



Universitatea
Transilvania
din Brașov

Ing. Nicoleta POPA

**DEZVOLTAREA DE MATERIALE ADSORBANTE
BAZATE PE DEȘEURI FORESTIERE PENTRU
ÎNDEPĂRTAREA POLUANȚILOR DIN APELE UZATE**

**DEVELOPMENT OF ABSORBENT MATERIALS BASED
ON FOREST WASTE FOR THE REMOVAL OF
POLLUTANTS FROM WASTEWATER**

REZUMAT / ABSTRACT

Conducător științific:

Prof.dr. Maria VIȘA

Brașov, 2021

România

D-lui (D-nei)

COMPONENȚA

Comisiei de doctorat

Numită prin ordinul Rectorului Universității Transilvania din Brașov

Nr. din .07.2021

PREȘEDINTE: Prof. univ.Dr. Ing. Codruța Ileana JALIU
 Funcția DECAN
 Universitatea *Transilvania* din Brașov

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC: Prof.univ. Dr. Maria VIȘA
 Universitatea *Transilvania* din Brașov

REFERENȚI: Prof. univ. Dr. Ing. Ioan VIDA-SIMITI
 Universitatea *Tehnică* din Cluj Napoca

Prof. univ. Dr. Ing. Rodica Mariana ION
Universitatea *Valahia* din Târgoviște

Prof. univ. Dr.Ing – Daniel MUNTEANU
Universitatea *Transilvania* din Brașov

Data, ora și locul susținerii publice a tezei de doctorat: **29.09.2021**, ora: **11.00**, sala: **Căsuța solară, corpul E, Colina Universității.**

Eventualele aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării vă rugăm să le transmiteți în timp util, pe adresa: popanicol@unitbv.ro.

Totodată vă invităm să luați parte la ședința publică de susținere a tezei de doctorat.

Vă mulțumim.

În memoria fratelui meu,
FLORIN

	Pag. rez.	Pag. teză.
CUPRINS		
Introducere	9	9
Capitolul I - Stadiul actual al cunoașterii în domeniul materialelor adsorbante utilizate în epurarea avansată a apelor uzate	11	12
I.1. Apa. Sursă și resursă. Calitatea apelor	11	12
I.2. Poluanți în apele uzate		13
I.2.a. Coloranții		15
I.2.b. Metalele grele		17
I.3. Procese de epurare a apelor uzate		18
I.3.1. Clasificarea proceselor de epurare; Procese de epurare avansată	13	19
I.3.2. Adsorbția	13	21
I.3.2. 1. Mecanisme de adsorbție		22
I.3.2. 1. a. Adsorbția fizică		23
I.3.2. 1. b. Chemosorbția		23
I.3.2.2 . Izoterme de adsorbție		25
I.3.2.3. Cinetica proceselor de adsorbției		31
I.4. Adsorbanti. Proprietățile adsorbantilor	14	32
I.4.1. Substraturi de adsorbție obținute din deșeuri	15	34
I.5. Obținerea mangalului din diferite deșeuri		36
Concluziile capitolului I	16	41
Capitolul II - Materiale și echipamente	17	42
II.1. Reactivi și precursori		42
II.2. Echipamente de testare și caracterizare		44
II.3. Etapele cercetării experimentale	17	45
II.3.1. Obținerea și analiza manganului	17	45
II.3.1.1. Mangalul obținut din conuri de pin	20	51
II.3.1.2. Mangalul obținut din deșeuri de tip ramuri	20	51
II.3.2. Substraturi de adsorbție pe bază de mangal modificat	20	54
II.3.2.1. Modificarea substraturilor cu NaOH, KOH și H ₃ PO ₄	20	54
II.3.2.2. Obținerea substraturilor compozite de mangal hidrotermal și mangal hidrotermal cu TiO ₂	21	55
II.3.3. Condiții experimentale de adsorbție a coloranților și a cationilor (Cd ²⁺)		55
II. 3.3.1. Determinarea parametrilor optimi de adsorbție		56
II. 3.3.2. Cinetica proceselor de adsorbție		57
II. 3.3.3. Izoterme de adsorbție		57
Concluziile capitolului II	22	57
Capitolul III - Optimizarea, caracterizarea și testarea substraturilor de mangal obținute din conuri de pin	22	58
III.1. Activarea mangalului obținut din conuri de pin utilizând agenți chimici	22	58
III.1.1. Caracterizarea substraturilor nou-obținute prin activarea cu NaOH, KOH și H ₃ PO ₄	22	58
III.2. Testarea substraturilor obținute din conuri de pin pentru îndepărtarea coloranților cationici MB,CVși acido-bazic MO,din sistem monocomponent	27	68

III.2.a. Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru atingerea echilibrului de adsorbție-desorbție	27	68
III.2.b. Optimizarea raportului masă substrat: volum de soluție de colorant		73
III.2.c. Influența concentrației inițiale a colorantului	28	75
III.3. Studiul cinetic al adsorbției MB, CV și MO, pe substraturile obținute prin activarea mangalului din conuri de pin	29	76
III.4. Studiul termodinamic al procesului de adsorbție a MB, CV și MO, pe substraturile obținute prin activarea mangalului din conuri de pin	31	78
III.5. Performanța substraturilor obținute din conuri de pin pentru îndepărtarea coloranților MB, CV și MO, în prezența cationului de cadmiu din sisteme dicomponente (colorant și cationi de cadmiu)	32	81
III.5.a. Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru atingerea echilibrului de adsorbție-desorbție		81
III.5.b. Optimizarea raportului $m_{\text{substrat}} : V_{\text{soluție}}$		83
III.5.c. Influența concentrației inițiale a colorantului și a cationilor de cadmiu		85
III.6. Studiul cinetic al adsorbției MB, CV și MO, în prezența cationilor de cadmiu pe substraturile obținute prin activarea mangalului din conuri de pin	33	86
III.7. Studiul termodinamic al procesului de adsorbție a MB, CV și MO, în prezența cationilor de cadmiu pe substraturile obținute prin activarea mangalului din conuri de pin	34	89
Concluziile capitolului III	34	93
Capitolul IV - Optimizarea, caracterizarea și testarea substraturilor de mangal obținute din deșeuri forestiere de tip ramuri	36	96
IV.1. Activarea mangalului obținut din deșeuri forestiere de tip ramuri de foioase utilizând agenți chimici	36	96
IV.1.1. Caracterizarea substraturilor nou-obținute prin activarea cu NaOH	36	96
IV.2. Testarea substraturilor obținute din deșeuri forestiere de tip ramuri de foioase pentru îndepărtarea coloranților cationici MB, CV și a colorantului acido-bazic, MO, din soluțiile lor	38	101
IV.2.a. Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru atingerea echilibrului de adsorbție	38	102
IV.2.b. Optimizarea raportului $m_{\text{substrat}} : V_{\text{soluție}}$		104
IV.2.c. Influența concentrației inițiale a colorantului		106
IV.3. Studiul cinetic al adsorbției MB, CV și MO pe substraturile obținute prin activarea mangalului din deșeuri forestiere tip ramuri	39	107
IV.4. Studiul termodinamic al procesului de adsorbție MB, CV și MO, pe substraturile obținute prin activarea mangalului obținut din deșeuri forestiere de tip ramuri de foioase	39	110
IV.5. Performanța substraturilor obținute din deșeuri forestiere de tip ramuri pentru îndepărtarea coloranților MB, CV și MO, în prezența cationului de cadmiu din sisteme dicomponente (colorant și cationi de cadmiu)	40	112
IV.5.a. Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru atingerea echilibrului de adsorbție-DRSORBTIE	40	112
IV.5.b. Optimizarea raportului $m_{\text{substrat}} : V_{\text{soluție}}$		115

IV.5.c. Influența concentrației inițiale a colorantului și a cationilor de cadmiu	41	116
IV.6. Studiul cinetic al adsorbției MB, CV și MO, în prezența cationilor de cadmiu pe substraturile obținute prin activarea mangalului din deșeuri forestiere de tip ramuri		117
IV.7. Studiul termodinamic al procesului de adsorbție a MB, CV și MO, în prezența cationilor de cadmiu pe substraturile obținute prin activarea mangalului provenit din deșeuri forestiere de tip ramuri	42	120
Concluziile capitolului IV	42	123
Capitolul V - Optimizarea, caracterizarea și testarea substraturilor compozite TiO ₂ - mangal obținute din conuri de pin	43	125
V.1. Substraturi compozite TiO ₂ -mangal obținute din conuri de pin prin sinteză hidrotermală și ultrasonare cu TiO ₂	44	126
V.1.1. Caracterizarea substraturilor TiO ₂ -mangal obținute din conuri de pin prin sinteza hidrotermală și ultrasonare cu TiO ₂	44	126
V.2. Testarea substraturilor compozite TiO ₂ – mangal, obținute din conuri de pin prin sinteză hidrotermală și ultrasonare pentru îndepărtarea coloranților cationici(MB și CV)și a colorantului acido-bazic,MO,din sisteme monocomponent	44	134
V.2.a. Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru atingerea echilibrului de adsorbție		134
V.2.b. Optimizarea raportului masă substrat : volum de soluție de colorant		136
V.2.c. Influența concentrației inițiale a colorantului		138
V.3. Studiul cinetic al adsorbției MB, CV și MO pe substraturile compozite TiO ₂ - mangal, obținute hidrotermal prin activarea mangalului din conuri de pin	47	139
V.4. Studiul termodinamic al procesului de adsorbție a MB, CV și MO pe substraturile compozite TiO ₂ - mangal obținute hidrotermal din conuri de pin	48	141
V.5. Performanța substraturilor compozite TiO ₂ – mangal, obținute hidrotermal din conuri de pin pentru îndepărtarea coloranților MB, CV și MO în prezența cationului de cadmiu din sisteme dicomponente (colorant și cationi de cadmiu)	49	144
V.5.a. Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru atingerea echilibrului de adsorbție-desorbție		144
V.5.b. Optimizarea raportului $m_{\text{substrat}} : V_{\text{soluție}}$		145
V.5.c. Influența concentrației inițiale a colorantului și a cationilor de cadmiu		146
V.6. Studiul cinetic al adsorbției MB, CV și MO în prezența cationilor de cadmiu pe substraturile compozite obținute prin activarea mangalului din conuri de pin	50	148
V.7. Studiul termodinamic al procesului de adsorbție a MB, CV și MO în prezența cationilor de cadmiu pe substraturile compozite obținute prin activarea mangalului din conuri de pin	51	151
Concluziile capitolului V	51	155
Capitolul VI - Optimizarea, caracterizarea și testarea substraturilor compozite TiO ₂ - mangal obținute din ramuri de foioase	53	158
VI.1. Caracterizarea substraturilor TiO ₂ -mangal obținute din deșeuri de tip ramuri de foioase prin sinteza hidrotermală și ultrasonare cu TiO ₂	53	158

VI.2. Testarea substraturilor compozite TiO ₂ – mangal, obținute din ramuri de foioase prin sinteză hidrotermală și ultrasonare pentru îndepărtarea coloranților cationici (MB și CV) și a colorantului acido-bazic, MO, din sisteme monocoloant	56	165
VI.2.a. Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru atingerea echilibrului de adsorbție-DESORB		165
VI.2.b. Optimizarea raportului masă substrat : volum de soluție de colorant		167
VI.2.c. Influența concentrației inițiale a colorantului		169
VI.3. Studiul cinetic al adsorbției MB, CV si MO pe substraturile compozite TiO ₂ - mangal, obținute hidrotermal prin activarea mangalului din ramuri de foioase	57	170
VI.4. Studiul termodinamic al procesului de adsorbție a MB, CV și MO pe substraturile compozite TiO ₂ - mangal obținute hidrotermal din ramuri de foioase		172
VI.5. Performanța substraturilor compozite TiO ₂ – mangal, obținute hidrotermal din ramuri de foioase pentru îndepărtarea coloranților MB, CV si MO în prezența cationului de cadmiu din sisteme dicomponente (colorant și cationi de cadmiu)	58	175
VI.5.a. Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru atingerea echilibrului de adsorbție		175
VI.5.b. Optimizarea raportului $m_{\text{substrat}} : V_{\text{soluție}}$		176
VI.5.c. Influența concentrației inițiale a colorantului și a cationilor de cadmiu		178
VI.6. Studiul cinetic al adsorbției MB, CV si MO în prezența cationilor de cadmiu pe substraturile compozite obținute prin activarea mangalului din ramuri de foioase	59	180
VI.7. Studiul termodinamic al procesului de adsorbție a MB, CV si MO în prezența cationilor de cadmiu pe substraturile compozite obținute prin activarea mangalului din ramuri de foioase	60	183
Concluziile capitolului VI	61	187
Capitolul VII - Concluzii finale. Contribuții originale. Diseminarea rezultatelor.Direcții viitoare	66	189
BIBLIOGRAFIE	67	196
Scurt Rezumat (română/engleză)	77	206
ANEXE		214

Notă: În rezumat, pentru capitole, subcapitole, figuri și relații s-au păstrat numerele de ordine din teză.

Introducere

Marea industrializare care a început în urmă cu un secol, a determinat o dezvoltare pronunțată a tehnologiilor generând o poluare tot mai mare a mediului înconjurător. În această lume industrializată și dezvoltată, conservarea și protecția mediului sunt esențiale deoarece această problemă afectează atât mediul (apă, aer, sol) cât și viața omului. Mediul academic a încercat și încearcă să găsească cele mai eficiente metode și procedee de reducere la sursă a emisiilor poluante.

Principalele surse de contaminare ale mediului sunt reprezentate de activitățile industriale, de utilizare în exces a îngrășămintelor, a pesticidelor (insecticide, ierbicide), dar și de urmele „civilizației urbane” (deșeuri menajere, canalizare). Scăparea de sub control a tuturor surselor de poluare conduce la degradarea celor mai importante componente ale mediului: atmosferă, litosferă și hidrosferă. Așadar devine o necesitate ca dezvoltarea să fie durabilă, adică să fie condusă în așa fel încât să satisfacă nevoile prezente, dar să nu afecteze capacitatea generațiilor viitoare de a-și satisface propriile nevoi. Se estimează că anual sunt deversate în emisar 7×10^5 tone de deșeuri din cei peste 100000 de coloranți [Pearce și colab., 2003], printre care: deșeuri industriale, municipale, agricole, metale grele, sulfuranți etc. Concentrarea populației în marile metropole poate provoca o imposibilitate de a procura apă potabilă, drept pentru care se impune găsirea unor noi tehnologii sustenabile de epurare a apelor și gestionare a deșeurilor [Gupta și Ali, 2013; Pacheco-Torgal și colab., 2015]. Pentru soluționarea acestor probleme se pot utiliza deșeuri solide, din care să se obțină materiale adsorbante. Mangalul, un material obținut din deșeuri forestiere (biomasă) poate fi utilizat ca material adsorbant pentru epurarea apelor uzate încărcate cu diverși poluanți (coloranți, metale grele, etc.)

Adsorbția realizată prin utilizarea schimbătorilor de ioni organici sau anorganici reprezintă o cale eficientă de reducere, până la eliminarea aproape în totalitate, a poluanților ionici aflați într-o serie de efluenți, putându-se chiar recupera sau revalorifica componente valoroase (metale).

Apa este o resursă naturală fără de care viața nu ar exista, iar dezvoltarea economică și socială nu ar fi posibilă. Cu toate că 71% din suprafața pământului este acoperită cu apă, doar 1% din ea corespunde standardelor de consum, astfel cca. 2 miliarde de oameni - aproape o cincime din populația lumii - nu au acces la apă potabilă [Teodosiu, 2001].

În natură, apa, o întâlnim în mări și oceane (97% din volumul total), în râuri, lacuri, calote glaciare și în sol. Râurile și lacurile reprezintă sursele principale pentru apa utilizată zilnic de oameni ceea ce reprezintă doar 0,007% din rezervele mondiale de apă, iar o mică parte se află în atmosferă (cca. 0,001%, $1,3 \cdot 10^{13}$ t [Murărescu, 2013].

Apa este un factor de mediu esențial pentru viață, ca urmare primele comunități omenești s-au organizat în jurul unor surse de apă (Paris-în jurul Senei, Londra-lângă Tamisa, București-pe Dâmbovița), iar acum majoritatea activităților industriale, comerciale, din agricultură, piscicultură, zootehnie sau transport utilizează apa sub diferite forme, de diferite calități. Doar cu ajutorul apei se poate concepe o dezvoltare economică și socială durabilă.

Scopul tezei de doctorat cu titlul “Dezvoltarea de materiale adsorbante bazate pe deșeuri forestiere pentru îndepărtarea poluanților din apele uzate” este obținerea și optimizarea de noi materiale adsorbante din

deșeuri forestiere (conuri de pin, resturi de exploatare-ramuri) pentru epurarea apelor uzate încărcate cu coloranți organici: Cristal Violet (CV), Albastru de Metilen (MB), Metiloranj MO) și metale grele (cadmiu).

Obiectivele specifice avute în vedere pe parcursul desfășurării cercetărilor au fost:

- sinteza și caracterizarea de materiale adsorbante din deșeuri forestiere (conuri, resturi de exploatare);
- identificarea, optimizarea și modelarea proceselor de adsorpție a coloranților organici (metiloranj, cristal violet și albastru de metilen) pe materialele adsorbante obținute din deșeuri forestiere (conuri, resturi de exploatare);
- identificarea, optimizarea și modelarea proceselor de adsorpție a apelor cu conținut complex de coloranți și metale grele (cadmiu).

Cercetările experimentale întreprinse în cadrul programului de doctorat intitulat *“Dezvoltarea de materiale adsorbante bazate pe deșeuri forestiere pentru îndepărtarea poluanților din apele uzate”* au avut în vedere parcurgerea următoarelor etape:

- obținerea de materiale adsorbante din deșeuri forestiere prin optimizarea unor sinteze sau prin efectuarea unor sinteze noi;
- caracterizarea materialelor adsorbante obținute;
- utilizarea lor pentru îndepărtarea poluanților din apele uzate.

Rezultatele obținute sunt inserate în șase capitole, astfel:

Capitolul I abordează problematica ce a generat programul de doctorat, formulează scopul și prezintă stadiul actual al cunoașterii în domeniul materialelor adsorbante utilizate în epurarea avansată a apelor uzate cu un conținut de coloranți și metale grele.

În **Capitolul al II-lea** sunt detaliate condițiile în care s-au derulat experimentele: aspecte legate de aparatură și echipamente, reactivi precum și metodele experimentale folosite pe parcursul tezei.

Capitolul al III-lea prezintă caracterizarea și testarea substraturilor obținute din conuri de pin.

Capitolul al IV-lea descrie caracterizarea și testarea substraturilor obținute din deșeuri forestiere de tipul resturi de exploatare – ramuri de foioase.

Capitolul al V-lea cuprinde caracterizarea și testarea substraturilor obținute hidrotermal din conuri de pin și impregnarea lor cu TiO_2 .

Capitolul al VI-lea detaliază caracterizarea și testarea substraturilor obținute hidrotermal din ramuri de foioase și impregnarea lor cu TiO_2 .

Concluziile finale, contribuțiile originale și contribuțiile științifice expuse prin articole și participări la conferințe internaționale sunt prezentate în ultima parte a tezei.

Trebuie menționat faptul că teza s-a desfășurat în totalitate la Institutul de Cercetare și Dezvoltare al Universității Transilvania din Brașov.

Tema doctoratului este interdisciplinară și se încadrează în doua domenii de cercetare prioritare la nivel european: Domeniul 7 – Materiale, procese și produse inovative, Direcția de cercetare 7.1 Materiale avansate și Domeniul 3 – Mediu, Direcția de cercetare 3.1 Modalități și mecanisme pentru reducerea poluării mediului.

Această lucrare o dedic memoriei fratelui meu, Florin, datorită căruia am ajuns să studiez lumea remarcabilă a materialelor.

Lucrarea realizată ce reprezintă rezultatul întregii activități de cercetare nu ar fi fost posibilă fără o permanentă preocupare și îndrumare din partea conducătorului științific Doamna **prof. dr. Maria Vișa**, care m-a sprijinit, ajutat și ghidat în toată perioada și mai ales în cea de pregătire a tezei de doctorat și m-a învățat importanța unei abordări riguroase a cercetărilor.

De asemenea, nu pot să nu îmi exprim mulțumirile și față de Doamna **prof. dr. ing. Anca Duță-Capra**, pe care am admirat-o de-a lungul celor șapte ani, pentru îmbinările armonioase realizate între elemente de inginerie a materialelor și alte domenii, față de Doamna **prof. dr. Luminița Isac** care m-a ajutat să conștientizez importanța și să abordez riguros caracterizarea materialelor și față de Doamna **prof. dr. Lucia Dumitrescu** care m-a îndrumat și m-a ajutat să conștientizez importanța lucrului bine făcut. Alături de cei nominalizați, mulțumesc întregului colectiv al Facultății de Desing de Prodes și Mediu din cadrul Universității Transilvania, pentru tot sprijinul de care am avut parte.

Mulțumesc părinților, prietenilor și colegilor de munca, pentru sprijinul acordat!

Mulțumesc Blândului și Bunului Iubitor Dumnezeu!...

fără de care nici eu, nici această lucrare nu ar fi putut exista !

CAPITOLUL I

STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIUL MATERIALELOR ADSORBANTE UTILIZATE ÎN EPURAREA AVANSATĂ A APELOR UZATE

I.1. Apa. Sursă și resursă. Calitatea apelor

Hidrosfera este învelișul de apă al Terrei, indiferent de starea ei de agregare, vapori-lichidă și solidă care se compune din:

- apa din atmosferă (apa meteorică);
- apa de la suprafața pamântului (apa de suprafață – constituită din ape curgătoare: pârâuri, râuri, fluvii, lacuri naturale și artificiale, apele mărilor și oceanelor);
- apa de sub suprafața pamântului (apa subterană).

A) Apele din atmosferă sunt apele care provin din precipitații și a căror compoziție este mult influențată de puritatea atmosferei și de condițiile locale.

B) Apele de suprafață

a) Râurile reprezintă principala sursă de apă potabilă și industrială pentru România [Teodosiu, 2001], ele au o compoziție ușor diferită în funcție de natura solurilor traversate, a apelor uzate deversate de diferiți utilizatori și a capacității de dizolvare a gazelor din atmosferă.

b) Lacurile naturale sau artificiale, formate prin bararea naturală sau artificială a unui curs de apă, datorită stagnării apei și a variațiilor termice determină apariția fenomenului de stratificare (vara și iarna) – destratificare (primăvara și toamna) [Chaplan, 1996; Teodosiu, 2001].

c) Apa mărilor și oceanelor are un grad ridicat de mineralizare, sărurile frecvent întâlnite sunt: NaCl, KCl, CaCl², iar valorile salinității variază mult, în funcție de zonele geografice și de contribuția apelor dulci (ex. salinitatea în Marea Baltică-17g/L, Marea Neagră-38g/L, Marea Moartă-270g/L) [Blăgoi și Pușcaș, 1997].

Cu toate că mările și oceanele constituie cea mai răspândită sursă de apă de pe glob este cel mai puțin utilizată pentru consum, excepție făcând regiunile cu rezerve mici de ape dulci (Africa de Sud, Arabia Saudită, Israel, Japonia, etc.) Ea este transformată în apa potabilă prin desalinizare utilizând procedeele de membrană (ultrafiltrarea, osmoza inversă, electrodializa), în combinație cu procedeele de tratare convențională (sedimentarea, dezinfectia).

C) Apele subterane apar în formațiuni geologice diverse. Compoziția unei ape subterane depinde de compoziția solului cu care se află în contact, denumind astfel ape bicarbonatate, sulfatate, radioactive- funcție de compoziția chimică sau ape dulci (reziduu < 0.1%) și ape minerale (reziduu > 0.1%)- în funcție de gradul de mineralizare. Cursurile de apă subterane pot fi alimentate de: ape provenite din precipitații, apele care curg la suprafață (râuri, lacuri), apele de condensare provenite de la mari adâncimi, sau ape infiltrate artificial [Teodosiu, 2001].

Apele subterane, datorită calității lor sunt preferate apelor de suprafață, dar rezervele insuficiente pentru alimentarea marilor aglomerări urbane constituie o problemă [Teodosiu, 2001; Duță, 2001].

Compoziția apelor este influențată de tipul apei, de factorii regionali geografici și meteorologici, de eroziunea solului și de evacuările antropogene. În apă constituenții ei se află dizolvați, sub formă coloidală sau în suspensii. În funcție de natura și concentrația lor, aceștia determină calitatea apei.

Calitatea apei, în România, este reglementată de Legea 458/2002 privind calitatea apei potabile.

Prin Normativul din 10 decembrie 2002 privind obiectivele de referință pentru clasificarea calității apelor de suprafață, care înlocuiește prevederile STAS 4706-88, apele de suprafață se clasifică în:

- categoria I, apă de foarte bună calitate folosită pentru alimentarea centralizată cu apă potabilă a localităților, alimentarea unor unități din industria chimică, farmaceutică, alimentară care solicită apă de calitate a celei potabile, alimentarea unităților de creștere a animalelor, irigarea unor culturi legumicole, apa din ștranduri și baze nautice, apa necesară unor unități salmonicole.

- categoria a II-a, apă de bună calitate folosită pentru alimentarea cu apă a instalațiilor tehnologice industriale, a unităților piscicole, apă pentru scopuri urbanistice și de agrement.

- categoria a III-a, apă de calitate slabă folosită pentru alimentarea cu apă a sistemelor de irigații, a instalațiilor tehnologice și mediul pentru transportul pe apă [Surpățeanu, 2004].

I.2. Poluanți în apele uzate

“Era industrializării” a determinat o degradare continuă a mediului înconjurător la toate nivelurile: la nivelul solului, a apelor și a aerului cu o diversitate de agenți poluanți foarte mare.

Prin **poluant** se înțelege orice substanță sub formă solidă, lichidă, gazoasă sau sub formă de vapori, forme de energie (radiație electromagnetică, ionizantă, termică, fonică sau vibrații) care, introdusă în mediu, modifică echilibrul constituenților acestuia și al organismelor vii și aduce daune bunurilor materiale (Legea nr.137/1995, privind protecția mediului).

Poluarea apei este definită ca fiind orice alterare fizică, chimică sau biologică a calității apei care are un efect negativ asupra organismelor vii [Inglezakis și Pouloupoulos, 2006].

Poluanții pot fi clasificați după mai multe criterii: după modul de generare, după locul de proveniență, după modul de acționare în timp, după modul de proveniență, după natura factorilor (fizici, chimici- hidrocarburi, pesticide, insecticide, biologici, psihici). Cunoașterea surselor de poluare permite proiectarea și realizarea corectă a planului de monitorizare a calității mediului.

Poluanții evacuați în emisar de industrii se clasifică în:

- organici: hidrocarburi, derivați funcționali ai hidrocarburilor, compuși organici volatili (COV), insecticide, ierbicide, pesticide, etc.

Poluanți organici persistenti – sunt compuși chimici foarte stabili, rezistenți la degradare, compuși cu unu sau mai multe nuclee aromatice, cu legături azo (– N=N–) provenite din, **coloranți**, surfactanți,

- anorganici : **metale grele**, nitrați, nitriți, fosfați, sulfati, cianuri,

- biologici: bacterii, viruși, protozoare, viermi paraziți [Gupta și Ali, 2013].

I.3.1. Clasificarea proceselor de epurare; Procese de epurare avansată

Procedeele de epurare mecanică, chimică și biologică nu pot realiza eliminarea tuturor poluanților prioritari, rezisteți la metabolismul microbial, nebiodegradabile care, chiar în concentrații foarte mici, limitează posibilitățile de reciclare/reutilizare a apei în industrie, agricultură și care pot avea efecte negative asupra mediului subacvatic și asupra sănătății oamenilor. Pentru aducerea apei uzate în condițiile re-utilizării se impune introducerea unei trepte suplimentare de epurare, epurare avansată.

Procedeele de epurare avansată se pot aplica fie înainte de epurarea biologică sau după aceasta în funcție de compoziția apei uzate.

Epurarea avansată se definește prin ansamblul operațiilor suplimentare, ce urmează epurării secundare având drept scop eliminarea poluanților aflați în concentrații reduse, rămase în apă după parcurgerea etapelor tradiționale.

Procedeul de epurare avansată are la bază:

- *Procese fizice*: striparea cu aer sau abur, filtrarea-procedee membranare (microfiltrarea, ultrafiltrarea, osmoză inversă, electro-dializa), distilarea, adsorbția cu schimb ionic;

- *Procese chimice*: oxidarea, ozonizarea, procese catalitice omogene sau eterogene, schimbul ionic, procese electrochimice;

- *Procese fizico-chimice*: îndepărtarea azotului prin stripare cu aer, clorinare, schimb ionic, fotoliza;

- *Procese biologice*: îndepărtarea azotului prin procese de nitrificare/denitrificare sau oxidarea amoniacului prin nitrificare biologică;

Epurarea avansată a apelor uzate se aplică pentru:

- mărirea gradului de epurare, atunci când este necesar să se obțină o apă de calitate superioară, imposibil de realizat prin procedeele secundare biologice;

- pentru evitarea eutrofizării pe cursul natural în aval de punctul de descărcare;

- reutilizarea apei epurate sau când emisarul este utilizat ca sursă de apă a unor localități.

I.3.2. Adsorbția

Adsorbția este procesul spontan de concentrare a particulelor (molecule, ioni) unei substanțe la suprafața de separație dintre două faze, una dintre ele fiind de obicei în stare solidă.

Adsorbția gazelor pe cărbune a fost descoperită de savantul german Scheebe în a doua jumătate a secolului XVIII-lea, pe când chimistul rus T.E. Lovit studia adsorbția substanțelor colorate din soluții pe cărbune [Chifu, 1969].

Substanța lichidă sau solidă (substratul) pe care are loc adsorbția se numește adsorbant, iar substanța care este reținută (adsorbită) se numește adsorbat sau sorbit.

În tehnologiile de tratare/epurare, adsorbția este procesul de reținere selectivă a unor compuși dizolvați în apă pe suprafața solidă a unui substrat [Zamfir, 1979; Haiduc, 1996].

Adsorbția este un procedeu eficient folosit atât la tratarea apelor provenite din surse naturale cât și la epurarea avansată a apelor uzate pentru reținerea și îndepărtarea impurităților prezente în apă la concentrații reduse (de ordinul ppm) rămase după aplicarea altor procedee de epurare. Se recomandă pentru reținerea: cationilor metalelor grele, anionilor, detergenților, compușilor nebiodegradabili cum ar fi: pesticidele, coloranții, și a altor substanțelor toxice greu de reținut prin procedee clasice.

Adsorbția prezintă avantajul unei selectivități față de anumiți componenți, aflați în soluție chiar la concentrații mici și poate fi utilizată atât în tratarea avansată a apelor provenite din surse naturale cât și în epurarea avansată a apelor uzate, folosind drept adsorbanți: cărbune activ, (granular, pulbere, activat biologic), cărbunii fosili, deșeuri forestiere și resturi vegetale din agricultură, rășini sintetice, oxizi de aluminiu, zeoliți naturali (cenuși vulcanice) sau de sinteză, cocsul, cenușa de termocentrală.

I.4. Adsorbanți. Proprietățile adsorbanților

Adsorbantii (substraturile de adsorbție) sunt materiale solide sau lichide cu suprafață specifică mare, capabilă să rețină poluanți prin adsorbție.

În tratarea și epurarea apelor literatura de specialitate semnalează utilizarea unui număr mare de materiale solide adsorbante [Macoveanu, Teodosiu, 1997]:

- silicagel;
- alumină, alumino – silicați;
- celuloza;
- schimbători de ioni;
- cărbuni activi;
- mangal;
- cocs;
- cărbunii fosili;
- cenușile fine de la generatoarele de gaze;
- zguri metalurgice;
- cenuși de la termocentrale;
- cenuși de la arderea nămolurilor.

Alegerea adsorbantului se face în funcție de scopul urmărit și de structura chimică a substanței adsorbite (ionică, polară sau nepolară). Eficiența procesului de adsorbție depinde de natura rețelei cristaline a adsorbantului, mai ales în adsorbția electroliților.

Adsorbantii se pot clasifica după caracterul suprafeței lor [Ruthven, 1938]:

- *nepolari (cu rețea atomică)*, caracterizați prin legături covalente dintre atomii din rețeaua atomică ca de exemplu: grafitul pur, cărbunii activi puri;

- **polari** (cu rețea ionică), de exemplu: SiO₂ (în care legătura Si – O are un caracter pronunțat covalent), TiO₂ (în care legătura Ti – O are un caracter pronunțat ionic), silicați, aluminosilicați, rășini schimbătoare de ioni, membrane schimbătoare de ioni, etc;

- **amfoliți**, își pot schimba sarcina în funcție de valoarea pH-ului soluției, de exemplu: lâna, mătasea (colorate cu mordant acid sau bazic), membrane amfotere (bipolare), etc.

Adsorbantii nepolari adsorb foarte slab ionii electroliților deoarece acești ioni nu pot intra în rețeaua atomică a adsorbantului, în schimb, pe adsorbantii polari, adsorbția electroliților este puternică și are un caracter selectiv, pentru cationi sau anioni. Sunt puține cazurile când se produce adsorbție în egală măsură a cationului și a anionului electrolitului, adică o adsorbție integrală – moleculară.

Semnul sarcinii suprafeței adsorbantului se poate schimba cu variația pH-ului soluției, datorită adsorbției în exces ionilor de H⁺ sau HO⁻ din soluție.

Studii asupra sarcinii electrice la contactul dintre adsorbantii solizi și soluțiile de electroliți au dus la concluzia adsorbției preferențiale a ionilor de H⁺ și HO⁻.

Mărimile care caracterizează un adsorbant sunt:

- *suprafața specifică (S_{BET})*, se calculează cu ecuația I.17;
- *sarcina superficială*;
- *dimensiunea particulelor (granulometria)*;
- *porozitatea, χ, exprimată în procente*, se definește ca fracția porilor din volumul aparent al solidului (granulei) și se determină experimental;
- *fracția de goluri, ε, a stratului de adsorbant*. Se determină experimental sau se calculează dacă granulele de adsorbant au o geometrie simplă și uniformă;
- *densitatea de vrac, ρ_v*;
- *densitatea particulei, ρ_p, legată de ρ_v prin relația:*

$$\rho_p (1 - \varepsilon) = \rho_v \quad (I.25.)$$

- *densitatea solidului cristalin ρ_s legată de ρ_p prin relația:*

$$\rho_p = \rho_s (1 - \chi) \quad (I.26.)$$

- *densitatea materialului umectat ρ_u*
- *distribuția dimensiunii porilor, determinată experimental:*

$$\bar{r} = \frac{k\chi}{\rho_p \sigma} \quad (I.27.)$$

valoarea constantei k este aproximativ 3 pentru majoritatea adsorbantilor.

I.4.1. Substraturi de adsorbție obținute din deșeuri

Adsorbantii (substraturile de adsorbție) sunt materiale solide sau lichide cu suprafață specifică mare, capabilă să rețină prin adsorbție alte substanțe (gazoase, lichide sau solide).

Adsorbantii cei mai des folosiți sunt cei cu atomi de carbon activați în ambele forme: granulare și sub formă de pulbere. Proprietățile de adsorbție a acestor materiale s-a dovedit a depinde de procesul de activare și de natura materiilor prime folosite la obținerea cărbunului activ [Teseng și Teseng, 2005; Pinho și colab., 2015].

Cărbunii activi au fost utilizat din timpuri stravechi ca adsorbantii în multe aplicații pentru eliminarea contaminanților în concentrații mici din aer sau apă. Cărbunii activi sunt tipic nepolari și deci ei nu ar trebui

să adsorbă electroliți. Totuși, dintr-o soluție apoasă de albastru de metilen adsorb cationul organic și anionul rămâne în soluție. Acest lucru este posibil deoarece cărbunii mai conțin urme de ioni alcalini sau alcalino-pământoși din diferiți reactivi folosiți la obținerea lor.

Din 1900, cărbunele activat a fost folosit ca agent de decolorare în industria zahărului. În timpul celui de al doilea război mondial a fost folosit în măștile de gaz pentru protecția împotriva gazelor de luptă, gaze foarte toxice.

Capacitatea de adsorbție mare a cărbunilor activați depinde în mare parte *de dimensiunea și distribuția porilor, de porozitate și de suprafața specifică (până la 2500 m²/g)*, așadar de materialul inițial și de metodele de preparare.

Obținerea materialelor adsorbante pe cale fizică presupune carbonizarea acestor materii prime, apoi activarea cărbunelui rezultat cu CO₂ sau aburi.

Pe cale chimică materia primă este impregnată cu agenți de activare, ca de exemplu:

-H₃PO₄ [Yagmur și colab., 2008; Yagmur, 2016; Sych și colab., 2012; Li și colab., 2008; Benaddi și colab., 2000],

-K₂CO₃ [Gurteni și colab., 2012; Li și colab., 2008; Hayashi și colab., 2002; Adinata și colab., 2007],

-ZnCl₂ [Nakagawa și colab., 2007; Kalderis și colab., 2008; Hu și colab., 2001; Williams și colab., 2006],

-KOH [Tseng și colab., 2005; Guo și colab., 2002, Popa și colab., 2020], NaOH [Popa și Visa, 2017], apoi tratată termic într-o atmosferă inertă la temperaturi cuprinse între 150°-700°C [Sudaryanto și colab., 2006; Molina-Sabio și Rodriguez-Reinoso, 2004; Hayashi și colab., 2002]. Utilizându-se ZnCl₂, se mărește suprafața specifică și numărul microporilor [Molina-Sabio și Rodriguez-Reinoso, 2004; Williams și Reed, 2006]. Utilizând H₃PO₄ s-a observat modificări fizice asupra structurilor prin penetrarea, umflarea și dizolvarea parțială a biomasei, scindarea unor legături și formarea de noi legături polimerice rezistente la descompunerea termică, dimensiunea porilor distribuți fiind mai eterogenă pentru atomii de carbon activați [Molina-Sabio și Rodriguez-Reinoso, 2004]. Biomasa lemnoasă a fost impregnată cu H₃PO₄, urmată de activarea cu abur. Budinova și colaboratorii [Budinova și colab., 2006] au ajuns la concluzia că proprietățile cărbunilor activați sunt puternic dependente de condițiile de preparare, cum ar fi concentrația de H₃PO₄ (20% sau 50%), raportul de impregnare, temperatura și natura gazului utilizat pentru activare.

Concluziile capitolului I

În zilele noastre, industria (textilă, extractivă, farmaceutică, chimică, alimentară, etc.) este confruntată cu numeroase probleme de mediu, în special, privind calitatea apelor uzate provenite din aceste industrii, fiind necesară o analiză a metodelor de epurare avansată.

În capitolul I au fost prezentate:

1. Calitatea surselor de apă și principalele caracteristici ale acestor surse de apă potabilă;
2. Principalii poluanți ce se găsesc în apele uzate rezultate din industrie (industria textilă, extractivă, farmaceutică, chimică, alimentară, etc.);
3. Metode de obținere a cărbunelui activ din biomasa (deșeuri agricole și forestiere);
4. Principalele funcții și proprietăți pe care trebuie să le îndeplinească materialele adsorbante, precum și cele obținute din deșeuri forestiere,

Contribuții proprii:

- a. S-a realizat o sinteză a cunoștințelor privitoare la procesul de adsorbție, coroborat cu încărcarea apelor uzate cu poluanți specifici industrie, având la bază un amplu studiu bibliografic.

b. S-au analizat mecanismele proceselor de adsorbție și modelele cinetice și s-au identificat cele aplicabile în acest studiu.

c. S-au sintetizat cerințele obligatorii pentru un material adsorbant să poată fi inclus într-un proces industrial de epurare, prin adsorbția unor coloranți organici și/sau cationi de Cd^{2+} din ape uzate.

Se poate concluziona, faptul că, dezvoltarea de materiale adsorbante din deșeuri forestiere, deșeuri agricole este un proces complex dar eficient în obținerea de cărbune activ.

Studiile de optimizare a proprietăților materialelor adsorbante vor fi efectuate și prezentate în capitolele următoare.

CAPITOLUL II

MATERIALE ȘI ECHIPAMENTE

II.3. Etapele cercetării experimentale

Etapele testelor experimentale au fost:

1. Analiza manganului brut spălat cu apă bidistilată. Teste preliminare de adsorbție;
2. Îmbunătățirea substraturilor bazate pe mangal și caracterizarea lor;
3. Teste preliminare de adsorbție utilizând substraturile modificate de mangal. Selectarea substraturilor optime.
4. Optimizarea proceselor de adsorbție și selectarea condițiilor optime de adsorbție;
5. Caracterizarea substraturilor modificate;
6. Testarea activității adsorbante a substraturilor obținute;
7. Analiza mecanismelor de adsorbție prin studiul experimental al izotermelor de adsorbție;
8. Analiza cineticii proceselor de adsorbție prin studiul experimental al variației coeficientului de adsorbție în timp.

II.3.1. Obținerea și analiza manganului

a. Procedee de mangalizare a lemnului

Deșeurile forestiere constau în resturi de exploatare, crăci de foioase și rășinoase, buturi greu despiciabili. La terminare parchetele de exploatare cu specii preponderent de rășinoase, crăcile, ocupă o suprafață mare îngreunând procesul de regenerare și de plantare a puietilor forestieri.

Mangalizarea are la bază principiul carbonizării lemnului cu admisie limitată și dozată a aerului, în instalații special construite, numite *bocșe*, în care se obține mangalul de bocșă sau cărbunele de lemn.

Mangalizarea se poate realiza prin diferite procedee [Corlățeanu, 1978]:

- Mangalizarea în gropi;
 - Mangalizarea în bocșe acoperite cu pământ;
 - Mangalizarea în cuptoare metalice.
-
- Mangalizarea în gropi

Acest procedeu se caracterizează prin așezarea în poziție verticală a deșeurilor în gropi cu diametrul de 1,5-2,0 m săpate în pământ. Acestea sunt acoperite cu vreascuri și pământ lăsându-se în partea superioară o deschidere pentru aprindere și în partea de jos un coș de tiraj. Aprinderea se face cu ajutorul unor cărbuni aprinși ce se introduc prin partea superioară a gropii, iar datorită tirajului lemnele se aprind succesiv.

Mangalizarea este condusă prin reglarea tirajului, iar când fumul degajat prin coșul de tiraj devine albăstrui, deschiderile se înfundă și se lasă astfel câteva zile, până la răcire. Apoi se dă la o parte pământul, iar cărbunii răciți se scot cu furca, în special noaptea pentru a se observa și stinge imediat cărbunii încă nerăciți.

Prin acest procedeu se obține mangal încă din vremurile preistorice, acum acest procedeu este mai puțin utilizat.

- Mangalizarea în bocșe acoperite cu pământ [Corlățeanu, 1978]

Aceste bocșe sunt construite pe vetre special amenajate la nivelul solului, pe care lemnele se așează în poziție verticală (bocșă verticală) sau orizontală (bocșă orizontală). Important la acest tip de bocșe este alegerea locului de vatră, care e bine să fie pe un teren relativ adăpostit, curenți de intensitate redusă, cu sol argilos și compact. În aceste condiții mangalizarea durează mai mult, în timp ce pe terenuri cu soluri nisipoase se produce rapid și cu randament scăzut.

A) Bocșele verticale sunt cele mai des construite la noi în țară pentru mangalizarea lemnului. Mangalizarea în bocșe verticale cuprinde următoarele operațiuni:

1. Alegerea și pregătirea locului de vatră: este nevoie de o suprafață plană, circulară cu diametrul de cca. 10-15 m, de pe care se curăță ierburile și se execută bombamenul de 3-5% pentru scurgerea apelor, iar delimitarea vetrei se face printr-un șanț circular pentru colectare și evacuarea apelor.
2. Răcșirea: cuprinde apropierea deșeurilor de lemn, selecționarea și stivuirea acestuia în jurul vetrei și apoi clădirea bocșei; lemnul subtire în interiorul ei, urmând lemnul mai gros și buturile pentru corpul bocșei, iar pentru exterior lemnul scurt și subtire.
3. Clădirea bocșei constă în amenajarea podinei vetrei (Fig. II.6), construirea canalului de aprindere și a coșului de tiraj, infingându-se 3 sau 4 pari, cu înălțimea egală cu cea a viitoarei bocșe; lemnele se așează aproximativ vertical, în jurul coșului pe mai multe rânduri, învelișul fiind alcătuit dintr-un strat de frunze, paie sau mușchi gros de 10-15 cm, peste care se aplică un strat de pământ umed amestecat cu praf de cărbune, numit știup, gros de 15-25 cm pe toata suprafața parabolică a bocșei (.

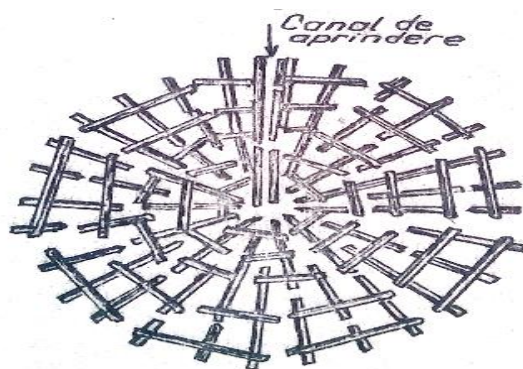


Fig. II.6. Podina unei bocșe [Corlățeanu, 1978]

4. Aprinderea și conducerea procesului de mangalizare. Coșul de tiraj de umple cu surcele uscate, frunze, hârtie îmbibată cu petrol, iar prin canalul de aprindere se introduce o torță aprinsă, dându-se foc materialelor inflamabile din coș. După aprindere, se închide canalul de aprindere, dirijându-se astfel introducerea limitată a aerului necesar arderii, prin deschiderea și închiderea orificiilor de admisie. La început se observă apariția unui fum alb, cu aburi, înecăcios, care devine apoi galben, acru și usturător, la sfârșit devenind albastru-transparent, semn că mangalizarea este terminată.

- Răcșirea bocșei se realizează în 2-3 zile, timp în care toate orificiile sunt închise.



Fig. II.9. Bocșă verticală

B) Bocșele orizontale se construiesc în special în cazul rășinoaselor mai ales în țările nordice, vatra acestora fiind dreptunghiulară. Operațiunile de obținere a mangelului în aceste bocșe sunt asemănătoare cu cele din bocșele verticale diferența fiind forma ei și timpul mai îndelungat până la încheiere.

- Mangalizarea în cuptoare metalice

Bocșele metalice gândite pentru a putea fi mangalizate deșeurile de dimensiuni mici. Aceste bocșe nu pot fi aranjate într-un mod corespunzător, iar recoltarea gudroanelor și a produselor volatile este deficitară (mai ales în cazul rășinoaselor). Cu toate că teoretic procesul de mangalizare se produce la fel ca în cazul bocșelor acoperite cu pamânt, totuși randamentul în mangel este cu circa 20-25% mai mic, producându-se o cantitate mai mare de cenușă.

Procesul de mangalizare a deșeurilor lemnoase poate fi împărțit în trei etape:

1. Uscarea: în această etapă se elimină apa de constituție; practic uscarea are loc între 0-100°C.
2. Distilarea uscată: are loc între 150-350°C. Descompunerea lemnului începe de obicei sub temperatura de 180°C, distrugându-se hemicelulozele și 1/3 din celuloza, iar rezistența lemnului scade considerabil când temperatura ajunge la 260°C.
3. Mangalizarea: începutul acestui stadiu este la temperatura de 350-400°C, iar sfârșitul la 400-550°C, în funcție de condițiile de producție. Această etapă se caracterizează prin eliminarea unor cantități mari de gaze necondensate și are ca rezultat descompunerea celulozei, poliozelor și a ligninei [Beldeanu, 2008].

b. Caracteristici ale mangelului

Porozitatea mangelului depinde de specia lemnoasă, de durata mangalizării și de temperatura finală de mangalizare. Porozitatea poate ajunge la 80-90% și poate fi calculată cu formula:

Compoziția chimică a mangelului variază în funcție de condițiile mangalizării și de condițiile de depozitare, astfel dacă temperatura finală a fost de 400°C, va conține: 82.5%C, 4%H, 13.5%O+N. Conținutul de carbon variază în limite foarte largi, în funcție de temperatura finală de ardere, ajungând la temperatura de 1600°C la 99.7% din substanța organică.

Conținutul de cenușă din cărbune este de 2.5-5.5%, predominând substanțele: CaO, K₂O, Na₂O, foarte puțin fosfor și sulf.

Puterea calorică a cărbunelui de lemn este de 7000-8000 kcal/kg, depinzând de conținutul de carbon.

Mangalizarea se produce în două trepte:

- *prima treaptă*, se petrec reacțiile primare cu formare de mangel primar și gudron primar;

- *treapta a doua*, în care au loc reacțiile secundare, astfel că se formează gudronul secundar, mangalul și gaze. Pe lângă reacțiile primare și secundare de descompunere, în procesul de piroliză au loc și o serie de reacții de altă natură: condensări, polimerizări, reduceri, dovedite de structura produselor rezultate la distilarea uscată.

II.3.1.1. Mangalul obținut din conuri de pin

Conurile de pin colectate din U.P.I-Vama Buzăului, u.a. 55B, au fost supuse procesului de mangalizare într-o bocșă verticală, apoi mărunțit, spălat cu apă bidistilată și uscat în etuvă până la temperatura de 115°C.

II.3.1.2. Mangalul obținut din deșeuri de tip ramuri

În urma expoatării masei lemnoase rămâne o cantitate considerabilă de ramuri – lemne cu diametrul mai mic de 5 cm. Aceste cantități nu pot fi valorificate fapt pentru care sunt depozitate în martoane acestea ocupând o suprafață mare din șantierul de împădurit. Deșeurile din ramuri au fost procurate din U.P.I-Prejmer, u.a. 63A, au fost mangalizate într-o bocșă verticală, mărunțite, spălate cu apă bidistilată, urmate de uscare în etuvă până la temperatura de 115°C.

Analiza mangalului obținut, după spalare s-a făcut:

- pentru a identifica compoziția fazelor cristaline, prin difracție de raze X;
- pentru a studia morfologia suprafeței și aspectului: prin microscopie de forță atomică (AFM), SEM și prin măsurări ale unghiului de contact;
- pentru a obține informații asupra încărcării superficiale a mangalului, prin măsurători ale unghiului de contact utilizând două lichide: apă și glicerină;
- pentru a determina suprafața specifică BET, diametrul porilor, volumul porilor;
- pentru a stabili tipul legăturilor chimice.

Pentru evaluarea proprietăților materialelor adsorbante, nou obținute și a concentrației coloranților, a cationilor de cadmiu înainte și după adsorbție, s-a utilizat: difracția de raze X, microscopia de forță atomică, microscopie electronică de baleaj, spectroscopie de absorbție IR, spectroscopia UV-VIS, spectroscopie de absorbție atomică -AAS.

II.3.2. Substraturi de adsorbție pe bază de mangal modificat

II.3.2.1. Modificarea substraturilor cu NaOH, KOH și H₃PO₄

Sintetizarea de substraturi din deșeuri forestiere are în vedere obținerea adsorbanților cu suprafață specifică mare, poroși și cu cristalinitate mare pentru îndepărtarea poluanților din apele uzate. Modificarea substraturilor s-a realizat prin contact direct între mangal și soluția agentului de modificare folosit. Mangalul mărunțit a fost spălat cu apă bidistilată, uscat și tratat cu diferiți reactivi (agenți de modificare) la temperatura camerei.

Activarea mangalului obținut din deșeuri forestiere s-a realizat în următoarele variante:

- 50 g mangal obținut din ramuri (**MR**) a fost tratat cu 500 mL soluție de NaOH 1N, agitat 48h cu un agitator mecanic, filtrat, spălat de mai multe ori cu apă bidistilată și uscat în etuvă 24h temperatura de 115°C. A fost notat cu **MRA** (mangal din ramuri activat);
- 10 g mangal din conuri de pin (**CPM**) cu 30 g NaOH-peleți și 30 mL apă bidistilată au fost agitate 24h cu un agitator mecanic, apoi materialul rezultat a fost introdus în cuptor la temperatura de 700°C, timp de o oră, urmat de spălarea cu 40 mL soluție HCl 0,1N și apoi cu apă bidistilată. Materialul rezultat a fost uscat în etuvă 24h la temperatura de 115°C și s-a denumit **CAC1** (carbune activ din conuri1);

- 10 g mangal din conuri de pin cu 30 g KOH și 30 mL apă bidistilată au fost agitate 24h cu agitator mecanic, apoi materialul rezultat a fost introdus în cuptor la temperatura de 700°C, timp de o oră. Neutralizarea s-a realizat prin spălarea de două ori cu 40 mL soluție HCl 0,1N și o dată cu apă bidistilată, apoi uscat în etuvă 24h la o temperatură de 115°C. A fost notat cu **CAC2** (carbune activ din conuri2);

- 30 g mangal obținut din conuri de pin cu 90 mL soluție de H₃PO₄ 30%, au fost lasate 24h pentru îmbibare, materialul rezultat a fost filtrat, apoi introdus în cuptor la temperatura de 700°C, timp de o oră; spălat cu apă bidistilată și uscat în etuvă 24h la o temperatură de 115°C. A fost notat cu **CAC3** (carbune activ din conuri 3).

II.3.2.2. Obținerea substraturilor compozite de mangal hidrotermal și mangal hidrotermal cu TiO₂

Substraturile compozite de mangal s-au obținut utilizând pulbere de TiO₂ Degussa P25. Descrierea și caracterizarea pulberii de TiO₂ va fi detaliată în capitolul V și VI, unde vor fi prezentate și rezultatele experimentelelor. Au fost preparate hidrotermal următoarele materiale:

- 50 g mangal din conuri de pin și 80 g NaOH (soluție 2N) au fost introduse în autoclavă 12h cu agitare de 200 rpm. la 100°C. După expirarea timpului (12h) s-a oprit agitatorul și timp de 5h s-a menținut sub presiune (1,2 bari) și la temperatura de 100°C. Materialul rezultat a fost spălat cu apă bidistilată, uscat în etuvă 24 de ore la temperatura de 115°C, până la obținerea unei mase constante de material. A fost notat cu **MCH** (mangal din conuri hidrotermal);

- 15 g MCH împreună cu 15 g TiO₂ Degussa P25 (1:1) și 30 mL apă bidistilată au fost ultrasonate (5200rpm.) 10 ore, filtrate, spălate și apoi uscate în etuvă 24 de ore. A fost notat cu **MCHD1** (mangal din conuri hidrotermal și Degussa 1);

- 15 g MCH împreună cu 30 g TiO₂ Degussa P25 (1:2) și 30 mL apă bidistilată au fost ultrasonate (5200rpm) 10 ore, filtrate, spălate și apoi uscate în etuvă 24 de ore. A fost notat cu **MCHD2** (mangal din conuri hidrotermal și Degussa2);

- 15 g MCH împreună cu 45 g TiO₂ Degussa P25 (1:3) și 30 mL apă bidistilată au fost ultrasonate (5200rpm) 10 ore, filtrate, spălate și apoi uscate în etuvă 24 de ore. A fost notat cu **MCHD3** (mangal din conuri hidrotermal și Degussa 3);

- 100 g mangal din ramuri de foioase și 80 g NaOH (soluție 2N) au fost introduse în autoclavă 12h cu agitare de 200 rpm. la 100°C. După expirarea timpului (12h) s-a oprit agitatorul și timp de 5h s-a menținut sub presiune (1,2 bari) și la temperatura de 100°C. Materialul rezultat a fost spălat cu apă bidistilată, uscat în etuvă 24 de ore la temperatura de 115°C, până la obținerea unei mase constante de material. A fost notat cu **MRH** (mangal din ramuri de foioase hidrotermal);

- 15 g MRH împreună cu 15 g TiO₂ Degussa P25 (1:1) și 30 mL apă bidistilată au fost ultrasonate (5200rpm.) 10 ore, filtrate, spălate și apoi uscate în etuvă 24 de ore (T=115°C) pentru evaporarea apei. Materialul este codat cu **MRHD1** (mangal din ramuri hidrotermal și Degussa 1);

- 15 g MRH împreună cu 30 g TiO₂ Degussa P25 (1:2) și 30 mL apă bidistilată au fost ultrasonate (5200rpm) 10 ore, filtrate, spălate și apoi uscate în etuvă 24 de ore. A fost notat cu **MRHD2** (mangal din ramuri hidrotermal și Degussa2);

- 15 g MRH împreună cu 45 g TiO₂ Degussa P25 (1:3) și 30 mL apă bidistilată au fost ultrasonate (5200rpm) 10 ore, filtrate, spălate și apoi uscate în etuvă 24 de ore. A fost notat cu **MRHD3** (mangal din ramuri hidrotermal și Degussa3).

Concluziile capitolului II

În capitolul al II-lea au fost prezentate principalele aspecte experimentale în dezvoltarea de materiale adsorbante bazate pe deșeuri forestiere pornind de la:

- Tehnicile necesare și utilizate în caracterizarea materialelor: difracția de raze X, microscopia electronică de baleaj (SEM), AFM și spectroscopia UV-VIS.
- Etapele obținerii mangalului având la bază: conuri de pin și deșeuri de tip ramuri de foioase. Modificarea substraturilor prin aplicarea metodei hidrotermale, activare chimică și ultrasonare cu TiO_2 .

CAPITOLUL III

OPTIMIZAREA, CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA SUBSTRATURILOR DE MANGAL OBȚINUTE DIN CONURI DE PIN

III.1. Activarea mangalului obținut din conuri de pin utilizând agenți chimici

Acest capitol cuprinde o descriere a proprietăților materialelor adsorbante obținute din conuri de pin, precum și rezultatele adsorbției coloranților (metiloranj, albastru de metilen și cristal violet) și cationi de cadmiu (Cd^{2+}). În acest sens, s-au obținut 3 materiale adsorbante din conuri de pin activate cu NaOH, KOH și H_3PO_4 .

III.1.1. Caracterizarea substraturilor nou-obținute prin activarea cu NaOH, KOH și H_3PO_4

Pentru o caracterizare completă a materialelor adsorbante obținute din conuri de pin, sunt necesare informații legate de structură, morfologia suprafeței și compoziție. Tehnicile de analiză utilizate pentru caracterizarea materialelor au fost: difracția de raze X (XRD), microscopia electronică de baleaj (SEM-EDX), microscopia de forță atomică (AFM), determinarea suprafeței specifice BET (S_{BET}), spectroscopie de absorbție în infraroșu (FT-IR) și calorimetrie cu scanare diferențială-DSC.

Analize de compoziție

În difractogramele materialelor adsorbante obținute din conuri de pin, Fig. III.1, s-a identificat prezența compușilor cristalini formați în urma reacțiilor componentelor din conuri cu NaOH, KOH și H_3PO_4 . Materialele investigate sunt:

- (a) conurile mangalizate și activate cu NaOH, notate cu CAC1;
- (b) conurile mangalizate și activate cu KOH, notate cu CAC2;
- (c) conurile mangalizate și activate cu H_3PO_4 , notate cu CAC3.

Fazele cristaline predominante din CAC1 și CAC2, indicate de testele de difracție, arată prezența carbonului (grafit), a dioxidului de siliciu (SiO_2), a compușilor de forma SiC, CaC, TiC și a silicaților dubli de K, Na, Al hidratați. Substratul CAC3 obținut prin activarea cu soluție de acid fosforic (H_3PO_4), prezintă și peak-uri ale compusului bifosfat biacid de dipotasiu sodiu ($\text{K}_3\text{Na}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$).

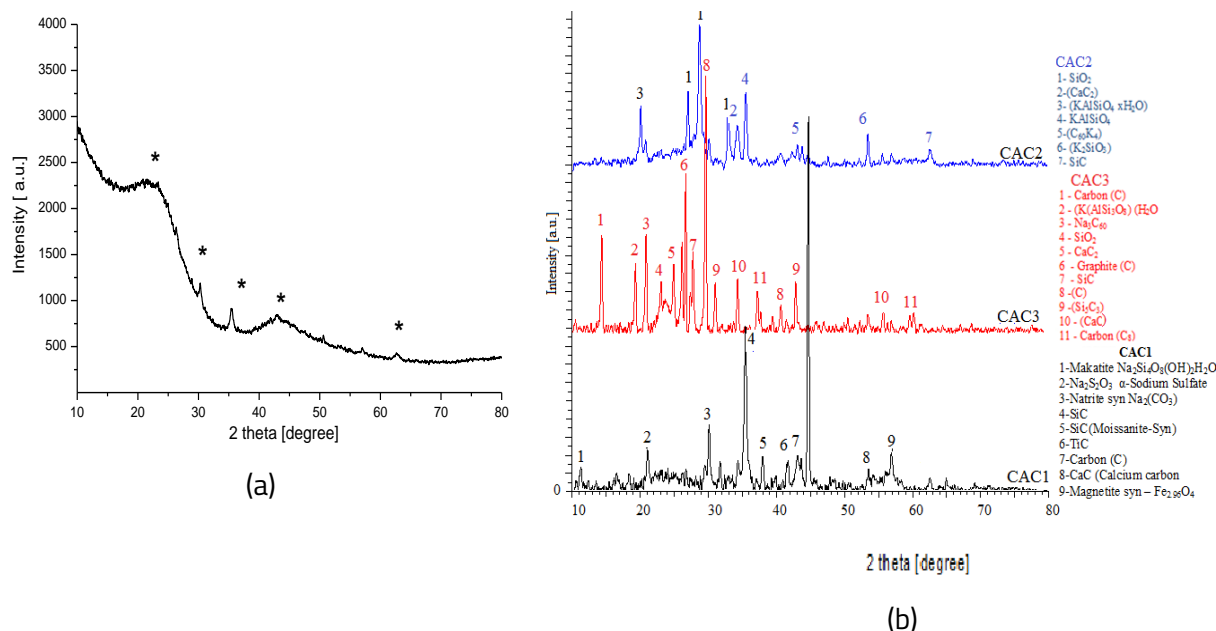


Fig. III.1. Difractogramele substraturilor obținute din conuri de pin: (a) mangal din conuri (CPM); (b) mangal din conuri activat chimic (CAC1, CAC2, CAC3). [Popa și Vișa, 2020]

Se observă prezența carbonului, hidrogenului, oxigenului, siliciului – elemente ce se găsesc în mod obișnuit în conuri, în lemn, dar și elemente precum: sodiu, aluminiu, siliciu, calciu.

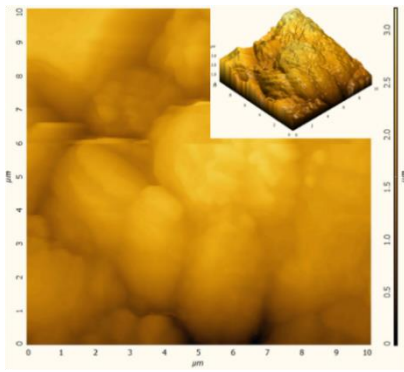
Carbonul și compușii pe bază de carbon, precum și cei pe bază de silicat și aluminat sunt prezenți în materialele obținute, dând conținutul anorganic.

Analize de morfologie a suprafețelor materialelor adsorbante

Alături de cristalinitate, morfologia suprafeței substraturilor influențează semnificativ activitatea lor adsorbantă. Obținerea unor suprafețe nano/mezzo sau micro poroase conduce la o activitate adsorbantă mare a substraturilor.

Investigațiile AFM efectuate pe probele obținute, reflectă modificări în morfologia substraturilor și în dimensiunile agregatelor cristaline, în funcție de agentul de activare și de compoziția chimică a substraturilor. În Fig. III.2-III.4, sunt redată imaginile AFM bi- și tridimensionale ale substraturilor obținute pe bază de conuri de pin modificate. Rezultatele demonstrează că suprafața substraturilor prezintă o structură granulară neuniformă cu rugozități diferite. Valoarea rugozității suprafeței dă informații asupra texturii suprafeței efective a materialului.

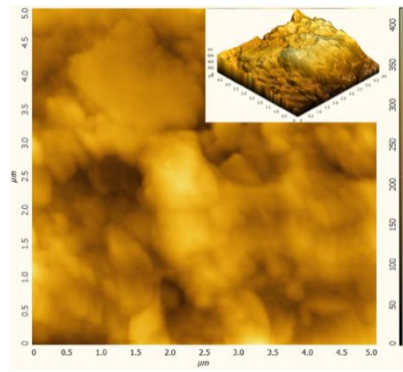
Creșterea rugozității suprafețelor substraturilor semnifică creșterea numărului defectelor la nivelul suprafeței substraturilor și o creștere a numărului centrilor activi. Rugozitatea suprafeței este diferită în funcție de agentul de activare folosit. Substratul CAC1 activat cu NaOH prezintă rugozitatea cea mai mare (447,5nm), determinând o capacitate mare de adsorbție. Rugozitatea cea mai mică corespunde substratului CAC3 activat cu H₃PO₄, modelând suprafața agregatelor din conul de pin mangalizat.



CAC1

Rugozitate medie:

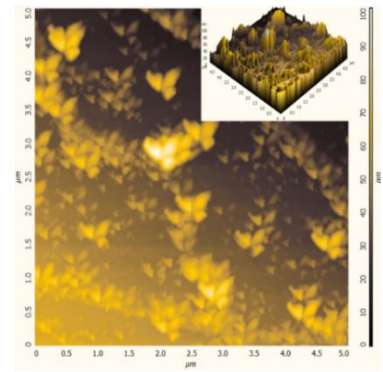
447,57nm



CAC2

Rugozitatea medie:

322,68nm



CAC3

Rugozitatea medie:

139,46nm

Fig. III.2. Imaginea AFM a CAC₁

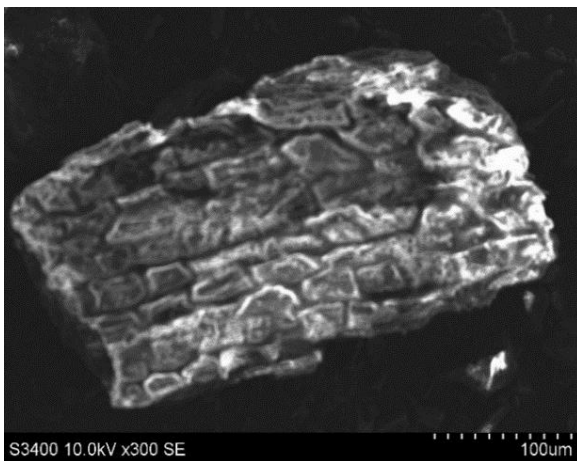
Fig. III.3. Imaginea AFM a CAC₂

Fig. III.4. Imaginea AFM a CAC₃

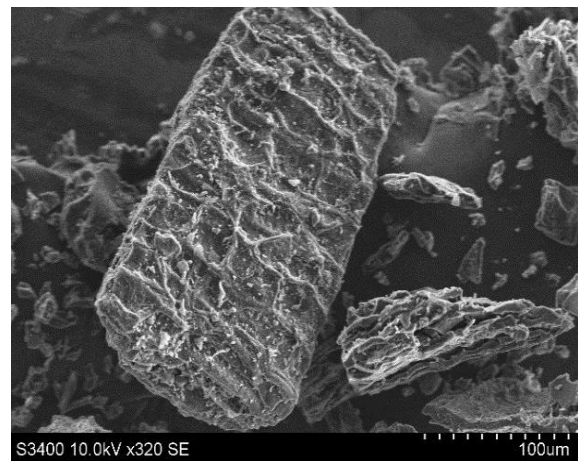
Morfologia suprafețelor a fost analizată și cu ajutorul *analizei SEM*, rezultatele sunt prezentate în Fig. III.5, unde se pot remarca efectele tratamentului termic și al procesului de activare cu reactivi asupra morfologiei brute a conurilor de pin. Structura de lemn evidentă a conurilor inițiale de pin, cu pereții celulari cu formă patrulateră, clar delimitați, se observă în Fig. III.5.a.

Prin manganizare, pereții celulari, cu conținut mare de celuloză, hemiceluloză și lignină, au fost distruși, obținându-se o structură poroasă mică (Fig. III.5.b). În urma procesului de activare a conurilor de pin manganizate s-a obținut o structură poroasă, cu pori mari în formă de fagure în substratului tratat cu NaOH (CAC₁) (Fig. III.5.c). Structura cu cea mai mică porozitate corespunde manganului activat cu H₃PO₄ (CAC₃) și CAC₂ are o porozitate medie.

Din imaginile SEM se poate observa că aceste materiale adsorbante prezintă pori, de formă neregulată, de dimensiuni diferite: 1,24 μm, 1,99 μm, 3,54 μm și 5,19 μm, precum și aglomerări de particule de forme diferite și de dimensiuni cuprinse între 37,50 - 100,00 μm.



(a) Conuri de pin inițiale



(b) Conuri de pin manganizate

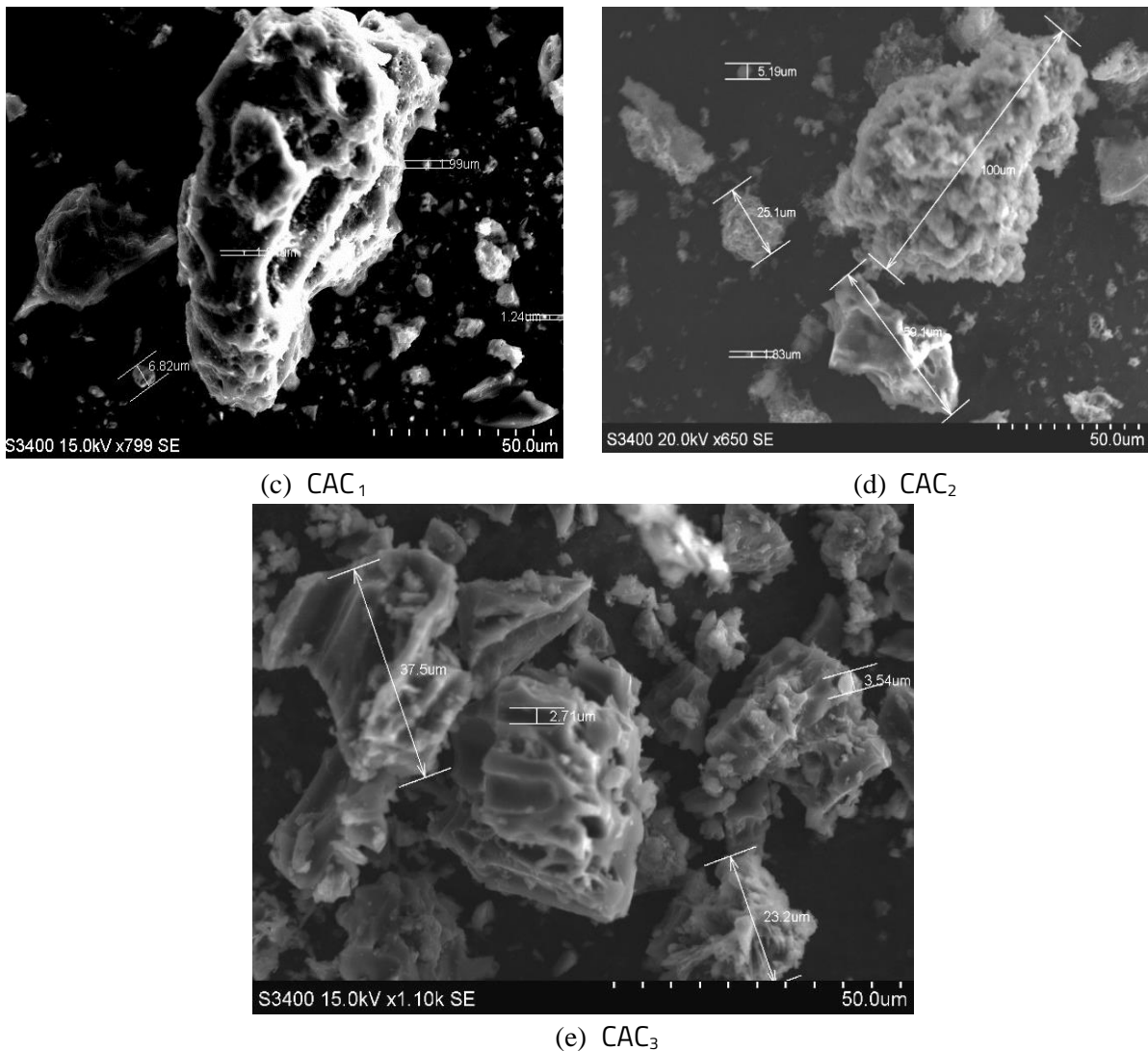


Fig. III.5. Imagini SEM a materialelor adsorbante obținute din conuri de pin [Popa și colab. 2020]

Determinarea sarcinii superficiale a substraturilor obținute din conuri de pin

Adsorbția are loc atunci când lichidul, apa poluată, vine în contact cu suprafața solidă a adsorbantului. Fenomenul care are loc la contactul unui solid cu un lichid se numește umectare.

Tabelul III.2. Componenta dispersivă a materialelor adsorbante CAC1, CAC2 și CAC3 obținute din conuri de pin

Adsorbant	Unghiul apă [°]	Unghiul glicerină [°]	Energia de suprafață - Es	Componenta dispersivă	Componenta polară
			[mN/m]		
CPM	Tensiunea superficială este mare, picătura de apă se încarcă cu material și nu se desprinde.				
CAC1	12,4	54,7	189,28	17,56	171,72
CAC2	10,8	46,7	178,18	15,68	162,5
CAC3	2,6	39,9	148,86	6,68	142,18

Adsorbantul CAC1, conform Tabelului III.2. este cel mai hidrofил, urmat de CAC2.

Analiza EDX arată un conținut ridicat de carbon la suprafața materialelor adsorbante, cea mai mare fiind cea corespunzătoare substratului CAC1 – activat fiind cu NaOH (72,71%)), care prezintă cea mai bună

capacitate de adsorbție. În Fig. III.6(a) se observă pe direcția marcată că cea mai mare distribuție o au carbonul și azotul, oxigenul este și el prezent în proporție de 24,61%. Prezența oxigenului sau a unui oxidant sugerează că sarcina suprafeței este negativă datorită grupărilor polare care s-au dezvoltat în urma activării chimice. În proba CAC2 oxigenul și carbonul sunt înregistrate într-o cantitate mai mică în comparație cu rezultatele probei CAC1.

Stabilirea punctelor PZC ale adsorbantilor

Adsorbția este un proces de suprafață influențat în mare măsură și de încărcarea suprafeței, pH_{PZC} -ul substraturilor CAC1, CAC2 și CAC3 depinzând de caracterul acido-bazic al grupărilor polare de la suprafața adsorbantului. Punctul izoelectric al substraturilor a fost evaluat prin metoda titrării potențiometrice, găsiindu-se două puncte de inflexiune pentru substraturile adsorbante obținute din conuri de pin.

Alegerea pH-ului în procesele de adsorbție se face în funcție de pH_{PZC} al substratului și de pH_{PZC} al colorantului. Adsorbția coloranților s-a efectuat la pH-ul natural al suspensiei (adsorbant + poluant), >6,23, pH ce corespunde albastrului de metilen.

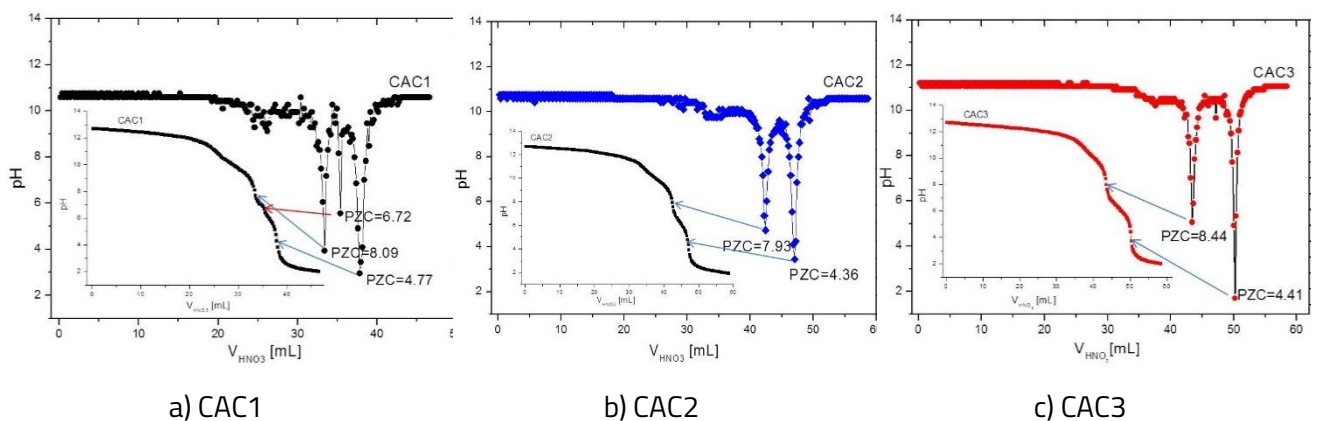


Fig. III.10. Punctele izoelectrice, PZC, ale materialelor adsorbantilor (a) CAC1, (b) CAC2, (c) CAC3

Suprafața specifică a adsorbantilor a fost calculată cu ecuația BET. Volumul porilor, diametrul lor și distribuția porilor au fost calculate din ramura de desorbție a izotermei prin metoda Barrett, Joyner și Halenda (BJH). Rezultatele sunt evidențiate în Figura III.11.

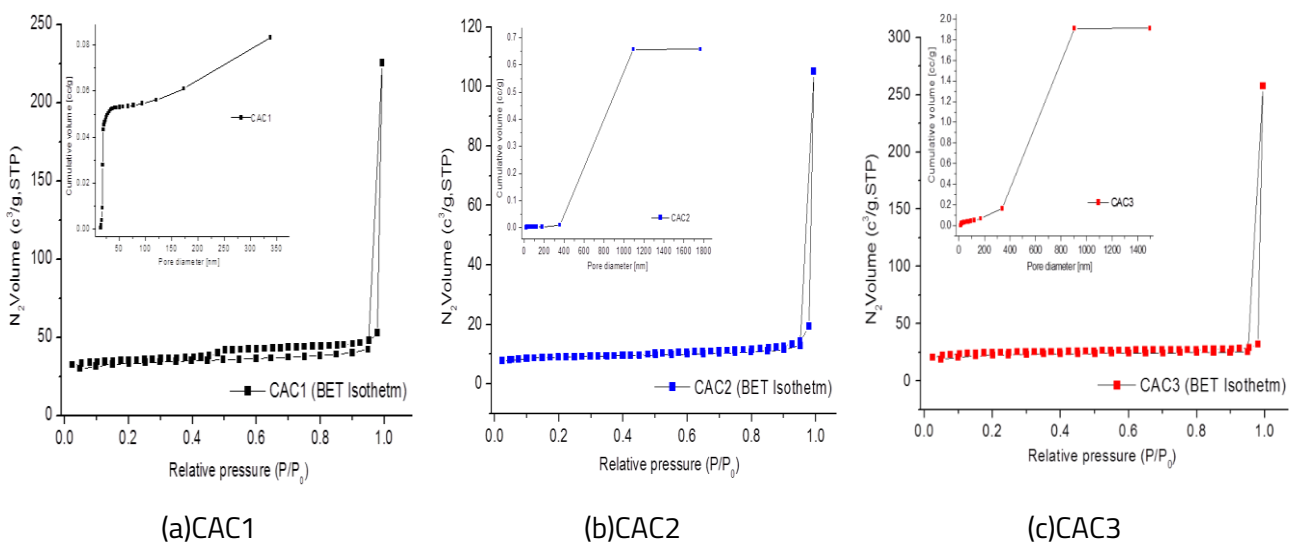


Fig. III.11. Izoterma BET și distribuția porilor (a) CAC1, (b) CAC2, (c) CAC3

Tabelul III.3. Caracteristici ale suprafeței specifice și porilor pentru materialele adsorbante obținute din conuri de pin

Material adsorbant	Suprafața BET [m ² /g]	Diametrul porilor [nm]	Volumul porilor [cm ³ /g]	Volumul microporilor (t-plot) [cm ³ /g]	V _{micro} /V _t	Aria microporilor (t-plot) [cm ² /g]
CAC1	353,826	18,691	0,956	0,192	0,200	394,008
CAC2	327,736	19,703	1,910	0,155	0,081	308,136
CAC3	126,948	20,757	0,658	0,048	0,073	97,282

Suprafața specifică a substraturilor (Tabelul III.3) a scăzut în ordinea: $S_{\text{BET-CAC1}} \geq S_{\text{BET-CAC2}} > S_{\text{BET-CAC3}}$ ca urmare a influenței tipului de reactiv. Aceeași tendință se menține și la volumul microporilor și a ariei porilor. Analizând caracteristicile materialelor adsorbante obținute din conuri de pin rezultă că substratul CAC1 are cea mai mare rugozitate, porozitate, cea mai mare suprafață BET, volumul și suprafața microporilor, ceea ce explică o capacitate de adsorbție ridicată

III.2. Testarea substraturilor obținute din conuri de pin pentru îndepărtarea coloranților cationici MB, CV și a colorantului acidi-bazic MO, din sisteme monocomponent

III.2.a. Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru atingerea echilibrului de adsorbție

În acest subcapitol s-au testat noile materiale adsorbante **CAC1** (cărbune activat cu NaOH), **CAC2** (cărbune activat cu KOH), **CAC3** (cărbune activat cu H₃PO₄) în comparație cu **CPM** (conuri de pin mangalizat) ca substraturi de adsorbție a coloranților: MB, CV și MO. Urmând ca în etapa următoare să fie testată eficiența materialelor la adsorbția soluției care conține, pe lângă coloranți și cationi de cadmiu (Cd²⁺).

Pe parcursul tezei, pentru o abordare mai simplă, se vor folosi abrevierile:

- MB-colorantul cationic albastru de metilen
- CV-colorantul cationic cristal violet
- MO-colorantul anionic metiloranj.

Condiții experimentale sunt cele prezentate în capitolul II.

Pentru optimizarea duratei procesului de adsorbție, s-au determinat eficiențele de adsorbție la MB, CV și MO pe adsorbant, păstrând constant volumul soluției de colorant 50 mL. S-au variat următorii parametri:

- timpul de adsorbție (10-180 min.);
- masa de adsorbant (0,01-0,6 g);
- concentrația inițială a colorantului.

Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru CV adsorbit pe noile substraturi

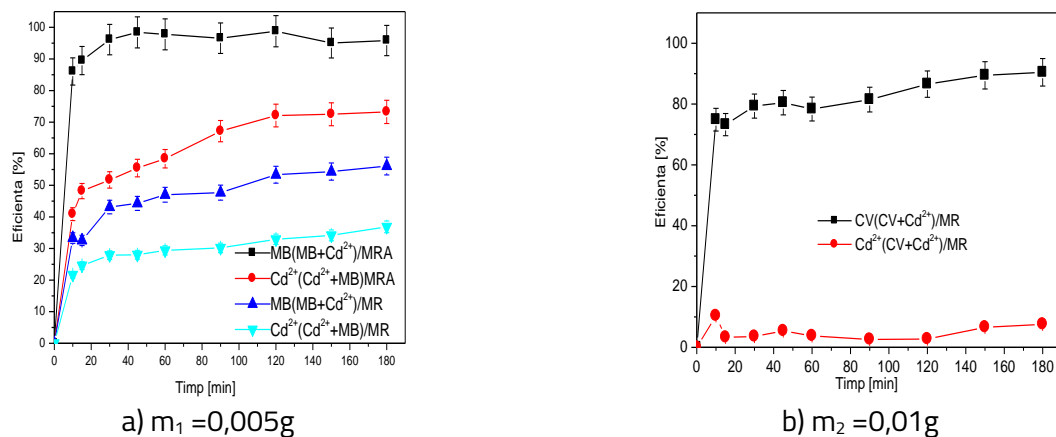


Fig. III.14. Variația randamentului de adsorbție pe CV cu timpul de contact pe CAC1

În Tabelul III.13. sunt prezentate sintetic parametrii de adsorbție optimizați pentru substraturile de mangal obținute din conuri de pin și pentru substraturile activate cu diferiți agenți chimici:

Tabelul III.13. Parametrii de adsorbție optimizați

Substrat	MB		CV		MO	
	Timp de contact (min.)	$m_{\text{substrat}}:V_s$ (g:mL)	Timp de contact (min.)	$m_{\text{substrat}}:V_s$ (g:mL)	Timp de contact (min.)	$m_{\text{substrat}}:V_s$ (g:mL)
CPM	60	0,4	45	0,08	60	0,5
CAC1	15	0,005	45	0,001	45	0,001
CAC2	45	0,005	45	0,003	45	0,001
CAC3	45	0,01	60	0,004	60	0,05

Analizând datele experimentale prezentate ma sus, se poate concluziona că:

- eficiența adsorbției pe substratul CAC1 este superioară celorlalte substraturi.
- față de substratul inițial CPM, toate substraturile obținute prin activare chimică sunt mult mai eficiente, uneori eficiența este și de 10 ori mai mare raportată la masa de substrat utilizată. Prin activare structura suprafeței s-a modificat diferit în funcție de agentul de activare, bază sau acid.
- substraturile obținute prin activare cu baze (NaOH, KOH) au o eficiență mai mare comparativ cu substratul obținut prin activare cu acid fosforic. Aceste rezultate se pot explica prin suprafața specifică mult mai mare a substraturilor CAC1($353,82m^2/g$) și CAC2($327,73m^2/g$), comparativ cu suprafața specifică de $126,94m^2/g$ a substratului CAC3.

III.2.c. Influența concentrației inițiale a colorantului

Soluțiile de concentrații mai mici de $0,03125mM$ s-au preparat prin diluții ale soluției stoc de albastru de metilen.

Raportul $m_{\text{substrat}}:V_{\text{sol}}$ (g:mL) și timpul optim de adsorbție sunt cele stabilite anterior.

Tabelul III.14. Influența concentrației inițiale a colorantului MB în procesul de adsorbție pe substraturile CPM, CAC1, CAC2, CAC3

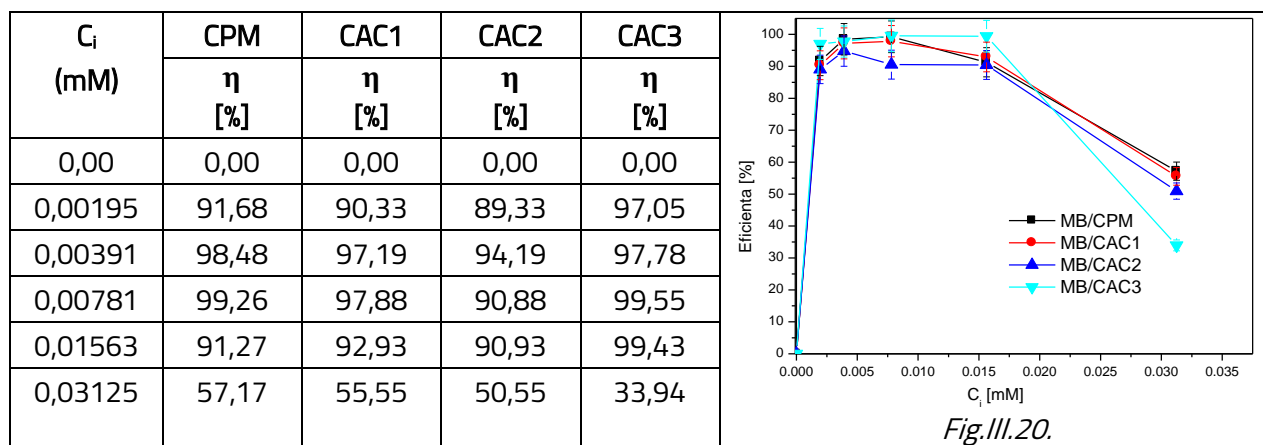


Fig. III.20. Eficiența adsorbției pe substraturi în raport cu concentrația inițială a soluției de MB

III.3. Studiul cinetic al adsorbției MB, CV și MO, pe substraturile obținute prin activarea mangalului din conuri de pin

Mecanismul de adsorbție depinde de caracteristicile fizice și chimice ale substratului obținut din deșeurile forestiere. Identificarea etapei determinante de viteză (etapa lentă) este esențială în modelarea procesului de adsorbție.

Astfel, procesele de adsorbție care au făcut obiectul programului de doctorat sunt analizate prin parcurgerea următoarelor etape:

- Studiul cinetic al adsorbției a coloranților pentru determinarea mecanismelor cinetice predominante, determinarea constantelor aparente de viteză și a timpilor de înjumătățire.

S-au folosit următoarele modele cinetice:

- pseudo-cinetică de ordinul I (ecuația Lagergren);
- pseudo-cinetică de ordinul II;
- difuzie inter-particule.

Cinetica adsorbției albastrului de metilen și a cristal violetului

Tabelul III.17. Estimarea parametrilor cinetici la adsorbția coloranților cationici MB și CV pe substraturile

Adsorbant	Pseudo cinetica de ordinul I			Pseudo cinetica de ordinul II			Difuzie inter-particule		
	K_L (min^{-1})	$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$q_{e(\text{cal})}$ (mg/g)	R^2	K_{id} ($\text{mg/g min}^{0.5}$)	C (mg/g)	R^2
MB din soluție monocomponentă $C_i=0,03125$ mMol/0,1g substrat									
CPM	-0,005	1,382	0,965	8,567	1,365	0,984	0,029	0,8564	0,943
CAC1	-	47,631	0,554	0,0003	49,751	1	-	-	0,424
CAC2	-	8,792	0,446	0,0008	9,941	1	-	-	0,479
CAC3	-0,021	9,993	0,873	-0,024	9,940	1	0,017	9,720	0,854
CV din soluție monocomponentă $C_i=5$ mg/L /0,02g substrat									
CPM	-	2,005	0,794	2,3945	1,993	0,990	-	-	0,788
CAC1	-0,021	117,21	0,938	0,2234	138,889	0,987	7,7832	22,373	0,963
CAC2	-0,010	87,631	0,926	0,0957	88,496	0,991	2,7621	50,697	0,958
CAC3	-0,036	9,486	0,937	0,137	19,724	0,998	0,5478	13,85	0,957

În cazul unei abateri pătratică mai mică de 0,9, parametrii cinetici nu sunt prezentați. Din Fig. III.24 se observă că modelul pseudo-cineticii de ordinul II guvernează procesul de adsorbție al CV, pe adsorbantii obținuți din conuri de pin prin activate.

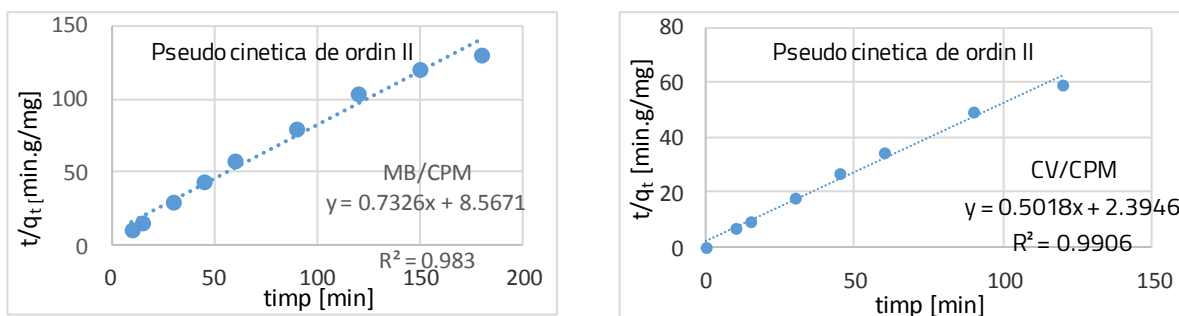


Fig. III.23. Liniarizarea ecuațiilor cineticii la adsorbția MB și CV pe substraturile caracterizate

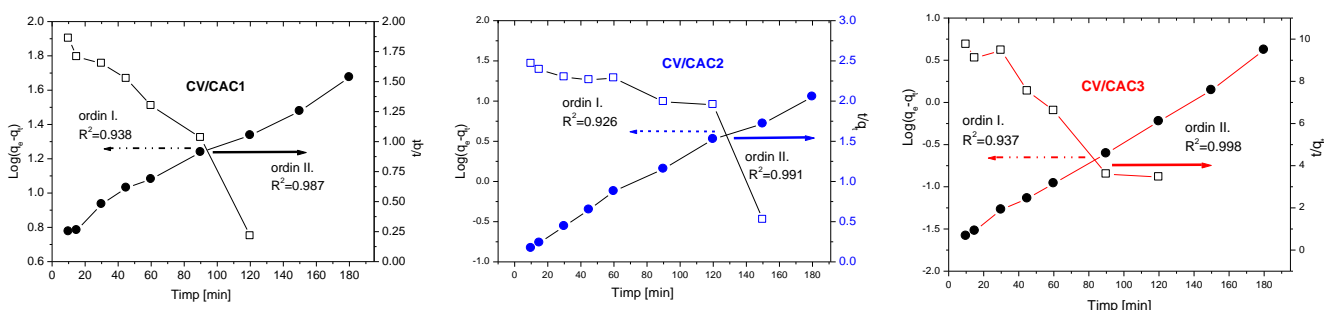


Fig. III.24. Liniarizarea ecuațiilor cineticii: pseudo cinetica de ordinul I și pseudo cinetica de ordinul II pentru adsorbția CV pe adsorbantii CAC1, CAC2 și CAC3

Din graficele de mai sus, se poate afirma că modelul pseudo-cineticii de ordinul II guvernează procesul de adsorbție al CV, pe adsorbantii obținuți din conuri de pin prin activare.

Concluzii:

- Mecanismul predominant de adsorbție corespunde unei pseudo-cineticii de ordin II, indicând un număr relativ redus al centrilor de adsorbție. Acest lucru este confirmat și de valorile moderate ale coeficienților de adsorbție la echilibru
- Constantele de viteză (k_2) la adsorbția MB, CV și MO pe adsorbantul CPM sunt cele mai mari ceea ce indică o reacție rapidă cu o cantitate mică de colorant adsorbită.
- Reacțiile decurg după mecanisme diferite în concordanță cu suprafața substratului și structura moleculei de colorant. Procesul de difuzie poate să ajute adsorbția în pori sau poate bloca adsorbția în pori.
- Creșterea densității centrilor activi a avut loc prin modificarea suprafeței cu soluție de NaOH. Valoarea mai mare a constantei de viteză (k_2), pentru substratul modificat cu NaOH, indică o reacție rapidă cu atingerea imediată a echilibrului de adsorbție –desorbție (t_{optim}), lucru constatat și în cazul eficienței de adsorbție.

III.4. Studiul termodinamic al procesului de adsorbție a MB, CV și MO, pe substraturile obținute prin activarea mangalului din conuri de pin

Adsorbția colorantului MO

Tabelul III.20. Sinteza datelor experimentale și izoterme de adsorbție pentru MO pe adsorbanți

MO din soluție								
Izoterma Langmuir					Izoterma Freundlich			
Substrat	q_{\max} [mg/g]	K_L (L/mg)	R_L	R^2	1/n	n	k_f (L/mg)	R^2
CPM	0,306	5,179	0,989	0,989	0,396	2,521	0,1319	0,918
CAC1	-	-	-	0,252	1,098	0,911	599,055	0,929
CAC2	322,581	$9,7 \cdot 10^{-5}$	0,999	0,997	-	-	-	0,794
CAC3	9,469	0,0079	0,995	0,984	0,547	1,829	0,0224	0,908
Izoterma Temkin					Izoterma Dubinin – Radushkevich			
Substrat	A_T (L/mg)	b_T	B (J/mol)	R^2	q_s [mg/g]	K_{ed} (mol ² /KJ ²)	E (KJ/mol)	R^2
CPM	22,171	42938,86	0,058	0,995	4,019	5,00E-08	3,16	0,964
CAC1	2,068	17,221	143,87	0,991	312,682	5,00E-08	1,118	0,984
CAC2	1,258	53,528	46,285	0,940	20,0534	2,00E-08	5,00	0,976
CAC3	13,749	1195,22	2,073	0,981	2,609	0,6E-08	2,89	0,958

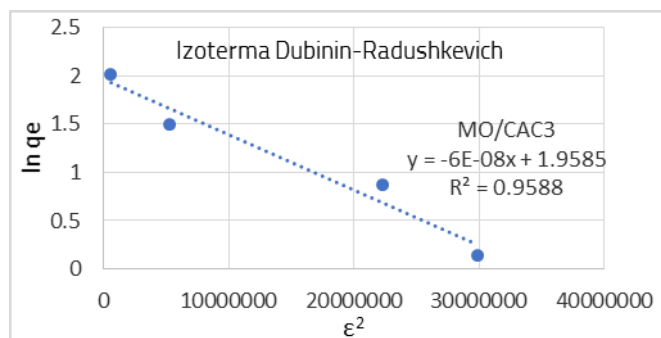
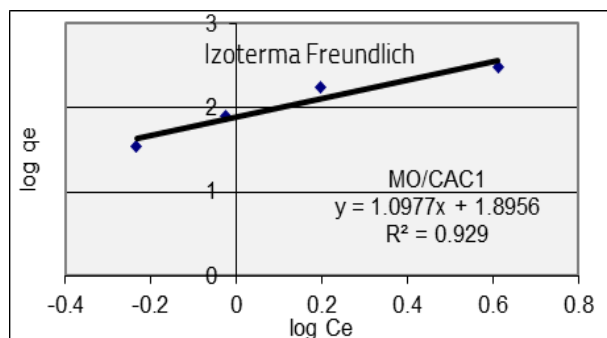


Fig. III.27. Liniarizarea izotermelor de adsorbție pentru MO pe substraturile obținute

Concluzii:

- Din datele experimentale prelucrate reiese că adsorbția coloranților este bine descrisă de izoterma Langmuir ($R^2 > 0,9$), corespunzătoare unei interacții chimice între coloranți și substrat.
 - Valorile mari ale parametrilor Freundlich în adsorbția metiloranjului indică legarea moleculei ionizate prin legături mai puternice decât legăturile fizice, existența unor centri activi preferați de acest poluant.
 - Parametrul $R_L > 0,99$ indică o adsorbție posibilă.
- Valorile parametrului E (KJ/mol) din izoterma Dubinin-Radushkevich sunt valori negative deși $R^2 > 0,9$.

III.5. Performanța substraturilor obținute din conuri de pin pentru îndepărtarea coloranților MB, CV și MO, în prezența cationului de cadmiu din sisteme dicomponente (colorant și cationi de cadmiu)

III.5.a. Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru atingerea echilibrului de adsorbție

În acest subcapitol s-au testat materialele adsorbante CAC1, CAC2 și CAC3 ca substraturi de adsorbție a coloranților: MB, CV și MO și ioni cadmiu (Cd^{2+})

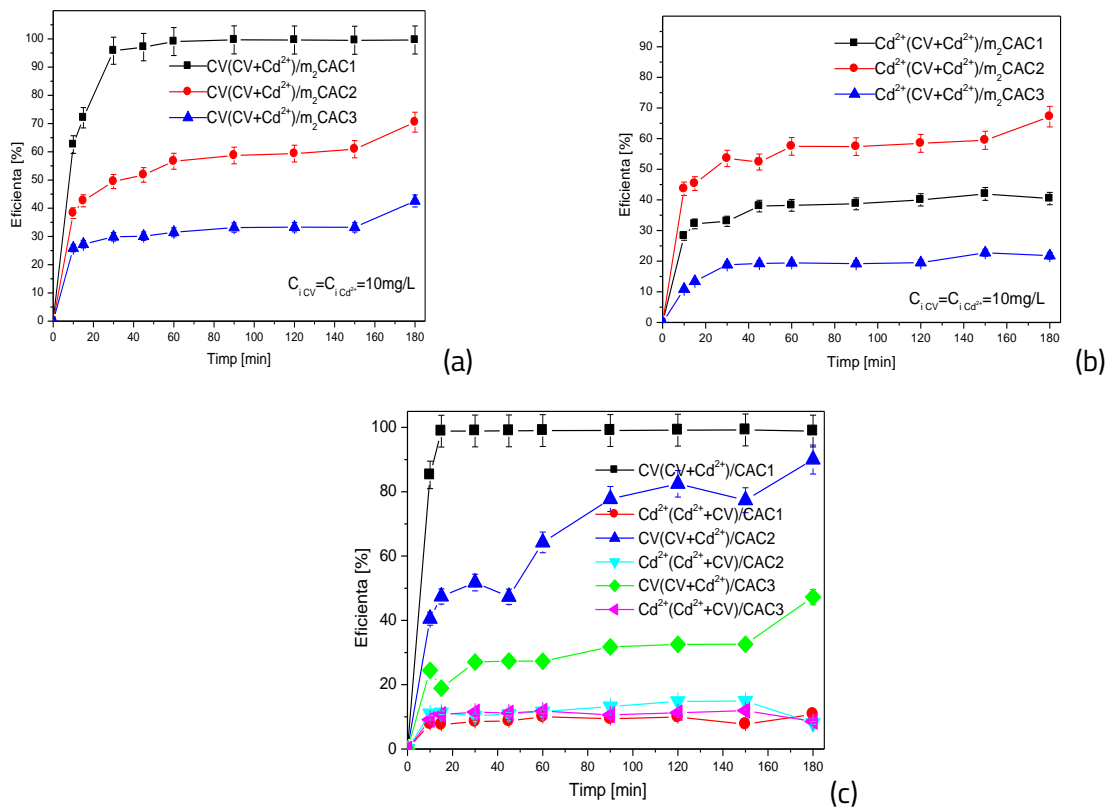


Fig. III.30. Eficiența adsorbției cu timpul de contact pe: (a, b) $Ci_{CV} = Ci_{Cd^{2+}} = 10 \text{ mg/L}$; (c) $Ci_{CV} = 5 \text{ mg/L}$; $Ci_{Cd^{2+}} = 540 \text{ mg/L}$, pe 0.01 g substrat în 50 mL soluție [Popa și Vișa, 2020]

În cazul îndepărtării coloratului CV în prezența cationului de cadmiu din sisteme dicomponente (colorant și cationi de cadmiu) timpul de contact stabilit este de 60 minute pentru substratul inițial și pentru CAC3, scăzând pentru substraturile CAC1 și pentru CAC2 la 45 minute.

Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru metiloranj și cationi de cadmiu

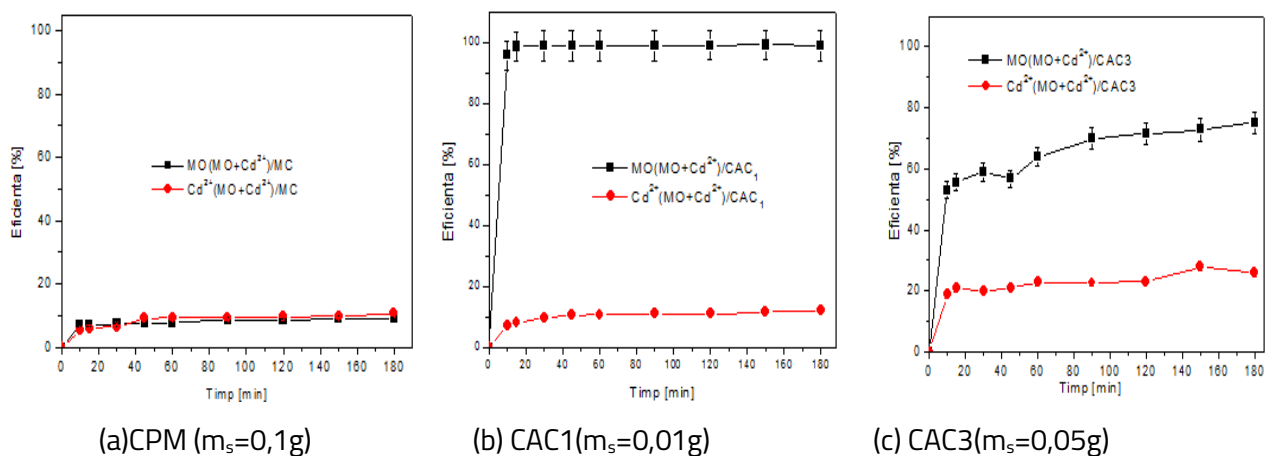


Fig. III.31. Eficiența adsorbției MO și a Cd^{2+} cu timpul de contact pe adsorbantii: a) CPM, b) CAC1, c) CAC3.

În cazul îndepărtării coloratului MO în prezența cationului de cadmiu din sisteme dicomponente (colorant și cationi de cadmiu) timpul de contact este de 60 minute pentru substratul CPM și pentru CAC3, scăzând pentru substratul CAC1 la 45 minute, permițând obținerea unor eficiențe mari ale adsorbției.

În Tabelul III.22. sunt prezentate sintetic condițiile optimizate de adsorbție pentru substraturile obținute din conuri de pin, activate cu diferiți agenți chimici.

Tabelul III.22. Condiții optimizate de adsorbție a coloranților din soluții dicomponente colorant și cationi de cadmiu

Parametru	CPM	CAC1	CAC2	CAC3
	MB+Cd²⁺			
t _{optim} de adsorbție [min]	45	15	30	45
m _{optimă} de substrat [g]	0,5	0,003	0,003	0,02
CV+Cd²⁺				
t _{optim} de adsorbție [min]	60	45	45	60
m _{optimă} de substrat [g]	0,2	0,008	0,008	0,03
MO+Cd²⁺				
t _{optim} de adsorbție [min]	60	45	45	60
m _{optimă} de substrat [g]	0,5	0,003	0,03	0,05

Analizând datele experimentale se poate afirma că:

- adsorbția pentru îndepărtarea coloranților MB, CV și MO în prezența cationului de cadmiu din sisteme dicomponente (colorant și cationi de cadmiu), pe substratul CAC1, este superioară celorlalte substraturi obținute, având la bază conurile de pin. Se poate observa că masa optimă necesară este foarte mică, variind între 0,002 și 0,006g, comparativ cu celelalte substraturi la care masa optimă ajunge să fie mult mai mare (chiar și de 16 de ori mai mare), indiferent de colorantul adsorbit;
- substraturile obținute cu ajutorul activatorilor bazici au avut un randament mai mare comparativ cu celelalte substraturi obținute cu activatori acizi sau neactivați;
- adsorbția competitivă între coloranți și cationul de cadmiu depinde de: caracteristicile substratului, structura moleculei de colorant și volumul cationului de cadmiu hidratat diferit de volumul moleculelor de coloranți.

III.6. Studiul cinetic al adsorbției MB, CV și MO, în prezența cationilor de cadmiu pe substraturile obținute prin activarea mangalului din conuri de pin

Procesele de adsorbție sunt procese de suprafață, sunt complexe, mai ales în situația în care în apele uzate se găsesc mai mulți poluanți din clase diferite de compuși. Adsorbția fizică și chimică a coloranților, în prezența unor metale grele, poate fi privită ca un proces concurențial între molecula de colorant și cationii hidratați din soluție.

Pentru a obține informații detaliate privind cinetica și mecanismul de adsorbție, pe substraturile obținute, prin activarea mangalului din conuri de pin, au fost studiate trei modele cinetice: pseudo-cinetică de ordinul I (ecuația Lagergren), de ordinul II și difuzie interparticule.

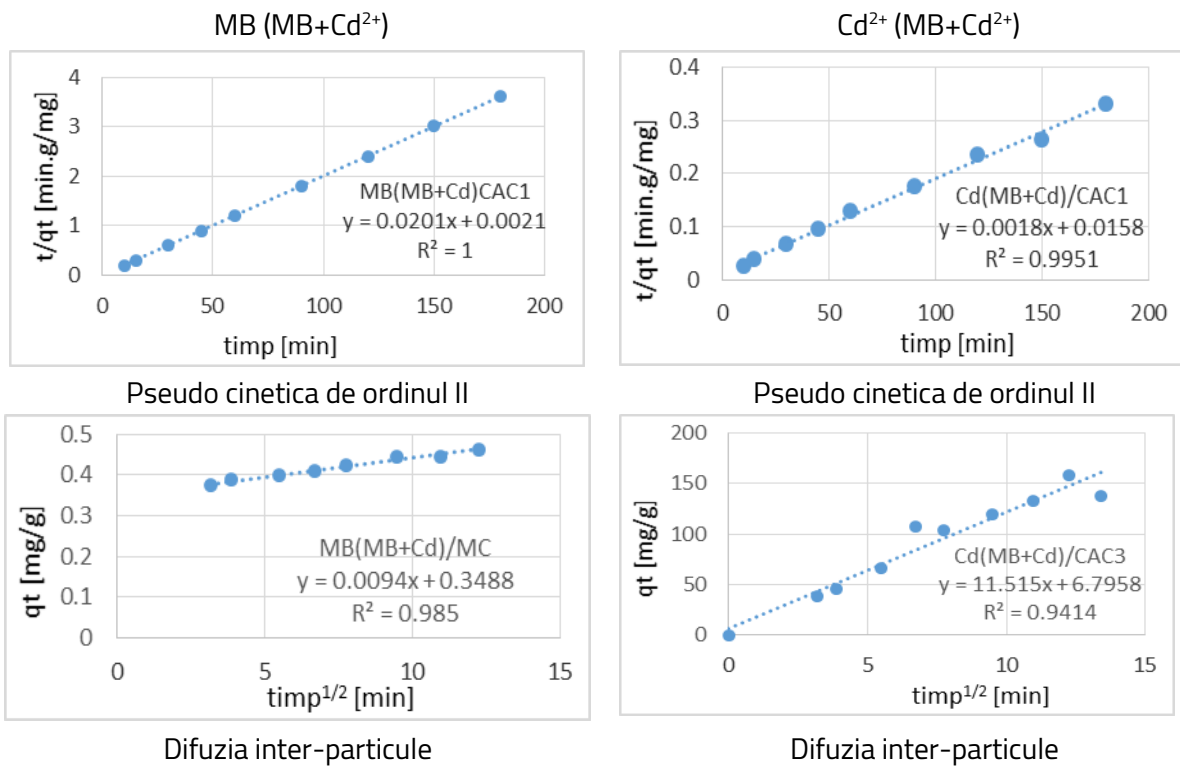


Fig. III.38. Liniarizarea ecuațiilor cineticii la adsorbția colorantului MB și a cationilor de Cd^{2+} din sisteme dicomponente pe adsorbantii sintetizați

Concluzii:

- Mecanismul predominant de adsorbție corespunde pseudo-cineticii de ordin II, aceasta indicând un număr relativ redus al centrilor de adsorbție pentru cei doi poluanți din sistem.
- Creșterea densității centrilor activi a avut loc prin modificarea suprafeței cu soluție de NaOH. Valoarea mare a constantei de viteză pentru substratul modificat cu NaOH indică o reacție rapidă cu atingerea rapidă a echilibrului de adsorbție (t_{optim}), lucru constatat și în cazul eficienței de adsorbție.
- Imposibilitatea modelării cinetice a adsorbției cationilor de cadmiu din sistemul dicomponent ($\text{MO}+\text{Cd}$) pe substratul CAC2 indică posibilitatea existenței mai multor mecanisme concomitente, fie de același tip dar cu parametrii diferiți.

III.7. Studiul termodinamic al procesului de adsorbție a MB, CV și MO, în prezența cationilor de cadmiu pe substraturile obținute prin activarea mangelului din conuri de pin

Studiul termodinamic al procesului de adsorbție a sistemelor bicomponente (colorant- Cd^{2+}) a fost modelat pentru substraturile obținute din conuri de pin activate chimic. S-a observat că mecanismul de adsorbție al poluanților poate fi descris de modelul Langmuir și mai puțin de modelul Freundlich.

Concluziile capitolului III

-Au fost obținute materiale adsorbante având la bază conuri de pin și testate în procesul de adsorbție a coloranților (MB, CV și MO), în soluții mono- și di-componente colorant- cadmiu.

- În urma analizei EDX se constată un conținut ridicat de carbon la suprafața probelor analizate, cel mai mare fiind cel care corespunde materialului CAC1 (72,71%) și care prezintă cea mai bună capacitate de adsorbție.

-Interpretarea investigațiilor AFM efectuate pe probele obținute, reflectă modificări în morfologia substraturilor și în dimensiunile agregatelor, în funcție de agentul de activare și de compoziția chimică a substraturilor. Rugozitatea suprafeței este diferită în funcție de agentul de activare folosit. Substratul CAC1 obținut prin activare cu NaOH prezintă rugozitatea cea mai mare (447,5nm). Rugozitatea cea mai mică corespunde substratului CAC3 obținut prin activare cu acidul fosforic care a modelat suprafața agregatelor din conul de pin mangalizat.

-Imaginea AFM bidimensională și tridimensională scoate în evidență formarea de agregate cu diametre cuprinse între 30 și 400 nm, dar și aglomerări de particule la nivel micro, cu un grad ridicat de porozitate. Porozitatea substraturilor e strâns legată de eficiența în adsorbție. Reactivul NaOH a indus porozitatea mai mare în substratul CAC1.

-Din imaginile SEM se mai poate observa că aceste materiale adsorbante prezintă pori, de formă neregulată, de dimensiuni diferite: 1,24 μ m, 1,99 μ m, 3,54 μ m și 5,19 μ m, precum și aglomerări de particule de forme diferite și de dimensiuni cuprinse între 37,50 -100,00 μ m.

-Se remarcă cum suprafața BET a scăzut în următoarea ordine: $S_{BET-CAC1} \geq S_{BET-CAC2} > S_{BET-CAC3}$. Aceeași tendință se menține și pentru volumul microporilor și a ariei porilor de la 394,008 la 97,282cm²/g.

-Analizând caracteristicile materialelor adsorbante obținute din conuri de pin rezultă că substratul CAC1 are porozitate mare, suprafață BET mare, volumul și suprafața microporilor precum și rugozitate mare, ceea ce explică cea mai bună capacitate de adsorbție.

- Analizând datele experimentale se remarcă faptul că adsorbția pe substratul CAC1 este net superioară celorlalte substraturi obținute din conuri de pin mangalizate și activate. Masa optimă stabilită necesară este foarte mică, variind între 0,001 și 0,003g, comparativ cu celelalte substraturi la care masa optimă ajunge să fie mult mai mare chiar și de 40 de ori mai mare, indiferent de colorantul adsorbit.

-Substraturile obținute prin activare cu baze (NaOH, KOH) au o eficiență mai mare comparativ cu substratul obținut prin activare cu acid fosforic. Acest rezultat se poate explica prin suprafața specifică mult mai mare a substraturilor CAC1 (353,826m²/g) și CAC2 (327,736m²/g) comparativ cu suprafața specifică de 126,9486m²/g a CAC3 și prin rugozitatea ridicată după activarea.

-Adsorbția competitivă între coloranți și cationul de cadmiu depinde de: caracteristicile substratului, structura moleculei de colorant și volumul cationului de cadmiu hidratat.

-Mecanismul predominant de adsorbție corespunde unei pseudo-cinetici de ordin II, aceasta indicând un număr relativ redus al centrilor de adsorbție. Acest lucru este confirmat și de valorile moderate ale coeficienților de adsorbție la echilibrul de adsorbție-desorbție.

-Creșterea densității centrilor activi a avut loc prin modificarea suprafeței cu soluție de NaOH. Valoarea mare a constantei de viteză, pentru substratul modificat cu NaOH, indică o reacție rapidă cu atingerea imediată a echilibrului de adsorbție (t_{optim}), lucru constatat și în cazul eficienței de adsorbție.

-Valoarea parametrului B >2000 J/mol calculat din ecuația izotermei Temkin indică o energie de adsorbție mare pentru cationii de cadmiu pe substratul CAC1, substratul cu rugozitatea cea mai mare.

CAPITOLUL IV

OPTIMIZAREA, CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA SUBSTRATURILOR DE MANGAL OBȚINUTE DIN DEȘEURI FORESTIERE DE TIP RAMURI

Ramurile utilizate pentru obținerea mangalului provin de la specia fag din zona Teliu, județul Brașov. Fagul este un arbore de mărimea I care crește până la înălțimea de 30 m (în mod excepțional 40-45 m) și diametrul de până la 2 m, la limita longevității fiziologice [Șofletea și Curtu, 2000], având o înrădăcinare pivotant trasantă. Tulpina este, de cele mai multe ori, bine conformată, cilindrică, deseori cu înfurcări, având scoarța cenușie albicioasă, subțire, fără ritidom, decât rareori la baza trunchiului (unde pot apărea pârlituri de la insolație sau gerivuri - din cauza gerurilor puternice). Coroana în masiv este ovoidală sau larg-globuloasă la arborii izolați. Volumul de ramuri care rezultă în urma procesului de exploatare este de cca.20% din volumul arborelui întreg, acest volum putând fi utilizat în obținerea de materiale adsorbante.

IV.1. Activarea mangalului obținut din deșeurii forestiere de tip ramuri de foioase utilizând agenți chimici

Acest capitol cuprinde o descriere a proprietăților materialelor adsorbante obținute, având la bază deșeurii de tip ramuri de foioase, precum și rezultatele adsorbției coloranților (metiloranj, albastru de metilen și cristal violet) și a cationilor de cadmiu din sisteme dicomponente (Cd^{2+} +colorant).

S-au obținut 2 materiale adsorbante pe baza deșeurilor din ramuri de foioase, ramuri mangalizate (MR) și ramuri mangalizate activate cu NaOH, notat cu MRA.

IV.1.1. Caracterizarea substraturilor nou-obținute prin activarea cu NaOH

Materialele adsorbante obținute au fost caracterizate utilizând: difracția de raze X (XRD), microscopia electronică de baleaj (SEM), spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX), microscopie de forță atomică (AFM), spectroscopia UV-VIS și FT-IR. Microporozitatea și suprafața specifică BET au fost realizate prin adsorbția de N_2 la 77K, folosind Autosorb-IQ-MP, Quantachrome Instruments.

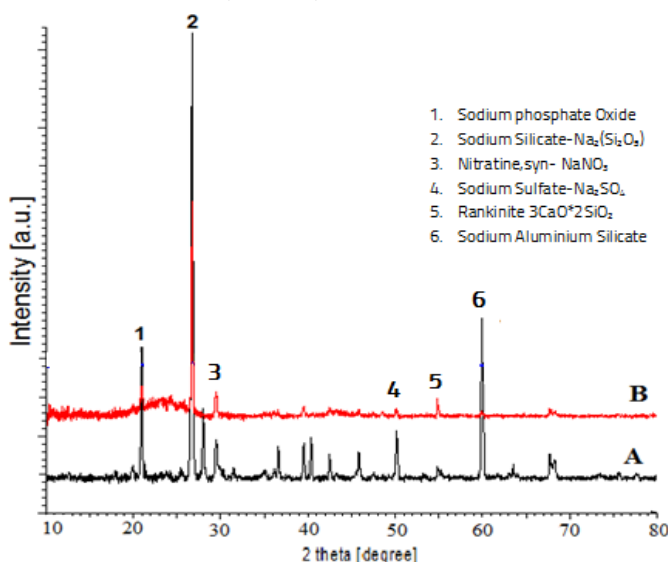


Fig. IV.1. Difractogramele substraturilor A) MR, B) MRA [Popa și Vișa, 2017]

Fazele cristaline, indicate de testele de difracție, arată prezența, silicatului de sodiu ortorombic, a aluminosilicatului de sodiu cubic, precum și a altor compuși pe bază de siliciu și aluminiu care, fie se află în faze semicristaline, fie sunt amorfi și nu au putut fi identificați în difractogramă. Procentul de cristalinitate pentru MRA obținut prin activare chimică a scăzut la 43,1% din cauza proceselor de dizolvare și recristalizare, (prezența unei baze tari, NaOH). Acest fenomen este observat și la substratul CAC1 obținut din conuri de pin manganzate și activate cu NaOH.

Rezultatele EDX arată că procentele elementelor C (22,14%) și O (9,41%) conținute în substratul MR au crescut foarte mult (C-52,63%) și O (29.89%) în substratul MRA. Acest parametru este foarte important în procesul de adsorbție a coloranților și a cationilor de cadmiu.

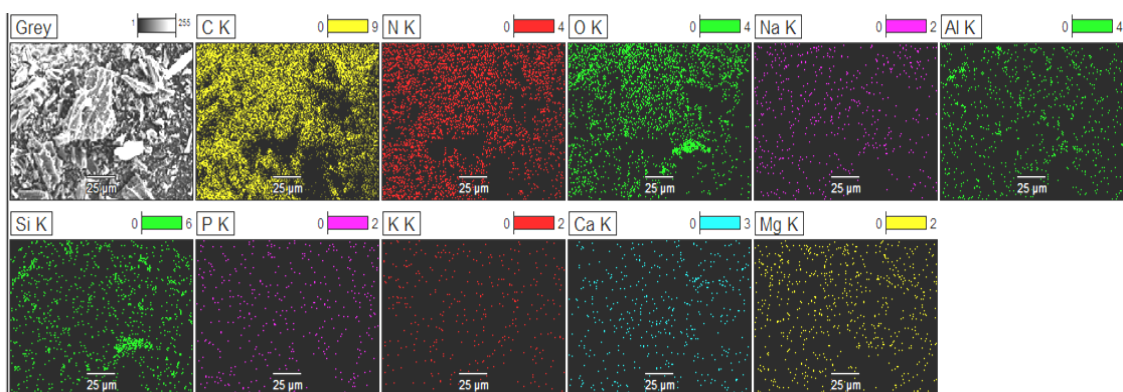


Fig. IV.3. Imagini EDX – analiză elementală pe suprafața adsorbantului MR

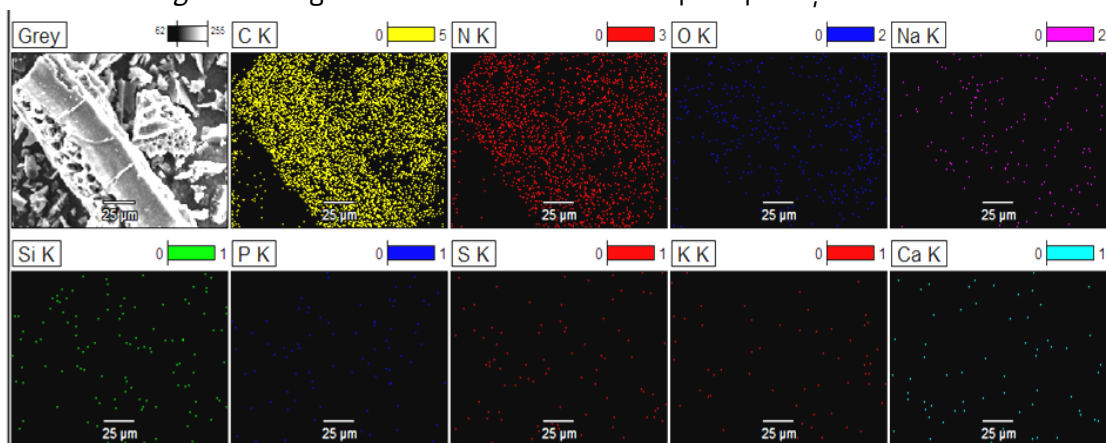


Fig. IV.4. Imagini EDX – analiză elementală pe suprafața adsorbantului MRA

Morfologia suprafeței a fost analizată și prin scanarea suprafețelor cu SEM, rezultatele sunt prezentate în Fig. IV.7, unde se pot remarca efectele tratamentului termic și al procesului de activare, asupra morfologiei brute a ramurilor mangalizate. Imaginile SEM ale cărbunului (MR) și a cărbunilor activați cu NaOH (MRA) indică prezența unor suprafețe cu multe goluri în formă de fagure, cu diametre de 10-20 μm. Aceste goluri neregulate sunt înconjurate de pereți răsuciți contractați, groși și netezi, fără nicio structură. Cu toate acestea, udarea cu NaOH în spațiul din interiorul cavităților favorizează dezvoltarea microporilor care are ca rezultat creșterea numărului de micropori [Tseng L. și Tseng K., 2005]. În procesul de piroliză, structura lignocelulozelor a fost modificată ducând la pierderea structurii sale celulare. Cavitățile foarte neregulate, indică faptul că, în timpul activării, reactivul (NaOH) a cauzat o creștere a porozității în materialele sintetizate.

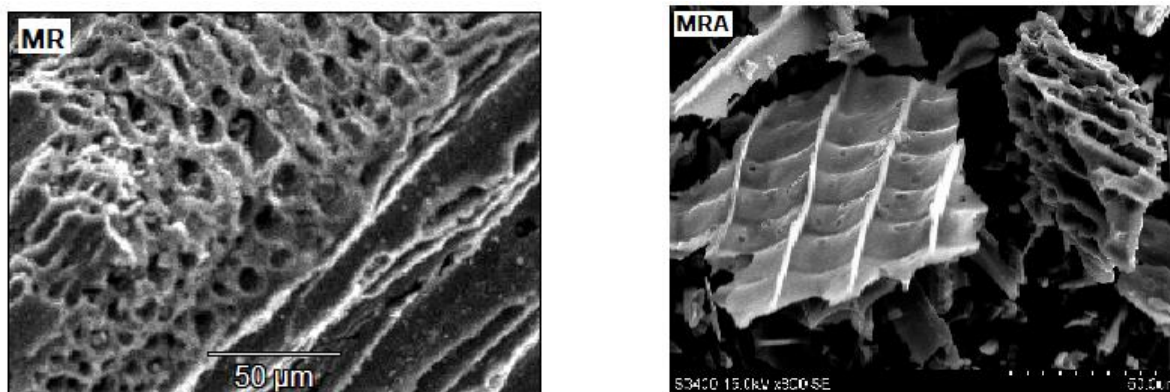


Fig. IV.7. Analize SEM ale substraturilor MR și MRA.

Suprafața specifică mare, a adsorbantului MRA ($S_{BET}=366,769\text{m}^2/\text{g}$), a rezultat în urma distrugerii structurii fibrei lemnului (dreptunghiulară alungită). Majoritatea porilor rezultați în urma activării cu NaOH sunt micropori, ceea ce favorizează procesul de adsorbție a poluanților din apele uzate.

Tabelul IV.3. Caracteristicile suprafeței

Adsorbant	Cristalinitatea [%]	S_{BET} [m^2/g]	$V_{\text{microporilor}}$ (t-plot) [cm^3/g]	$D_{\text{mediu-pori}}$ [nm]	Rugozitatea medie [nm]
MR	51,7	251,766	0,062	3,558	50,4
MRA	43,1	366,769	0,083	3,708	106,6

IV.2. Testarea substraturilor obținute din deșeuri forestiere de tip ramuri de foioase pentru îndepărtarea coloranților cationici MB, CV și a colorantului acido-bazic, MO, din soluțiile lor

Cantități mici de colorant în apa de suprafață, de ordinul 1g/L, pot determina colorații anormale care afectează viața subacvatică și procesul de autoepurare a resurselor de apă. Îndepărtarea coloranților din apele uzate este o problemă care trebuie luată în considerare, având în vedere că pierderile de coloranți din industria textilă sunt peste 11%. CLA pentru unii coloranți este sub 0,002g/m³ apă.

IV.2.a. Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru atingerea echilibrului de adsorbție-desorbție

În acest subcapitol s-au testat noile materiale MR (mangal fin ramuri initial - doar mangalizat) și MRA (mangal ramuri activat cu NaOH) ca substraturi de adsorbție a coloranților: MB, CV și MO, urmând ca în etapa următoare să fie testată eficiența lor la adsorbția unor soluții care conțin pe lângă coloranți și ioni de cadmiu.

Eficiența adsorbției MB pe aceste substraturi a atins valori de 98%, de aceea s-au repetat (A)R experimentele, constatându-se că la utilizarea unei cantități mici de substrat (0,01g/L) reproductibilitatea datelor este scăzută, probabil că în acest caz întâlnirea moleculelor de MB cu centri activi, aflați în număr mai mic este mai redusă. Eficiențe foarte bune se obțin la folosirea unei cantități mai mari de substrat.

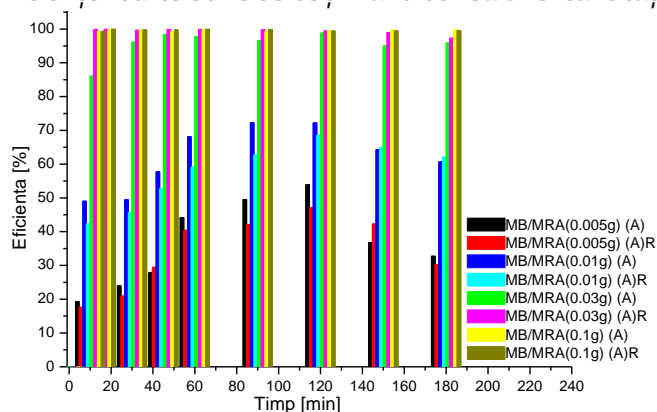


Figura IV.9. Eficiența adsorbției pe MB pe mase diferite pe substratul MRA, [Popa și Vișa, 2016].

În Tabelul IV.10 sunt prezentate sintetic condițiile optimizate de adsorbție pentru substraturile de mangal obținute din ramuri de foioase și mangal activat cu NaOH, care se vor folosi în experimentele următoare.

Analizând datele experimentale se concluzionează: adsorbția coloranților pe substratul MRA este superioară substratului MR obținut prin mangalizarea ramurilor de foioase.

Atingerea stării de echilibru de adsorbție –desorbție se realizează mai rapid, chiar la o cantitate de substrat pe jumătate, cum este în cazul CV.

Tabelul IV.10. Condiții optimizate de adsorbție

Substrat	MB		CV		MO	
	t_{optim} (min)	$m_{\text{substrat}:50}$ (g:mL)	t_{optim} (min)	$m_{\text{substrat}:50}$ (g:mL)	t_{optim} (min)	$m_{\text{substrat}:50}$ (g:mL)
MR	30	0,01	60	0,01	60	0,03
MRA	15	0,01	60	0,005	60	0,03

IV.3. Studiul cinetic al adsorbției MB, CV și MO pe substraturile obținute prin activarea mangalului din deșeuri forestiere tip ramuri

Adsorbția coloranților pe substraturi solide poate fi adsorbția fizică, chimică sau adsorbția coloranților cu formarea de produși de reacție diferiți. Pentru a obține informații detaliate privind cinetica și mecanismul de adsorbție, pe substraturile obținute prin activarea mangalului din ramuri de foioase, s-au aplicat trei modele cinetice: pseudo-cinetică de ordinul I (ecuația Lagergren), pseudo cinetica de ordinul II și difuzie interparticule.

Din datele experimentale prelucrate, se constată că adsorbția colorantului MB pe substratul MR și MRA este guvernată de pseudocinetica de ordinul II, $R^2=1$, respectiv 0,975 pe tot domeniul timpului de contact (10-180min.).

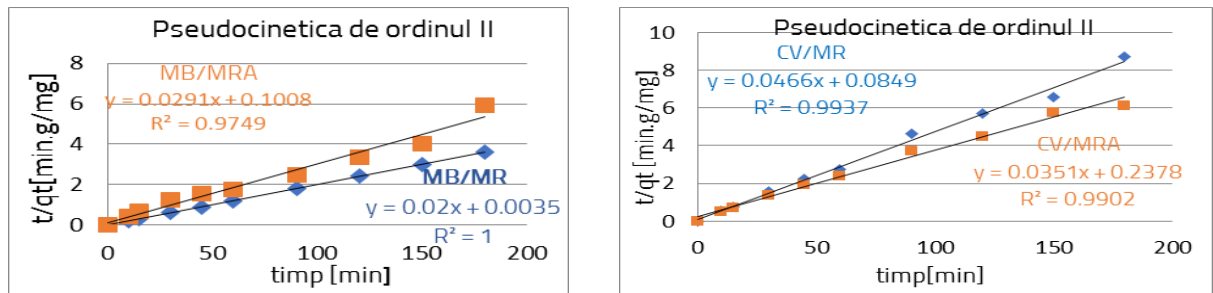
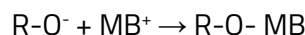


Fig. IV.18. Liniarizarea ecuațiilor cineticii la adsorbția coloranților MB și CV pe adsorbantii MR și MRA

Adsorbția CV pe substraturile MR și MRA este un proces complex. Pot fi concurente/paralele mai multe mecanisme de adsorbție pe substratul MRA. Predominant este mecanismul descris de pseudo cinetica de ordinul II ($R^2=0,99$) cu o constantă de viteză de aproape același ordin de mărime cu cea întâlnită la adsorbția MB, tot un colorant cationic, $k_{2,CV} = 0,28490 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $k_{2,MB} = 0,1008 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}$.

În soluție coloranții cationici pot ioniza formând cationi de forma MB^+ și CV^+ , care sunt adsorbiți, datorită interacțiilor electrostatice dintre grupările HO^- existente pe suprafața adsorbantului și forma ionizată a MB^+ și CV^+ . Sarcina pozitivă în molecula de MB apare la atomul de sulf, care formează legături covalente cu atomii de carbon din nucleul aromatic. Ionul pozitiv de MB este stabil în soluție și prezintă afinitate față de centrii încărcăți negativ de pe suprafața substratului. O reacție posibilă ar fi:



Unde $R-O^-$ reprezintă substratul încărcat cu sarcină negativă.

IV.4. Studiul termodinamic al procesului de adsorbție MB, CV și MO, pe substraturile obținute prin activarea mangalului din deșeuri forestiere de tip ramuri de foioase

Studiul termodinamic al procesului de adsorbție pentru substraturile obținute din deșeuri forestiere de tip ramuri de foioase a fost studiat în acest subcapitol.

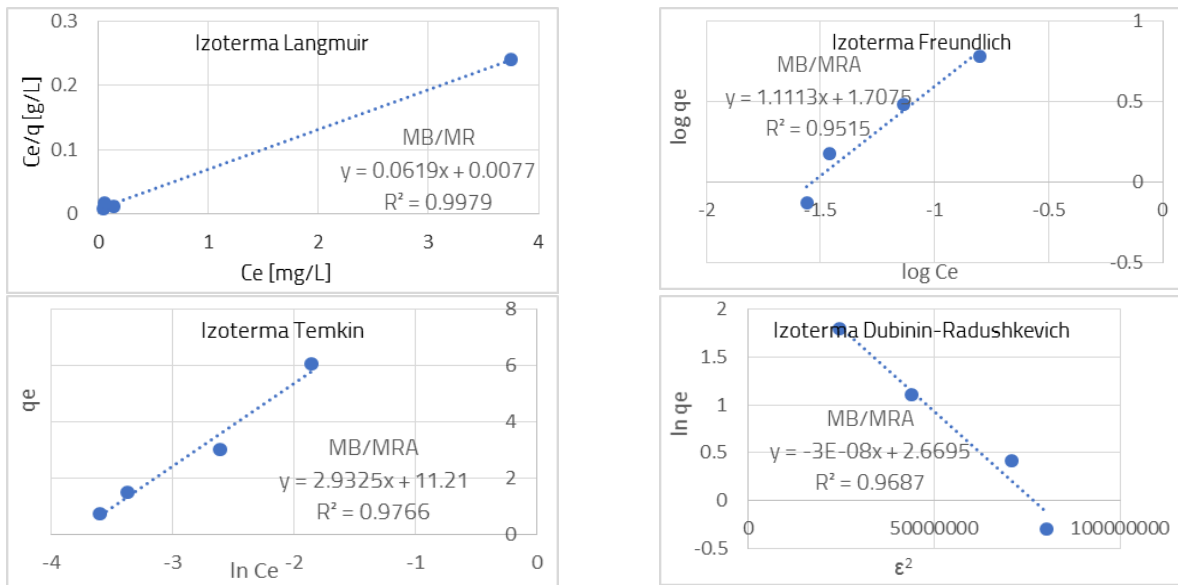


Fig. IV.20. Liniarizarea izotermelor pentru MB și CV adsorbit pe substraturile sintetizate din ramuri de foioase

Cele patru modele propuse pentru interpretarea datelor experimentale la adsorbția colorantului MB, se pot aplica pe substratul mangal activat (MRA). Valoarea factorului R_L calculată din izoterma Langmuir, situată în intervalul $0 < R_L < 1$, indică natura adsorbției ca fiind favorabilă pe substraturile MR și MRA. În modelul Temkin, valoarea lui B este corelată cu căldura de adsorbție. Valoarea scăzută indică o adsorbție fizică, precum și valoarea lui $E=4,08\text{KJ/mol}$ din ecuația izotermei Dubinin-Radushkevich.

Modelul Langmuir de adsorbție a fost aplicat pentru a evalua capacitatea de adsorbție a materialelor adsorbante ($q_{\max} = 34,483\text{mg/g/CV/MRA}$), obținute din ramuri de foioase. Cu toate că parametrul R_L are o valoare foarte apropiată de 1 și indică o posibilă adsorbție a colorantului CV pe aceste materiale, coeficienții de corecție au valori mai mici de 0,813 și 0,881.

Valoarea energiei $E=5,00\text{KJ/mol}$, calculată cu modelul Dubinin-Radushkevich, indică și o adsorbție fizică a CV pe substratul MRA.

IV.5. Performanța substraturilor obținute din deșeurile forestiere de tip ramuri pentru îndepărtarea coloranților MB, CV și MO, în prezența cationului de cadmiu din sisteme dicomponente (colorant și cationi de cadmiu)

IV.5.a. Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru atingerea echilibrului de adsorbție-desorbție

Tabloul IV.20. Variația eficienței adsorbției MO+ Cd^{2+} pe MRA. Influența timpului de contact.

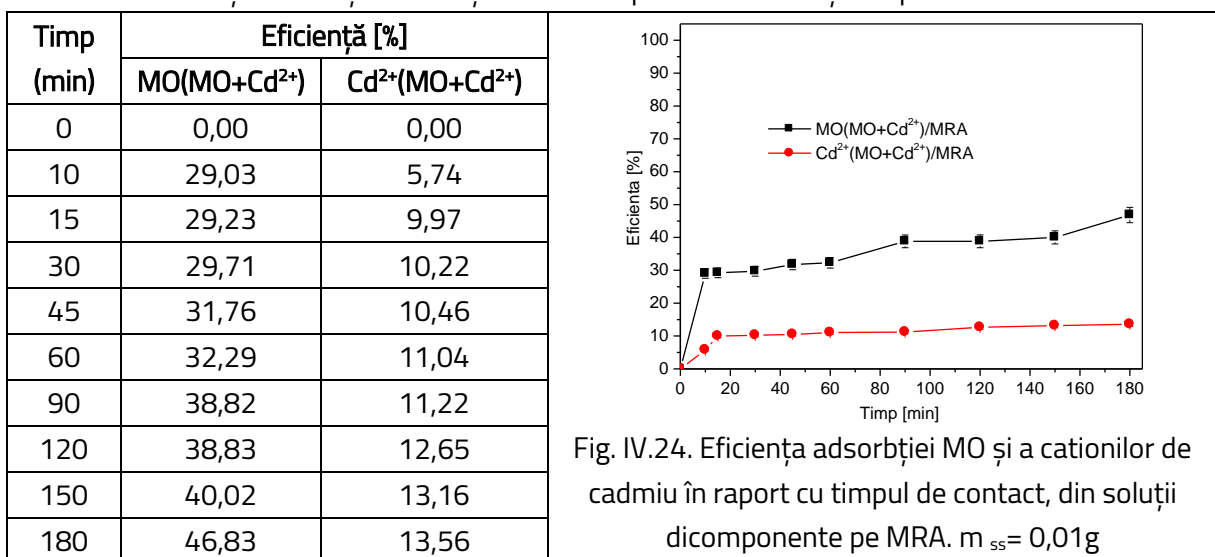


Fig. IV.24. Eficiența adsorbției MO și a cationilor de cadmiu în raport cu timpul de contact, din soluții dicomponente pe MRA. $m_{ss} = 0,01\text{g}$

În cazul îndepărtării coloratului MO în prezența cationului de cadmiu din sisteme dicomponente (colorant și cationi de cadmiu) timpul optim de contact, stabilit, este de 45 min. pentru substratul MR și MRA. Eficiențe mai bune s-au înregistrat la adsorbția MO pe substratul MRA, după cum era de așteptat, având în vedere caracteristicile suprafeței adsorbantului.

În prima etapă a adsorbției, moleculele de colorant se adsorb pe o mare parte din centrii activi de pe suprafața substratului, creșcând eficiența.

În Tabelul IV.21 sunt prezentate sintetic condițiile optimizate de adsorbție pentru substratul de mangal obținut din ramuri de foioase și pentru substratul MRA activat cu NaOH, date ce vor fi folosite în experimentele următoare.

Tabelul IV.21. Condiții optimizate de adsorbție din sisteme dicomponente

Substrat	MB+Cd ²⁺		CV+Cd ²⁺		MO+Cd ²⁺	
	t _{contact} (min)	m _{substrat:50} (g:mL)	t _{contact} (min)	m _{substrat:50} (g:mL)	t _{contact} (min)	m _{substrat:50} (g:mL)
MR	30	0,1	45	0,009	60	0,04
MRA	30	0,01	45	0,008	60	0,03

La concentrații scăzute ale coloranților, atingerea stării de echilibru de adsorbție-desorbție este rapidă, cu eficiență ridicată, dar la concentrații mai ridicate eficiențele sunt mai mici, posibil din cauza lipsei porilor, a centrilor activi corespunzători sau poate fi și un proces de desorbție.

IV.6. Studiul cinetic al adsorbției MB, CV și MO, în prezența cationilor de cadmiu pe substraturile obținute prin activarea mangalului din deșeuri forestiere de tip ramuri

La acest subcapitol s-au prelucrat datele experimentale obținute de la influența timpului de contact, în adsorbția coloranților și a cadmiului. Modelele cinetice aplicate sunt: pseudo-cinetica de ordinul I, pseudo-cinetica de ordinul II și modelul difuziei inter-particule.

Mecanismul predominant de adsorbție corespunde unei pseudo-cinetici de ordin II, pe tot intervalul de timp (10-180min). Acest lucru este confirmat de valorile moderate ale coeficienților de adsorbție la echilibru și de constantele de viteză care au valori scăzute.

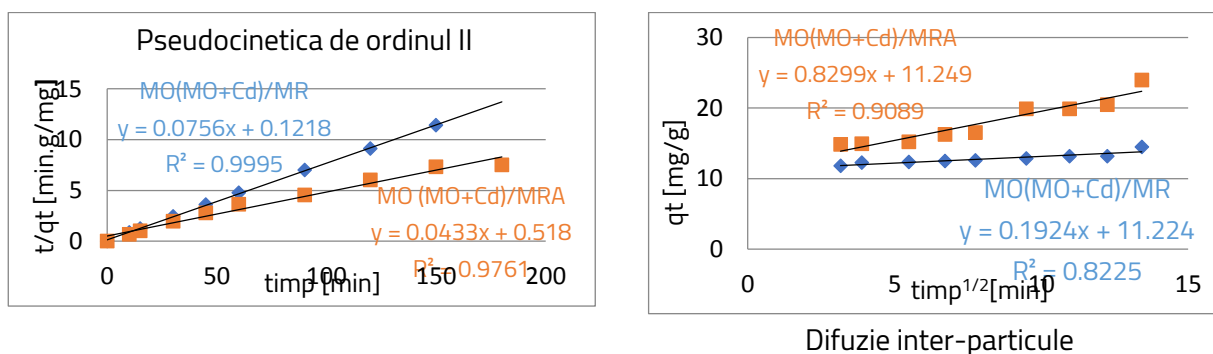


Fig. IV.31. Liniarizarea ecuațiilor cineticii la adsorbția colorantului MO, din sisteme dicomponente

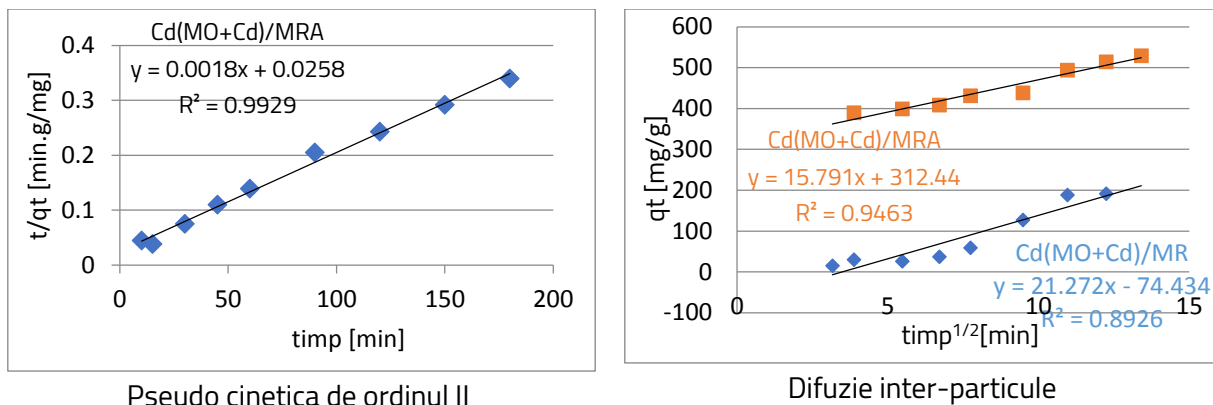


Fig. IV.32. Liniarizarea ecuațiilor cineticii la adsorbția cationilor de cadmiu, din sisteme dicomponente

IV.7. Studiul termodinamic al procesului de adsorbție a MB, CV și MO, în prezența cationilor de cadmiu pe substraturile obținute prin activarea mangalului provenit din deșeuri forestiere de tip ramuri

Parametrii termodinamici ai procesului de adsorbție se stabilesc din ecuațiile izotermelor de adsorbție. Datele experimentale au fost obținute în urma adsorbției din sisteme dicomponente (colorant+ cadmiu), de diferite concentrații ale colorantului și a cadmiului.

Ecuațiile izotermelor aplicate sunt: Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin-Radushkevich, iar prin liniarizarea acestor ecuații, s-au stabilit parametrii de adsorbție.

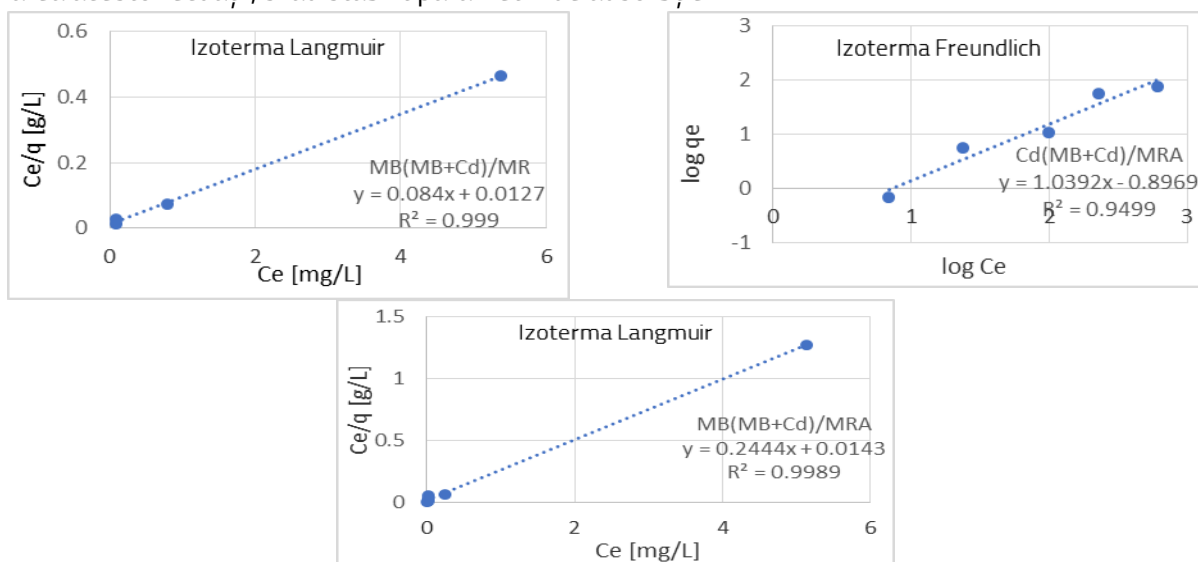


Fig. IV.33. Liniarizarea izotermelor de adsorbție pentru colorantul MB și a Cd²⁺ din sisteme dicomponente

Din analiza datelor prelucrate, se constată că pe domeniul concentrațiilor prezentate, procesul de adsorbție este descris, în cea mai mare parte, de modelul Langmuir. Cantitatea maximă ($q_{max.}$) adsorbită, calculată din ecuația izotermei Langmuir, corespunde lui $q_{e(cal.)}$ din pseudo cinetica de ordinul II și se confirmă existența unui număr mic de centri activi cu afinitate ridicată pentru acești poluanți.

Concluziile capitolului IV

- Materialele adsorbante pe baza deșeurilor din ramuri de foioase, ramuri mangalizate (MR) și ramuri mangalizate activate cu NaOH (MRA) au fost testate în procesul de adsorbție a coloranților (MB, MB și MO), în soluții mono- și di-componente colorant- cadmiu.
- Din analizele de difracție (XRD) reiese că majoritatea compușilor din MR sunt pe bază de siliciu și aluminiu, observați și în analiza EDX, care fie se află în faze semicristaline care prezintă peak-uri de difracție extinse, fie sunt amorfi și nu au putut fi identificați în difractogramă.

- În substratul MRA elementele majoritare identificate sunt carbonul, azotul, siliciu, oxigenul și sodiu.
 - Gradul de cristalinitate pentru MR este de 51,7%, restul fiind reprezentat de faze amorfe. Gradul de cristalinitate pentru MRA (43,1%), obținut prin activare chimică, cu o bază tare, s-a diminuat în urma unor procese de dizolvare, recristalizare, reorganizare.
 - Suprafața specifică mare, a adsorbantului MRA ($S_{\text{BET}}=366,769\text{m}^2/\text{g}$), a rezultat în urma distrugerii structurii fibrei lemnului (dreptunghiulară alungită), rezultând o suprafață poroasă cu micropori ceea ce favorizează procesul de adsorbție al poluanților din apele uzate, îndeosebi al coloranților.
 - Componenta polară a substratului MRA este mai mare, ca urmare a activării cu o bază tare. Prezența grupărilor polare pe suprafața adsorbantului favorizează adsorbția cationilor și a coloranților cationici.
 - La valoarea pH-ului de lucru, $\text{pH}>7,00$, suprafața adsorbantului este încărcată negativ, abundă grupări polare HO, $-\text{COOH}$, $=\text{C}=\text{O}$ (acidul tartric identificat) care favorizează adsorbția coloranților cationici (CV, MB) prin atracții electrostatice.
 - Timpul optim de adsorbție stabilit diferă, de la colorant la colorant, dar nu depășește 60 de min., accesibil pentru un proces tehnologic.
 - Masa optimă aleasă diferă, și ea, în funcție de colorant și de substrat. S-au ales cantități mici de substrat pentru a putea citi absorbanta soluțiilor de colorant după adsorbție, dar o cantitate, totuși, prea mică pentru adsorbția cationului de cadmiu din soluții dicomponente.
 - Mecanismul cinetic predominant este pseudocinetica de ordinul II, pentru toți coloranții și cationul de cadmiu, pe tot domeniul timpului de contact (10-180min.) Adsorbția coloranților MB, CV și MO pe substratul MRA poate fi descrisă și de modelul difuziei inter-particule, difuzie în micropori sau în porii de tranziție. La adsorbția coloranților și a cationilor de cadmiu, hidratați din sisteme dicomponente (colorant și $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), pe substratul MRA, diferențele dintre $q_{\text{e}(\text{calc})}$ și $q_{\text{e}(\text{exp})}$ sunt foarte mici, ceea ce înseamnă că modelul cinetic aplicat corespunde procesului de adsorbție.
 - Mecanismul posibil pe substraturile lemnoase mangalizate și activate este bine descris de modelul Langmuir și este confirmat ca mecanism predominant în proces. Ecuația Freundlich nu se dovedește la fel de potrivită pentru modelare.
- Valorile energiilor $E_{\text{CV}(\text{CV}+\text{Cd})}= 5\text{KJ/mol}$ și $E_{\text{MB}(\text{MB}+\text{Cd})}= 7,07\text{KJ/mol}$, calculate din aplicarea izotermei Dubinin-Radushkevich, indică și o adsorbție fizică pe suprafața substraturilor.

CAPITOLUL V

OPTIMIZAREA, CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA SUBSTRATURILOR COMPOZITE TiO_2 - MANGAL OBȚINUTE DIN CONURI DE PIN

Capitolul V cuprinde materialele adsorbante obținute prin procedeul hidrotermal din conuri de pin, care apoi sunt activate cu TiO_2 -Degussa P25 prin ultrasonare, precum și rezultatele adsorbției coloranților (albastru de metilen, cristal violet, metiloranj) și cadmiului din soluțiile lor și din sisteme di-componente pe aceste materiale.

Pentru îmbunătățirea proprietăților adsorbante s-a propus ca metodă de obținere metoda hidrotermală. Materialele adsorbante s-au obținut în autoclavă (High Pressure Reactor) utilizând ca precursori conuri de pin mangalizați și hidroxid de sodiu (NaOH), urmând ultrasonarea cu TiO_2 -Degussa P25 în diferite proporții, după descărcarea autoclavei, filtrare și uscare.

V.1. Substraturi compozite TiO_2 -mangal obținute din conuri de pin prin sinteză hidrotermală și ultrasonare cu TiO_2

În ultimul timp, metoda hidrotermală de obținere a cărbunelui activ este tot mai des folosită [Tekin și colab.,2014]. Acest proces este unul ecologic și ieftin. Carbonizarea are loc în soluție apoasă acidă sau bazică, la temperatură scăzută $< 200^\circ\text{C}$, presiune redusă [Titirici și colab., 2007; Titirici și Antonietti, 2010], consum redus de energie și utilizează materiale regenerabile ieftine ca surse de carbon.

Materialului obținut i s-a adăugat TiO_2 pentru a-i modifica compoziția, cristalinitatea și morfologia suprafeței, proprietăți care să determine creșterea capacității de adsorbție a adsorbantilor.

Dioxidul de titan este un compus anorganic stabil chimic, chiar în condiții extreme de pH, netoxic, cu putere oxidantă mare dacă este iradiat, cu stabilitate ridicată și cost relativ redus.

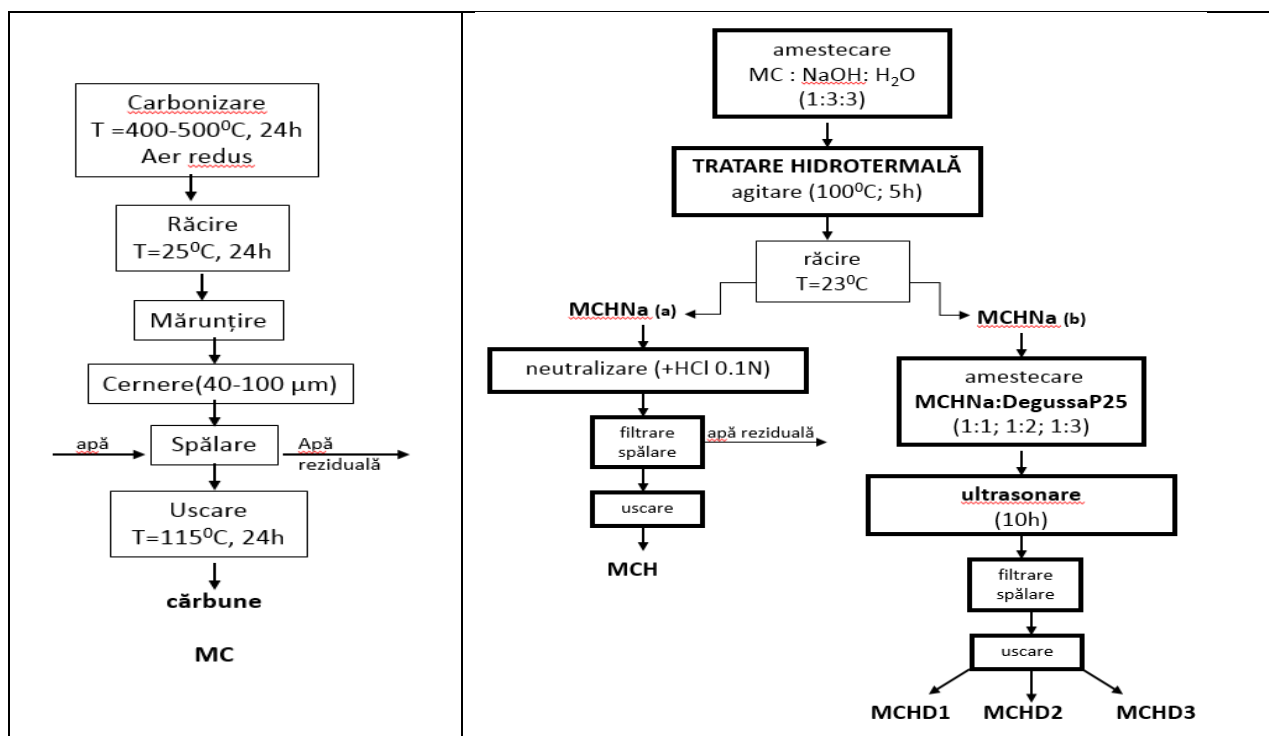
În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținerii de materiale adsorbante pe bază de cărbune din conuri de pin mangalizate, prin metoda hidrotermală și materialele rezultate prin adaos de TiO_2 -Degusa P25.

Etaplele descrise în acest capitol sunt:

- obținerea materialelor adsorbante în condițiile descrise în schema V.1;
- caracterizarea materialelor adsorbante obținute;
- optimizarea condițiilor de adsorbție (timpul optim, raportul volum de soluție: masa de substrat) a coloranților din soluțiile lor și a coloranților Cd^{2+} din sisteme di-componente pe adsorbantii obținuți;
- identificarea cineticii procesului de adsorbție folosind modele cinetice amintite în capitolul II;
- identificarea mecanismelor de adsorbție prin studierea izotermelor de adsorbție;
- studiu comparativ al capacității de adsorbție pentru materialele adsorbante utilizate în îndepărtarea coloranților și a cationilor de cadmiu.

V.1.1. Caracterizarea substraturilor TiO_2 -mangal obținute din conuri de pin prin sinteza hidrotermală și ultrasonare cu TiO_2

Prepararea și obținerea acestor materiale adsorbante este prezentată în schema.V.1.



Schema.V.1. Schema de obținere a materialelor adsorbante de tip conuri de pin prin metoda hidrotermală și ultrasonare cu Degussa P25

Tehnicile de analiză utilizate pentru caracterizarea materialelor au fost aceleași: difracția de raze X (XRD), microscopia electronică de baleaj (SEM), EDX, microscopia de forțe atomice (AFM), suprafața specifică - S_{BET} , spectroscopia UV-VIS și FT-IR.

Suprafața specifică a adsorbanților obținuți a fost calculată aplicând ecuația BET, iar volumul, diametrul și distribuția mărimii porilor utilizând ramura de desorbție a izotermei prin metoda Barrett, Joyner și Halenda (BJH); rezultatele sunt prezentate în Tabelul V.2.

Tabelul V.2. Caracteristicile suprafeței adsorbanților [Popa și Vișa, 2021]

Adsorbent	Suprafața BET [m ² /g]	Diametrul porilor [nm]	Volumul porilor [cm ³ /g]	Volumul microporilor (t-plot) [cm ³ /g]	$S_{microporilor}$ (m ² /g)	$S_{external}$ [m ² /g]
MCH	261,691	2,362	0,004	0,102	194,994	66,697
MCHD1	171,060	3,125	0,071	0,059	110,849	60,211
MCHD2	81,564	3,927	0,071	0,019	35,941	45,623
MCHD3	66,295	3,952	0,083	0,018	32,846	33,448

Suprafața specifică crește după tratamentul hidrotermal și scade atunci când prin ultrasonare se adaugă Degussa P25 cu suprafața specifică de 50m²/g.

Din micrografiile SEM, dimensiunile particulelor de TiO₂/MCH s-au dovedit a fi mai mici decât cele ale TiO₂ - Degusa P25. Acest lucru se datorează faptului că mangalul hidrotermal, MCH, poate inhiba aglomerarea TiO₂, permițând astfel dispersia omogenă a TiO₂ pe toată suprafața MCH.

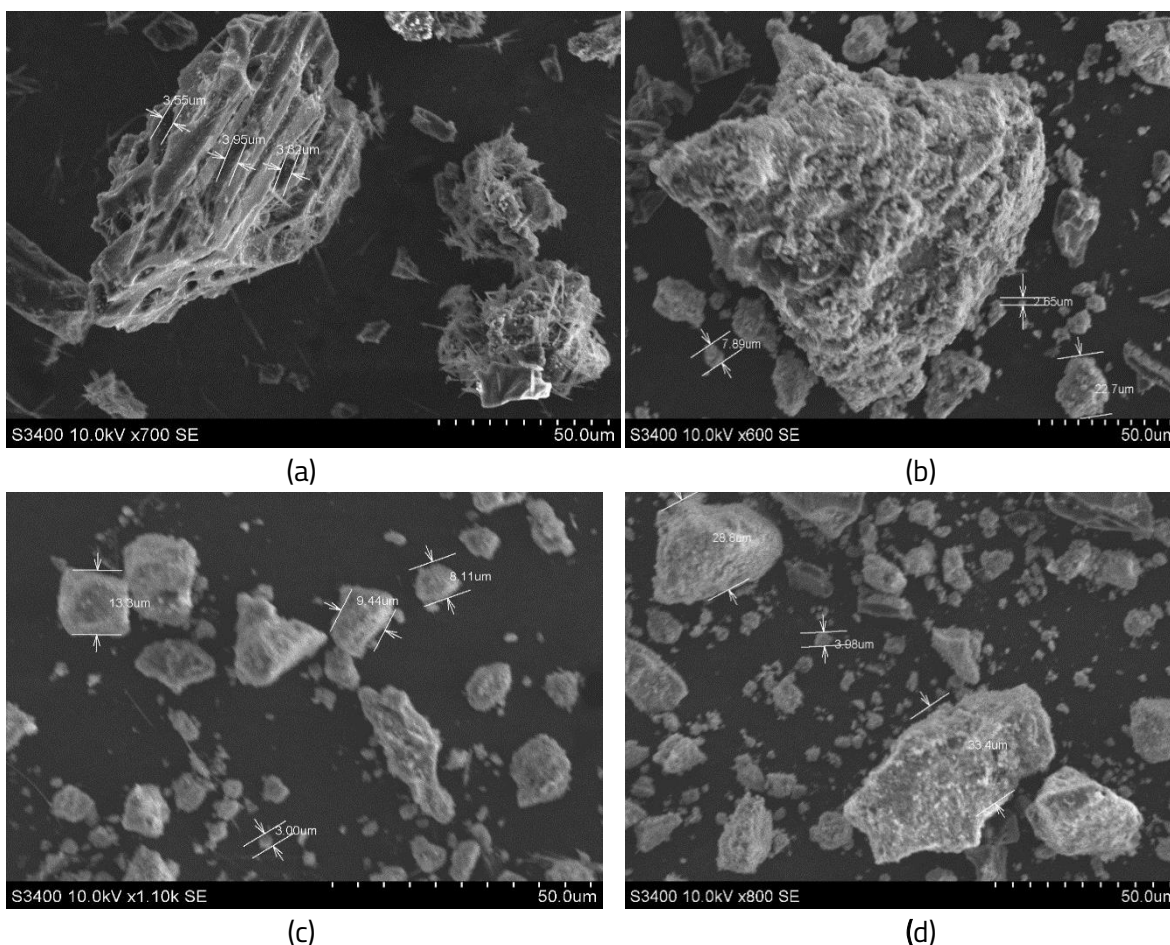


Fig. V.4. Imaginile SEM ale substraturilor: (a) MCH (b) MCHD1, (c) MCHD2, (d) MCHD3 [Popa și Vișa, 2021]

Compoziția elementală a materialelor adsorbante rezultată din analiza EDX este prezentată în tabelul V. 3. Procentele de carbon scad de la MCH la MCHD3 în timp ce procentele de Ti cresc odată cu creșterea raportului MCH: TiO₂.

Tabelul V.3. Compoziția elementală a substratului obținut hidrotermal din conuri de pin și încorporat cu TiO₂

Element (%)	MCH	MCHD1	MCHD2	MCHD3
C	34.48-100	15.94	6.68 -100	5-59.23
N	48.46-100	27.0- 80.0	11.82-76.4	20-74.92
O	7.07-100	48.9-80.0	7.56 -100	48.34-100
Na	8.0- 28.91	19.04	5.13	18.58
Si	2.0- 22.6	2.00- 19.07	4.50	5.01
Ti	-	20.06-100	23.06-64.3	22-81.42

Adsorbția este un proces de suprafață influențat și de încărcarea electrică a suprafeței. pH_{PZC}-ul substraturilor MCH, MCHD1, MCHD2, MCHD3 depinde de caracterul acid-bazic al grupărilor polare de la suprafața adsorbantului. Determinarea PZC-ului substraturilor s-a evaluat prin metoda titrării potențimetrice, găsindu-se câte un punct de inflexiune pentru substraturi cu adaos de TiO₂ și de 7,50 pentru adsorbantul MCH, Fig.V.7.

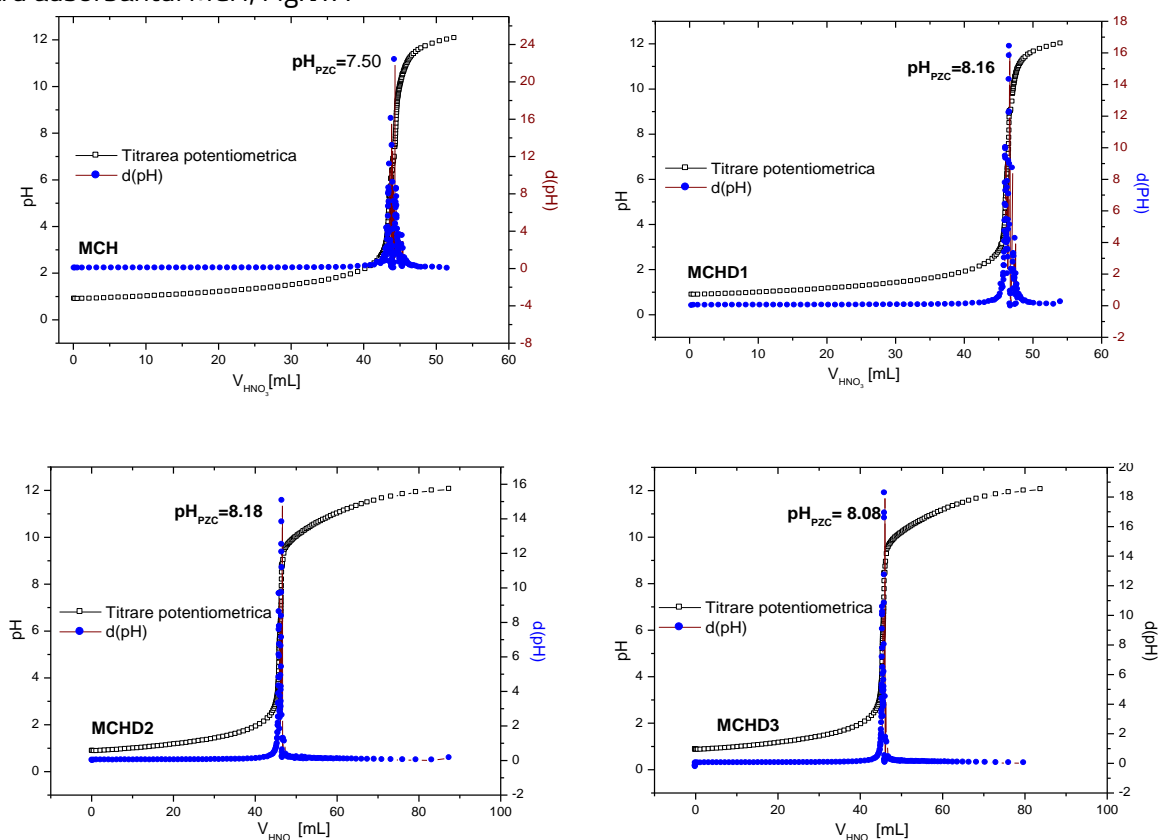


Fig. V.7. Evaluarea valorilor PZC pentru materialele adsorbante

Prin urmare, alegerea pH-ului optim de lucru se face în funcție de punctul izoelectric al colorantului și PZC-ului substratului. Albastru de metilen are pH_{PZC}= 6,23. În intervalul dintre valorile pH-ului MB și pH_{PZC} al substraturilor (Fig.V.7) atracție electrostatică este maximă. Pentru testările ce urmează s-a propus să se lucreze la pH-ul natural al suspensiei (colorant cu adsorbant), care este situat în acest interval de pH.

V.2. Testarea substraturilor compozite TiO_2 – mangal, obținute din conuri de pin prin sinteză hidrotermală și ultrasonare pentru îndepărtarea coloranților MB, CVși MO, din sistem monocomponent

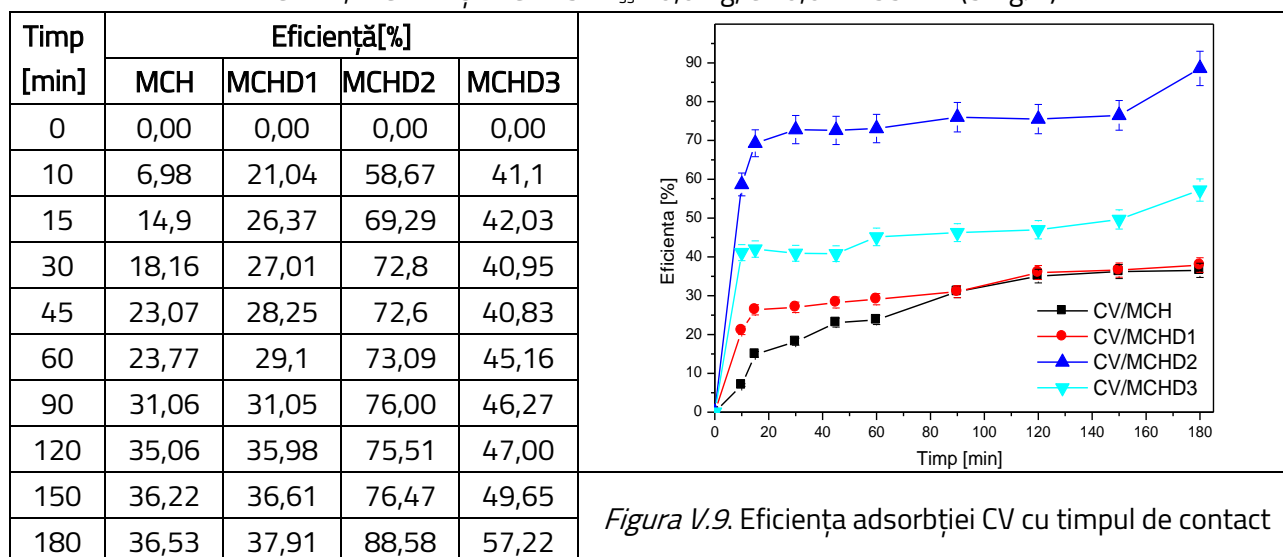
Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru CV adsorbit pe noile substraturi

Stabilirea timpului optim de contact pentru adsorbția colorantului CV s-a efectuat în aceleași condiții experimentale.

În acest caz, timpul optim de contact este cuprins între 30 minute pentru substraturile MCHD1, MCHD2 și MCHD3 și 60 minute pentru MCH convenabil tehnologic, ce permite obținerea unor eficiențe mari la adsorbția cristal violetului pe materialele adsorbante obținute hidrotermal din conuri de pin.

La adsorbția cristal violetului pe adsorbantii MCHD2 și MCHD3 se observă o creștere a eficienței după atingerea stării de echilibru, începând cu 45min. Aceasta înseamnă că după atingerea stării de echilibru mai sunt pori disponibili pentru alte molecule de colorant.

Tabel nr. V.6. Variația eficienței de adsorbție a colorantului CV. Influența timpului de contact pentru: MCH, MCHD1, MCHD2 și MCHD3. $m_{ss} = 0,02$ g, $c = 0,012255$ mM (5mg/L)



V.3. Studiul cinetic al adsorbției MB, CV și MO pe substraturile compozite TiO_2 -mangal, obținute hidrotermal prin activarea mangalului din conuri de pin

Stabilirea performanțelor proceselor de adsorbție în prezența TiO_2 la adsorbția oricărui poluant se poate realiza prin evaluarea parametrilor cinetici ai procesului în diferite condiții experimentale (timp, masa, concentrația inițială a poluantului, etc.).

În acest context s-au efectuat studii cinetice de adsorbție a coloranților: albastru de metilen, cristal violet și metil orange, în sisteme monocomponent și dicomponente colorant asociate cu cationii de Cd^{2+} . Rezultatele adsorbției au fost modelate cu modelele cinetice: pseudo cinetica de ordinul I, pseudo cinetica de ordinul II și difuzie inter-particule, testate și în capitolele anterioare.

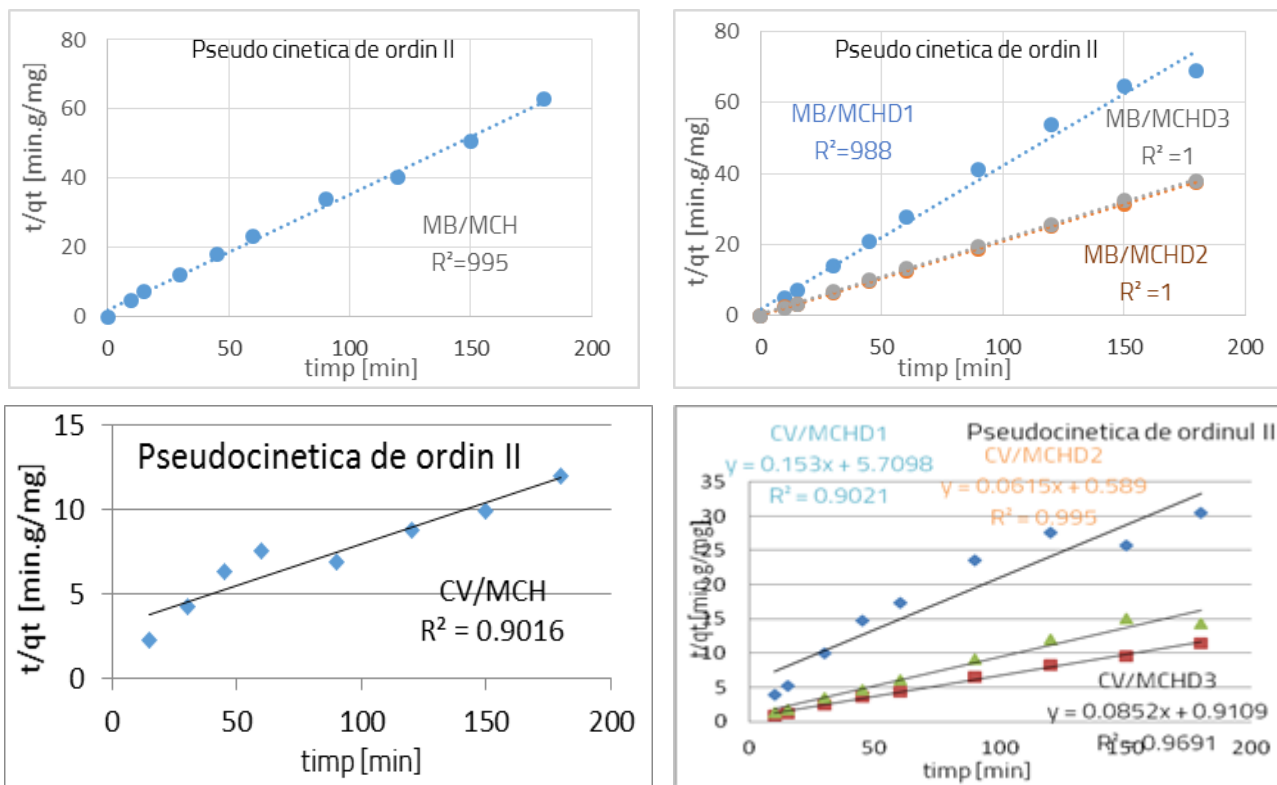
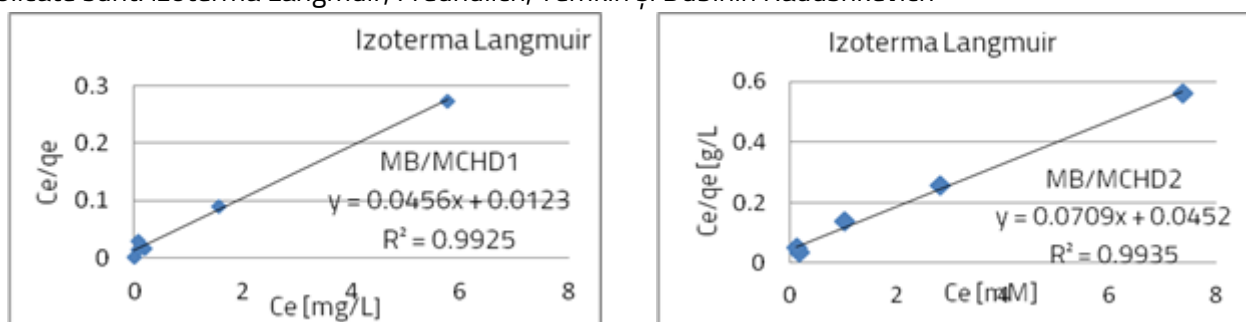


Fig. V.16. Liniarizarea curbei cinetice la adsorbția coloranților MB și CV pe substraturile caracterizate

În Fig. V.16 sunt prezentate grafic formele liniarizate ale ecuațiilor cinetice care descriu modelele aplicate în vederea calculului parametrilor cinetici. În cazul unei abateri pătratică mai mică de 0,9 parametrii cinetici nu sunt prezentați. Adsorbția coloranților cationici (MB, CV) urmează mecanismul pseudo cineticii de ordinul II pe tot domeniu de adsorbție 0-180min. Deși coeficientul de corelație a pseudocineticii de ordinul I este 0,909, adsorbția coloranților (MB și CV) nu poate fi modelată cu această ecuație deoarece valoarea constantei de viteză este negativă.

V.4. Studiul termodinamic al procesului de adsorbție a MB, CV și MO pe substraturile compozite TiO_2 - mangal obținute hidrotermal din conuri de pin

Rezultatele experimentelor de adsorbție au fost modelate cu patru izoterme de adsorbție cunoscând caracteristicile substraturilor compozite TiO_2 - mangal obținute hidrotermal din conuri de pin. Modelele aplicate sunt: izoterma Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin Radushkevich



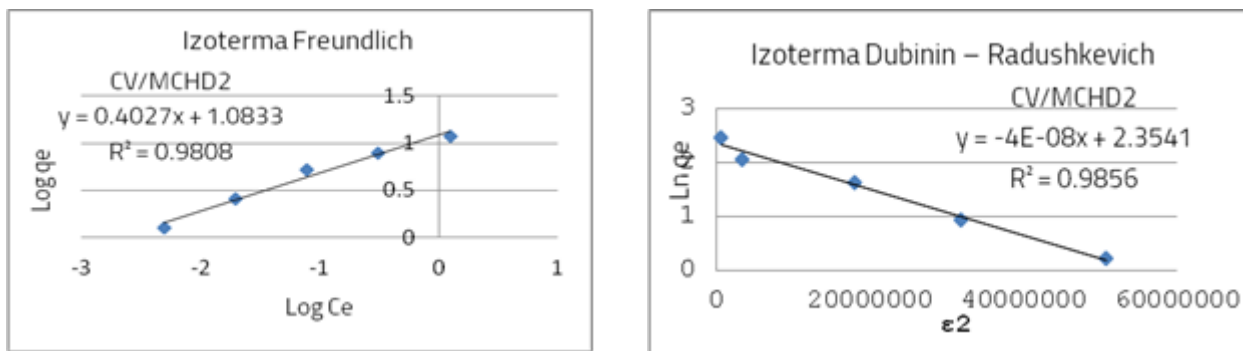


Fig. V.18. Liniarizarea izotermelor de adsorbție ale MB și CV pe substraturile caracterizate

Adsorbția MB și CV pe toate substraturile poate fi descrisă cu izoterma Langmuir pe tot domeniul de concentrații, ceea ce reprezintă o adsorbție după un singur mecanism, adsorbție chimică, monostrat.

Dacă s-ar lua în calcul și factorul de corelație mai mic de 0,9, adică 0,85-0,87 se poate afirma că există o adsorbție care poate fi descrisă de modelul Freundlich, adsorbție pe o suprafață heterogenă. Din reprezentarea modelului descris de izoterma Dubinin – Radushkevich valorile energiei calculate sunt mici și nu se pot lua în considerare.

În cazul adsorbției CV pe adsorbantii MCHD2 și MCHD3, procesul poate fi modelat și cu modelul Freundlich ($R^2=0,981$), cu mențiunea că valoarea condantei k_F are valori foarte mici (0,00065L/mg). Valoarea parametrului R_L calculată indică o adsorbție favorabilă de tip monostrat pe toate substraturile.

pH-ul de lucru al adsorbției CV pe toate materialele adsorbante a fost de peste 8,4 până la 8,7. La acest pH suprafața substratului are un potențial negativ prin abundența grupelor polare care favorizează adsorbția colorantului cationic (violet de cristal) prin atracții electrostatice.

V.5. Performanța substraturilor compozite TiO_2 – mangal, obținute hidrotermal din conuri de pin pentru îndepărtarea colorațiilor MB, CV și MO în prezența cationului de cadmiu din sisteme dicomponente (colorant și cationi de cadmiu)

V.5.a. Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru atingerea echilibrului de adsorbție-desorbție

Timpul optim de adsorbție pentru îndepărtarea colorantului MB în prezența cationului de cadmiu din sistem dicomponent (colorant și cationi de cadmiu) pe 0,1g substrat este de 60 minute pentru substraturile, initial, MCHD1 și MCHD3, urmând să scadere pentru substratul MCHD2 la 30 minute. Timpul de 30 min. de atingere a stării de echilibru și eficiența de 72,14% se datorează structurii policristaline a substratului.

În cazul îndepărtării coloratului CV în prezența cationului de cadmiu din sisteme dicomponente (colorant și cationi de cadmiu) timpul optim de adsorbție este de 60 minute pe 0,1g substrat initial pentru MCHD1, MCHD2 și MCHD3. Se observă o diminuare a eficienței CV în prezența ionilor de cadmiu, Fig. V.20.(c) ce se datorează ionilor de cadmiu hidratați care blochează adsorbția cationilor de CV. Numărului mare de ioni de cadmiu hidratați ($C_i = 0,01N$) opturează deplasare moleculelor de CV spre centrii active preferați.

În cazul îndepărtării coloratului MO în prezența cationului de cadmiu din sistemele dicomponente (colorant și cationi de cadmiu) timpul optim de adsorbție stabilit este de 60 minute pentru toate substraturile, 0,1g, permițând obținerea unor eficiențe ridicate ale adsorbției

În tabelul V.19. sunt prezentate sintetic condițiile optimizate de adsorbție pentru substraturilor caracterizate.

Tabelul V.19. Condiții optimizate de adsorbție a coloranților din soluții dicomponente colorant și cationi Cd^{2+}

Parametru	MCH	MCHD1	MCHD2	MCHD3
	MB+Cd^{2+}			
t_{optim} de adsorbție [min]	60	60	30	60
$m_{\text{optimă}}$ de substrat [g]	0,3	0,3	0,08	0,09
CV+Cd^{2+}				
t_{optim} de adsorbție [min]	45	45	60	60
$m_{\text{optimă}}$ de substrat [g]	-	0,06	0,06	0,06
MO+Cd^{2+}				
t_{optim} de adsorbție [min]	60	60	60	60
$m_{\text{optimă}}$ de substrat [g]	-	0,6	-	0,4

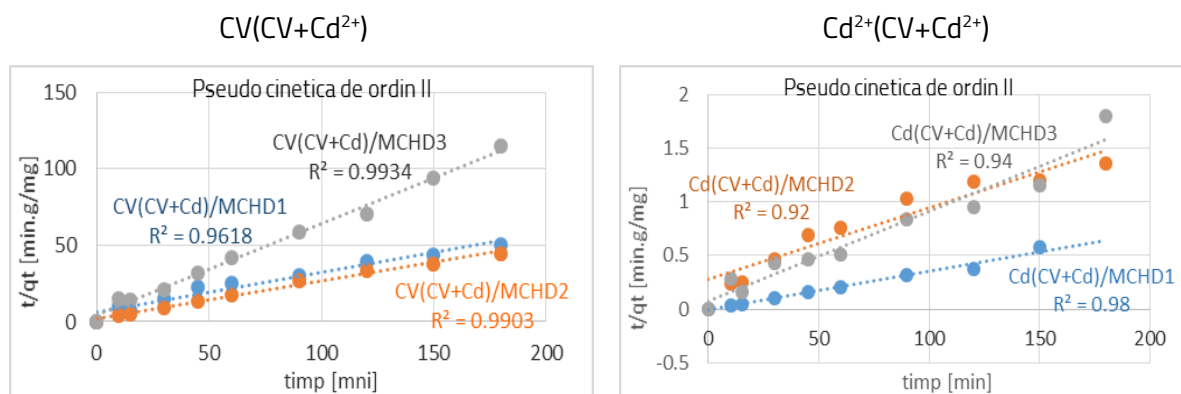
Analizând datele experimentale se poate afirma că:

- substraturile obținute cu TiO_2 prin ultrasonare MCHD2 și MCHD3 au avut un randament de adsorbție mai mare comparativ cu celelalte substraturi;
- adsorbția competitivă între coloranți și cationul de cadmiu depinde: de caracteristicile substratului; structura moleculei de colorant și volumul cationului de cadmiu hidratat și de valoarea pH-ului de lucru.

V.6. Studiul cinetic al adsorbției MB, CV și MO în prezența cationilor de cadmiu pe substraturile compozite obținute prin activarea mangalului din conuri de pin

Pentru înțelegerea reacției la nivel molecular e nevoie de studiul aspectelor cinetice și a mecanismului de reacție, urmate apoi de alegerea condițiilor optime de reacție.

Pentru a obține informații detaliate privind cinetica și mecanismul de adsorbție pe substraturile obținute prin activarea mangalului din conuri de pin au fost studiate modelele de pseudo-cinetică de ordinul I (ecuația Lagergren), de ordinul II și difuzie interparticule.



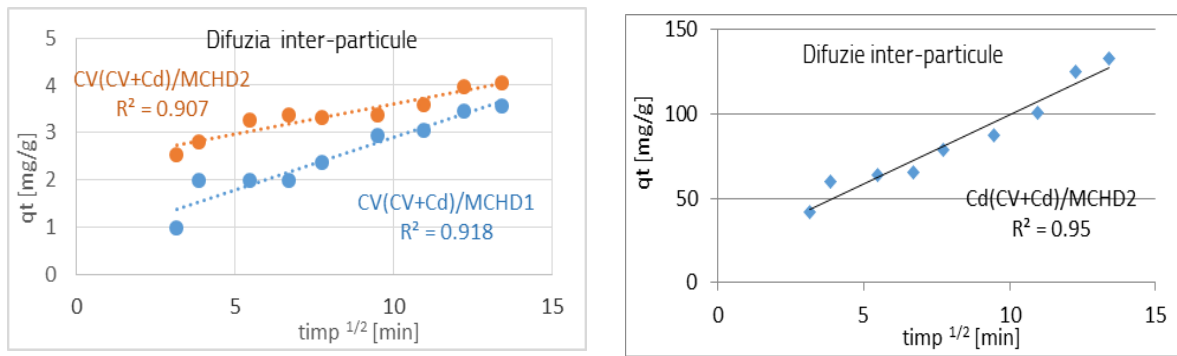


Fig.V.26. Liniarizarea curbei cinetice la adsorbția colorantului CV și a cationilor de Cd^{2+} din sisteme dicomponente pe adsorbantii caracterizați

Concluzii:

- Mecanismul predominant de adsorbție corespunde pseudo-cineticii de ordin II pe toate substraturile testate.
- Creșterea densității centrilor activi a avut loc prin modificarea suprafeței cu soluție de NaOH în procedeul hidrotermal. Valoarea mare a constantei de viteză ($k_2 = 9,726$) pentru substratul MCHD3 indică o reacție rapidă cu atingerea imediată a echilibrului de adsorbție-desorbție (t_{optim}), lucru constatat și în cazul eficienței adsorbției.
- Efectul asocierii celor două substraturi nu conduce la adsorbții ridicate ale poluanților. Valorile apropiate ale q_{exp} și q_{cal} (mg/g) arată o adsorbție reală. Aceste valori scad cu creșterea raportului MCH și TiO_3 .

V.7. Studiul termodinamic al procesului de adsorbție a MB, CV și MO în prezența cationilor de cadmiu pe substraturile compozite obținute prin activarea mangalului din conuri de pin

Adsorbția MO+Cd²⁺

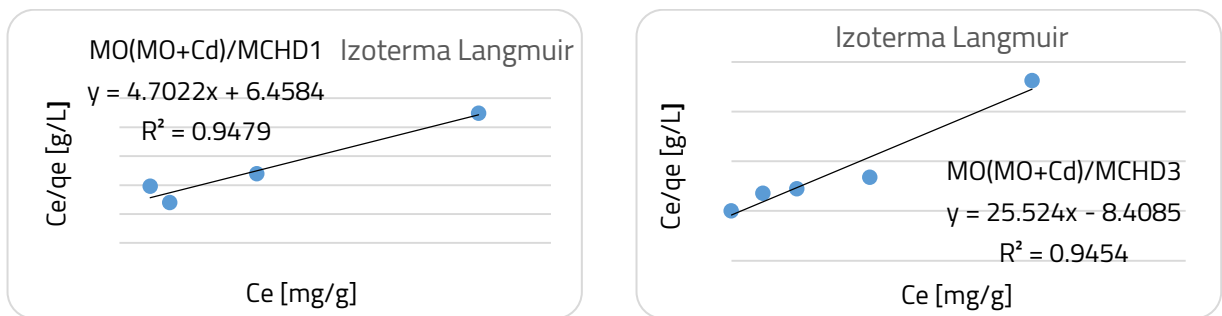


Fig.V.30. Liniarizarea izotermelor de adsorbție a MO și a cadmiului pe adsorbantii sintetizați

Concluziile capitolului V

- În contextul preocupărilor de gasire a noi materiale adsorbante pentru îndepărtarea poluanților din apele uzate, au fost obținute hidrotermal materiale adsorbante având la bază conuri de pin.
- În urma analizelor de difracție (XRD) se observă că pe difractogramă materialului MCH predomină SiC și $K_4((SO_3)_2NO)_2$, iar în MCHD1, MCHD2 și MCHD3 predomină anatasul, rutilul și oxid de titan nestoichiometric, dovedind că acestea sunt bine încorporate în structura noilor materiale adsorbante.

- Având în vedere dimensiunea cristalitelor materialelor nou sintetizate (care variază între 140,8 și 659,7Å) și dimensiunea inițială a particulelor de TiO₂- Degussa P25 de cca.30-50nm, în urma tratamentul cu ultrasunete s-a indus și un proces de recrystalizare a oxidului de titan pe cărbunele de dimensiuni mici obținut hidrotermal (MCH), extinzând dimensiunile cristalitelor.

- Se observă că prin activare chimică în autoclavă și ultrasonare cristalinitatea variază astfel: MCHD1 (80.80%) < MCHD3 (81.30) < MCHD2 (82,30%) ducând la procese de dizolvare, precipitare și recrystalizare, rezultând o altă reorganizare.

- Suprafața specifică crește după tratamentul hidrotermal și scade atunci când se adaugă TiO₂- Degussa P25 cu suprafața de 50m²/g. Remarcăm o creștere a suprafețelor astfel: $S_{BET-MCHD3} \geq S_{BET-MCHD2} > S_{BET-MCHD1} > S_{BET-MCH}$, aceeași tendință este menținută la volumul și aria micro porilor.

- Se constată că cea mai mare rugozitate medie o prezintă substratul MCHD3 (131,229nm), aceasta scăzând pentru MCHD1 (69,571nm), iar substratul MCHD2 prezintă o rugozitate medie de numai 25,549nm ceea ce înseamnă o suprafața mult mai netedă.

- Cu ajutorul analizei SEM se pot remarca efectele tratamentului termic și al procesului de activare, prin adăugarea diferiților agenți, asupra morfologiei brute a conurilor de pin mangalitate, astfel neregularitatea cavităților arată acțiunea reactivului bazic (NaOH) care a determinat o porozitate mai mare în materialele nou sintetizate.

- Morfologia suprafeței adsorbantilor este formată din aglomerări de particulelor de dimensiuni variind între 13,3 și 28,8 μm; particulele de TiO₂ sunt bine dispersate pe suprafața compozitelor.

- Analiza EDX și cartografierea elementală arată un conținut ridicat de carbon la suprafața probelor, cel mai mare găsindu-se în MCH (34,48%), alături de azot și oxigen. Procentele de carbon scad de la MCH la MCHD3 în timp ce procentele de Ti crește. Dioxidul de titan (anatas sau rutil) acoperă particulele de cărbune activat.

- S-a determinat PZC-ul substraturilor prin metoda titrării potențimetrice, găsindu-se două puncte de inflexiune pentru aceste substraturi adsorbante obținute hidrotermal din conuri de pin, alegerea pH-ului optim de lucru făcându-se în funcție de punctul izoelectric al colorantului și PZC-ul substratului. Coloranții cationici au $pH_{PZC} > 6$ și sunt adsorbiți la un pH bazic.

- În urma testărilor din sisteme monocomponent se observă că molecula de MB se adsoarbe ușor pe orice substrat îndeosebi pe substraturile cu o cantitate mai mare de TiO₂. Aceasta se constată și la adsorbția CV, dar cu eficiențe mai scăzute. Coloranții cationici: MB și CV, preferă substraturile cu o un adaos mai mare de TiO₂-Degussa P25, mai cristaline și cu diametrul porilor mai mare.

- Mecanismul predominant de adsorbție pe adsorbantii obținuți hidrotermal din conuri de pin în sisteme monocomponent corespunde unei pseudo-cinetici de ordin II, aceasta indicând un număr relativ redus al centrilor de adsorbție.

- Adsorbția MB pe toate substraturile poate fi descrisă cu izoterma Langmuir pe tot domeniul de concentrații, ceea ce reprezintă o adsorbție după un singur mecanism. Dacă s-ar lua în calcul și factorul de corelație mai mic de 0,9, adică 0,85-0,87 se poate afirma că există o adsorbție după modelul Freundlich, adsorbție pe o suprafață heterogenă.

- Adsorbția CV pe toate substraturile poate fi descrisă tot cu izoterma Langmuir, ceea ce reprezintă o adsorbție după un singur mecanism. În cazul adsorbției CV pe adsorbantii MCHD2 și MCHD3, procesul poate fi modelat și cu modelul Freundlich, cu mențiunea că valoarea constantei k_F are valori foarte mici, valoare parametrului R_L indicând o adsorbție favorabilă.

- Adsorbția MO decurge cu eficiențe cu mult mai ridicate decât în cazul coloranților cationici. Este posibil ca molecula de MO cu extremitatea negativă (SO_3^-) să formeze o legătură cu ionii de cadmiu și să se adsoarbă împreună.
 - Adsorbția MB și a cationilor de cadmiu este bine descrisă de mecanismul pseudocineticii de ordinul II.
 - Cationii de cadmiu se adsoarb din sistemul $\text{MO}+\text{Cd}^{2+}$ cu eficiențe de peste 95% la un pH mai mare de 7,00 când ionii de cadmiu formează precipitatul cristalin de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ care se depune pe suprafața substratului și blochează centrii activi, blocând adsorbția MO.
 - Creșterea densității centrilor activi a avut loc prin modificarea suprafeței cu soluție de NaOH în procedeul hidrotermal. Valoarea mare a constantei de viteză ($k_2= 9,726$) pentru substratul MCHD3 indică o reacție rapidă cu atingerea imediată a echilibrului de adsorbție-desorbție (t_{optim}), lucru constatat și în cazul randamentului de adsorbție.
 - pH-ul de lucru al adsorbției CV pe toate materialele adsorbante a fost de peste 8,4 până la 8,7. La acest pH suprafața are încărcare negativă prin abundența grupelor polare care favorizează adsorbția colorantului cationic (violet de cristal) prin atracții electrostatice.
- Din datele experimentale se constată un randamentul ridicat al substraturilor obținute cu TiO_2 prin ultrasonare MCHD2 și MCHD3, comparativ cu celelalte substraturi.

CAPITOLUL VI

OPTIMIZAREA, CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA SUBSTRATURILOR COMPOZITE TiO_2 -MANGAL OBȚINUTE DIN RAMURI DE FOIOASE

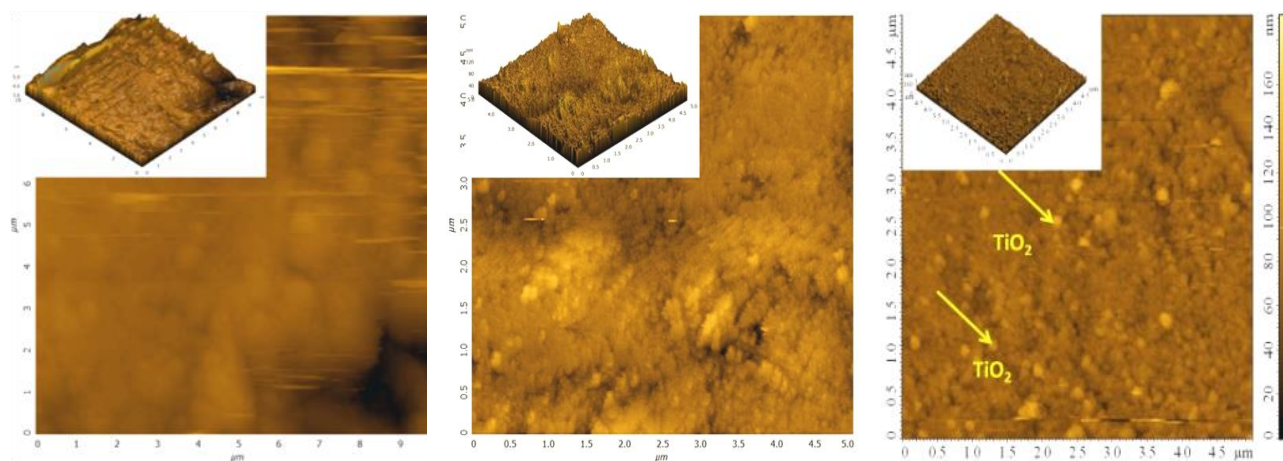
Utilizarea intensivă a substanțelor organice în lumea civilizată are ca efect prezența poluanților organici în sistemele apoase. Aceste substanțe, evacuate în apele de suprafață, devin poluanți organici persistenti, cu toate că inițial sunt în concentrații mici, dar descărcarea lor continuă din stațiile de epurare a apelor uzate sau direct în receptorii naturali poate reprezenta o viitoare amenințare pe termen lung pentru ecosistem. Întrebuințarea deșeurilor de tip ramuri de foioase utilizate la sinteza materialelor adsorbante sub diferite forme, cum ar fi crengi abandonate, mangalizate și activate chimic poate aduce un plus în procesul de tranziție către o economie durabilă bazată pe cunoaștere.

VI.1. Caracterizarea substratului TiO_2 -mangal obținute din deșeuri de tip ramuri de foioase prin sinteza hidrotermală și ultrasonare cu TiO_2

S-au obținut materiale adsorbante utilizând deșeurilor de tip ramuri de foioase În acest sens s-a aplicat metoda hidrotermală și activarea lor prin ultrasonare cu TiO_2 –Degussa P25.

Informații despre morfologia/topografia substraturilor, respectiv caracteristicile suprafeței au fost obținute din imaginile AFM și SEM. Din imaginea AFM, Fig. VI.3.(a) se remarcă o suprafață rugoasă a substratului MRHD1 obținut prin ultrasonare cu un raport de 1:1 MRH : TiO_2 .

Valoarea rugozității (11,33nm) corespunde compozitului MRHD3 care formează agregate mici, stabile de diferite forme. În imaginea AFM prezentată în Fig. VI.3.(c) observăm o distribuție aproape uniformă a TiO_2 pe suprafața analizată, dovadă a compatibilității celor două materiale adsorbante, foarte importantă în procesul de adsorbție. Acest material compozit are suprafața cu rugozitatea cea mai mică- 11,33nm și o distribuția a porilor mai largă, Fig.VI.4.



(a) RMS: 173,927nm

(b)RMS: 9,621 nm

(c) RMS:11.332 nm

Fig.VI.3. Imagini AFM 2D, 3D și rugozitatea substraturilor: (a) MRHD1, (b) MRHD2, (c) MRHD3

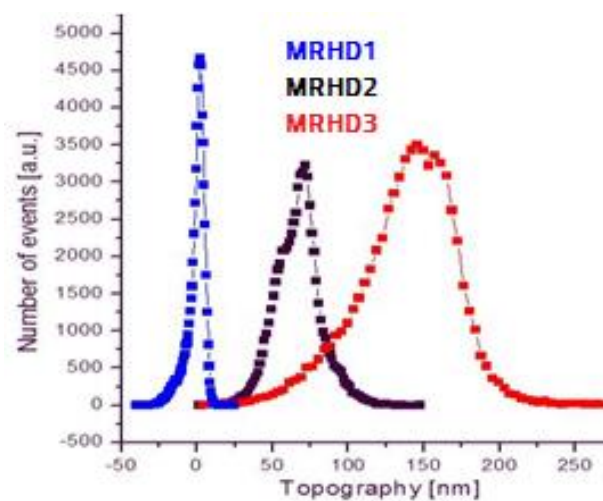
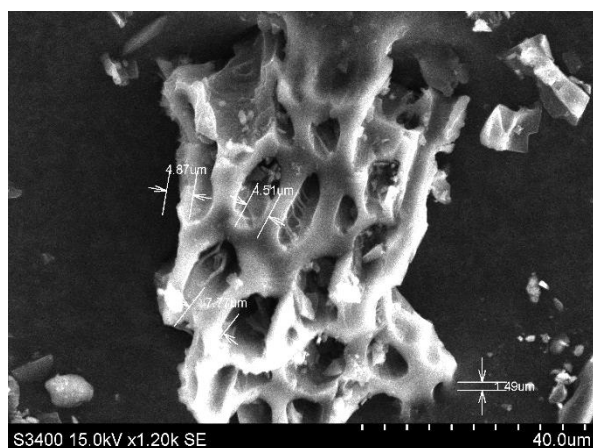
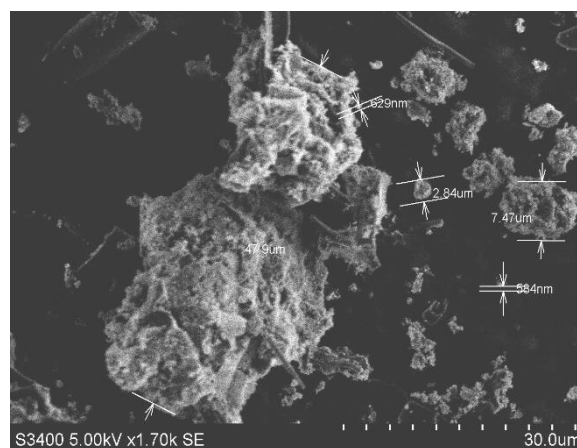


Fig.VI.4. Reprezentarea grafică a histogramelor substraturilor obținute

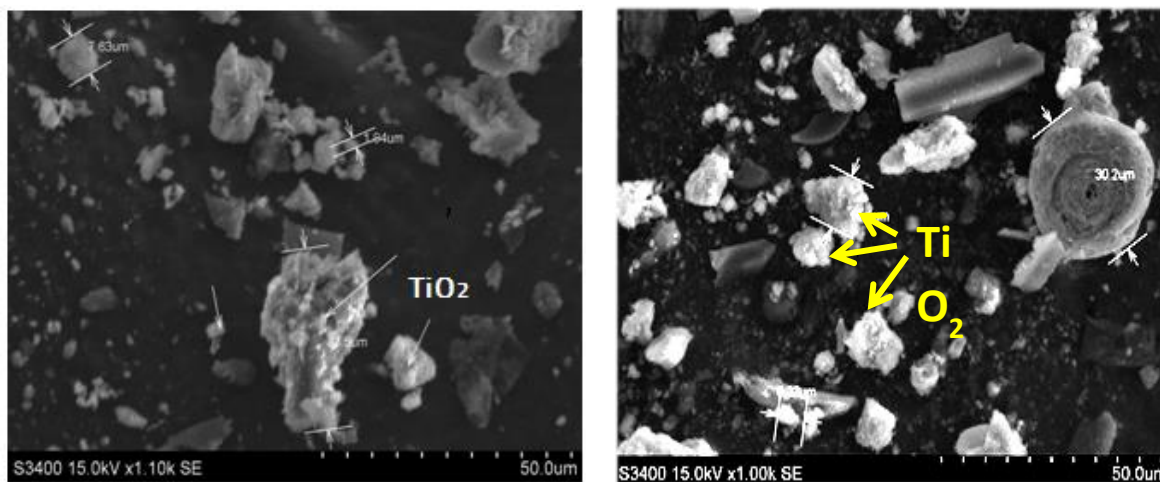
Imaginile SEM ale materialelor adsorbante obținute hidrotermal din ramuri de foioase prezintă o morfologie aparte a suprafeței texturii neregulate și poroase Fig.VI.5.a,b,c și d.



(a) MRH



(b) MRHD1



(c) MRHD2

(d) MRHD3

Fig. VI.5. Imagini SEM ale substraturilor: (a) MRH, (b) MRHD1, (c) MRHD2, (d) MRHD3

Se remarcă formarea agregatelor de TiO_2 , observate îndeosebi pe suprafața rugoasă a MRHD2 și MRHD3, unde s-a adăugat TiO_2 - Degusa P25.

Există diferențe semnificative în morfologia suprafeței substratului MRH impregnată cu NaOH în procedul hidrotermal și a substraturilor obținute din MRH prin adăugarea TiO_2 -Degussa P25. Tratamentul hidrotermal Fig.VI.5.a, a condus la dezvoltarea porilor în formă de fagure, în special în substratul MRH. Prin ultrasonare în acești pori s-au înglobat particule de TiO_2 de dimensiuni nano [Ofomeja și colab., 2015]. Procesul hidrotermal promovează interacțiunile de suprafață, inclusiv dizolvarea, recristalizarea, reprecipitarea componentelor din mangal dezvoltându-se noi componente.

Compoziția elementală superficială a fost evaluată utilizând spectroscopia de raze X. Datele afișate arată un conținut ridicat de Ti pe suprafața analizată atât pe aglomerări cât și între ele, sugerând o acoperire aproape uniformă și compatibilă între granulele de MRH și TiO_2 .

Analiza EDX a suprafeței, ilustrează că principalul constituent ai adsorbantului este titanul Ti (TiO_2). În acest caz, există o corespondență între faza cristalină anatas și rutil identificată prin analiza spectrală XRD și analiza EDX. Au fost analizate aglomerările cu TiO_2 . Imaginile SEM confirmă faptul că particulele de cărbune au fost sparte și micro-restructurarea a avut loc cu modificări semnificative ale aspectului suprafeței, ca rezultat al înglobării TiO_2 .

Suprafața BET, volumul porilor și al microporilor sunt prezentate în tabelul VI. 2, de unde se constată o creștere a suprafeței specifice după tratamentul hidrotermal cu NaOH și o descreștere a suprafeței specifice după adăugarea de TiO_2 – Degusa P25 cu o S_{BET} de $50\text{m}^2/\text{g}$. În cap.V. s-a explicat diminuarea suprafeței specifice cu creșterea raportului MRH: TiO_2 . Apar diferențe și în cazul S_{BET} , deoarece substratul pe care s-a depus TiO_2 provine din mangalizarea ramurilor de foioase.

Tabelul V.2. Suptafața BET și volumul porilor

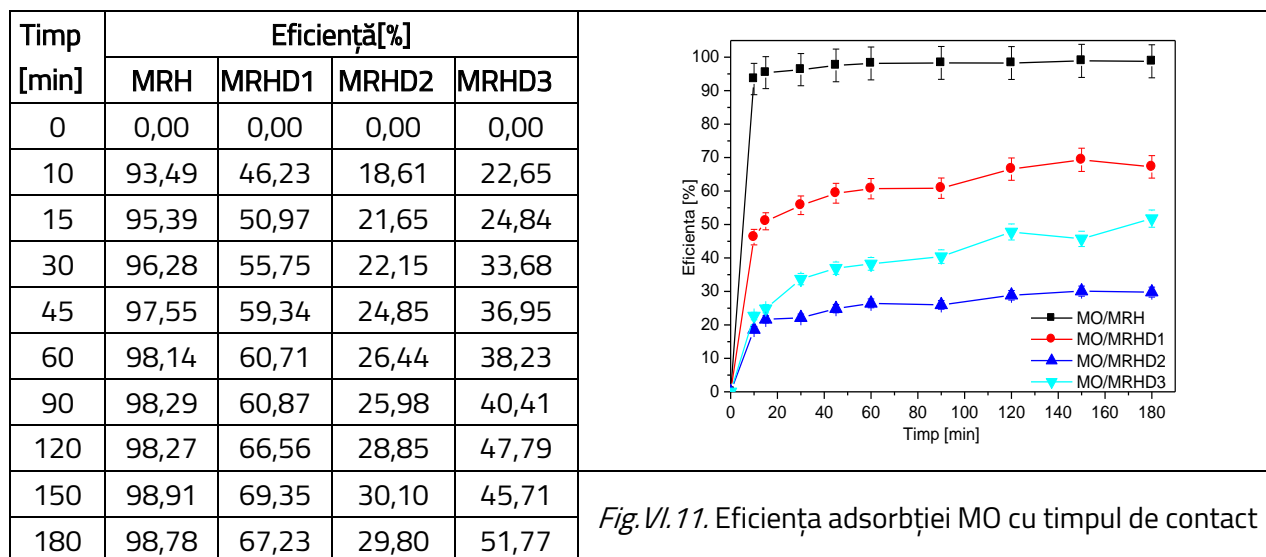
Sample	S_{BET} [m^2/g]	V_t [cm^3/g]	$V_{\text{micro pores}}$ [cm^3/g]
MRH	387,882	0,217	0,126
MRHD1	241,388	0,271	0,062
MRHD2	128,405	0,243	0,049
MRHD3	74,267	0,228	0,018

VI.2. Testarea substraturilor compozite TiO₂ – mangal, obținute din ramuri de foioase prin sinteză hidrotermală și ultrasonare pentru îndepărtarea coloranților cationici (MB și CV) și a colorantului acido-bazic, MO, din sistem monocoloant

Optimizarea duratei procesului de adsorbție pentru MO adsorbit pe substraturile obținute

Rezultatele obținute în aceleași condiții experimentale sunt inserate în tabelul 6 și Fig. VI.11.

Tabel nr. VI.6. Variația randamentului de adsorbție a colorantului MO. Influența timpului de contact pentru: MRH, MRHD1, MRHD2 și MRHD3; $m_{ss}=0,1g$, $C_i=0,03125mM$



Timpul optim de contact pentru adsorbția de MO este de 45minute pentru toate substraturile obținute hidrotermal din ramuri de foioase, cu excepția substratului MRH care este 30 minute. În timpul adsorbției MO pe substraturi obținute din ramuri de foioase nu se observă reacții secundare care să conducă la deplasarea peak-urilor de adsorbție a filtratului.

În tabelul VI.9. sunt prezentate sintetic parametri de adsorbție optimizați pentru substraturilor de mangal obținut din ramuri de foioase și pentru substraturile activate cu diferiți agenți chimici.

Tabelul VI.9. Parametrii de adsorbție optimizați

Substrat	MB		CV		MO	
	Timp de contact (min.)	$m_{substrat}:V_s$ (g:mL)	Timp de contact (min.)	$m_{substrat}:V_s$ (g:mL)	Timp de contact (min.)	$m_{substrat}:V_s$ (g:mL)
MRH	45	0,01	45	0,02	45	0,1
MRHD1	45	0,01	30	0,01	45	0,1
MRHD2	45	0,01	30	0,01	30	0,3
MRHD3	45	0,05	45	0,02	45	0,3

Datele obținute în urma experimentelor indică faptul că:

- masa optimă necesară pentru adsorbția MB este foarte mică, variind între 0,01 și 0,05g, comparativ cu celelalte substraturi la care masa optimă ajunge să fie mult mai mare.
- substraturile obținute prin activare cu NaOH sunt mai eficiente la adsorbția coloranților cationici.
- aceste rezultate se pot explica prin S_{BET} mult mai mare a substraturilor MRH ($387,882m^2/g$ și MRHD1($241,388m^2/g$), în comparație cu S_{BET} de $74,267m^2/g$ a substratului MRHD3.

VI.3. Studiul cinetic al adsorbției MB, CV și MO pe substraturile compozite TiO₂ -mangal, obținute hidrotermal prin activarea mangalului din ramuri de foioase

Pentru a urmări eficiența noilor materiale optimizate cu adaos de dioxid de titan, au fost selectați aceiași poluanți reprezentativi: albastru de metilen-MB, cristal violet-CV și metil orange-MO, în sisteme monocomponente sau dicomponente asociate cu cationii de cadmiu. S-au folosit cele trei modele cinetice: pseudocinetica de ordinul I, de ordinul II și difuzia inter-particule.

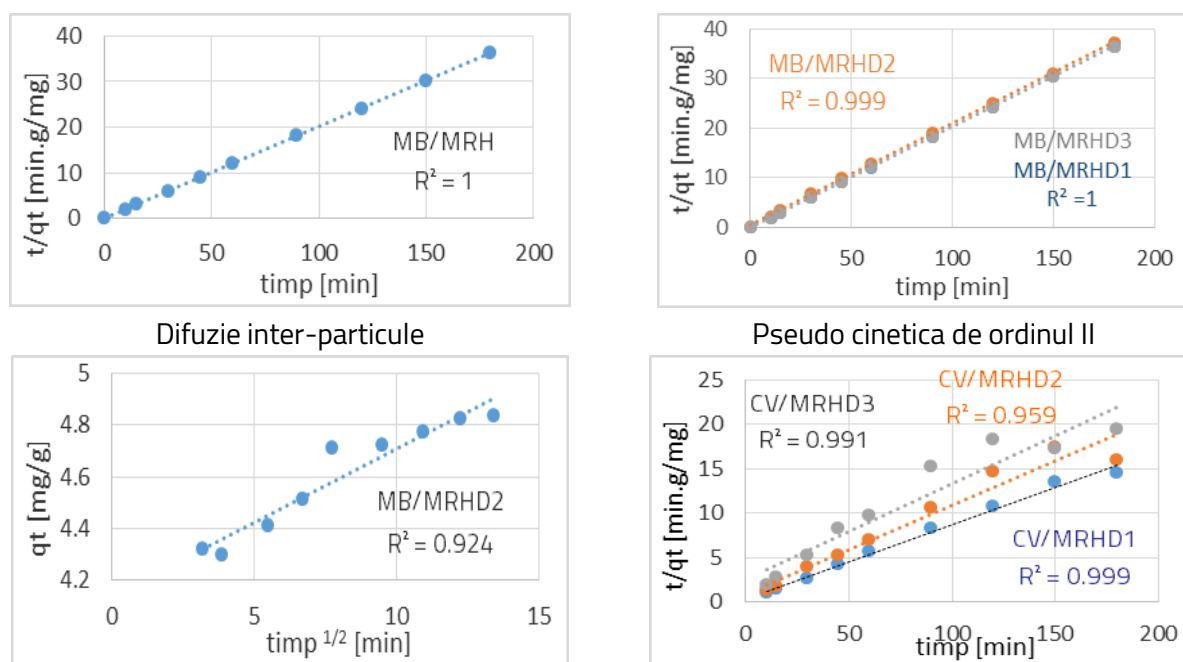


Fig. VI.18. Liniarizarea curbei cinetice la adsorbția MB și a CV pe substraturile obținute hidrotermal din ramuri de foioase

Concluzii:

- Mecanismul predominant de adsorbție corespunde unei pseudo-cinetici de ordin II pentru toate substraturile testate în adsorbția coloranților, etapa determinantă de viteză, ca urmare a interacție dintre specia de poluant și tipul grupărilor funcționale de pe suprafața substratului.
- Coeficienții de corelație mai mari de 0,9 ai modelului pseudo cinetica de ordinul I, nu pot fi folosiți deoarece constanta de viteză $K_1(\text{min}^{-1})$ are valori negative.
- Substratul MRH cu suprafața BET cea mai mare și cu $V_{\text{micro-porilor}}$ cel mai ridicat are capacitatea de adsorbție cea mai ridicată la adsorbția coloranților testați.

Creșterea densității centrilor activi a avut loc prin modificarea suprafeței cu soluție de NaOH. Valoarea mare a constantei de viteză pentru substratul modificat cu NaOH indică o reacție rapidă cu atingerea imediată a echilibrului de adsorbție-desorbție (t_{optim}), lucru constatat și în cazul eficienței de adsorbție.

VI.5. Performanța substraturilor compozite TiO₂ – mangal, obținute hidrotermal din ramuri de foioase pentru îndepărtarea colorațiilor MB, CV și MO în prezența cationului de cadmiu din sisteme dicomponente (colorant și cationi de cadmiu)

Timpul de contact pentru îndepărtarea coloratului MB în prezența cationului de cadmiu din sisteme dicomponente (colorant și cationi de cadmiu) este de 45 minute pentru toate substraturile testate.

Eficiența îndepărtării colorantului se micșorează în prezența cationului de cadmiu din soluție. Adsorbția MB și a cationului de cadmiu hidratat pe adsorbantul MRHD2 cu conținut de TiO₂ decurge cu același randament, Fig.VI.22. a și 22. b. Se presupune o adsorbție concomitentă.

În cazul îndepărtării coloratului CV în prezența cationului de cadmiu din sisteme dicomponente (colorant și cationi de cadmiu) timpul optim de adsorbție este de 45 min. pentru toate substraturile. Eficiențe reduse la adsorbția cationilor hidratați de cadmiu din soluție în prezența colorantului CV, poluanții se influențează reciproc dar CV este mai atras de polaritatea suprafeței substratului.

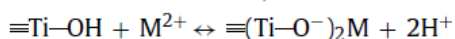
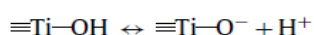
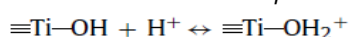
Îndepărtarea coloratului MO în prezența cationilor de cadmiu din sisteme dicomponente decurge cu eficiențe bune la timpul de contact este de 60 minute pentru toate substraturile. Și în acest caz se presupune o eventuală adsorbție concomitentă pe adsorbantii MRHD1 și MRHD2, adsorbantii cu rugozități și cristalinități apropiate ca valoare. Eficiențele sunt influențate de valoarea pH-ului din experimente.

În tabelul VI.18 sunt prezentate eficiențele adsorbției obținute la valoarea pH-ului de lucru.

Tabelul VI.18. Valoarea pH-ului în experimente

Adsorbant	MRH	MRH D1	MRH D2	MRH D3	MRH	MRH D1	MRH D2	MRH D3	MRH	MRH D1	MRH D2	MRH D3
	MB din sistem dicomponent				CV din sistem dicomponent				MO din sistem dicomponent			
pH _i	7,03	7,05	6,55	6,94	7,13	6,63	6,95	6,86	7,15	9,5	7,48	6,32
pH _f	6,99	6,55	6,29	7,03	6,86	6,78	6,77	6,81	6,7	8,81	7,19	6,21
η (%)MB	52,4	25,7	85,8	14,63	85,7	55,9	24,6	37,2	99,5	87,3	50,7	63,9
η (%)Cd ²⁺	10,41	17,67	68,6	17,62	12,52	16,13	13,82	9,09	24,3	82,5	77,4	15,92

Pe TiO₂ amfoteric, echilibrul protolitic poate duce la diverse încărcări de suprafață, în funcție de pH-ul soluției. Pentru valori de pH mai mari decât pH_{pzc}, suprafața este încărcată negativ și la pH < pH_{pzc}, încărcarea suprafeței este pozitivă. În conformitate cu comportarea în mediu acid sau bazic a TiO₂ se pot scrie următoarele reacții de echilibru: [Janusz și Matysek, 2006; Vișa și Dută, 2013]



Așa se poate explica micșorarea pH-ului după adsorbție.

Molecula de MO se va lega cu extremitatea negativă de ionul $\equiv\text{Ti}-\text{OH}_2^+$.

În tabelul VI.19 sunt prezentate sintetic condițiile optimizate de adsorbție pentru substraturilor de mangal obținut hidrotermal din ramuri de foioase.

Tabelul VI.19. Condiții optimizate de adsorbție a coloranților din soluții dicomponente colorant și cationi de cadmiu

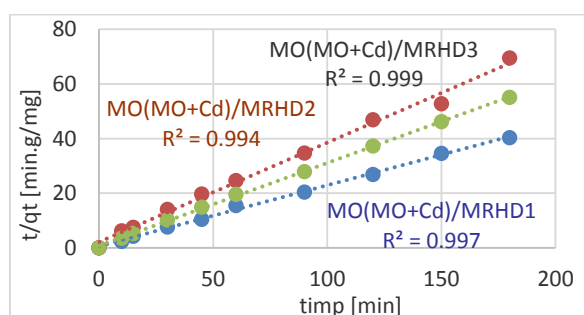
Parametru	MRH	MRHD1	MRHD2	MRHD3
	MB+Cd²⁺			
t _{optim} de adsorbție [min]	45	45	30	60
m _{optimă} de substrat [g]	0,02	0,04	0,06	0,07
CV+Cd²⁺				
t _{optim} de adsorbție [min]	45	45	45	45
m _{optimă} de substrat [g]	0,009	0,02	0,04	0,04
MO+Cd²⁺				
t _{optim} de adsorbție [min]	60	60	60	60
m _{optimă} de substrat [g]	0,4	0,4	0,4	0,4

Analizând datele experimentale se poate observa că:

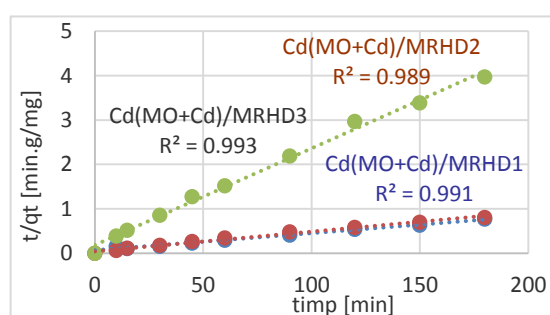
- adsorbția pentru îndepărtarea coloranților MB, CV și MO în prezența cationului de cadmiu din sisteme dicomponente (colorant și cationi de cadmiu) pe substratul MRHD2 este superioară celorlalte substraturi obținute cu o cantitate mai mare de dioxid de titan.
- În cazul MB, se observă un efect de activare a adsorbției ionilor de cadmiu. Un comportament similar s-a raportat pentru colorantul Bemacid bleu și cationii de cupru [Vișa și colab., 2015].
- Acesta poate fi rezultatul interacțiunii colorant MB – Cd în soluție. În urma interacțiunii mobilitatea molecule de MB este redusă și se adsoarbe agregatul MB-Cd mult mai voluminos. Acest aspect se observă și în cazul adsorbției MO în prezența ionilor de cadmiu.
- Deși CV este un colorant cationic îndepărtarea cationului de cadmiu se petrece cu randamente mici și adsorbția colorantului și a cationilor de cadmiu are loc independent. Este posibil să nu poată exista astfel de interacțiuni datorate moleculei voluminoase a CV.

Adsorbția competitivă între coloranți și cationul de cadmiu depinde: de caracteristicile substratului; structura moleculei de colorant și volumul cationului de cadmiu hidratat.

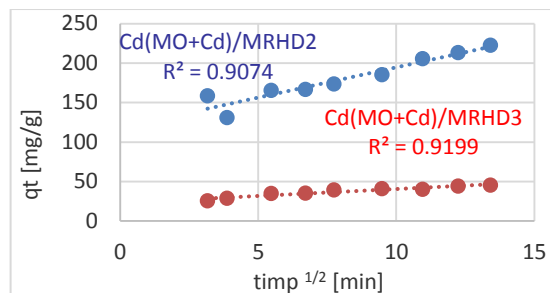
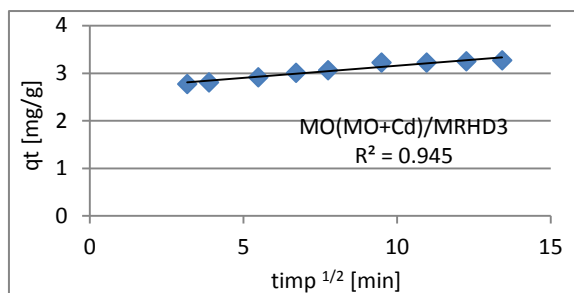
VI.6. Studiul cinetic al adsorbției MB, CV și MO în prezența cationilor de cadmiu pe substraturile compozite obținute prin activarea mangalului din ramuri de foioase



Pseudo cinetica de ordinul II



Pseudo cinetica de ordinul II



Difuzia inter-particule

Fig. VI.31. Liniarizarea curbei cinetice la adsorbția colorantului MO și a cationilor de Cd^{2+} din sisteme dicomponente

Mecanismul predominant de adsorbție a coloranților și a cationului de cadmiu pe toate substraturile testate corespunde pseudo-cineticii de ordin II, chiar dacă sunt situații în care factorul de corelație este mai mic de 0,9. Viteza de adsorbție din soluții poate fi mai mare, dar este limitată de procesul de difuzie inter-particule. Viteza de adsorbție a poluanților dintr-o suspensie poate fi mărită prin agitare. Există corespondență între $q_{cal.}$ și $q_{exp.}$ în adsorbția cationilor de din soluții, dovedind o adsorbție reală.

VI.7. Studiul termodinamic al procesului de adsorbție a MB, CV și MO în prezența cationilor de cadmiu pe substraturile compozite obținute prin activarea mangalului din ramuri de foioase

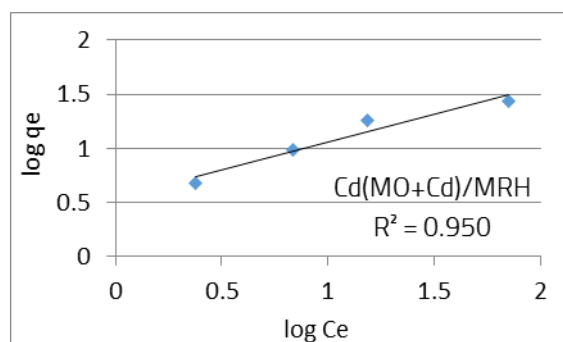
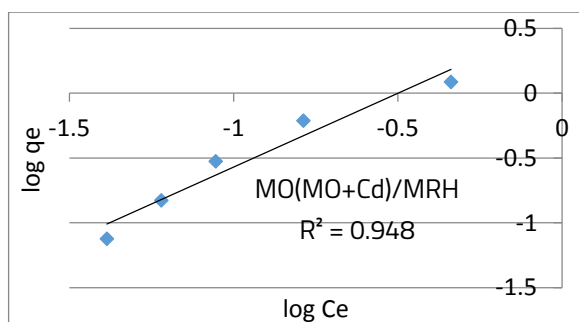


Fig. VI.34. Liniarizarea izotermelor Freundlich de adsorbție a MO și a cationilor de Cd^{2+} pe adsorbantul MRH

Tabelul VI.26. Studiu comparativ al capacității de adsorbție în funcție de proprietățile materialelor sintetizate din ramuri de foioase

Adsorbant	Cristalinitate [%]	S_{BET} [m ² /g]	Rugozitate [nm]	Model cinetic	Izoterma	q_{max} [mg/g]		
						MB	CV	MO
MRH	51,60	387,882	-	ord.II	Langmuir	28,57	5,010	6,165
MRHD1	73,60	241,388	173,927	ord.II	Langmuir	18,48	16,31	-
MRHD2	90,90	128,405	9,621	ord.II	Langmuir	14,10	14,16	1,423
MRHD3	81,60	74,267	11,332	ord.II	Langmuir	7,733	8,038	2,926

Concluziile capitolului VI

- Patru tipuri de material adsorbante au fost obținute și testate în acest capitol. Prin procedeul hidrotermal s-au obținut materiale cu o suprafață specifică ridicată, cu micropori și cu un conținut ridicat de carbon.
- Materialele optimizate prin adaos de TiO_2 Degusa –P25 s-au dovedit a fi material cristalin dar, cu o suprafață specifică mai redusă, indusă de cantitatea de dioxid de titan adăugată.
- PZC substraturilor testate are valori mai ridicate decât pH_{PZC} coloranților utilizați pentru testarea eficienței materialelor sintetizate. pH de lucru a fost cel natural (trecurte în anexa) și s-a încadrat în domeniul PZC colorant-PZC substrat, unde atracția este puternică.
- Adsorbția coloranților din soluțiile monocolorant a decurs cu eficiențe ridicate mai ales la adsorbția albastrului de metilen. Adsorbția pe mangalul din crengi de foioase activat are loc, în principal, în micropori și în mică parte în mezopori.
- Cinetica procesului de adsorbție a coloranților din soluțiile lor este descrisă de modelul pseudo-cineticii de ordinul II pe întreg intervalul de timp al adsorbției. Difuzia inter-particule în acest caz este dominată de pseudo-cinetica de ordinul II pentru majoritatea substraturilor testate, excepție face substratul MRHD2 în cazul adsorbției MB și a MO. În acest caz constanta de viteză ($k_{\text{id}} = 0,0572 \text{ mg/g min}^{0.5}$) este mult mai mică în raport cu constanta $k_2 = 0,4065 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$.
- Adsorbția coloranților și a cadmiului pe aceste substraturi este dominantă de pseudocinetică de ordinul II.
- Adsorbția individuală a coloranților și a coloranților din sistemele dicomponente pe substraturile testate, decurge după mecanismul descris de izoterma Langmuir, indicând o adsorbție monostrat pe substraturi omogene.
- În general, valoarea redusă a parametrului B pentru adsorbția coloranților (0,484- 3,909J/mol) calculată cu ajutorul ecuației Temkin, indică o adsorbție fizică. Aceasta este infirmată și de valoarea negativă a energiei $E = -7,09 \text{ KJ/mol}$, calculată cu ecuația Dubinin – Radushkevich.
- În schimb, valoarea ridicată a parametrului B pentru adsorbția cationilor de cadmiu din sistemul dicomponent (33,76- 118,37J/mol) calculată cu ajutorul ecuației Temkin, indică o adsorbție chimică bazată pe schimbul ionic dintre grupările hidroxil și carboxil de pe suprafața substratului.
- În cazul coloranților MB și MO se observă un efect de activare a adsorbției ionilor de cadmiu ca rezultat al interacțiunii între MB – Cd și MO-Cd în soluție. În cazul adsorbției cadmiului în prezența CV acest fenomen nu se înregistrează.

CAPITOLUL VII

CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE. DISEMINAREA REZULTATELOR. DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

Celor mai importante componente ale mediului (apă, aer, sol) sunt afectate de poluarea în creștere. În etapa actuală, devine o necesitate ca dezvoltarea să fie durabilă, adică să fie condusă în așa fel încât să satisfacă nevoile prezente, dar să nu afecteze capacitatea generațiilor viitoare de a-și satisface propriile nevoi.

Ne confruntăm cu o acută criză de apă potabilă. În scurt timp se poate ajunge la imposibilitatea de a procura apă potabilă, drept pentru care se impune găsirea unor noi tehnologii sustenabile de tratarea apelor de

suprafață, de epurare a apelor uzate și de gestionare a deșeurilor. Pentru soluționarea acestor probleme se pot utiliza deșeuri, din care să se obțină materiale adsorbante utilizate în stațiile de epurare.

Din literatura de specialitate s-a concluzionat posibilitatea utilizării deșeurilor de tipul biomasă agricolă sau forestieră pentru obținerea de materiale adsorbante.

Programul de doctorat a avut ca scop **obținerea și caracterizarea de noi materiale adsorbante din deșeuri forestiere ce prezintă interes datorită posibilității aflării unor materiale adsorbante alternative și foarte ieftine utilizate la îndepărtarea poluanților din apă.**

Poluarea apelor generată de coloranți și de metale grele constă în: colorarea cursurilor de apă din cauza epurării necorespunzătoare, posibilitatea formării compușilor aromatici toxici în timpul degradării în mediul apos, efecte toxice pentru organismele acvatice și efecte toxice, cancerigene, alergice asupra omului.

Tema tezei de doctorat "*Dezvoltarea de materiale adsorbante bazate pe deșeuri forestiere pentru îndepărtarea poluanților din apele uzate*" este interdisciplinară și se încadrează în doua domenii de cercetare prioritare la nivel european: Domeniul 7 – Materiale, procese și produse inovative, Direcția de cercetare 7.1 Materiale avansate și Domeniul 3 – Mediu, Direcția de cercetare 3.1 Modalități și mecanisme pentru reducerea poluării mediului.

Ca urmare a studiului din literatură s-au formulat scopul și obiectivele programului de doctorat și partea experimentală.

Din datele literaturii de specialitate se desprind criterii cu privire la studiul compușilor care se asociază acestor materiale:

- obținerea de materiale adsorbante cât mai eficiente și în același timp cât mai ieftine;
- optimizarea caracteristicilor materialelor (suprafața specifică, porozitatea, cristalinitatea, rugozitatea, încărcarea suprafeței, prezența grupărilor polare) în vederea măririi randamentului.

Obiectivele specifice avute în vedere pe parcursul desfășurării cercetărilor au fost:

- sinteza materialelor adsorbante din deșeuri forestiere și caracterizarea lor;
- optimizarea condițiilor de obținere a materialelor adsorbante prin stabilirea corelațiilor dintre proprietățile substraturilor adsorbante și eficiența adsorbției.

Dintre procesele de tratare și epurare avansată a apelor cea mai studiată este adsorbția, în special datorită faptului că adsorbția este un procedeu care nu necesită echipamente sofisticate și materialele adsorbante obținute din deșeuri au un cost scăzut.

Materialele adsorbante utilizate sunt obținute din deșeuri agricole, forestiere, tufuri vulcanice, argila, nisip, bentonită, cenușa de termocentrală, după condiționare.

Pe parcursul programului de doctorat s-a urmărit obținerea de materiale adsorbante care să îndeplinească proprietățile adsorbantilor pentru a fi eficiente în adsorbția poluanților existenți în apele uzate. Proprietățile urmărite au fost: suprafața specifică, porozitatea, cristalinitatea, morfologia suprafeței, încărcarea electrică a suprafeței, grupările funcționale rezultate în urma procesării deșeurilor forestiere. Toate aceste proprietăți influențează adsorbția eficientă a coloranților și a cationilor de cadmiu din soluțiile lor.

Unul dintre cele mai studiate material adsorbant este cărbunele activ granular sau pulbere și totodată este și cel mai eficient dacă se obține din biomasă cu un conținut ridicat de carbon.

Pentru obținerea mangalului și a materialelor pe bază de cărbune activ din totalul deșeurilor forestiere s-au selectat conurile de pin și crengile de foioase rămase după exploatare pădurii.

Utilizarea cărbunilor activi în tratarea apei se aplică și pentru îndepărtarea poluanților solubili din apă cum sunt coloranții și sărurile ale metalelor grele. Dintre aceștia s-au selectat: doi coloranți cationici, albastru de metilen (MB) și cristal violet (CV), un colorant acido-bazic metiloranj (MO) și cationul de cadmiu din clorura de cadmiu.

În alegerea acestor poluanți s-a avut în vedere în primul rând toxicitatea ridicată și diferența dintre proprietăți lor la dizolvarea în apă. Cu cât polaritatea moleculele este mai redusă și au masa moleculară mai mare cu atât sunt mai ușor de adsorbit pe materiale de tipul cărbunilor activi. Adsorbția albastrului de metilen pe cărbune activ obținut din biomasă este intens studiată și este menționată în capitolul II.

Partea experimentală a început cu caracterizarea mangalului obținut din ramuri de foioase în bocșe și testarea acestuia în adsorbția albastrului de metilen. Mangalul a fost activat cu NaOH rezultând substratul notat MRA cu suprafața specifică mai mare și cu rugozitatea de două ori mai mare, 106,6 nm față de 50,4nm. Substratul cel mai convenabil din punct de vedere economic ar fi MR, dar din punct de vedere al eficienței adsorbției coloranților este substratul activat MRA. Eficiența adsorbției MB/MRA este de peste 98% la o cantitate de substrat între 0,03 -0,1g : 50mL soluție de MB. 0,02g substratul MRA s-a dovedit a fi eficient și la îndepărtarea coloranților CV și MO cu eficiențe de 58,73%, respectiv 57,90%.

În urma caracterizării din punct de vedere al compoziției, structural și a proprietăților de suprafață a reieșit necesitatea optimizării mangalului în vederea obținerii de materiale de tipul cărbunelui activ.

Mangalul a fost supus procesului de activare cu baze (NaOH și KOH) și cu acid fosforic în condițiile amintite în cap. III.

Prin activarea mangalului au rezultat materiale modificate structural și morfologic: gradul de cristalinitate și compoziții cristalini, dimensiunea particulelor, a porilor a suprafeței specifice, toate acestea s-au modificat în funcție de reactivul chimic folosit la activare. În toate situațiile s-a dovedit ca activarea cu NaOH este cea mai eficientă, are suprafața specifică cea mai mare, cristalinitatea și rugozitatea sunt cele mai ridicate.

În funcție de dimensiunea porilor aceste materiale sunt materiale micro- și mezoporoase cu pori între 2,362-3,952nm pentru materialele obținute din conuri de prin procedeul hidrotermal. Materialele CAC1, CAC2 și CAC3 sunt materiale mezoporoase cu diametrul porilor între 18,691 -20,757nm. Mezoporii asigură transportul fazei lichide spre micropori în adsorbție.

Materialele cu porii mai mici au suprafața specifică mai mare și au o capacitate de adsorbție mai mare. Adsorbantul CAC1 are diametrul porilor de 18,691nm, cel mai mic din seria de materiale CAC1, CAC2, CAC3 și S_{BET} cea mai ridicată, 353,826m²/g.

Polaritatea materialelor adsorbante obținute se datorează compoziției precursorilor (conuri de pin și ramuri) și a reactivilor de activare. Cărbunii activi, denumiți CAC1, CAC2 și CAC3 sunt materiale cristaline poroase (analiza XRD) cu un conținut ridicat de carbon și oxigen (determinată prin EDX), conținând grupe polare (-OH, -COOH, =C=O) cu suprafață specifică mare și rugozitate mare calculată din analiza AFM.

Cărbunele activ CAC1, activat cu NaOH are capacitatea de adsorbție cea mai mare confirmată de proprietățile substratului, cum ar fi, suprafața specifică cea mai mare (355,8m²/g), cea mai mare arie a microporilor (394,0cm²/g), rugozitatea medie cea mai mare (447,57nm) și un număr mare de grupe organice funcționale.

Eficiența îndepărtării coloranților din soluțiile lor este ridicată și este influențată de timpul de contact, masa de substrat adăugată, de concentrația inițială a poluanților și de pH-ul de lucru. Eficiența adsorbției crește cu timpul de contact dintre adsorbat și adsorbant, cu masa de substrat și scade cu creșterea concentrație.

Evaluarea punctelor izoelectrice este importantă pentru a stabili domeniul optim de pH pentru îndepărtarea poluanților din apele uzate prin atracții electrostatice dintre adsorbant și adsorbat. pH-ul alcalin induce încărcare superficială negativă a substraturilor și în mod deosebit pe substraturile cu TiO_2 , favorizând atracția electrostatică a coloranților cationici și a cationilor de cadmiu.

Prezența cationilor de cadmiu determină o scădere a adsorbției coloranților chiar la concentrații identice, adsorbția devine concomitentă și competitivă.

La concentrații ridicate ale cadmiului (0,01N) în comparație cu a coloranților, cantitatea de cadmiu îndepărtată este și de 17 ori mai mare decât a coloranților. Acest lucru este posibil dacă luăm în considerare masa și mobilitatea cationului de cadmiu hidratat $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ în comparație cu marimea moleculei de MB și de MO. Raza ionului de cadmiu hidratat este 0,426nm și volumul moleculei de MB este de 0,348nm².

Adsorbția poluanților pe aceste substraturi s-a dovedit a urma mecanismul reacțiilor de pseudo cinetica de ordinul II, ceea ce demonstrează o concentrație moderată de centrii activi la suprafața adsorbantului și evidențiază că parametrul de control este concentrația ionilor.

Sunt situații când coeficientul de corelație al difuziei inter-particule este mai mare sau apropiat de cel al reacțiilor de pseudo cinetica de ordinul II, evidențiind complexitatea mecanismului de adsorbție, datorită complexității structurii substraturilor.

În prezența cationilor de cadmiu, mecanismul adsorbției se modifică. În cazul adsorbției CV și a cadmiului din sisteme dicomponente pe adsorbantii MC, CAC1, CAC2 și CAC3, coeficienții de corelație al modelului de pseudo-cinetica de ordinul II sunt mari, indicând o bună adsorbție a poluanților pe acești adsorbanti.

La adsorbția coloranților și a cationilor de cadmiu hidratați din sisteme dicomponente (colorant și $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) pe substraturile optimizate diferențele dintre $q_{e(\text{calc})}$ și $q_{e(\text{exp})}$ sunt foarte mici, ceea ce înseamnă ca modelul cinetic aplicat corespunde procesului de adsorbție a poluanților studiați.

Mecanismul posibil pe substraturile mangalizate și activate este bine descris de modelul Langmuir și este confirmat ca mecanism predominant în proces. Ecuația Freundlich nu se dovedește la fel de potrivită pentru toate adsorbțiile de colorant și cationi de cadmiu și pe toate substraturile sintetizate.

Sunt și adsorbții de cationi de cadmiu din sistemul dicomponent ($\text{MB}+\text{Cd}^{2+}$) pe adsorbantii MRH, MRHD1, MCH, MCHD2 și MCHD3 care pot fi modelate cu cele două izoterme pe tot domeniul de concentrații. Apar și situații când nu se poate aplica niciunul din modelele Langmuir sau Freundlich din cauza adsorbției la concentrații mici datorat difuziei. Un exemplu ar fi adsorbția MO din sistemul dicomponent ($\text{MO}+\text{Cd}^{2+}$) pe substratul MRHD3, $R^2_{\text{Langmuir}}=0,776$ și $R^2_{\text{Freundlich}}=0,805$. Procesul de adsorbție pe materialele cu adaos de TiO_2 nu poate fi descris de un singur mecanism. Este posibil să fie adsorbții individuale pe cele două materiale componente ale substratului.

La valoarea pH-lui de lucru suprafața adsorbantului este încărcată negativ, abundă grupările polare: -HO, -COOH, =C=O (acidul tartric identificat) care favorizează adsorbția coloranților cationici (CV, MB) și a cationilor de cadmiu prin atracții electrostatice.

Valorile parametrilor B calculată prin aplicarea izotermei Temkin și a energiilor $E_{\text{CV}(\text{CV}+\text{Cd})} = -5\text{KJ/mol}$ și $E_{\text{MB}(\text{MB}+\text{Cd})} = -7,07\text{KJ/mol}$ calculate din aplicarea izotermei Dubinin- Radushkevich indică o adsorbție fizică nereală (valoare negativă a energiei de adsorbție), în timp ce aplicarea izotermei Langmuir și valoarea parametrului n, calculat din ecuația Freundlich indică o adsorbție chimică pe o suprafață moderat heterogenă.

În cazul adsorbției cadmiului parametrul B care indică energia de adsorbție, calculat din ecuația izotermei Temkin este și de 50 de ori mai mare (73,38J/mol) decât a coloranților indicând o adsorbție chimică, în concordanță cu modelul Lagmuir și cu pseudo cinetica de ordinul II.

În cazul coloranților MB și MO se observă un efect de activare a adsorbției ionilor de cadmiu ca rezultat al interacțiunii colorant –cationul de cadmiu hidratat $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$. În urma interacțiunii mobilitatea molecule de MB sau de MO este redusă și se adsorbă agregatul MB-Cd și MO-Cd mult mai voluminos.

Adsorbția MO decurge cu eficiențe cu mult mai ridicate decât în cazul coloranților cationici. Este posibil ca molecula de MO cu extremitatea negativă (SO_3^-) să formeze o legătură cu ionii de cadmiu și să se adsorbă împreună, conform reprezentărilor grafice Fig. V.21. Eficiența adsorbției cationilor de cadmiu este mai ridicată decât a MO, Fig.V24. Este posibil ca la pH de lucru, cationii de cadmiu să precipite și să se adsorbă ca un precipitat cristalin $Cd(OH)_2$ care acoperă suprafața adsorbantului, blocând porii de adsorbție.

Deși CV este un colorant cationic îndepărtarea cationului de cadmiu se petrece cu randamente mici, adsorbția colorantului și a cationilor de cadmiu are loc independent. Este posibil să nu poată exista astfel de interacțiuni datorate moleculei voluminoase a CV (3 nuclee aromatice). Valoarea pH-ului de lucru este cea care favorizează atracția electrostatică.

Adsorbția competitivă între coloranți și cationul de cadmiu hidratat depinde: de caracteristicile substratului, porozitate, rugozitate, cristalinitate, de structura moleculei de colorant și de volumul cationului de cadmiu hidratat.

Creșterea densității centrilor activi a avut loc prin modificarea suprafeței specifice cu soluție de NaOH în procedeul hidrotermal. În general, valoarea mare a constantei de viteză ($k_2 = 9,726$) pentru substratul MCHD3 indică o reacție rapidă cu atingerea echilibrului de adsorbție –desorbție (t_{optim}).

Optimizarea mangalului prin metoda hidrotermală și ultrasonare cu TiO_2 -Degusa-P25 a avut ca rezultat obținerea de substraturi mai eficiente în îndepărtarea coloranților și a cationilor de cadmiu și conturarea unei noi direcții de cercetare, procese simultane de adsorbție și fotocataliză în îndepărtare a poluanților din apele uzate.

Materialele obținute prin adaos de dioxid de titan au arătat modificări semnificative de structură, compoziție, cristalinitate și morfologie. În aplicarea activării prin metoda hidrotermală și ultrasonare, dioxid de titan s-a stabilizat pe suprafața particulelor de mangal, rezultând materiale cu un conținut ridicat de dioxid de titan, în special anatase. Microporii materialelor MRH și MCH sunt opturați de particulele de TiO_2 și astfel ele devin materiale mai cristaline, dar cu S_{BET} mai mică în funcție de raportul MCH/MRH: TiO_2 .

Dintre toate materialele obținute cu dioxid de titan cele mai eficiente în adsorbția coloranților sunt cele în care raportul MRH/MCH: TiO_2 este de 1:2.

Din tabelele și figurile prezentate se constată că toți parametrii Langmuir indică o adsorbție moderată pe tot domeniul de concentrații cu capacitatea de adsorbție $q_{max} = 7,326$ mg/g la adsorbția CV/MCH și de 12,407 la adsorbția MB/MCHD2. Același trend se observă și la adsorbția cadmiului. Capacitatea de adsorbție cea mai mare este de 36,82 mg/g pe substratul MCHD2.

Conform standardelor, concentrația inițială și concentrația după adsorbție a cationului de cadmiu s-a determinat prin adsorbție atomică la $\lambda_{Cd} = 228.8$ nm. Concentrația coloranților s-a evaluat spectrofotometric după stabilirea curbelor de calibrare. Materialele s-au dovedit a fi eficiente în adsorbția coloranților și a cationilor de cadmiu, chiar în cantitate mică, 0,02-0,2g/100mL soluție.

Ținând seama de rezultatele obținute în această activitate de cercetare putem afirma cu convingere, că materialele adsorbante, obținute având la bază deșeurile forestiere (ramuri de foioase și conuri de pin) se pot utiliza cu succes în procesele de epurare a apelor uzate din industria textilă, ape uzate cu încărcare complexă de mai mulți coloranți și metale grele.

Contribuții originale

- Dezvoltarea și optimizarea de materiale adsorbante utilizând deșeuri forestiere: ramuri de foioase, conuri de pin.
- Creșterea eficienței de adsorbție (până la 99,5%) a materialelor adsorbante obținute din deșeuri forestiere prin activare chimică (NaOH, KOH, H₃PO₄) și hidrotermal.
- Obținerea de substraturi compozite de tipul conuri și ramuri mangalizate cu TiO₂ –Degusa P25.
- Utilizarea acestor substraturi la îndepărtarea poluanților din apele uzate (adsorbția coloranților - MB, CV și MO și a ionilor metalelor grele-Cd²⁺).

Diseminarea rezultatelor - Contribuții științifice reliefate prin articole și conferințe

Lucrări publicate:

1. **N. Popa**, M. Vișa, "New hydrothermal charcoal TiO₂ composite for sustainable treatment of wastewater with dyes and cadmium cations load", Materials Chemistry and Physics 258 (3): 123927, (2021) DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123927, **F.I. 4,094**

2. **N. Popa**, M. Vișa, "The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater", J. Advanced Powder Technology 28 (2017) pp. 1866–1876. DOI: 10.1016/j.appt.2017.04.014, **F.I. 4,833**

3. M. Vișa, **N. Popa**, "Adsorption of heavy metals cations on to zeolite material from aqueous solution", Journal of Membrane Science, ISSN: 2155-9589, iulie 2015, **F.I.1,18**

4. M. Vișa, **N. Popa**, Chelaru A. M., "Zeolite Materials Obtained from Fly Ash Used for Removal of Heavy Metals and dye from Complex Wastewater", "World of Coal Ash 2017 (WOCA) Conference", Lexington, Kentucky, USA, mai 2017, <http://www.flyash.info/>

5. M. Vișa, **N. Popa**, A. M. Chelaru, "Nanocomposite with dual functionality in simultaneous removal of heavy metals, dye and anionic surfactant from multicomponent wastewater", Third International Conference on Science, Engineering & Environment (SEE), USQ, Brisbane, Australia, Nov. 13-16, 2017, ISBN: 978-4-9905958-9-0 C3051

6. Vișa I., Duță A.(ed), Nearly Zero Energy Communities, cu lucrarea "A Comparative analysis of pollutants adsorption and photocatalysis on composite materials synthesized from fly ash" autori: Vișa Maria, **Popa Nicoleta**, Chelaru Andreea Maria, Brașov, august 2018, pp. 586-608

7. **N. Popa**, M. Vișa, "Removal of methyl orange and cadmium from solution using modified activated charcoal", Environmental Engineering and Management Journal (2020), vol. 19, No. 2, pp. 289-301

8. N. Popa, M. Vișa, S. Pațachia, "Influence of the Cd²⁺ Ions on the Crystal Violet Dye Adsorption from Aqueous Solutions by Activated Charcoal Obtained from Pine Cones", Solar Energy in Communities (pp. 327-357) (2020) DOI: 10.1007/978-3-030-55757-7_23

Participări la conferințe internaționale :

1. "1st International Caparica Conference on Pollutant Toxic Ions and Molecules (PTIM, 2015)", Almada, Portugalia, 2-4 noiembrie 2015, prezentând oral lucrarea "*Second raw materials from forestry waste to obtain adsorbents for wastewater treatment*", autori: Vișa Maria, **Popa Nicoleta**;
2. "10th International Conference on Photoexcited Processes and Applications (ICPEPA-10, 2016)", Brașov, România, 29 august – 2 septembrie 2016, prezentând posterul "*Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO₂ and charcoal*", autori: Vișa Maria, **Popa Nicoleta**;
3. "10th International Conference on Materials Science&Engineering (BRAMAT, 2017)", Brașov, România, 9–11 martie 2017, prezentând posterul "*Removal of crystal violet by adsorption onto charcoal modified developed from pine cones*", autori **Popa Nicoleta**, Vișa Maria;
4. Participarea, prin programul de mobilitate temporară externă destinată studenților-doctoranzi cu frecvență, la Universita Politecnica della Marche - Dipartimento di Scienza e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica, Ancona, Italia, în proiectul „Tertiary treatments of effluents of anaerobic processes and of combined sewer overflows”, 2017;
5. Conference on Sustainable Energy, Brașov, România, 2017, prezentând lucrarea "*A Comparative analysis of pollutants adsorption and photocatalysis on composite materials synthesized from fly ash*" autori: Vișa Maria, **Popa Nicoleta**, Chelaru Andreea Maria. DOI: 10.1007/978-3-319-63215-5_41;
6. AFCE-2019, Brașov, "*Removal of methyl orange from waste water using activated charcoal prepared from forestry waste*", autori: **Popa Nicoleta**.

Direcții viitoare de cercetare

1. Investigarea posibilităților de reciclare a substraturilor utilizate în procesul de adsorbție a poluanților organici (fenoli, insecticide) și a metalelor grele din apele uzate.
2. Continuarea experimentelor de adsorbție cu materialele adsorbante activate cu ZnCl₂.
3. Aplicarea materialelor compozite cu TiO₂ în îndepărtarea coloranților prin procese simultane de adsorbție și fotocataliză.
4. Obținerea de noi materiale adsorbante prin activarea chimică a mangalului obținut din rumeguș.
5. Extinderea conceptului de utilizare a deșeurilor în procesele de adsorbție, prin utilizarea simultană a deșeurilor forestiere și a cenușilor de termocentrale.

BIBLIOGRAFIE

1. Acero J.L., Javier Benitez F., Real F.J., Teva F., Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent, Chem. Eng. J. 210, 2012, 1–8, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.043>.
2. Adinata D., Daud M.A., Aroua M.K., Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K₂CO₃, Bioresource Technology 98, 2007, 145–149.
3. Alhassan M., Effect of bagasse ash on lime modified laterite: Seminar presented in the Department of Civil Engineering, Ahmadu Bello University Zaria, Nigeria, 2005.
4. Allen S.J., Mc Kay G., Khader Z.H., Interparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat, J. Environ. Pollut. 1999; 56: 39-50.

5. Amin NK, Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith, *J. Desalination*, 2008; 223:152–16.
6. Andronic L.C., Materiale ceramice nanostructurate cu proprietăți fotocatalitice utilizate pentru distrugerea poluanților din ape–Teza de doctorat, Univ.Transilvania, Brașov, 2010, 10-15.
7. Asilturk M., Şener S., TiO₂ – activated carbon photocatalysts: Preparation, characterization and photocatalytic activities, *Chemical Engineering Journal* 180(2012) 354-363.
8. Aslam Z., Shawabkeh R.A., Hussein I.A., Al-Baghli N., Eic M., Synthesis of activated carbon from oil fly ash for removal of H₂S from gas stream, *Applied Surface Science* 327, 2015, 107–115.
9. Assefi M., Davar F., Hadadzadeh H., Green synthesis of nanosilica by thermal decomposition of pine cones and pine needles, *Advanced Power Technology*, 26 (2015) pp. 1583-1589.
10. Avom J., Ketcha Mbadcam J., Noubactep C., Germain P., Adsorption of methylene blue from aqueous solution on to activated carbons from palm-tree cobs. *Carbon* 1997;35(3):365e9.
11. Aygun A., Yenisoy-Karakas S., Duman I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous Mesoporous Mater* 2003; 66:189e95.
12. Azeez F., Al-Hetlani E., Arafa M., Abdelmonem Y., Nazeer A. A., Amin M. O., Madkour M., The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles, *Scientific Reports*, 8(1), 2018.
13. Bae J., Freeman H.S., Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*, *Dyes and Pigments* 73, 2007, 81-85.
14. Balut Y., Aydın H., A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *J. Desalination*, 2006, 194, 259-267.
15. Bhatti Ha. N., Jabeen A., Iqbal M., Noreen S., Naseem Z., Adsorptive behavior of rice bran-based composites for malachite green dye: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *J. of Molecular Liquids*, 237 (2017), pp. 322-333.
16. Beldeanu E., *Produse forestiere*, Univ.Transilvania din Brașov, 2008,
17. Benaddi H., Bandosz T.J., Jagiello J., Schwarz J.A., Rouzaud J.N., Legrasc D., Beguin F., Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood, *Carbon* 38 (2000) 669–674.
18. Bhattacharyya K.G., Sharma A., Azadirachta indica Leaf Powder as an Effective Biosorbent for Dyes: A Case Study with Aqueous Congo Red Solutions, *J. of Environ. Manage.* 71 (2004) 217-229.
19. Bică I., *Elemente de impact asupra mediului*, Ed. Matrix Rom, București, 2000.
20. Bilba K., Ouensanga A., Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse, *J Anal Appl. Pyrolysis*, 38 (1996) 61–73.
21. Bhatti H.N., Jabeen A., Iqbal M., Noreen S., Naseem Z., Adsorptive behavior of rice bran based composites for malachite green dye: Isotherm kinetic and thermodynamic studies, *Molecular Liquids*, 237, 322-333.
22. Blăgoi O., L. Pușcaș E., *Tratarea apelor de suprafață – Metode chimice*, Ed. Dosoftel, Iași, 1997,
23. Budinova T, Ekinci E, Yardim F, Grimm A, Björnbom E, Minkova V, et al. Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. *Fuel Process Technol* 2006; 87(10):899–905,
24. Burns D.E., *Pub., PAC – PCT (powdered activated carbon – physical – chemical treatment process for waste water treatment)*, Works 1972 – Chemical Abstract.

25. Byrne C.E., Nagle D.C., Carbonization of wood for advanced materials applications. *Carbon* 1997; 35(2):259–66.
26. Castro J.B., Bonelli P.R., Cerrella E.G., Cukierman A.L., Phosphoric acid activation of agricultural residues and bagasse from sugar cane: influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 39, 2000, 4166–4172,
27. Chakraborty S, Chowdhury S, Saha PD, Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk, *Carbohydr. Polym.*, 2011; 86: 1533-1541.
28. Chaplan D., *Water Quality Assessments*, E&FN Sponm London, 1996.
29. Cheng G., Sun L., Jiao L., Peng Li-xin., Lei Z-hong., Wang Y-xiu., Lin J., Adsorption of methylene blue by residue biochar from copyrolysis of dewatered sewage and pine sawdust, *Desalin. Water Treat.*, 2013, 51, 37-41.
30. Chifu E. , *Chimia colorizilor*, 1969. Ed. Didactică și pedagogică, București, 1969.
31. Combes R.D., Havelandsmith R.B., A review of the genotoxicity of foo, grud and cosmetic colors and other azo, triphenylmethane and xanthane dyes, *Mutation Research* 98, 1982, 101-243.
32. Corlățeanu S., *Produse forestiere, partea I-a Lemnul*, Univ.din Brașov, 1978
33. Dabrowski A., Adsorption-from theory to practice, *Adv. Colloid Interface Sci.*93 (2001) 135–147.
34. Dăescu C., *Procese fundamentale în tehnologia chimică textilă*, Ed. Waldpress, Timișoara, 2002, 81.
35. Dobritoiu R., Patachia S., A study of dyes sorption on biobased cryogels, *Apply. Surf. Sci, J*, 285, 2013, 56-64
36. Duman G, Y. Onal Y, Okutucu C, Onenc S, Yanik Y, Production of activated carbon from pine cone and evaluation of its physical chemical and adsorption properties, *J Energy & Fuels*. 2009; 23) 2197-2204.
37. Duran-Valle C.J., Gomez-Corzo M., Pastor-Villegas J., Gomez-Serrano V., Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents. *J Anal Appl Pyrolysis* 2005;73(1):59-67.
38. Dussert B.W., Van-Stone G.R., *The Biological Activated Carbon Process for Water Purification*, *Water Eng. Manage.*, vol.141, nr.12, pp.22-24, 1994.
39. Duță A., *Poluarea, monitorizarea și tratarea apelor*, Ed. Universită i Transilvania, Brașov, 2001.
40. El-Sheikh A.H., Newman A.P., Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physiochemical techniques. *J Anal Appl Pyrolysis* 2004; 71:151e64,
41. Fujishige M., Yoshida I., Toya Y., Banba Y., Oshida K., Tanaka Y., Dulyaseree P, Wongwiriyan W., Takeuchi K., Preparation of activated carbon from bamboo-cellulose fiber and its use from EDLC electrode material, *J. of Environmental Chem. Engin. (JECE)*, 5 (2017), pp. 1801-1808.
42. Gavrilescu E., *Surse de poluare și agenți poluanți ai mediului*, Ed. Sitech, Craiova, 2007
43. Geamăn V., Miloșan I., Stroe F.V., Zaharia I.I., *Bazele ingineriei protec iei mediului industrial*", Ed. Univ. Transilvania, Brașov, 2004.
44. Genç-Fuhrman H., Mikkelsen P. S., Ledin A., Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater using high-efficiency industrial sorbents: Effect of pH, contact time and humic acid, *Science of the Total Environment* 566–567, 2016, 76–85,
45. Grad E.M., *Contribuții la sinteza unor coloranți direcți nebenzidiniici-teză de doctorat*, Ed.Politehnică, Timișoara, 2009.

46. Guo J., Lua A.C., Textural and chemical characterizations of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages, *Journal of Colloid and Interface Science* 254, 2002, 227–233.
47. Gunay A., Arslankaya E., Tosun I., Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 362–371.
48. Gupta V.K., Ali I., *Environmental Water Advances in Treatment, Remediation and Recycling*, Elsevier Science, Oxford, 2013.
49. Gurten I.I., Ozmak M., Yagmur E., Aktas Z., Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K_2CO_3 , *Biomass and Bioenergy*, 2012, 37, 73–81.
50. Haiduc I., *Chimia mediului ambiant- Controlul calitatii apei*, Ed. Univ. Babeş-Bolyai, Cluj- Napoca, 1996.
51. Hameed B.H., Ahmad A.L., Latiff K.N.A., Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes and Pigments* 75, 2007, 143–149.
52. Han R., Wang Y., Zhao X., Wang Y., Xie F., Cheng J., Tang M., Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*, 2009, 245, 284–297.
53. Hayashi J., Horikawa T., Takeda I., Muroyama K., Gomes V.G., Preparing activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K_2CO_3 : preparation and characterization, *Microporous and Mesoporous Materials* 55, 2002, 63–68.
54. Hayashi J., Uchibayashi M., Horikawa T., Muroyama K., Gomes V.G., Synthesizing activated carbon from resin by chemical activation with K_2CO_3 , *Carbon* 40(15), 2002, 2747–2752.
55. Hayashi J., Horikawa T., Takeda I., Muroyama K., Ani F.N., Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 . *Carbon* 2002; 40(13):2381–2386.
56. Hiemenz P.C., Rajagopalan R., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 3rd ed. Rev. and Expanded, 1997.
57. Ho, Y.S., McKay G., 1998. The kinetic of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum Moss peat. *J Chem. Eng.* 76, 822.
58. Ho Y.S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Journal of Process Biochemistry*, 34, 1999, pg. 51–465.
59. Hong G.-B., Wang Y.-K., Synthesis of low-cost adsorbent from rice bran for the removal of reactive dye based on the response surface methodology, *J. Appl. Surf. Sci.*, 423 (2017), pp. 800–809.
60. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, *WSxM5.0*, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 013705.
61. Hu Z., Srinivasan M.P., Ni Y., Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons, *Carbon* 39, 2001, 877–886.
62. Ianculescu O., Ionescu Gh.C., Racoveanu R., *Epurarea apelor uzate*, Ed. Martix Rom., Bucureşti, 2001.
63. Inglezakis V.J., Pouloupoulos S.G., *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
64. Ionescu Gh. C-tin, Mitraşcă M., Modalităţi de eliminare a poluanţilor reziduali din apele uzate, *Consideraţii teoretice*, nr.6, Univ. Oradea, 2005.
65. Iovu M., *Chimia organică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982, 534, 536–538, 46.
66. Iovu M., *Organic Chemistry*, 6th ed, Bucureşti, 2008, 952–954.

67. Iqbal M.J., Ashiq M.N., Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal, *Journal of Hazardous Materials*, vol.1139, nr.12, pp.57-66, 2007.
68. Jana S., Purkait M.K., Mohanty K., Removal of crystal violet by advanced oxidation and microfiltration, *Appl. Clay Sci.*, 2010; 50: 337-341.
69. Janusz W., Matysek M., Coadsorption of Cd (II) and oxalate ions at the TiO₂/electrolyte solution interface, *J. Colloid Interface Sci.* 296 (2006) 22–29.
70. Jossens J., Prausnitz J.M., Fritz W., Schlunder E.U., Myers A.L., *Chem. Eng. Sci.*, 33, 1097, (1987).
71. Kamsonlian S., Suresh S., Ramanaiah V., Majumder C.B., Chand S., Kumar A., Biosorptive behaviour of mango leaf powder and rice husk for arsenic (III) from aqueous solutions. *Int J Environ Sci Technol* 9:565–578, 2012.
72. Kalderis D., Bethanis S., Paraskeva P., Diamadopoulous E., Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times, *Bioresource Technology* 99, 2008, 6809–6816.
73. Klijanienko A, Lorenc-Grabowska E, Gryglewicz G. Development of mesoporosity during phosphoric acid activation of wood in steam atmosphere. *Bioresour Technol* 2008; 99(15):7208–1.
74. Kumar R., Ahmad R., Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW), *Desalination J.*, 265 (2011), pp. 112-118.
75. Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 1998, 24, pg. 1–39.
76. Laine J., Yunes S., Effect of the preparation method on the pore size distribution of activated carbon from coconut shell, *Carbon* 30 (1992) 601–604,
77. Legea nr.137/1995 și Legea 265/2006 privind protecția mediului.
78. Li S., Lyons-Hart J., Banyasz J., Shafer K., (2001), Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis, *Fuel*, 80 1809-1817.
79. Li W., Yang K., Peng J., Zhang L., Guo S., Xia H., Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars, *Industrial Crops and Products*, 2008, 28, 190–198.
80. Li W., Li-bo Z., Jin-hui P., Li N., Xue-yun Z., Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K₂CO₃ activation using microwave radiation, *Industrial Crops and Products*, 2008, 27 (3), 341–347.
81. Lin S.H., Wu C.L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 553, 1996.
82. Liu P., Liu W.J., Jiang H., Chen J.J., Li W.W., Yu H.Q., Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 121, 2012, 235–240, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.085>.
83. Liu W., Zhang J., Zhang C., Ren L., Sorption of norfloxacin by lotus stalk-based activated carbon and iron-doped activated alumina: Mechanisms, isotherms and kinetics, *Chem. Eng. J.* 171, 2011, 431–438, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.099>.
84. Lucaci D., Du ă A.; Adsorption of Cu²⁺ on White Poplar and Oak Sawdust; *Environmental Engineering and Management Journal*, 8(4), 2009; 871-876;
85. Lucaci D., Du ă A.; Dye removal – methyl orange and methylene blue- from wastewater using sawdust and sawdust-fly ash substrates; *Environmental Engineering and Management Journal*, 2011, Vol.10, No. 9, 1255-1262
86. Maaschelein W. J., *Unit Processes in Drinking Water Treatment*, Marcel Dekker Inc, 1992.

87. Macoveanu M., Bîlbă D., Bâlbă N., Gavrilesco M., Şoreanu G., *Procese de Schimb Ionic în Protec ia Mediului*, Ed. Martix Rom., Bucureşti, 2001.
88. Macoveanu M., Teodosiu C., Duca Gh., *Epurarea avansată a apelor uzate con inând compuşi organici nebiodegradabili*, Ed, Gh. Asachi, Iaşi, 1997.
89. Mahmoud, H.R., Ibrahim, S., El-Molla, S.A., Textile dye removal from aqueous solutions using cheap MgO nanomaterials: Adsorption Kinetics studies and thermodynamics. *J Adv. Powder Technol.* 27, 223-231. 2016.
90. Mahmood, T., Ali, R., Naeem, A.N., Hamayun, M., Aslam, M., 2017. Potential of used *Camellia sinensis* leaves as precursor for activated carbon preparation by chemical activation with H_3PO_4 ; optimization using response surface methodology. *Process Saf. Environ.* 109, 548-563.
91. Mohammed M.A., Shitu A., Ibrahim A., Removal of methylene blue using lowcost adsorbent: A Review, *Researcher Journal of Chemical Sciences*, 2014, 4, 91-102.
92. Mane V.S., Mall I.D., Srivastava V.C., Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, *J. of Environ. Management*, 2007, 84, 390-400.
93. Mândru I., Ceacăreanu D.M., *Chimia colorizilor și suprafe elor –Metode experimentale*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976.
94. Martins A.C., Pezoti O., Cazetta A.L., Bedin K.C., Yamazaki D.A.S., Bandoch G.F.G., Asefa T., Visentainer J.V., Almeida V.C., Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 260, 2015, 291–299, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.017>.
95. Mineral Structure and Property Data, TiO_2 Group, University of Colorado, <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>
96. Molina-Sabio M., Rodríguez-Reinoso F., Caturla F., Sellés M.J., Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid, *Carbon* 1995, 33, 1105–1113
97. Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Coll Surf A* 2004;241(1–3):15–25.
98. Murărescu O., *Meteorologie*, Ed. Cetatea de Scaun, Târgovişte, 2013.
99. Myers D., *Surfaces interfaces and colloids*, V.C.H. Publishers Inc. NY, 1991.
100. Nakagawa Y., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H_3PO_4 and $ZnCl_2$, *Microporous and Mesoporous Materials* 103, 2007, 29–34.
101. Nenişescu C.D., *Chimie generală*, Ed. Didactică și pedagogică, Bucureşti, 1974.
102. Ofomaja AE, Pholosi A, Naidoo E.B, Application of raw and modified pine biomass material for cesium removal from aqueous solutions, *J Ecological Engineering*. 2015; 82: 258-266.
103. Oros V., Draghici C., *Managementul deşeurilor*, Ed. Univ. Transilvania, Braşov, 2002.
104. Otaru A.J., Ameh C.U., Abdulkareem A.S., Odigire J.O. and Okafor J.O., Development and Characterization of Adsorbent from Rice Husk Ash to Bleach Vegetable Oils, *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)* e-ISSN: 2278-5736. Volume 4, Issue 2 (Mar. – Apr. 2013), PP 42-49
105. Pacheco-Torgal F., Lourenço P.B., Labrincha J.A., Kumar S. and Chindapasirt P., *Eco-efficient Masonry Bricks and Blocks Design, Properties and Durability*, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering: Number 55, Amsterdam, 2015.
106. Pathania D., Sharma S., Singh P., Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast, *Arabian Journal of Chemistry* , 2013, xxx, xxx–xxx,

107. Pearce C.I., Lloyd J.R., Guthrie S., The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes and Pigments* 58, 2003, 179-196.
108. Pedersen T.H., Grigoras I.F., Hoffmann J., Toor S.S., Daraban I.M., Jensen C.U., Iversen S.B., Madsen R.B., Glasius M., Arturi K.R., Nielsen R.P., Søggaard E.G., Rosendahl L.A., Continuous hydrothermal co-liquefaction of aspen wood and glycerol with water phase recirculation, *Applied Energy* 162, 2016, 1034–1041,
109. Petrovici V., *Chimia lemnului*, Ministerul Educației și Învățământului, 1987,
110. Pinho M.T., Silva A.M.T., Fathy N.A., Attia A.A., Gomes H.T., Faria J.L., Activated carbon xerogel-chitosan composite materials for catalytic wet peroxide oxidation under intensified process conditions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3, 1234-1251
111. Popa G.& colab., *Toxicologia produselor alimentare*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1986, 132-140, 184.
112. **Popa N.**, Vișa M., The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater, *J Advanced Powder Tech.*, 2017; 28: 1886-1876.
113. **Popa N.**, Vișa M., Removal of methyl orange and cadmium from solution using modified activated charcoal, *Environmental Engineering and Management Journal*, 2020; Vol.19, No.2, 289-301.
114. **Popa N.**, Visa M, Patachia S., Influence of the Cd²⁺ ions on the Crystal Violet dye sorption from aqueous solutions by Activated Charcoal obtained from Pine cones, *Proceeding of the Conference for Sustainable Energy (CSE) 2020*, pp.327-357
115. **Popa N.**, Visa M., "New hydrothermal charcoal TiO₂ composite for sustainable treatment of wastewater with dyes and cadmium cations load, *Materials Chemistry and Physics* 258 (3): 123927, (2021) DOI:10.1016/j.matchemphys.2020.123927
116. Pouretedal H.R., Sadegh N., Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, *J. Water Process Eng.* 1, 2014, 64–73, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.006>.
117. Ranade V.V., Bhandari V.M., *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, Butterworth-Heinemann, Elsevier, Oxford, 2014.
118. Rîșcuță S., *Chimia lemnului*, Univ.din Brașov, 1969.
119. Robert H., Perry, Green DonW., *Perry's chemical engineers , Handbook (Sixth Edition)*, International Editions, 1984.
120. Robescu D., Robescu D., Lanyui S., Constantinescu I., *Tehnologii, instalații și echipamente pentru epurarea apei*, Ed. Tehnică, București, 2000
121. Robinson T, Chandran B, P, Nigam. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. *J. Bioresource Technol.* 2002; 85:119-124.
122. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.; *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 1998, Academic Pres;
123. Ruthven D.M., *Principles of adsorption and adsorption processes*, A Wiley-Interscience publication, 1938.
124. Ryu J., Suh Y.W., Suh D.J., Ahn D.J., Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds, *Carbon* 48 (2010) 1990–1998.
125. Sahin H. T., Yalcin O. U., Conifer Cones: An Alternative Raw Material for Industry, *British J. of Pharmaceutical Research.* 17(2) (2017), pp. 1-9.
126. Sanielevici H., Urseanu Fl., *Analize de intermediari aromatici și de coloranți organici*, Ed. Tehnică, București, 1985, 167.

127. Sewu D.D., Boakye P., Woo S.H., Highly efficient adsorption of cationic dye by biochar produced with Korean cabbage waste, *Bioresource Technology* 224 (2017), pp. 206-213.
128. Singh H., Chauhan G., Jain A. K., Sharma S. K., Adsorptive potential of agricultural wastes for removal of dyes from aqueous solutions, *J. Environ.Chem. Eng.* 5 (2017) 122-135.
129. Sivaraj R., Namasivayam C., Kadirvelu K., Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions, *Waste Manag. J.*, 2001, 21, 105-110.
130. Smets K., De Jong M., Lupul I., Gryglewicz G., Schreurs S., Carleer R., Yperman J., Rapeseed and raspberry seed cakes as inexpensive raw materials in the production of activated carbon by physical activation: effect of activation conditions on textural and phenol adsorption characteristics, *Materials(Basel)*. 9, 2016, 565, <http://dx.doi.org/10.3390/ma9070565>.
131. Spacu P., Gheorghiu C., Stan M., Brezeanu M., *Tratat de chimie anorganică, vol.III*, Ed. Tehnică, București, 1978.
132. Stavropoulos G.G., Zabaniotou A.A., Production and characterization of activated carbon from olive-seed waste residue, *Microporous Mesoporous Mater*, 82 (2005), pp. 79-85.
133. Suárez-García F., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D., Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp, *Carbon*, 2001, 39, 1111-1115.
134. Suárez-García F., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D., Pyrolysis of apple pulp: effect of operation conditions and chemical additives, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, 62, 93-109,
135. Sudaryanto Y., Hartono S.B., Irawaty W., Hindarso H., Ismadji S., High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresour Technol* 2006; 97(5):734-9.
136. Surpățeanu M., *Elemente de chimia mediului*, Ed. Matrix Rom, București, 2004
137. Sych N.V., Trofymenko S.I., Poddubnaya O.I., Tsyba M.M., Sapsay V.I., Klymchuk D.O., Puziy A.M., Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob, *Applied Surface Science*, 2012, 261, 75-82.
138. Tan I.A.W., Hameed B.H., Ahmad A.L., Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon, *Chemical Engin. J.*, 2007, 127, 111-119.
139. Tekin K., Karagoz S., Bektas S, A review of hydrothermal biomass processing, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40(2014)673-687.
140. Teodosiu C., *Tehnologia apei potabile și industriale*, Ed. Matrix Rom, București, 2001.
141. Teseng R-L, Teseng S-K, Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. *Coll Surf A* 2005;287(1-3):428-437.
142. Titrici M.M., Antonietti M., Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem.Soc.Rev.*2010; 39: 103-16.
143. Titrici M.M., Thomas A., Antonietti M., Backin the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem., *New J.Chem.* 2007; 31: 787-9.
144. Toles C.A., Marshall W.E., Johns M.M., Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds, *Carbon*, 1997, 35, 1407-1414,
145. Tonucci, M.C., Gurgel, L.V.A., Francisco de Aquino, S., 2015. Activated carbons from agricultural byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies. *Ind.Crop. Prod.* 74, 111-121.
146. Torres-Pérez J., Gérente C., Andrès Y., Sustainable activated carbons from agricultural residues dedicated to antibiotic removal by adsorption, *Chin. J.Chem. Eng.* 20, 2012, 524-529, [http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60214-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60214-0).

147. Tsai WT, Chang CY, Lin MC, Chien SF, Sun HF, Hsieh MF. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation. *Chemosphere* 2001; 45:51e8.
148. Tseng R., Tseng S., Pore structure and adsorption performance of the KOH activated carbons prepared from corncob, *Journal of Colloid and Interface Science* 287, 2005, 428–437.
149. Vernersson T., Bonelli P.R., Cerrella E.G., Cukierman A.L., Arundo donax cane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acid activation, *Bioresource Technology*, 2002, 95–104,
150. Vickerstaff T., *The Physical Chemistry of Dyeing*, 2nded, Oliver&Boyd, London, 1954, 172.
151. Vișa M., Materiale adsorbante cu proprietăți superficiale contolate, obținute din deșeuri solide, pentru epurarea avansată a apelor-Teza de doctorat, Univ.Transilvania, Brașov, 2008, 21-25, 86.
152. Vișa M., Andronic L., Lucaci D., Duță A, Concurrent dyes adsorption and photo-degradation on fly ash based substrates, *J. Adsorption*. 2011; 17: 102-108.
153. Vișa M., Duță A., TiO₂/fly ash novel substrate for simultaneous removal of heavy metals and surfactants, *J Chem. Engin.* 2013; 223:860-868.
154. Visa M., Duta A., Methyl-orange and cadmium simultaneous removal using fly ash and photo-Fenton systems, *Journal of Hazardous Materials* 244– 245 (2013) 773– 779.
155. Vișa M., Chelaru A.M., Hydrothermally modifies fly ash for heavy metals and dyes removal in advanced wastewater treatment, *Applied Surface Science* 303, 2014, 14–22,
156. Vișa M., Andronic L., Duță A, Fly ash-TiO₂ nanocomposite material for multi-pollutants wastewater treatment, *Journal of Environmental Management*, 2015, 150, 336-343.
157. Vișa M., Bogartu C., Duta A., Tungsten oxide– fly ash oxide composites in adsorption and photocatalysis, *Journal of Hazardous Materials*, 289, 2015, 244-256
158. Vișa M., **Popa N.**, Adsorption of heavy metals cations on to zeolite material from aqueous solution", *Journal of Membrane Science*, ISSN: 2155-9589, iulie 2015;
159. Vișa M., **Popa N.**, Chelaru A. M, Zeolite Materials Obtained from Fly Ash Used for Removal of Heavy Metals and dye from Complex Wastewater", "World of Coal Ash 2017 (WOCA) Conference", Lexington, Kentucky, USA, mai 2017, <http://www.flyash.info/>
160. Vișa M., **Popa N.**, Chelaru A. M., "Nanocomposite with dual functionality in simultaneous removal of heavy metals, dye and anionic surfactant from multicomponent wastewater", Third International Conference on Science, Engineering & Environment (SEE), USQ, Brisbane, Australia, Nov.13-16, 2017, ISBN: 978-4-9905958-9-0 C3051
161. Vișa M., **Popa N.**, Chelaru A.M., A Comparative analysis of pollutants adsorption and photocatalysis on composite materials synthesized from fly ash, în Vișa I., Duță A., (ed), *Nearly Zero Energy Communities*, Ed. Springer, Brașov, 2018, pg.586-608.
162. Vlăduță C., Andronic L., Vișa M., Duță A., Ceramic interface properties evaluation based on contact angle measurement, *Science Direct Surface & Coatings Technology*, SCT-13818, Article in Press No of Pag.5, 2007.
163. Wang N., Zheng P., Xiaofei M., The modification of carbon materials with carbon disulfide for the removal of Pb²⁺, *Technology* 301, 2016, 1–9.
164. Wang S., Lin H., Zhang L., Dai G., Zhao Y., Wang X., Ru B., Structural Characterization and Pyrolysis Behavior of Cellulose and Hemicellulose Isolated from Softwood Pinus armandii Franch, *ACS. Energy & Fuels*, 2016, 30, 5721-5728.
165. Williams P.T., Reed A.R., Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste, *Biomass and Bioenergy* 30, 2006, 144–152.

166. Williams P.T., Reed A.R., Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. *Biomass Bioenerg* 2006; 30(2):144–52.
167. Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S., Pore structure and adsorption performance of the activated carbons from plum kernels. *J Hazard Mater* 1999; B69:287e302,
168. Yagmur E., Ozmak M., Aktas Z., A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel*, 2008, 87, 3278–3285.
169. Yagmur E., Preparation of low cost activated carbons from various biomasses with microwave energy, *Journal of Porous Materials*, 2012, 19, 995–1002.
170. Yagmur E., Ozmak M., Aktas Z., A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel* 87, 2008, 3278–3285,
171. Yalcin N, Sevinc, V. Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks. *Carbon* 2000; 38:1943e5.
172. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H, Zheng C., Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel* 86 (2007) 1781–1788.
173. Yu L.H., Falco C., Weber J., White R.J., Howe J.Y., Titirici M.M., Carbohydrate- derived hydrothermal carbons: a thorough characterization study, *Langmuir* 28 (2012) 12373–12383.
174. Yuan R., Guan R., Shen W., Zheng J., Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO₂ and activated carbon fibers, *Journal of Colloid and Interface Science* 282, 2005, 87–91.
175. Zamfir Gh, Efectele unor poluan i și prevenirea lor, Ed. Academiei R.S.R., București, 1979
176. Zhang R., Zhang J., Zhang X., Dou C., Han R., Adsorption of Congo red from aqueous solutions using cationic surfactant modified wheat straw in batch mode: kinetic and equilibrium study, *J Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2014; 45: 2578–2583.

REZUMAT

Marea industrializare care a început în urmă cu un secol, a determinat o dezvoltare pronunțată a tehnologiilor generând o poluare tot mai mare a mediului înconjurător. În această lume industrializată și dezvoltată, conservarea și protecția mediului sunt esențiale, deoarece această problemă afectează atât mediul (apă, aer, sol) cât și viața omului. Mediul academic a încercat și încearcă să găsească cele mai eficiente metode și procedee de reducere la sursă a emisiilor poluante.

Tema programului de doctorat "Dezvoltarea de material adsorbant bazat pe deșuri forestiere pentru îndepărtarea poluanților din apele uzate", a lărgit spectrul materialelor adsorbante cu deșuri forestiere (ramuri de foioase, conuri de rășinoase- pin). În urma acestui studiu s-a putut observa valoarea ridicată a materialelor adsorbante obținute, având la bază aceste deșuri.

Scopul tezei de doctorat este obținerea și caracterizarea de noi materiale adsorbante din deșuri forestiere (conuri de pin, resturi de exploatare-ramuri) pentru epurarea apelor uzate încărcate cu coloranți organici: Cristal Violet (CV), Albastru de Metilen (MB), Metiloranj (MO) și metale grele (cadmiu).

Pornind de la informațiile selectate din literatura de specialitate, prima etapă a cercetării a constat în sinteza cunoștințelor privind calitatea apelor, natura poluanților, clasificarea proceselor de epurare, precum și proprietățile necesare adsorbantilor pentru a atinge un randament ridicat. Următoarea etapă a fost optimizarea, caracterizarea și testarea substraturilor obținute din deșuri forestiere (conuri de rășinoase-pin și ramuri de foioase), activate chimic cu NaOH, KOH, H₃PO₄ și obținute hidrotermal și ultrasonare, cu adaos de TiO₂.

Concluziile și rezultatele obținute în cadrul acestei teze de doctorat recomandă utilizarea mangalului obținut din deșuri forestiere ca un bun material adsorbant pentru coloranți (MB, CV și MO) și metale grele (Cd²⁺).

ABSTRACT

The great industrialization that began a century ago, led to a pronounced development of technologies generating increasing pollution to the environment. In this industrialized and developed world, preservation and protection of the environment are essential, because pollution affects both the environment (water, air, soil) and human life. The academic community has been and is still trying to find the most efficient methods and procedures to reduce pollutant emissions at their source.

The theme of the doctoral program "Development of adsorbent material based on forest waste for the removal of pollutants from wastewater", broadened the spectrum of adsorbent materials with forest waste (deciduous branches, resin cones-pine). Following this study, it was possible to observe the high value of the adsorbent materials obtained from this type of waste.

The aim of the doctoral thesis is to obtain and characterize new adsorbent materials from forest waste (pine cones, branches derived from exploitation residues) for wastewater treatment loaded with organic dyes: Crystal Violet (CV), Methylene Blue (MB), Metiloranj (MO) and heavy metals (cadmium).

As suggested by the dedicated literature, the first stage of the research consisted in the synthesis of knowledge on water quality, nature of pollutants, classification of treatment processes, and properties needed for adsorbents to achieve high efficiency. The next step was the optimization, characterization and testing of substrates obtained from forest waste (coniferous cones-pine and deciduous branches), chemically activated with NaOH, KOH, H₃PO₄ and obtained hydrothermal and ultrasonic, with the addition of TiO₂.

The conclusions and results obtained in this doctoral thesis recommend the use of charcoal obtained from forest waste as a good adsorbent material for dyes (MB, CV and MO) and heavy metals (Cd²⁺).