

ADSORBȚIA – FENOMEN COMPLEX ÎN TRATAMENTELE CHIMICE CURATIVE LA BUNURILE CULTURALE DIN LEMN

Oana ȘERBAN, Constantin ȘERBAN, Siminică BĂLUȘ

Tratamentele curative de natură chimică sunt din punct de vedere fizico-chimic cele mai complexe metode de combatere a factorilor biologici distructivi ce degradează bunurile culturale.

De regulă biocidul în stare gazoasă se introduce într-un flux constant de substanță printr-un punct al depozitului și datorită apariției gradientului de concentrație se produce fenomenul de difuzie. Durata difuziei este în funcție de cantitatea totală de biocid necesară tratamentului curativ cerut de spațiul în care sunt depozitate bunurile, de timpul necesar introducerii cantității totale de biocid fără a crea condițiile propice apariției fenomenelor secundare cum ar fi: autoaprinderea, exploziile. Rolul fenomenului de difuzie este de a uniformiza concentrația de biocid în spațiul respectiv în cazul când biocidul are aceeași densitate ca a aerului, în caz contrar, când densitatea biocidului este mai mare ca a aerului, acesta se depune la nivelul pardoselii depozitului, iar când densitatea biocidului este mai mică decât a aerului el se va depozita la nivelul tavanului. Pentru a îndepărta aceste fenomene de depozitare, de separare a biocidului față de aer, în spațiul supus tratamentului curativ se introduce un ventilator care va produce curenți artificiali în spațiul respectiv pentru a uniformiza distribuția biocidului în tot volumul. Timpul de funcționare a ventilatorului este egal cu timpul de expunere a bunurilor la biocidul utilizat.

Sunt rare cazurile când biocidul gazos se introduce într-un spațiu vidat. De regulă în spațiul supus tratamentului curativ se află aer de o anumită compoziție chimică și care este supus la interacțiuni fizico-chimice cu componenții chimici ai lemnului.

Sistemul descris mai sus (material lemnos-solid și sistemul gazos-biocid+aer) se află în domeniul adsorbției în sistem eterogen solid-gaz. Între stratul superficial al lemnului și moleculele biocidului apar forțe de atracție care au ca efect o concentrare a fazei gazoase la suprafața solidului.

La interfața solid-gaz pot să aibe loc două tipuri de adsorbție: adsorbție fizică și adsorbție chimică. În adsorbția fizică forțele de interacțiune dintre componenții chimici ai lemnului și biocid sunt forțe slabe de tip van der Waals [1]. Adsorbția fizică are loc fără modificări ale structurii electronice ale fazelor în contact. În adsorbția chimică, fazele în contact suferă modificări ale structurii electronice, de aceea trebuie să se învingă o barieră de potențial caracteristică acestor modificări. Acest tip de adsorbție nu trebuie să apară în tratamentele curative deoarece dă naștere la reacții chimice ce schimbă aspectul fizic al obiectelor supuse tratamentului. În adsorbția fizică efectul termic este de ordinul căldurilor de vaporizare, 1–4kcal/mol.

Indiferent de forma de adsorbție a moleculelor de biocid pe suprafața obiectelor supuse tratamentului curativ, concentrația biocidului pe unitatea de volum va scădea și deci efectul de eliminare al factorilor distructivi se va diminua. De aceea când se stabilește factorul de gazare este necesar să se cunoască valoarea coeficientului de adsorbție pentru a putea calcula corect concentrația de biocid pe unitatea de volum și de timp.

Cantitativ adsorbția este evaluată prin adsorbția specifică (A_s sau a_s) redată prin relațiile:

$$A_s = \frac{n_s}{s} \text{ sau } a_s = \frac{n_s}{m}$$

unde:

n_s = numărul de moli adsorbiți

s = suprafața adsorbantului

m = masa adsorbantului

O caracteristică pentru adsorbant este suprafața sa specifică:

$$S = \frac{a_s}{A_s} = \frac{s}{m}$$

Deoarece S (suprafața specifică) este o constantă, rezultă că:

$$a_s = \text{ct.} \cdot A_s$$

Suprafața geometrică a obiectelor din lemn este diferită de suprafața reală din cauza porilor (vaselor capilare) din masa lemnoasă. Suprafața reală sau specifică a obiectelor este mult mai mare decât cea geometrică și depinde de tipul de esență lemnoasă și de secțiunea de debitare din trunchi. Suprafața specifică este o suprafață liberă, accesibilă biocidului care se adsorbe [2].

În studiul mecanismului de adsorbție a biocizilor pe suprafețele obiectelor din lemn trebuie ținut cont că lemnul este un material anizotrop având proprietăți fizico-chimice diferite pe cele trei secțiuni (longitudinală, radială, tangențială) cât și de componenții chimici principali (celuloză, hemiceluloză și lignină) [3].

Ținând cont de aceste caracteristici ale lemnului, suprafața reală a oricărui bun cultural are un număr finit de centri de adsorbție, dar diferit pe fețele obiectului în funcție de esența lemnoasă și de secțiunea de debitare făcută în trunchiul lemnos și care este determinat de numărul de atomi din structura celulozei, hemicelulozei și ligninei ce au forțe intermoleculare necompensate. Pe fiecare centru de adsorbție se reține o singură particulă de biocid, prin urmare biocidul se dispune într-un strat monomolecular pe obiect. Între moleculele de biocid adsorbite nu se exercită interacțiuni. La interacția adsorbant-adsorbit (obiect-biocid) se stabilește un echilibru caracterizat prin egalitatea dintre viteza procesului de adsorbție (v_a) și viteza procesului de desorbție (v_d).

Viteza de adsorbție (v_a) este proporțională cu numărul de ciocniri (exprimat prin presiune) pe suprafața neocupată a adsorbantului:

$$v_a = k_1 P(1-g)$$

unde:

g - gradul de acoperire și reprezintă fracțiunea dintr-un cm^2 acoperită de moleculele adsorbantului;

k_1 - constantă de proporționalitate.

Viteza de desorbție (v_d) este proporțională cu gradul de acoperire:

$$v_d = k_2 g$$

unde:

k_2 - constantă de proporționalitate

La echilibru de adsorbție:

$$v_a = v_d$$

sau

$$k_1 P(1-g) = k_2 g$$

de unde:

$$g = \frac{k_1 P}{k_2 + k_1 P}$$

Raportul $\frac{k_1}{k_2}$ se numește coeficient de adsorbție, se notează cu c_a și reprezintă cantitatea de gaz (în moli sau în grame) reținută de un gram de adsorbant. Utilizând această notație avem:

$$g = \frac{c_a P}{1 + c_a P} \Rightarrow c_a = \frac{g}{(1-g)P}$$

Această expresie este cunoscută sub denumirea de izoterma de adsorbție a lui Langmuir. c_a depinde de presiunea gazului după una din relațiile (forme liniarizate):

- izoterma Freundlich $\lg c_a = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg p$

- izoterma Langmuir- adsorbție în strat monomolecular $\frac{p}{c_a} = \frac{1}{bc_\infty} + \frac{p}{c_\infty}$

- izoterma BET- adsorbția în strat polimolecular

$$\frac{x}{c_a(1-x)} = \frac{1}{c_m C} + \frac{C-1}{c_m C} x; x = \frac{p}{p_0}$$

Constantele (β, n); (b, c_∞); (c_m, C) se obțin prin reprezentarea grafică a relațiilor de mai sus. În practică prezintă importanță deosebită constantele c_m și C din izoterma BET. Cunoscând c_m se poate calcula suprafața specifică a adsorbantului:

$$S_{\text{BET}} = S_M c_m n; c_m \text{ se măsoară în moli/gram [4]}$$

Deoarece lemnul are o structură poroasă indiferent de esența lemnoasă sau secțiunea de debitare, această izotermă a lui Langmuir nu poate fi aplicată pentru că în cazul acestor tipuri de adsorbanti se produce și condensarea capilară [5].

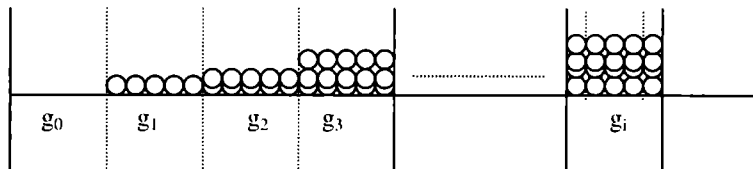
Aceste condensări capilare, dar și din găurile de zbor, au un efect benefic în tratamentele curative deoarece se menține biocidul mai mult timp în masa lemnoasă și prin acest fenomen suntem siguri că factorul distructiv (atacul de insecte) va fi combătut [6].

Pentru adsorbția unui amestec de gaze (aer+biocid) – în cazul real în care ne aflăm – suprafața ocupată de gazul (biocidul) va fi dată de o ecuație de forma:

$$g_i = \frac{k_i P_i}{1 + \sum k_i P_i}$$

Relația este dedusă ținând cont că pentru fiecare gaz se atinge un echilibru adsorbție-desorbție și că suprafața liberă este egală cu diferența dintre unitate și gradul de acoperire corespunzător celor i gaze.

Renunțând la ipoteza stratului monomolecular, Brunauer, Emmet și Teller dau o nouă expresie izotermei de adsorbție și care corespunde adsorbției fizice pe astfel de adsorbți și anume „izoterma BET“. Ipoteza ce stă la baza deducerii izotermei BET este aceea a adsorbției în straturi polimoleculare, după următoarea schemă:



$g_0, g_1, g_2, g_3, \dots, g_i$ - reprezintă fracțiuni de suprafață neocupate și ocupate cu strat monomolecular, bimolecular, ..., i -molecular.

Primul strat se formează prin adsorbție pe suprafața solidului. Stratul al doilea și următoarele se formează datorită forțelor de interacțiune dintre moleculele straturilor succesive de substanță adsorbită. Pentru primul strat de biocid echilibrul se stabilește între viteza de adsorbție pe suprafața liberă, g_0 , și viteza de desorbție de pe suprafața acoperită cu un strat monomolecular, g_1 . Pentru straturile 2, 3, 4, ..., i , echilibrul se stabilește între viteza de adsorbție pe stratul ocupat cu filmul monomolecular g_1 și stratul ocupat cu filmul bimolecular g_2 .

Dacă gradul de acoperire (g) se exprimă în funcție de adsorbția specifică la un anumit grad de acoperire (a) și de adsorbția limită corespunzătoare acoperirii totale a suprafeței se obține:

$$G = \frac{a}{a_m}$$

iar izoterma Langmuir se transformă în:

$$a = \frac{a_m c_a P}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + c_a - \frac{P}{P_0}\right)}$$

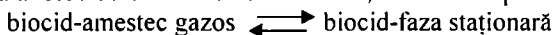
unde:

a_m - constanta de proporționalitate

P_0 - presiunea vaporilor saturați

Când $P/P_0 \ll 1$ izoterma BET se reduce la o izotermă de tip Langmuir.

Procesul de adsorbție a biocidului din amestecul gazos se bazează pe interacțiunea fizică diferită a componentilor acestui amestec gazos între două faze, dintre care una este staționară - bunurile culturale - și amestecul gazos care este faza mobilă. Faza mobilă, prin mecanismul de difuzie, „spală“ pe toate fețele fazei staționare (materialul lemnos). Viteza de deplasare a componentilor amestecului în lungul, în latul și al înălțimii bunurilor culturale este diferită și depinde de gradul de distribuție a componentilor între cele două faze și de curenții naturali sau artificiali creați în spațiul în care se face tratamentul. Dacă biocidul din amestecul gazos este mai slab adsorbit pe faza staționară din motive fizico-chimice, viteza sa de deplasare se apropie mai mult de cea a aerului. Moleculele biocidului adsorbit pe faza staționară sunt angajate într-un proces cinetic de adsorbție-desorbție permanent astfel încât moleculele biocidului se află o fracțiune de timp pe suprafața fazei staționare, iar în restul timpului se găsesc în faza mobilă (amestecul gazos), deplasându-se odată cu acesta. Rezultă astfel că moleculele biocidului care se adsorb mai puternic pe faza staționară migrează mai încet, parcurgând în unitatea de timp pe suprafața staționară o distanță mai mică decât amestecul gazos (aer). Viteza cu care se deplasează moleculele biocidului depinde atât de viteza de deplasare a fazei mobile (amestecul gazos) cât și de gradul de distribuție în spațiu al biocidului între cele două faze, care este exprimat prin următorul echilibru cinetic de adsorbție-desorbție:



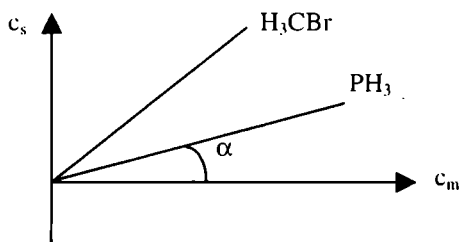
Rezultă astfel că, dacă echilibrul de adsorbție este deplasat spre faza mobilă (gazoasă), biocidul respectiv migrează mai repede, iar dacă acest echilibru este deplasat spre faza staționară (bunurile culturale) biocidul migrează mai încet.

Deci între cantitatea adsorbită și cantitatea rămasă în mediul de dispersiune se stabilește o stare de echilibru.

Adsorbția, la rândul ei, este negativă atunci când concentrația substanței la suprafața adsorbantului este mai mică decât concentrația substanței adsorbite din mediul înconjurător și adsorbția este pozitivă când concentrația substanței adsorbite este superioară concentrației din mediul înconjurător.

Procesul de adsorbție a unui biocid pe materialul lemnos al bunului cultural poate fi descris la echilibru de izoterma de adsorbție, care reprezintă variația concentrației din faza staționară (c_s) în funcție de concentrația din faza mobilă (c_m). La concentrații mici izoterma de adsorbție este liniară.

În general, secțiunile longitudinale și radiale, indiferent de esența lemnoasă, au o capacitate de adsorbție ridicată și izoterma de adsorbție liniară pentru intervale de concentrații relativ mari. În cazul adsorbției bromurii de metil (H_3CBr) și a acidului fosfohidric (PH_3) pe epruvete de stejar cu suprafețe diferite în funcție de secțiunile de debitare, dar la $T = 20^\circ C$ și U.R. = 55%, experimente efectuate în pupinel, izotermele de adsorbție își păstrează liniaritatea numai pentru valori ale concentrațiilor sub 30 g/m^3 pentru H_3CBr și 18 g/m^3 pentru PH_3 .



– α - coeficientul de repartiție a biocidului pe cele două faze este exprimat de panta izotermei de adsorbție.

Diferența între vitezele de migrație ale biocizilor dintr-un amestec gazos într-un proces curativ este o consecință a particularităților lor structurale, care determină o diferențiere a coeficienților de adsorbție și de repartiție. Aceste structuri, care diferă uneori foarte puțin, conduc la interacțiuni și energii de legătură diferite cu cele două faze. Așa se explică diferențele între coeficienții de adsorbție și de repartiție.

În prezent se cunosc numeroase date experimentale și teoretice care permit o corelare între structura chimică a substanțelor ce vin în contact și fenomenul de adsorbție. Aceste date oferă posibilitatea stabilirii condițiilor, factorilor de microclimat - T, U.R., spectrul luminos - necesari realizării unui tratament curativ cu rezultate bune.

În concluzie, în tratamentele curative este de dorit să se manifeste numai adsorbția fizică realizată prin intermediul unor interacții de tip Van der Waals. Adsorbția fizică are loc la temperaturi joase, mai exact la temperaturi inferioare sau situate în jurul punctului de fierbere al biocidului, iar cantitatea de substanță adsorbită scade cu creșterea temperaturii mediului.

L'ADSORPTION- PHENOMENE COMPLEX DANS LES TRAITEMENTS CHIMIQUES CURATIFS DES OBJETS CULTURELS CONFECTIONÉS DU BOIS

Dans les traitements chimiques curatifs, le phenomene d'adsorption a une fonction tres importante pour la reussite de la destruction du facteur destructeur des objets; cela est possible si l'on maintient le biocide sur la surface et dans la structure capillaire du bois a cause de l'adsorption en multistrat et dans la condensation dans les poires du bois. On a prouve que le coefficient d'adsorption est une fonction de la pression du biocide introduit dans l'espace qui est traité.

Pour les pressions reduites du biocide H_3CBr et PH_3 entre la concentration de la phase stationnaire (c_s) et la concentration de la phase mobile (c_m) les isothermes d'adsorption sont lineaires pour les valeurs des concentrations moins de 30 g/m^3 pour H_3CBr et 18 g/m^3 pour PH_3 .

Dans les traitements curatifs, il est desirable d'apparaître seulement l'adsorption physique qui est realisable pour les interactions van der Waals. L'adsorption physique est possible aux temperatures inferieures ou situees autour de la temperature d'ébullition de l'adsorbant la quantité de substance adsorbée se réduit en même temps que l'augmentation de la temperature du milieu.

BIBLIOGRAFIE

1. I.G. Murgulescu, T. Oncescu, E. Segal: Introducere în chimia fizică, vol. 2; Editura Academiei, București 1981
2. S. Sternberg, O. Landauer, C. Mateescu, D. Geană, T. Vișan: Chimie fizică; Editura Didactică și Pedagogică, București 1981
3. I. Simionescu: Chimie fizică; Editura Didactică și Pedagogică, București 1985
4. G. Niac, V. Voiculescu, I. Baldea, M. Preda: Formule, Tabele, Probleme de Chimie Fizică; Editura Dacia, Cluj-Napoca 1984
5. M. Ionescu, S. Gogalniceanu: Chimie generală; Editura Agro-Silvică de Stat, București 1957
6. E. Vintilă - Protecția lemnului și a materialelor pe bază de lemn; Editura Didactică și Pedagogică, București 1978