

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE

TEZĂ DE DOCTORAT

Rezumat

***OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR
RĂȘINI SCHIMBĂTOARE DE IONI
FUNCȚIONALIZATE
CU GRUPE FORMATOARE DE COMPLECȘI,
PRIN PROCESSE DE SCHIMB IONIC***

Conducător științific

Prof. Dr. Luminița Vlădescu

Doctorand

Cristian Radu

2012

CUPRINS

Capitolul I: RĂȘINI SCHIMBĂTOARE DE IONI MODIFICATE CU

REACTIVI ORGANICI	1
I.1. Stabilitatea rășinilor schimbătoare de ioni cu grupe formatoare de complecși	2
I.2. Studii de literatură privind obținerea rășinilor schimbătoare de ioni cu grupări formatoare de complecși	2
I.3. Studii privind factorii care influențează sorbția reactivului într-o rășină schimbătoare de ioni	2
I.4. Modele de sorbție bazate pe echilibre de sorbție - desorbție și date cinetice folosite în studiul proceselor de obținere a rășinilor cu grupe formatoare de complecși	3

Capitolul II: ELABORAREA UNOR METODEDE SPECTROMETRICE DE DETERMINARE CANTITATIVĂ A IONILOR DE Fe (III), Cu (II) ȘI U(VI) FOLOSIND REACTIVUL GALBEN ACID CROMATABIL

.....	3
II.1. Studiul interacției dintre ionii de Fe(III) și reactivul Galben acid cromatabil prin spectrometrie de absorbție moleculară	4
II.1.1. Influența parametrilor experimentali asupra spectrului de absorbție	4
II.1.1.1. Variația absorbanței cu lungimea de undă	4
II.1.1.2. Influența pH-ului asupra absorbanței	4
II.2.2. Determinarea raportului de combinare	5
II.1.3. Determinarea constantei de stabilitate a complexului format de ionii de Fe(III) cu reactivul Galben acid cromatabil prin metoda seriilor de soluții neizomolare	5
II.1.4. Determinarea parametrilor de performanță ai metodei de determinare spectrometrică a fierului (III) folosind reactivul Galben acid cromatabil.	5
II.2. Studiul interacției dintre ionii de Cu(II) și reactivul Galben acid cromatabil prin spectrometrie de absorbție moleculară	6
II.2.1. Influența parametrilor experimentali asupra spectrului de absorbție	6
II.2.1.1. Variația absorbanței cu lungimea de undă	6

II.2.1.2. Influența pH-ului asupra formării complexului	6
II.2.2. Determinarea raportului de combinare	7
II.2.3. Determinarea constantei de stabilitate a complexului format de ionii de Cu(II) cu reactivul Galben acid cromatabil prin metoda seriilor de soluții neizomolare.....	7
II.2.4. Determinarea parametrilor de performanță ai metodei de determinare spectrometrică a cuprului (II) folosind reactivul Galben acid cromatabil.	7
II.3. Studiul interacției dintre ionii de UO_2^{2+} și reactivul Galben acid cromatabil prin spectrometrie de absorbție moleculară.....	8
II.3.1. Influența parametrilor experimentali asupra spectrului de absorbție.....	8
II.3.1.1. Variația absorbanței cu lungimea de undă.....	8
II.3.1.2. Influența pH-ului asupra formării complexului	8
II.3.2. Determinarea raportului de combinare	9
II.3.3. Determinarea constantei de stabilitate a complexului format de ionii de U(VI) cu reactivul Galben acid cromatabil prin metoda seriilor de soluții neizomolare.....	9
II.3.4. Determinarea parametrilor de performanță ai metodei de determinare spectrometrică a ionilor UO_2^{2+} folosind reactivul Galben acid cromatabil.	9
<i>Capitolul III: OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA UNEI RĂȘINI FUNCȚIONALIZATE PRIN ÎNCĂRCAREA RĂȘINII AMBERLITE IRA 400 CU REACTIVUL GALBEN ACID CROMATABIL</i>	10
III.1. Determinarea spectrometrică a concentrației de reactiv Galben acid cromatabil din soluție.	10
III.2. Studiul echilibrelor de distribuție în sisteme soluție de colorant- rășină schimbătoare de ioni.....	11
III.2.1. Influența timpului de agitare asupra fixării reactivului în rășină.....	11
III.2.2. Influența cantității de reactiv din soluție asupra fixării lui în rășină	12
III.2.3. Influența acidității soluției asupra desorbției colorantului din rășina încărcată cu reactiv	14
III.2.4. Experiențe de schimb ionic privind fixarea ionilor de Fe(III) în rășina funcționalizată cu reactiv Galben acid cromatabil.	15

III.2.5. Influența acidității asupra desorbției ionilor de Fe(III) din rășina chelatizantă.....	15
III.3. Izoterme de distribuție.....	16
III.3.1. Modelul izotermei de adsorbție Langmuir	17
III.3.2. Modelul izotermei de adsorbție Freundlich.....	19
III.3.3. Modelul izotermei de adsorbție Dubinin-Radushkevich	20
III.3.4. Modelul izotermei de adsorbție Temkin-Pyzhev.....	21
<i>Capitolul IV: OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA UNEI RĂȘINI FUNCȚIONALIZATE CU UN REACTIV AZOPIRAZOLONIC</i>	21
IV.1. Stabilirea condițiilor optime de lucru pentru determinarea spectrometrică a concentrației de reactiv din soluție.	22
IV.2. Experimente privind sorbția reactivului din soluție în rășini schimbătoare de anioni.....	23
IV.2.1. Influența timpului de agitare asupra fixării reactivului în rășină	23
IV.2.2. Influența cantității de reactiv asupra fixării lui în rășină.....	24
IV.2.3. Influența gradului de reticulare asupra fixării reactivului în rășina schimbătoare de anioni	24
IV.2.4. Influența acidității soluției asupra desorbției reactivului din rășină.....	25
IV.2.4.1. Folosirea unor soluții apoase de HCl de diferite concentrații	25
IV.2.4.2. Folosirea unor soluții apoase de NaOH de diferite concentrații	26
<i>Capitolul V: STUDIUL RETENȚIEI COLORANTULUI TELON BROWN 3G ÎN RĂȘINI SCHIMBĂTOARE DE ANIONI</i>	27
V.1. Stabilirea condițiilor optime de lucru pentru determinarea spectrometrică a concentrației de colorant Telon Brown din soluție.	28
V.2. Studiul sorbției colorantului în rășina schimbătoare de anioni	29
V.2.1. Influența timpului de contact între rășină și soluția de colorant Telon Brown asupra fixării reactivului în rășină.....	29
V.2.2. Influența dimensiunilor particulelor de rășină asupra fixării colorantului în rășina schimbătoare de anioni.	30

V.2.3. Influența gradului de reticulare asupra fixării colorantului în rășină	31
V.2.4. Influența acidității soluției asupra desorbției colorantului din rășină	32
V.3. Izoterme de distribuție.....	32
V.3.1. Modelul izotermei de adsorbție Langmuir	33
V.3.2. Modelul izotermei de adsorbție Freundlich.....	34
V.3.3. Modelul izotermei de adsorbție Dubinin-Radushkevich	35
V.3.4. Modelul izotermei de adsorbție Temkin-Pyzhev.....	36
V.4. Studii cinetice	37
Concluzii	40
Bibliografie (selecție).....	47

Capitolul I

RĂȘINI SCHIMBĂTOARE DE IONI MODIFICATE CU REACTIVI ORGANICI

În ciuda progreselor importante realizate în analiza instrumentală a elementelor aflate în concentrații de urme, procedeele de preconcentrare și separare ale analiților din matrice sunt încă indispensabile. Procedeele de preconcentrare bazate pe sorbție solid – lichid sunt considerate, de unii specialiști superioare celor bazate pe extracția lichid – lichid datorită simplității, rapidității și capacității lor de a da factori de preconcentrare ridicați. Sorbenții obținuți prin imobilizarea agenților chelatizanți pe suporturi solide s-au dovedit a fi foarte utili în preconcentrarea metalelor aflate în concentrații de urme în diferite tipuri de matrici.

Rășinile schimbătoare de ioni sunt bine cunoscute pentru soluțiile pe care le oferă în rezolvarea problemelor apărute la separarea amestecurilor complexe care conțin cationi metalici. În ultimii ani, utilizarea reactivilor chelatizanți în separarea și concentrarea ionilor metalici, cu rășini schimbătoare de ioni obișnuite, constituie o metoda des folosită. Printre reactivii care formează combinații complexe, cei organici sunt cei mai potriviți datorită selectivității lor.

Rășinile schimbătoare de anioni obișnuite pot fi transformate în diferite tipuri de rășini funcționalizate fie prin sinteză, fie doar prin agitare cu soluție apoasă de reactiv. În vederea obținerii rășinilor complexante prin schimb ionic sau prin adsorbție fizică, se folosesc două metode: metoda statică și metoda dinamică.

Câțiva autori au discutat mecanismele încărcării cu liganzi a rășinilor funcționalizate. Din studiile efectuate, se poate concluziona că în retenția reactivilor chelatizanți pe substrat polimeric, în vederea obținerii rășinilor complexante, în general, sunt implicate mecanisme de schimb ionic și/sau adsorbție [Olbrych-Sleszynska, 1998].

I.1. Stabilitatea rășinilor schimbătoare de ioni care conțin grupe funcționale formatoare de complecși

Stabilitatea rășinilor chelatizante poate fi studiată spectrofotometric prin măsurarea concentrației de reactiv complexant trecut în efluent atunci când rășina este tratată cu un eluent. S-a studiat stabilitatea rășinilor complexante în prezența soluțiilor de acizi, de baze și de săruri.

I.2. Studii de literatură privind obținerea rășinilor schimbătoare de ioni cu grupe funcționale formatoare de complecși

O sinteză a datelor din literatură privind obținerea și caracterizarea unor rășini schimbătoare de ioni cu grupe formatoare de complecși, este prezentată în tabelul 1.1.

I.3. Studii privind factorii care influențează sorbția reactivului într-o rășină schimbătoare de ioni

În acest subcapitol sunt prezentate rezultatele unor studii în care a fost evaluat potențialul de sorbție al unor rășini schimbătoare de anioni pentru tratarea soluțiilor apoase ale reactivilor și coloranților organici. Sorbția este afectată de diferiți parametri cum ar fi timpul de contact, concentrația inițială de reactiv, viteza de agitare, temperatura, pH-ul, dimensiunile particulelor de rășină și gradul de reticulare al rășinii.

Cantitatea de reactiv reținută în rășină crește odată cu creșterea timpului de contact al fazelor, cu creșterea concentrației de reactiv din soluție și cu scăderea dimensiunilor particulelor de rășină. Diferențele între vitezele de agitare determină modificarea cineticii de sorbție deoarece grosimea filmului de lichid care înconjoară particulele se schimbă.

Capacitatea de sorbție crește odată cu temperatura. Sorbția coloranților este favorizată de creșterea temperaturii datorită creșterii mobilității moleculelor de reactiv odată cu temperatura.

Pe baza influenței pH-ului soluției asupra sorbției reactivilor organici ionici în rășina, se poate spune dacă mecanismul de schimb ionic este unul predominant. Alte mecanisme, ca de exemplu repulsiile dintre moleculele de reactiv și/sau dintre matricea rășinii și reactiv joacă un rol foarte important în fixarea reactivilor în/ pe sorbenți. Apariția dublelor legături mărește interacția dintre colorant și matricea schimbătorului de anioni. Adsorbția fizică și forțele de

dispersie de tip π - π pot rezulta din natura aromatică a rășinii și a reactivului/ colorantului [Wawrzciewicz, 2010a].

I.4. Modele de sorbție bazate pe echilibre de sorbție și date cinetice folosite în studiul proceselor de obținere a rășinilor cu grupe formatoare de complecși

Izotermele de sorbție caracterizează modul în care substanța sorbită interacționează cu sorbentul și furnizează informații cu privire la natura interacțiilor dintre rășină și reactiv. Dintre acestea, cele mai folosite au fost modelele Langmuir, Freundlich, și Dubinin Radushkevich [Tan, 2008; Lata, 2008; Bekci, 2008; Hameed, 2009]. Bazându-se pe energia liberă medie a adsorpției, teoria Dubinin permite să se poată prevedea tipul de sorbție: fizică (1-8 kJ/mol), prin schimb ionic (9-16 kJ/mol) sau chimică (>16 kJ/mol) [Ada, 2009].

Modelele Lagergren și Ho, și modelul difuziei intraparticulă Weber Morris au fost comparate cu datele experimentale obținute la sorbția coloranților în rășină Amberlite FPA 51 [Tan, 2008; Lata, 2008; Bekci, 2008; Hameed, 2009].

În partea teoretică a tezei sunt prezentate și discutate articolele care se referă la studii de echilibru de sorbție – desorbție și cinetice în sisteme colorant de sinteză / rășină schimbătoare de ioni.

Capitolul II

ELABORAREA UNOR METODE SPECTROMETRICE DE DETERMINARE CANTITATIVĂ A IONILOR DE Fe (III), Cu (II) ȘI U(VI) FOLOSIND REACTIVUL GALBEN ACID CROMATABIL

În această capitol sunt prezentate rezultatele unui studiu spectrometric privind interacțiile dintre cationii Fe^{3+} , Cu^{2+} , UO_2^{2+} și sarea disodică a acidului 2-hidroxi-5-[(4-sulfofenil)azo]-benzoic (cunoscut și sub denumirile de Galben acid cromatabil sau Solocrom Galben 2GS), notat în continuare GAC [Radu, 2009; Radu 2012c; Vlădescu și Radu, 2012]. Formula reactivului este prezentată în figura 2.1.

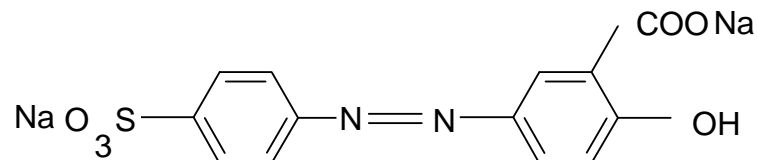


Fig. 2.1: Formula reactivului Galben acid cromatabil.

II.1. Studiul interacției dintre ionii de Fe(III) și reactivul Galben acid cromatabil prin spectrometrie de absorbție moleculară [Radu, 2009].

II.1.1 Influența parametrilor experimentali asupra spectrului de absorbție

Influența pH-ului, a cantității de reactiv organic GAC și a concentrației de cationi de Fe(III) asupra variației absorbției cu lungimea de undă a fost studiată pentru a se stabili condițiile optime de lucru pentru determinarea spectrometrică a fierului (III).

II.1.1.1 Variația absorbției cu lungimea de undă

Variația absorbției în funcție de lungimea de undă, a fost studiată prin trasarea spectrelor de absorbție: a soluției care conține compusul format, față de proba martor reactiv și ale soluțiilor care conțin compus și respectiv reactiv, față de apă. Spectrele din fig. 2.2 arată că la lungimea de undă de 490 nm soluția care conține fier (III) și reactiv prezintă un maxim de absorbție, în timp ce soluția care conține numai reactiv are o absorbție scăzută, ceea ce impune ca măsurările de absorbție să se facă la $\lambda = 490$ nm numai față de probă martor care conține reactiv.

II.1.1.2 Influența pH-ului asupra absorbției

S-a măsurat absorbția fiecărei soluții care conținea aceeași concentrație de ioni de Fe(III) și 4 mL reactiv GAC dar pH-uri diferite, la $\lambda = 490$ nm față de o probă martor care a conținut 4 mL GAC 10^{-3} M în soluție având același pH ca și proba. Graficul prezentat în fig. 2.3 a arătat că absorbția soluției de complex crește odată cu creșterea pH-ului, atinge valoarea maximă în domeniul 2,79 - 2,99 după care scade. În continuare, s-a lucrat cu soluție de reactiv 10^{-3} M în domeniul de pH 2,5 - 3,0.

II.2.2 Determinarea raportului de combinare

Pentru determinarea raportului de combinare Fe(III): GAC s-au folosit metodele: titrarea spectrofotometrică a fierului (III) cu reactiv, titrarea spectrofotometrică a reactivului cu Fe(III) și metoda seriilor de soluții izomolare.

Toate cele trei metode au condus la concluzia că ionii de Fe(III) formează cu reactivul GAC în condițiile date un complex în raportul Fe:GAC de 1:2.

II.1.3 Determinarea constantei de stabilitate a complexului format de ionii de Fe(III) cu reactivul GAC prin metoda seriilor de soluții neizomolare.

Datele experimentale și cele obținute prin metoda grafică au permis calcularea valorii constantei totale de stabilitate $\beta_s = 3,023 \cdot 10^5 \pm 1,55 \cdot 10^5 \text{ L}^2/\text{mol}^2$.

II.1.4. Determinarea parametrilor de performanță ai metodei de determinare spectrometrică a fierului (III) folosind reactivul Galben acid cromatibil.

Pentru validarea metodei s-au determinat parametri de performanță: domeniul de liniaritate, acuratețea și precizia, LOQ și LOD, din datele experimentale conform prevederilor internaționale [ICH Q2A, 1994; ICH Q2B, 1996].

Ecuția dreptei de etalonare este: $A = 0,0045 + 0,0688 C$,

unde: A = absorbanța probei la $\lambda = 490 \text{ nm}$; C = concentrația soluției.

Coeficientul de corelație al dreptei de etalonare are valoarea $R = 0,9997$.

Coeficientul molar de absorbantă a fost calculat ca fiind: $\varepsilon = 3750 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

II.1.5. Interferențe

Pentru a se stabili posibilele interferențe, s-au înregistrat spectrele UV-VIS pentru soluții ce conțineau următorii cationi: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} , în condițiile de lucru stabilite ca optime pentru determinarea fierului (III) (fig. 2.9). Efectul ionilor potențial intrefrenți asupra determinării fierului (III) cu reactivul organic GAC la $\lambda = 490 \text{ nm}$ în domeniul de pH 2,79-3,00 a fost studiat prin adăugarea unor concentrații cunoscute din fiecare ion unei soluții cu o concentrație de Fe(III) de 4,46 mg/L. S-a constatat că ionii de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} nu interferează atunci când se găsesc într-o concentrație

mai mică sau egală cu cea a fierului (III). Ionii de Fe(II) nu interferă nici atunci când se găsesc într-o concentrație de 2 ori mai mare decât cea a Fe(III). Ionii Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} nu interferă deloc.

II.2. Studiul interacției dintre ionii de Cu(II) și reactivul Galben acid cromatabil prin spectrometrie de absorbție moleculară [Vlădescu și Radu, 2012].

II.2.1 Influența parametrilor experimentali asupra spectrului de absorbție

Influența pH-ului, a cantității de reactiv organic și a concentrației de cationi de Cu(II) asupra absorbției au fost studiate pentru a se stabili condițiile optime de lucru pentru determinarea cuprului (II).

II.2.1.1 Variația absorbției cu lungimea de undă

Variația absorbției în funcție de lungimea de undă, a fost studiată prin trasarea spectrelor de absorbție: a soluției care conține compusul format, față de proba martor reactiv GAC și ale soluțiilor care conțin compus și respectiv reactiv, față de apă. Spectrele din fig. 2.10 arată că la lungimea de undă de 435 nm soluția care conține cupru (II) și reactiv prezintă un maxim de absorbție, în timp ce soluția care conține numai reactiv are o absorbție scăzută, ceea ce impune ca măsurările de absorbție să se facă la $\lambda = 435$ nm numai față de probă martor care conține reactiv.

II.2.1.2 Influența pH-ului asupra formării complexului

S-a măsurat absorbția fiecărei soluții care conținea aceeași concentrație de ioni de Cu(II) și 4 mL reactiv GAC dar pH-uri diferite, la $\lambda = 435$ nm față de o probă martor care a conținut 4 mL GAC 10^{-3} M în soluție având același pH ca și proba. Graficul prezentat în fig. 2.11 a arătat că absorbția complexului crește odată cu creșterea pH-ului, atinge valoarea maximă în domeniul 6,30-9,43 după care scade. În continuare, s-a lucrat cu soluție de reactiv 10^{-3} M în domeniul de pH 6,30-7,00.

II.2.2 Determinarea raportului de combinare

Pentru determinarea raportului de combinare Cu(II):GAC s-au folosit metodele: titrarea spectrofotometrică a Cu(II) cu reactiv, titrarea spectrofotometrică a reactivului cu Cu(II) și metoda seriilor de soluții izomolare.

Toate cele trei metode au condus la concluzia că ionii de Cu(II) formează cu reactivul GAC în condițiile date un complex în raportul Cu: GAC de 1:2.

III.2.3 Determinarea constantei de stabilitate a complexului format de ionii de Cu(II) cu reactivul GAC prin metoda seriilor de soluții neizomolare.

Datele experimentale și cele obținute prin metoda grafică au permis calcularea valorii constantei totale de stabilitate $\beta_s = 1,58 \times 10^6 \pm 0,4 \times 10^6 \text{ L}^2/\text{mol}^2$.

II.2.4. Determinarea parametrilor de performanță ai metodei de determinare spectrometrică a cuprului (II) folosind reactivul Galben acid cromatabil.

Pentru validarea metodei s-au determinat parametri de performanță cum sunt : domeniul de liniaritate, acuratețea și precizia, LOQ și LOD, din datele experimentale conform prevederilor internaționale [ICH Q2A, 1994; ICH Q2B, 1996].

Ecuția dreptei de etalonare este: $A = 0,0369 + 0,1177 \cdot C$,

unde: A = absorbanța probei la $\lambda = 435 \text{ nm}$; C = concentrația soluției .

Coeficientul de corelație al dreptei de etalonare are valoarea $R = 0,9908$.

Coeficientul molar de absorbantă a fost calculat ca fiind: $\epsilon = 9197,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

II.2.5. Interferențe

Pentru a se stabili posibilele interferențe, s-au înregistrat spectrele UV-VIS pentru soluții ce conțineau următorii cationi: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} , în condițiile de lucru stabilite ca optime pentru determinarea cuprului (II) (fig. 2.17). Efectul ionilor potențial intrefrenți asupra determinării cuprului (II) cu reactivul organic GAC la $\lambda = 435 \text{ nm}$ în domeniul de pH 6,30-7,00 a fost studiat prin adăugarea unor concentrații cunoscute din fiecare ion unei soluții cu o concentrație de Cu(II) de 1,0 mg/L. S-a constatat că ionii de Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , nu interferează atunci când se găsesc într-o concentrație mai mică

sau egală cu cea a cuprului (II). Ionii de $(\text{UO}_2)^{2+}$ și Fe^{3+} , aflați în concentrație mai mare sau egală cu cea a ionilor de Cu(II) măresc absorbanta soluției la $\lambda = 435 \text{ nm}$. Ionii Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} nu interferă deloc.

II.3. Studiul interacției dintre ionii de UO_2^{2+} și reactivul Galben acid cromatabil prin spectrometrie de absorbție moleculară [Radu, 2013].

II.3.1 Influența parametrilor experimentali asupra spectrului de absorbție

Influența pH-ului, a cantității de reactiv organic și a concentrației de cationi de UO_2^{2+} asupra absorbției au fost studiate pentru a se stabili condițiile optime de lucru pentru determinarea uraniului.

II.3.1.1 Variația absorbției cu lungimea de undă

Variația absorbției în funcție de lungimea de undă, a fost studiată prin trasarea spectrelor de absorbție: a soluției care conține compusul format, față de proba martor reactiv GAC și ale soluțiilor care conțin compus și respectiv reactiv, față de apă. Spectrele din fig. 2.18 arată că la lungimea de undă de 397 nm soluția care conține UO_2^{2+} și reactiv prezintă un maxim de absorbție, în timp ce soluția care conține numai reactiv are o absorbantă scăzută, ceea ce impune ca măsurările de absorbantă să se facă la $\lambda = 397 \text{ nm}$ numai față de probă martor care conține reactiv.

II.3.1.2 Influența pH-ului asupra formării complexului

S-a măsurat absorbanta fiecărei soluții care conținea aceeași concentrație de ioni de UO_2^{2+} și 4 mL reactiv GAC dar pH-uri diferite, la $\lambda = 397 \text{ nm}$ față de o probă martor care a conținut 4 mL GAC 10^{-3} M în soluție având același pH ca și proba. Graficul prezentat în fig. 2.19 (din teză) a arătat că absorbanta complexului crește odată cu creșterea pH-ului, atinge valoarea maximă în domeniul 4,40-4,83 după care scade. În continuare s-a lucrat cu soluție de reactiv 10^{-3} M în domeniul de pH 4,40-4,83.

II.3.2 Determinarea raportului de combinare

Pentru determinarea raportului de combinare U(VI): GAC s-au folosit metodele: titrarea spectrofotometrică a U(VI) cu soluție reactiv, titrarea spectrofotometrică a reactivului cu soluție de U(VI) și metoda seriilor de soluții izomolare.

Toate cele trei metode au condus la concluzia că ionii de U(VI) formează cu reactivul GAC în condițiile date un complex în raportul U(VI): GAC de 1:2.

II.3.3 Determinarea constantei de stabilitate a complexului format de ionii de U(VI) cu reactivul GAC prin metoda seriilor de soluții neizomolare.

Datele experimentale și cele obținute prin metoda grafică au permis calcularea valorii constantei totale de stabilitate $\beta_s = 1,72 \cdot 10^9 \pm 1,68 \cdot 10^9 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$.

II.3.4. Determinarea parametrilor de performanță ai metodei de determinare spectrometrică a ionilor UO_2^{2+} folosind reactivul Galben acid cromatibil.

Pentru validarea metodei s-au determinat parametri de performanță: domeniul de liniaritate, acuratețea și precizia, LOD și LOQ din datele experimentale conform prevederilor internaționale [ICH Q2A, 1994; ICH Q2B, 1996].

Liniaritatea dreptei de etalonare a fost verificată pentru concentrații de uranil cuprinse între 5,0- 50,0 $\mu\text{g/mL}$.

Ecuția dreptei de etalonare este: $A = -0,019 + 0,021C$,

unde: A = absorbanta probei la $\lambda = 397 \text{ nm}$; C = concentrația soluției. Coeficientul de corelație al dreptei de etalonare are valoarea $R = 0,989$. Limita de detecție este de $3,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Coeficientul molar de absorbantă a fost calculat ca fiind: $\varepsilon = 4985,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

II.3.5. Interferențe

Pentru a se stabili posibilele interferențe, s-au înregistrat spectrele UV-VIS pentru soluții ce conțineau următorii cationi: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , în condițiile de lucru stabilite ca optime pentru determinarea uranilului (fig. 2.25 din teză). Efectul ionilor potențial intrefrenți asupra determinării ionilor UO_2^{2+} cu reactivul organic GAC la $\lambda = 397 \text{ nm}$ în domeniul de pH 4,40- 4,83 a fost studiat prin adăugarea unor concentrații cunoscute din fiecare ion unei soluții cu o concentrație de UO_2^{2+} de $1,0 \text{ mg/L}$. Ionii Ni^{2+} și Pb^{2+} nu interferă atunci când se găsesc într-o concentrație mai mică sau egală cu cea a ionilor UO_2^{2+} . S-a constatat că

ionii de Fe^{3+} și Cu^{2+} , aflați în concentrație mai mare sau egală cu cea a ionilor de UO_2^{2+} măresc absorbanta soluției la $\lambda = 397\text{nm}$. Ionii Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} nu interferă deloc.

Capitolul III

OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA UNEI RĂȘINI FUNCȚIONALIZATE PRIN ÎNCĂRCAREA RĂȘINII AMBERLITE IRA 400 CU REACTIVUL GALBEN ACID CROMATABIL

Scopul studiului prezentat în acest capitol a fost de a obține o nouă rășină schimbătoare de ioni cu grupe funcționale formatoare de complecși care să poată fi utilizată la separarea și concentrarea de ioni ai metalelor grele [Radu, 2012b].

III.1. Determinarea spectrometrică a concentrației de reactiv Galben acid cromatabil din soluție.

Pentru determinarea cantitativă a reactivului Galben acid cromatabil s-a trasat spectrul de absorbție optică (fig. 3.1 din teză) și s-a trasat dreapta de etalonare (fig. 3.2) folosindu-se soluții de reactiv de concentrații diferite.

Liniaritatea dreptei de etalonare a fost verificată pentru concentrații de reactiv cuprinse între 1 – 60 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

Ecuția dreptei de etalonare este: $A = 0,0013 + 0,0383 \cdot C$

unde: A = absorbanta probei la $\lambda = 354 \text{ nm}$; C = concentrația GAC în probă.

Coefficientul de linearitate al dreptei de etalonare are valoarea $R^2 = 1,000$.

Coefficientul molar de absorbanta a fost calculat ca fiind: $\epsilon = 14040 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

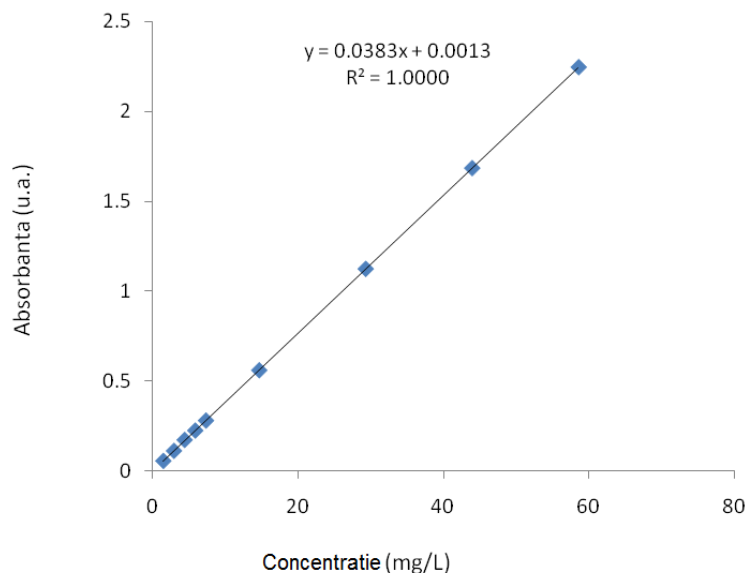


Fig. 3.2 Dreapta de etalonare pentru determinarea spectrometrică a reactivului Galben acid cromatabil.

III.2 Studiul echilibrelor de distribuție în sisteme soluție de colorant – rășină schimbătoare de ioni

Studiul echilibrelor de repartiție solid-lichid la care participă rășina schimbătoare de anioni și soluția de reactiv Galben acid cromatabil, GAC s-au făcut luându-se în considerare influența timpului de agitare și a cantității de reactiv din soluție asupra fixării lui în rășină. S-a studiat de asemenea și influența acidității soluției asupra stabilității rășinii încărcate cu reactiv.

III.2.1. Influența timpului de agitare asupra fixării reactivului în rășină

Graficele din figurile 3.2 și 3.3 arată influența timpului de agitare asupra sorbției colorantului GAC din soluții apoase de diferite concentrații. S-a constatat că odată cu creșterea timpului de agitare și a concentrației inițiale de reactiv, crește și cantitatea de colorant reținută de rășină. După 15 minute de agitare se observă o creștere semnificativă a cantității de reactiv încărcat în rășină. Pentru toate experimentele s-a folosit o viteza de agitare de 175 rpm. Cantitățile de reactiv reținute de către rășina Amberlite IRA 400, la echilibru au fost : 43,1; 47,7; 50,7; 50,8 mg/g pentru soluția inițială de reactiv cu concentrația de 366 mg/L, la timpii de agitare de: 5, 10, 15 și 30 de minute (tabelul 3.2). Pentru soluția inițială de reactiv cu concentrația de

1647 mg/L, la timpii de agitare de: 30, 60 și 120 de minute, cantitățile de reactiv sorbite la echilibru au fost : 286,2; 272,7; 294,5 mg/g (tabelul 3.3). S-a constatat că un timp de 15 minute de agitare este suficient pentru fixarea a aproximativ $549 \cdot 10^{-5}$ g reactiv/ 0,1 g rășină uscată.

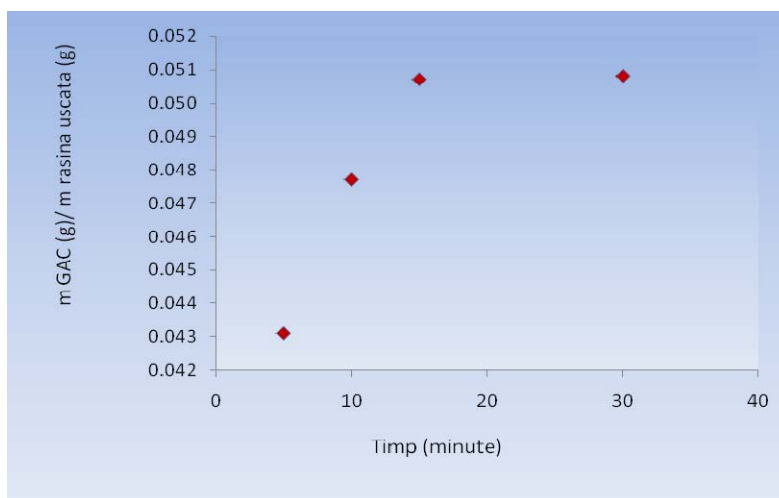


Fig. 3.2: Influența timpului de agitare asupra fixării reactivului GAC în rășină Amberlite IRA 400 (concentrația inițială de reactiv 366 mg/L).

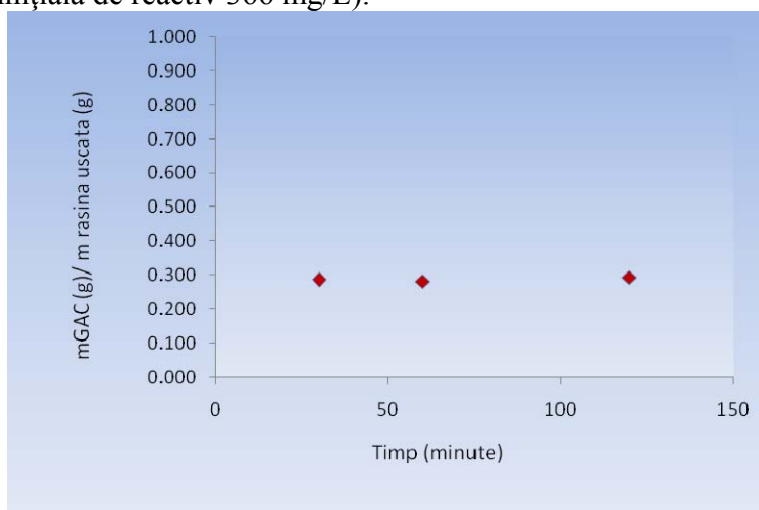


Fig. 3.3: Influența timpului de agitare asupra fixării reactivului GAC în rășină Amberlite IRA 400 (concentrația inițială de reactiv 1647 mg/L).

III.2.2. Influența cantității de reactiv din soluție asupra fixării lui în rășină

S-a constatat că odată cu creșterea concentrației inițiale de reactiv, crește și cantitatea de colorant reținută de rășină.

Pentru un timp de agitare de 60 de minute și concentrații inițiale de reactiv de : 1647, 1830, 2745 și 3660 mg/L, capacitățile de sorbție la echilibru au fost: 272,731; 298,034; 310,979

și 235,546 mg/g de rășină uscată (tabelul 3.6, fig. 3.6). Pe baza rezultatelor obținute, s-a constatat că la concentrații de reactiv mai mari de 1647 mg/L în soluția inițială, cantitatea de reactiv reținută în rășină variază neesențial, ceea ce conduce la concluzia că s-a atins capacitatea maximă de sorbție a rășinii.

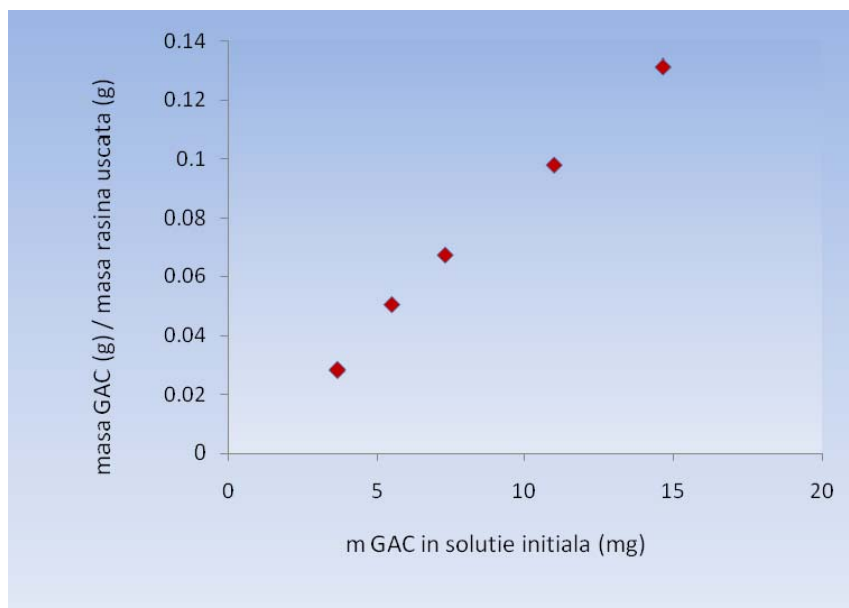


Fig. 3.4: Influența cantității de reactiv GAC din soluție asupra fixării lui în rășină Amberlite IRA 400 (timp de agitare: 15 minute).

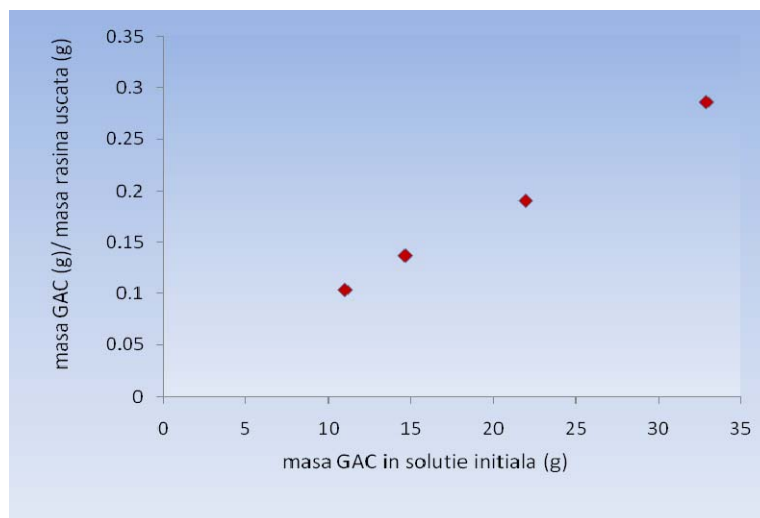


Fig. 3.5: Influența cantității de reactiv GAC din soluție asupra fixării lui în rășină Amberlite IRA 400 (timp de agitare: 30 de minute).

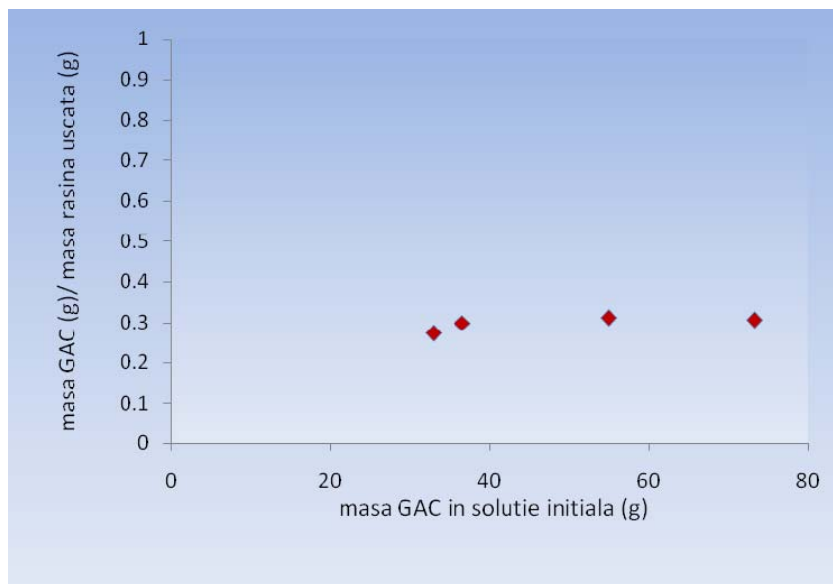


Fig. 3.6: Influența cantității de reactiv GAC din soluție asupra fixării lui în rășină Amberlite IRA 400 (timp de agitare : 60 de minute).

III.2.3. Influența acidității soluției asupra desorbției colorantului din rășină

În figura 3.7 este reprezentată grafic influența concentrației de acid clorhidric din soluție asupra desorbției colorantului din rășină. Se poate observa o scădere a conținutului de reactiv din rășină odată cu creșterea concentrației de acid din soluție. La o concentrație de acid clorhidric de 1 M a soluției, rășina în forma reactiv este stabilă, putând fi folosită în experimente de separare și concentrare de cationi.

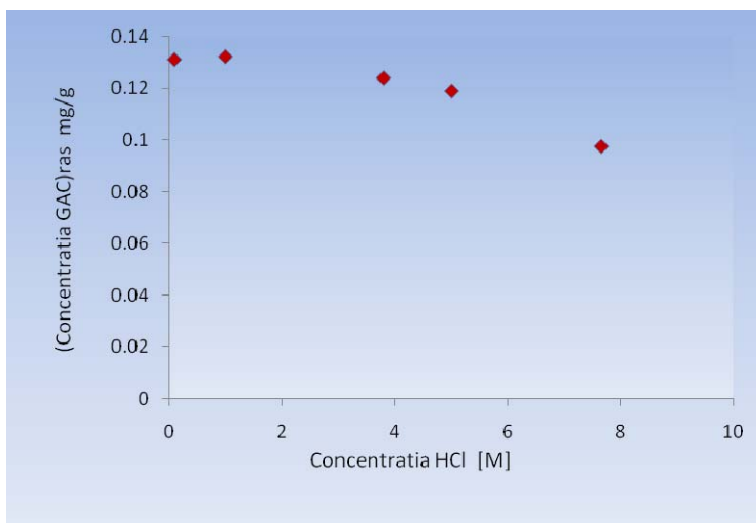


Fig. 3.7 : Influența acidității asupra desorbției reactivului GAC din rășina Amberlite IRA 400.

III.2.4. Experiențe de schimb ionic privind fixarea ionilor de Fe(III) în rășina funcționalizată cu reactiv GAC

Rezultatele experiențelor sunt prezentate în figura 3.8. Din figura 3.8 se poate observa că o cantitate crescătoare de fier (III) în soluție conduce la o creștere a cantității de fier (III) reținut în rășină.

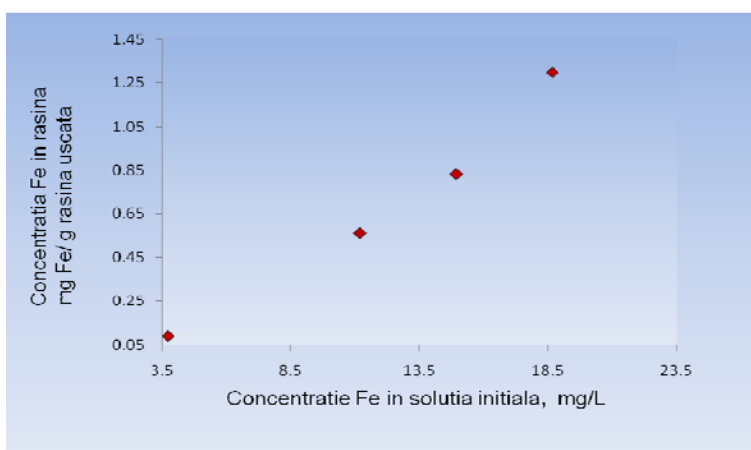


Fig. 3.8: Dependența concentrației de Fe(III) din rășina funcționalizată de concentrația de ioni de Fe(III) din soluția agitată cu rășina.

III.2.5. Influența acidității asupra desorbției ionilor de Fe(III) din rășina chelatizantă

Rezultatele experiențelor sunt prezentate în figura 3.9. Din figura 3.9 se poate observa o creștere a cantității de fier (III) desorbit odată cu creșterea concentrației de acid din soluția exterioară. Cantitatea de fier desorbit este nulă la o concentrație de acid clorhidric mai mică sau egală cu 0, 1 M.

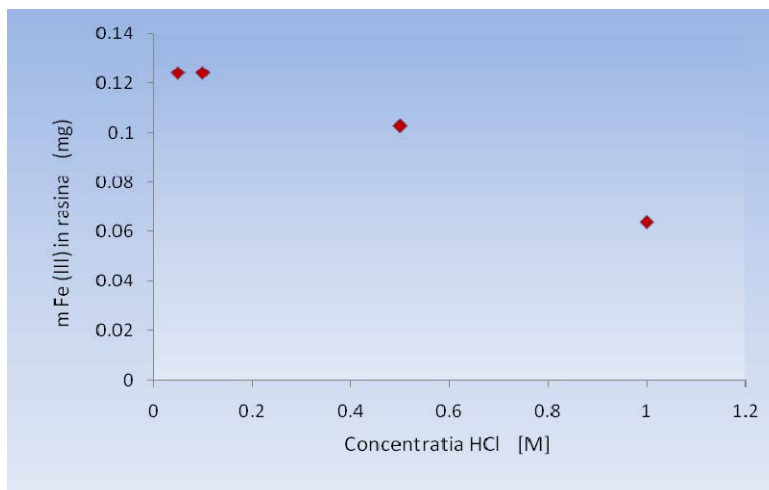


Fig. 3.9: Influența concentrației soluției de HCl asupra desorbției Fe(III) din rășina chelatizantă (în forma reactiv GAC).

III.3 Izoterme de distribuție

Relația dintre cantitatea de substanță sorbită la o temperatură constantă și concentrația acesteia în soluția la echilibru este denumită izotermă de sorbție [Wawrzkievicz, 2010b, Menr, 2009]. Izotermele de sorbție caracterizează modul în care substanța sorbită interacționează cu sorbentul și furnizează informații cu privire la natura interacțiilor dintre rășină și reactiv. În acest studiu au fost comparate datele experimentale cu cele obținute folosind modelele izotermelor de sorbție: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich și Temkin-Phyzev. Figura 3.10 arată suprapunerea modelelor izotermelor Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich și Temkin-Phyzev cu datele experimentale obținute în cazul sorbției reactivului GAC în rășina schimbătoare de anioni puternic bazică Amberlite IRA 400 at 20°C. Din figura 3.10 se poate observa o creștere abruptă la concentrații mici, ceea ce indică o mare afinitate a rășinii pentru reactiv.

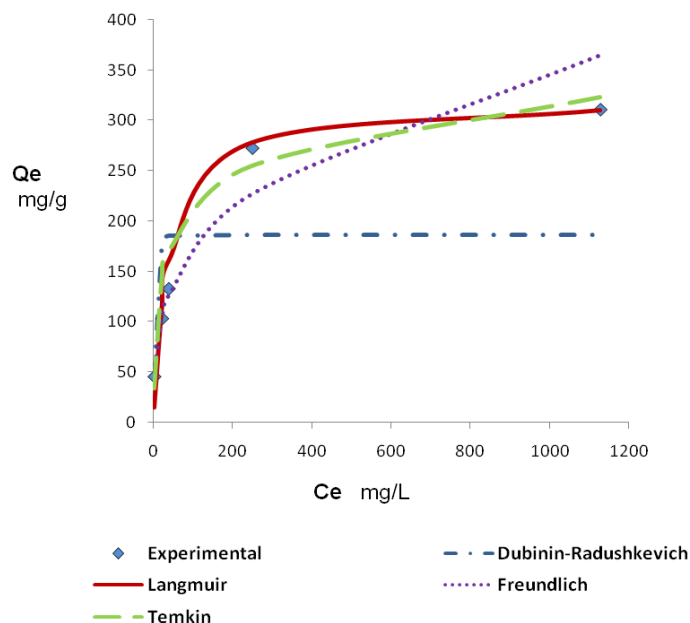


Fig. 3.10: Suprapunerea modelelor izotermelor Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich și Temkin-Phyzev cu datele experimentale obținute în cazul sorbției reactivului GAC în rășina.

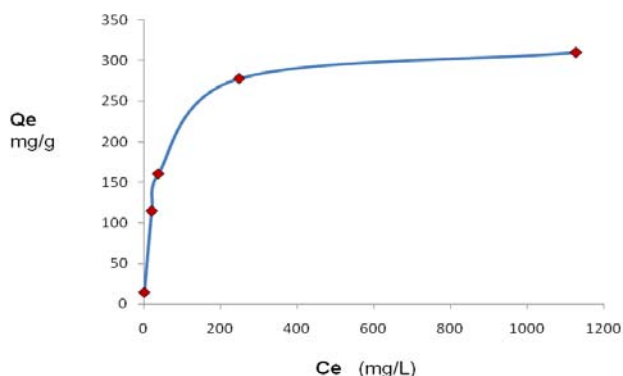
După cum se vede din Fig. 3.10, modelul izotermei Langmuir descrie cel mai bine procesul de sorbție a colorantului GAC în rășina schimbătoare de anioni puternic bazică Amberlite IRA 400.

III.3.1 Modelul izotermei de adsorbție Langmuir

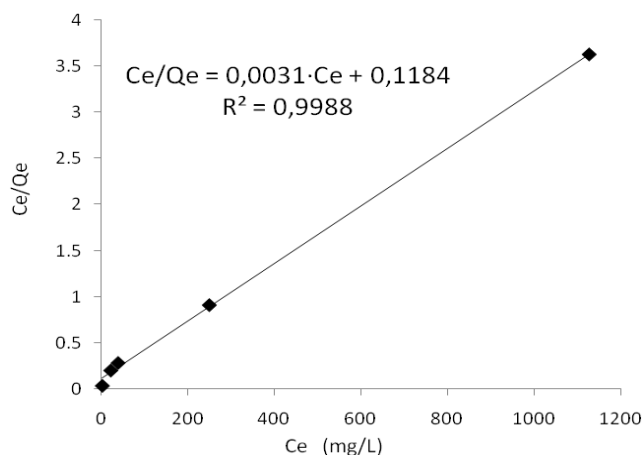
Teoria izotermei Langmuir este bazată pe presupunerea că maximum de adsorbție corespunde unui monostrat saturat de molecule adsorbite pe suprafața adsorbantului, cu o energie constantă. Conform acestei teorii, odată ce o moleculă a ocupat un centru activ, nici o altă sorbție nu poate avea loc la centrul respectiv. Deci, sorbția nu mai poate avea loc din momentul în care valoarea de saturație a fost atinsă [Mittal, 2009; Wawrzkievicz, 2010a].

Rezultatele obținute pentru fixarea reactivului GAC din soluție apoasă în rășina Amberlite IRA 400, 50 mesh, sunt următoarele: constanta Langmuir corelată cu capacitatea de sorbție, $Q_0 = 320,51$ mg/g (0,876 mmol/g); constanta Langmuir corelată cu afinitatea sorbentului, $b = 0,026$ L/mg; și coeficientul de corelație $r^2 = 0,998$.

În Fig. 3.11a și 3.11b sunt prezentate izoterma Langmuir și forma liniarizată a acesteia reprezentate pe baza datelor experimentale obținute la sorbția reactivului GAC în rășină. Coeficientul de corelație r^2 pentru reprezentarea grafică C_e/Q_e în funcție de C_e este de 0,998, ceea ce arată că sorbția este foarte bine descrisă de izoterma Langmuir. Capacitatea maximă de sorbție a rășinii este de 320,51 mg/g (0,876 mmol/g). Această valoare se corelează cu valoarea palierului din reprezentarea Q_e funcție de C_e (figura nr. 3.11a), adică 310,98 mg/g (0,849 mmoli/g). Această valoare este apropiată de capacitatea de schimb gasită anterior din datele experimentale, și anume 0,745 mmoli/g.



a.



b.

Fig. 3.11: Izoterma Langmuir (a) și forma liniarizată a izotermei Langmuir (b) în cazul sorbției colorantului GAC în rășina Amberlite IRA 400, 50 mesh la 20°C.

Valoarea factorului R_L dă următoarele informații: dacă $R_L > 1$, izoterma de sorbție nu este favorabilă; dacă $R_L = 1$, izoterma este liniară; dacă $0 < R_L < 1$, izoterma este favorabilă; dacă $R_L = 0$, sorbția este ireversibilă. În cazul sorbției GAC în rășina Amberlite IRA 400, factorul R_L are valoarea calculată de 0,014, ceea ce conduce la concluzia că modelul izotermei Langmuir este favorabilă.

III.3.2 Modelul izotermei de adsorbție Freundlich

Izoterma Freundlich descrie adsorbția non-ideală și reversibilă, nerestricționată de formarea monostratului de molecule de reactiv la suprafața sorbentului. Modelul se aplică la sorbția pe suprafețe eterogene cu interacții între moleculele sorbite. Acest model consideră de asemenea că centrii cu afinitate puternică sunt ocupați primii [Mittal, 2009; Greluk, 2009; Wawrzkiwicz, 2010a].

Rezultatele obținute pentru parametrii izotermei Freundlich în cazul fixării reactivului GAC din soluție apoasă în rășină Amberlite IRA 400, 50 mesh, sunt prezentate în cele ce urmează. Din reprezentarea grafică $\log Q_e$ în funcție de $\log C_e$ (fig. 3.12), s-au calculat : constanta Freundlich $K_F = 43,95 \text{ mg/g}$; (0,120 mmol/g); constanta $n = 3,18$; coeficientul de corelație $r^2 = 0,972$.

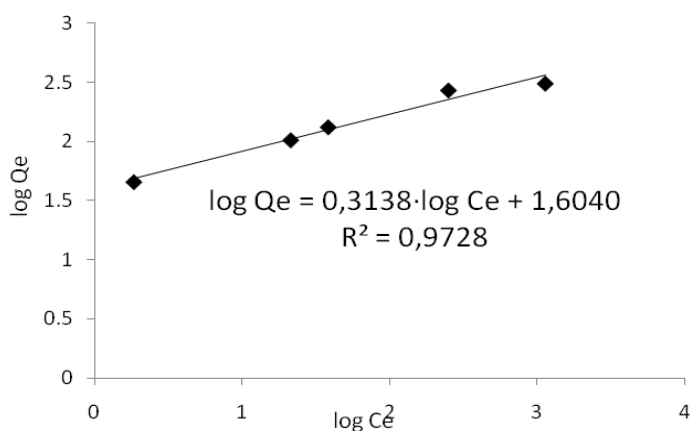


Fig. 3.12: Forma liniarizată a izotermei Freundlich în cazul sorbției colorantului GAC în rășina Amberlite IRA 400, 50 mesh la 20°C.

Pe baza valorii constantei $1/n$, sorbția poate fi clasificată ca fiind: ireversibilă (dacă $1/n = 0$), favorabilă (dacă $0 < 1/n < 1$) și nefavorabilă (dacă $1/n > 1$). Valoarea de 0,314 obținută pentru constanta $1/n$ este cuprinsă între 0 și 1 ceea ce reflectă sorbția favorabilă a reactivului GAC pe întregul domeniu de concentrații utilizat în acest studiu (fapt ce indică o legătură puternică între colorantul anionic sorbit și sorbentul rășina schimbătoare de anioni puternic bazică).

III.3.3. Modelul izotermei de adsorbție Dubinin-Radushkevich

Conform teoriei Dubinin-Radushkevich, curba de sorbție caracteristică este corelată cu structura poroasă a sorbentului [Greluk, 2009]. Din reprezentarea grafică a $\ln Q_e$ în funcție de ϵ^2 (fig. 3.13) s-au calculat: constanta $\beta = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2/\text{kJ}^2$, capacitatea de sorbție $X_m = 186,20 \text{ mg/g}$ (0,509 mmoli/g) și coeficientul de corelație $r^2 = 0,651$. Valoarea mică a coeficientului de corelație r^2 demonstrează că sorbția GAC pe Amberlite IRA 400 nu este în concordanță cu teoria izotermei de sorbție Dubinin-Radushkevich.

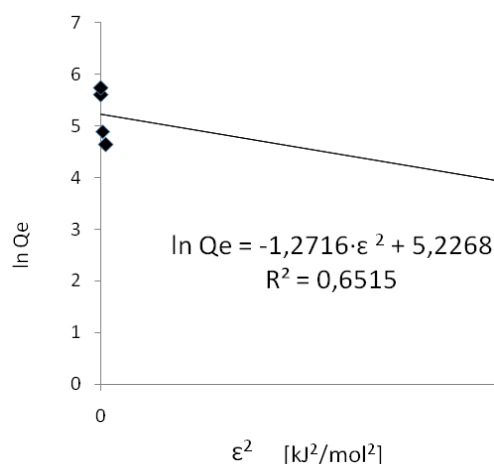


Fig. 3.13: Forma liniarizată a izotermei Dubinin-Radushkevich în cazul sorbției colorantului GAC în rășina Amberlite IRA 400, 50 mesh la 20°C.

III.3.4. Modelul izotermei de adsorbție Temkin-Pyzhev

Energia de sorbție și interacțiile adsorbent-adsorbat au fost studiate de către Temkin și Phyzev. Ei au sugerat că datorită acestor interacții, energia de sorbție a tuturor moleculelor din strat descrește liniar odată cu acoperirea suprafeței [Tan, 2008; Khaled, 2009; Dizge, 2009].

Aplicabilitatea izotermei Temkin-Phyzev a fost studiată prin reprezentarea grafică a Q_e vs. C_e (fig. 3.14). Coeficientul de corelație a arătat că acest model descrie foarte bine datele de sorbție ale reactivului GAC în rășina Amberlite IRA 400. Energia de sorbție (b_T) și constanta izotermei (A) au fost calculate ca fiind 54,03 J/mol și respectiv 1,14 L/g.

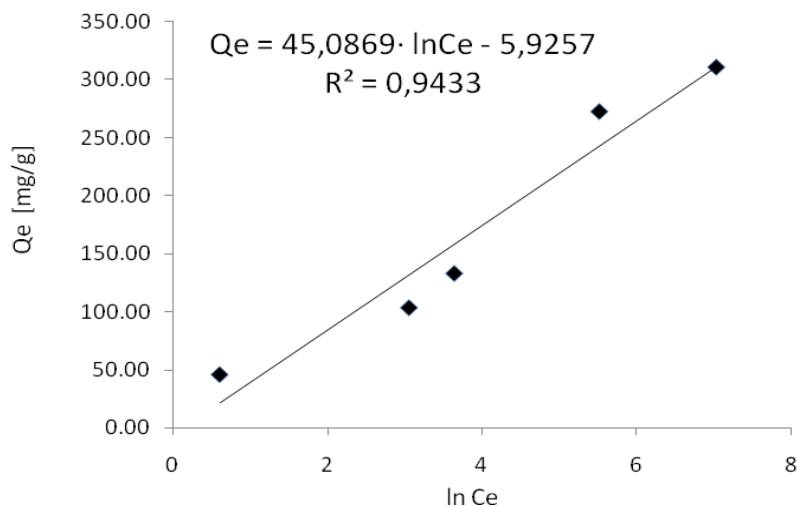


Fig. 3.14: Forma liniarizată a izotermei Temkin-Pyzhev în cazul sorbției colorantului GAC în rășina Amberlite IRA 400, 50 mesh la 20°C.

Capitolul IV

OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA UNEI RĂȘINI FUNCȚIONALIZATE CU UN REACTIV AZOPIRAZOLONIC

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute în experiențele de schimb ionic efectuate pentru obținerea și caracterizarea unei rășini funcționalizate cu un reactiv organic azopirazolonic derivat de la acidul sulfanilic. Formula reactivului (notat în continuare R) este prezentată în fig. 4.1

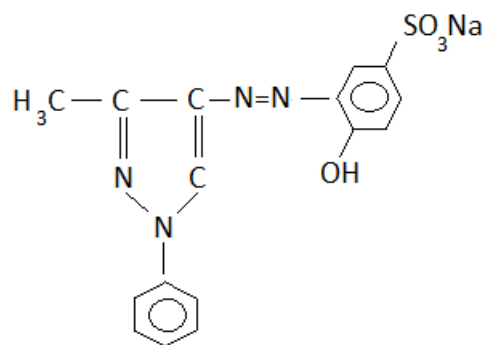


Fig. 4.1: Formula reactivului azopirazolonic derivat de la acidul *p*-hidroxi-sulfanilic.

IV.1. Stabilirea condițiilor optime de lucru pentru determinarea spectrometrică a concentrației de reactiv din soluție.

În acest capitol sunt prezentate rezultatele experiențelor efectuate în scopul stabilirii condițiilor optime de lucru pentru determinarea spectrometrică a concentrației de reactiv pirazolonic, R din soluție.

Spectrul de absorbție (fig. 4.2 în teză) arată că la lungimea de undă de 423 nm soluția care conține reactiv R prezintă un maxim de absorbție, astfel încât măsurările de absorbantă au fost făcute în continuare la $\lambda = 423$ nm față de probă martor care conține numai apă.

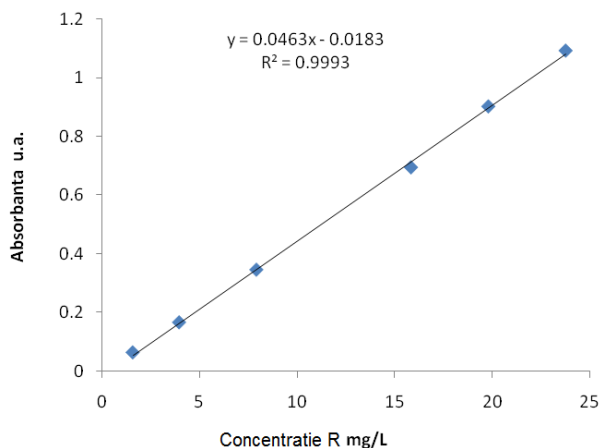


Fig. 4.3 Dreapta de etalonare pentru determinarea spectrometrică a concentrației de reactiv R din soluție.

Liniaritatea metodei a fost verificată pentru concentrații de reactiv R cuprinse între 1 - 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Ecuația dreptei de etalonare este: $A = -0,0183 + 0,0463 C$. Coeficientul de corelație are valoarea $R = 0,9993$. Coeficientul molar de absorbantă a fost calculat: $\epsilon = 16580 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

IV.2. Experimente privind sorbția reactivului din soluție în rășini schimbătoare de anioni

Studiul echilibrelor de repartiție solid – lichid la care participă rășina schimbătoare de anioni și soluția de reactiv azopirazolonic, R s-au făcut luându-se în considerare influența timpului de agitare și a cantității de reactiv din soluție asupra fixării lui în rășină. S-a studiat de asemenea și influența pH-ului soluției asupra stabilității rășinii încărcate cu reactiv.

IV.2.1. Influența timpului de agitare asupra fixării reactivului în rășină

Figura 4.4 arată influența timpului de agitare asupra reținerii reactivului în rășină din soluții de diferite concentrații. Pentru toate experimentele s-a folosit o viteză de agitare de 175 rpm. Pentru soluția inițială de reactiv cu concentrația de 1980 mg/L și 0,0534 g de rășină uscată, la timpul de agitare de 120 de minute, cantitatea de reactiv reținută în rășină la echilibru a fost de 130,73 mg/g. S-a constatat că odată cu creșterea timpului de agitare, crește și cantitatea de reactiv reținută de rășină. După 120 minute de agitare se observă o creștere semnificativă a cantității de reactiv încărcat în rășină.

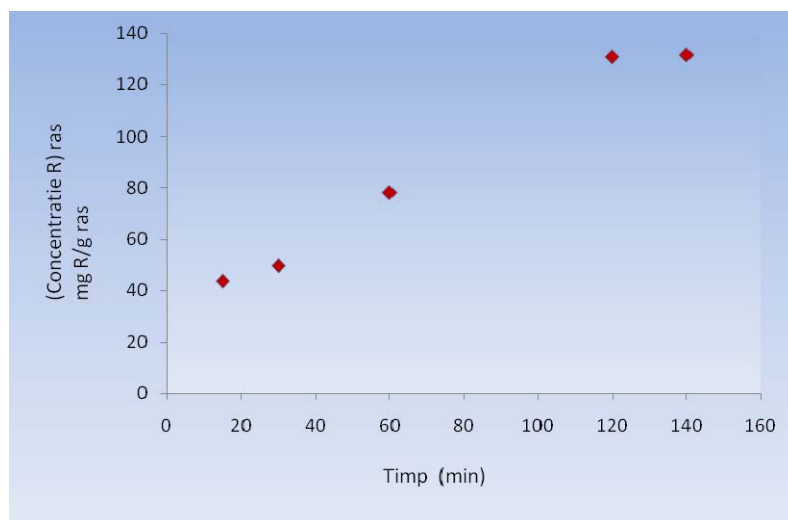


Fig. 4.4: Influența timpului de agitare asupra fixării reactivului R în rășina Amberlite IRA 400.

4.2.2 Influența cantității de reactiv asupra fixării lui în rășină

Figura 4.5 arată influența cantității de reactiv asupra reținerii acestuia în rășină din soluții apoase de diferite concentrații inițiale. Pe baza rezultatelor obținute s-a constatat că odată cu creșterea concentrației inițiale de reactiv din soluție, crește și cantitatea fixată în rășină. Se observă că la concentrații de reactiv mai mari de 1584 mg/L în soluția inițială, cantitatea de reactiv reținută în rășină nu mai variază semnificativ, ceea ce conduce la concluzia că s-a atins capacitatea maximă de sorbție a rășinii.

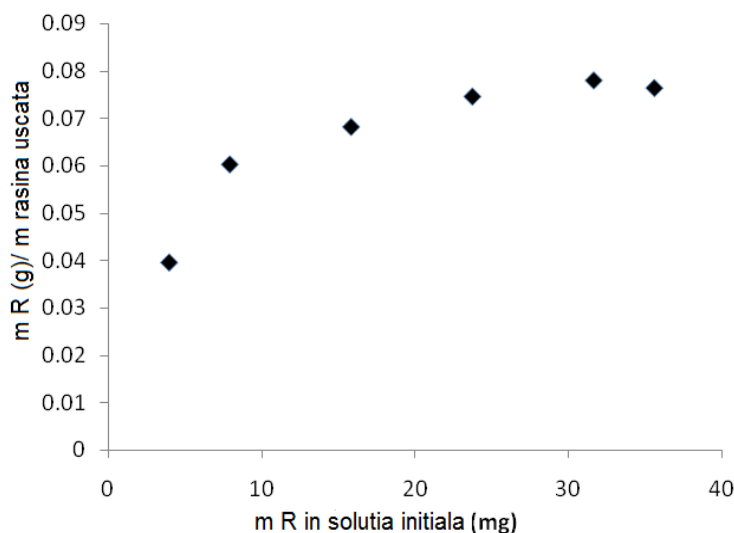


Fig. 4.5: Influența cantității de reactiv R din soluția inițială asupra fixării lui în rășina Amberlite IRA 400 (timp de agitare: 90 de minute).

IV.2.3. Influența gradului de reticulare asupra fixării reactivului în rășina schimbătoare de anioni

Efectul gradului de reticulare asupra fixării reactivului în rășină a fost studiat utilizându-se rășină Dowex 1, 200 mesh cu grade de reticulare diferite (X2, X4 și X8).

Din figura 4.6 se observă o creștere a cantității de reactiv fixat în schimbătorul de ioni odată cu scăderea gradului de reticulare al rășinii.

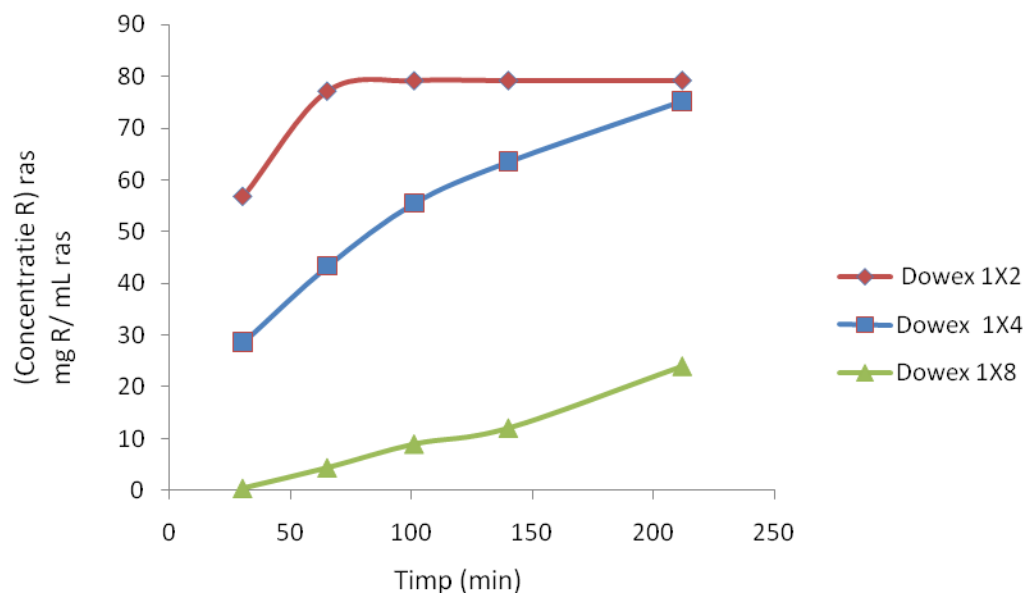


Fig. 4.6: Influența gradului de reticulare al rășinii asupra fixării reactivului R în rășina Dowex 1, 200 mesh.

IV.2.4 Influența acidității soluției asupra desorbției reactivului din rășină.

IV.2.4.1 Folosirea unor soluții apoase de HCl de diferite concentrații

În figura 4.7 este reprezentată grafic influența concentrației de acid clorhidric din soluție asupra desorbției reactivului din rășină. Se observă că reactivul R rămâne fixat în rășină când aceasta este pusă în contact cu soluție de acid având concentrații mai mici de 1 M, după care începe să fie desorbit. Rășina chelatizantă (în forma reactiv R) poate fi folosită pentru separarea și concentrarea unor cationi metalici din soluții apoase acide. Reactivul R părăsește total rășina sub acțiunea prelungită a unei soluții de HCl având concentrația 4 M.

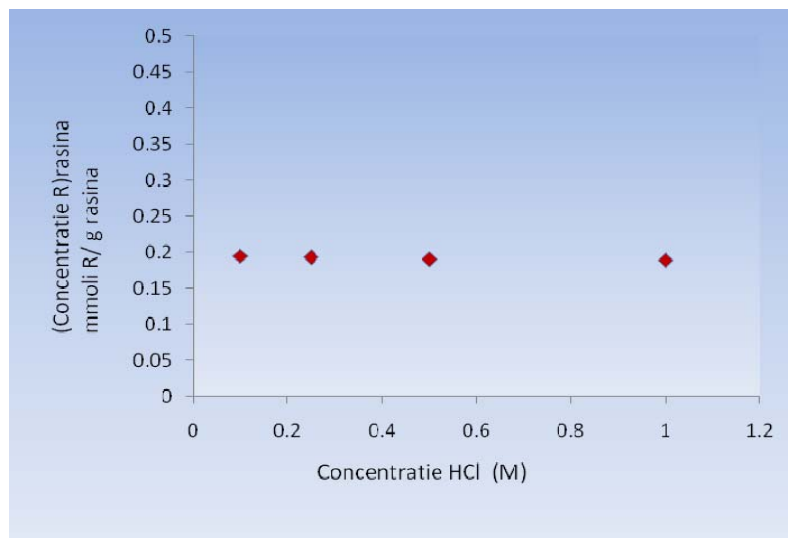


Fig. 4.7 : Influența concentrației de HCl din soluție asupra desorbției reactivului R din rășina Amberlite IRA 400.

IV.2.4.2 Folosirea unor soluții apoase de NaOH de diferite concentrații

În figura 4.8 este reprezentată grafic influența concentrației de hidroxid de sodiu din soluție asupra cantității de reactiv sorbit din rășină. Se poate observa o scădere nesemnificativă a conținutului de reactiv din rășină odată cu creșterea ușoară a concentrației de hidroxid din soluție. La o concentrație de hidroxid de sodiu de 0,50 M a soluției, rășina chelatizantă (în forma reactiv) este stabilă, putând fi folosită în experimente de separare și concentrare de cationi din soluții bazice.

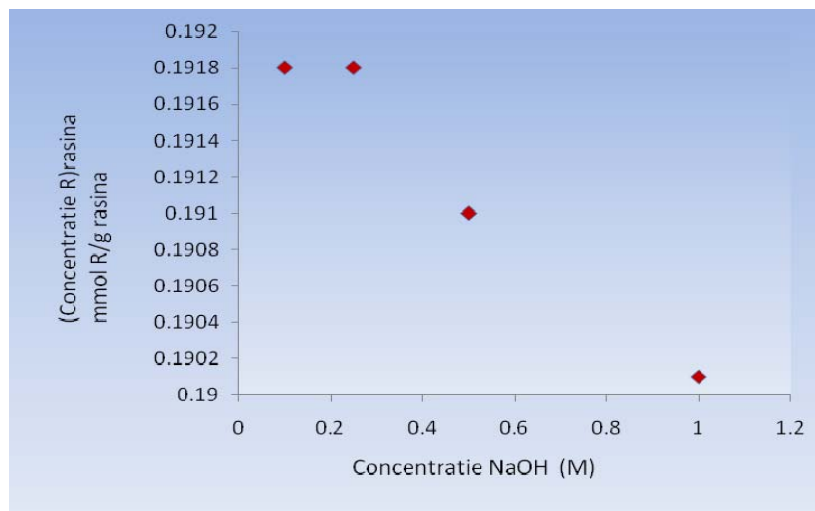


Fig. 4.8: Influența concentrației de NaOH din soluție asupra desorbției reactivului R din rășina Amberlite IRA 400.

Capitolul V

STUDIUL RETENȚIEI COLORANTULUI TELON BROWN 3G ÎN RĂȘINI SCHIMBĂTOARE DE ANIONI

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute în experiențele de schimb ionic efectuate în scopul stabilirii condițiilor optime de lucru pentru recuperarea colorantului Telon Brown 3G din soluții apoase, precum și pentru obținerea unei rășini funcționalizate cu acest reactiv organic [Radu, 2012a]. Formula reactivului Telon Brown 3G (notat în continuare TB) este prezentată în fig. 5.1.

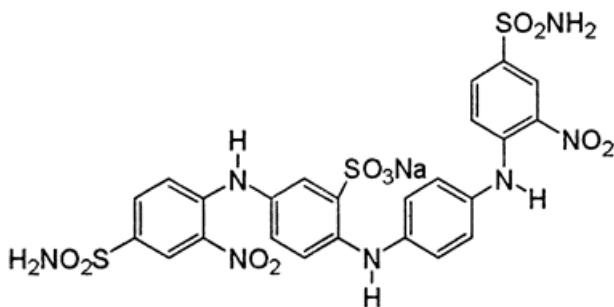


Fig. 5.1: Formula reactivului organic Telon Brown 3G.

V.1. Stabilirea condițiilor optime de lucru pentru determinarea spectrometrică a concentrației de colorant TB din soluție

În această subcapitol sunt prezentate rezultatele experiențelor efectuate în scopul stabilirii condițiilor optime pentru determinarea spectrometrică a concentrației de colorant organic Telon Brown 3G, TB.

La lungimea de undă de 423 nm soluția care conține reactiv prezintă un maxim de absorbție (Fig. 5.2a din teză), astfel încât măsurările de absorbantă au fost făcute în continuare la $\lambda = 431$ nm față de probă martor care conține numai apă.

În scopul determinării cantitative a colorantului TB s-a trasat dreapta de etalonare folosindu-se soluții de colorant de concentrații diferite.

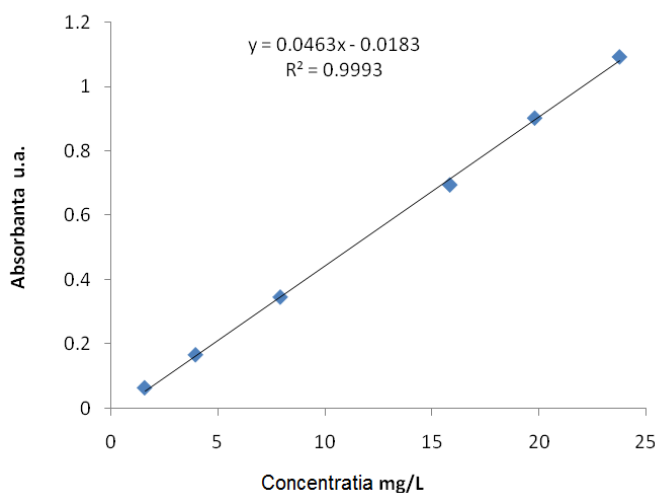


Fig. 5.2b. Dreapta de etalonare a metodei de determinare spectrometrică a concentrației de colorant TB din soluție.

Liniaritatea metodei a fost verificată pentru concentrații de colorant TB cuprinse între 1- 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Ecuația dreptei de etalonare este:

$$A = 0,00060 + 0,01209 \cdot C.$$

Coefficientul de corelație are valoarea $R = 0.9999$.

V.2. Studiul sorbției colorantului în rășina schimbătoare de anioni

V.2.1. Influența timpului de contact între rășină și soluția de colorant TB asupra fixării reactivului în rășină

Rezultatele experimentelor obținute sunt prezentate în fig. 5.3. S-a constatat că odată cu creșterea timpului de agitare și a concentrației inițiale de colorant în soluție, crește și cantitatea de colorant reținut în rășină. După 120 de minute de agitare se observă o creștere semnificativă a cantității de colorant încărcat în rășină cu excepția cazului în care concentrația de colorant în soluția inițială a fost de 100 mg/L și a situației în care masa de rășină a fost de 0,1 g. Cantitățile de colorant TB reținute în rășina Dowex 1X4, 50 mesh, la echilibru au fost: 10,016; 19,848; 29,529; 31,182 și respectiv 31,485 mg/g pentru soluțiile inițiale de reactiv cu concentrațiile de: 100, 200, 300, 500 și respectiv 750 mg/L.

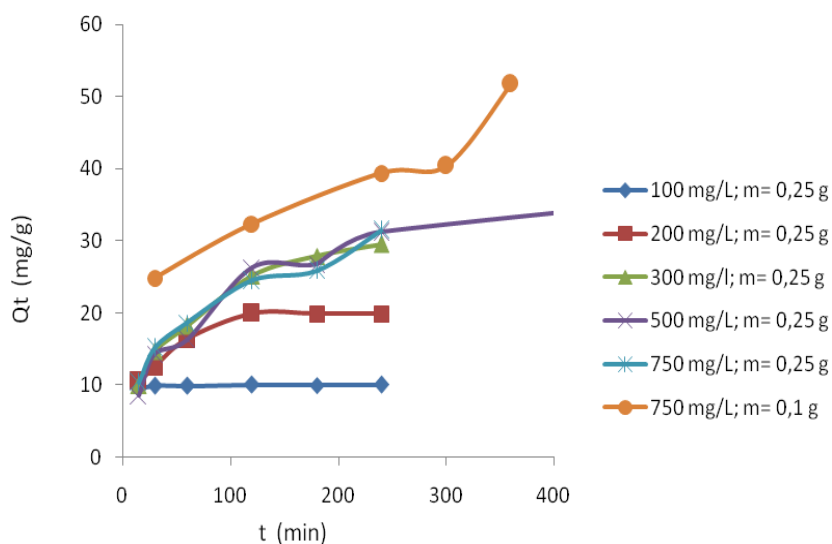


Fig. 5.3: Influența timpului de contact între rășină și soluție asupra sorbției colorantului TB din soluții apoase cu diferite concentrații inițiale (100-750 mg/L) în rășina Dowex 1-X4, 50 mesh, la 20°C.

V.2.2 Influența dimensiunilor particulelor de rășină asupra fixării colorantului în rășina schimbătoare de anioni

Efectul dimensiunii particulelor de rășină asupra sorbției colorantului TB a fost studiată utilizându-se trei tipuri de rășină Dowex 1-X4 cu particule având dimensiuni diferite și anume: 50, 200 și 400 de mesh.

Din figurile 5.4 a și b se observă o creștere a cantității de colorant reținut în rășină odată cu scăderea dimensiunii particulelor. Lungimea căilor de difuzie de la și către centrul activ al schimbătorului de ioni sunt mai scurte în cazul particulelor de dimensiuni mici, și astfel schimbul ionic este mai rapid [Dorfner, 1991; Wawrzkiwicz, 2010a].

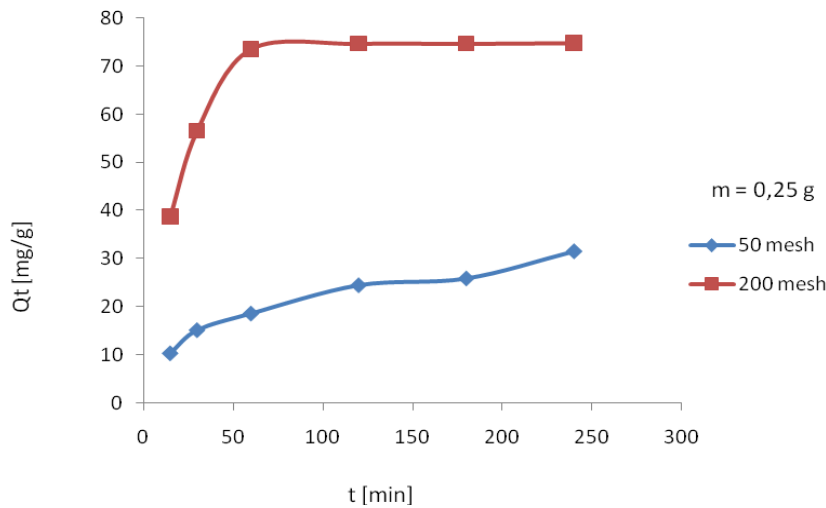


Fig. 5.4 a : Influența dimensiunilor particulelor de rășină asupra capacității de sorbție Q_t a rășinii Dowex 1-X4 față de colorantul TB la diferite valori t ale timpului de agitare; $m_{rășină} = 0,25$ g.

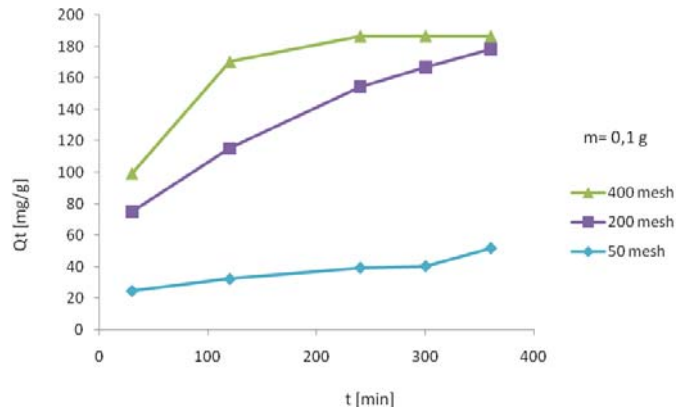


Fig. 5.4 b : Influența dimensiunilor particulelor de rășină asupra capacității de sorbție Q_t a rășinii Dowex 1-X4 față de colorantul TB la diferite valori t ale timpului de agitare; $m_{rășină} = 0,1$ g.

V.2.3 Influența gradului de reticulare asupra fixării colorantului în rășină

Din figura 5.5 se poate observa o creștere a cantității de reactiv reținut în schimbătorul de ioni odată cu scăderea gradului de reticulare al rășinii.

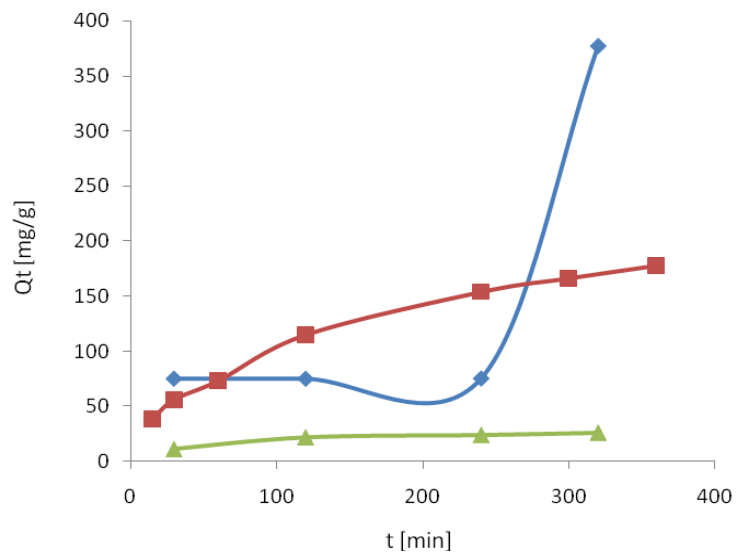


Fig. 5.5: Influența gradului de reticulare al rășinii Dowex 1, cu granulația 200 mesh, asupra sorbției colorantului TB din soluții apoase având concentrația de 750 mg/L.

V.2.4 Influența acidității soluției asupra desorbției colorantului din rășină.

Din figura 5.6 se poate observa că până la o concentrație de 4 M a soluției de acid clorhidric, rășina încărcată cu reactiv este stabilă, colorantul menținându-se fixat în schimbătorul de ioni.

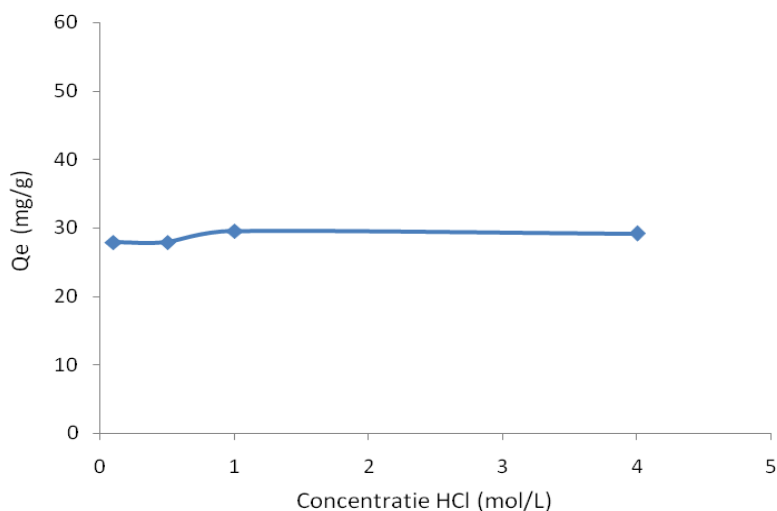


Fig. 5.6: Influența acidității din soluție asupra desorbției colorantului TB din rășină.

V.3 Izoterme de distribuție

În acest studiu au fost comparate datele experimentale cu cele teoretice obținute folosind modelele izotermelor de adsorbție: Langmuir, Freundlich, Dubinin - Radushkevich și Temkin - Phyzev. Figura 5.7 arată suprapunerea modelelor izotermelor Langmuir, Freundlich, Dubinin - Radushkevich și Temkin - Phyzev cu datele experimentale obținute în cazul sorbției reactivului TB în rășina schimbătoare de anioni Dowex 1-X4 la 20°C. Din figura 5.7 se observă o creștere abruptă a sorbției colorantului la concentrații mici, ceea ce indică o mare afinitate a rășinii pentru reactiv.

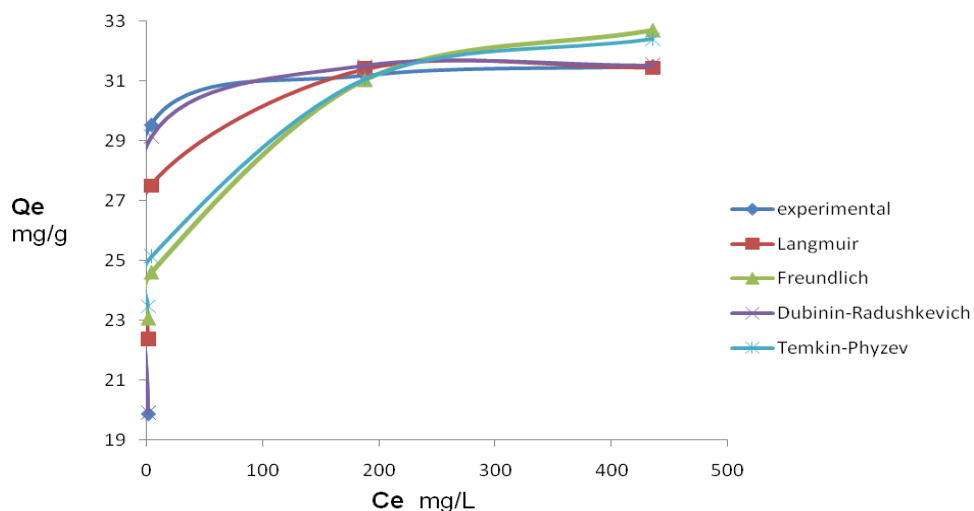


Fig. 5.7: Suprapunerea modelelor izotermelor Langmuir, Freundlich, Dubinin - Radushkevich și Temkin - Phyzev cu datele experimentale obținute în cazul sorbției colorantului TB în rășina Dowex 1 la 20°C.

V.3.1 Modelul izotermei de adsorbție Langmuir

În Fig. 5.8 a (din teză) și 5.8 b sunt prezentate izoterma Langmuir și forma liniarizată a acesteia reprezentate pe baza datelor experimentale obținute la sorbția colorantului TB în rășina Dowex 1.

Valorile constantelor izotermei Langmuir au fost obținute din reprezentarea liniarizată a izotermei Langmuir. Din reprezentarea grafică a funcției $C_e/Q_e = f(C_e)$ s-au obținut ecuația dreptei: $C_e/Q_e = 0,0318 \cdot C_e + 0,0201$ și coeficientul de corelație $r^2 = 1,0000$. Valorile constantelor Langmuir, deduse din ecuația dreptei sunt următoarele: constanta Langmuir corelată cu capacitatea de sorbție, $Q_0 = 31,49$ mg/g (0,045 mmol/g) și constanta Langmuir corelată cu afinitatea sorbentului, $b = 1,58$ L/mg.

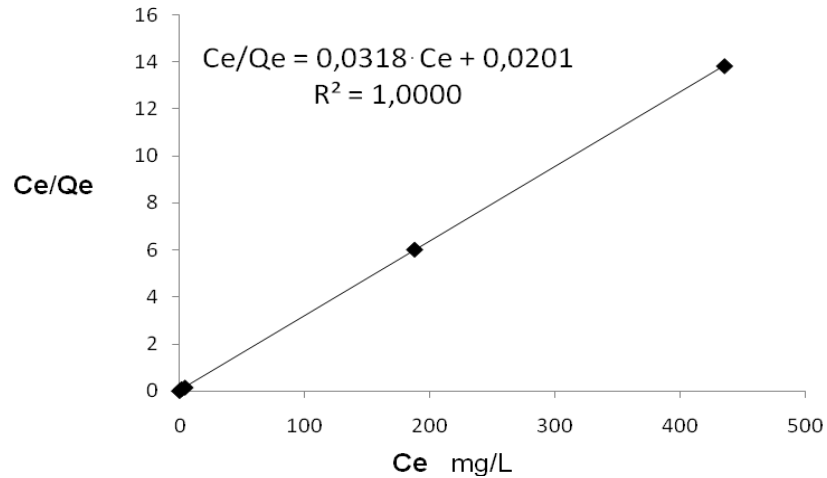


Fig. 5.8b: Forma liniarizată a izotermei Langmuir în cazul sorbției colorantului TB în rășina Dowex 1-X4, 50 mesh la 20°C.

În cazul sorbției TB în rășina Amberlite IRA 400, factorul R_L are valoarea calculată de 0.00084, ceea ce conduce la concluzia că izoterma este favorabilă.

V.3.2. Modelul izotermei de adsorbție Freundlich

În Fig. 5.9b este prezentată forma liniarizată a izotermei Freundlich reprezentată pe baza datelor experimentale obținute la sorbția colorantului TB în rășină.

Valorile constantelor lui Freundlich rezultă din reprezentarea liniarizată a izotermei Freundlich. Din reprezentarea grafică a funcției $\log Q_e = f(\log C_e)$ s-au obținut ecuația dreptei: $\log Q_e = 0,0619 \cdot \log C_e + 1,3512$ și coeficientul de corelație $r^2 = 0,6048$. Valorile constantelor Freundlich, deduse din ecuația dreptei sunt următoarele: constanta Freundlich $K_F = 22,45$ mg/g (0,032 mmol/g) și constanta $n = 16,17$.

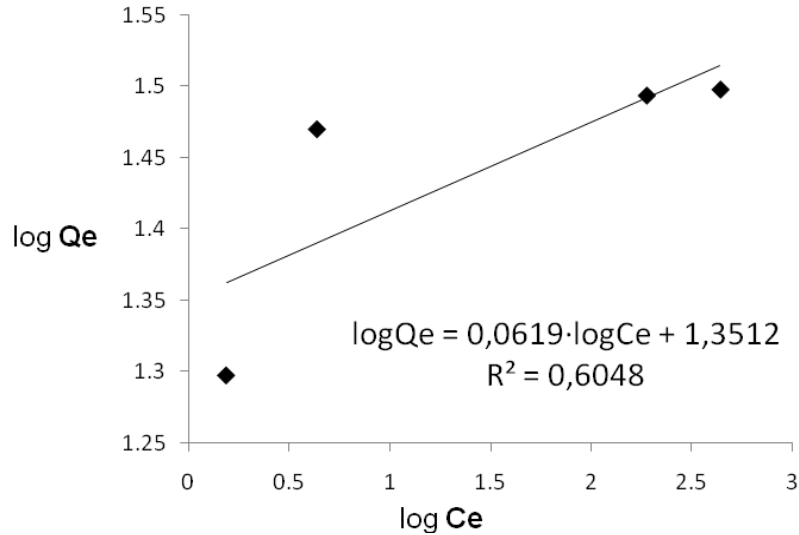


Fig. 5.9b: Forma liniarizată a izotermei Freundlich în cazul sorbției colorantului TB în rășina Dowex 1-X4, 50 mesh la 20°C.

V.3.3. Modelul izotermei de sorbție Dubinin - Radushkevich

Modelul teoriei Dubinin-Radushkevich se bazează pe teoria Polanyi și este aplicat pentru a se stabili tipul de sorbție: fizică sau chimică.

Valorile constantelor lui Dubinin-Radushkevich rezultă din reprezentarea liniarizată a izotermei Dubinin-Radushkevich. Din Fig. 5.10b se observă că prin reprezentarea grafică a funcției $\ln Q_e = f(\epsilon^2)$ se obțin ecuația dreptei $\ln Q_e = -0,3109 \cdot \epsilon^2 + 3,4504$ și coeficientul de corelație $r^2 = 0,9979$. Valorile constantelor Dubinin-Radushkevich, deduse din ecuația dreptei sunt următoarele: constanta $\beta = 310,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2/\text{kJ}^2$ și capacitatea de sorbție $X_m = 31,51 \text{ mg/g}$ (0,045 mmoli/g). Valoarea mare a coeficientului de corelație r^2 demonstrează că sorbția TB în Dowex 1 este în concordanță cu teoria izotermei de sorbție Dubinin-Radushkevich.

Bazându-se pe energia liberă medie a adsorpției, teoria Dubinin permite să se poată prevedea tipul de sorbție: fizică (1-8 kJ/mol), prin schimb ionic (9-16 kJ/mol) sau chimică (>16 kJ/mol) [Wawrzkievicz, 2010a; Ada, 2009]. Pentru sorbția colorantului TB în rășina Dowex 1 - x4, 50 mesh, valoarea energiei de sorbție are valoarea de 1,27 kJ/mol, ceea ce indică prezența sorbției fizice.

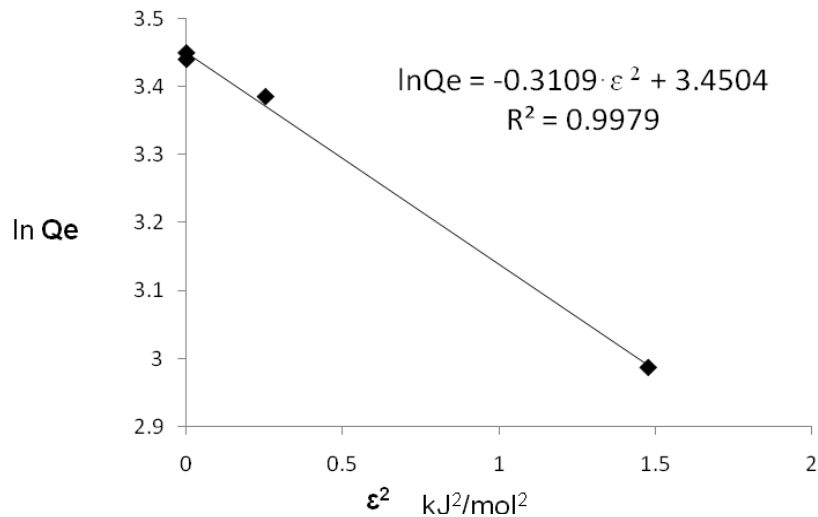


Fig. 5.10b: Forma liniarizată a izotermei Dubinin - Radushkevich în cazul sorbției colorantului TB în rășina Dowex 1-X4, 50 mesh la 20°C.

V.3.4. Modelul izotermei de adsorbție Temkin - Pyzhev

Modelul izotermei Temkin - Phyzev a fost de asemenea utilizat pentru interpretarea datelor experimentale.

Aplicabilitatea izotermei Temkin - Phyzev a fost studiată prin reprezentarea grafică a Q_e vs. C_e . În Fig. 5.11b este prezentată forma liniarizată a izotermei Temkin - Phyzev reprezentate pe baza datelor experimentale obținute la sorbția colorantului TB în rășină. Coeficientul de corelație $r^2 = 0,632$ a arătat că acest model nu descrie foarte bine sorbția colorantului TB în rășina Dowex 1. Energia de sorbție, b_T și constanta izotermei A au fost calculate ca fiind 1539,78 J/mol și respectiv 14,40 L/g.

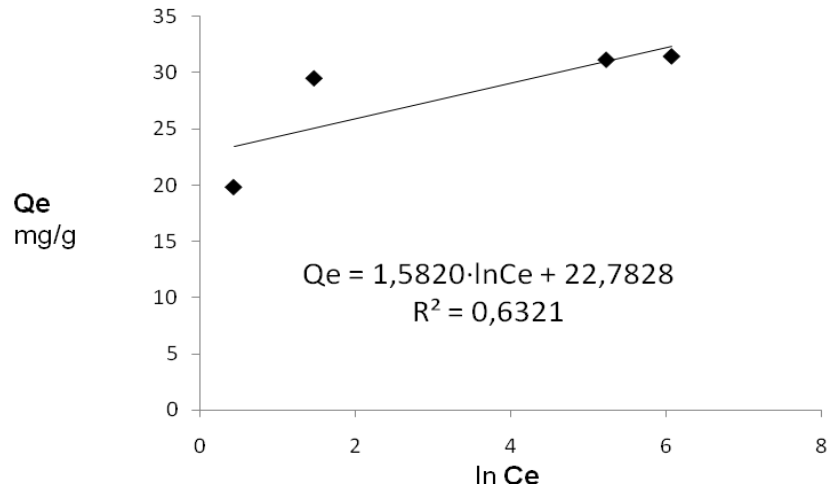


Fig. 5.11: Forma liniarizată a izotermei Temkin - Pyzhev în cazul sorbției colorantului TB în rășina Dowex 1-X4, 50 mesh la 20°C.

V.4. Studii cinetice

Modelele Lagergren și Ho și modelul difuziei intraparticulă Weber - Morris au fost comparate cu datele experimentale obținute la sorbția colorantului TB în rășina Dowex 1-X4, 50 mesh [Ada, 2009; Wawrzkievicz, 2010a; Wawrzkievicz, 2010b; Dorfner, 1991; Menr, 2009].

Concordanța dintre datele experimentale și valorile prezise de model este exprimată prin intermediul coeficienților de corelație. Din valorile pantei și respectiv interceptului pentru reprezentarea grafică a $\log(Q_e - Q_t)$ vs. t obținute la concentrații inițiale de 200, 300, 500 și 750 mg/L la 20°C, s-au determinat constanta k_i și capacitățile de sorbție la echilibru $Q_{1,cal}$. Figura 5.12 arată reprezentarea grafică $\log(Q_e - Q_t)$ vs. t în cazul sorbției colorantului Telon Brown 3G în rășina Dowex 1.

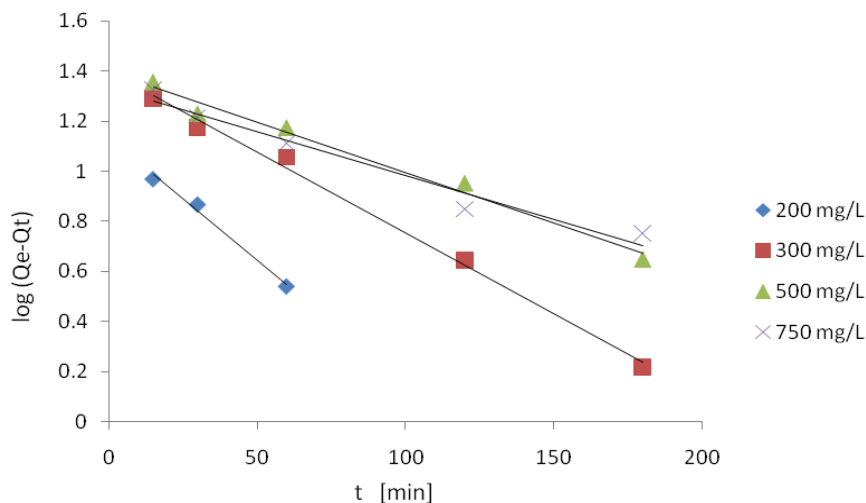


Fig. 5.12: Modelul cinetic Lagergren pentru sorbția colorantului Telon Brown 3G în rășina Dowex 1 pentru diferite concentrații inițiale la 20°C.

Coeficienții de corelație r_1^2 determinați pentru sorbția TB pe baza modelului Lagergren au avut valori relativ mari pentru toate concentrațiile inițiale studiate (0,962 – 0,994). O comparație a rezultatelor obținute este arătată în tabelul 5.12 din teză.

Pentru calculul constantei k_2 și a capacității de sorbție $Q_{2,cal}$, s-a reprezentat grafic t/Q_t vs. t , pentru un domeniu de concentrații (fig. 5.13). Datele din Tabelul 5.12 din teză arată o bună concordanță între valorile experimentale Q_{exp} și cele calculate $Q_{2,cal}$. Coeficienții de corelație r_2^2 sunt mari, cu valori cuprinse între 0.979 și 0.996.

Modelul difuziei intraparticulă controlează procesul de sorbție atunci când reprezentarea grafică a Q_t în funcție de $t^{0.5}$ este o linie dreaptă ce trece prin origine. Dreptele obținute în cazul sorbției colorantului TB în rășina Dowex 1 nu trec prin origine, indicând faptul că difuzia intraparticulă nu este singurul mecanism implicat (fig. 5.14). Interceptul C_i dă informații cu privire la grosimea filmului. Cu cât este mai mare valoarea interceptului cu atât este mai puternic efectul filmului [Wawrzekiewicz, 2010a]. Valorile interceptului C_i determinate în sistemul TB - rășina Dowex 1-X4 sunt cuprinse în domeniul 2,78 - 5,49 mg/g.

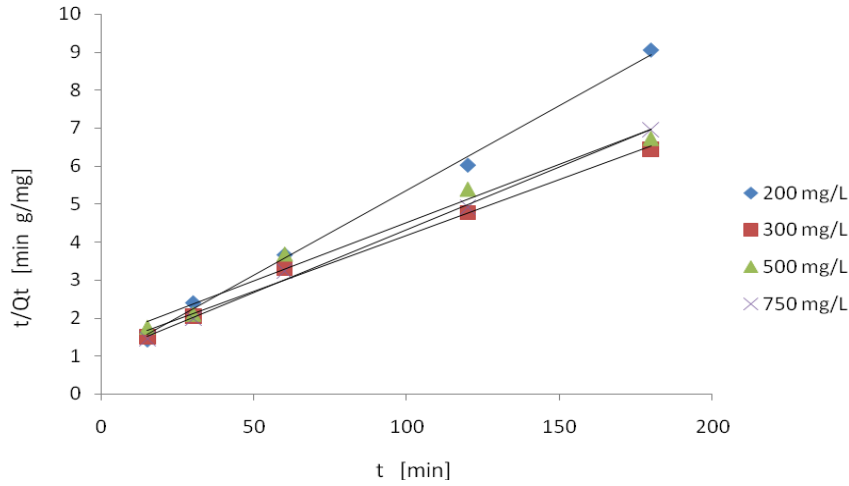


Fig. 5.13: Modelul cinetic Ho în cazul sorbției colorantului Telon Brown 3G în rășina Dowex 1 pentru diferite concentrații inițiale la 20°C.

Valorile constantei de difuzie intraparticulă k_{id} calculate pentru colorantul Telon Brown 3G din panta graficului Q_t vs. $t^{0.5}$ sunt cuprinse în domeniul 1,35 - 1,87 mg/g min^{0.5} pentru rășina Dowex 1-X4, 50 mesh. Valorile coeficientului de corelație r^2 au fost mari (0,962 – 0,991).

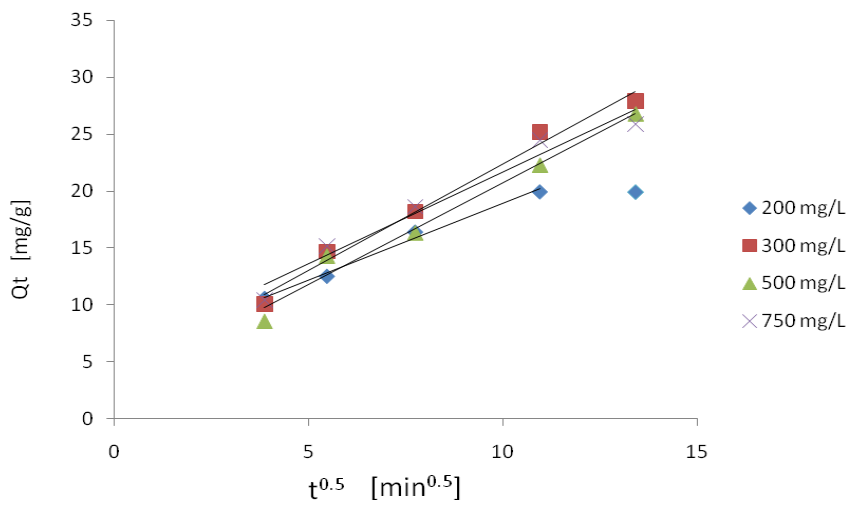


Fig. 5.14: Modelul cinetic Weber - Morris al difuziei intraparticulă pentru sorbția colorantului Telon Brown 3G în rășina Dowex 1-X4, 50 mesh la 20°C, la diferite concentrații inițiale ($C_0 = 200 - 750$ mg/L).

Concluzii

Obiectivele tezei de doctorat sunt legate de obținerea, prin procedee de schimb ionic, și caracterizarea de rășini schimbătoare de ioni cu grupe funcționale formatoare de complecși care să poată fi folosite pentru separarea selectivă și concentrarea unor cationici, precum și de studiul retenției coloranților organici în rășini schimbătoare de anioni în vederea îndepărtării acestora din ape.

Prima etapă în realizarea părții experimentale a tezei de doctorat a constituit-o efectuarea unui studiu spectrometric privind interacțiile dintre cationii Fe^{3+} , Cu^{2+} și UO_2^{2+} și sarea disodică a acidului 2-hidroxi-5-[(4-sulfofenil)azo]-benzoic (cunoscut și sub denumirile de Galben acid cromatabil sau Solocrom Galben 2GS). Astfel au fost elaborate metode rapide de determinare directă a ionilor de Fe^{3+} , Cu^{2+} și UO_2^{2+} cu reactivul organic Galben acid cromatabil (GAC). Metodele de determinare spectrometrică elaborate au fost folosite ulterior în studiul privind obținerea unei noi rășini schimbătoare de ioni cu grupe funcționale formatoare de complecși care poate fi utilizată la separarea și concentrarea de ioni ai metalelor grele.

În etapa următoare a studiului au fost stabilite condițiile optime de lucru pentru a îndepărta colorantul Galben acid cromatabil din apă și s-au realizat experimente de schimb ionic privind obținerea unei rășini schimbătoare de anioni funcționalizată cu reactivul GAC, stabilitatea acesteia în soluții de HCl de diferite concentrații și folosirea ei pentru fixarea ionilor de Fe(III) din soluții apoase.

S-au realizat și experiențe de schimb ionic efectuate pentru obținerea și caracterizarea unei rășini funcționalizate cu un reactiv organic azopirazolonic derivat de la acidul sulfanilic. Au fost studiate influența cantității de reactiv, a timpului de agitare și efectul gradului de reticulare asupra fixării reactivului în rășină și influența pH-ului soluției asupra desorbției reactivului din rășină

Ultima etapă din studiul efectuat în cadrul elaborării tezei de doctorat a urmărit stabilirea condițiilor optime de lucru pentru recuperarea colorantului Telon Brown 3G din soluții apoase, precum și experimente privind obținerea unei rășini schimbătoare de anioni funcționalizată cu reactivul organic Telon Brown 3G. S-a evaluat capacitatea de sorbție a rășinilor schimbătoare de anioni Dowex 1, având grade de reticulare diferite și dimensiuni diferite ale particulelor, pentru

colorantul Telon Brown 3G. Datele experimentale obținute au fost comparate cu modele izotermelor Langmuir, Freundlich, Dubini – Radushkevich și Temkin – Phyzev și s-au realizat studii cinetice.

În *Capitolul I* al tezei de doctorat sunt prezentate date din literatură privind obținerea și caracterizarea unor rășini schimbătoare de ioni cu grupe funcționale formatoare de complecși. Rășinile schimbătoare de anioni obișnuite pot fi transformate în diferite tipuri de rășini funcționalizate fie prin sinteză, fie doar prin agitare cu soluție apoasă de reactiv. Câțiva autori au discutat mecanismele încărcării cu liganzi a rășinilor schimbătoare de ioni pentru a obține rășini funcționalizate. Din studiile publicate, se poate concluziona că în retenția reactivilor chelatanți pe substrat polimeric, în vederea obținerii rășinilor complexante, în general, sunt implicate mecanisme de schimb ionic și/sau adsorbție.

Pe baza datelor din literatură a fost evaluat potențialul de sorbție al unor rășini schimbătoare de anioni pentru recuperarea unor coloranți din soluții apoase. Sorbția este afectată de diferiți parametri cum ar fi timpul de contact, concentrația inițială de colorant, viteza de agitare, temperatura, pH-ul, dimensiunile particulelor de rășină și gradul de reticulare al rășinii. Cantitatea de reactiv reținută în rășină crește odată cu creșterea timpului de contact al fazelor, cu creșterea concentrației de reactiv din soluție și cu scăderea dimensiunilor particulelor de rășină. Capacitatea de sorbție crește odată cu temperatura soluției de reactiv. Sorbția coloranților acizi este favorizată de creșterea temperaturii datorită creșterii mobilității moleculelor de reactiv odată cu temperatura. A fost studiată relația dintre pH-ul inițial al soluției și încărcarea rășinii cu un colorant sau reactiv organic. Pe baza influenței pH-ului soluției asupra sorbției în rășina, se poate spune dacă mecanismul de schimb ionic este unul predominant. Alte mecanisme, ca de exemplu repulsiile dintre moleculele de reactiv și/sau dintre matricea rășinii și reactiv joacă un rol foarte important în fixarea reactivilor în/pe sorbenți. Efectele concentrației inițiale de reactiv și a timpului de contact au fost luate în considerare la evaluarea capacității de sorbție a schimbătorilor de anioni. Datele obținute la echilibru au fost prelucrate conform modelelor izotermelor Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich și Temkin. Datele cinetice obținute la diferite concentrații de reactiv au fost prelucrate conform modelelor Lagergren și Weber-Morris pentru a se stabili etapa dominantă a adsorpției și capacitățile de sorbție la echilibru.

În *Capitolul al II-lea* al tezei de doctorat sunt prezentate rezultatele unui studiu spectrometric privind interacțiile dintre cationii Fe^{3+} , Cu^{2+} și respectiv UO_2^{2+} și sarea disodică a acidului 2-hidroxi-5-[(4-sulfonil)azo]-benzoic (cunoscut și sub denumirile de Galben acid cromatabil sau Solocrom Galben 2GS), notat în lucrare GAC.

În acest studiu este prezentată o metodă sigură și rapidă de determinare directă a ionilor de Fe(III) cu reactivul organic Galben acid cromatabil. Într-un exces de 4 ori peste concentrația de Fe(III), reactivul organic GAC formează cu ionii de Fe(III), în domeniul de pH 2,79-3,00, un complex stabil în raportul Fe:GAC de 1:2. Pe această bază a fost propusă o metodă spectrometrică de determinare a Fe(III). Valoarea constantei totale de stabilitate $\beta_s = 3,023 \cdot 10^5 \pm 1,55 \cdot 10^5 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ a fost determinată, ceea ce indică formarea unui complex stabil. Metoda propusă este sensibilă, are acuratețe și reproductibilitate, fiind caracterizată de o limită de detecție de 0,11 mg/L, o limită de cuantificare de 0,18 mg/L, un domeniu de liniaritate cuprins între 0,3 și 5,0 mg/L, o recuperare între 98,73 și 100,6%, caracterizată de deviații standard relative de 1,537% și respectiv 1,365%.

Pe același principiu a fost elaborată și o metodă de determinare directă a ionilor de Cu(II) cu reactivul organic Galben acid cromatabil. Într-un exces de 4 ori peste concentrația de Cu(II), reactivul organic GAC formează cu ionii de Cu(II), în domeniul de pH 6,30-7,00, un complex stabil în raportul Cu:GAC de 1:2. Pe această bază a fost propusă o metodă spectrometrică de determinare a Cu(II). Valoarea constantei totale de stabilitate $\beta_s = 1,58 \times 10^6 \pm 0,4 \times 10^6 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ a fost determinată, ceea ce indică formarea unui complex stabil. Metoda propusă este sensibilă, are acuratețe și reproductibilitate, fiind caracterizată de o limită de detecție de 0,10 mg/L, o limită de cuantificare de 0,17 mg/L, un domeniu de liniaritate cuprins între 0,76 – 5,12 mg/L, o recuperare între 93,38% și 95,58%, caracterizată de deviații standard relative de 3,333% și 1,392%.

Pe baza unui studiu spectrometric a fost elaborată și o metodă de determinare directă a ionilor de UO_2^{2+} cu reactivul organic Galben acid cromatabil. Într-un exces de 4 ori peste concentrația de UO_2^{2+} , reactivul organic GAC formează cu UO_2^{2+} , în domeniul de pH 4,40-4,83, un complex stabil în raportul U(VI):GAC de 1:2. Valoarea constantei totale de stabilitate determinată a fi: $\beta_s = 1,72 \cdot 10^9 \pm 1,68 \cdot 10^9 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$, indică formarea unui complex stabil. Pe baza rezultatelor obținute a fost propusă o metodă spectrometrică de determinare a ionilor UO_2^{2+} .

Metoda propusă este sensibilă, are acuratețe și reproductibilitate, fiind caracterizată de o limită de detecție de 3,3 mg/L, o limită de cuantificare de 5,0 mg/L, un domeniu de liniaritate cuprins între 5,0 - 50,0 mg/L, o recuperare între 95,33% și 97,11%, caracterizată de deviații standard relative de 1,294% și 2,380%.

Scopul studiului prezentat în *Capitolul al III-lea* a fost de a obține o nouă rășină schimbătoare de ioni cu grupe formatoare de complecși, funcționalizată cu reactivul Galben acid cromatabil care poate fi utilizată la separarea și concentrarea de ioni ai metalelor grele, dar și de a stabili condițiile optime de lucru pentru a îndepărta colorantul Galben acid cromatabil din apă.

Pe baza rezultatelor obținute în experimentele de schimb ionic privind obținerea unei rășini schimbătoare de anioni funcționalizată cu reactivul Galben acid cromatabil (GAC), stabilitatea acesteia în soluții de HCl de diferite concentrații și folosirea ei pentru fixarea ionilor de Fe(III) din soluții apoase, au fost formulate următoarele concluzii. S-a constatat că odată cu creșterea timpului de agitare și a concentrației inițiale de reactiv din soluție, crește și cantitatea de colorant sorbită de rășină. Un timp de 15 minute de agitare este suficient pentru fixarea a aproximativ $549 \cdot 10^{-5}$ g reactiv/ 0,1 g rășină uscată. Odată cu creșterea concentrației inițiale de reactiv, crește și cantitatea de colorant sorbită de rășină. La concentrații de reactiv mai mari de 1647 mg/L în soluția inițială, cantitatea de reactiv reținut în rășină variază nesemnificativ, ceea ce conduce la concluzia că, în condițiile de lucru, s-a atins capacitatea maximă de sorbție a rășinii, determinată ca fiind de 0,745 mmoli/ g de rășină uscată .

S-a studiat și influența concentrației de acid clorhidric din soluție asupra desorbției reactivului din rășina funcționalizată. S-a observat o scădere a conținutului de reactiv din rășină odată cu creșterea concentrației de acid din soluție. La o concentrație de acid clorhidric de 1 M a soluției, rășina în forma reactiv este stabilă, putând fi folosită în experimente de separare și concentrare de cationi.

Studierea fixării cationilor de Fe(III) în rășina funcționalizată a condus la concluzia că o cantitate crescătoare de Fe(III) în soluția exterioară conduce la o cantitate crescătoare de Fe(III) reținut în rășină.

A fost studiată și desorbția ionilor de Fe(III) din rășina încărcată cu reactiv utilizându-se soluții de acid clorhidric cu concentrații variabile. Cantitatea de Fe(III) desorbit scade odată cu scăderea concentrației de acid, desorbția fiind nulă la o concentrație de acid clorhidric de 0,1 M.

Sorbția colorantului Galben acid cromatabil în anionit este bine descrisă de isoterma Langmuir ($r^2 = 0,998$). Capacitatea maximă de sorbție a rășinii calculată pe această bază este de 320,51 mg/g (0,876 mmol/g), valoare în concordanță cu cea corespunzătoare palierului din reprezentarea Q_e funcție de C_e (310,98 mg/g sau 0,849 mmol/g) și cu cea obținută prin metoda dinamică de schimb ionic (0,745 mmoli/ g rășină). Sorbția este bine descrisă și de modelul Freundlich ($r^2 = 0,972$). Valoarea constantei $K_F = 43,95$ mg/g (0,120 mmol/g) demonstrează sorbția cu ușurință a reactivului GAC în rășina Amberlite IRA 400 și o mare capacitate de sorbție a acesteia. Valoarea constantei $1/n$ este cuprinsă între 0 și 1 ceea ce reflectă sorbția favorabilă a reactivului GAC pe întregul domeniu de concentrații utilizat în acest studiu (fapt ce indică o legătură puternică între colorantul anionic sorbit și sorbent). Constantele Dubinin - Radushkevich au fost de asemenea calculate pentru sorbția reactivului GAC în rășina Amberlite IRA 400. Valoarea coeficientului de corelație ($r^2 = 0,651$) arată că modelul izotermei Dubinin - Radushkevich nu se corelează cu datele de echilibru în comparație cu celelalte modele. Au fost calculate constantele A și b_T , conform modelului izotermei Temkin; coeficientul de corelație este egal cu 0,943.

În *Capitolul al IV-lea* sunt prezentate rezultatele obținute în experiențele de schimb ionic efectuate pentru obținerea și caracterizarea unei rășini funcționalizate cu un reactiv organic azopirazolonic derivat de la acidul sulfanilic, notat R. S-a constatat că odată cu creșterea timpului de agitare, crește și cantitatea de reactiv R reținut în rășină. După 120 minute de agitare nu se mai observă o creștere semnificativă a cantității de reactiv încărcat în rășină. Pe baza rezultatelor obținute s-a observat că odată cu creșterea concentrației inițiale de reactiv, crește și cantitatea reținută în rășină. S-a observat că la concentrații de reactiv mai mari de 1584 mg/L în soluția inițială, cantitatea de reactiv reținut în rășină variază nesemnificativ, ceea ce conduce la concluzia că s-a atins capacitatea maximă de sorbție a rășinii (0,0772 g/g rășină uscată; 0,195 mmoli/g rășină uscată).

Efectul gradului de reticulare asupra fixării reactivului în rășină a fost de asemenea studiat. S-a observat o creștere a cantității de reactiv reținut în schimbătorul de ioni odată cu scăderea gradului de reticulare al rășinii.

S-a studiat și influența concentrației de acid clorhidric din soluție asupra desorbției reactivului din rășină. Rășina chelatizantă (în forma reactiv R) poate fi folosită pentru separarea și concentrarea unor cationi metalici din soluții apoase acide. Reactivul R părăsește total rășina sub acțiunea prelungită a unei soluții de HCl având concentrația 4 M. A fost cercetată și influența concentrației de hidroxid de sodiu din soluție asupra desorbției reactivului din rășină. La o concentrație de hidroxid de sodiu de 0,50 M a soluției, rășina chelatizantă (în forma reactiv) este stabilă, putând fi folosită în experimente de separare și concentrare de cationi din soluții bazice.

În *Capitolul al V-lea* al tezei de doctorat sunt prezentate rezultatele obținute în experiențele de schimb ionic privind stabilirea condițiilor optime de lucru pentru recuperarea colorantului Telon Brown 3G din soluții apoase, proces prin care se realizează și obținerea unei rășini schimbătoare de anioni funcționalizată cu reactivul organic Telon Brown 3G.

Pe baza rezultatelor experimentale s-a constatat că odată cu creșterea timpului de agitare și a concentrației inițiale de colorant în soluția apoasă, crește și cantitatea de colorant reținută de rășină. După 120 de minute de agitare s-a observat o creștere semnificativă a cantității de colorant reținut în rășină cu excepția cazului în care concentrația de reactiv în soluția inițială a fost de 100 mg/L și a situației în care masa de rășină a fost de 0,1 g.

A fost studiat efectul dimensiunilor particulelor de rășină asupra sorbției colorantului și s-a observat o creștere a cantității de reactiv reținut în rășină odată cu scăderea dimensiunii particulelor. Efectul gradului de reticulare asupra fixării reactivului în rășină a fost de asemenea studiat. S-a observat o creștere a cantității de colorant reținut în schimbătorul de ioni odată cu scăderea gradului de reticulare al rășinii.

S-a studiat și influența concentrației de acid clorhidric din soluție asupra desorbției reactivului din rășină. S-a observat că până la o concentrație de 4 M a soluției de acid clorhidric, rășina încărcată cu reactiv este relativ stabilă, colorantul menținându-se fixat în schimbătorul de ioni.

În studiul efectuat în cadrul părții experimentale a tezei de doctorat s-a evaluat capacitatea de sorbție a rășinilor schimbătoare de anioni Dowex 1 pentru reactivul Telon Brown 3G. Astfel, s-a constatat creșterea cantității de colorant reținut de rășină odată cu creșterea timpului de agitare, a concentrației inițiale de reactiv din soluția de contact și odată cu scăderea gradului de reticulare și diminuarea dimensiunii particulelor. Rășina Dowex 1-X4, cu granulația 50 de mesh are capacități de sorbție cuprinse între 10,39 și 31,49 mg/g, atunci când concentrația inițială de colorant în soluția de agitare are valori cuprinse între 100 și 750 mg/L. Izotermele Langmuir și Dubinin-Radushkevich descriu foarte bine sorbția colorantului în rășină cu valori foarte bune ale coeficienților de corelație.

Rezultatele experimentale obținute demonstrează că schimbătorul de anioni Dowex 1 poate fi folosit ca sorbent pentru eliminarea colorantului Telon Brown 3G din soluții apoase.

Scopul studiilor efectuate în cadrul tezei de doctorat a fost de a se obține noi rășini schimbătoare de ioni cu grupe funcționale formatoare de complecși care să poată fi utilizate la separarea și concentrarea de ioni ai metalelor grele, dar și de a stabili condițiile optime de lucru pentru îndepărtarea coloranților organici din ape. Au fost realizate experimentele de schimb ionic prin metoda dinamică, în sisteme: rășină schimbătoare de ioni - soluție de reactiv/ colorant folosindu-se rășini schimbătoare de anioni puternic bazice de tip Amberlite IRA 400 și Dowex1, și coloranții Galben acid cromatabil, Telon Brown 3G și reactivul organic azopirazolonic derivat de la acidul sulfanilic. Datele experimentale au fost comparate cu cele obținute folosind modelele izotermelor Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich și Temkin-Phyzev. De asemenea, modelele cinetice Lagergren, Ho și modelul difuziei intraparticulă Weber-Morris au fost comparate cu datele experimentale obținute la sorbția coloranților studiați în rășina schimbătoare de anioni.

Teza de doctorat are 207 pagini și conține: 58 tabele, 98 figuri și 210 indicații bibliografice.

Bibliografie (selectie)

Ada, K., A. Ergene, S. Tan, E. Yalcin, **2009**. Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies, *J. Hazard. Mater.*, 165 (1-3), p. 637-644.

Bekci, Z., C. Ozveri, I. Seki, K. Iurdakoc, **2008**. Sorption of malachite green on chitosan bead, *J. Hazard. Mater.*, 154(1-3), p. 254-261.

Dizge, N., B. Keskinler, H. Barlas, **2009**. Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin, *J. Hazard. Mater.*, 167, p. 915–926.

Dorfner, K., Ed., **1991**. Ion Exchangers, Walter de Gruyter, Berlin.

Greluk, M., Z. Hubicki, **2009**. Sorption of SPADNS azo dye on polystyrene anion exchangers: Equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.*, 172, p. 289-297.

Hameed, B.H., **2009**. Spent tea leaves: a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 161(2), p. 753-759.

Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdewahab, O., **2009**. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.*, 165, p.100-110.

Lata, H., V.K. Garg, R.K. Gupta, **2008**. Adsorptive removal of basic dye by chemically activated parthenium biomass: equilibrium and kinetic modeling, *Desalination*, 219 (1-3), p. 250-261.

Menr, A.E., O. Abdelwahab, A. El-Sikaily, A. Khaled, **2009**. Removal of direct blue-86, from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *J. Hazard. Mater.* 161, p. 102-110.

Mittal, A., D.Kaur, J. Mittal, **2009**. Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials, *J. Hazard. Mater.*, 163(2-3), p. 568-577.

Olbrych-Sleszynska, E, Brajter, K., Staskiewicz, M., **1988**. Preconcentration and separation of metal ions by means of amberlite XAD-2 loaded with pyrocatechol violet, *Talanta*, 35, p. 65-67.

Radu, C., Vlădescu, L., **2009**. Solochrom yellow 2 GS as organic reagent for spectrometric determination of iron (III), *Rev. Roumaine Chim.*, 54(1), 85–92.

Radu, C., Vlădescu, L., **2012a**. Equilibrium studies on the sorption of the acidic dye Telon Brown 3G by a strong basic anion exchanger, *Solvent Extraction and Ion Exchange* (trimis la revistă).

Radu, C., Vlădescu, L., **2012b**. Preparation, characterization and iron sorption studies of a dye-loaded anion exchange resin, *J. Hazard. Mater.* (trimis la revistă).

Radu, C., Vlădescu, L. **2013**. Solochrome Yellow 2GS as organic reagent for spectrometric determination of uranium (VI), *Rev. Chim. (Buc.)*, 64 (2) (în curs de publicare).

Tan, I.A.W., A.L.Ahmad, B.H. Hameed, **2008**. Adsorption of basic dye on high-surface area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.*, 154, p. 337–346.

Vlădescu, L., **Radu, C.**, **2012**. Spectrometric method for copper (II) determination at trace level, *Rev. Chim. (Buc.)*, 63 (2), 131–135.

Wawrzkievicz, M., **2010a**. Application of Weak Base Anion Exchanger in Sorption of Tartrazine from Aqueous Medium, *Solvent Extr. Ion Exc.*, 28, p. 845-863.

Wawrzkievicz, M., Hubicki, Z., **2010b**. Equilibrium and kinetic studies on the sorption of acidic dye by macroporous anion exchanger, *Chem. Eng. J.*, 157, p. 29-34.