

**PROCEDEELE DE AGITARE ȘI CENTRIFUGARE – POSIBILE SURSE  
DE ERORI METODOLOGICE ÎN STUDIUL ADSORBȚIEI  
SUBSTANȚELOR DIN SOLUȚII**

*Alexei MAFTULEAC, Nina ȚÎMBALIUC*

*Institutul de Chimie al AȘM*

În lucrare a fost analizată informația privind metodele de studiere a adsorbției substanțelor din lichide pe diferiți adsorbant. În centrul atenției au fost condițiile de contactare și separare a fazelor (componentelor) sistemului de adsorbție. S-a observat că aceste condiții diferă foarte mult la diferiți cercetători, ceea ce creează dificultăți la compararea rezultatelor obținute de ei. A fost înaintată ideea că este necesară o unificare și optimizare a proceselor de contactare și separare a componentelor sistemului de adsorbție. În baza datelor noastre experimentale (adsorbția în câmp centrifugal), s-a presupus că aceste operațiuni pot fi o sursă de erori metodologice în studiul adsorbției.

**Cuvinte-cheie:** *adsorbție din soluții, agitare/centrifugare, erori metodologice, adsorbție centrifugală, Congo roșu, cărbune activ.*

**SHAKING AND CENTRIFUGATION PROCESSES – POSSIBLE SOURCES OF METHODOLOGICAL ERRORS IN THE STUDY OF ADSORPTION FROM SOLUTIONS**

The information regarding the methods of studying the adsorption of substances from liquids on different adsorbents has been analyzed. In the spotlight were the conditions of the contacting and separation of the phases (components) of the adsorption system. It was noted that these conditions vary greatly from different researchers, which makes difficult to compare the result obtained by them. The paper forward idea that is necessary to unify and optimize the contact and separation process of the component of adsorption system. Basing on our experimental data (adsorption in centrifugal field), we assume that these operations may be a source of methodological errors in the study of adsorption.

**Keywords:** *adsorption from solutions, shaking/centrifugation, methodological errors, centrifugal adsorption, Congo red, activated carbon.*

**Introducere**

Metodele de studiere a adsorbției substanțelor din soluții la utilizarea adsorbantilor minerali, carbonici sau de altă natură prevăd contactarea pe o anumită perioadă de timp a componentelor sistemului destinat studierii, până la atingerea echilibrului de adsorbție [9], în condiții statice sau la o agitare ușoară pe instalația-agitator. Această operațiune se efectuează în scopul creării unor condiții favorabile pentru difuzia moleculelor din soluție spre particulele de adsorbant, influențând astfel și asupra cineticii procesului de adsorbție. După atingerea echilibrului de adsorbție, pentru separarea adsorbantului epuizat de faza lichidă, sistemul de adsorbție este supus, de regulă, centrifugării, pentru ca apoi, în supranatant, să fie determinată concentrația de echilibru a substanței-adsorbat. În baza datelor experimentale se calculează valorile adsorbției specifice pentru un set de eșantioane, iar din ele se obține izoterma de adsorbție, care și caracterizează procesul de adsorbție propriu-zis.

Metodele de studiere a adsorbției substanțelor din gaze și lichide sunt utilizate în prezent nu doar de fizicieni și chimiști, ci și de ecologi, medici, biologi [5-7]. Reieșind, însă, din scopurile propuse, experimentele sunt efectuate în condiții specifice, ceea ce face dificilă compararea rezultatelor obținute de cercetători, mai ales ale celor care activează în domenii diferite.

**Rezultate și discuții**

Scopul prezentei lucrări a fost analiza condițiilor în care se studiază adsorbția unor substanțe bine cunoscute și compararea rezultatelor obținute de cercetători, punând în evidență modul de efectuare a unor sau altor operațiuni în procesul de studiere a adsorbției. La efectuarea analizei s-a operat cu așa indici ca tipul, intensitatea și durata operațiunii (stadiului) în cercetarea procesului de adsorbție. Informația obținută este prezentată în tabel.

Tabel

## Operațiuni ce necesită a fi efectuate în procesul de studiere a adsorbției din lichide

Operațiuni	Intensitatea	Timpul	Referința
Agitare Centrifugare	**	În 10...30 zile, agitat periodic	[16]
Centrifugare*	3000 rot/min.	15 min.	[13]
Agitare Centrifugare	120 rot/min. 14000 rot/min.	48 ore **	[5]
Centrifugare *	4500 rot/min.	10 min.	[9]
Agitare *	400...800 rot/min.	**	[7]
Agitare *	160 osc/min.	24 ore	[6]
Agitare Centrifugare	** 3000 rot/min.	12 ore 3 min.	[8]
Agitare Centrifugare	150 rot/min. 3000 rot/min.	24 ore 30 min.	[4]
Agitare Pauză Centrifugare	** - **	15 min. 30 min. 2-3 min.	[1]

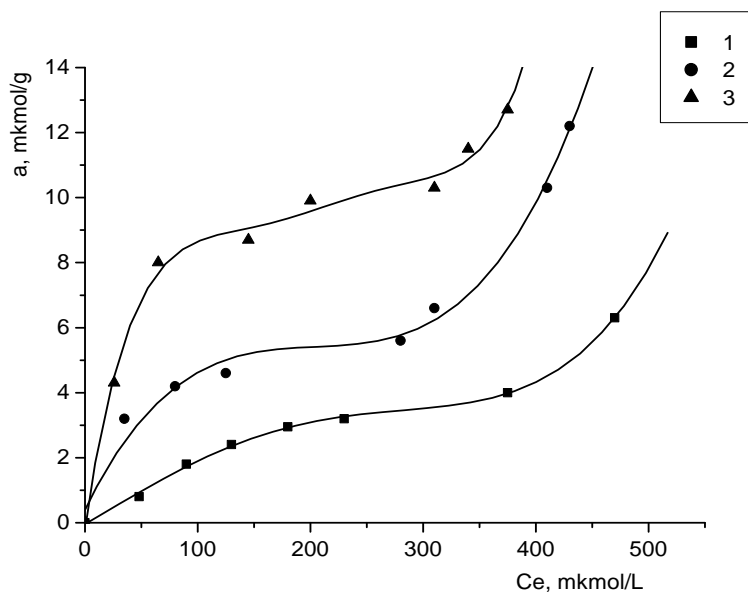
Notă: Informații despre o altă operațiune (\*) sau despre caracteristica respectivă (\*\*) lipsesc.

Tabelul reflectă diversitatea condițiilor de efectuare a cercetărilor și faptul că, uneori, nu este respectată chiar necesitatea de a informa clar în ce condiții au fost efectuate cercetările. Este, însă, cunoscut că adsorbția depinde de mai mulți factori – temperatură, intensitatea și durata agitării sistemului de adsorbție, gradul de dispersie a adsorbantului ș.a. [3].

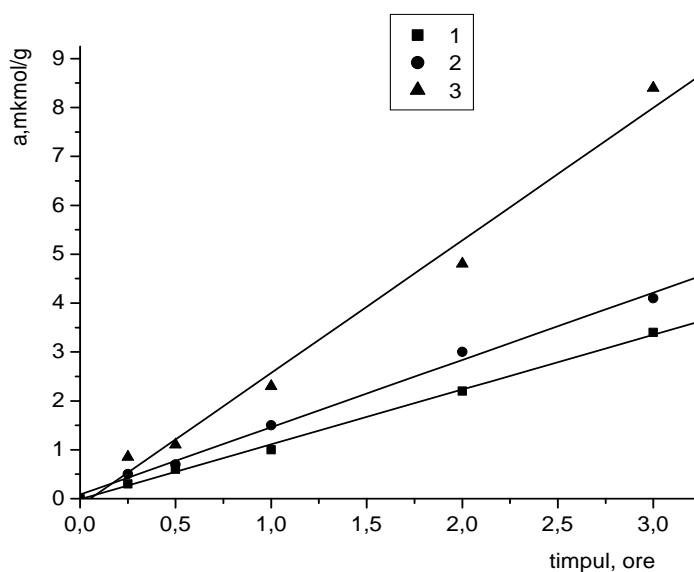
Experimentele efectuate, având ca scop studierea adsorbției în câmp centrifugal, au demonstrat că la centrifugarea eșantioanelor, în dependență de viteza de rotație și durata procesului, au loc așa fenomene ca ridicarea temperaturii (1...10°C) în probe și intensificarea adsorbției de circa 2...3 ori [2], față de cea efectuată în condiții statice. Ridicarea temperaturii, însă, mărește viteza reacțiilor chimice [4]; ca urmare, pot avea loc schimbări necontrolate în sistemul studiat, iar mărirea adsorbției la centrifugare conduce la furnizare de date eronate referitor la valoarea adsorbției, considerate ca fiind corecte (în condițiile planificate, dar nu în cele reale). Pentru a clarifica în ce măsură influențează condițiile de centrifugare asupra valorii adsorbției, au fost efectuate cercetări suplimentare. În calitate de adsorbant a fost utilizat cărbune activ medicinal, iar ca substanță-adsorbat – colorantul Congo roșu. Caracteristicile cărbunelui activ, obținute prin metoda adsorbției azotului, sunt următoarele: suprafața totală sorbtivă  $S=712,4 \text{ m}^2/\text{g}$ , volumul porilor  $V_s=0,429 \text{ cm}^3/\text{g}$ , raza lor efectivă ( $R_{ef}$ ) fiind cuprinsă între 0,2-0,8, 1,2-1,3 și 1,8-2,2 nm. Distribuirea porilor cărbunelui după dimensiuni este în aceeași ordine, adică structura adsorbantului conține preponderent micropori.

Colorantul Congo-roșu se caracterizează ca având inele benzenice și grupe de N=N, NH<sub>2</sub> și SO<sub>3</sub>Na [8], dimensiunile moleculei (lungimea, lățimea, grosimea, nm) fiind 2,85x0,90x0,37 [1], masa moleculară relativă – respectiv, 696,663.

Procesul de adsorbție a fost efectuat contactând cărbunele activ cu soluții de colorant, în păhare de sticlă amplasate în cuiburile rotorului centrifugii T52.1 (Germania). Viteza de rotație era programată și vizualizată cu ajutorul tahometrului centrifugii, iar durata procesului controlată cu un secundometru. După expirarea timpului de contactare, rotorul centrifugii era oprit, iar soluția-reziduu din păhare – separată. În soluții, până la și după adsorbție, erau măsurate concentrațiile colorantului, utilizând în acest scop spectrofotometrul JENWAY 6505 (numărul de undă – 505 nm, cuveta – 1 cm). În baza diferenței concentrației soluției până la și după contactarea cu adsorbantul era calculată valoarea adsorbției specifice și obținută izoterma adsorbției. Rezultatele sunt prezentate în Figura 1. După cum se observă din această figură, izotermele de adsorbție obținute în câmp centrifugal sunt asemănătoare celor de tipul II după clasificarea BDDT (Brunauer, Demmis, Teller). Până la concentrații medii de echilibru (200-300 mkmol/L) ele caracterizează procesul ca fiind o adsorbție a moleculelor neasociate. La mărirea concentrației colorantului are loc asocierea moleculelor lui în micelii, care, fiind adsorbite de către cărbune, duc la creșterea valorii adsorbției.



**Fig.1.** Adsorbția colorantului Congo roșu pe cărbune activ în condiții de centrifugare, 4000 rot/min.; durata procesului (1,2,3), respectiv, una, două și trei ore.



**Fig.2.** Dependența adsorbției colorantului Congo roșu la centrifugare de viteza rotorului centrifugii: 1,2 și 3 corespund vitezelor 0 (static), 1500, și 4000 rot/min. Valorile adsorbției sunt exprimate pentru concentrația de echilibru 100 mkmol/L.

Procesul de adsorbție depinde de durata centrifugării (Fig.1 și 2). La o durată relativ mică a procesului (câteva zeci de minute) și la concentrații ale adsorbatului de până la circa 100 mkmol/L, la „începutul” izotermei această dependență este practic liniară. Din Figura 2 observăm că valoarea adsorbției depinde în mare măsură de viteza de rotație – turația rotorului centrifugii, fapt ce se explică prin creșterea considerabilă (de sute și mii de ori) a presiunii în lichidul centrifugat. Aceasta, însă, cauzează o împingere forțată a moleculelor colorantului în porii adsorbantului, influențând în așa mod cinetica procesului de adsorbție. Din datele prezentate se observă o clară dependență a adsorbției de modul de efectuare a cercetărilor experimentale, îndeosebi la executarea operațiunilor considerate ca auxiliare, deci neesențiale. Dacă analizăm datele prezentate în tabel și la informația prezentată de ele adăugăm diversitatea proprietăților fizico-chimice ale adsorbantilor (fie chiar și de aceeași natură), atunci intervalul posibilelor erori impresionează.

În opinia noastră, condițiile de agitare și centrifugare sunt factori importanți și trebuie luați în considerare în procesul de studiere a adsorbției substanțelor din soluții. Astfel, aceste procedee pot deveni surse de erori metodologice în cercetări.

### Concluzii

Din cele expuse pot fi formulate următoarele concluzii:

1. Este necesară o unificare și optimizare a operațiunilor de tipul agitării, centrifugării ș.a., deoarece ele pot influența fiabilitatea datelor obținute experimental.

2. Erorile ce pot apărea la agitare și/sau separare în procesul de studiere a adsorbției depind de durata de expunere a eșantioanelor operațiunilor respective, precum și de intensitatea acestora. Probabil, ar putea fi elaborate condiții optime de efectuare a acestor procedee, care apoi să fie unanim recunoscute și utilizate în cercetări, dar aceste aspecte ale problemei deocamdată n-au fost puse în discuție.

### Bibliografie:

1. LUPAȘCU, T. *Cărbuni activi din materii prime vegetale*. Chișinău: Știința, 2004. 129 p.
2. MAFTULEAC, A., ȚÎMBALIUC, 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.
3. КЕРДИВАРЕНКО, М. *Молдавские природные адсорбенты и технология их применения*. Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. 191 с.
4. ЛЕВЧЕНКО, С. *Физическая и коллоидная химия. Ч. 2. Химическая кинетика и катализ*. Ростов-на-Дону: Ростовский госуниверситет, 2004, с.13-17. (bookre. Org/reader?file=13397168&pg=13)
5. ЛЕРНЕР, М., БАКИНА, О., ГЛАЗКОВА, Е. и др. Адсорбция микроорганизмов и бактериального эндотоксина на модифицированных полимерных волокнах. В: *Перспективные материалы*, 2011, №3, с.53-58.
6. САРТАКОВ, М. Адсорбционная способность гуминовых кислот торфов среднего Приобья. В: *Вестник Алтайского государственного аграрного университета*, 2011, №4(78), с.60-64.
7. СЕРОВА, А., ПЕХЕНЬКО, В., ТИХОНОВА, И. и др. Адсорбционная и поглощательная способность материала, включающего наноструктурный оксигидроксид алюминия. *Сибирский медицинский журнал* (Томск), 2012, т.27, вып.2, с.127-130.
8. *Химический энциклопедический словарь* (ред. Кнунянц И.П.). Москва: Советская Энциклопедия, 1983, с.271-272.
9. *Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии* (под ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга). Москва: Изд-во МГУ, 1973, с.382- 400; 2-ое издание, 1990 (ред. Ю.С. Никитин и Р.С. Петрова), с.256-265.

Prezentat la 14.06.2013