

Streszczenie rozprawy doktorskiej

mgr Karolina Lament

Badanie mechanizmu adsorpcji kationów Ca^{2+} i Fe^{2+} na tlenkach metali z wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej oraz kombinowanej elektrody platynowej

Badania procesów adsorpcji jonów wapnia jak i jonów żelaza(II) na powierzchni minerałów mają istotne znaczenie dla zrozumienia procesów geochemicznych oraz technologicznych. Oba te jony cechuje ten sam stopień utlenienia, są tak samo wszechobecne w środowisku wodnym i lądowym, a ponadto są nieodzowne w funkcjonowaniu żywych organizmów. W odróżnieniu do Ca^{2+} , jony Fe^{2+} i jego związki są rzadziej badane, z uwagi na jego reaktywność i trudności związane z jego utlenianiem.

W prezentowanej pracy scharakteryzowano granicę faz tlenek/roztwór elektrolitu KCl w obecności jonów Ca^{2+} oraz Fe^{2+} w funkcji pH. Celem rozprawy było określenie mechanizmu adsorpcji kationów na tlenkach metali i metaloidów. Do badań użyto tlenki, które są podstawowymi składnikami skorupy ziemskiej oraz są stosowane w ochronie środowiska i wielu procesach technologicznych, mianowicie: tlenek tytanu(IV), tlenek żelaza(III), tlenek glinu(III) oraz tlenek krzemu(IV). Wykorzystano miareczkowanie potencjometryczne do określenia właściwości kwasowo-zasadowych tlenków, wapniową elektrodę jonoselektywną (Ca-ISE) do śledzenia adsorpcji jonów Ca^{2+} oraz kombinowaną elektrodę platynową do monitorowania potencjału redoks w układzie z jonami Fe^{2+} . Przeprowadzono także oznaczanie spektrofotometryczne stężeń jonów wapnia i żelaza(II), jak również zbadano strukturę podwójnej warstwy elektrycznej przy użyciu pomiarów elektrokinetycznych. Zintegrowane dane z trzech różnych pomiarów dla Ca^{2+} modelowano za pomocą programu GEOSURF opartego na 2-pK TLM (model warstwy potrójnej, z ang. triple-layer model). W analizie mechanizmu adsorpcji wykorzystano wyniki otrzymane wcześniej przez Sverjensky'ego, który opracował teoretyczne ramy badania adsorpcji metali ziem alkalicznych na minerałach.

Na podstawie wyników z miareczkowania określono wartości PZC (punkt ładunku zerowego) zawiesin tlenków (TiO_2 - 6,6, Fe_2O_3 - 6,9, Al_2O_3 - 8,8, SiO_2 - 3,0-4,0). Dodatek jonów Ca^{2+} przesuwa krzywe ładunku powierzchniowego ku niższym wartościom, co wskazuje na proces adsorpcji jonów wapnia na powierzchni tlenku, podczas którego do roztworu uwalniane są jony H^+ . Efekt ten jest największy dla tlenku tytanu(IV), następnie dla tlenku żelaza(III), tlenku glinu(III) i minimalny dla tlenku krzemu(IV). Wyznaczone

krawędzie adsorpcji przy użyciu Ca-ISE oraz spektrofotometrii są ze sobą zgodne i wskazują, że TiO_2 jest najbardziej wydajnym adsorbentem dla jonów wapnia. W oparciu o dane z modelowania stwierdzono, że zaadsorbowany wapń na powierzchni Fe_2O_3 , SiO_2 i Al_2O_3 tworzy kompleksy mono- $\text{>SO}^- \text{CaOH}^+$ i tetranuklearne $(\text{>SOH})_2(\text{>SO}^-)_2 \text{Ca}(\text{OH})^+$ zaproponowane przez Sverjensky'ego. W przypadku TiO_2 założono tylko kompleks mononuklearny wapnia. Dodatkowe kompleksy przyjęto dla Fe_2O_3 , tj. $(\text{>SO}^-)_2 \text{Ca}^{2+}$ oraz dla SiO_2 , tj. $\text{>SOH} \dots \text{Ca}^{2+}$. Analiza danych potencjału dzeta wyklucza jednak obecność hydrolizowanych tetranuklearnych kompleksów na powierzchni tlenków Fe_2O_3 i Al_2O_3 , a zatem pomiar potencjału elektrokinetycznego okazuje się niezbędny w weryfikacji tworzonych na powierzchni przez jony wapnia form chemicznych.

Z danych dopasowania wszystkich wyników eksperymentalnych przy użyciu programu GEOSURF, zarówno krzywych ładunku, krawędzi adsorpcji i potencjału dzeta, uzyskano stałe równowagi reakcji zachodzących w badanych układach, w tym reakcje tworzenia kompleksów wapniowych.

Prawdopodobnie kluczowym czynnikiem w przypadku zachowania się jonów Fe^{2+} w zawiesinach tlenków jest obecność nawet niewielkich ilości tlenu rozpuszczonego w roztworze. W miarę wzrostu pH, tlen znacznie szybciej utlenia jony Fe^{2+} do Fe^{3+} , a w konsekwencji powoduje wytrącenie fazy stałej najprawdopodobniej w postaci wodorotlenku żelaza(III). Ten proces jest konkurencyjny w stosunku do adsorpcji Fe^{2+} . Wprowadzenie jonów Fe^{2+} skutkuje przesunięciem krzywych ładunku powierzchniowego w kierunku niższych wartości, podobnie jak w przypadku jonów Ca^{2+} . Dla każdego tlenku obserwuje się charakterystyczne przegięcie krzywej przy wartości pH, powyżej której jony Fe^{2+} są praktycznie całkowicie usunięte z roztworu. Dzięki pomiarom potencjału redoks elektrolitu z dodatkiem Fe^{2+} otrzymano prostoliniowy wykres do wartości $\text{pH} \approx 6,5$, którego nachylenie wskazuje, że Eh silnie zależy od pH. Z dopasowania punktów eksperymentalnych otrzymano wartość $E_0 = 1120,0 \text{ mV}$ dla założonej reakcji redoks: $\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 1\text{e}^-$. Monitorowanie zmian wartości Eh pozwala śledzić, który proces dominuje w danym zakresie pH.

Z przebiegu krzywych zależności procentu ubytku Fe^{2+} od pH wynika, że stężenie jonów Fe^{2+} w zawiesinie TiO_2 i Fe_2O_3 maleje w podobnym stopniu. Mniejszy ubytek Fe^{2+} stwierdzono dla tlenku krzemu(IV), a najmniejszy dla tlenku glinu(III) w $\text{pH} < 6,5$. Dla każdego tlenku, z wyjątkiem SiO_2 , obserwowano praktycznie całkowite usunięcie Fe^{2+} z roztworu już w pH 6,5, co też potwierdza zmieniony przebieg krzywej potencjału Eh i ładunku w funkcji pH.

Prezentowana praca potwierdza, że możliwe jest monitorowanie procesu adsorpcji Ca^{2+} za pomocą elektrody jonoselektywnej w zależności od pH, a określenie mechanizmu adsorpcji można uzyskać na podstawie modelowania danych uzyskanych z trzech niezależnych metod eksperymentalnych. Ponadto wykazano, że kombinowana elektroda platynowa pozwala na śledzenie zachowania się jonów Fe^{2+} w zawiesinach tlenków w szerokim zakresie pH. Z przedstawionych badań wynika, że los jonów Fe^{2+} w środowisku może zależeć przede wszystkim od właściwości roztworu (pH, temperatura, potencjał redoks, ilość rozpuszczonego tlenu), a w mniejszym stopniu od składu mineralnego gleby i skał. Natomiast dla adsorpcji wapnia zasadnicze znaczenie ma rodzaj tlenku oraz pH roztworu.