (■) ºi din amestecurile acestuia cu colorantul direct-purpuriu în raport molar (colorant la DDSNa) 1:1 (●), 2:1 (▲).

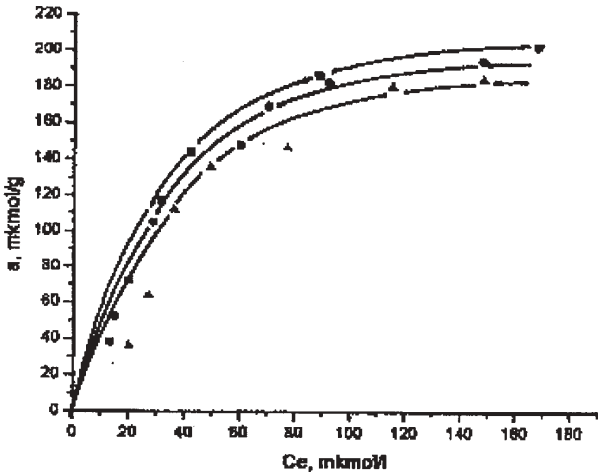


Fig.2a. Izotermele de adsorbţie a colorantului roºu-purpuriu pe cărbunele activ CAN din soluţie individuală (■) ºi din amestecurile acestuia cu DDSNa în raport molar 2:1 (●), 1:1 (▲)

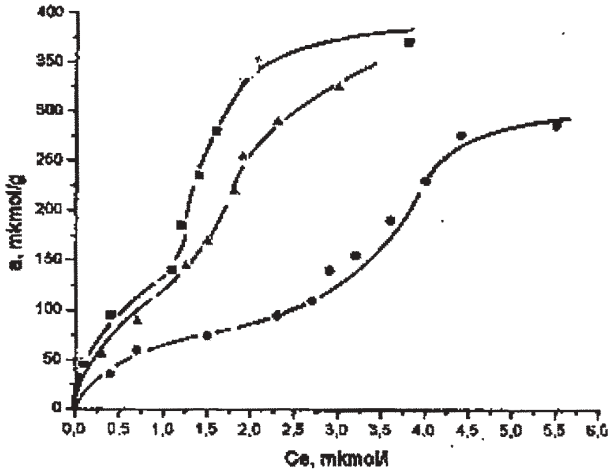


Fig.2b. Izotermele de adsorbţie a DDSNa pe cărbunele activ CAN din soluţie individuală (■) ºi din amestecurile acestuia cu colorantul roºu-purpuriu în raport molar (colorant la DDSNa) 1:1 (▲), 2:1 (●)

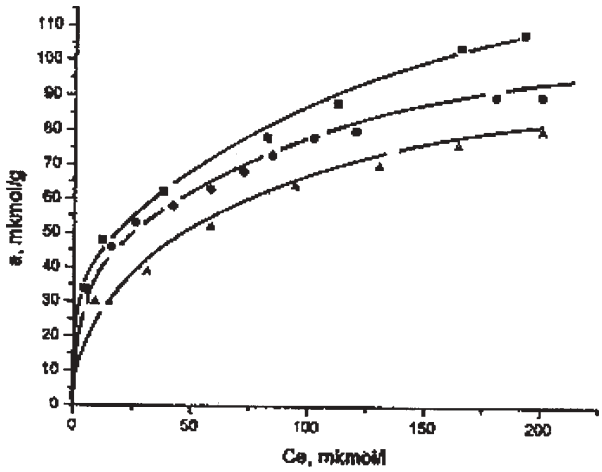


Fig.3a. Izotermele de adsorbţie a colorantului congo-roºu pe cărbunele activ CAN din soluţie individuală (■) ºi din amestecurile acestuia cu DDSNa în raport molar 2:1 (●), 1:1 (▲)

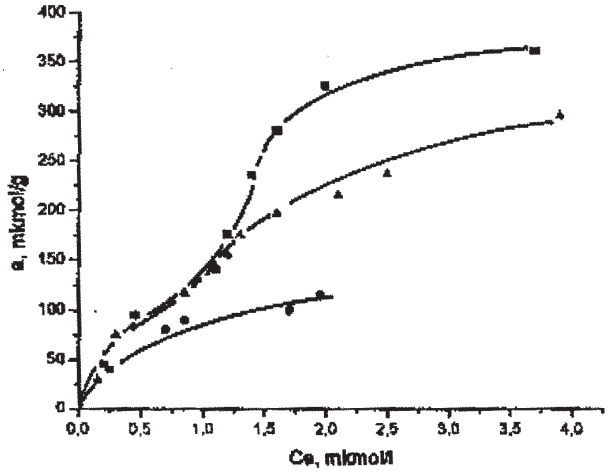


Fig.3 b. Izotermele de adsorbţie a DDSNa pe cărbunele activ CAN din soluţie individuală (■) ºi din amestecurile acestuia cu colorantul congo-roºu în raport molar (colorant la DDSNa) 1:1 (●), 2:1 (▲)

Pentru izotermele de adsorbţie ale sistemului colorant direct purpuriu - $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ pe cărbunele activ CAN (CAS-16) au fost calculate valorile adsorbţiei totale raportată la suma adsorbţiei componenţilor:

$$q = \frac{a_1 + a_2}{a_1^0 + a_2^0} \qquad (1)$$

(în care indexul „o” se referă la adsorbţia din soluţii individuale) pentru amestecul de adsorbaţi (1:1) la diferite valori ale gradului de umplere a volumului de adsorbţie $\Theta_{1,2}$. Gradul de umplere a volumului de adsorbţie $\Theta_{1,2}$. a fost determinat din relaţia:

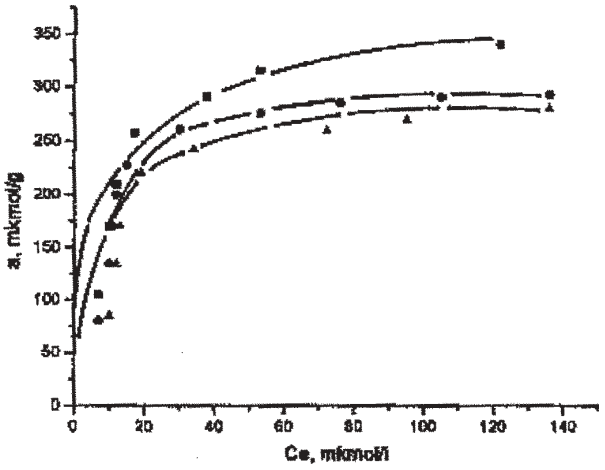


Fig.4a. Izotermele de adsorbţie a colorantului roºu-purpuriu pe cărbunele activ CAP din soluţie individuală (■) ºi din amestecurile acestuia cu DDSNa în raport molar 2:1 (•), 1:1 (▲).

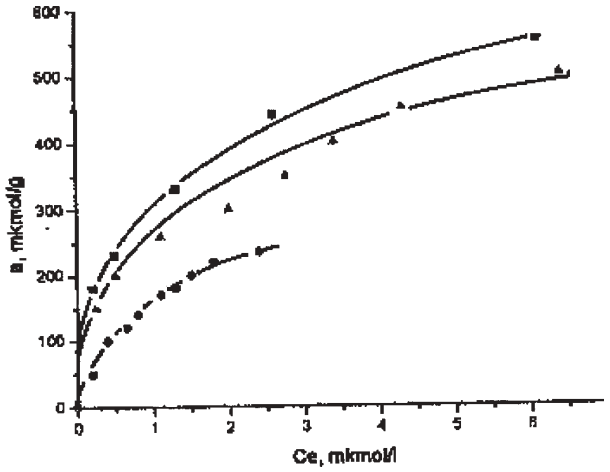


Fig. 4b. . Izotermele de adsorbţie a DDSNa pe cărbunele activ CAP din soluţie individuală (■) ºi din amestecurile acestuia cu colorantul roºu-purpuriu în raport molar (colorant la DDSNa) 1:1 (•), 2:1 (▲).

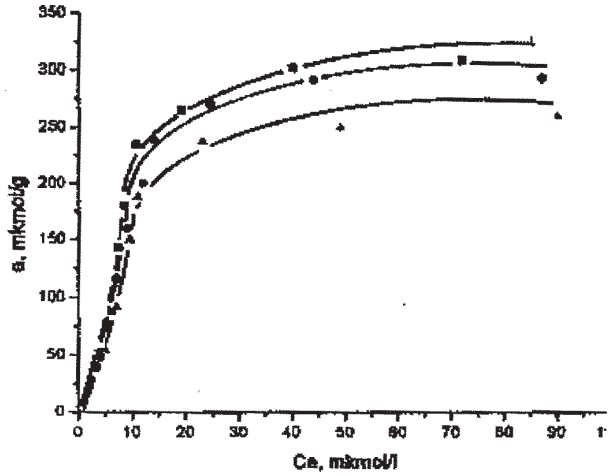


Fig. 5a. Izotermele de adsorbţie a colorantului congo-roºu pe cărbunele activ CAP din soluţie individuală (■) ºi din amestecurile acestuia cu DDSNa în raport molar 2:1 (•), 1:1 (▲)

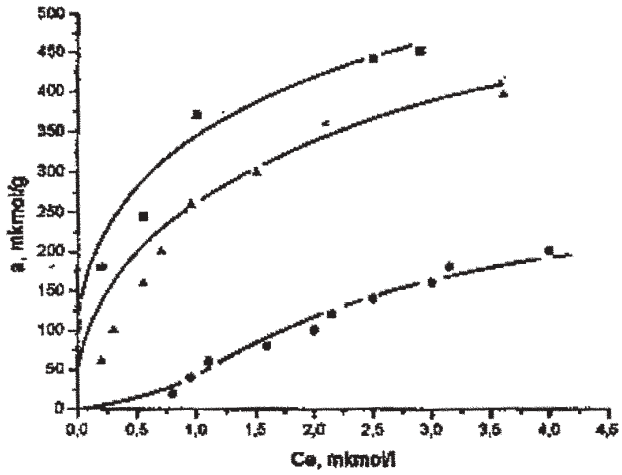


Fig. 5b. Izotermele de adsorbţie a DDSNa pe cărbunele activ CAP din soluţie individuală (■) ºi din amestecurile acestuia cu colorantul congo-roºu în raport molar (colorant la DDSNa) 1:1 (•), 2:1 (▲).

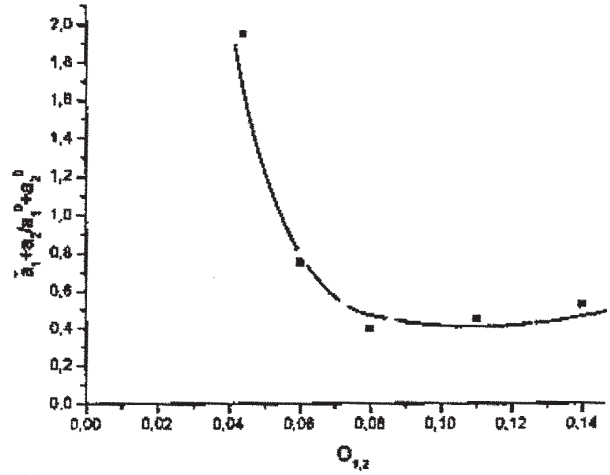


Fig. 6. Dependenţa $(a_1+a_2)/(a_1^0+a_2^0)$ de $\Theta_{1,2}$ pentru sistemul direct purpuriu – dodecilsulfat de sodiu.

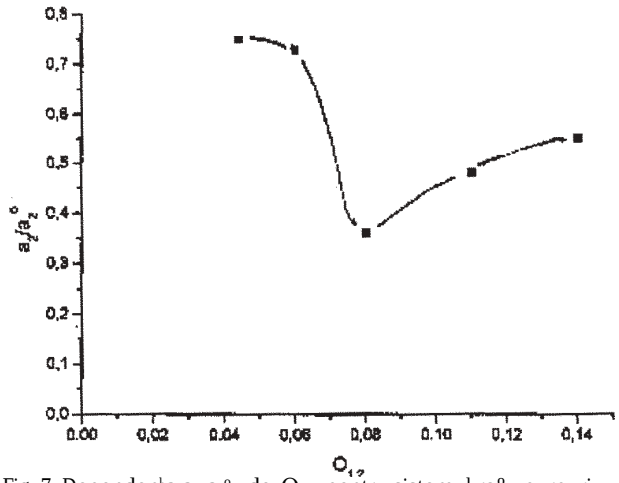
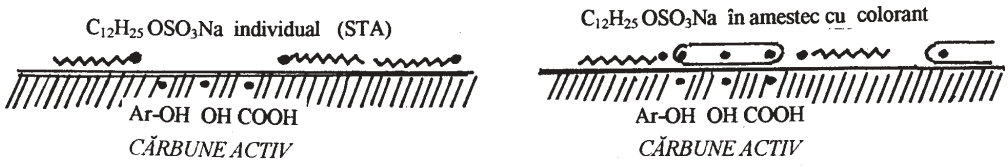


Fig. 7. Dependenţa a_2/a_2^0 de $\Theta_{1,2}$ pentru sistemul roºu purpuriu-dodecilsulfat de sodiu.

$$\Theta_{1,2}=\frac{a_1 v_1^* + a_2 v_2^*}{v_a} \qquad (2)$$

în care a_1 ºi a_2 sunt valorile adsorbţiei pentru colorant ºi substanţa tensioactivă (mmol/g) (direct purpuriu, $C_{12}H_{25}OSO_3Na$), respectiv v_1^* ºi v_2^* sunt volumele molare ale colorantului direct purpuriu ºi a substanţei tensioactive ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$) care sunt egale respectiv cu: v_1^*=0,368 cm^3/mmol, v_2^*=0,257 cm^3/mmol, v_a- volumul specific al spaţiului de adsorbţie (pentru cărbunele activ CAP (CAS-23) el este egal cu 0,45 cm^3/g). Dependenţa $(a_1+a_2)/(a_1^0+a_2^0)$ de $\Theta_{1,2}$ este prezentată în figura 6. Din această figură reiese că valoarea adsorbţiei totale se micºorează odată cu creºterea gradului de umplere a volumului de



Schema 1

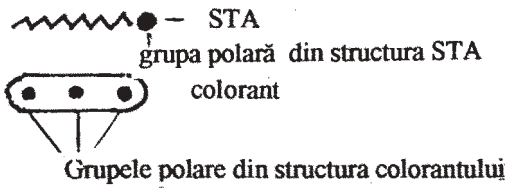


Fig.8 Schema procesului de interacţiune a moleculelor adsorbatului pe suprafaţa cărbunelui activ

adsorbţie până la anumite valori, după care această dependenţă este o linie dreaptă paralelă axei $\Theta_{1,2}$, a°a cum a fost obţinută pentru amestecurile de *p*-nitroanilină °i fenol, *p*-nitronilină °i anilină, p-nitroanilină °i *p*-cloranilină [5] la valori mai mari ale lui $\Theta_{1,2}$.

Nu se obţine o linie dreaptă paralelă axei $\Theta_{1,2}$ nici în cazul dependenţei a_2/a_2^o de $\Theta_{1,2}$ (fig.7).

Aceste rezultate pot fi explicate, în opinia noastră, prin formarea hemimicelelor $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ pe suprafaţa de contact a cărbunelui activ. Procesul, de regulă, are loc la concentraţii foarte mici de echilibru prin intermediul grupelor funcţionale de pe suprafaţa cărbunelui activ. De reţinut că în structura coloranţilor sunt grupe polare ($-SO_3Na$,-OH, $-NH_2$), capabile de a forma legături de hidrogen cu grupele funcţionale ale cărbunelui activ. Aceste interacţiuni pot avea influenţă asupra procesului de adsorbţie °i anume - o cre°tere a acesteia. Procesul de interacţiune a moleculelor de adsorbat pe suprafaţa adsorbantului poate fi redat prin schema 1 (fig.8).

Concluzii

S-a constatat că la concentraţii foarte mici de echilibru a dodecilsulfatului de sodiu, prin rolul pe care îl joacă grupele funcţionale de pe suprafaţa de contact a cărbunelui activ, pe suprafaţa adsorbantului se formează hemimicele.

S-a stabilit că dodecilsulfatul de sodiu favorizează interacţiunea dintre grupele polare din structura colorantului direct-purpuriu ($-SO_3N_a$,- OH.- NH_2) capabile de a forma legături de hidrogen cu grupele funcţionale de pe suprafaţa cărbunelui activ.

Bibliografie

1. FREUNDLICH, H., MASIUS, M. VAN BEMMELEN, F., 88, 1910, Chem. Z. bl., 1911, 1, 1943
2. DIN - IN - GU, FU - In. Scientis Sinica, 1957, p. 6.1.
3 IAÞEVSKAIA M,. U., ERMOLENCO, N. F., Sorbţia din soluţii pe polimeri °i cărbuni activi. Minsk. Editura Universităţii Bieloruse. 1961.15.
4. KOGANOVSCHI, A.M, LEVCENKO, T.M, KIRICENKO, B.A.,. Adsorbţia substanţelor dizolvate. Kiev. Naucova Dumca. 1977., p. 224
5. KOGANOVSCHI, A.M, KLIMENKO, N.A.,LEVCENKO, T.M., RODA I,.G., Adsorbţia substanţelor organice din apă. Leningrad. Chimia. 1990, p. 256
6. LURIE, IU.IU, Metodele unificate de analiză a apelor. Moscova. Chimia. 1973, p. 376

Intrat în redacţie: 11.09.2006

8. ÌÎÒÎÊ V.Å., ÎRLOV D.S. Vâdelenie vâsocooci°cennâh preparatov guminovâh kislot y mineralino-organiceskih soedinenii iz pocv metodom ih drobnogo osajdenia iz °celocnâh suspenzii. Dep. Ìîld. NIINTI, N 68, 1979
9. FOTESCU E., SANDU M., MAFTULEAC A., ROPOT V. Rezumatele celei a 25-a sesiune naþionala de chimie, 6-8 octombrie 1999, Cãlimãne°ti - Cãciulata (Vâlcea), România, p. 427
10. NAÊÀÌÎÒÎ K. IK spectrâ y spectrâ ÊR neorganiceskih y coordinaþionnâh soedinenii. Ì: Ìir, 1991
11. PIMENTEL J., ÌÀÊ-ÊÅLLAN Î. Vodorodnaia sviazi. Ì: Ìir, 1964
12. TAN K.N., McCREERY R.A. Proc. Intern. Clay Conf. (Mexico City, July, 1975), Illions: Appl. Publ. Ltd. Wilmette, 1975, p. 629
13. KODAMA H., SCHNITZER M. Soil Sci., **106**, No. 1, 1968, p. 73
14. INDRICIAN L.L., ÊÎNDRASI P.S., ÒÎÒÎÊ G.Ò., RUSSU V.I., ROPOT V.Ì., BÎLOTIN Î.À. Recomendaþii na primenenie bentonovâh glin ÌSSR dlia ocistki prorodnâh vod. Utverjdenâ Ìinisterstvom jili°cno-communalinogo hoziaistva ÌSSR. Êishinev: ªtiinþa, 1986

Intrat în redacþie: 24.11.2006